



SPIM

Thèse de Doctorat



UFC

école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques  
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Élaboration et caractérisations  
d'auto-assemblages dipolaires par  
microscopie à effet tunnel

■ MATTHIEU BEYER



# SPIM

## Thèse de Doctorat



école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**  
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

N° X | X | X

THÈSE présentée par

**MATTHIEU BEYER**

pour obtenir le

Grade de Docteur de  
l'Université de Franche-Comté

Spécialité : **Sciences Physiques pour l'ingénieur et Microtechniques**

## Élaboration et caractérisations d'auto-assemblages dipolaires par microscopie à effet tunnel

Soutenue publiquement le 15 décembre 2015 devant le Jury composé de :

XAVIER BOUJU	Rapporteur	DR CNRS, CEMES, Toulouse, France
JEAN-LUC BUBENDORFF	Rapporteur	MdC, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France
THIERRY MELIN	Examineur	CR-CNRS, IEMN, Lille, France
CHRISTIAN LOPPACHER	Examineur	Pr., Université Marseille Aix III, France
YOUNES MAKOUDI	Examineur	MdC, Université de Franche-Comté, France
FRÉDÉRIC CHERIOUX	Directeur de thèse	DR-CNRS, FEMTO-ST, Besançon, France
FRANK PALMINO	Co-Directeur de thèse	Pr., Université de Franche-Comté, France

## Remerciements

Voilà trois années qui s'achèvent et tant de personnes à remercier pour m'avoir permis d'accomplir cette magnifique aventure qu'est la thèse. J'espère n'oublier personne !

Une thèse n'est évidemment pas possible sans un directeur de thèse. Merci donc à toi, FRED, pour m'avoir encadré et formé durant ces trois années. Je te suis reconnaissant pour ta patience, ta rigueur, ton enthousiasme et ta confiance. J'ai eu des doutes, des craintes et des peurs mais tu as toujours été là pour moi.

Qu'aurait été cette thèse sans Frank mon co-directeur de thèse. Je te remercierai jamais assez pour ton aide, ta présence, ton écoute, tes bons conseils et ton optimisme durant ces trois années. Tu avais déjà bien à faire et pourtant tu as toujours su être disponible. Merci aussi pour les "à-côté" : sorti VTT, matches de Badminton, blagues ou autres discussions.

Je tiens à remercier les membres du jury pour avoir consacré de leur temps à l'évaluation de mon travail de thèse, Xavier BOUJU et Jean-Luc BUBENDORFF pour avoir accepté d'en être les rapporteurs et Thierry MELIN, Christian LOPPACHER et Younes MAKOUDI pour avoir accepté d'en être les examinateurs.

Je désire grandement remercier les membres de l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie. En particulier, Bruno GRANDIDIER, Maxime BERTHE et Adrian DIAZ. Votre aide a été plus que décisive.

Une pensée amicale à mes compagnons de thèse Younes MAKOUDI, Judicael JEAN-NOUTOT, Simon LAMARE et Gaolei ZHAN. Nos discussions riches et animés ont contribué à la réussite de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Alexandrine VIEILLARD de l'ED SPIM.

Pour finir, je voudrais remercier ma famille et ma petite femme. Merci papa, merci maman, merci ma petite soeur Elise et surtout merci Cindy d'avoir toujours cru en moi. Je vous aime tant.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 L'auto-assemblage en surface</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction	7
1.2 Différents types d'interactions faibles	8
1.2.1 Interaction métal-organique	9
1.2.2 La liaison hydrogène	9
1.2.3 La liaison halogène	12
1.2.4 Les interactions de Van der Waals	14
1.2.4.1 Force de Keesom	14
1.2.4.2 Force de Debye	15
1.2.4.3 Force de London	15
1.2.5 Interactions $\pi$ - $\pi$	16
1.2.6 Résumé des forces inter/intra-moléculaires	17
1.3 Interactions fortes	18
1.3.1 La liaison ionique	18
1.3.2 La liaison covalente	18
1.3.3 Auto-assemblages covalents sur métaux	18
1.4 Systèmes auto-assemblés sur semi-conducteurs	20
<b>2 Techniques et dispositifs expérimentaux</b>	<b>29</b>
2.1 Théorie de la microscopie à effet tunnel	29
2.1.1 Introduction	29
2.1.2 Un modèle simple de l'effet tunnel : potentiel rectangulaire unidimensionnel sans tension de polarisation appliquée	32
2.1.3 Modèle de Simmons : potentiel trapézoïdale	34
2.1.4 Courant tunnel dans une approche hamiltonienne	36
2.1.5 L'effet tunnel en géométrie STM : approximation de Tersoff et Hamann	39

2.1.6	Extension de la théorie de Tersoff et Hamman . . . . .	43
2.1.7	La spectroscopie tunnel . . . . .	44
2.1.8	Fonctionnement expérimental du microscope à effet tunnel . . . . .	46
2.2	L'environnement expérimental . . . . .	47
2.2.1	Présentation générale du dispositif expérimental . . . . .	48
2.2.2	Substrat Si(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° . . . . .	52
2.2.2.1	La préparation des échantillons . . . . .	55
2.2.2.2	Caractérisation de la surface de Si(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° par STM . . . . .	56
2.2.2.3	Structure électronique locale du Si(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° . . . . .	57
2.2.3	Préparation des pointes . . . . .	58
2.2.4	Evaporation des molécules . . . . .	60
2.3	Conclusion du chapitre . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Auto-assemblages supramoléculaires de molécules bromées sur Si(111)-B <math>\sqrt{3} \times \sqrt{3}</math> R30°</b>	<b>65</b>
3.1	Introduction . . . . .	65
3.2	Présentation de la molécule de DBT . . . . .	65
3.3	Assemblages supramoléculaires de DBT sur substrat de Si(111)-B . . . . .	66
3.3.1	Résultats expérimentaux . . . . .	66
3.4	Analyse des images STM . . . . .	68
3.4.1	Structure en bande . . . . .	68
3.4.2	Structure en chevron . . . . .	71
3.5	Modèles moléculaires associés aux réseaux . . . . .	73
3.5.1	Modèle moléculaire associé à la structure en bande . . . . .	73
3.5.2	Modèle moléculaire associé à la structure en chevron . . . . .	76
3.6	Étude comparée des auto-assemblages chevron et bande . . . . .	79
3.7	Assemblage supramoléculaire DBT sur Si(111)-B : calcul DFT . . . . .	79
3.8	Conclusion . . . . .	80
<b>4</b>	<b>Paramètres influant la géométrie d'auto-assemblages sur Si(111)-B</b>	<b>83</b>
4.1	Introduction . . . . .	83
4.2	Description des réseaux supramoléculaires . . . . .	84
4.2.1	Adsorption de CDB . . . . .	84
4.2.2	Adsorption de L-CDB . . . . .	88
4.3	Comparaison des modèles moléculaires associés aux réseaux . . . . .	90

4.3.1	Modèle moléculaire associé au réseau de CDB . . . . .	90
4.3.2	Modèle moléculaire associé au réseau de L-CDB . . . . .	94
4.4	Etude comparée des réseaux de CDB et de L-CDB . . . . .	97
4.5	Assemblage supramoléculaire de BDB sur substrat de Si(111)-B : Caractérisation par microscopie à effet tunnel . . . . .	99
4.5.1	Résultats expérimentaux . . . . .	99
4.5.2	Comparaison des réseaux supramoléculaire de L-CDB et de BDB . . . . .	101
4.6	Conclusion . . . . .	104
<b>5</b>	<b>Conception de réseaux supramoléculaires de molécules dipolaires</b>	<b>107</b>
5.1	Introduction . . . . .	107
5.2	Présentation des molécules étudiées . . . . .	108
5.3	CDB-Me/Si(111)-B à 110 K . . . . .	109
5.3.1	CDB-Me en tension négative . . . . .	110
5.4	Orientation de CDB-Me le long des lignes . . . . .	112
5.4.1	Démarche . . . . .	112
5.4.2	Remarque sur le réseau de CDB . . . . .	112
5.4.3	Étude des dissymétries de contraste dans le réseau de CDB-Me . . . . .	114
5.5	CDB-O/Si(111)-B à 110 K . . . . .	115
5.5.1	CDB-O en tension négative . . . . .	116
5.5.2	CBD-O/Si(111)-B : étude à 77 K . . . . .	118
5.5.3	Étude des dissymétries de contraste dans le réseau de CDB-O à 77K . . . . .	118
5.6	Molécule de CDB-I sur Si(111)-B . . . . .	120
5.6.1	Présentation de la molécule . . . . .	120
5.6.2	Modélisation de la molécule dans le vide . . . . .	122
5.6.3	CDB-I/Si(111)-B : étude à 110 K . . . . .	123
5.6.4	CDB-I en tension négative . . . . .	125
5.6.5	CBD-I/Si(111)-B : étude à 77 K . . . . .	128
5.6.6	Etude des dissymétries de contraste dans le réseau de CDB-I à 77 K . . . . .	129
5.7	Conclusion . . . . .	131
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>133</b>



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Smartphones, tablettes tactiles, montres connectées ou encore ordinateurs portables ont véritablement envahi notre quotidien. Multifonctionnels, réunissant à la fois navigation Internet, transmissions vocales et électroniques, applications multimédias, géolocalisation et capacité de stockage, les performances de ces appareils sont étroitement corrélées aux progrès réalisés dans la miniaturisation des composants électroniques et notamment des transistors éléments clés des microprocesseurs. Si en 1971, le premier microprocesseur conçu par Intel, le fameux 4004, comportait 2 300 transistors pour une fréquence de 740 kHz, aujourd'hui, la dernière génération de processeurs Core i5 gravée en 14 nm intègre 1.3 milliard de transistors et est 3.500 fois plus performante. Néanmoins, cette course à la miniaturisation pose un sérieux défi aux industriels. En effet, en se rapprochant de l'échelle atomique, les puces au silicium vont bientôt atteindre les limites physiques ultimes de l'électronique "conventionnelle". En dessous d'une certaine taille, les composants électroniques adoptent en effet un comportement inattendu, soumis aux lois de la mécanique quantique.

A l'aide d'une molécule unique comportant des systèmes donneurs et accepteurs d'électrons et séparés par un pont organique saturé, Aviram et Ratner [Aviram et al., 1974] réussirent en 1974 à simuler une diode. C'est ainsi que naquit l'électronique moléculaire. L'idée consiste à développer des dispositifs électroniques à partir de briques élémentaires telles que les molécules organiques. La conception de structures de tailles nanométriques repose sur la capacité des molécules à s'auto-organiser de manière spontanée.

La production à grande échelle d'architectures moléculaires nano-structurées nécessite de comprendre l'implication du design de chaque molécule (taille, forme) ainsi que les interactions génératrices de ces auto-assemblages. Des outils tels que la microscopie à champ proche inventée dans les années 80 sont indispensables pour caractériser les auto-assemblages supramoléculaires.

Les travaux présentés dans cette thèse concernent la réalisation de réseaux moléculaires étendus sur des surfaces de silicium dopées bore, avec comme principal outil de caractérisation le microscope à effet tunnel. Les réseaux ont été préparés in-situ sous ultra-vide par évaporation des molécules. On s'intéressera spécialement à former des réseaux de dipôles. Ce manuscrit est constitué de cinq chapitres. Il est organisé de la façon suivante :

**Le chapitre 1** est une introduction non exhaustive au développement de nanostructures organiques sur les surfaces métalliques et sur les surfaces semi-conductrices. Il liste les grands types d'interaction pouvant s'établir entre les molécules, ainsi que l'état de l'art concernant les auto-assemblages.

**Le chapitre 2** fournit les concepts théoriques associés à la microscopie à effet tunnel. Il décrit également le dispositif expérimental ainsi que le substrat que nous avons utilisé au cours de cette thèse.

**Le chapitre 3** présente l'étude d'une molécule aromatique halogénée déposée sur Si(111)-B.

**Le chapitre 4** étudie l'influence de la taille et des groupements terminaux sur la géométrie des auto-assemblages.

**Le chapitre 5** présente les premiers auto-assemblages de grandes dimensions et stables à température ambiante de molécules dipolaires sur Si(111)-B. Nous discuterons de l'orientation des moments dipolaires dans ces réseaux.

**La conclusion** de ce manuscrit sera l'occasion de rappeler les principaux résultats obtenus à l'issu de ce travail et d'évoquer les perspectives possibles dans le cadre de travaux futurs.



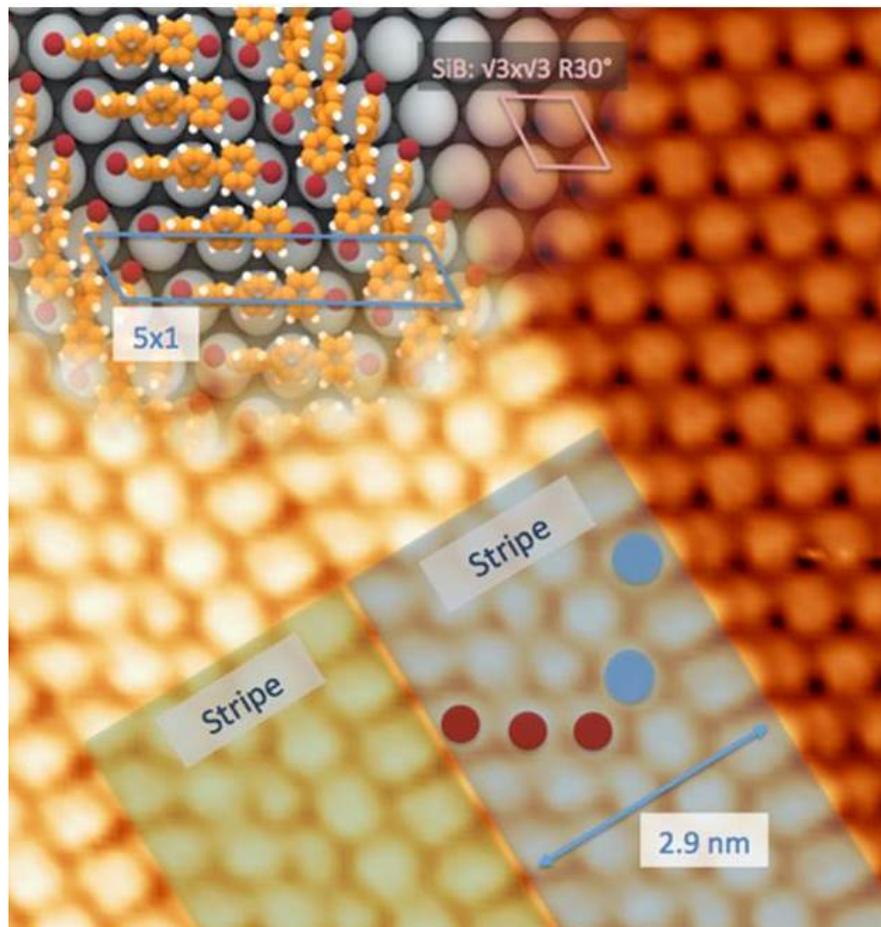
I



# Chapitre1

## L'AUTO-ASSEMBLAGE EN SURFACE

Small is beautiful



### 1.1/ INTRODUCTION

A la question qu'est ce que les nanosciences ? Heinrich Rohrer prix nobel de physique en 1986 répond : "la nanoscience est la science qui traite des nano-objets individualisés : mesurer, comprendre, modifier sélectivement les propriétés, manipuler, positionner et usiner de tels objets ;

développer de nouveaux concepts pour traiter ces nano-objets et tout spécialement une grande collection d'entre eux." Comment construire et surtout voir des objets aussi petits? L'avènement en 1986 du microscope à effet tunnel (STM) a ouvert des perspectives incroyables. Outre la possibilité d'observer la matière à l'échelle atomique, le STM a surtout rendu possible la manipulation atomique ou moléculaire. Ainsi Don Eigler a réussi en 1989 à écrire IBM en déplaçant à l'aide d'un STM, 35 atomes de xénon sur une surface de nickel (figure 1.1). Malheureusement le déplacement atomique ou moléculaire par STM est extrêmement lent. Il est à ce jour totalement irréaliste d'envisager des structures fonctionnelles de façon industrielle par ce biais. L'approche alternative la plus prometteuse est l'auto-assemblage. Cette technique consiste à organiser de manière contrôlée et spontanée des briques élémentaires telles que des molécules dans des architectures hautement organisées et complexes. L'auto-assemblage est une des voies explorées en nanotechnologie pour fabriquer des composants par l'approche bottom-up. Pour y parvenir l'homme s'est tout simplement inspiré de la nature. L'auto-assemblage est notamment utilisé dans la matière vivante pour obtenir des structures très complexes comme l'ADN ou les protéines. Ce sont les forces intermoléculaires (liaisons faibles) qui structurent les briques élémentaires les unes avec les autres au sein de ces édifices biologiques. C'est pour cette raison, que les scientifiques ont très rapidement compris l'importance et les possibilités offertes par les liaisons faibles pour concevoir des nano-structures. Les connaissances de la chimie supramoléculaire ("la chimie au delà de la molécule") [Lehn, 1997] sont donc essentielles dans le développement d'auto-assemblages comme les couches moléculaires sur des surfaces cristallines. Dans la partie suivante, nous aborderons dans un premier temps l'ensemble des interactions faibles qui interviennent dans les auto-assemblages sur surface métallique. Différents types de molécules ont été utilisées exploitant un large panel d'interaction intermoléculaire. Puis nous traiterons des liaisons fortes (liaisons intramoléculaires) avant de parler des auto-assemblages covalents sur métaux. Nous finirons ce chapitre en s'intéressant aux dépôts de molécules organiques sur des surfaces semi-conductrices.

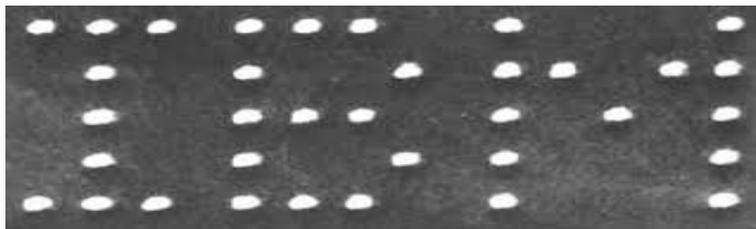


FIGURE 1.1 – Formation des lettres IBM à l'aide de 35 atomes de xénon déposés à basse température. [Eigler et al., 1990]

## 1.2/ DIFFÉRENTS TYPES D'INTERACTIONS FAIBLES

L'obtention de nano-structures organisées en surface est la conséquence d'un subtil équilibre entre les interactions "molécule-molécule" et "molécule-substrat" [Barth et al., 2005, de Oteyza et al., 2009, Rosei et al., 2003]. L'interaction "molécule-surface" doit être suffisamment faible pour permettre la diffusion des molécules sur le substrat afin qu'elles s'associent spontanément entre-elles mais assez élevée pour éviter que les molécules ne se désorbent sous l'effet de l'agitation thermique. Les métaux dont la réactivité est faible comparée aux surfaces semi-conductrices constituent le substrat de choix pour l'étude et la conception d'auto-assemblages supramoléculaires. J'illustrerai dans la partie suivante les principales interactions faibles promotrices d'auto-organisations par quelques exemples d'auto-assemblages sur des surfaces mé-

talliques ou carbonées.

### 1.2.1/ INTERACTION MÉTAL-ORGANIQUE

Les couplages de molécules organiques avec des adsorbats métalliques (liaison métal-ligand) sont à la fois suffisamment forts et structurellement variés pour rendre possible l'élaboration d'architectures supramoléculaires en surface [Leininger et al., 2000], [Holiday et al., 2002], [Lingenfelder et al., 2004], [Dmitriev et al., 2004], [Dmitriev et al., 2003], [Stepanow et al., 2004]. Schlickum et al [Schlickum et al., 2007] ont conçu trois réseaux organo-métalliques étendus sur un substrat de Ag(111), obtenus respectivement à partir du co-dépôt d'atomes de cobalt et de NC-Ph<sub>3</sub>-CN (figure 1.2 a), NC-Ph<sub>4</sub>-CN (figure 1.2 b) et de NC-Ph<sub>5</sub>-CN (figure 1.2 c). Ces trois molécules organiques ont la même géométrie mais ont des longueurs différentes. Des structures de types alvéolaires dont le cobalt situé aux noeuds du réseau et les molécules occupant les côtés des hexagones sont observées. La taille de la cavité augmente avec la longueur de la molécule. Pour le réseau formé à partir du couple Co/NC-Ph<sub>3</sub>-CN la dimension de la cavité est de 3.5 nm. Cette dimension est de 4.7 nm pour le réseau formé à partir du couple Co/NC-Ph<sub>5</sub>-CN. Des îlots de 700 nm<sup>2</sup> avec très peu de défauts et stables jusqu'à 300 K sont observables à l'aide du STM. En revanche, en l'absence d'atomes de cobalt, les molécules forment des réseaux supramoléculaires qui ne sont stables qu'à très basse température (de l'ordre de 10 K) [Schlickum et al., 2014]. Ceci montre tout l'intérêt de l'utilisation de la liaison métal-organique pour former des réseaux sans défauts et stables.

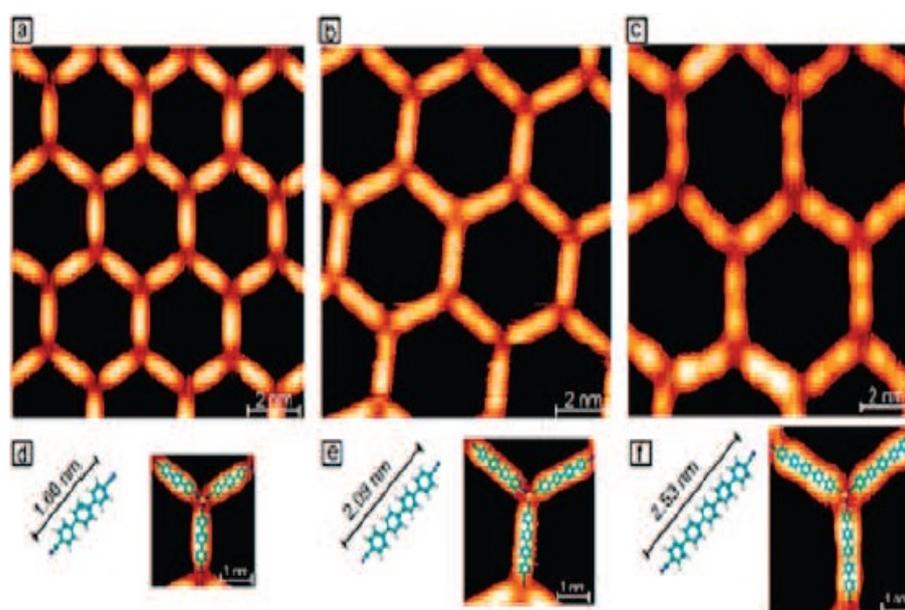


FIGURE 1.2 – Images STM de la co-adsorption de a)NC-Ph<sub>3</sub>-CN, b)NC-Ph<sub>4</sub>-CN, c)NC-Ph<sub>5</sub>-CN avec du Cobalt(0). d)e)f) Modèle de la liaison métal-ligand où l'on voit l'atome de cobalt (en jaune) à la jonction des trois molécules. D'après référence [Schlickum et al., 2007].

### 1.2.2/ LA LIAISON HYDROGÈNE

La liaison hydrogène est une interaction intermoléculaire jouant un rôle central en chimie et en biochimie. Particulièrement connue pour être responsable de la structure 3D de la glace, c'est également la liaison hydrogène qui détermine la structure et les propriétés de nombreuses

macromolécules. Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié (au sein d'une molécule) à un atome A très électronégatif tels que l'oxygène, l'azote ou le chlore interagit avec un atome B également très électronégatif et porteur d'un doublet non liant. L'unique électron de l'hydrogène se déplace vers l'atome A, ce qui fait de l'hydrogène un pôle positif capable d'être attiré par le doublet libre d'un autre atome électronégatif B d'une molécule voisine [Desiraju et al., 2001]. Contrairement aux liaisons de Van der Waals, la liaison hydrogène est directive avec une géométrie bien définie résultant d'une combinaison de plusieurs contributions :

- Une interaction d'origine électrostatique  $E_{el}$  qui correspond à l'interaction coulombienne. C'est la contribution attractive dominante. Le terme électrostatique est directionnel et de longue portée.
- Une contribution due à la polarisation d'une molécule dans le champ de sa voisine et vice-versa, leur somme étant égal  $E_{pol}$ .
- Une contribution de transfert de charge,  $E_{tc}$  due à la délocalisation intermoléculaire des électrons.
- Un terme d'échange/répulsion,  $E_{ech-rep}$  lié à la non pénétrabilité des nuages électroniques qui engendre une force répulsive de courte portée.
- Une contribution liée à l'énergie de dispersion  $E_{disp}$ .

Les valeurs de ces contributions dépendent à la fois fortement de la nature des atomes A et B ainsi que des caractéristiques géométriques de la liaison. Il est donc possible de classifier la liaison hydrogène en trois grandes familles selon leur énergie de liaison (faible, modérée et forte). Une classification qui a été établie par Jeffrey en 1997 [Jeffrey, 1997] est exposée dans le tableau suivant 1.3 :

	interaction forte	interaction modérée	interaction faible
type d'interaction	fortement covalente	principalement électrostatique	électrostatique, dispersive
énergie de liaison (eV)	0,62-1,65	0,15-0,62	< 0,15
angle de la liaison (°)	170-180	130-180	90-150
longueur de la liaison (Å)	1,2-1,5	1,5-2,2	> 2,2

FIGURE 1.3 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles selon la classification de Jeffrey.

Le premier exemple de l'utilisation de la liaison hydrogène dans des auto-assemblages moléculaires remontent au début des années 2000 avec les travaux de Johannes Barth [Barth et al., 2000]. Le dépôt sous ultra-vide par sublimation de la molécule d'acide 4-[trans-2(pyridine-4-yl-vinyle)] benzoïque (PVBA) sur un substrat métallique d'argent conduit à la formation d'une structure 2-D en échelle. La liaison hydrogène qui s'établit entre l'acide carboxylique et la pyridine de l'unité PVBA voisine (O-H...N) initie la croissance unidimensionnelle pour former une chaîne moléculaire. La liaison hydrogène (CH...O) quant à elle initie la croissance 2-D entre les deux chaînes moléculaires (figure 1.4a.). Une image de ce réseau obtenue à l'aide d'un microscope à effet tunnel est présentée sur la figure 1.4b. Par la suite cette molécule a été déposée sur d'autres métaux nobles comme l'or ou le palladium [Barth et al., 2005]. A l'instar du substrat en argent, la surface d'or se prête bien à l'auto-assemblage de PVBA. Sur palladium, l'interaction molécule/surface est suffisamment forte pour limiter la diffusion des

molécules empêchant alors la réalisation d'un auto-assemblage. Cette étude montre le rôle crucial joué par le substrat dans la réalisation d'un réseau supramoléculaire. La liaison hydrogène a été ensuite mise en œuvre avec beaucoup de succès dans de nombreux systèmes en utilisant d'autres précurseurs organiques [Dmitriev et al., 2002].

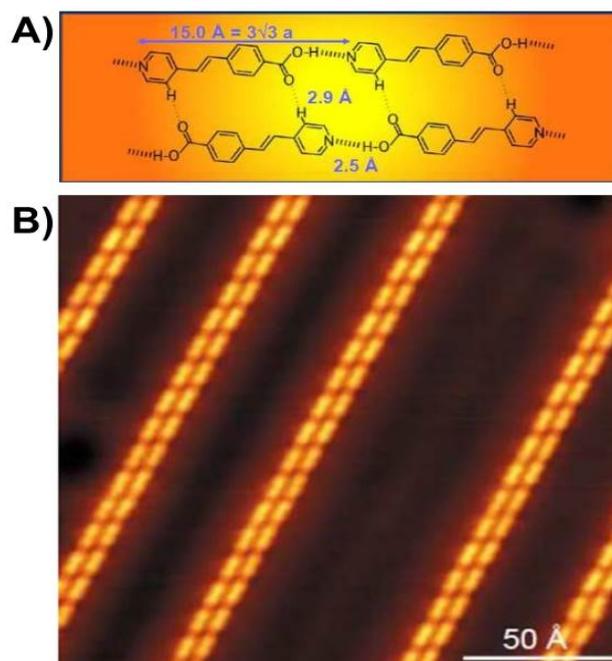


FIGURE 1.4 – a) Modèle moléculaire du réseau de PVBA où sont représentées les deux types de liaison hydrogène entre les molécules de PVBA. b) Image STM du réseau organique de PVBA sur Ag(111). [Barth et al., 2000]

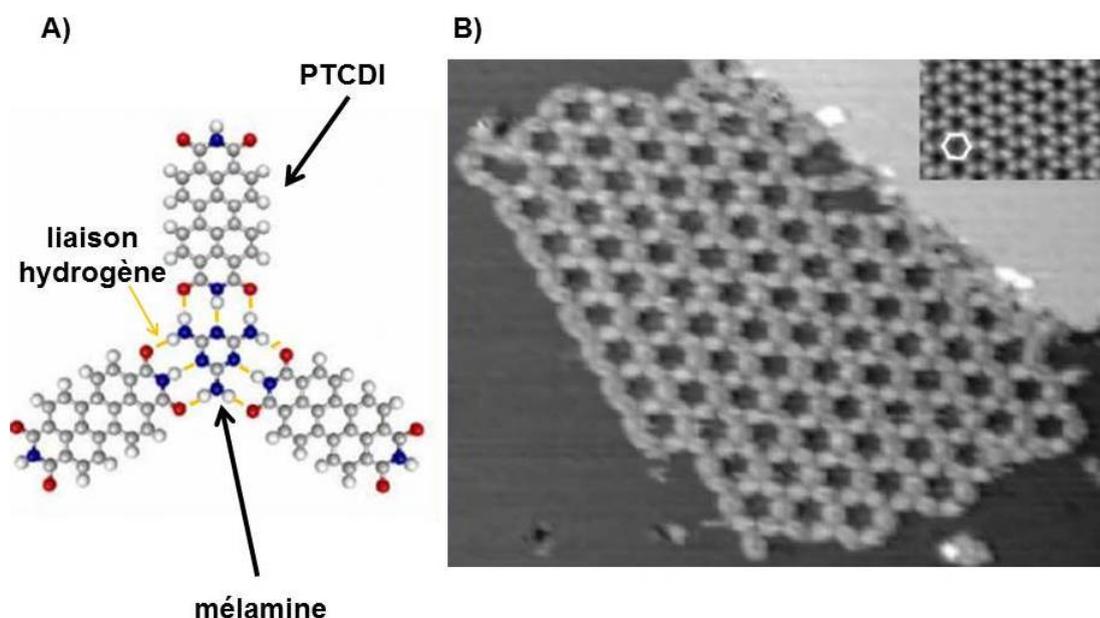


FIGURE 1.5 – a) Schéma de la jonction mélamine-PTCDI. La cohésion entre ces deux molécules est assurée par neuf liaisons hydrogène. b) Image STM du réseau supra-moléculaire obtenu sur Ag/Si(111) par co-dépôt de molécules de mélamine et de PTCDI. [Theobald et al., 2003]

L'association par liaison hydrogène peut être étendue à des systèmes à plusieurs composants. On évoquera ici les travaux effectués par Théobald et al. [Theobald et al., 2003]. En effet, ces derniers ont réussi à concevoir un réseau nanoporeux bidimensionnel à grande échelle constitué de deux molécules différentes qui sont la mélamine et la molécule de pérylene tetracarboxylique di-imide (PTCDI) sur Ag/Si(111) (figure 1.5). Ces deux molécules possèdent des groupes donneurs et accepteurs de liaison hydrogène. Chaque molécule de mélamine établit neuf liaisons hydrogènes avec trois molécules de PTCDI. La cohésion des molécules s'en trouve donc d'avantage renforcée. Ces systèmes peuvent être stables jusqu'à des températures de 623 K [Pawlak et al., 2009]. Dans ce cas, la liaison hydrogène est renforcée par un transfert de charge entre la molécule et le substrat.

### 1.2.3/ LA LIAISON HALOGÈNE

L'interaction halogène est une interaction non covalente qui est très analogue à la liaison hydrogène. Contrairement à son homologue la liaison hydrogène, la liaison halogène a longtemps été ignorée. Son utilisation récente dans les domaines de l'ingénierie cristalline (élaboration de cristaux liquides [Nguyen et al., 2004]) mais aussi dans la chimie supramoléculaire (construction de structures poreuses [Pigge et al., 2008]) suscite désormais un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique. On désigne par le terme "interaction halogène" l'interaction intermoléculaire entre un halogène et un atome B, qui peut être un autre halogène ou bien une base de Lewis (typiquement un atome polarisé  $\delta^-$  très électronégatif et porteur d'un doublet non liant (figure 1.6)). Les liaisons halogène présentent un large domaine d'énergies d'interaction qui peut varier entre 0.05 eV pour les plus faibles (C-Hal...Hal-C) et 1.86 eV pour les plus fortes [Aekoröy et al., 2013]. Parmi l'ensemble des différents types d'interactions intermoléculaires, la liaison halogène est l'une des plus directionnelles. Ceci s'explique par l'anisotropie de la distribution électronique autour du noyau de l'halogène [Awwadi et al., 2006]. Des régions électrophiles ( $\delta^+$  que l'on appelle "sigma hole") selon la direction C-Hal et nucléophiles ( $\delta^-$ )

dans le plan perpendiculaire à cette direction induisent une interaction anisotrope de l'halogène avec son environnement. Outre le remarquable sens directionnel des liaisons halogène, il est également possible de moduler la force de l'interaction. Cette force augmente avec la taille de l'halogène et avec sa polarisabilité. Par ailleurs, la liaison halogène contrairement à la liaison hydrogène est une liaison hydrophobe. Au vu de l'ensemble des caractéristiques de la liaison halogène, cette dernière apparaît comme un outil de choix pour construire et guider des assemblages moléculaires.

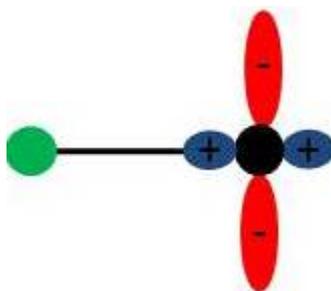


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la distribution anisotrope de la densité électronique autour de l'atome d'halogène.

Dans la littérature, peu d'exemples font état de l'utilisation de la liaison halogène dans la conception de nanostructure en surface. Gutzler et al. [Gutzler et al., 2012] ont étudié le dépôt de molécules halogénées sur un substrat de HOPG. Pour cela deux molécules ont été synthétisées : la 2,5,9,12-tetra-bromoanthra[1,2-b :4,3-b' :5,6-b'' :8,7-b''']tetrathiophène (figure 1.7.a) que l'on notera TBT1 et la 2,5,9,12-tetra-bromoanthra[2,1-b :3,4-b' :6,5-b'' :7,8-b''']tetrathiophène (figure 1.7.b) que l'on notera TBT2. Ces deux molécules présentent la même géométrie et ne diffèrent l'une de l'autre que par la position des groupements thiophènes. Après dépôt, les images STM révèlent que la géométrie des structures auto-assemblées de TBT1 et de TBT2 diffère. En effet, les molécules de TBT1 conduisent à un réseau compact (figure 1.7.c) tandis que les molécules de TBT2 forment un réseau poreux (figure 1.7.d). Cette étude montre que les liaisons halogène en vertu de leurs propriétés très directionnelles sont des outils de choix non seulement pour concevoir des assemblages supramoléculaires mais aussi pour moduler la géométrie de ces structures.

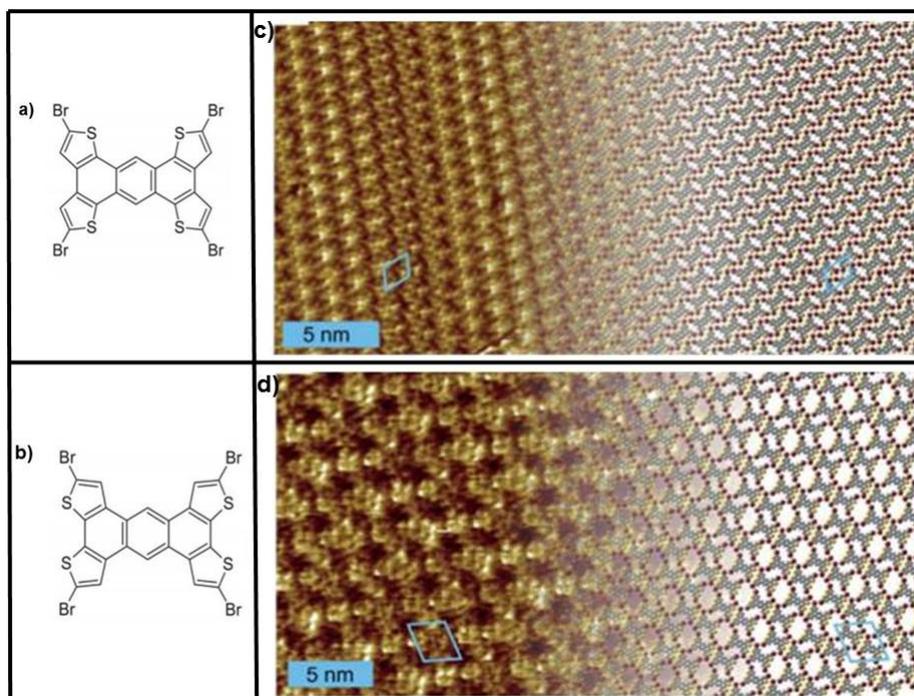


FIGURE 1.7 – Structure chimique des molécules a) TBT1. b) TBT2. Images STM avec les modèles moléculaires du réseau moléculaire de c) TBT1 d) TBT2 sur HOPG. [Gutzler et al., 2012]

### 1.2.4/ LES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

Les forces de van der Waals sont des interactions attractives de faible intensité entre les dipôles électriques permanents ou induits des atomes ou des molécules. Ces forces ont pour origine les fluctuations de la répartition de la densité électronique au sein des atomes ou des molécules. Les forces de van der Waals se décomposent en trois contributions que sont les forces de Keesom, de Debye et de London.

#### 1.2.4.1/ FORCE DE KEESOM

La force de Keesom appelée interaction "dipôle-dipôle" correspond à l'interaction entre deux molécules ayant chacune un moment dipolaire permanent séparé par une distance  $r$ . En l'absence de contrainte extérieure, les dipôles s'alignent afin de minimiser l'énergie. L'énergie d'interaction s'écrit :

$$E_K(r) = \frac{-\mu_1\mu_2}{3(4\pi\epsilon_0)^2kTr^6} \quad (1.1)$$

Avec :

$\epsilon_0$  la constante diélectrique du vide

$k_B$  la constante de Boltzmann

$\mu_1$  et  $\mu_2$  sont respectivement les moments dipolaires du dipôle 1 et du dipôle 2

Cette énergie d'interaction peut atteindre 0,1 eV. La force d'attraction qui dérive de ce potentiel d'interaction varie en  $\frac{1}{r^7}$ . C'est donc une force de courte portée.

## 1.2.4.2/ FORCE DE DEBYE

Debye a eu l'idée d'ajouter aux forces de Keesom celles dues aux dipôles induits. Une molécule dipolaire génère un champ électrique dans son voisinage. Sous l'effet de ce champ électrique, une molécule non-polaire voit son nuage électronique se déformer. Cela se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire induit, proportionnel au champ de polarisation externe  $E$  à la molécule. L'expression de ce moment dipolaire induit est donné par  $\mu = \alpha \cdot E$ , avec  $\alpha$  la polarisabilité de la molécule. L'énergie d'interaction dans le cadre d'une interaction "dipôle-molécule" apolaire est donnée par :

$$E_D(r) = \frac{-\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)r^6} \quad (1.2)$$

L'énergie de l'interaction est proportionnelle entre autres à la polarisabilité de la seconde molécule. Plus la molécule est polarisable, plus l'énergie d'interaction est élevée. A l'instar de l'interaction "dipôle-dipôle", la force de Debye est de courte portée et de faible intensité (< 0,1 eV).

## 1.2.4.3/ FORCE DE LONDON

On définit la force de London comme la force d'interaction entre deux dipôles instantanés ou entre un dipôle instantané et un dipôle induit. L'énergie d'interaction associée aux forces de London entre deux molécules de même polarisabilité est donnée par :

$$E_L(r) = \frac{-3h\nu\alpha^2}{4(4\pi\epsilon_0)^2r^6} \quad (1.3)$$

avec :

$\nu$  la fréquence électronique d'absorption

$h$  la constante de Planck

Comme on peut le voir sur l'expression ci-dessus, l'énergie due à l'interaction de London est proportionnelle aux polarisabilités des deux molécules interagissantes. La force de London, contrairement aux forces de Keesom et Debye est toujours présente et constitue même l'interaction prépondérante pour les espèces apolaires. Son ordre de grandeur est de l'ordre de 0.1 eV.

La littérature fournit un nombre conséquent d'exemples de films supramoléculaires faisant état d'interaction de Van der Waals entre les molécules [Abel et al., 2003, Pai et al., 2004, Bonifasi et al., 2004, Gavioli et al., 2005, Gao et al., 2006]. Les interactions dipolaires forment des assemblages relativement robustes vis-à-vis de la température. Ces systèmes sont rapidement désorbés pour des températures comprises typiquement entre 323 et 373 K. Sous l'influence des interactions de Van der Waals, le dépôt sous ultra-vide de molécules de phtalocyanines de zinc sur une surface de Ag(111) conduit à la formation d'assemblages supramoléculaires [Hippis et al., 2002, Berner et al., 2003, Calmettes et al., 2008]. La figure 1.8 ci-dessous présente une image à haute résolution de ce réseau de phtalocyanine sur Ag(111). On y distingue très clairement les molécules organisées dans un réseau bidimensionnel et compact.

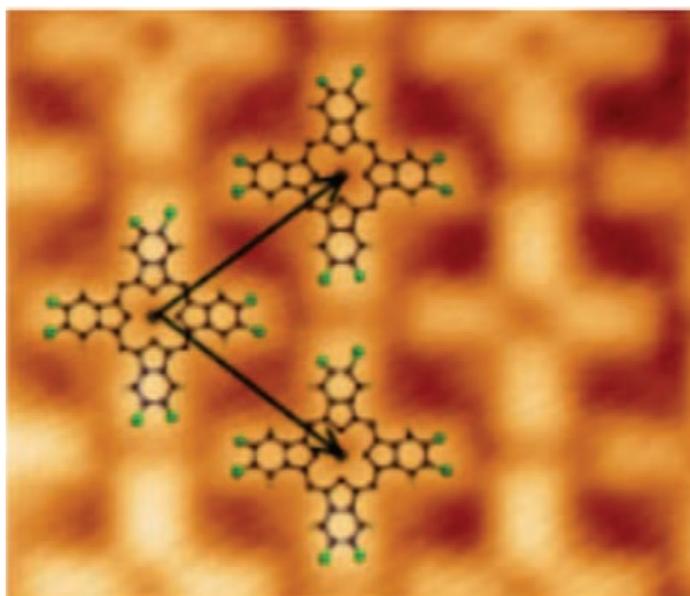


FIGURE 1.8 – Image STM du réseau de 2,3,9,10,16,17,23,24-octachloro-phthalocyanine de zinc sur Ag(111). Le modèle moléculaire est superposé sur l'image STM. [Calmettes et al., 2008]

### 1.2.5/ INTERACTIONS $\pi$ - $\pi$

Les molécules aromatiques sont des molécules comportant un ou plusieurs cycles, plans où chaque atome du cycle contribue par une orbitale p à un système délocalisé de  $4n+2$  électrons  $\pi$ . Les électrons  $\pi$  délocalisés forment un nuage électronique au-dessus et en dessous du plan de la molécule. Ces noyaux aromatiques riches en électrons vont pouvoir interagir avec des cations (interaction  $\pi$ -cations), des métaux (interaction  $\pi$ -métal) et des molécules aromatiques (interaction  $\pi$ - $\pi$ ). Ces interactions  $\pi$ - $\pi$  non covalentes jouent un rôle crucial dans de nombreux assemblages moléculaires et biomoléculaires. Elles participent entre autre à la stabilisation de l'ADN [Burley et al., 1985], à la reconnaissance d'un substrat avec une protéine et à l'organisation moléculaire lors d'une recristallisation. L'origine de cette interaction a été largement débattue dans la littérature. Hunter et Sanders [Hunter et al., 1990] proposèrent en 1990 un modèle basé sur des interactions "quadrupôle-quadrupôle" : une région riche en électrons au-dessus et en dessous de noyau aromatique et une région pauvre en électrons aux extrémités de ce noyau (figure 1.9). Cette interaction de courte portée peut être classée selon l'une des trois configurations suivantes basées sur l'orientation relative des cycles. La configuration sandwich où les cycles sont parallèles entre eux, la configuration T où les cycles sont perpendiculaires avec l'extrémité d'un des cycles qui pointent au centre de l'autre cycle et enfin la configuration parallèle décalée. Ces configurations sont représentées sur la figure 1.9. L'énergie d'interaction  $\pi$ - $\pi$  entre deux cycles benzéniques est estimée à 0.12 eV pour les configurations parallèles translattées et T tandis que pour la configuration sandwich qui est moins favorable est de 0.08 eV [Wheeler et al., 2010, Sinnokrot et al., 2006].

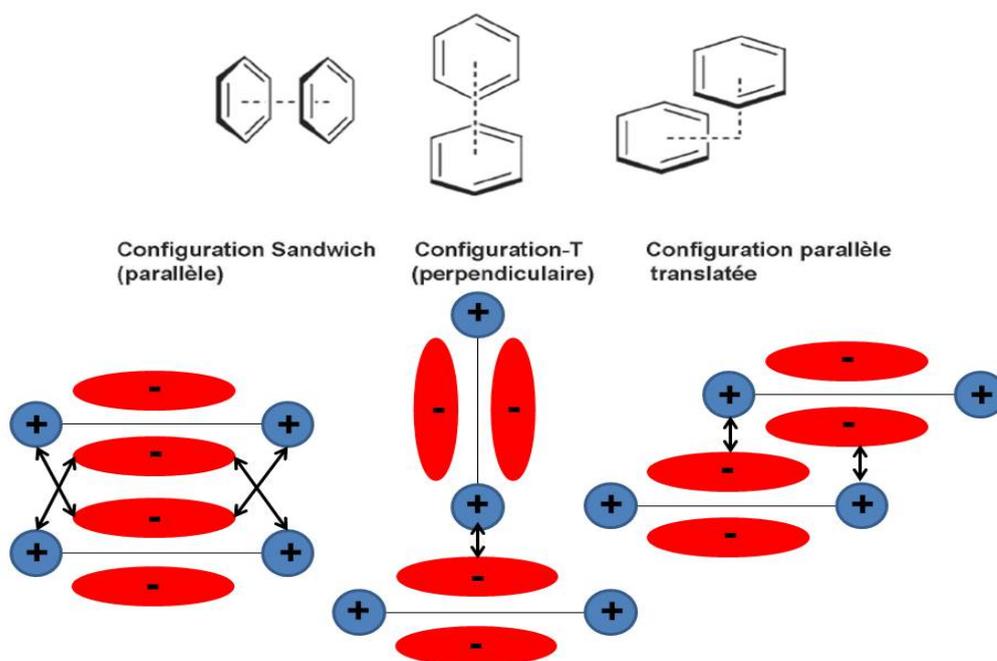


FIGURE 1.9 – Configuration des dimères de benzène associés aux interactions "quadrupôle-quadrupôle".

### 1.2.6/ RÉSUMÉ DES FORCES INTER/INTRA-MOLÉCULAIRES

Le tableau suivant récapitule l'ensemble des diverses forces qui agissent sur les espèces chimiques. Il donne également les ordres de grandeurs des énergies de chacune de ces forces ainsi que leur portée.

Type d'interaction ou liaisons	Energie (eV)	Dépendance énergie-distance
Liaison Covalente	$E \geq 1$ eV	Moyenne, directionnelle
Liaison Ionique	$E \geq 1$ eV	Longue portée ( $\approx 1/r$ )
Liaison Hydrogène	$E \approx 0.05-0.7$ eV	Moyenne, directionnelle ( $\approx 1/r^2$ )
Liaison Halogène	$E \approx 0.05-1.86$ eV	Moyenne, directionnelle ( $\approx 1/r^2$ )
Ion-Dipôle	$E \approx 0.5-2$ eV	Moyenne ( $\approx 1/r^2$ )
Ion-Dipôle induit	$E \approx 0.5-1$ eV	Courte ( $\approx 1/r^4$ )
Dipôle-Dipôle	$E_{\max} \approx 0.1$ eV	Extrêmement courte ( $\approx 1/r^6$ )
Dipôle-Dipôle induit	$E_{\max} \approx 0.1$ eV	Extrêmement courte ( $\approx 1/r^6$ )
London	$E_{\max} \approx 0.1$ eV	Extrêmement courte ( $\approx 1/r^6$ )
Interaction $\pi$ - $\pi$	$E_{\max} \approx 0.1$ eV	Extrêmement courte ( $\approx 1/r^6$ )

## 1.3/ INTERACTIONS FORTES

### 1.3.1/ LA LIAISON IONIQUE

La liaison ionique est une interaction non-covalente qui résulte de l'attraction électrostatique entre une espèce de charge positive et une espèce de charge négative. Cette force électrostatique coulombienne entre deux charges  $Q_1$  et  $Q_2$  est donnée par l'équation suivante :

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.4)$$

avec  $\epsilon_0$  la constante diélectrique et  $r$  la distance entre les deux ions.

Les forces électrostatiques ont une symétrie sphérique (liaison non dirigée) et sont de longues portées. L'énergie caractéristique de cette interaction est élevée, supérieure à 1 eV ce qui induit des distances interatomiques courtes de l'ordre de quelques Ångströms. Dans les solides ioniques ou cristaux ioniques, ce sont les interactions coulombiennes qui assurent la cohésion entre tous les ions.

### 1.3.2/ LA LIAISON COVALENTE

La liaison covalente résulte de la mise en commun de deux électrons entre deux atomes. Elle est directionnelle, c'est à dire qu'elle ne se forme que dans des directions déterminées de l'espace. L'énergie de la liaison covalente est très forte et dépend de la distance entre les atomes. Son ordre de grandeur varie typiquement entre 1 et 4 eV [Johnson, 1925]. La longueur de la liaison covalente est de l'ordre de quelques Ångströms.

### 1.3.3/ AUTO-ASSEMBLAGES COVALENTS SUR MÉTAUX

Les édifices issus des assemblages supramoléculaires présentent des architectures remarquables. Cependant leur stabilité thermique, mécanique ou en pression est souvent limitée. Afin de palier ces problèmes rédhibitoires au développement d'applications, une nouvelle approche a été proposée : la synthèse d'assemblages covalents. La méthode choisie est d'utiliser des molécules polyfonctionnelles qui, après dépôt sur le substrat, réagissent pour former un réseau covalent mono ou bidimensionnel. Les architectures obtenues présentent à la fois une stabilité thermique remarquable puisque les systèmes sont stables au-delà de 450 K. Néanmoins la formation d'un auto-assemblage avec des liaisons covalentes est difficile à mettre en œuvre. D'une part, la polymérisation requiert bien souvent un apport extérieur en énergie et d'autre part, la réaction chimique entre les molécules ne se produit pas nécessairement en tous les points de la structure. L'obtention d'un réseau covalent bidimensionnel, sans défaut et de grande échelle constitue donc le défi à relever pour les années à venir. En 2007, Grill et al. [Matena et al., 2007] ont réussi à concevoir un réseau bidimensionnel sur une surface d'Au(111) à partir de la réaction de polymérisation confinée en surface entre les molécules de tétra bromophényles porphyrines (BrTPP<sub>4</sub>). Les molécules de BrTPP<sub>4</sub> sont évaporées sur la surface. Par activation thermique et grâce aux effets catalytiques de la surface, les groupes bromo-phényles périphériques sont dissociés de la molécule de porphyrine entraînant la formation de liaisons C-C intermoléculaires (couplage de Ullmann [Ullmann et al., 1904]). Ces nanostructures covalentes s'étendent sur quelques nanomètres carrés (figure 1.10).

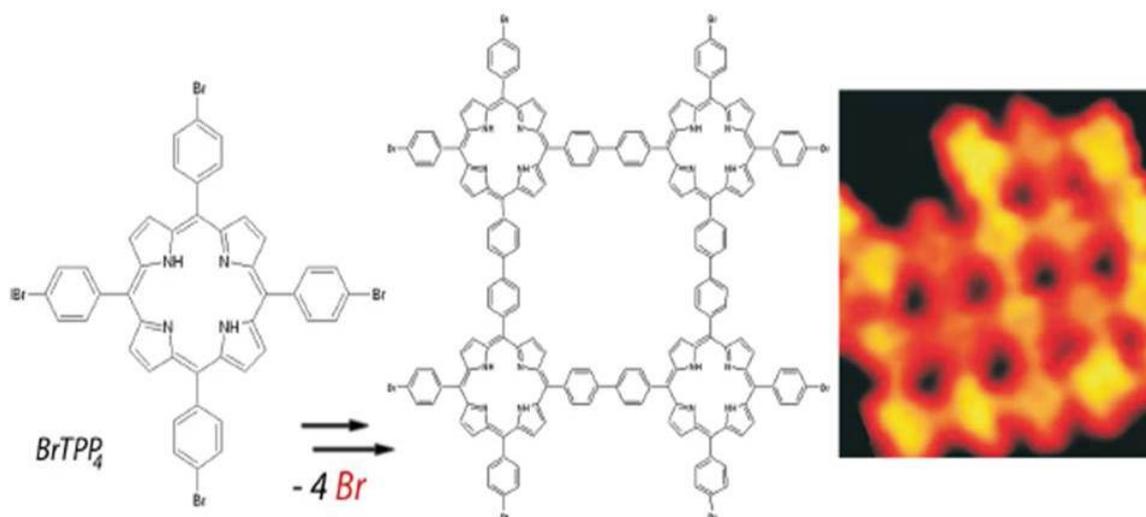


FIGURE 1.10 – Réseau 2D covalent de molécules de porphyrines obtenu par activation thermique (débromation) sur Au(111). [Matena et al., 2007]

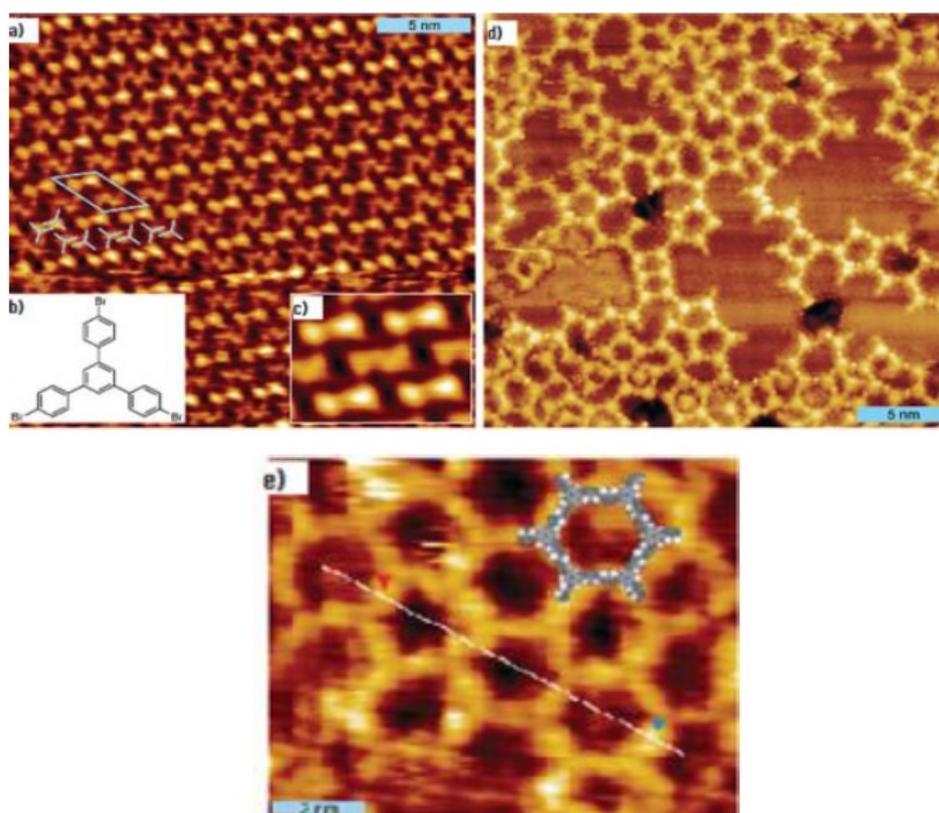


FIGURE 1.11 – a) Image STM de 1,3,5-tri(4-bromophényle) benzène sur HOPG ( $V=1.9$  V,  $I=76$  pA). b) Structure moléculaire de TBB. c) zoom du a). d) Image STM de TBB sur Cu(111) avant recuit ( $V=-1.85$  V,  $I=248$  pA). e) Image STM de TBB sur Cu(111) après recuit à 573 K. [Gutzler et al., 2009]

Outre l'activation thermique, d'autres processus sont envisagés afin de coupler les monomères entre eux. Des exemples ont montré l'utilisation du champ électrique issu de la pointe du STM

pour induire des réactions de polymérisation [Hla et al., 2000], [Miura et al., 2003]. D'autres ont montré l'influence du substrat dans des réactions chimiques de surface [Lipton-Duffin et al., 2009], [Gutzler et al., 2009]. En effet, en 2009 Gutzler et al. [Gutzler et al., 2009] ont étudié le dépôt de 1,3,5-tris(4-bromophényle)benzène (TBB) (figure 1.11b) sur différents substrats : HOPG, Cu et Ag. Sur graphite, pour lequel il n'y a aucun effet catalytique, les molécules forment un réseau supramoléculaire. Les molécules de TBB s'auto-assemblent via des liaisons hydrogène  $\text{Br} \cdots \text{H-C}$  (figure 1.11.a). Le recuit à 623 K de la surface d'HOPG après dépôt a montré la désorption totale des molécules. Ce qui prouve la faible cohésion du système avec cette surface. En revanche, sur les substrats de cuivre et d'argent, l'effet catalytique de ces derniers conduit à la formation à température ambiante d'un réseau nanoporeux désordonné (figure 1.11.d) dont la cohésion est assurée par la formation de liaison métal-ligand. En effet, après dépôt les molécules de TBB subissent une débromation sous l'influence du substrat. Ces dernières se lient via la liaison métal-ligand aux atomes de cuivre ou d'argent. Après un recuit à 573 K (figure 1.11e), l'assemblage évolue vers un système nano-poreux covalent qui reste stable jusqu'à 673 K (couplage de Ullmann [Ullmann et al., 1904]). Cet exemple montre le rôle déterminant joué par la surface dans la formation d'un réseau covalent.

#### 1.4/ SYSTÈMES AUTO-ASSEMBLÉS SUR SEMI-CONDUCTEURS

Parallèlement aux travaux sur métaux, des investigations par STM de l'adsorption de molécules organiques sur semi-conducteurs ont été menées. Malheureusement, la forte réactivité des surfaces semi-conductrices réduit fortement la mobilité des molécules et leur possibilité de diffuser pour réaliser des auto-assemblages. En effet, les semi-conducteurs contrairement aux métaux, possèdent des liaisons pendantes localisées sur les adatoms. Ces liaisons pendantes peuvent fortement réagir avec les molécules [Cai et al., 1987] et entraîner leur dissociation [Ying et al., 1988] [Xie et al., 2002] [Yuan et al., 2003]. Les tentatives de réalisations d'assemblages organiques se soldent le plus souvent par des réactions de cycloadditions [Cao et al., 2002] ou des réactions acide-base de Lewis [Cho et al., 2003]. Par ailleurs, la surface peut réagir avec différentes parties de la molécule ce qui conduit à des conformations différentes d'adsorption. Les semi-conducteurs les plus étudiés dans la littérature sont le germanium [Cho et al., 2003, Jeon et al., 2006] et le silicium. Je me focaliserai dans cette partie exclusivement sur les résultats obtenus sur silicium dans la mesure où ce matériau constitue le substrat utilisé par notre équipe. En 2006, une importante étape dans l'ingénierie de réseaux organiques sur semi-conducteurs est franchie par Polanyi et al [Dobrin et al., 2006]. Ces derniers ont réussi en déposant la molécule de chlorododécane sur une surface de  $\text{Si}(111)-7 \times 7$  à former des dimères. Ces dimères se présentent sous la forme de nano-corrals encerclant un adatome ou un "corner hole" (figure 1.12). L'assemblage de ces dimères est le fruit d'un mécanisme au cours duquel les molécules vont diffuser sur la surface à l'aide de leur partie alkyle, interagir par paires puis se coucher sur la surface. Ces nano-corrals sont stables jusqu'à une température de 423 K. Au delà, les dimères se désorbent sans laisser de résidu.

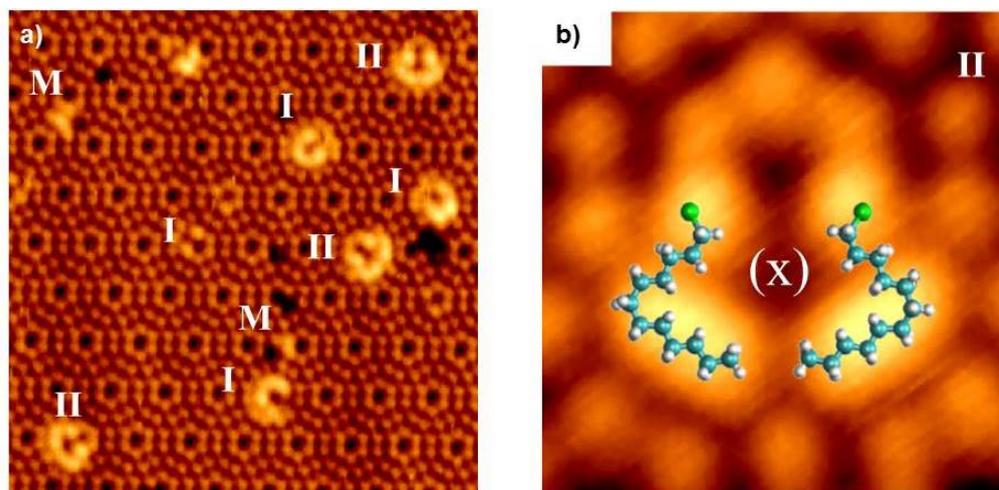


FIGURE 1.12 – a) Image STM montrant des molécules isolées et des dimères encerclant : I un adatome et II un corner hole. b) Zoom sur le dimère II. L'adatome encerclé est noté (X). [Dobrin et al., 2006]

Deux années plus tard, en 2008 Polanyi et al. ont réussi à élaborer le premier auto-assemblage unidimensionnel (1D) non-covalent de molécules organiques sur un substrat de Si(100)-2x1 à température ambiante [Harikumar et al., 2008]. La molécule utilisée est la 1,5-dichloropentane (DCP). Cette molécule à l'instar de celle utilisée pour former les nano-corrals sur Si(111)-7x7 possède un dipôle permanent. Après dépôt sur la surface de Si(100)-2x1, les molécules s'auto-assemblent pour former des nano-lignes (figure 1.13.a). Le mécanisme proposé se décompose en deux étapes : interaction entre les adatoms de la surface et les atomes de chlore de DCP, puis interaction dipolaire entre deux molécules. La figure 1.13.b donne un modèle d'adsorption.

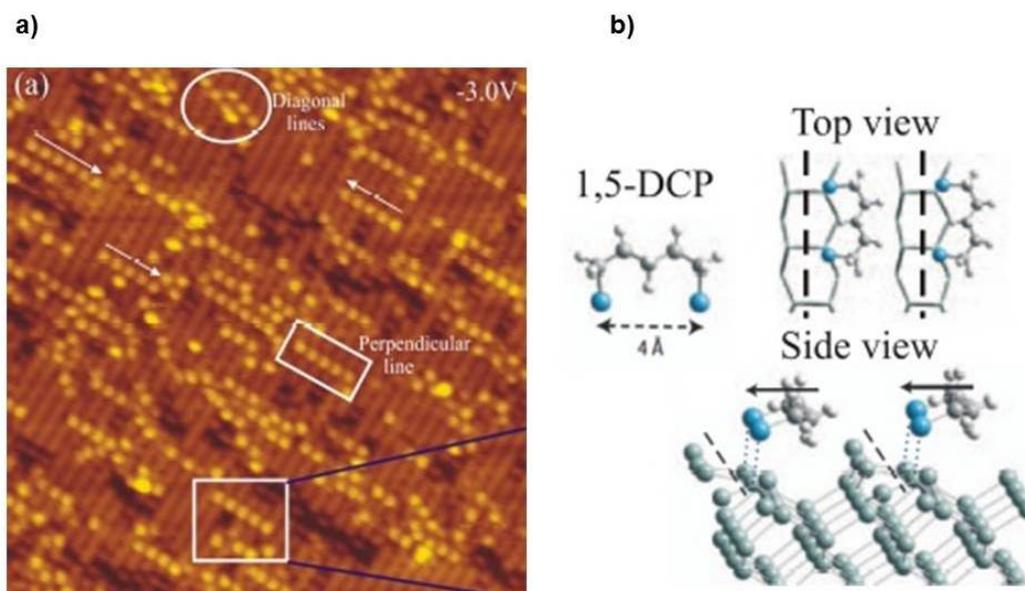


FIGURE 1.13 – a) Image STM de l'auto-assemblage (1D) des molécules DCP sur le Si(100)-2x1 à température ambiante. b) Modèle d'adsorption et sens de la croissance. La flèche noire représente le moment dipolaire de la molécule. [Harikumar et al., 2008]

L'absence de chimisorption est confirmée par le fait que les nano-lignes se désorbent à une

température de 473 K en laissant la surface intacte et sans résidu. Dans les deux cas, Polanyi et al. ont utilisé pour former ses auto-assemblages des molécules aliphatiques. Ces dernières sont non-conjuguées, non-aromatiques donc non conductrices. Ceci constitue une contrainte si l'on veut introduire ces molécules dans des dispositifs électroniques. Par ailleurs, l'interaction dipôle/dipôle empêche la formation d'un réseau 2-D de grande échelle.

Au travers de ces exemples, nous pouvons remarquer la difficulté d'obtenir un réseau de grande taille sur les surfaces semi-conductrices. C'est dans ce contexte que mes directeurs de thèse Frédéric Chérioux et Frank Palmino du groupe Nanosciences de l'institut FEMTO-ST se sont lancés dans l'étude des molécules organiques sur semi-conducteurs. Fort d'une grande expérience dans la microscopie à champ proche (Frank Palmino) et de l'ingénierie moléculaire (Frédéric Chérioux), le groupe s'est donné pour mission de concevoir et de caractériser des réseaux moléculaires bi-dimensionnels de grandes échelles sur semi-conducteur et stables à température ambiante. Pour cela, l'équipe s'est tournée vers l'utilisation d'un substrat de silicium dopé bore (Si(111)-B  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30°). Cette surface sera décrite dans le chapitre suivant. Sur cette surface, notre groupe a réussi à obtenir un réseau de nanolignes, stable à température ambiante, après dépôt de 4-aminobenzonitrile sur la surface Si(111)-B [Makoudi et al., 2008] (figure 1.14). Ces lignes sont constituées par une paire de molécules. La formation de ce réseau provient d'une part de l'interaction dipolaire entre chaque membre d'une paire de molécules et d'autre part de la formation de liaison hydrogène entre deux paires consécutives d'une ligne.

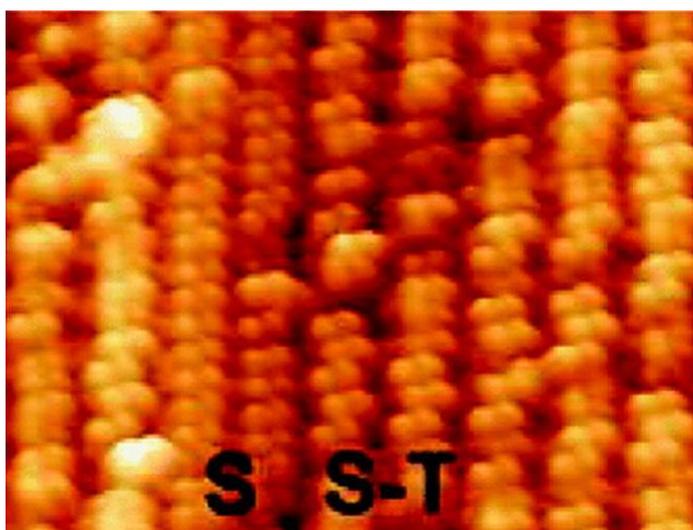


FIGURE 1.14 – Image STM montrant des nano-lignes de 4-aminobenzonitrile sur Si(111)-B. [Makoudi et al., 2008]

Par la suite, le groupe a essayé d'améliorer l'état de l'art des auto-assemblages supramoléculaires sur semi-conducteurs stables à température ambiante formant des domaines étendus supérieurs à 100 nm<sup>2</sup>. Pour cela Baris et al. [Baris et al., 2011] ont étudié l'assemblage supramoléculaire de la molécule de 1,3,5-tri(4-bromophényle)-benzène (TBB) sur la surface de Si(111)-B  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30°. C'est une molécule aromatique de symétrie C<sub>3</sub>. La distance entre deux phényles de ses branches est de 0.68 nm ce qui correspond à 0.01 Å près à la distance entre deux ad-atomes de silicium adjacents de la surface de Si(111)-B. La dimension et la symétrie de la molécule et du substrat sont en parfaites adéquations. Le réseau obtenu correspond à un réseau supramoléculaire 2-D nanoporeux présentant très peu de défauts et stable jusqu'à 400 K (figure 1.15). Le réseau de TBB formé est chiral et commensurable avec le substrat. Les interactions molécules/surface dominent les interactions molécules/molécules. Le

substrat de Si(111)-B  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30° pilote la croissance.

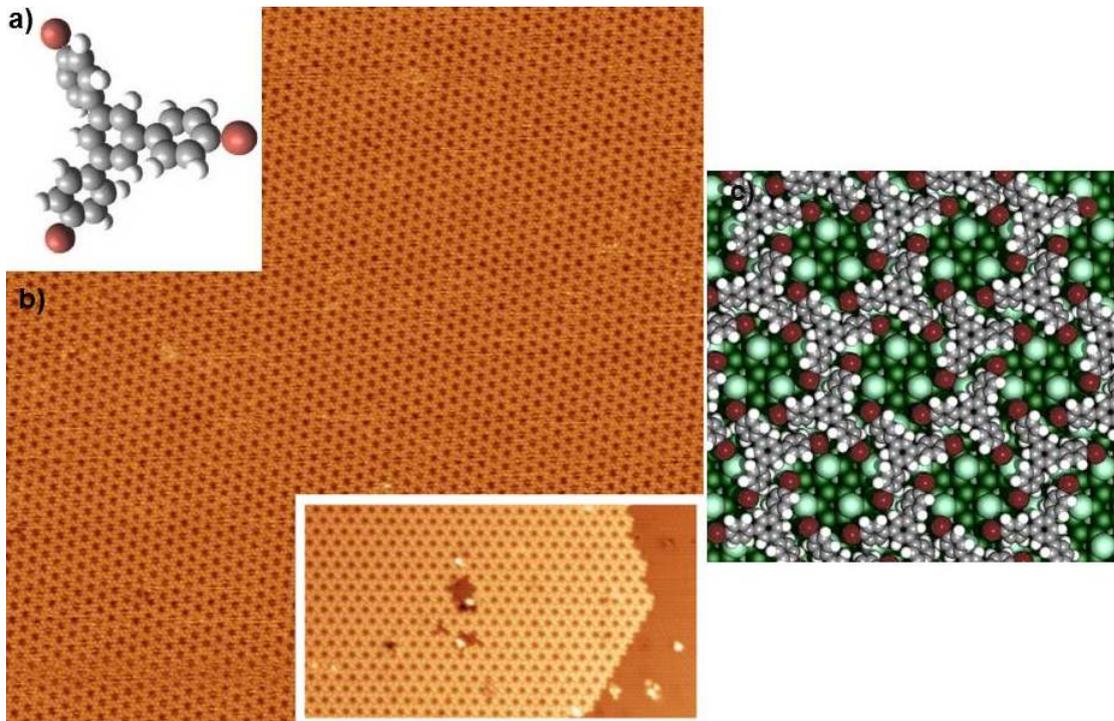


FIGURE 1.15 – a) Modèle en 3D de la molécule de TBB. b) Image STM de l'adsorption de TBB sur Si(111)-B  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30°. ( $V_S=2.2$  V,  $I_T=45$  pA,  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>). c) Modèle moléculaire associé au réseau de TBB. [Baris et al., 2011]

D'autres molécules ont été par la suite étudiées [Makoudi et al., 2013]. Il s'agit de la 1,3,5-tri(4-iodophényle benzène) noté TIB, de la 1,3,5-triphenylbenzène noté THB et de la 1,3,5-tri(4-bromobiphényle benzène) noté TBB-G. Ce sont toutes des molécules de symétrie  $C_3$  qui se différencient soit par leurs terminaisons ou soit par leurs dimensions (un phényle supplémentaire). Les dimensions et les symétries restent compatibles avec celle du substrat de Si(111)-B. Toutes ces molécules conduisent après dépôt à des réseaux supramoléculaires stables à température ambiante, de grandes échelles et sans défaut. La géométrie de l'assemblage supramoléculaire peut-être modifiée par la nature du substituant à l'extrémité de la surface ou encore par la taille de celle-ci. L'adsorption de la molécule de TIB donne un réseau poreux similaire à celui obtenu dans le cas de l'adsorption de la molécule de TBB. Cependant, l'adsorption de la molécule de THB sur la surface de Si(111)-B aboutit à la formation d'un réseau compact. Enfin la molécule de TBB-G conduit à la formation d'un réseau supramoléculaire possédant deux types de nanopores, hexagonaux ou triangulaires. L'équipe est même allée plus loin en proposant de former des réseaux hétéromoléculaires composés de trois molécules, stables à température ambiante et de grandes dimensions [Baris et al., 2012]. En effet, à partir du tamis moléculaire de TBB-G, l'équipe a réussi à remplir les pores triangulaires par des molécules de TBB et les pores hexagonaux par des molécules de  $C_{60}$  (figure 1.16). La figure 1.17 présente un modèle associé à ce système hétéromoléculaire. Ce dernier résultat montre qu'il est possible de former des structures organiques hautement complexes sur semi-conducteur.

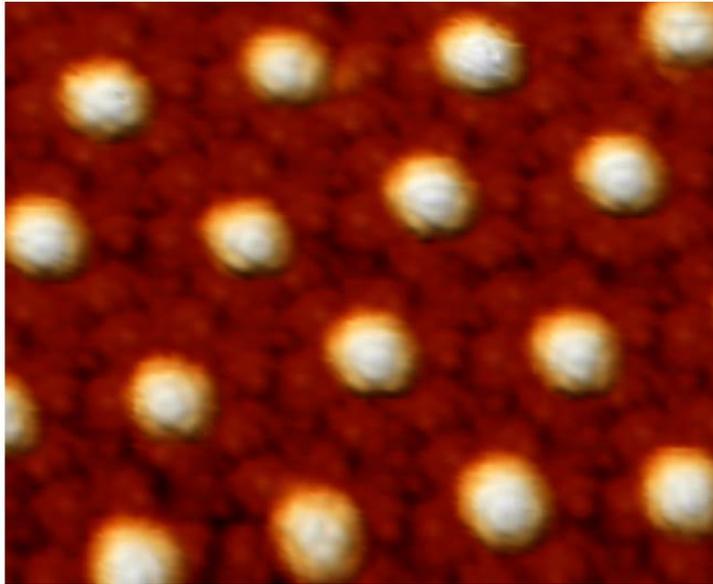


FIGURE 1.16 – Image STM de l'adsorption de  $C_{60}$  sur TBB/TBB-G/SiB à  $T=100$  K.  $V_S=2.4$  V,  $I_T=10$  pA,  $15 \times 15$  nm<sup>2</sup>. [Baris et al., 2012]

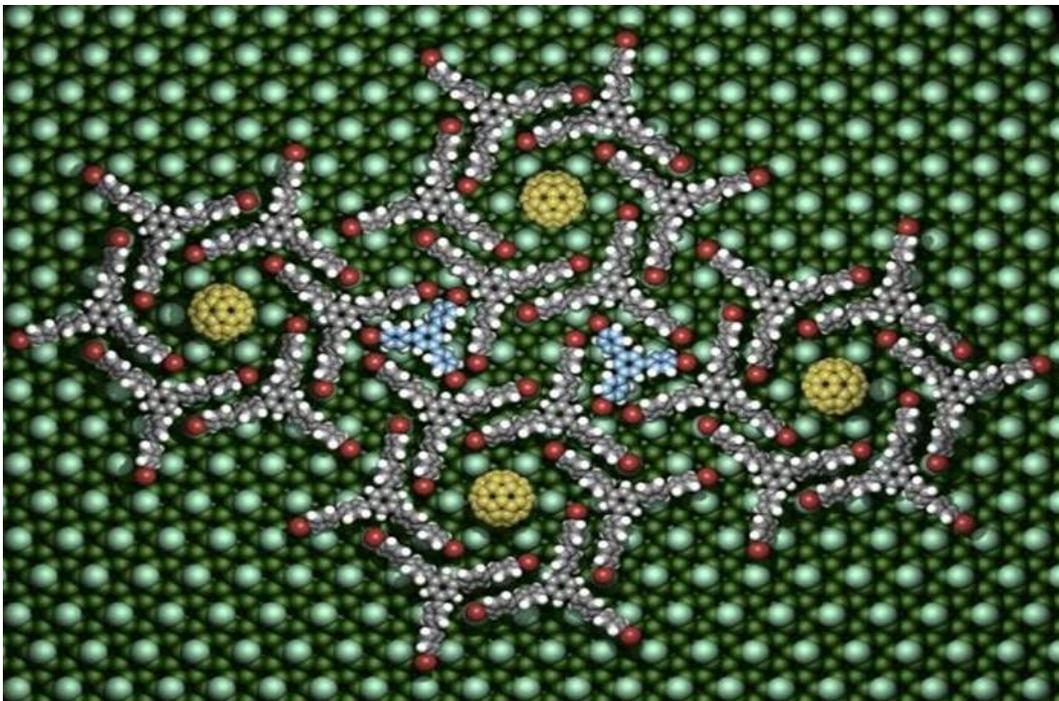


FIGURE 1.17 – Modèle moléculaire associé de l'adsorption de  $C_{60}$  sur TBB/TBB-G/SiB

Ainsi au cours de ces dernières années, d'importants progrès ont été réalisés par notre groupe dans la maîtrise des interfaces hybrides organiques/semi-conducteurs. L'ingénierie de molécules de symétrie et de taille en adéquation avec la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  du silicium conduit

à la formation de réseaux supramoléculaires robustes, sans défaut et de grandes dimensions commensurables avec le substrat. Toutefois, on peut se demander s'il est également possible d'obtenir des réseaux supramoléculaires stables à température ambiante et de grandes dimensions en utilisant des molécules aromatiques dipolaires ayant à la fois une symétrie différente de la symétrie hexagonale du substrat de Si(111)-B et une dimension qui diffère de la distance entre les adatoms de silicium. Cette problématique constitue l'objet de mes travaux au cours de ces trois années de thèse. En effet, dans ce manuscrit je présenterai des auto-assemblages commensurables avec la surface de Si(111)-B obtenus à partir de molécules ayant des symétries et des tailles qui ne concordent pas avec les paramètres du substrat. Le chapitre suivant est dédié à la description des techniques et outils expérimentaux utilisés pour la caractérisation de ces systèmes organiques/inorganiques.



## II



# Chapitre2

## TECHNIQUES ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Il se peut que dans l'avenir, l'esprit humain découvre des processus et des forces permettant de franchir ce mur qui nous paraît actuellement infranchissable. Je pense personnellement que cela se fera. Mais en même temps, je crois que quel qu'il soit, l'outil qui nous permettra d'étudier l'infiniment petit de manière plus efficace que notre microscope actuel n'aura en commun avec lui que le nom.

Ernst Abbe, 1876

### 2.1/ THÉORIE DE LA MICROSCOPIE À EFFET TUNNEL

#### 2.1.1/ INTRODUCTION

La recherche de l'infiniment petit a toujours suscité un important intérêt au sein de la communauté scientifique. Si dès l'Antiquité, on connaissait la propriété de certains matériaux à modifier la vision et notamment à agrandir l'objet observé, il fallut attendre le 17<sup>ème</sup> siècle, en pleine période des Lumières pour que l'optique, et en particulier l'optique instrumentale, fasse un grand pas en avant. Cette période vit l'apparition des premiers microscopes (du grec *μικρος* : petit et *σκοπεω* : examiner). Ainsi, on peut citer les travaux du savant néerlandais Antonie Van Leeuwenhoek (1632-1723) qui proposa, un peu avant 1668, un microscope basé sur une lentille biconvexe [Rooseboom, 1950]. Son dispositif lui permit notamment de mettre en évidence les bactéries [Dobell, 1960] ouvrant la voie à la microbiologie. Au cours des siècles suivants, les scientifiques n'ont cessé d'apporter des améliorations techniques (diminution des aberrations, système d'éclairage, qualité des lentilles) afin d'augmenter le pouvoir grossissant des microscopes. Toutefois, en 1873, l'allemand Ernst Abbe (1840-1905) en collaboration avec Carl Zeiss (1816-1888) démontra dans son atelier d'optique ce qui allait être un véritable mur infranchissable pour la microscopie optique : il est strictement impossible de distinguer des objets séparés d'environ une distance égale à une demi longueur d'onde de la lumière utilisée. Cette limite fondamentale de résolution qui ne peut être dépassée a été reformulée quelques décennies plus tard par Lord Rayleigh (1842-1919) en 1896 sous la forme mathématique suivante :

$$\Delta x = \frac{0,61\lambda}{n \cdot \sin\alpha} \approx \frac{\lambda}{2} \quad (2.1)$$

$\lambda$  représente la longueur d'onde,  $n$  l'indice de réfraction du milieu,  $\alpha$  le demi-angle du rayon lumineux qui pénètre dans l'objectif et  $\Delta x$  la distance séparant deux points.

En analysant l'équation 2.1, il aisé de constater que même en diminuant la longueur d'onde à

la limite du domaine du visible soit  $\lambda = 400 \text{ nm}$ , on ne peut résoudre que des objets dont la taille est supérieure ou égale à  $200 \text{ nm}$ . Par ailleurs, il a été montré que l'utilisation de rayons de plus faibles longueurs d'onde comme les rayons X conduit à des aberrations. L'idée qu'un jour il soit possible de voir des atomes semblait donc morte...

Mais c'était sans compter sur l'énorme révolution qui allait foudroyer le monde de la physique au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Une période faste, de foisonnement créatrice, d'audace et de tourments pendant laquelle une petite poignée de physiciens fondirent l'une des plus belles et des plus novatrices constructions intellectuelles : la mécanique quantique, la physique de l'infiniment petit, celle qui remis en cause certaines certitudes acquises depuis la mécanique newtonienne vieille de plus de deux siècles. Après les travaux de Planck (1958-1947) sur le corps noir qui émit l'hypothèse de la quantification de l'énergie, le physicien Albert Einstein (1979-1955) démontra en 1905 le caractère corpusculaire de la lumière en postulant l'existence des photons d'énergie  $E = h\nu$  ( $h$  est la constante de Planck) [Einstein, 1905]. Le concept de dualité onde-corpuscule de la lumière était né. Environ une vingtaine d'année après en 1923, le français Louis de Broglie (1892-1987) généralisa dans sa thèse de doctorat la relation d'Einstein à la matière [de Broglie, 1925]. A toute particule de matière est associée une onde :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.2)$$

Avec  $p$  correspondant à la quantité de mouvement. Cette onde doit, par ailleurs, satisfaire à la célèbre équation de Schrödinger [Schrödinger, 1926]. Si pour des objets macroscopiques, en raison de la masse tellement grande devant la constante de Planck, le caractère ondulatoire n'est pas observable, il l'est pour des objets microscopiques comme l'électron. D'ailleurs l'expérience réalisé en 1927 par le binôme Davisson et Germer [Davisson et al., 1928] qui consiste à faire diffracter un faisceau d'électrons sur un cristal de Nickel corrobore l'idée du comportement ondulatoire de l'électron. C'est ainsi que les scientifiques ont eu l'idée d'exploiter cet aspect de l'électron pour observer l'infiniment petit. En effet, un électron a une longueur d'onde bien plus courte (inférieur à  $1 \text{ nm}$ ) qu'un photon de lumière visible. Par conséquent, en vertu de la limite fondamentale de résolution (équation(2.1)) il est possible en utilisant un faisceau d'électrons d'abaisser très nettement le pouvoir de résolution. En 1933, Max Knoll (1897-1969) et Ernst Ruska (1906-1988) construisent le premier microscope électronique en transmission [Knoll, 1935]. Depuis, des progrès spectaculaires ont été portés sur la nature des sources d'électrons et la correction des défauts instrumentaux. Aujourd'hui les meilleurs microscopes électroniques en transmission permettent la production d'images avec une résolution pouvant atteindre  $0.78 \text{ pm}$  [Nellist et al., 2004]. Bien que le microscope électronique offre d'excellente résolution, cela reste une technique intrusive. La forte interaction électron/matière produit des dégâts d'irradiation.

La dualité onde-corpuscule appliquée à la matière induit une conséquence importante : pour posséder une fréquence et un vecteur d'onde, un objet doit avoir une certaine extension en espace et en temps. Un objet quantique ne peut donc ni être parfaitement localisé, ni avoir une énergie parfaitement définie. A l'échelle atomique, les objets sont soumis au principe d'incertitude d'Heisenberg ou encore appelé inégalité d'Heisenberg [Heisenberg, 1927]. Ce principe, énoncé en 1927 par Heisenberg (1901-1976) définit l'inégalité suivante :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.3)$$

Avec  $\hbar$  la constante de Planck réduite.

Cette inégalité liée à la non commutativité de l'opérateur position et de l'opérateur impulsion implique qu'il est impossible de connaître à la fois la position ( $x$ ) et la quantité de mouvement

(p) d'un objet de manière précise. Heisenberg a également étendu son principe à l'énergie (E) et au temps (t) :

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.4)$$

Ainsi sur une très courte durée, l'incertitude sur la mesure de l'énergie est très grande, c'est à dire que l'énergie peut fluctuer considérablement sur de très courtes périodes (figure 2.1). Dans ces conditions la loi sur la conservation de l'énergie qui est un des fondements de la mécanique classique peut être momentanément violée. Résultat stupéfiant mais qui prend tout son sens dès lors que l'on veut comprendre certains phénomènes quantiques comme l'effet tunnel.

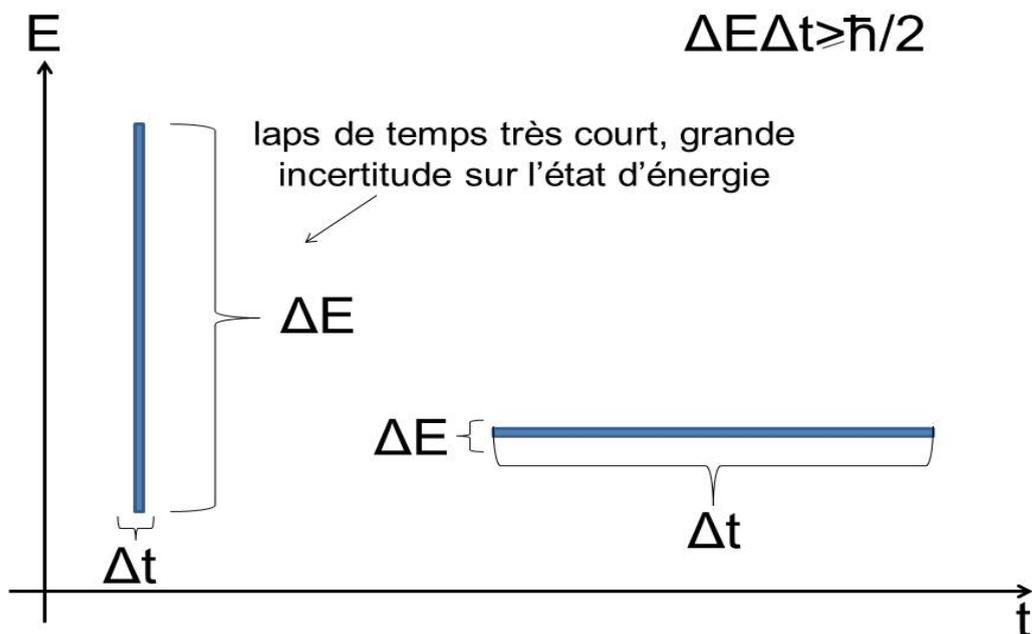


FIGURE 2.1 – Représentation schématique du principe d'incertitude d'Heisenberg.

Le premier à avoir introduit le concept d'effet tunnel est le physicien russe Gamow (1904-1968). Ce dernier en étudiant la radioactivité alpha tenta de comprendre comment il pouvait y avoir une émission spontanée d'une particule  $\alpha$  alors que celle-ci doit être confinée dans le noyau en raison de la grande énergie requise pour échapper au puits de potentiel nucléaire. Pour comprendre l'effet tunnel, prenons un exemple simple. Prenons le cas d'une bille devant franchir une bosse. En physique classique, si l'énergie imprimée à la bille est insuffisante, elle ne peut pas franchir la bosse et retombe vers son point de départ. Dans le vocabulaire scientifique, on dit que la bille a été réfléchi par une barrière de potentiel. En physique quantique, le résultat est tout autre. Aucun territoire dans le monde quantique n'est vraiment étanche. Nous avons montré, à propos du principe d'incertitude d'Heisenberg que l'on ne peut pas mesurer en même temps et avec une précision infinie l'énergie et le temps d'une particule subatomique comme un électron. Il existe donc une probabilité non nulle pour que sur un court instant un électron ait assez d'énergie pour passer "par-dessus" la barrière. En réalité, tout se passe comme si cette barrière était percée d'un tunnel au travers duquel la particule finit par passer. Cette probabilité dépend de façon cruciale de la hauteur et de la largeur de la barrière. L'onde traversant la barrière de potentiel s'atténue très rapidement en suivant une loi exponentielle

décroissante : il s'agit d'une onde évanescence. L'effet tunnel ouvre donc des perspectives intéressantes. En effet, les ondes évanescences contrairement aux ondes progressives utilisées par la microscopie optique ne sont pas soumises au critère de résolution de Rayleigh. Tout l'enjeu consiste donc à détecter ces ondes, c'est à dire le courant tunnel dans le champ proche de l'objet. A l'aide du Topographiner qui constitue l'ancêtre du microscope à effet tunnel, Russel Young a réussi le premier à mesurer expérimentalement ce courant. Suite à cela, le premier microscope utilisant l'effet tunnel (STM en anglais pour Scanning Tunneling Microscope) voit le jour en 1982 au sein des laboratoires de recherche de la société IBM en Suisse [Binnig et al., 1982]. Les deux inventeurs, le suisse Rohrer (1933-2013) et l'allemand Binnig seront d'ailleurs récompensés pour leur travail par le prix Nobel de physique en 1986. Travaillant sous ultra-vide et basse température, ils obtiennent la première image à résolution atomique d'une surface de silicium [Binnig et al., 1983].

Dans le reste du chapitre, nous allons présenter les notions théoriques essentielles à la compréhension du principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel. Puis nous aborderons le dispositif expérimental.

### 2.1.2/ UN MODÈLE SIMPLE DE L'EFFET TUNNEL : POTENTIEL RECTANGULAIRE UNIDIMENSIONNEL SANS TENSION DE POLARISATION APPLIQUÉE

L'équation de Schrödinger pour une particule de masse  $m$  soumise à un potentiel dépendant du temps  $V(x,t)$  est donnée dans le cas unidimensionnel (1D) par :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} + V(x,t) \right] \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (2.5)$$

Où  $\psi = \psi(x,t)$  représente la fonction d'onde associée à la particule et  $H$  l'opérateur hamiltonien associé à l'énergie totale de la particule.

Considérons le modèle suivant (figure 2.2) : soit un électron de masse  $m_e$  d'énergie  $E$  dans un potentiel composé de deux zones à potentiel nul et séparées par une barrière de hauteur  $V_0$  ( $E < V_0$ ) indépendant du temps et d'épaisseur  $a$  [Cohen-Tanoudji et al., 1973]. Nous sommes amenés à résoudre l'équation différentielle suivante :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \psi''(x) + [V - E]\psi(x) = 0 \quad (2.6)$$

sur les trois régions de l'espace. On aura alors :

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_1(x) & \text{si } x < 0 \text{ (Région 1)} \\ \psi_2(x) & \text{si } 0 < x < a \text{ (Région 2)} \\ \psi_3(x) & \text{si } x > a \text{ (Région 3)} \end{cases}$$

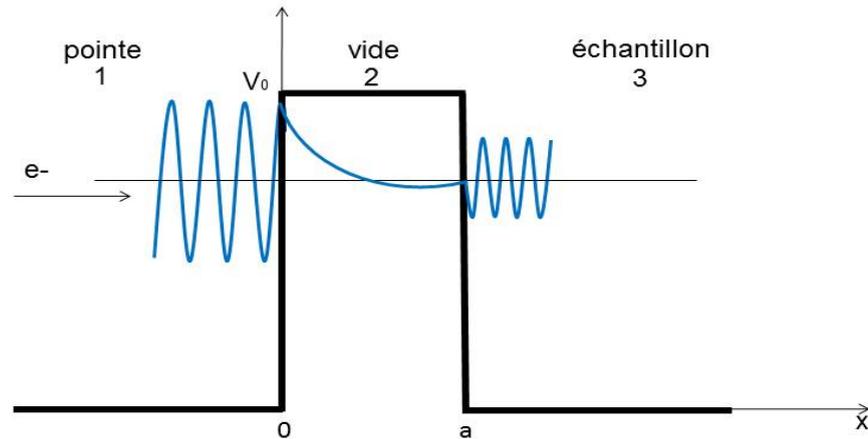


FIGURE 2.2 – Modélisation du courant tunnel par une barrière de potentiel rectangulaire où un électron d'énergie  $E$  se déplace de la gauche (pointe) vers la droite (échantillon) et passe à travers la barrière par effet tunnel.

Dans la région 1 et 3,  $V=0$ , l'équation <sup>(2.6)</sup> s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2m}\psi_{1,3}'' + E\psi_{1,3} = 0 \quad (2.7)$$

que l'on résout directement par

$$\psi_1(x) = A_1e^{ikx} + B_1e^{-ikx} \quad \psi_3(x) = A_3e^{ikx} + B_3e^{-ikx} \quad (2.8)$$

avec

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.9)$$

Dans la région 2,  $V(x)=V_0$ , l'équation <sup>(2.6)</sup> s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2m}\psi_2'' + (E - V_0)\psi_2 = 0 \quad (2.10)$$

que l'on résout directement sous la forme

$$\psi_2(x) = A_2e^{Kx} + B_2e^{-Kx} \quad (2.11)$$

avec

$$K = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (2.12)$$

Il existe donc deux types d'ondes :

- progressive dans les régions 1 et 3

- évanescence dans la région 2

Dans la région 1, l'électron se propage en direction de la barrière de potentiel (terme d'amplitude  $A_1$ ); une partie est réfléchi par la barrière et se propage dans la région 1 en s'éloignant de la barrière (terme d'amplitude  $B_1$ ); une partie est transmise sous la forme d'une onde évanescence à travers la barrière (solution région 2) et sort du potentiel en  $x = a$  pour se propager dans la région 3 vers les  $x$  croissants (terme d'amplitude  $A_3$ ). Le terme  $B_3$  est donc nul. La probabilité de passage d'un électron à travers la barrière tunnel est donné par le coefficient de transmission. Ce dernier correspond au rapport des carrés des modules des nombres complexes  $A_3$  et  $A_1$  :

$$T = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} \quad (2.13)$$

En outre, les conditions de continuité de  $\psi$  et  $\psi'$  en  $x = 0$  et  $x = a$  permettent de déterminer les coefficients  $A_1$  et  $A_3$ . Finalement on trouve que le facteur de transmission vaut :

$$T = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 sh^2 \left( \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)a}}{\hbar} \right)} \quad (2.14)$$

Contrairement à la mécanique Newtonnienne, une particule arrivant avec une énergie  $E < V_0$  sur la barrière a une probabilité non nulle de la traverser. Cet effet est appelé **l'effet tunnel**. La limite  $Ka \gg 1$  (exemple pour  $a = 1$  nm) correspond au cas où la largeur  $a$  de la barrière est grande devant la longueur caractéristique d'atténuation de l'onde évanescence  $1/K$ . Le développement limité du sinus hyperbolique au premier ordre permet de simplifier l'expression de la transmission.

Dans cette limite :

$$sh(Ka) \cong \frac{e^{(Ka)}}{2} \quad (2.15)$$

et le coefficient de transmission devient :

$$T \cong \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} exp \left( \frac{-2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \right) \quad (2.16)$$

Ce modèle simple de l'effet tunnel montre que le coefficient de transmission présente une dépendance exponentielle décroissante avec la distance pointe/surface. En outre, nous constatons que l'électron a d'autant plus de chance de passer que la barrière est de faible largeur. Dans la section suivante, nous étudierons un modèle un peu plus élaboré afin de mettre en exergue l'influence de la tension  $V$  sur le courant tunnel.

### 2.1.3/ MODÈLE DE SIMMONS : POTENTIEL TRAPÉZOÏDALE

On se place encore dans le cadre monodimensionnel. En 1963, Simmons [Simmons, 1963] a développé un modèle avec une barrière de potentiel qui se dissymétrise sous l'effet de la tension tunnel  $V_T$  appliquée. Ce modèle qui permet d'étudier l'influence de la tension  $V_T$  sur la valeur du courant tunnel induit un décalage des niveaux de Fermi entre la pointe ( $E_{Fpointe}$ ) et l'échantillon ( $E_{Féchantillon}$ ) (figure 2.3).

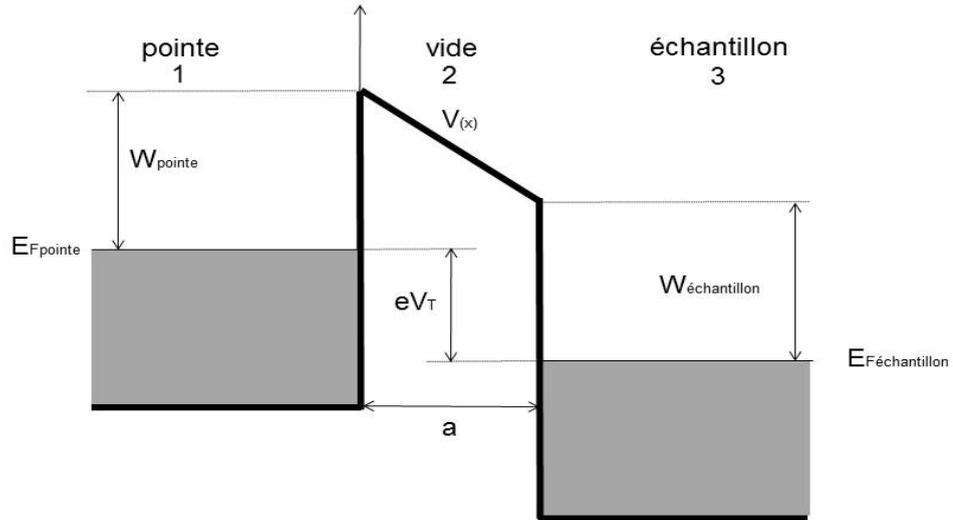


FIGURE 2.3 – Description de la jonction tunnel par une barrière de potentiel trapézoïdale. La tension de polarisation  $V_T$  induit un décalage des niveaux d'énergies de Fermi.  $W_{\text{échantillon}}$  et  $W_{\text{pointe}}$  désignent les travaux de sorties de l'échantillon et de la pointe.

Si le calcul analytique du coefficient de transmission est possible pour une barrière rectangulaire, ce dernier devient en revanche bien plus compliqué lorsque la barrière est trapézoïdale. Dans ce cas, il faut avoir recours à l'approximation BWK (Wentzel, Kramers, Brillouin) qui suppose que la fonction d'onde dans la barrière prend la forme :

$$\Psi(x) = \frac{C}{\sqrt{k'(x)}} \exp\left(\int k'(x) dx\right) \quad (2.17)$$

avec

$$k'(x) = \sqrt{\frac{2m(V(x) - E)}{\hbar^2}} \quad (2.18)$$

et le coefficient de transmission vaut :

$$D(x, E) = \exp\left(-2 \int k'(x) dx\right) \quad (2.19)$$

Pour calculer l'intégrale à l'intérieur de ce coefficient, Simmons [Simmons, 1963] utilise une barrière de hauteur moyenne  $\bar{W} = (W_{\text{pointe}} + W_{\text{échantillon}})/2$ . Dans ce cas le coefficient de transmission vaut :

$$D(x, E) = \exp\left(-\frac{2a\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\bar{W} - E}\right) \quad (2.20)$$

On obtient alors la densité de courant qui vaut :

$$J = \frac{e}{2\pi\hbar a^2} \left( \left( W_0 - \frac{1}{2}eV_T \right) \exp \left( -\frac{2a\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{W_0 - \frac{1}{2}eV} \right) - \left( W_0 + \frac{1}{2}eV_T \right) \exp \left( -\frac{2a\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{W_0 + \frac{1}{2}eV_T} \right) \right) \quad (2.21)$$

où  $W_0$  est la hauteur de barrière à tension nulle. Pour une faible tension, c'est à dire tel que  $eV_T \ll W_0$  la densité de courant tunnel devient :

$$J = \frac{V_T e^2 \sqrt{2m\bar{W}_0}}{h^2 a} \exp \left( -\frac{2a\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{W_0} \right) \quad (2.22)$$

Ce résultat nous montre deux choses. La première est que la densité de courant tunnel dépend exponentiellement de la distance pointe/échantillon. La deuxième est que ce courant tunnel est proportionnel à la tension de polarisation  $V_T$ . En jouant sur le signe de cette tension, il est possible de faire transiter les électrons de l'échantillon à la pointe ou inversement de la pointe à l'échantillon. Ce résultat est valable pour des surfaces métalliques mais pas pour des surfaces semi-conductrices comme le silicium. Sur semi-conducteur, en raison de la bande interdite, il est nécessaire de travailler avec des tensions plus élevées. Ainsi nous avons montré à l'aide de deux modèles unidimensionnels très simples les rôles joués par la tension et la distance pointe/surface sur le courant tunnel. Toutefois ces modèles restent inefficaces pour comprendre les images STM notamment les variations de distance pointe/surface lors du scann. Aussi il est nécessaire d'aborder des modèles plus complexes qui vont bien au delà du simple modèle unidimensionnel. Il s'agira d'évaluer le courant tunnel à travers une barrière de potentiel par la méthode du hamiltonien du transfert de Bardeen.

#### 2.1.4/ COURANT TUNNEL DANS UNE APPROCHE HAMILTONIENNE

Le modèle suivant est basé sur la théorie de Bardeen [Bardeen, 1961] formulée en 1961, soit plus de vingt ans avant l'invention du microscope à effet tunnel. A l'époque Bardeen cherchait à modéliser le courant tunnel d'une jonction métal/isolant/métal. L'estimation du courant tunnel se fonde sur un traitement perturbatif [Gottlieb et al., 2006] dépendant du temps de l'hamiltonien de transfert. Bardeen définit deux sous systèmes indépendants que l'on note (p) pour pointe et (s) pour surface. A chacune de ces électrodes sont associés des hamiltoniens  $\mathcal{H}_p$  et  $\mathcal{H}_s$  vérifiant :

$$\mathcal{H}_p = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_p \quad (2.23)$$

$$\mathcal{H}_s = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_s \quad (2.24)$$

tels que :

$$\mathcal{H}_s |\psi_s^m\rangle = E_s^m |\psi_s^m\rangle \quad (2.25)$$

$$\mathcal{H}_p |\psi_p^n\rangle = E_p^n |\psi_p^n\rangle \quad (2.26)$$

$|\psi_s^m\rangle$  et  $|\psi_p^n\rangle$  sont respectivement les états propres non perturbés de la surface et de la pointe associés aux valeurs propres  $E_s^m$  et  $E_p^n$ . Cette décomposition effectuée, il faut traiter la perturbation engendrée par la barrière tunnel en utilisant la théorie des perturbations dépendantes du

temps au premier ordre. Nous sommes amenés à résoudre l'équation de Schrödinger suivante :

$$\mathcal{H}\psi(t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_p + V_s \right] \psi(t) = i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} \quad (2.27)$$

A  $t = 0$ , on considère que l'électron de la surface est initialement dans un état propre  $|\psi_s^0\rangle$ . A  $t > 0$ , on rapproche la pointe de la surface. Par effet tunnel, l'électron quitte la surface pour rejoindre la pointe. Nous recherchons la probabilité que  $|\psi(t)\rangle$  soit un état propre de l'hamiltonien de la pointe. Nous sommes amenés à rechercher  $|\psi(t)\rangle$  sous la forme suivante :

$$|\psi(t)\rangle = \underbrace{a(t)e^{-\frac{iE_s^0 t}{\hbar}} |\psi_s^0\rangle}_{\substack{\text{à } t=0, \text{ l'électron est dans} \\ \text{un état propre } \psi_s^0 \text{ de la surface}}} + \underbrace{\sum_n b_n(t) |\psi_p^n\rangle}_{\substack{\text{par effet tunnel il existe} \\ \text{une probabilité de retrouver l'électron} \\ \text{dans l'état propre de la pointe}}} \quad (2.28)$$

avec  $a(0) = 1$  et  $b_n(0) = 0$  quel que soit  $n$ .

En injectant cette fonction d'onde dans l'équation (2.27) de Schrödinger dépendant du temps, on obtient au premier ordre :

$$b_n(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t |\langle \psi_p^n | \mathcal{H} - \mathcal{H}_p | \psi_s^0 \rangle|^2 e^{\frac{i(E_p^n - E_s^0)t}{\hbar}} dt \quad (2.29)$$

Sachant que  $|\langle \psi_p^n | \mathcal{H} - \mathcal{H}_p | \psi_s^0 \rangle|^2$  est indépendant du temps et en supposant que le sinus cardinal est suffisamment piqué (condition  $t \rightarrow \infty$ ) on trouve que :

$$|b_n(t)|^2 = \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle \psi_p^n | \mathcal{H} - \mathcal{H}_p | \psi_s^0 \rangle|^2 \delta(E_p^n - E_s^0) \quad (2.30)$$

La probabilité  $P_{s \rightarrow p}$  de trouver un électron parti d'un état initial  $|\psi_s^0\rangle$  de la surface et arrivé dans un état final  $|\psi_p^k\rangle$  quelconque de la pointe à l'instant  $t$  est donné par  $P_{s \rightarrow p} = \langle \psi_p^k | \psi \rangle$  soit :

$$P_{s \rightarrow p} = \left| a(t)e^{-\frac{iE_s^0 t}{\hbar}} \underbrace{\langle \psi_p^k | \psi_s^0 \rangle}_{=0} + \sum_n b_n(t) \underbrace{\langle \psi_p^k | \psi_p^n \rangle}_{\delta_{kn}} \right|^2 \quad (2.31)$$

Une approximation est réalisée sur cette dernière équation. Elle consiste à dire que les états de la surface et de la pointe sont orthogonaux (approximation d'Oppenheimer [Oppenheimer, 1928]), de sorte que  $\forall m$  et  $n$  :

$$\langle \psi_s^m | \psi_p^n \rangle = 0 \quad (2.32)$$

Nous avons donc :

$$P_{s \rightarrow p} = |b_k(t)|^2 = \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle \psi_p^k | \mathcal{H} - \mathcal{H}_p | \psi_s^0 \rangle|^2 \delta(E_p^k - E_s^0) \quad (2.33)$$

Le  $\delta$  de Dirac indique que l'énergie est conservée lors du processus tunnel et qu'un électron ne peut participer au courant tunnel que s'il existe des états à la même énergie de part et d'autre de la barrière. La forme de l'équation qui décrit la transition d'un électron dans un état propre de la surface vers un état propre de la pointe par l'intermédiaire d'un hamiltonien de transfert  $\mathcal{H}_T = \mathcal{H} - \mathcal{H}_p$  rappelle la règle d'or de Fermi. Cet hamiltonien de transfert a été introduit par Bardeen [Bardeen, 1961]. La difficulté réside dans le calcul des éléments de la

matrice  $M_{sp} = \langle \psi_p^k | \mathcal{H}_T | \psi_s^0 \rangle$ .

Par définition :

$$M_{sp} = \langle \psi_p^k | \mathcal{H}_T | \psi_s^0 \rangle = \iiint_V \psi_p^{k*}(\vec{r}) \mathcal{H}_T \psi_s^0(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.34)$$

Bardeen a reformulé l'expression précédente par :

$$M_{sp} = \langle \psi_p^k | \mathcal{H}_T | \psi_s^0 \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \iiint_V [\psi_p^{k*}(\vec{r}) \nabla^2 \psi_s^0(\vec{r}) - \psi_p^k \nabla^2 \psi_s^{0*}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.35)$$

A l'aide du **deuxième théorème de Green** :  $\iiint_V [f \nabla^2 g - g \nabla^2 f] d^3\vec{r} = \iint_S [f \vec{\nabla} g - g \vec{\nabla} f] d^2\vec{r}$  on trouve que :

$$M_{sp} = -\frac{\hbar^2}{2m} \iint_S [\psi_p^{k*}(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_s^0(\vec{r}) - \psi_s^0(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_p^k(\vec{r})^*] d^2\vec{r} \quad (2.36)$$

L'intégrale est calculée sur la surface S définissant l'aire de la jonction tunnel. Sous cette forme  $M_{sp}$  n'est autre que l'opérateur de courant.

Nous définissons la fréquence de transition  $\Theta_{s \rightarrow p}$  comme le nombre d'électrons ayant traversé la barrière tunnel entre les instants t et t+dt. Dans ce cas :

$$\Theta_{s \rightarrow p} = \sum \left( \frac{dP_{s \rightarrow p}}{dt} \right) \cdot \left( \begin{array}{c} \text{probabilité} \\ \text{de trouver} \\ \text{un} \\ \text{état occupé} \\ \text{de la surface} \end{array} \right) \cdot \left( \begin{array}{c} \text{probabilité} \\ \text{de trouver} \\ \text{un} \\ \text{état vide} \\ \text{de la pointe} \end{array} \right) \quad (2.37)$$

Pour avoir le courant tunnel circulant entre l'échantillon et la pointe, il suffit de multiplier cette fréquence de transition par e la charge de l'électron. On trouve donc que :

$$I_T = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m,n} |M_{s,p}| \delta(E_s^m - E_p^n) f(E_s^m) (1 - f(E_p^n + eV_T)) \quad (2.38)$$

Où  $f(E) = 1/(1 + \exp(\frac{E-\mu}{k_B T}))$  est la fonction de distribution de Fermi Dirac donnant la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron en fonction de la température du système et  $1 - f(E_p^n + eV_T)$  est la probabilité d'avoir un état final vide.  $\mu$  représente le potentiel chimique. On a, en outre, une double somme parce que l'on somme sur tous les états de la pointe et de la surface.  $V_T$  est la tension tunnel appliquée.

Dans la limite des faibles tensions (de l'ordre de 10 meV sur métal) et des faibles température, cette expression peut être simplifiée sous la forme :

$$I_T = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{m,n} |M_{s,p}| \delta(E_s^m - E_F) \delta(E_p^n - E_F) \quad (2.39)$$

avec  $E_F$  l'énergie de Fermi.

Considérons le cas limite où la pointe peut être substituée par un seul point (cas où l'apex de la pointe se finit par un seul atome) qui sonde la surface. Ce cas représente le maximum de résolution pour lequel la fonction d'onde de la pointe est arbitrairement localisée. Les éléments de matrice  $M_{sp}$  sont alors tout simplement proportionnels à l'amplitude de la fonction d'onde  $\psi_s^m$  de la surface à la position  $\vec{r}_0$  de la pointe. Le courant tunnel se réduit alors à :

$$I_T \propto \sum_m |\psi_s^m|^2 \delta(E_s^m - E_F) \quad (2.40)$$

On reconnaît dans cette expression du courant tunnel la densité locale des états de surface au niveau de l'énergie de Fermi. Cette approche qualitative a permis de montrer que l'image de

la surface donnée par la microscopie tunnel correspond à un contour d'isodensité d'états au niveau de Fermi.

Ainsi, 20 ans avant l'invention du microscope à effet tunnel, J. Bardeen a dans le cadre de ses expériences de mesures de gap supraconducteur le premier formulé l'expression du courant tunnel entre deux électrodes planes. Tersoff et Hamann ont ensuite repris l'approche de Bardeen mais en prenant compte l'atome finale de la pointe. Ils ont explicité les fonctions d'ondes de la pointe et de la surface offrant ainsi un modèle plus réaliste du courant tunnel.

### 2.1.5/ L'EFFET TUNNEL EN GÉOMÉTRIE STM : APPROXIMATION DE TERSOFF ET HAMANN

C'est en 1983 que les deux chercheurs Tersoff et Hamaan [Tersoff et al., 1983, Tersoff et al., 1985] ont proposé une expression du courant tunnel dans le cadre de la géométrie particulière du microscope à effet tunnel. Les auteurs ont modélisé l'apex de la pointe par une sphère de rayon de courbure  $R$ , de centre  $r_0$  (figure 2.4). Les fonctions d'ondes des états électroniques de la pointe sont de type  $s$  (symétrie sphérique). La surface est considérée comme une électrode plane située à une distance  $d$  de l'apex de la pointe.

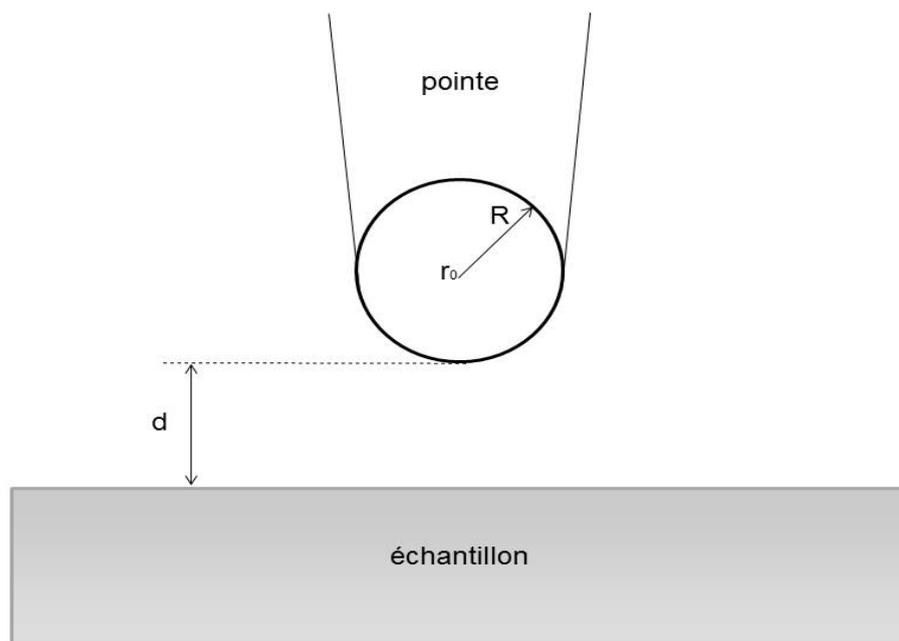


FIGURE 2.4 – Géométrie du système pointe/surface établie par Tersoff et Hamaan. La pointe à son apex est sphérique de rayon de courbure  $R$  et située à une distance tunnel  $d$  de la surface de l'échantillon.

Dans les deux directions du plan de la surface, les fonctions d'ondes  $\psi_s$  doivent correspondre à des ondes de Bloch associées à la périodicité de l'échantillon. On obtient alors :

$$\psi_s = \sum_{\vec{G}} \vec{a}_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}_{//} + \vec{G})\vec{r}} \quad (2.41)$$

Par contre, dans la direction normale au plan, la fonction d'onde satisfait à l'équation de Schrödinger dans le vide :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi_s = E_s \psi_s \quad (2.42)$$

On écrit alors  $\psi_s$  sous la forme :

$$\psi_s = F(z) e^{i(k_{//} \vec{r} + \vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (2.43)$$

En injectant cette expression dans l'équation de Schrödinger, on trouve que :

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} e^{-\sqrt{(K^2 + |k_{//} \vec{r} + \vec{G}|^2)z}} \cdot e^{i(k_{//} \vec{r} + \vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (2.44)$$

où :  $\Omega_s$  est le volume de l'échantillon,  $k_{//}$  est le vecteur d'onde de Bloch de la surface,  $\vec{G}$  un vecteur du réseau réciproque de la surface et  $K$  défini en (2.12) avec  $V_0 = V$  et  $E = E_F$ . Les fonctions d'ondes de la pointe quant à elles doivent satisfaire l'équation de Schrödinger. En résolvant cette équation en coordonnées sphériques on obtient une fonction d'onde sous la forme :

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{\Omega_p}} K R e^{KR} \frac{1}{K |\vec{r} - \vec{r}_0|} e^{-K |\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (2.45)$$

avec  $\Omega_p$  le volume de la pointe,  $R$  le rayon de courbure de la pointe,  $\vec{r}_0$  le centre de courbure de l'apex de la pointe. Maintenant que l'on connaît explicitement les formes des fonctions d'ondes de la pointe et de l'échantillon, il est possible de calculer les éléments  $M_{sp}$  de la matrice tunnel. On trouve que :

$$M_{sp} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\Omega_p}} K R e^{KR} \frac{4\pi}{K} \psi_s(\vec{r}_0) \quad (2.46)$$

En injectant l'expression précédente dans l'équation du courant tunnel (2.39), on obtient :

$$I_T = \frac{32\pi^3}{\hbar} e^2 V \frac{\phi^2}{K^4} R^2 e^{2KR} D_p(E_F) \rho_s(\vec{r}_0, E_F) \quad (2.47)$$

avec  $D_p$  la densité d'états par unité de volume de la pointe et  $\phi$  le travail d'extraction de l'échantillon supposé égal au travail d'extraction de la pointe. On définit la densité locale d'états (LDOS) par :

$$\rho_s(\vec{r}_0, E_F) = \sum_m |\psi_s^m(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_s^m - E_F) \quad (2.48)$$

Cette formule du courant tunnel illustre le fait que le STM sonde la LDOS de l'échantillon au niveau de Fermi à la position  $r_0$  de la pointe  $\rho(\vec{r}_0, E_F)$ . Si l'on déplace la pointe parallèlement à la surface à courant constant, on mesure les variations spatiales de la densité d'états électroniques (non modifiée par la présence de la pointe) plutôt que les variations de la topographie. L'interprétation des images données par le STM se révèle non triviale. Le microscopiste doit prendre en compte de ce que l'on appelle "les effets spectroscopiques" (figure 2.5). Un atome de la surface peut apparaître sur les images plus haut (ou plus bas) en raison d'une densité électronique plus importante (ou moins importante). Ce courant est également proportionnel à la tension de polarisation  $V$  et à la densité d'état de la pointe au niveau de Fermi  $D_p(E_F)$  laquelle est indépendante de la position de cette dernière au-dessus de la surface.

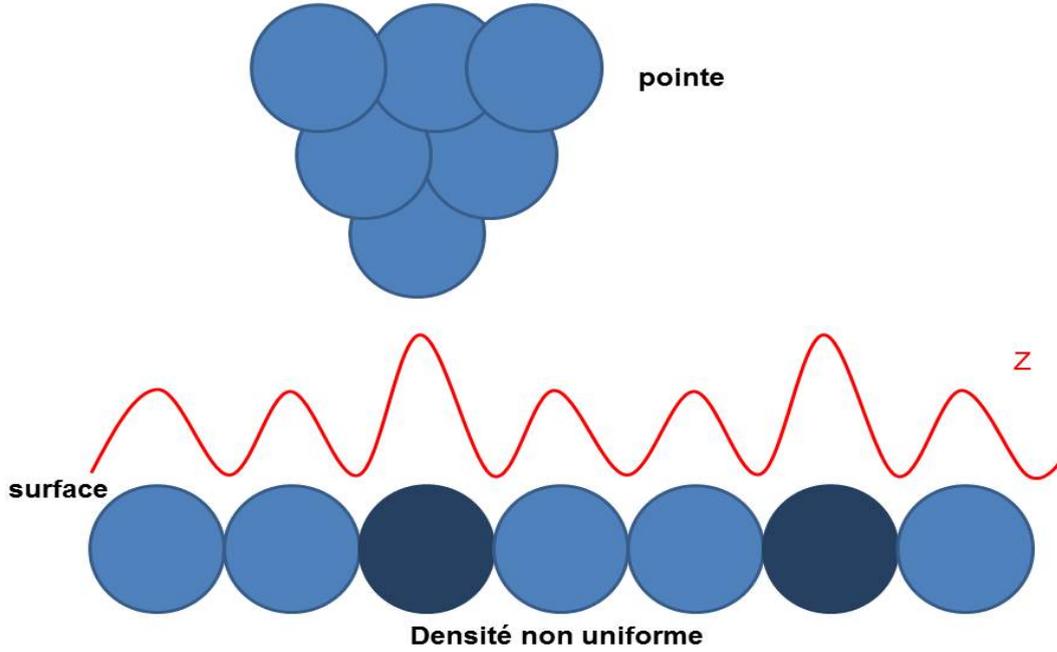


FIGURE 2.5 – Trajet de la pointe sur une surface avec une densité d'état électronique non uniforme. Deux atomes (ici en bleu foncé) possèdent une densité d'état plus importante que les autres. Sur l'image ces deux atomes apparaîtront plus brillants.

Il est également intéressant de noter que  $D_p(E_F) = \frac{1}{\Omega_p} \sum_n |\psi_p^n(r_0)|^2 \delta(E_p^n - E_F)$  est proportionnel à  $\frac{e^{-2Kr}}{r^2}$  avec  $r = \sqrt{x^2 + z^2}$  comme l'illustre la (figure 2.6). En considérant que  $z$  est grand devant  $x$ , il est possible d'approximer  $r$  par :

$$r \approx z + \frac{x^2}{2z} \quad (2.49)$$

Ainsi  $|\psi_p|^2$  peut être approximé par :

$$|\psi_p|^2 \approx \frac{e^{-2Kz}}{z^2} e^{-\frac{Kx^2}{z}} \quad (2.50)$$

Pour une position donnée, le courant tunnel décroît selon  $x$  en suivant une loi gaussienne. En recherchant la largeur à mi-hauteur, avec  $z = R + d$ , Tersoff et Hamman ont montré [Tersoff et al., 1983] dans le cadre de leur modèle que la résolution latérale pouvait être approximée par :

$$\Delta x \approx \sqrt{\frac{2(R+d)}{K}} \quad (2.51)$$

Dans cette expression, la résolution latérale est donnée par les quantités géométriques  $R$  et  $d$ . Pour obtenir une belle résolution, il faut soit approcher de la surface (diminuer  $d$ ) soit avoir une pointe extrêmement effilée avec un très petit rayon de courbure ( $R$ ). A titre d'information, pour une distance pointe/surface de  $5 \text{ \AA}$  [Limot et al., 2005, Néel et al., 2007a, Néel et al., 2007b] et pour un rayon de courbure également de  $5 \text{ \AA}$  (pointe se terminant par quelques atomes)  $\Delta x$  vaut environ  $4,4 \text{ \AA}$ . Ce qui constitue la limite d'une résolution atomique latérale. Toutefois,

il est possible d'obtenir une meilleure résolution que celle prévue par Tersoff et Hamman. En effet, la nature des fonctions d'ondes associées aux états de surface influe sur la résolution. Des lobes de type "s" qui sont isotropes donneront une résolution moins bonne que les lobes anisotropes "p" ou "d" qui pointent plus finement dans l'espace. De même si la pointe possède une orbitale de type "d" ou "p" et non plus une orbitale "s" au niveau de Fermi, la résolution latérale sera fortement augmentée [Sacks, 2000]. Une subtile modification de l'apex peut induire un changement de l'orbitale impliquée dans le courant tunnel. Concernant la résolution en z, on note que  $\rho(\vec{r}_0, E_F) = \sum_m |\psi_s^m(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_s^m - E_F)$  est proportionnelle à  $e^{-2K(R+d)}$ . Le courant tunnel décroît exponentiellement en fonction de la distance pointe/surface. Typiquement, pour une pointe en tungstène la constante K vaut  $1\text{Å}^{-1}$  pour un travail de sortie  $\phi = V_0 - E = 4,5\text{ eV}$ . Ainsi pour une augmentation de  $1\text{ Å}$  de la distance surface/pointe le courant est diminué d'un facteur 10. On comprend donc que la mesure de la modification du courant tunnel constitue un outil de choix pour connaître très précisément la variation de la distance pointe/surface. Cette sensibilité extrême du courant avec la distance pointe/surface constitue l'atout essentiel du STM et offre la résolution nécessaire pour l'étude des surfaces.

Jusqu'à présent, les modèles proposés ont toujours considéré la tension V de polarisation comme faible (de l'ordre de quelques mV) et des pointes de type "s". Ainsi si la théorie de Tersoff et Hamman s'applique bien aux métaux, elle devient irréaliste pour l'étude des semi-conducteurs. En effet, pour ces derniers, en raison de la bande interdite, une tension plus forte est nécessaire (de l'ordre du Volt) pour observer l'effet tunnel. Dans ce cas, le potentiel dans la barrière ne peut plus être considéré comme constant. Le formalisme de Bardeen doit être abandonné. Une forme qualitative du courant a été proposée par Lang, Selloni et al [Tossatti et al., 1985, Lang, 1986] qui tient compte de la forme trapézoïdale du potentiel dans la barrière et calcule les fonctions d'ondes à partir du formalisme BWK.

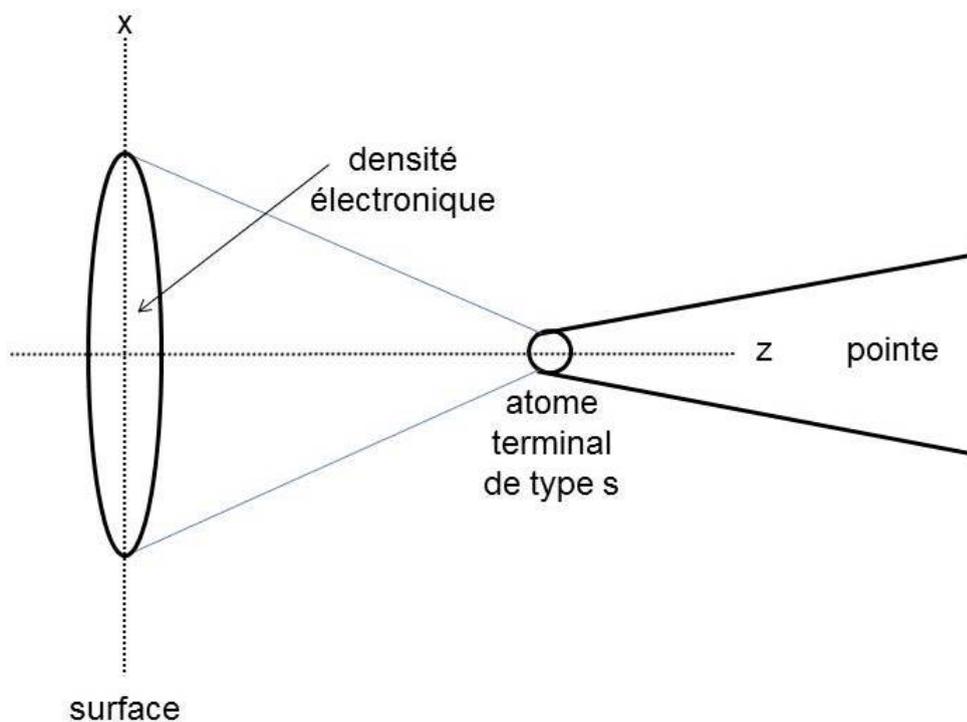


FIGURE 2.6 – Résolution latérale par un atome terminal "s".

## 2.1.6/ EXTENSION DE LA THÉORIE DE TERSOFF ET HAMMAN

Lorsque la tension de polarisation est plus importante, la barrière tunnel se modifie, et la densité d'états évaluée à la position de la pointe en est affectée. En réalité, seuls les électrons ayant une énergie comprise entre  $E_F$  et  $E_F \pm eV$  contribuent au courant tunnel. Ainsi le courant tunnel s'écrit de la manière suivante :

$$I_T \approx \frac{e^2 V}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eV} T(E, eV, r_0) \rho_s(r_0, E) \rho_p(r_0, E - eV) dE \quad (2.52)$$

où  $\rho_s(r_0, E)$  et  $\rho_p(r_0, E - eV)$  sont respectivement les densités d'états de la pointe et de la surface évaluées en  $r_0$ .  $T(E, eV, r_0)$  est le coefficient de transmission et vaut :

$$T(E, eV, r_0) = \exp\left(\frac{-2z\sqrt{m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_s + \Phi_p}{2} + \frac{eV}{2} - E}\right) \quad (2.53)$$

$\Phi_s$  et  $\Phi_p$  sont les travaux de sortie de la surface et de la pointe. On considère généralement que le travail de sortie de la surface est proche du travail de sortie de la pointe. Leur demi-somme est environ égale à  $\Phi$ . Cette expression du courant montre que si la tension de polarisation  $V$  est nulle, les niveaux de Fermi de la pointe et de la surface sont alignés de sorte qu'aucun courant ne peut s'établir. Lorsque la tension de polarisation de la surface est négative, les électrons tunnelent de l'échantillon vers la pointe. On sonde ce que l'on appelle les états pleins de l'échantillon. Inversement, pour une tension positive, les électrons tunnelent de la pointe vers la surface. On dit que l'on sonde les états vides. En outre, en examinant le coefficient de transmission on remarque que les électrons de hautes énergies ont une probabilité de "tunneller" plus élevée que ceux de basse énergie. Par conséquent ce sont les électrons situés au niveau de Fermi qui contribuent au courant tunnel. Les diagrammes de bandes sondés en fonction de la polarisation sont illustrés par la figure 2.7

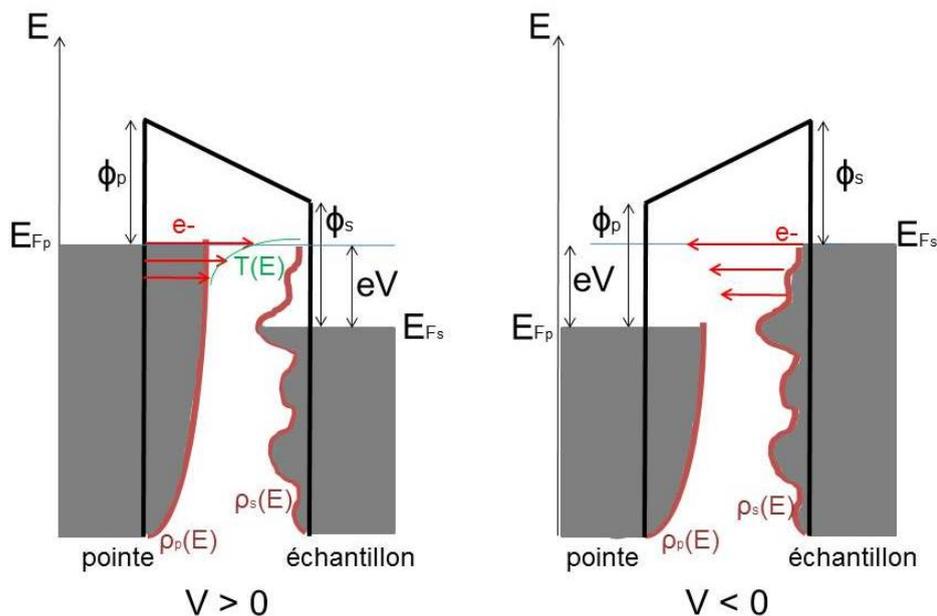


FIGURE 2.7 – Représentation schématique du processus tunnel en fonction de la tension de polarisation. La longueur des flèches rouges traduit la décroissance du coefficient de transmission.

Dans notre cas, la pointe est métallique. Sa densité d'états ne varie que très peu en fonction de la tension de polarisation. Une écriture simplifiée du courant tunnel est donc :

$$I_T \approx \rho_p \int_{E_F}^{E_F+eV} T(E, eV, r_0) \rho_s(r_0, E) dE \quad (2.54)$$

### 2.1.7/ LA SPECTROSCOPIE TUNNEL

Outre, la possibilité d'obtenir des images de la topographie d'une surface, un autre aspect intéressant du microscope à effet tunnel est sa capacité à fournir des informations sur la structure électronique de l'échantillon. Pour ce faire, on immobilise la pointe au-dessus de la surface, la boucle de contre-réaction est ouverte et on mesure le courant  $I$  en fonction de  $V$ . On réalise ce que l'on appelle une spectroscopie locale. Il s'agit de sonder la distribution de la densité d'états de la surface à différentes énergies. En dérivant l'expression du courant tunnel  $I_T$  donnée par l'équation (2.54) par rapport à la tension  $V$  appliquée on trouve :

$$\frac{dI_T}{dV} \approx e\rho_p\rho_s(r_0, E_F + eV)T(E_F + eV, eV) + e\rho_p \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(r_0, E) \frac{dT(E, eV)}{dV} dE \quad (2.55)$$

Dans cette expression, la dérivée du courant tunnel est la somme de deux contributions. D'une part le produit de la densité d'états de l'échantillon et de la probabilité de transmission tunnel à  $E = E_F + eV$ , d'autre part, un terme représentant l'évolution de la probabilité de transmission en fonction de la tension de polarisation. Pour les métaux, on travaille à faible tension (de l'ordre de quelques centaines de meV). Il est donc possible d'ignorer le second terme dans l'expression du courant tunnel. Pour les semi-conducteurs, en raison de la bande interdite, il est nécessaire de travailler avec une tension plus élevée (typiquement de 1 à 3V). Dans ce cas, la probabilité de transmission  $T(E, eV)$  qui devient importante lorsque  $V$  est grand ne peut plus être ignorée et doit être prise en compte. Afin de s'affranchir de la dépendance exponentielle de  $T(E, eV, z)$ , Feenstra et al [Feenstra, 1994, Feenstra et al., 1986] proposent d'utiliser la conductance différentielle normalisée  $\frac{dI_T}{dV} / \frac{I_T}{V} = \frac{dn}{dn} \frac{I_T}{V}$ . Ce qui donne :

$$\frac{\frac{dI_T}{dV}}{\frac{I_T}{V}} \approx \frac{e\rho_p\rho_s(r_0, E_F + eV)T(E_F + eV, eV) + e\rho_p \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(r_0, E) \frac{dT(E, eV)}{dV} dE}{\rho_p \int_{E_F}^{E_F+eV} T(E, eV) \rho_s(r_0, E) dE} \quad (2.56)$$

En factorisant par  $e\rho_p T(E_F + eV, eV)$ , l'expression devient :

$$\frac{\frac{dI_T}{dV}}{\frac{I_T}{V}} \approx \frac{\rho_s(r_0, E_F + eV) + \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(r_0, E) \frac{\frac{dT(E, eV)}{dV}}{T(E_F + eV, eV)} dE}{\frac{1}{eV} \int_{E_F}^{E_F+eV} \frac{T(E, eV)}{T(E_F + eV, eV)} \rho_s(r_0, E) dE} \quad (2.57)$$

En posant :

$$A(V) = \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(r_0, E) \frac{\frac{dT(E, eV)}{dV}}{T(E_F + eV, eV)} dE \quad (2.58)$$

et

$$B(V) = \frac{1}{eV} \int_{E_F}^{E_F+eV} \frac{T(E, eV)}{T(E_F + eV, eV)} \rho_s(r_0, E) dE \quad (2.59)$$

la conductance différentielle normalisée peut se simplifier par :

$$\frac{\frac{dI_T}{dV}}{\frac{I_T}{V}} \approx \frac{\rho_s(r_0, E_F + eV) + A(V)}{B(V)} \quad (2.60)$$

$A(V)$  et  $B(V)$  varient peu avec la tension de polarisation. Par conséquent, la conductance différentielle normalisée est proportionnelle au nombre d'états accessibles sur l'échantillon en un point donné de la surface entre les énergies  $E_F$  et  $E_F + eV$ . Ainsi :

$$\frac{\frac{dI_T}{dV}}{\frac{I_T}{V}} \approx \rho_s(r_0, E_F + eV) \quad (2.61)$$

Il est très difficile d'obtenir des courbes spectroscopiques reproductibles et comparables. En effet, pour pouvoir comparer deux courbes spectroscopiques, il faut que les pointes soient identiques. Or, même si on utilise physiquement la même pointe, celle-ci se modifie au cours du temps. Malgré tout, cette technique garde un franc succès sur les surfaces métalliques et sur les surfaces possédant un faible gap. En revanche, sur semi-conducteur à large gap, la spectroscopie tunnel est bien plus compliquée. La présence d'une bande interdite à large gap induit de nombreux artefacts en particulier au niveau de la transition des bords de bande. Ceci requiert donc un traitement particulier si l'on veut accéder à la densité locale d'états. Feenstra et al [Feenstra et al., 1989] ont proposé une solution. Elle consiste à rapprocher la pointe de la surface lors de l'acquisition du spectre  $I(V)$ . Le courant variant de façon exponentielle avec la distance, la sensibilité de la mesure augmente. D'après <sup>(2.53)</sup>, le coefficient de transmission  $T$  est maximum pour :

$$T(V) = \exp\left(\frac{-2z\sqrt{m}}{\hbar} \sqrt{\Phi - \frac{|eV|}{2}}\right) \quad (2.62)$$

$T$  dépend de la polarisation de la jonction. Comme cette polarisation évolue pendant la mesure, on compense la variation de  $T$  avec celle associée à la variation en  $z$ , de sorte que le coefficient de transmission reste constant lors de la mesure  $I(V)$ . Il s'agit donc de trouver une variation de la distance pointe/surface qui garde le courant constant lors de la mesure. Ceci est réalisé pour une distance  $z(V)$  tel que :

$$z(V) \cdot \sqrt{1 - \frac{|eV|}{2\Phi}} = z_0 \quad (2.63)$$

où  $z_0$  est une constante égale à la distance pointe/surface pour une polarisation nulle. Pour des polarisations inférieures à  $\Phi$ , la distance  $z(V)$  devient :

$$z(V) = z_0 \left(1 + \frac{|eV|}{4\Phi}\right) \quad (2.64)$$

$z(V)$  varie donc linéairement avec la tension. Avec  $z_0 = 10 \text{ \AA}$  et  $\Phi = 4,5 \text{ eV}$  la pente est de  $0,56 \text{ \AA/V}$ .

## 2.1.8/ FONCTIONNEMENT EXPÉRIMENTAL DU MICROSCOPE À EFFET TUNNEL

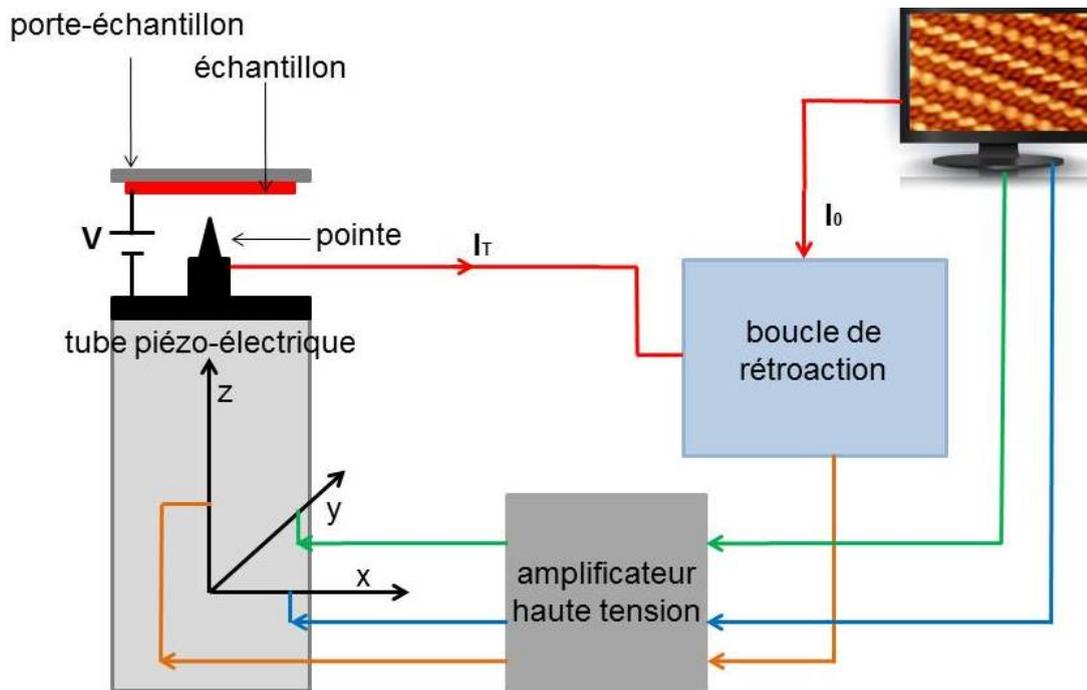


FIGURE 2.8 – Représentation schématique du fonctionnement du microscope à effet tunnel. Le tube piézo-électrique commande le déplacement de la pointe dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Une tension  $V$  est appliquée entre la pointe et l'échantillon. Le courant  $I_T$  est comparé à un courant de consigne  $I_0$ . La boucle de contre-réaction transforme ce signal en tension, qui est ensuite amplifié puis appliqué sur le piézo-électrique ajustant la distance pointe/surface.

Le schéma fonctionnel du microscope à effet tunnel est donné par la figure 2.8. Une pointe conductrice (du tungstène dans notre cas) est soudée sur un porte pointe. Le porte pointe vient se loger magnétiquement sur un tube piézo-électrique. Les cristaux piézo-électriques qui se contractent ou se dilatent de quelques millièmes de nanomètres sous l'effet d'une tension électrique assurent le déplacement de la pointe dans les trois directions de l'espace  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Les déplacements en  $x$  et  $y$  contrôlés par l'ordinateur permettent le balayage de la pointe au-dessus de la surface tandis que les mouvements selon l'axe  $z$  sont associés en première approximation à la topographie de l'échantillon. On impose une tension de polarisation  $V$  (de l'ordre du Volt) entre la pointe et l'échantillon et on choisit un courant  $I_0$  (de l'ordre du picoampère). On approche la pointe à une distance  $d$  très proche de la surface (de l'ordre du nm). L'approche s'arrête lorsque la distance  $d$  vérifie l'équation <sup>(2.47)</sup>. On commence à balayer la surface en  $x$  et  $y$ . Le courant tunnel  $I_T$  est mesuré en permanence et comparé à la référence  $I_0$  (mode de fonctionnement courant constant). Si le courant tunnel  $I$  mesuré est différent du courant consigne  $I_0$ , la boucle de contre-réaction envoie un signal à l'amplificateur de haute tension. Ce signal converti en tension et amplifié est appliqué sur le piézo-électrique qui ajuste son extension afin que le courant tunnel soit toujours égal au courant de consigne. Le réajustement systématique de la pointe reflète la densité de la surface. En enregistrant les mouvements verticaux de la pointe  $z$  en fonction de  $x$  et  $y$ , l'ordinateur génère l'image STM de la surface sur l'écran. Le relief en  $z$  est obtenu par un dégradé de couleur : le plus sombre associé à un minimum de topographie, le plus clair associé au maximum de topographie.

Le microscope à effet tunnel peut également être utilisé dans le mode dit "hauteur constante" comme représenté à la figure 2.9. La boucle de contre-réaction est mise hors-service. Par conséquent, le courant ne peut plus être maintenu constant. La pointe maintenue dans un plan horizontal balaye la surface. Le courant tunnel varie en fonction de la topographie de la surface. Les valeurs de ce courant tunnel sont enregistrées en chaque point et constituent l'image STM. L'absence de contre-réaction permet d'utiliser des vitesses de balayage plus élevées. Cependant, ce mode n'est que rarement utilisé. Il faut que la surface présente une faible rugosité sinon la pointe risque fort d'être endommagée en entrant en collision avec la surface. C'est pourquoi dans mon travail de thèse, je n'ai jamais utilisé ce mode préférant le mode dit "courant constant".

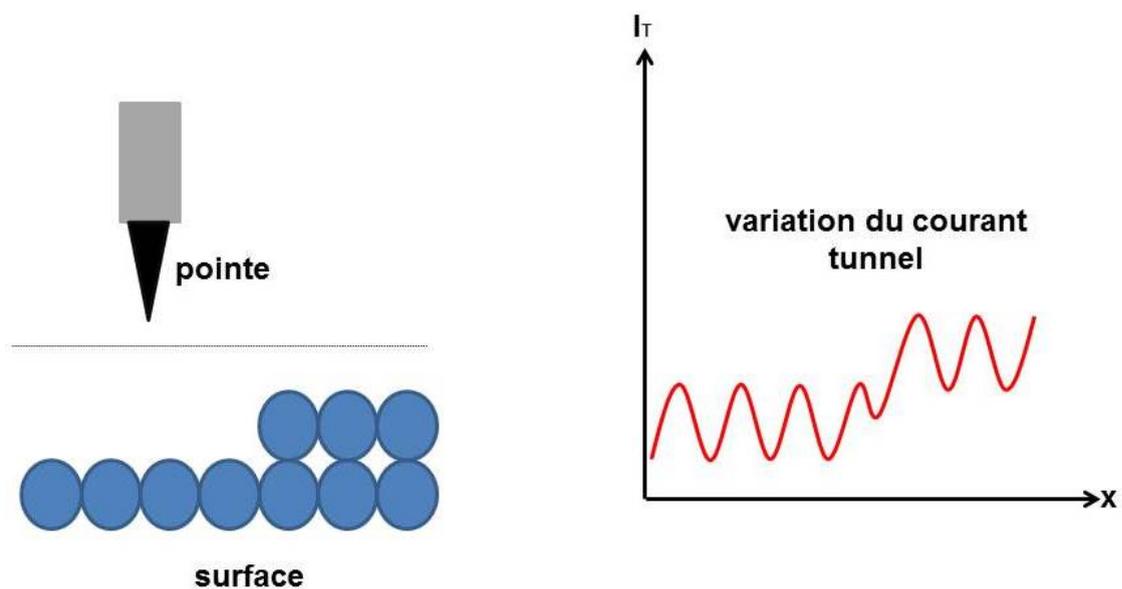


FIGURE 2.9 – Le mode hauteur constante. La pointe n'est pas régulée lors du balayage par la boucle de contre-réaction et se déplace à une hauteur fixe de la surface.

## 2.2/ L'ENVIRONNEMENT EXPÉRIMENTAL

Dans cette partie, je vais présenter l'ensemble du dispositif expérimental avec lequel j'ai travaillé au cours de ma thèse.

## 2.2.1/ PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

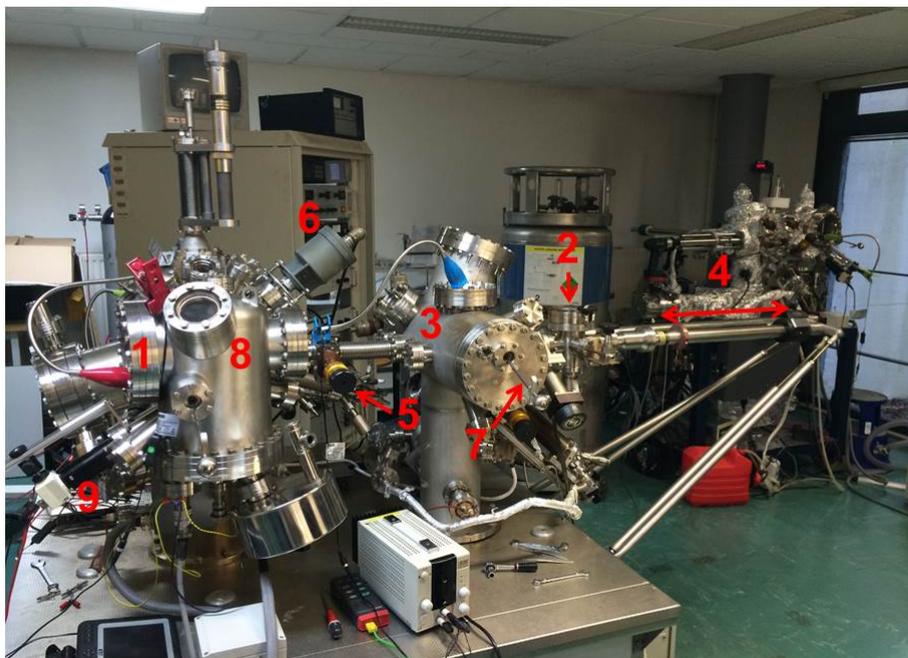


FIGURE 2.10 – Bâti expérimental du microscope VT-UHV-STM

Le microscope utilisé est un VT-UHV-STM (pour Variable Temperature UltraHigh Vacuum Scanning Tunneling Microscope) fabriqué par l'entreprise Omicron. Il est situé dans une pièce exclusivement réservée aux manipulations. La pièce est climatisée afin de maintenir une température constante au cours de l'année. Le microscope fonctionne à température variable. Il offre la possibilité d'imager à de très basses températures (100 K) en utilisant de l'azote liquide. Cette option améliore très nettement les conditions d'imagerie en diminuant l'énergie d'agitation thermique passant de  $k_B T = 25$  meV à température ambiante à 8.6 meV à une température de 100 K. Dans notre cas, seul l'échantillon isolé thermiquement du reste du dispositif est refroidi. Sa température est contrôlée par un thermocouple. L'abaissement de la température s'effectue par conduction thermique. C'est une série de fils en cuivre plongeant dans un cryostat contenant de l'azote et situé à l'extérieur de la chambre qui assure la conduction thermique. L'azote liquide est transféré dans le cryostat (contenance 2.5L) à partir d'une bonbonne de 200 litres auto-pressurisée. Le cryostat est ensuite pompé à l'aide d'une pompe sèche ce qui a pour effet de diminuer la pression créant ainsi un glaçon. L'opération doit être renouvelée tous les jours. L'utilisation de l'azote conduit à des contraintes importantes. Outre le coût, le remplissage, le pompage et la stabilisation thermique du système sont extrêmement chronophages. En effet, la différence de température entre l'échantillon refroidi et la pointe génère une forte dérive thermique qui perturbe l'imagerie. Il faut une bonne heure pour que cette dérive thermique s'estompe. La figure 2.10 donne une vue d'ensemble du dispositif expérimental. Comme on peut le voir le bâti est doté de plusieurs brides [1] en acier inoxydable. Les échantillons et les pointes sont introduits sous ultra-vide via un sas d'introduction rapide [2] dans l'enceinte de préparation [3]. Ce sas est pompé à l'aide d'une pompe turbomoléculaire pendant environ une heure abaissant la pression jusqu'à la rendre proche de l'ultra-vide (environ  $10^{-9}$  mbar). Les échantillons et les pointes sont transférés à l'aide d'une canne de

transfert [4] dans la chambre de préparation séparée du sas par une vanne [5]. Cette chambre de préparation permet de nettoyer les pointes, de préparer les échantillons ainsi que de déposer les molécules. A l'aide du wooble-stick, l'échantillon est placé sur le bras relié à un générateur haute tension. En faisant circuler un courant, l'échantillon peut être chauffé par effet Joule (figure 2.11 ci-dessous). Un échantillon de silicium dopé au bore peut ainsi être chauffé à 1473 K.



FIGURE 2.11 – Photo d'un échantillon de silicium placé sur un bras et chauffé par effet Joule à 1473 K.

La température est contrôlée par un pyromètre [6] placé dans la normale au plan de l'échantillon. La chambre dispose également d'une lame en tantale qui permet de chauffer et nettoyer les pointes par contact ohmique. Enfin c'est dans cette chambre que s'effectue via le sublimateur de molécules l'ensemble des dépôts. La manipulation des pointes et des échantillons dans le bâti ultra-vide s'effectuent au moyen de canne de transfert et de wooble-stick [7]. Après le nettoyage et la préparation des différents objets, ces derniers sont introduits via la canne de transfert dans la chambre d'analyse [8] qui contient le STM. La photographie présentée figure 2.12 montre la tête du STM. Le porte échantillon est placé tête en bas et maintenu entre deux glissières [1]. Le porte pointe [2] dont la base est magnétique vient lui se loger dans son réceptacle [3] sur le tube piézoélectrique [4]. L'échantillon est refroidi via les fils de cuivre [5] qui plongent dans le cryostat. A l'aide d'une caméra et d'un écran [9], l'expérimentateur effectue avec une télécommande une approche dite grossière de la pointe par rapport à l'échantillon. Ensuite le logiciel nommé Matrix fourni avec le STM par l'entreprise Omicron prend le relais. Matrix permet de faire une approche pas à pas de la pointe (de l'ordre de la centaine de nanomètre) ce qui évite d'abîmer l'apex de la pointe. Ce logiciel permet également de choisir la tension de polarisation, celle-ci variant de 10 V à - 10 V, la valeur du courant tunnel, la taille de la zone à balayer, la valeur de la boucle de rétroaction et le mode de balayage (courant constant ou distance constante). En raison des faibles courants mis en jeu (de l'ordre du picoampère), le

STM est doté d'un pré-amplificateur faible courant connecté à un ensemble électronique dédié à l'acquisition et l'exploitation des données du STM.

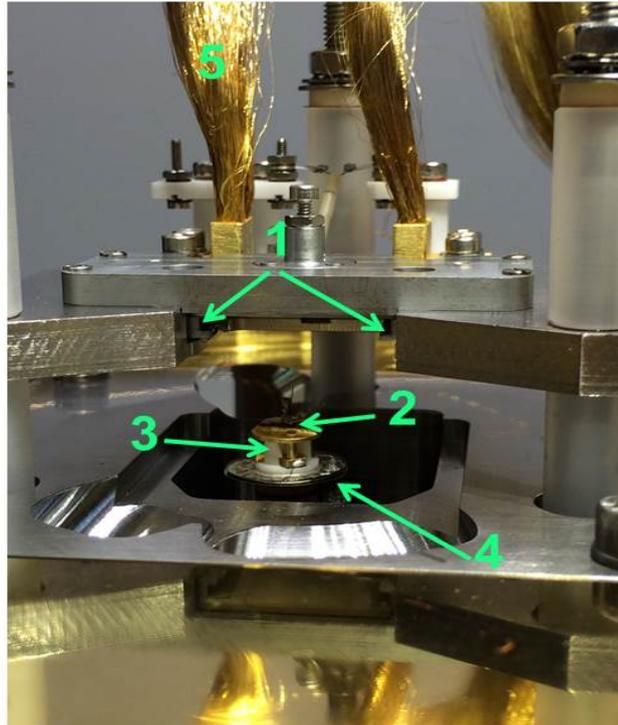


FIGURE 2.12 – Photo de la tête du STM. Le porte échantillon est maintenu entre les glissières. Le tube piézo-électrique sur lequel est placée la pointe assure son déplacement.

Comme on l'a montré en début de chapitre le courant tunnel dépend exponentiellement de la distance pointe/substrat. Ainsi une variation de  $1\text{\AA}$  provoque une variation du courant tunnel d'un ordre de grandeur. Par conséquent les vibrations externes (vibrations structurelles du bâtiment) nuisent considérablement à la qualité de l'imagerie. Il a été montré que le bâtiment dans lequel se trouve le STM vibre à une fréquence de résonance de 17 Hz. Pour pallier ce problème, le microscope est découplé du bâtiment. Deux systèmes d'amortissements internes permettent d'isoler le STM vis à vis des bruits mécaniques. Le premier consiste à fixer la tête du STM sur lequel se trouve l'échantillon et la pointe à quatre ressorts verticaux  $[B_1 - B_4]$  (figure 2.13). Le second utilise les courants de Foucault. La tête du STM est solidaire d'une plateforme circulaire  $[A]$ . Cette plateforme est entourée à sa circonférence d'ailettes de cuivres  $[1]$ . Ces ailettes viennent se loger (sans contact) dans une couronne d'aimants permanents  $[2]$ . Lorsque la tête du STM est en mouvement, un courant est induit dans les plaques de cuivres par le champ magnétique des aimants. La force qui en résulte s'oppose au mouvement des ailettes et freine ainsi le mouvement de la tête du STM. Ces deux systèmes fonctionnent dans un régime d'oscillation critique et confèrent à l'ensemble une très grande stabilité.

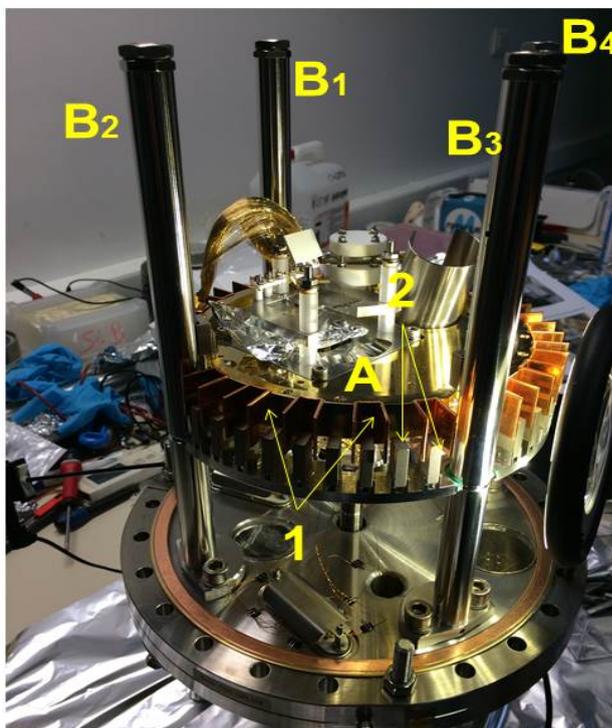


FIGURE 2.13 – Photo de la tête du STM où l'on voit les ailettes de cuivres, les aimants et les quatre tubes dans lesquels se trouvent les ressorts. L'ensemble ressorts, ailettes de cuivres, aimants amortissent les mouvements verticaux et horizontaux.

L'élaboration et la caractérisation d'auto-assemblages supramoléculaires sur une surface semi-conductrice requiert un environnement propre, exempt de toute contamination. Une pression très basse de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar permet de travailler avec un échantillon propre. Pour atteindre cette gamme de pression appelée l'ultra-vide, nous utilisons un système de pompage constitué d'une pompe primaire, d'une pompe turbomoléculaire, d'une pompe ionique et d'un sublimateur de titane. L'établissement de l'ultra-vide se décompose en plusieurs étapes. Dans un premier temps, un vide primaire est obtenu à l'aide d'une pompe sèche. Une seconde pompe, la pompe turbomoléculaire placée en série et constituée d'une série de rotors tournant à une vitesse de 60 000 tours par minutes (1000 Hz) prend le relais. Cette pompe permet d'atteindre assez rapidement un vide secondaire, puis l'ultravide (jusqu'à  $10^{-9}$  mbar) après un étuvage. L'étuvage est l'opération que l'on effectue après chaque ouverture et qui consiste à chauffer pendant plusieurs heures (typiquement 24h) le dispositif expérimental (à environ 388 K) à l'aide d'une résistance. La chaleur désorbe les molécules de la paroi (en particulier les molécules d'eau) qui sont pompées à l'extérieur via les pompes turbomoléculaires. La pompe turbomoléculaire induit des vibrations qui rend difficile l'imagerie par le STM. Pour pallier cette contrainte, nous utilisons une pompe ionique de type diode. Cette dernière permet d'abaisser la pression pour atteindre un vide de  $10^{-11}$  mbar à température ambiante. Le principe de fonctionnement de cette pompe repose sur l'action combinée d'un champ magnétique et d'un champ électrique. En effet, la pompe ionique est constituée de deux plaques en titane (la cathode) et d'une anode formée d'une série de petits cylindres creux placés dans un aimant permanent. Une forte tension entre l'anode et la cathode induit une décharge d'électrons. Au cours de leurs trajectoires, les électrons percutent les molécules de gaz à pomper qui s'ionisent. Les molécules

ionisées sont attirées par la cathode. Des atomes de titane sont arrachés à la cathode qui se déposent sur l'anode créant un film qui enterre les molécules à pomper. En plus de la pompe ionique, nous disposons pour conserver l'ultra-vide d'un sublimateur de titane. Chaque enceinte dispose de son propre sublimateur qui fonctionne toutes les 8 heures. Le filament de titane est parcouru pendant une durée d'une minute par un très fort courant (46 A). Le titane sublimé piège les contaminants sur les parois. Le contrôle de la pression au sein des enceintes ultra-vides s'effectue par deux jauges de mesure. La pression indiquée donnée en milibars est corrélée à un courant d'ionisation fonction du nombre d'ions présents et donc du nombre de molécules dans l'enceinte.

### 2.2.2/ SUBSTRAT Si(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30 °

Le silicium est l'élément le plus abondant sur terre après l'oxygène et constitue un élément prédominant dans l'industrie électronique et micro-électronique. Toutefois le silicium ne peut être trouvé à l'état pur. Il doit être extrait de la silice, purifié, mis en forme puis dopé avant d'être utilisé. Le silicium cristallise dans une structure de type diamant. Le paramètre de maille  $a$  est égal à 543 pm [Hubbard et al., 1975], la distance interatomique est de 221 pm. La structure du silicium est représentée par la figure 2.14.

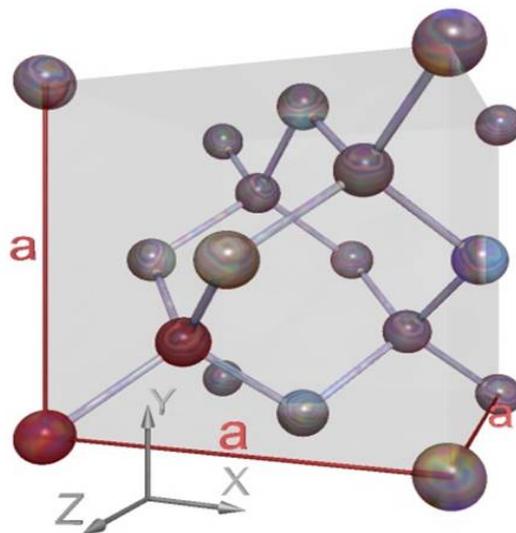


FIGURE 2.14 – Structure de type diamant du silicium.

La surface de Si(111) est obtenue en coupant le cristal selon le plan (111). La figure 2.15 donne un modèle structural de la surface non-reconstruite du Si(111).

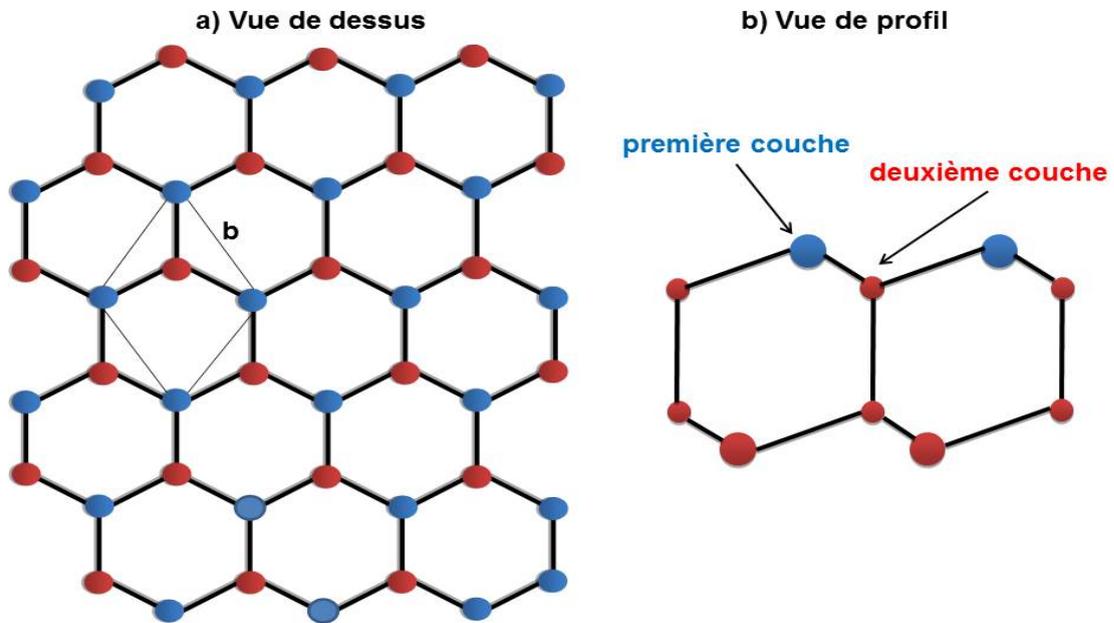


FIGURE 2.15 – Modèle structural de la surface de  $\text{Si}(111)$ . a) Vue de dessus. b) Vue en coupe. La surface est constituée de deux couches. En bleu sont représentés les adatoms de la première couche. En rouge sont représentés les atomes de la deuxième couche et des couches inférieures. Le losange représente la maille primitive de la surface. La distance  $b$  entre deux atomes d'une même couche est de 383 pm.

Alors que les atomes situés au cœur du cristal ont quatre voisins, ceux de la surface n'en ont que trois. Les adatoms de silicium du plan(111) possèdent chacun une liaison perpendiculaire au plan de la surface que l'on appelle liaison pendante. Les liaisons pendantes sont des liaisons non saturées. Leur orbitale électronique ne contient qu'un seul électron. La présence de ces liaisons pendantes confère à la surface de silicium une très grande réactivité. Par conséquent, après un dépôt de molécules, ces dernières peuvent réagir très fortement avec le substrat de silicium. La mobilité des molécules sur la surface est réduite ce qui limite la possibilité de former des auto-assemblages. Afin d'obtenir des surfaces moins réactives, il est nécessaire de passiver la surface. Chang et co-auteurs [Chang et al., 1988] ont montré que l'hydrogénation de la surface permet de saturer une grande partie des liaisons pendantes. De même, il a été montré que le dopage par les éléments du groupe III (B, Al, Ga et In) qui possèdent un électron de valence de moins que le silicium peuvent passiver complètement la surface en saturant les liaisons pendantes [Lander et al., 1964]. Au niveau expérimental, la passivation de la surface est obtenue par un recuit. Grâce à l'agitation thermique, les dopants initialement implantés dans le cristal de silicium peuvent se déplacer et migrer vers la surface. On parle d'exodiffusion. Pour les éléments trivalents exceptés le bore, ils se positionnent dans les sites que l'on nomme habituellement  $T_4$ . L'atome de bore quant à lui de taille inférieure se substitue en deuxième couche à la place d'un atome de silicium sur un site particulier que l'on nomme  $S_5$  situés tous les  $\sqrt{3}$  le paramètre du  $\text{Si}(111)$  reconstruit en  $1 \times 1$ . Ce sont les travaux en photo-diffraction [Baumgärtel et al., 1999] appuyés par des calculs ab-initio [Shi et al., 2002] qui ont permis de déterminer le site de substitution du bore. L'atome de silicium substitué

migre en position  $T_4$  au dessus de l'atome de bore et conserve la même périodicité que le bore. La figure 2.16 montre la reconstruction de la surface de silicium par un dopage au bore.

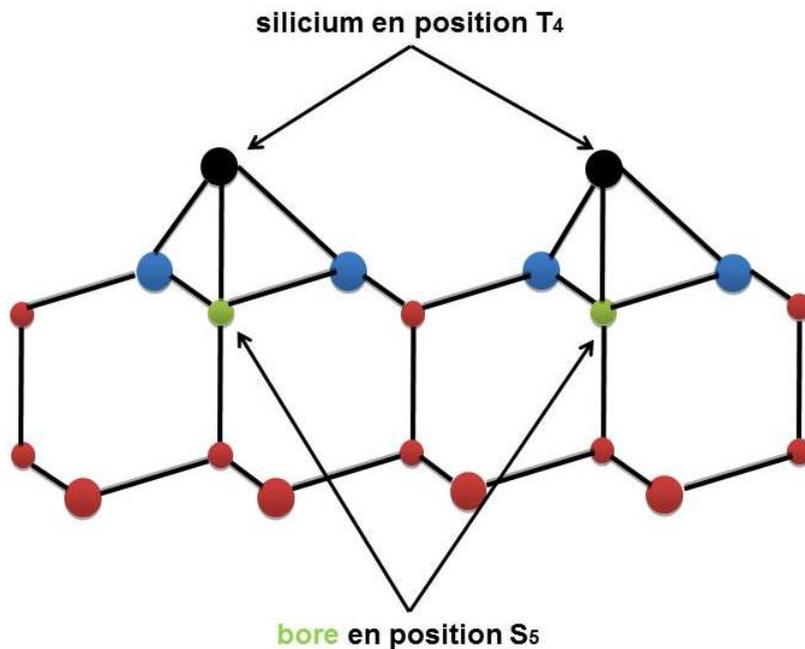


FIGURE 2.16 – Modèle atomique de la reconstruction de la surface de silicium. Pour les atomes trivalents, exceptés le bore le site  $T_4$  est le plus favorable. A l'opposé, le bore en raison de son faible encombrement stérique préfère s'insérer dans la structure en substitution du site  $S_5$  représenté par les pastilles vertes. L'atome de silicium substitué représenté par les pastilles noires vient se positionner sur le site  $T_4$  au dessus de la première couche.

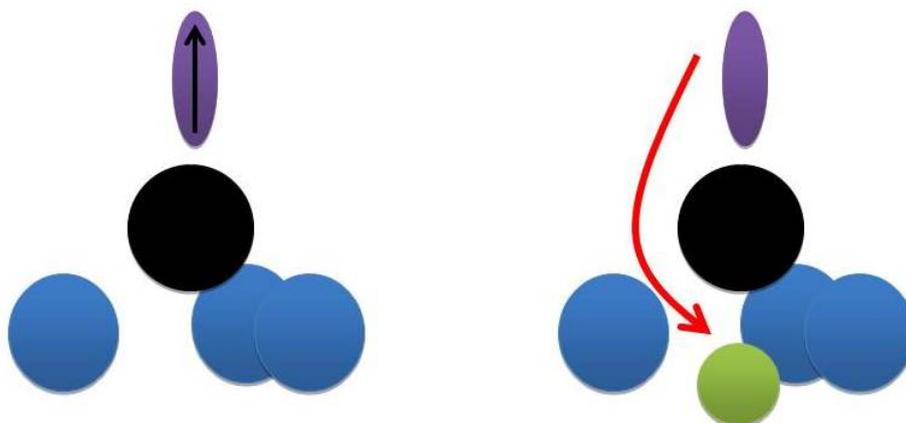


FIGURE 2.17 – Représentation schématique du transfert de charge. A gauche : sans bore. La liaison pendante de l'adatome de silicium possède un électron. A droite : avec bore en position  $S_5$  sous l'adatome de silicium. On a un transfert de charge qui vide la liaison pendante. La surface est complètement passivée.

L'adatome de silicium en position  $T_4$  réalise trois liaisons covalentes avec les atomes de silicium de la première couche qui sont ces trois plus proches voisins. Les atomes de la première couche sont donc passivés. Cependant l'adatome de silicium placé en position  $T_4$  conserve théoriquement une liaison pendante. Mais l'atome de bore de configuration électronique ((He)  $2s^2 2p^1$ )

placé juste en dessous en position  $S_5$  forme quatre liaisons avec les atomes de silicium qui sont ses plus proches voisins. Pour réaliser la quatrième liaison il faut un électron supplémentaire. Ce dernier provient d'un transfert de charge de l'adotome de silicium en site  $T_4$  vers le bore (figure 2.17).

Cette reconstruction du silicium (111) induite par la présence de bore a été mise en évidence par des expériences en RHEED (en anglais : Reflexion High Energy Electron Diffraction) et en spectroscopie Auger [Hirayama et al., 1988]. C'est ce transfert de charge qui est responsable de la grande stabilité de cette reconstruction. Tandis que la reconstruction  $7 \times 7$  possède 19 liaisons pendantes, la reconstruction  $\text{Si}(111)\text{-B } \sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$  n'en possède aucune lorsque la concentration en bore est maximale. La figure 2.18 montre la représentation structurale du silicium(111) reconstruit par le bore.

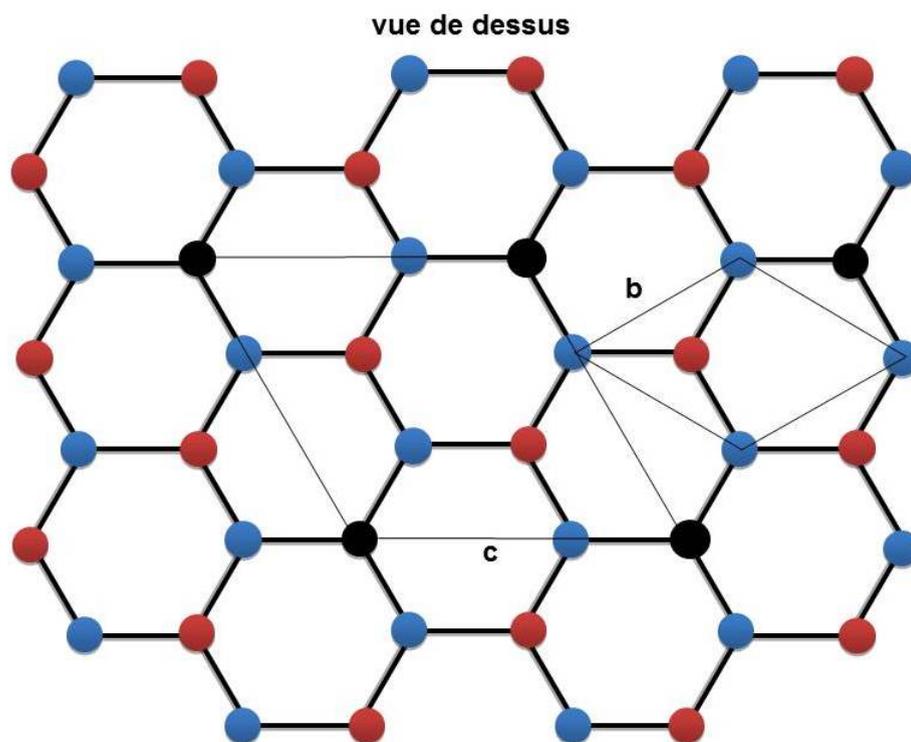


FIGURE 2.18 – Vue de dessus de la surface reconstruite. Les atomes en noir représentent les sites  $T_4$  dans lesquels les atomes de silicium initialement placés en subsurface puis substitués par le bore viennent se loger. Le grand losange définit la maille élémentaire de cette reconstruction. La maille élémentaire de cette nouvelle reconstruction est tournée de  $30^\circ$  par rapport à la maille initiale. Le paramètre de maille  $c$  vaut  $\sqrt{3}b$  soit 667 pm.

### 2.2.2.1/ LA PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons sont clivés dans des plaquettes de silicium (111) dopées bore (wafer de silicium) de résistivité  $0,001 \Omega \cdot \text{cm}$ . Les échantillons sont ensuite fixés sur un porte échantillon prévu pour le passage de courant direct nécessaire à la préparation in-situ. Une fois sous vide, l'échantillon est placé sur le four du bras. La procédure de préparation consiste à chauffer doucement pendant quelques heures l'échantillon par effet joule jusqu'à atteindre une température de  $800^\circ \text{C}$ . La température est contrôlée via un pyromètre. Une fois la température atteinte, l'échantillon subit une série de flashes à  $1200^\circ \text{C}$  environ pendant une vingtaine de secondes. Ces

flashes permettent de désorber l'oxyde ( $\text{SiO}_x$ ) de la surface, d'éliminer les derniers contaminants et de réorganiser la surface. Lors de chaque flash, la pression ne doit pas excéder  $1.10^{-9}$  mbar. En effet, la surface non reconstruite est très réactive aux contaminants présents dans la gamelle en raison de la présence des liaisons pendantes. Après le dernier flash, la température est descendue à environ  $800^\circ\text{C}$  puis maintenue pendant environ une heure. Durant cette étape les atomes de bore vont diffuser dans le silicium. A la fin du recuit, on abaisse progressivement la température jusqu'à atteindre  $600^\circ\text{C}$  pendant une dizaine de minute puis on coupe le courant. On laisse l'échantillon revenir à température ambiante.

### 2.2.2.2/ CARACTÉRISATION DE LA SURFACE DE $\text{Si}(111)\text{-B } \sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$ PAR STM

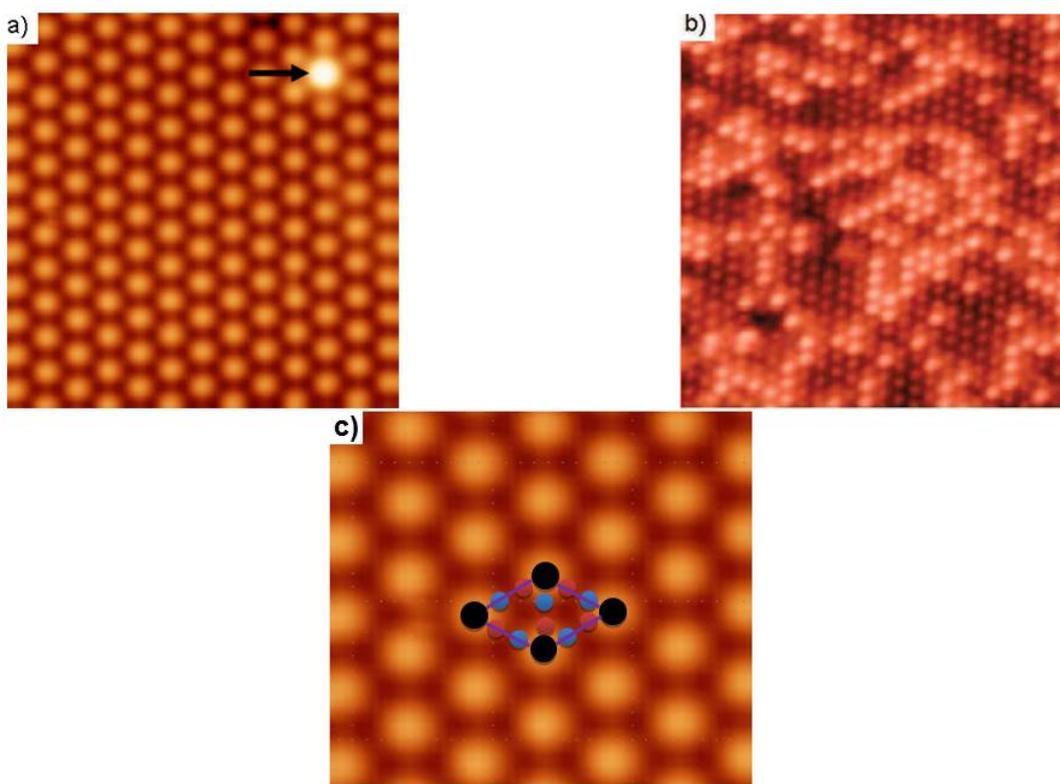


FIGURE 2.19 – Image STM de la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$ . a) dopage maximal,  $V_S=1.5 \text{ V}$ ,  $I_T=50 \text{ pA}$ ,  $8.7 \times 8.7 \text{ nm}^2$ . b) dopage= 0,23 monocouche,  $V_S=1.6 \text{ V}$ ,  $I_T= 60 \text{ pA}$ ,  $15 \times 15 \text{ nm}^2$ . c) zoom de l'image topographique de la surface de  $\text{Si}(111)\text{-B } \sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$  avec en surimpression le réseau théorique.

La figure 2.19.a présente une image topographique (à courant constant) de la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$  avec un dopage en subsurface maximal (0,33 monocouche). Le réseau théorique de la reconstruction du silicium concorde avec l'image topographique (2.19.c). La distance entre deux adatoms de silicium est compatible avec une reconstruction de type  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  avec une mesure de 0,66 nm entre deux adatoms. Nous observons également un adatome de silicium plus brillant que les autres (flèche noire). Dans ce cas précis, l'adatome possède une liaison pendante non dépeuplée qui s'explique par l'absence en position  $S_5$  d'un atome de bore et

par la présence à la place d'un atome de silicium. Dans la figure 2.19 b nous présentons une image de la surface de Si(111)-B obtenue par STM pour une concentration en atome de bore de 0,23 monocouche. Comme on peut le constater le nombre d'atomes de silicium brillants est beaucoup plus important. Ainsi, la différence de contraste des adatoms de silicium en fonction de la présence ou non d'atomes de bore nous fournit une méthode pour déterminer la concentration d'atome de bore en subsurface.

### 2.2.2.3/ STRUCTURE ÉLECTRONIQUE LOCALE DU Si(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe sur la spectroscopie tunnel, cette technique permet de mesurer la densité électronique locale associée aux états occupés et inoccupés. Aussi, afin d'établir un lien entre le contraste des adatoms observés et leurs natures électroniques, Berthe et al [Berthe et al., 2006] ont réalisé des mesures de conductance différentielle normalisée sur les adatoms brillants, c'est à dire sur les adatoms de silicium non passivés (sans atome de bore en subsurface) et sur les adatoms passivés (avec atome de bore en subsurface). La figure 2.20 présente les courbes de spectroscopie réalisées à l'aide d'un microscope à effet tunnel à une température de 5K. La surface de Si(111)-B  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30° possède une bande interdite de 1,3 eV, avec un pic prononcé (indiqué par une flèche) positionné 0,4 eV au-dessus de la limite inférieure de la bande de conduction. Le niveau de Fermi est proche de la bande de valence ce qui est caractéristique des semi-conducteurs de type p. Sur la lacune de bore, la densité électronique observée est très différente (spectre gris sur la figure 2.20). En effet, on remarque la présence d'un pic positionné à une énergie de 0,6 eV situé dans le gap d'énergie. En réalité, la liaison pendante forme au milieu du gap un état localisé occupé par un électron qui participe au courant tunnel, d'où la différence de contraste entre un adatome de silicium et une liaison pendante.

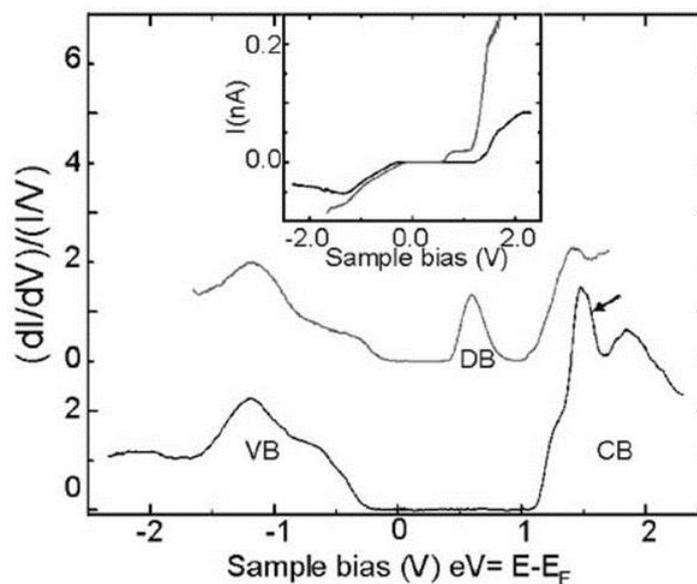
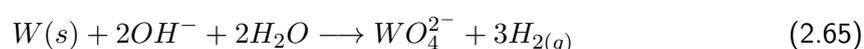


FIGURE 2.20 – Spectre de la conductance différentielle normalisée obtenue à une température de 5K sur un adatome de silicium avec lacune de bore (spectre gris) et sans lacune de bore (spectre noir) CB et VB indiquent respectivement la bande de conduction et la bande de valence. DB acronyme de dangling-bond correspond à l'état de la liaison pendante.

## 2.2.3/ PRÉPARATION DES POINTES

La pointe comme dans n'importe quelle technique à sonde locale joue un rôle capital dans la qualité de résolution de l'image obtenue. L'idéal est d'obtenir une pointe avec un fort rapport d'aspect (longueur de la pointe/ diamètre du fil) et dont l'apex n'est constitué que d'un atome. De nombreuses méthodes ont déjà été proposées pour produire des pointes de bonne qualité. Je me base principalement sur l'expérience déjà acquise par le groupe pour concevoir mes pointes. Le métal sélectionné pour la conception des pointes est le tungstène. La température de fusion du tungstène est très élevée ce qui traduit une forte cohésion entre les atomes du solide conduisant à une pointe stable. Ces dernières sont préparées en deux étapes :

La première étape consiste en une attaque électrochimique. L'extrémité d'un fil de tungstène de 0,20 mm de diamètre est plongée dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 2 mol/L (figure 2.21 ci-dessous). L'application d'une tension continue entre le fil de tungstène (l'anode) et un anneau d'inox (cathode) également plongé dans la solution induit une réaction d'oxydo-réduction. Lors du processus, au niveau du ménisque, le fil de tungstène se transforme en oxyde de tungstène (soluble dans la solution d'hydroxyde de sodium) jusqu'à la rupture du fil en deux suivant la réaction chimique suivante :



L'attaque électrochimique se poursuit après la rupture du fil risquant de détériorer l'extrémité de la pointe. Un système électronique contrôle en permanence le courant et coupe la source de tension lorsque celui-ci chute en deçà d'un seuil réglable par l'utilisateur. Les anions  $HO^{-}$  étant consommés durant la réaction il convient de renouveler régulièrement la solution de NaOH.

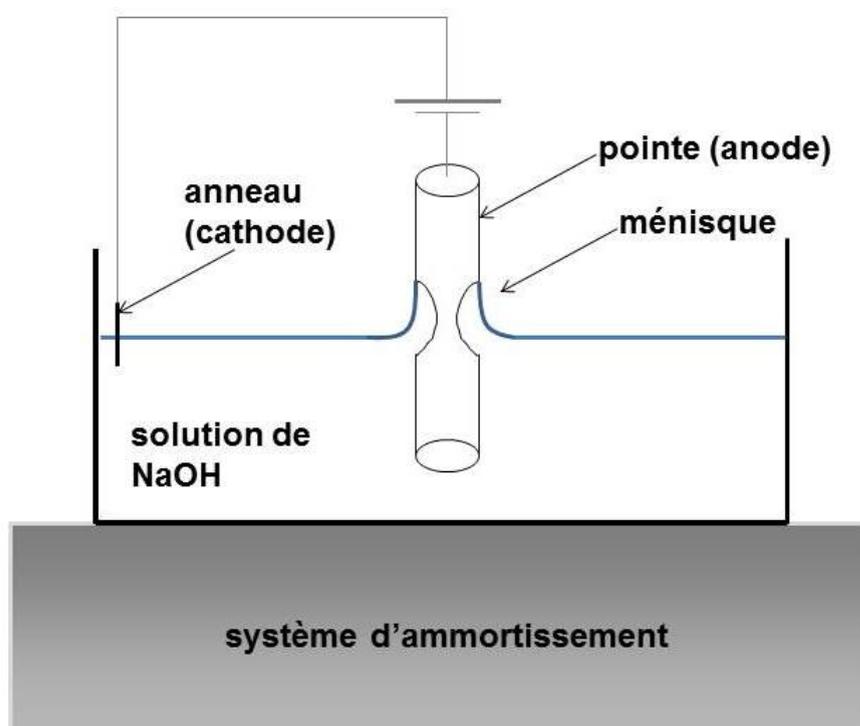


FIGURE 2.21 – Dispositif de fabrication des pointes.

Dans ces conditions, il est possible d'obtenir de manière reproductible des pointes extrêmement fines pouvant atteindre un rayon de courbure de 5 nm. Le fil de tungstène ainsi préparé est

ensuite baigné à plusieurs reprises dans un bêcher contenant de l'eau distillée légèrement chauffée afin d'éliminer les résidus de soude. L'apex est ensuite contrôlé à l'aide d'un microscope optique et la pointe est soudée sur le porte pointe fourni par la société Omicron (figure 2.22). L'ensemble de cette préparation se déroulant hors de l'enceinte ultra-vide, une contamination (notamment par l'oxygène de l'air) est inévitable. Un nouveau nettoyage est donc nécessaire après l'introduction dans le bâti de préparation. Généralement les pointes sont nettoyées in-situ par bombardement électronique. La pointe sur laquelle est projetée les électrons est chauffée à haute température permettant l'élimination des polluants restants. Cependant du fait de la présence d'un aimant sur nos portes pointes (qui sert de maintien de celles-ci), on ne peut utiliser cette méthode au risque de démagnétiser l'aimant (dépassement de la température de Curie). L'alternative au bombardement électronique consiste à mettre en contact la pointe avec une lame métallique en tantale reliée à un générateur de tension continu. Un courant électrique circule alors entre la pointe et la lame. Par une série d'impulsion de quelques secondes à des courants de 5A la pointe est alors fortement chauffée par effet Joule et vire au rouge. Les impuretés présentes sur la pointe sont alors désorbées dans l'enceinte puis pompées. Cette désorption est mise en évidence par la forte augmentation de la pression visible sur les jauges. Cette méthode permet d'obtenir des pointes propres pour lesquelles on obtient des images avec une résolution atomique. Si toutefois, malgré tous les soins apportés à la conception et au nettoyage des pointes il s'avère impossible d'avoir la résolution atomique, il est encore possible d'apporter un ultime traitement. Soit en réalisant des pulses en tension d'une dizaine de volt combinés à une émission de champ, soit en réalisant une rampe en Z : on tape la pointe sur la surface. Ces actions qui ont pour effet d'augmenter le champ électrique peuvent nettoyer l'extrémité de la pointe voir réorganiser l'apex.

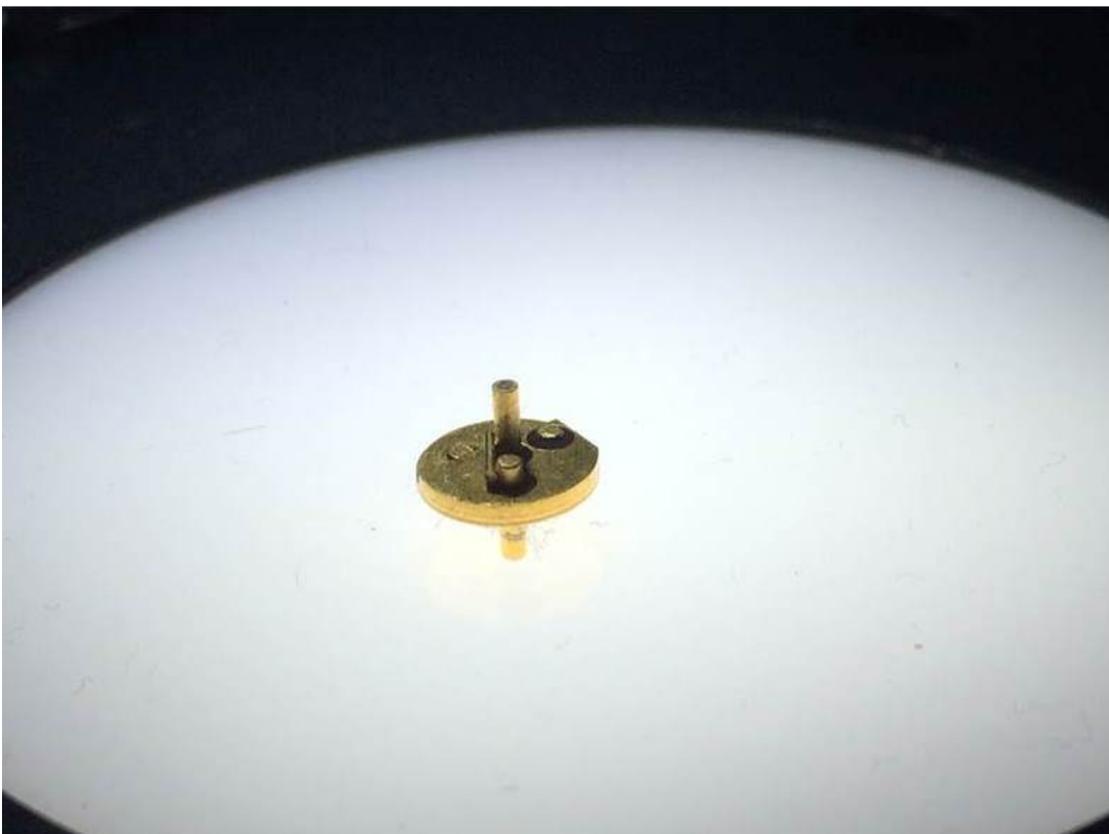


FIGURE 2.22 – Photographie du porte-pointe fourni par Omicron. On y distingue le tube sur lequel est soudé la pointe.

## 2.2.4/ ÉVAPORATION DES MOLÉCULES

Le dépôt de molécules sous ultra-vide est une opération délicate à réaliser. Pour ma thèse, nous avons choisi de déposer les molécules par sublimation. Le sublimateur de molécules utilisé est un sublimateur de marque Kentax (figure 2.23). Ce dernier intègre trois creusets en quartz. Les molécules qui se présentent généralement sous forme de poudre sont introduites dans le creuset en quartz. Le quartz constitue un matériau de choix dans la mesure où il est résistant au choc thermique mais aussi parce qu'il n'interagit pas avec les molécules lors du chauffage. Le creuset est chauffé par rayonnement par l'intermédiaire d'un filament en tungstène. Sa température est visualisée à l'aide d'un thermocouple et régulée par une alimentation de contrôle. Après introduction sous ultra-vide du creuset contenant les molécules, un dégazage de plusieurs heures est effectué à une température inférieure à la température de sublimation afin d'éliminer les impuretés (eau et solvants utilisés durant la synthèse). Il est possible de chauffer deux creusets simultanément. Ceci offre la possibilité de réaliser des co-dépôts de molécules. Un système de refroidissement interne via une circulation d'eau évite que la chaleur ne se diffuse aux autres creusets. Au cours d'un dépôt, l'échantillon est placé à quelques centimètres du creuset. La normale à l'échantillon pointe vers l'évaporateur. Les flux sont tels qu'une monocouche est obtenue après quelques minutes.

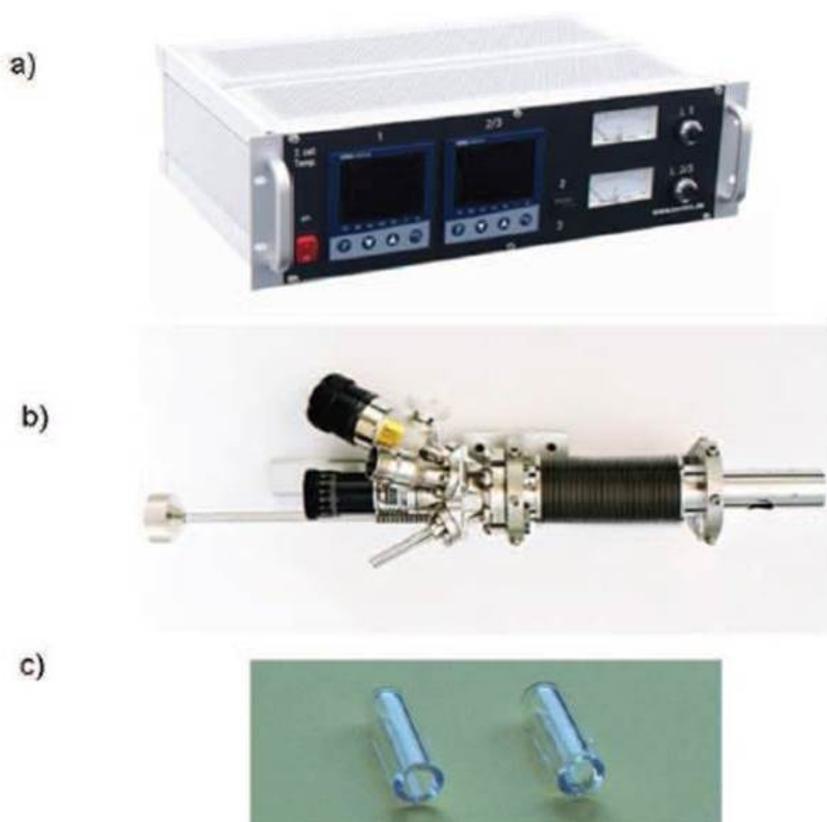


FIGURE 2.23 – Dispositif pour l'évaporation des molécules. a) Alimentation de contrôle de la cellule Kentax. b) Cellule Kentax. c) Deux creusets en quartz.

### 2.3/ CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, j'ai présenté à la fois le principe de fonctionnement du STM mais également les théories associées à la microscopie. Outre les multiples contraintes inhérentes à la manipulation sous ultra-vide, gardons bien à l'esprit toute la difficulté dans l'interprétation des images obtenues (convolution entre topographie et nature chimique locale). Malgré tout, le microscope à effet tunnel reste un outil extrêmement puissant ouvrant les portes du nano-monde. Ainsi dans les chapitres suivants, ce microscope sera mis à profit afin d'observer et de caractériser des auto-assemblages de molécules.



### III



# Chapitre3

## AUTO-ASSEMBLAGES SUPRAMOLÉCULAIRES DE MOLÉCULES BROMÉES SUR SI(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°

### 3.1/ INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons expliciter la construction d'auto-assemblages de grandes dimensions, stables à température ambiante et constitués par la juxtaposition de bandes moléculaires. La liaison halogène possède des propriétés originales (hydrophobicité, adaptable...) et a la particularité d'être extrêmement directionnelle [Priimagi et al., 2013]. C'est cette propriété que nous avons utilisée pour piloter la croissance de nos réseaux supramoléculaires. Dans ce contexte, nous avons fait le choix d'étudier l'adsorption sous ultra-vide d'une molécule aromatique bromée de symétrie  $C_2$  sur une surface de silicium dopée bore. Ce choix se justifie d'une part par le fait que les molécules aromatiques se prêtent relativement bien aux auto-assemblages sur un substrat de silicium [Baris et al., 2011, Makoudi et al., 2013] et d'autre part, par le fait que la présence au sein de la molécule d'atomes de brome est susceptible de créer des liaisons halogène. L'objectif de ce chapitre consistera dans un premier temps à caractériser les assemblages moléculaires obtenus. Par la suite, nous associerons à ces auto-assemblages, des modèles moléculaires et enfin nous établirons les interactions mises en jeu dans ces structures. Nos résultats expérimentaux seront également complétés par des calculs DFT réalisés à l'EA "nanomédecine".

### 3.2/ PRÉSENTATION DE LA MOLÉCULE DE DBT

La molécule étudiée est une molécule de 4,4"-dibromo-*p*-terphényle de formule brute  $C_{18}H_{12}Br_2$  que l'on nommera dans la suite du manuscrit par son acronyme DBT. Il s'agit d'une molécule commerciale achetée chez Sigma-Aldrich. Ces molécules sont systématiquement purifiées par chromatographie sur colonne de gel de silice afin d'éliminer les traces de polluants qui pourraient dégrader la surface de silicium. DBT est une molécule de symétrie  $C_2$  qui présente un squelette électronique  $\pi$  conjugué. Elle est constituée de trois cycles phényles et se termine de part et d'autre par un atome de brome. La molécule de DBT mesure 1.53 nm dans le vide. La figure 3.1 présente la structure en 3D de cette molécule.

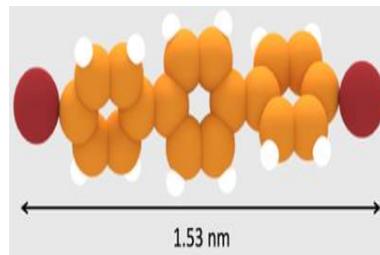


FIGURE 3.1 – Modèle moléculaire de 4,4''-dibromo-p-terphényl (DBT) dans le vide.

Le modèle en 3D montre que le phényle central est dans le plan de la feuille tandis que les deux autres phényles sont hors plan.

### 3.3/ ASSEMBLAGES SUPRAMOLÉCULAIRES DE DBT SUR SUBSTRAT DE SI(111)-B

#### 3.3.1/ RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Tout les dépôts ont été réalisés sur un substrat de silicium reconstruit  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  présentant un dopage en bore maximal en surface. La température de sublimation sous ultra-vide de la molécule de DBT est de 408 K. Les images ont été obtenues à des températures variant de 100 K jusqu'à la température de désorption du réseau de DBT.

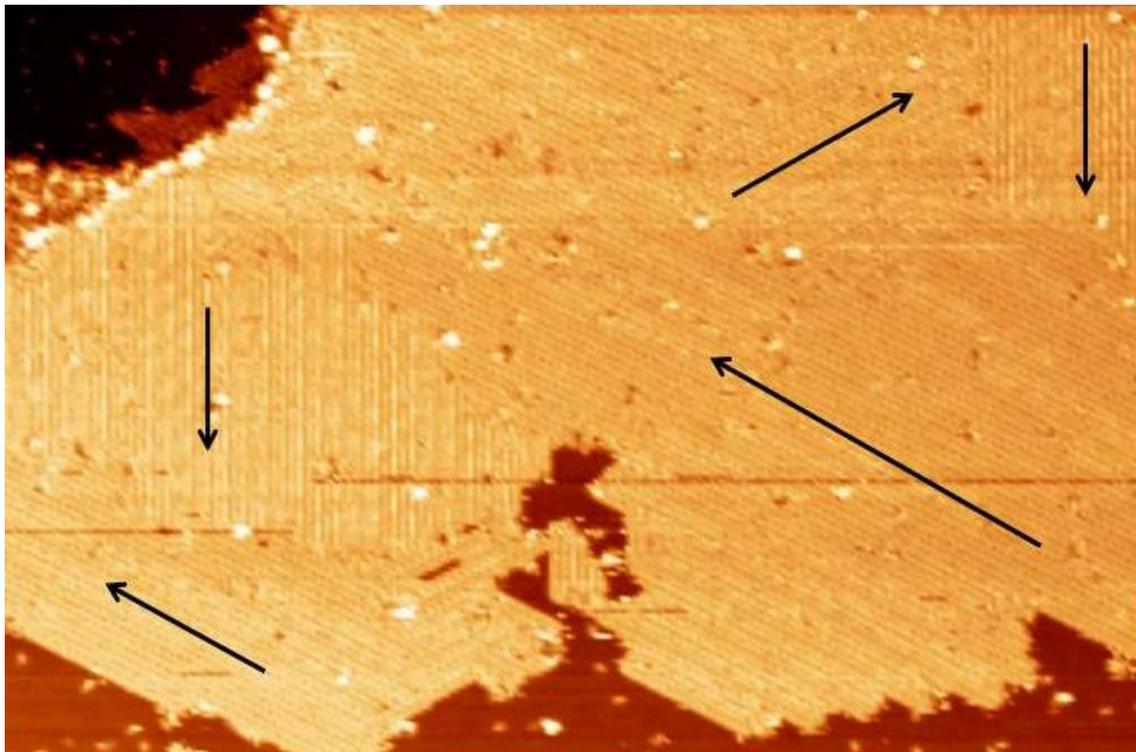


FIGURE 3.2 – Image STM à grande échelle ( $200 \times 141 \text{ nm}^2$ ) des domaines moléculaires obtenus après évaporation de DBT sur le substrat de Si(111)-B à  $T= 100\text{K}$ .  $V_S=2 \text{ V}$ ,  $I_T=40 \text{ pA}$ .

La figure 3.2 présente une image STM à grande échelle obtenue après un dépôt de DBT sur le substrat de silicium à température ambiante. Le substrat de Si(111)-B apparaît par endroit dans les parties sombres ce qui indique que le taux de couverture est inférieur à la monocouche. Ce taux de couverture est estimé à environ 0.75 monocouche. L'adsorption de DBT sur Si(111)-B conduit à la formation de larges îlots très ordonnés, avec peu de défauts et couvrant plusieurs centaines de  $\text{nm}^2$ . En outre, aucune molécule isolée n'est observable sur la surface. Par conséquent, les molécules diffusent très facilement sur le substrat à température ambiante.

Nous distinguons la présence de plusieurs domaines moléculaires. Ces domaines moléculaires sont alignés selon les directions représentées par les flèches noires et ils sont orientés de  $120^\circ$  les uns par rapport aux autres. Nous devinons au sein de ces domaines une structure en bande. Par la suite, nous avons effectué une étude de la stabilité en température. Pour une température de 338 K, nous constatons que le réseau moléculaire de DBT a entièrement disparu (figure 3.3). Il ne subsiste sur le substrat que des agrégats de molécules. Lors du recuit, l'énergie thermique apportée est suffisamment importante pour détruire l'assemblage supramoléculaire mais pas assez pour désorber intégralement les molécules de DBT de notre surface. Par ailleurs, cette température de 338 K est bien trop basse pour un système dont la cohésion serait maintenue par des liaisons covalentes. Ceci laisse à penser que les interactions mises en jeu sont des interactions faibles.

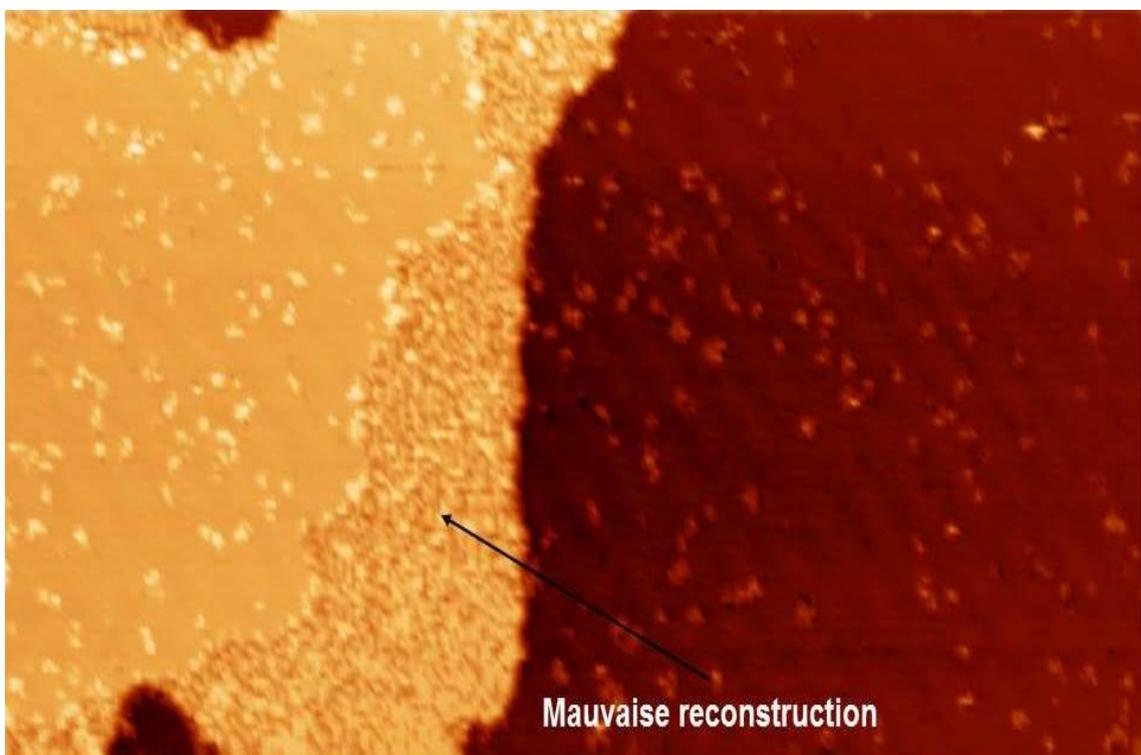


FIGURE 3.3 – Image STM à grande échelle ( $289 \times 135.5 \text{ nm}^2$ ) obtenue après un recuit du substrat de DBT/Si(111)-B à  $T= 338 \text{ K}$ . Nous distinguons sur le centre de l'image indiqué par la flèche noire une zone de mauvaise reconstruction.  $V_S=2.3 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

### 3.4/ ANALYSE DES IMAGES STM

L'analyse des images STM révèle que le dépôt de DBT sur le substrat de silicium conduit à la formation de deux types de structure :

- Une structure en **"bande"**
- Une structure en **"chevron"**

Je commencerai par présenter la structure en **"bande"**.

#### 3.4.1/ STRUCTURE EN BANDE

En zoomant sur l'un des îlots de molécules (figure 3.4), nous trouvons une structure moléculaire formée par une juxtaposition de bandes parallèles. Le réseau est compact et présente très peu de défauts.

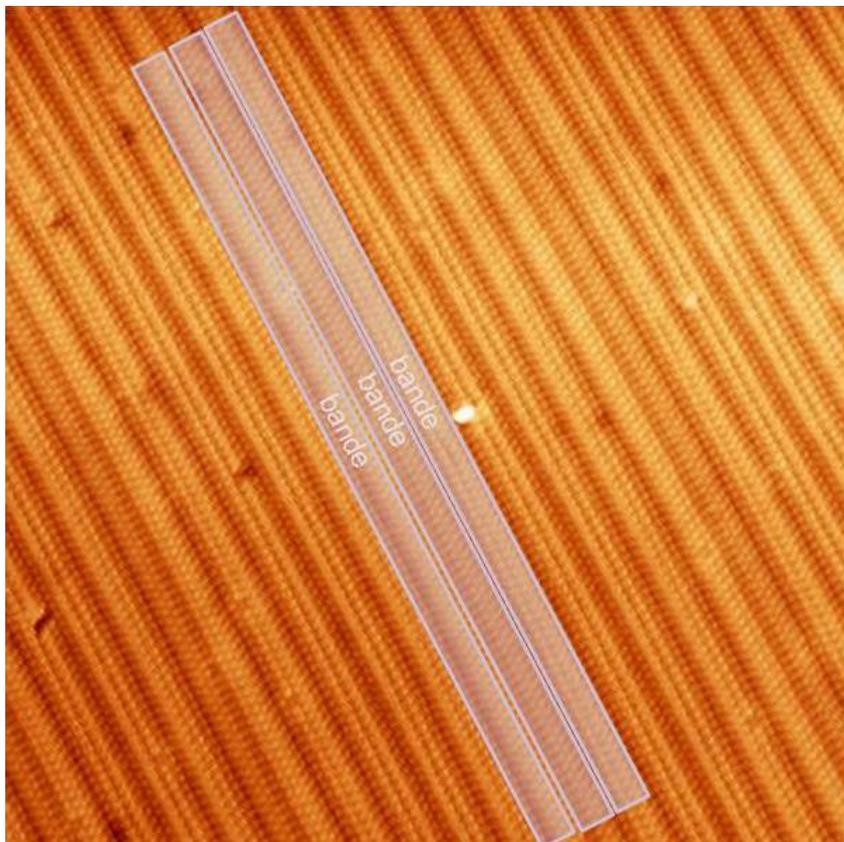


FIGURE 3.4 – Image STM du réseau de DBT sur Si(111)-B ( $62 \times 62 \text{ nm}^2$ ) à  $T=100 \text{ K}$ . Un liseré blanc est surimposé sur l'image afin de délimiter les bandes.  $V_S=2.3 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

Afin de déterminer précisément les paramètres de ce réseau, nous cherchons des images de bords d'îlots. La figure 3.5 présente une image STM à haute résolution d'un bord d'îlot. Sur la moitié gauche de l'image, nous distinguons des protubérances ordonnées que l'on associe aux molécules. Sur la droite de l'image, on reconnaît le substrat de silicium. Une telle image est particulièrement intéressante car elle offre à la fois une résolution atomique du substrat et

submoléculaire du réseau supramoléculaire, ce qui constitue un indice crucial pour identifier les protubérances associées à une molécule ainsi que son site d'adsorption. Chaque bande est séparée l'une de l'autre par une ligne plus sombre (traits noirs sur la figure 3.5). La largeur d'une bande est de 2.9 nm. Chaque bande comporte des protubérances ordonnées. On observe toutefois un défaut dans la périodicité de ce réseau. En effet, une bande apparaît plus large (délimitée par les **traits rouges** sur la figure 3.5).

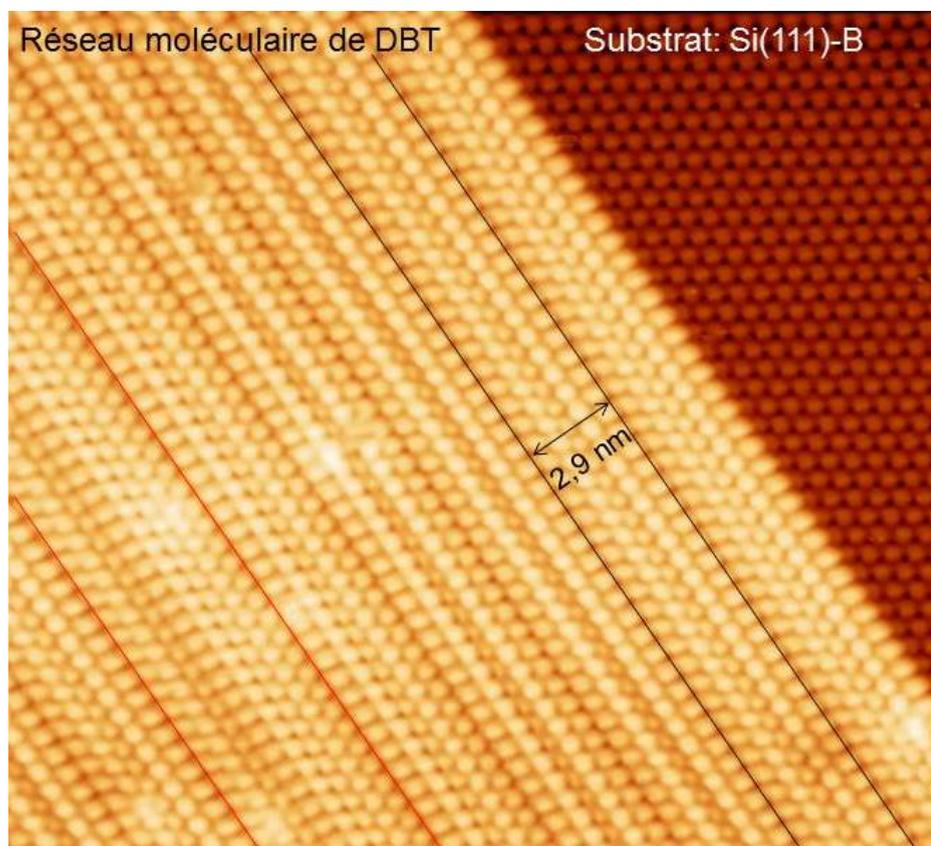


FIGURE 3.5 – Image STM à haute résolution d'un bord d'îlot de DBT sur Si(111)-B ( $20 \times 29 \text{ nm}^2$ ) à  $T=100\text{K}$ . Des traits noirs délimitent les bandes. Un défaut dans la périodicité des bandes est délimité par des **traits rouges**.  $V_S=1.7 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

Pour plus de finesse dans l'analyse des images STM, nous effectuons un zoom sur une bande (figure 3.6.a). A partir de cette image, nous allons chercher les protrusions associées à la molécule. Le profil tracé le long des trois petites protubérances matérialisées par les **pastilles vertes** (figure 3.6.a) donne une distance de 1.58 nm (figure 3.6.b). Ces trois protubérances sont alignées et ont sensiblement la même taille. Compte tenu de la dimension de notre molécule (1.53 nm dans le vide) et en supposant que l'adsorption ne modifie pas la géométrie de DBT, nous pouvons associer ces trois protubérances à une molécule de DBT. Le profil tracé le long des deux lobes identifiés par les **pastilles mauves** (figure 3.6.a) nous donne une distance de 1.54 nm (figure 3.6.c), qui est comparable à la dimension de la molécule de DBT. Nous attribuons également ces deux grosses protubérances à la molécule de DBT.

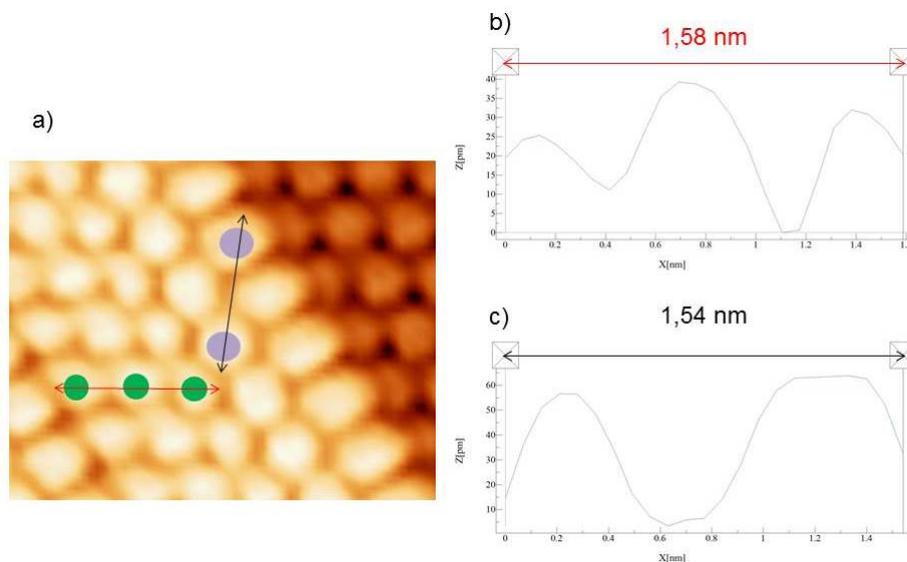


FIGURE 3.6 – Profils sur les spots des molécules. a) Zoom numérique sur une bande avec le tracé de deux profils sur deux molécules. b) La courbe associée au **profil rouge**. c) La courbe associée au **profil noir**.

La figure (3.7) montre que les bandes s'organisent en deux sous-bandes bien distinctes. Une première sous-bande de molécules est associée à trois protrusions horizontales (**bande verte** sur la figure 3.7) et une seconde sous-bande de molécules est associée à deux protrusions (**bande mauve** sur la figure 3.7). Ces deux protrusions (**pastilles mauves**) forment un angle de  $95^\circ$  avec les trois petites protrusions (**pastilles vertes**).

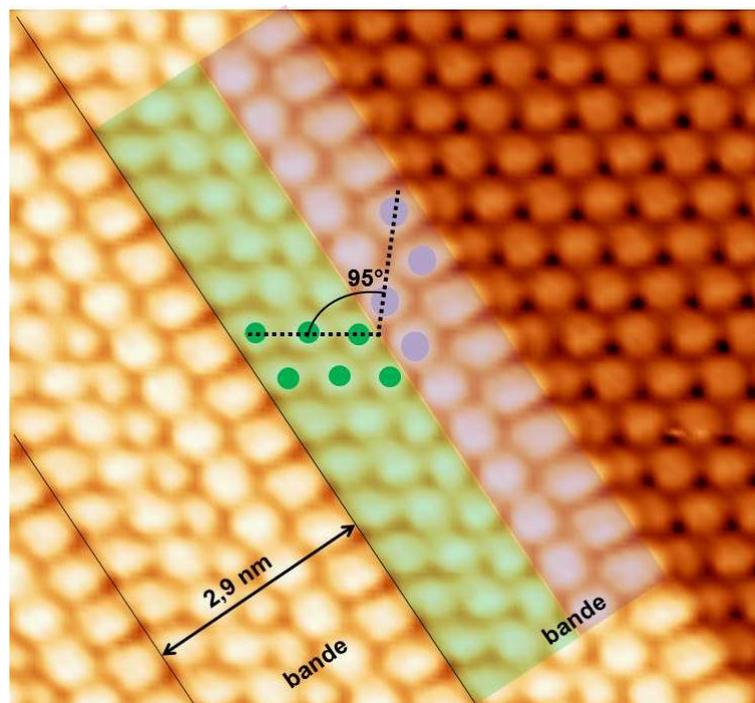


FIGURE 3.7 – Zoom numérique sur l'image à haute résolution du bord d'îlot de DBT ( $29 \times 29 \text{ nm}^2$ )

## 3.4.2/ STRUCTURE EN CHEVRON

Les molécules de DBT forment également une autre structure que l'on appelle structure en "chevron". La figure 3.8 présente une image STM de cette structure.

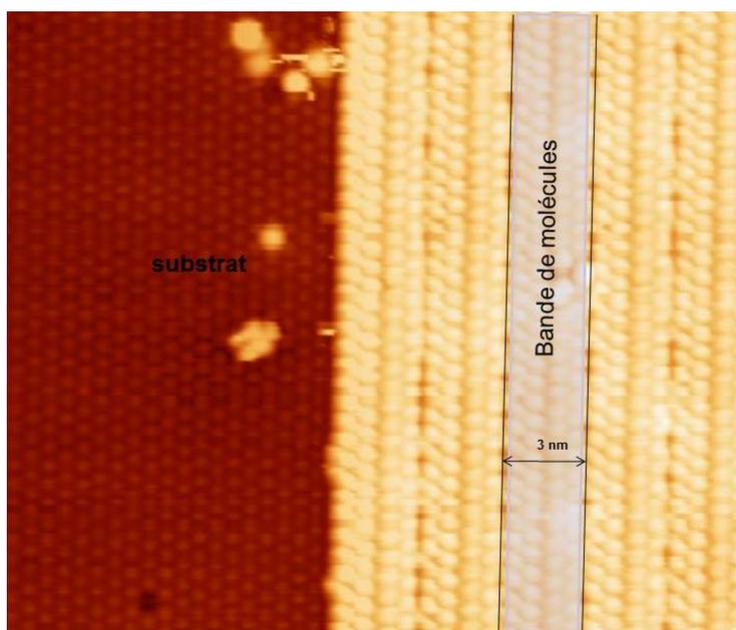


FIGURE 3.8 – Image à haute résolution d'un bord d'îlot de DBT sur Si(111)-B ( $27 \times 27 \text{ nm}^2$ ) à  $T = 100\text{K}$ .  $V_S = -2 \text{ V}$ ,  $I_T = 10 \text{ pA}$ .

Les molécules de DBT s'organisent en formant un réseau compact de bandes parallèles (matérialisées par les bandes blanches sur la figure 3.8). Chaque bande, dont la largeur est de 3 nm, est séparée par une ligne plus sombre (traits noirs sur la figure 3.8). Afin d'avoir plus de détails sur le réseau, on effectue un zoom numérique sur le bord d'îlot (figure 3.9). Chaque bande est constituée par deux sous-bandes qui sont séparées par une ligne plus sombre (matérialisée sur la figure 3.9 par le trait en pointillé). A cette tension de polarisation, nous constatons que chaque sous-bande est constituée par la répétition régulière de paires de protubérances. Compte tenu de la géométrie de la molécule de DBT, nous envisageons deux possibilités pour associer la molécule à une paire de protubérances. Soit la molécule est associée à la paire de protrusions matérialisée par les **pastilles rouges**, soit la molécule est associée à la paire de protrusions matérialisée par les **pastilles bleues** (figure 3.9). Afin de déterminer le bon couple de protubérances, nous effectuons à l'aide du logiciel WSXM (figure 3.10) le profil le long de ces deux couples de protubérances. Dans un cas, la distance mesurée (1.37 nm) est inférieure à la dimension de la molécule (1.53 nm), dans l'autre cas la distance mesurée (1.85 nm) est supérieure à la dimension de la molécule. Compte tenu du fait qu'une image STM résulte de la convolution de la topographie de la surface étudiée avec la géométrie de la pointe, les objets observés apparaissent toujours plus grand. Par conséquent le bon couple de molécules est donc celui où les lobes sont matérialisés par des **pastilles rouges**. Deux sous-bandes se distinguent l'une de l'autre par l'orientation des molécules. Dans un cas les molécules, (matérialisées par les pastilles rouges sur la figure 3.9) sont orientées de  $38^\circ$  par rapport à direction principale de la sous-bande (trait noir sur la figure 3.9). Dans l'autre cas, les molécules (matérialisées par les **pastilles rouges** sur la figure 3.9) sont orientées de  $-38^\circ$  par rapport à cette même direction et ainsi de suite. Par conséquent, les molécules appartenant à deux sous-bandes successives

forment des chevrons. L'angle de ces chevrons est de  $76^\circ$ .

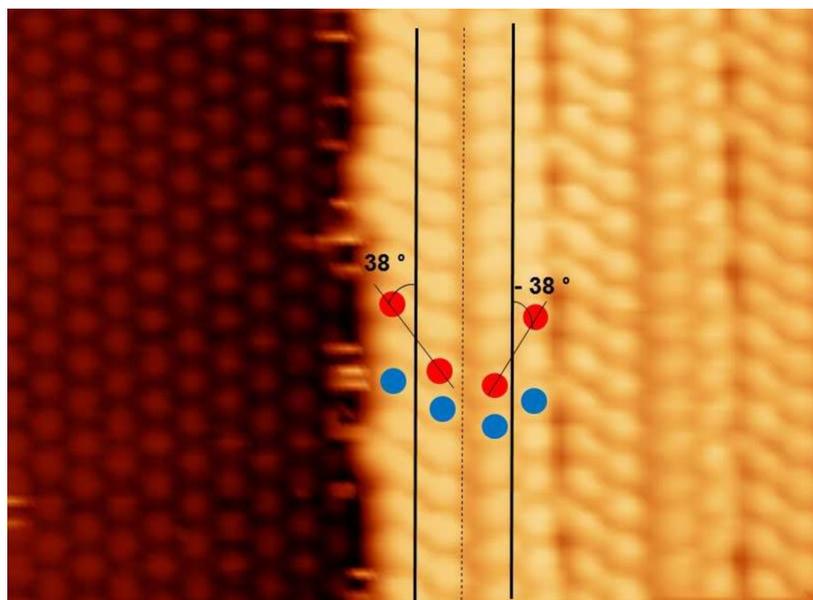


FIGURE 3.9 – Zoom numérique sur le bord d'îlot de DBT. Entre deux rangées successives les molécules de DBT associées aux *pastilles rouges* sont successivement orientées de  $38^\circ$  et de  $-38^\circ$  par rapport à l'axe de la rangée.

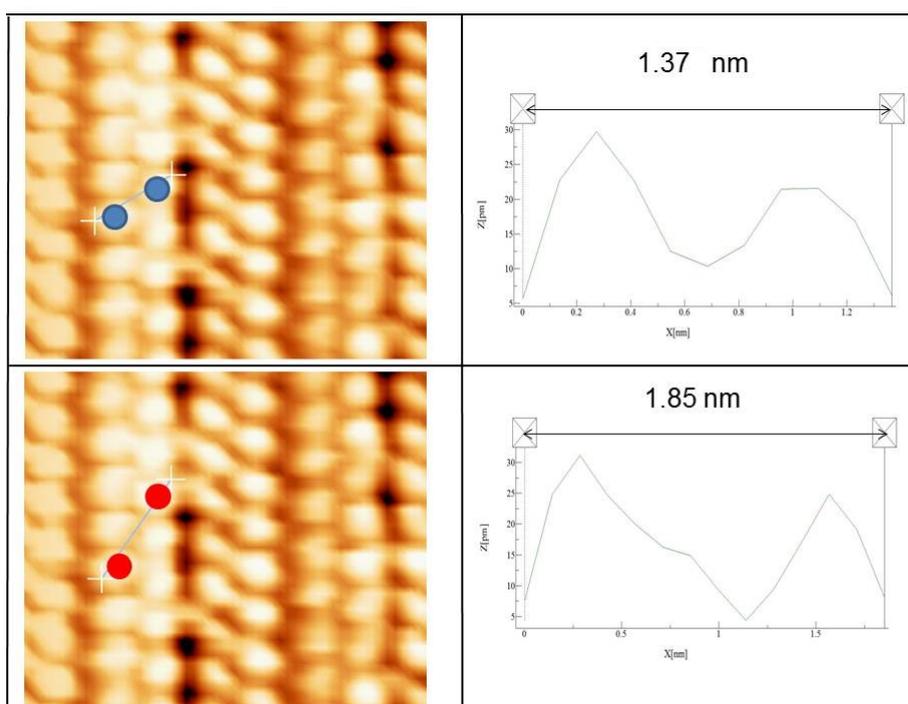


FIGURE 3.10 – Profils tracés le long des deux couples de protubérances.

### 3.5/ MODÈLES MOLÉCULAIRES ASSOCIÉS AUX RÉSEAUX

Après avoir identifié les protubérances associées à chaque molécule, il nous reste à déterminer les sites d'adsorption. Pour les deux structures, nous superposons sur l'image à haute résolution du bord d'îlot, le tracé du réseau de Si(111)-B.

#### 3.5.1/ MODÈLE MOLÉCULAIRE ASSOCIÉ À LA STRUCTURE EN BANDE

##### ■ Le modèle

La position des adatoms de silicium en dessous du réseau moléculaire de DBT est matérialisée par l'intersection des traits en pointillés. Les trois petites protubérances (**pastilles vertes**) associées à une molécule de DBT sont toutes localisées au-dessus d'un adatome du substrat. La molécule de DBT s'adsorbe donc le long d'une rangée d'adatomes de silicium. La protubérance du centre est associée au phényle central de la molécule de DBT. Les deux autres protubérances sont, quant à elles, associées aux groupements bromophényles. Les deux autres protubérances (**pastilles mauves**) sont orientées le long de la grande diagonale de la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  et sont localisées au-dessus d'un adatome de la surface. On en déduit donc que la seconde molécule de DBT s'adsorbe le long de la grande diagonale de la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . (figure 3.11). Dans la rangée constituée par des paires de protubérances (matérialisées par des **pastilles mauves** sur la figure 3.11), chacune des protrusions est attribuée à un groupement bromophényle. Le phényle central n'est pas imagé ce qui peut s'expliquer soit par l'absence de densités d'états ou soit par l'absence de recouvrement d'états avec la surface au niveau du phényle à la tension à laquelle on image le réseau.

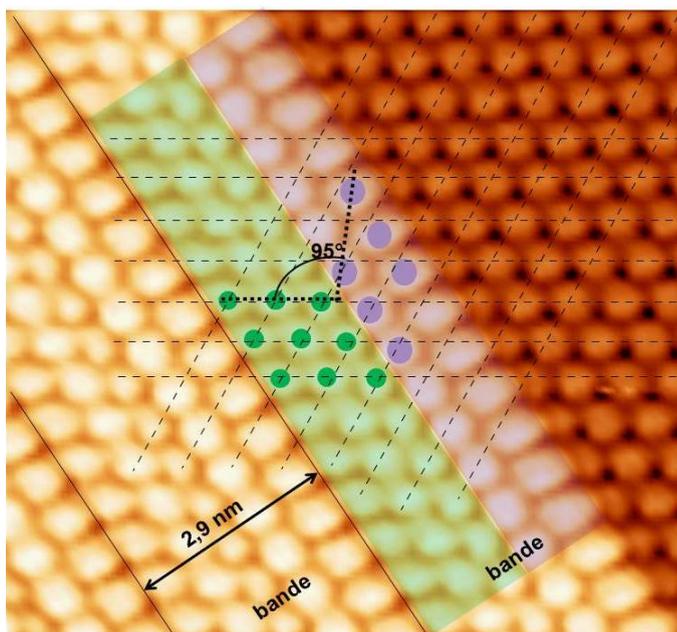


FIGURE 3.11 – Zoom numérique sur l'image à haute résolution du bord d'îlot de DBT ( $20 \times 29 \text{ nm}^2$ ). Le tracé du réseau de Si(111)-B est superposé sur l'image STM (la position des adatoms en dessous du réseau moléculaire est matérialisée par l'intersection des traits en pointillés).

Compte tenu de l'ensemble des remarques effectuées précédemment nous proposons pour la structure en **"bande"** le modèle moléculaire suivant (figure 3.12).

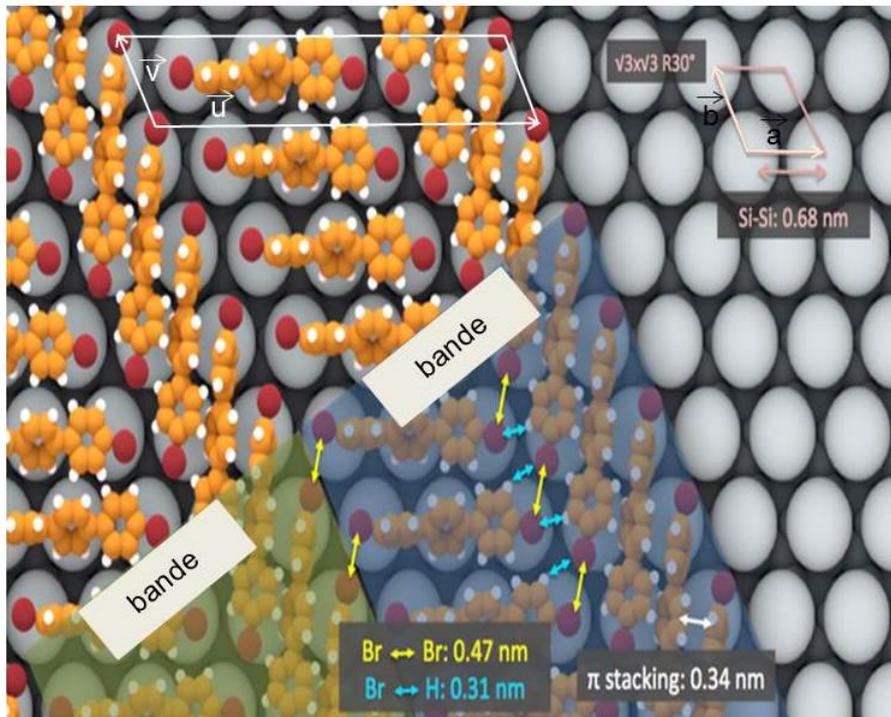


FIGURE 3.12 – Modèle moléculaire de la structure en **"bande"** du réseau de DBT.

#### ■ Epitaxie

Sur la figure 3.12 nous avons rajouté les vecteurs de maille  $(\vec{a}, \vec{b})$  du substrat de Si(111)-B et les vecteurs  $(\vec{u}, \vec{v})$  de la maille élémentaire du réseau de DBT. La maille élémentaire de la couche organique forme un parallélogramme. La norme des vecteurs  $(\vec{u}, \vec{v})$  de la maille élémentaire du réseau est de respectivement de 3.4 nm et de 0.68 nm. L'angle formé entre les vecteurs  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  est de 120 °. La relation qui lie les vecteurs de maille de l'auto-assemblage moléculaire aux vecteurs de maille du substrat est donnée par la matrice d'épitaxie notée C.

$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$  or  $\vec{u} = 5\vec{a}$  et  $\vec{v} = \vec{b}$ . Par conséquent  $C = \begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  L'ensemble des paramètres de la matrice d'épitaxie C sont des entiers. Ainsi, d'après [Hooks et al., 2001], l'épitaxie est de type point-sur-point. La couche moléculaire est commensurable avec le substrat. On dénombre deux molécules par maille élémentaire ce qui correspond à une densité moléculaire de  $1/\text{nm}^2$ .

#### ■ Discussion sur les interactions mises en jeu

Le modèle proposé montre qu'au sein d'une bande, deux molécules de DBT interagissent l'une avec l'autre par l'intermédiaire d'une liaison halogène (entre deux atomes de brome) et deux liaisons hydrogène (entre un atome de brome et un atome d'hydrogène). L'interaction brome-brome est représentée par la **flèche jaune**. L'interaction brome-hydrogène est représentée par la **flèche bleue**. Des mesures ont été effectuées afin de déterminer précisément la distance des liaisons halogène et des liaisons hydrogène. Les résultats sont les suivants :

- la distance entre deux atomes de brome est de 0.47 nm.
- la distance entre un atome d'hydrogène et un atome de brome est de 0.31 nm.

Le modèle montre également qu'entre deux bandes, l'orientation des groupements bromophényles empêche la formation de liaisons hydrogène. Seule la liaison halogène assure la cohésion entre deux bandes. Cet effet est mis en évidence par la ligne sombre observée sur les images STM qui sépare chaque bande. L'interaction qui s'établit entre des atomes d'halogène qui appartiennent à des composés organiques se caractérise par des angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  (figure 3.13). [Bui et al., 2009] ont montré qu'ils existent deux cas. Dans le premier cas qualifié d'interaction de type I, les deux liaisons carbone-halogène forment un arrangement presque colinéaire ( $\theta_1$  et  $\theta_2 \approx 160 \pm 10^\circ$ ). Dans le deuxième cas qualifié d'interaction de type II, l'un des angles vaut environ  $170 \pm 10^\circ$  et l'autre angle varie de  $90^\circ$  à  $120^\circ$ . La géométrie des deux types d'interaction est donnée par la figure 3.13. Dans notre modèle, les angles des liaisons halogène avec la molécule adsorbée sur une rangée d'atome de silicium et la molécule adsorbée le long de la grande diagonale de la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  sont de  $95^\circ$  et de  $180^\circ$ . Cette liaison halogène a donc une géométrie de type II.

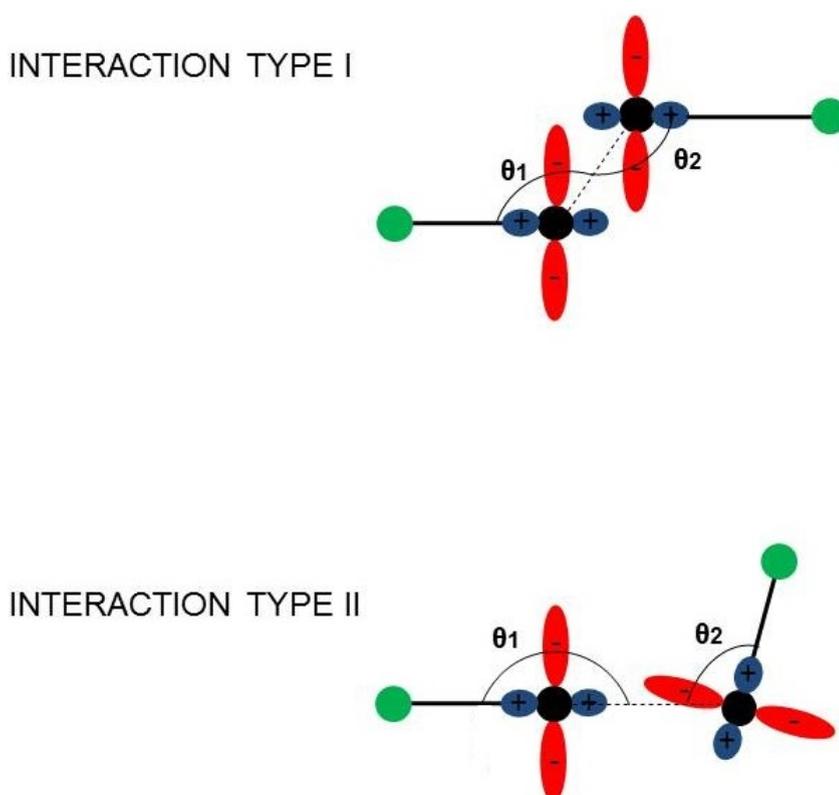


FIGURE 3.13 – Géométrie des liaisons halogènes de type I et de type II.

Dans la bande de molécules adsorbées le long de la grande diagonale de la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , la distance mesurée entre deux groupements phényles de deux molécules différentes est de 0.34 nm. Cette distance est suffisamment petite pour que les molécules interagissent les unes avec les autres via  $\pi$ -stacking. Par ailleurs, dans le laps de temps de nos mesures (sur des périodes de 5 à 6 heures) aucune évolution structurale de la couche moléculaire n'a été

observée. De même, la périodicité du réseau ne varie pas avec la température, ce qui signifie que le système est dans une configuration stable.

### 3.5.2/ MODÈLE MOLÉCULAIRE ASSOCIÉ À LA STRUCTURE EN CHEVRON

#### ■ Le modèle

Afin de construire le modèle moléculaire de la structure en **"chevron"**, nous devons trouver les sites d'adsorption des molécules de DBT. Comme précédemment, nous superposons sur la réseau de DBT le tracé du réseau de Si(111)-B (figure 3.14). Dans la première sous-bande, chacune des deux protubérances (**pastilles bleues**) associées à la molécules de DBT est localisée au dessus d'un adatome de silicium et est orientée le long de la grande diagonale de la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Dans la seconde sous-bande, l'une des protubérances (**pastilles rouges**) est localisée entre trois adatomes du substrat tandis que l'autre protubérance est localisée entre deux adatomes de la surface. Les deux protubérances matérialisées sur la figure 3.14 par des **pastilles bleues** sont associées aux groupements bromophényles. Le phényle central positionné au centre de quatre adatomes de silicium n'est quant à lui pas imagé à cette tension de polarisation. Dans la sous-bande adjacente, les deux protubérances matérialisées par les **pastilles rouges** (figure 3.14) sont associées aux groupements bromophényles. Le phényle central se positionne au dessus d'un adatome de silicium.

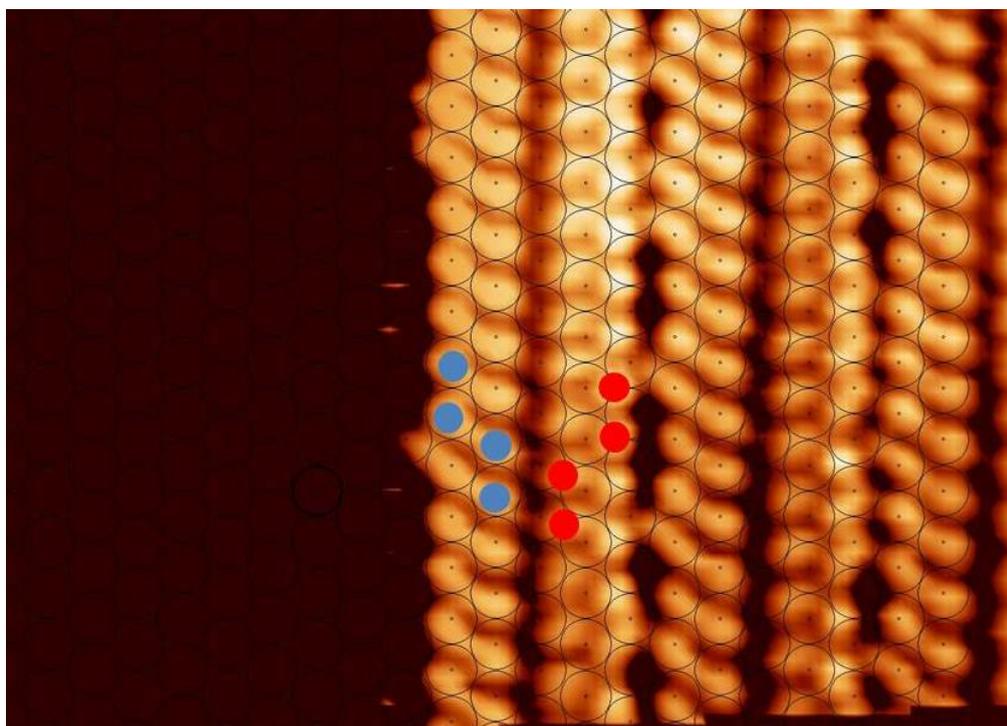


FIGURE 3.14 – Le tracé du réseau de Si(111)-B est superposé sur l'image STM du bord d'îlot de DBT. Afin de faciliter l'identification des sites d'adsorption, le contraste a été augmenté sur l'image.

Compte tenu de l'ensemble des observations, nous proposons pour la structure en **"chevron"** le modèle moléculaire suivant (figure 3.15)

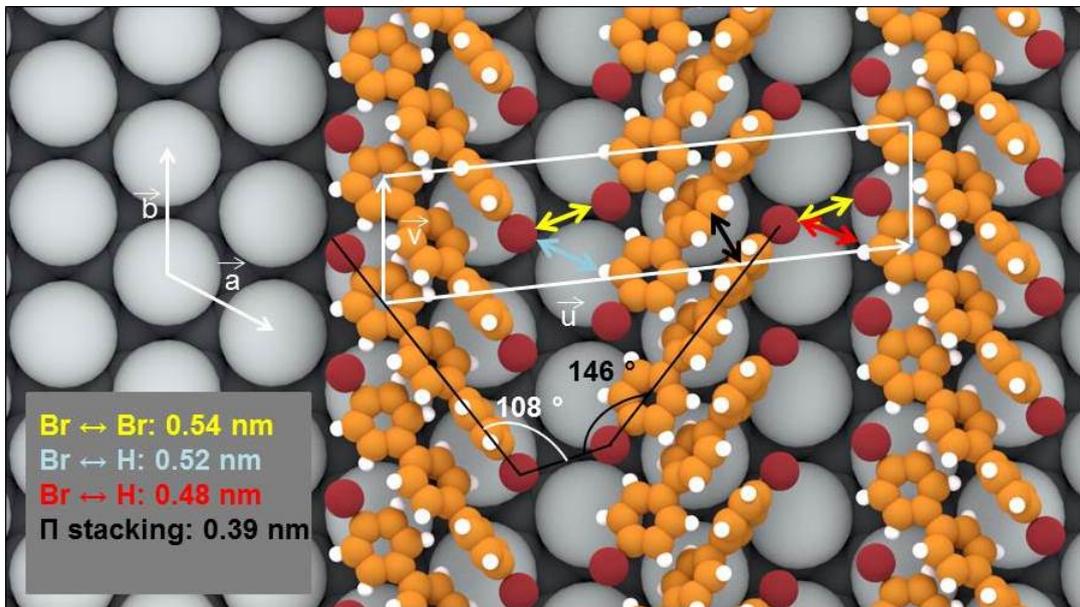


FIGURE 3.15 – Modèle moléculaire associé à la structure en **"chevron"** du réseau de DBT.

#### ■ Épitaxie

Sur la figure 3.15 nous avons rajouté les vecteurs de maille  $(\vec{a}, \vec{b})$  du substrat de Si(111)-B et les vecteurs  $(\vec{u}, \vec{v})$  de la maille élémentaire du réseau de DBT. La maille élémentaire forme un parallélogramme avec des vecteurs  $(\vec{u}, \vec{v})$  qui ont pour norme respective 2.98 nm et 0.68 nm. L'angle formé entre les vecteurs  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  est de 83°. Nous exprimons les vecteurs  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  dans la base  $B = \{\vec{a}, \vec{b}\}$ . Il en résulte que  $\vec{u} = 5\vec{a} + \vec{b}$  et  $\vec{v} = \vec{b}$ . On en déduit la matrice d'épitaxie  $C = \begin{pmatrix} 5 & 3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ . Tous les éléments de cette matrice sont des entiers. L'épitaxie est de type point-sur-point [Hooks et al., 2001]. La structure **"chevron"** est commensurable avec la surface. La superficie de la maille élémentaire est de 2.02 nm<sup>2</sup>. On dénombre deux molécules par maille élémentaire ce qui correspond à une densité moléculaire d'environ égale à 1/nm<sup>2</sup>. Les deux structures présentent la même compacité.

#### ■ Discussion sur les interactions mises en jeu

Le modèle suggère que les deux molécules de DBT qui forment le chevron interagissent par l'intermédiaire d'une liaison halogène (entre deux atomes de brome) et d'une liaison hydrogène (entre un atome de brome et un atome d'hydrogène). Cette liaison halogène est représentée par une **flèche jaune** et la liaison hydrogène est représentée par une **flèche bleue** sur la figure 3.15. Des mesures ont été effectuées afin de déterminer précisément la distance des liaisons halogène et des liaisons hydrogène. Les résultats sont les suivants :

- la distance entre deux atomes de brome est de 0.54 nm.
- la distance entre un atome d'hydrogène et un atome de brome est de 0.52 nm.

Les interactions molécule/molécule qui lient deux molécules issues de deux chevrons adjacents

sont également l'interaction halogène (entre deux atomes de brome) et l'interaction hydrogène (entre un atome de brome et un atome d'hydrogène). La longueur de cette liaison halogène est de 0.54 nm. La longueur de la liaison hydrogène (flèche rouge) est légèrement plus courte avec une longueur de 0.48 nm. Sur la figure 3.16 nous distinguons une bande incomplète. Cette bande est constituée de dimères de DBT formant des chevrons. Ceci suggère que les interactions molécule-molécule au sein d'une bande sont plus fortes que l'interaction inter-bande. Par ailleurs, les molécules dont le phényle central s'adsorbe au-dessus d'un adatome du substrat établissent entre-elles des interactions de nature  $\pi$ - $\pi$  (représentée par une flèche noire sur la figure 3.15). La distance mesurée entre le groupement phényle central et le groupement bromophényle de la molécule voisine est de 0.39 nm. Dans ce modèle, on montre également que l'angle entre la liaison halogène et la molécule adsorbée le long de la grande diagonale de la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  est de  $108^\circ$ . Pour l'autre molécule dont le phényle central s'adsorbe au-dessus d'un adatome de silicium l'angle de la liaison halogène est de  $146^\circ$ . Ces valeurs d'angles mesurées diffèrent légèrement des valeurs d'angles caractéristiques d'une interaction de type II, mais nous pouvons néanmoins proposer que l'interaction est de type II malgré ce faible écart compte tenu des incertitudes de mesure de la valeur des angles ( $\pm 5\%$ ).

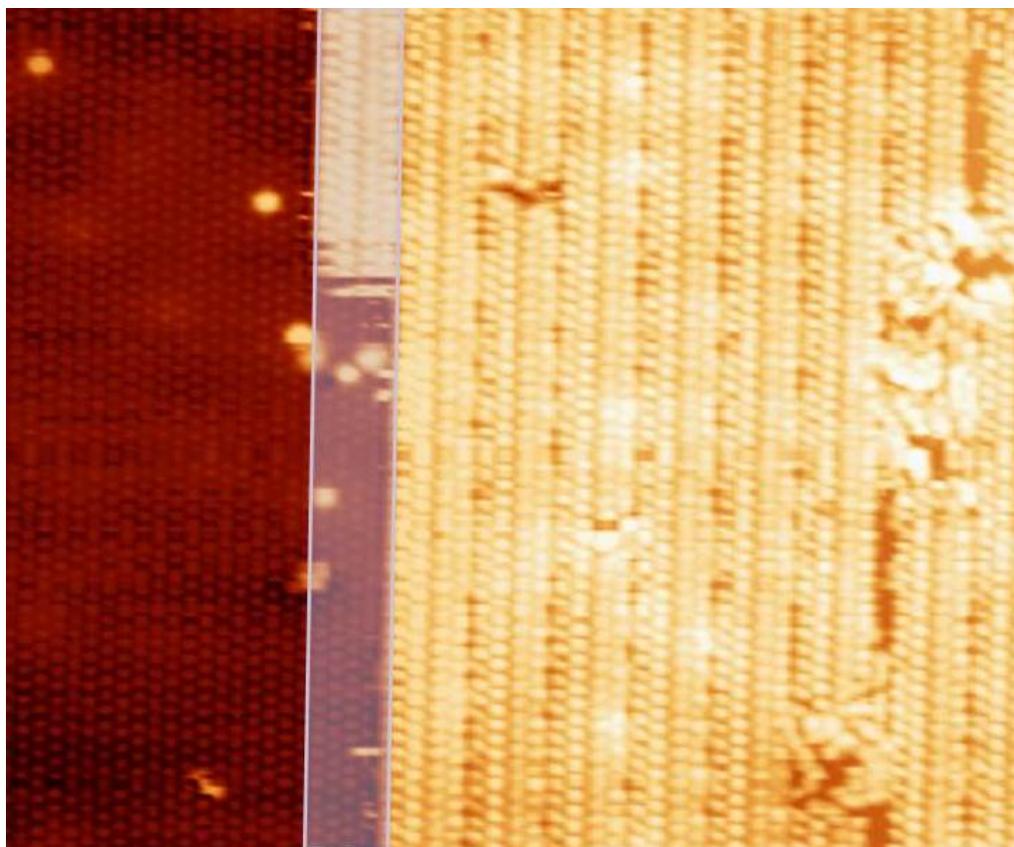


FIGURE 3.16 – Image STM mettant en évidence une croissance chevron par chevron ( $42,6 \times 43,2 \text{ nm}^2$ ) du réseau à  $T = 100\text{K}$ .  $V_S = -2 \text{ V}$ ,  $I_T = 10 \text{ pA}$ .

### 3.6/ ÉTUDE COMPARÉE DES AUTO-ASSEMBLAGES CHEVRON ET BANDE

Nous venons de voir que le dépôt de molécules de DBT sur notre échantillon de Si(111)-B conduit à la formation de deux types de structures :

- Une structure en **"bande"**
- Une structure en **"chevron"**

Dans un même îlot, nous n'avons jamais observé les deux types de structures. Par ailleurs, la structure **"chevron"** est minoritaire. Sur l'ensemble des images pour lesquelles il est possible d'identifier la nature de la structure, nous observons pour 25 % d'entre-elles la structure **"chevron"**. Ces deux réseaux ont une organisation très proches et ne diffèrent que par la conformation d'une sous-bande de molécules sur deux. Dans les deux cas nous avons la moitié des molécules du réseau qui s'adsorbent le long de la grande diagonale de la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Ces deux structures ont une épitaxie de type "point-sur-point" commensurable avec la surface. La structure en **"bande"** et la structure en **"chevron"** ont également le même densité moléculaire. Les deux réseaux sont à la fois pilotés conjointement par des liaisons halogène qui adoptent une géométrie de type II et des liaisons hydrogène. Le tableau suivant (3.17) récapitule l'ensemble des paramètres du réseau de la structure en **"bande"** et de la structure en **"chevron"**.

organisation du réseau	structure en <b>"bande"</b>	structure en <b>"chevron"</b>
nature de la liaison halogène	type II	type II
épitaxie	point-sur-point	point-sur-point
compacité moléculaire (molécule /nm <sup>2</sup> )	1	1
pourcentage observé (%)	75	25

FIGURE 3.17 – Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure en **"bande"** et de la structure **"chevron"**.

### 3.7/ ASSEMBLAGE SUPRAMOLÉCULAIRE DBT SUR Si(111)-B : CALCUL DFT

Nous complétons nos résultats expérimentaux par des calculs DFT (Density Functionnal Theory). En raison de la complexité et de la durée de ces calculs, nous sommes amenés à faire plusieurs approximations qui seront détaillées progressivement. Par ailleurs, seul le réseau en bande a été simulé. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 09 [Frisch et al., ] en utilisant la méthode B3LYP et la base de calcul 6-311G\*. L'ensemble des calculs a été effectué à l'aide du supercalculateur de Mésocentre de calcul de l'université Franche-Comté dans le cadre d'une collaboration avec F. Picaud de l'EA "nanomédecine". Deux mailles élémentaires de notre réseau moléculaire sont construites dans le vide. Chaque maille élémentaire comportant deux molécules, nous avons dans un premier temps optimisé l'arrangement moléculaire

dans le vide de deux molécules de DBT, puis de trois et enfin de quatre molécules. Après avoir construit deux mailles élémentaires adjacentes, nous calculons l'énergie d'interaction molécule-molécule. Cette énergie est donnée par la formule suivante :

$$E_{\text{int}} = E_{\text{T}} - nE_{\text{M}}$$

avec  $E_{\text{int}}$  l'énergie d'interaction molécule-molécule

$E_{\text{T}}$  l'énergie total du système dans le vide

$E_{\text{M}}$  l'énergie de chaque monomère dans le vide

$n$  le nombre de monomère

Les calculs DFT conduisent à une interaction molécule-molécule de -842.3 meV. Les différentes contributions à l'interaction molécule-molécule ont également été évaluées. L'énergie d'interaction pour la liaison hydrogène est évaluée à -72 meV. Pour la liaison halogène et l'interaction  $\pi$ -stacking les énergies d'interactions valent respectivement -15 meV et -14 meV. A l'intérieur d'une bande, c'est donc la liaison hydrogène qui constitue la force principale d'interaction entre deux molécules. La liaison halogène assure la cohésion des molécules entre les bandes. L'interaction molécule-molécule au sein d'une bande est donc plus forte que l'interaction molécule-molécule entre les bandes. Les calculs DFT montrent en outre que la distance entre deux atomes de brome engagés dans une liaison halogène est de  $0.44 \text{ nm} \pm 0.05 \text{ nm}$ . Les liaisons hydrogène présentent une distance moyenne de  $0.31 \pm 0.01 \text{ nm}$ . Ces valeurs sont en accord avec nos résultats expérimentaux ( $0.47 \text{ nm}$  pour la longueur de la liaison halogène et  $0.31 \text{ nm}$  pour la longueur de la liaison hydrogène). Au sein d'une cellule élémentaire, l'angle formé entre deux molécules de DBT est de  $108 \pm 5^\circ$ . Nous avons également estimé l'énergie d'adsorption de la molécule de DBT. La simulation complète d'un substrat de Si(111)-B avec Gaussian étant irréalisable, nous calculons l'énergie d'adsorption de notre molécule de DBT sur une feuille de graphène. Le graphène a la On s'attend à ce que cette énergie d'adsorption soit légèrement plus élevée que sur notre substrat de Si(111)-B. Les calculs DFT montrent que l'énergie d'adsorption de notre molécule de DBT sur une feuille de graphène est de -178 meV. L'interaction molécule-surface est plus faible que l'interaction molécule-molécule. L'interaction molécule-surface est limitée par le fait que les cycles phényles de la molécule de DBT ne sont pas parallèles à la surface. La structure en **"chevron"** n'a quant à elle pas été simulée par manque de temps. Une nouvelle campagne de calcul sera lancée.

### 3.8/ CONCLUSION

Ce chapitre porte sur la caractérisation menée par microscopie à effet tunnel et par des calculs DFT d'auto-assemblages de molécules aromatiques halogénées de symétrie  $C_2$  sur silicium. Les molécules de DBT s'auto-assemblent pour former deux assemblages différents : une structure en **"bande"** et une structure en **"chevron"**. Ces deux assemblages présentent de fortes similitudes. En effet, les deux structures présentent la même épitaxie (point-sur-point), le même nombre de molécule par maille élémentaire et la même densité moléculaire. Cette étude a permis de mettre en exergue pour la première fois la faisabilité de concevoir des réseaux supramoléculaires à partir d'une molécule de symétrie différente (symétrie  $C_2$ ) à la symétrie hexagonale de notre substrat de SiB(111)-B et pilotés conjointement par des liaisons hydrogène et des liaisons halogène. Ces travaux qui ont été publiés dans le journal Chemical Communication [Makoudi et al., 2014] ouvrent de nombreuses perspectives. Il serait particulièrement intéressant de voir si à partir de la molécule de DBT il est possible de séparer les sous-bandes de molécules les unes des autres en greffant par exemple des chaînes aliphatiques sur le phényle central. Nous pourrions ainsi concevoir un réseau constitué de lignes de molécules. Le chapitre suivant présente des études réalisées en ce sens.

# IV



# Chapitre4

## PARAMÈTRES INFLUANT LA GÉOMÉTRIE D'AUTO-ASSEMBLAGES SUR SI(111)-B

### 4.1/ INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons réussi à construire avec succès des réseaux compacts de grandes dimensions constitués par la juxtaposition de bandes moléculaires. La molécule utilisée pour l'obtention d'un tel assemblage organique fut une molécule de symétrie  $C_2$ , avec un système  $\pi$ -conjugué et possédant à ses extrémités un atome de brome (DBT). Le  $\pi$ -stacking via les cycles benzéniques ainsi que les liaisons halogène et hydrogène sont les interactions qui assurent à la fois la cohésion inter-bande et intra-bande. Dans ce chapitre, nous souhaitons diminuer l'interaction entre les sous-bandes. L'objectif d'une telle démarche est de comprendre l'effet des groupements terminaux ainsi que l'influence du nombre de cycles benzéniques sur l'organisation des molécules dans une sous-bande. Afin de diminuer l'interaction entre les sous-bandes nous avons fait le choix d'utiliser des molécules dotées "d'espaceurs" tels que des chaînes aliphatiques. Pour cela, nous avons synthétisé dans un premier temps deux molécules organiques avec différents nombres de cycles benzéniques, des chaînes alkyles latérales et des groupements cyano terminaux. La première molécule étudiée est la molécule de 1,4 bis(4'cyanophényle)-2,5bis(décyloxy)benzène (appelée CDB). C'est une molécule de symétrie  $C_2$ , avec un système  $\pi$ -conjugué, des chaînes aliphatiques et possède à ses extrémités un atome d'azote. Il s'agit d'une molécule de grande taille avec une dimension latérale de 3 nm et une distance de 1.65 nm entre les deux atomes d'azotes. La figure 4.1 suivante présente la structure de cette molécule.

La seconde molécule étudiée est la molécule de 1,4 di(4''cyanobiphényle)-2,5bis(décyloxy)-benzène que l'on nommera par la suite L-CDB. L pour "long" afin de rappeler que la molécule reste de la même famille que CDB mais avec deux cycles aromatiques supplémentaires. La figure 4.2 présente la structure en 3D de cette molécule.

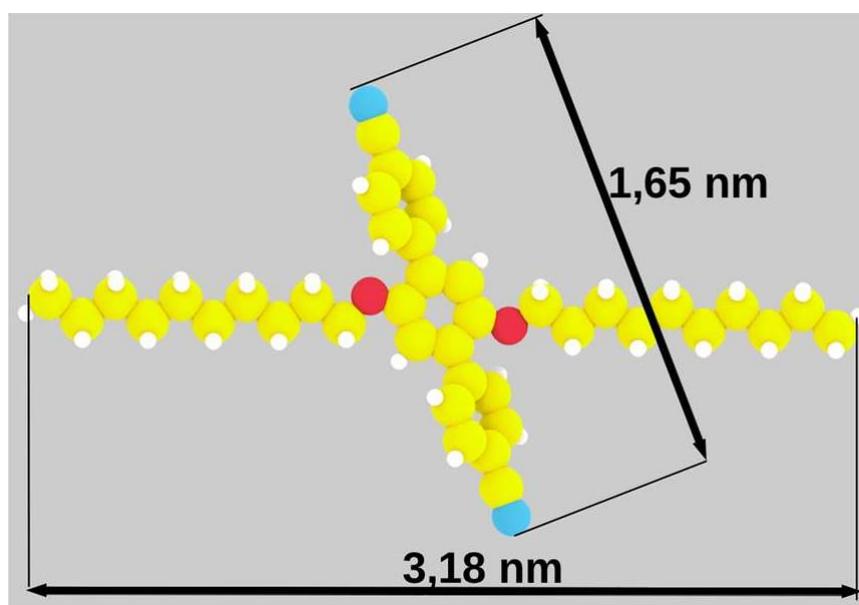


FIGURE 4.1 – Modèle moléculaire en 3D de 1,4 bis(4'cyanophényle)-2,5bis(décyloxy)benzène (CDB).

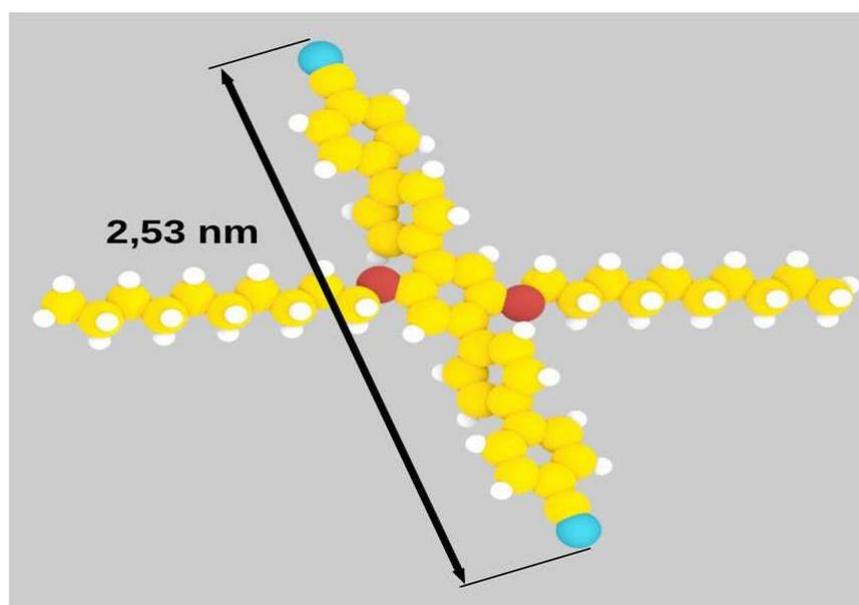


FIGURE 4.2 – Modèle moléculaire en 3D de 1,4 di(4''cyanobiphényle)-2,5bis(décyloxy)benzène (L-CDB).

## 4.2/ DESCRIPTION DES RÉSEAUX SUPRAMOLÉCULAIRES

### 4.2.1/ ADSORPTION DE CDB

Tous les dépôts ont été réalisés sur un substrat de silicium présentant un dopage en bore maximal et une reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . La température de sublimation sous ultra-vide de la molécule de CDB est de 408 K. L'ensemble des images a été obtenu à des températures

variant entre 100 K et la température ambiante.

Le dépôt sous ultra-vide de CDB conduit à la formation d'un réseau bi-dimensionnel, de grandes dimensions et présentant très peu de défauts. Le réseau consiste en une succession de lignes de protubérances brillantes séparées par des inter-lignes plus sombres non résolues à cette tension de polarisation (figure 4.3). Nous observons un ordre à grande échelle le long de chaque ligne (trait noir sur la figure 4.3) avec la répétition régulière de paires de protubérances. Compte tenu de la géométrie de CDB, nous envisageons deux possibilités pour associer la molécule à une paire de protubérances : ou bien la molécule est associée à la paire de protrusions entourée par l'ovale noir ou bien la molécule est associée à la paire de protrusions entourée par l'ovale bleu (figure 4.3).

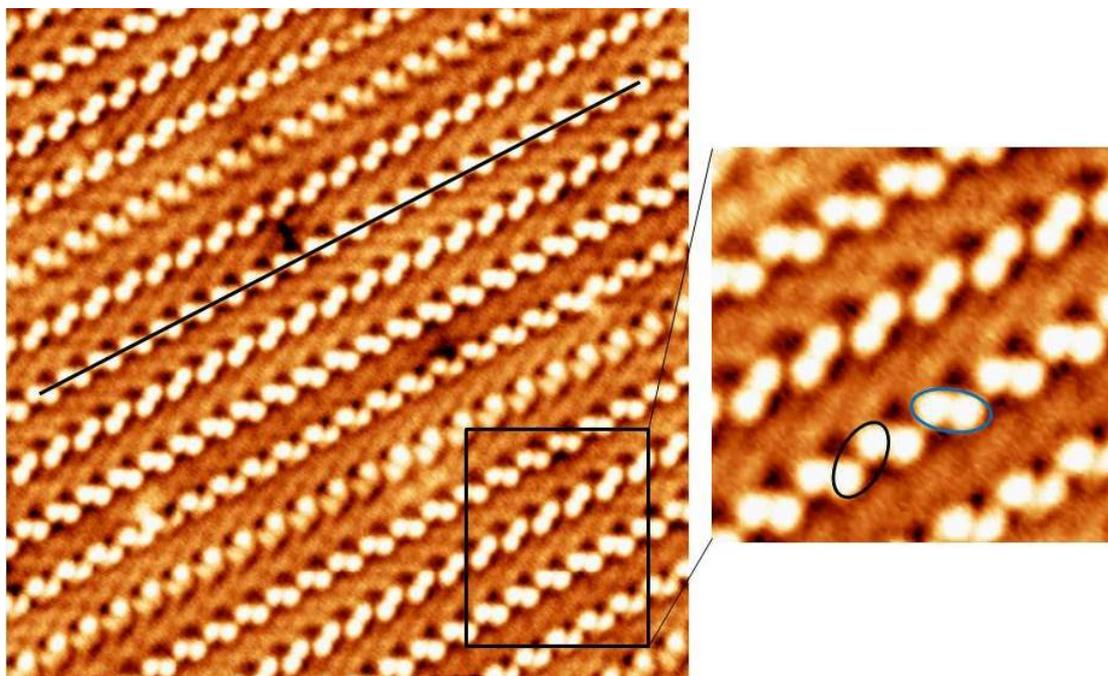


FIGURE 4.3 – Image STM du réseau de CDB sur Si(111)-B ( $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ) à  $T=100 \text{ K}$  avec sur la droite de l'image le zoom numérique de  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  sur le réseau. Les paires de protrusions susceptibles d'être associées à une molécule sont entourées en noir ou en bleu.  $V_S=2 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

Afin de déterminer le bon couple de protubérances, nous effectuons à l'aide du logiciel WSXM le profil le long des deux lobes (figure 4.4). Dans un cas, la distance mesurée (1.31 nm) est inférieure à la dimension de la molécule (1.65 nm) dans l'autre cas (1.65 nm) la distance mesurée concorde avec la dimension de la molécule. Le bon couple de protubérances associé à la molécule de CDB correspond à celui où les lobes sont entourés en noir. Sur l'image STM (figure 4.3) nous constatons que ces deux lobes sont séparés par une zone légèrement plus sombre.

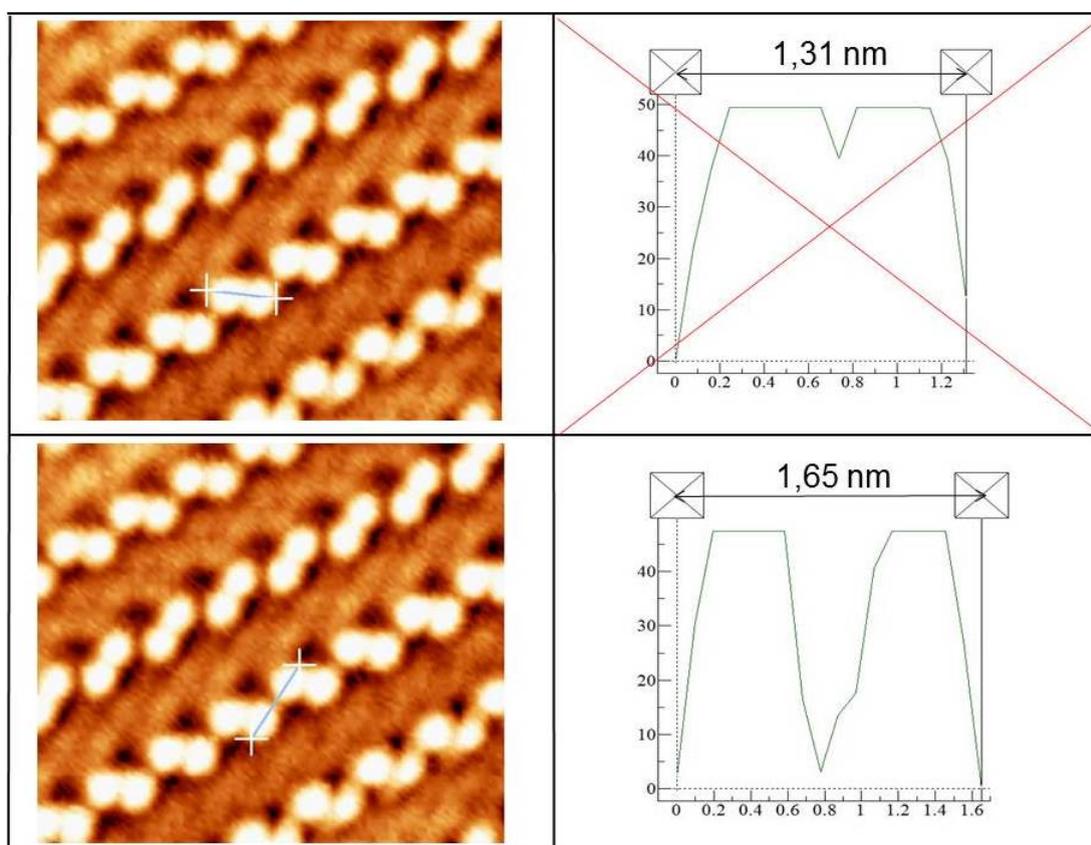


FIGURE 4.4 – Profils tracés le long des deux couples de protubérances.

Les images STM révèlent également l'absence d'ordre à grande échelle entre les lignes. Le réseau de CDB (figure 4.5.a) présente deux types de configuration :

- Une configuration dite "**chevron**" (figure 4.5.b).
- Une configuration dite "**parallèle**" (figure 4.5.c).

Afin de déterminer la répartition de la configuration "**parallèle**" et de la configuration "**chevron**" au sein des réseaux de CBD, nous avons effectué une étude statistique. Pour cela, nous avons analysé plusieurs séries d'images en comptabilisant pour chacune d'elle le nombre d'interligne "**parallèle**" et le nombre d'interligne "**chevron**". Pour un total de 468 interlignes, nous dénombrons 374 interlignes "**parallèle**" et 94 interlignes "**chevron**". La configuration **chevron** est majoritaire avec 80 % des interlignes observées. La configuration "**parallèle**" ne représente que 20 % des interlignes observées.

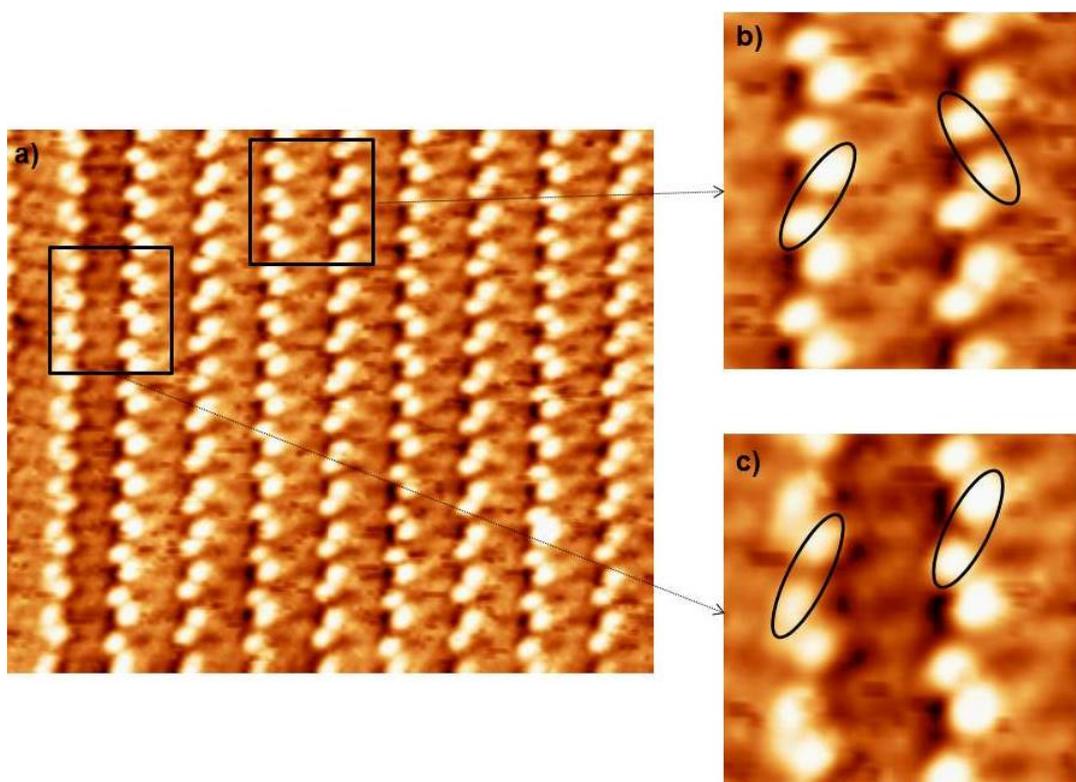


FIGURE 4.5 – a) Image STM du réseau de CDB sur Si(111)-B ( $20.8 \times 20.8 \text{ nm}^2$ ) à  $T=100 \text{ K}$ . b) Zoom numérique de  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  sur la configuration "**chevron**". c) Zoom numérique de  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  sur la configuration "**parallèle**".  $V_S=2 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

Il est intéressant de remarquer l'effet notable sur l'imagerie STM de la tension de polarisation pointe/échantillon. En effet, l'imagerie en tension négative (états pleins de la surface) permet de résoudre très nettement l'interligne. Nous distinguons au sein de ces interlignes de larges traits très proches les uns des autres et parallèles entre eux que l'on assimile intuitivement aux chaînes aliphatiques de la molécule de CDB. Ces chaînes aliphatiques sont interdigitées (cercle noir sur la figure 4.6). En outre, à cette tension de polarisation la partie centrale de la molécule est imagée par trois protrusions (notées 1, 2 et 3 sur la figure 4.6).

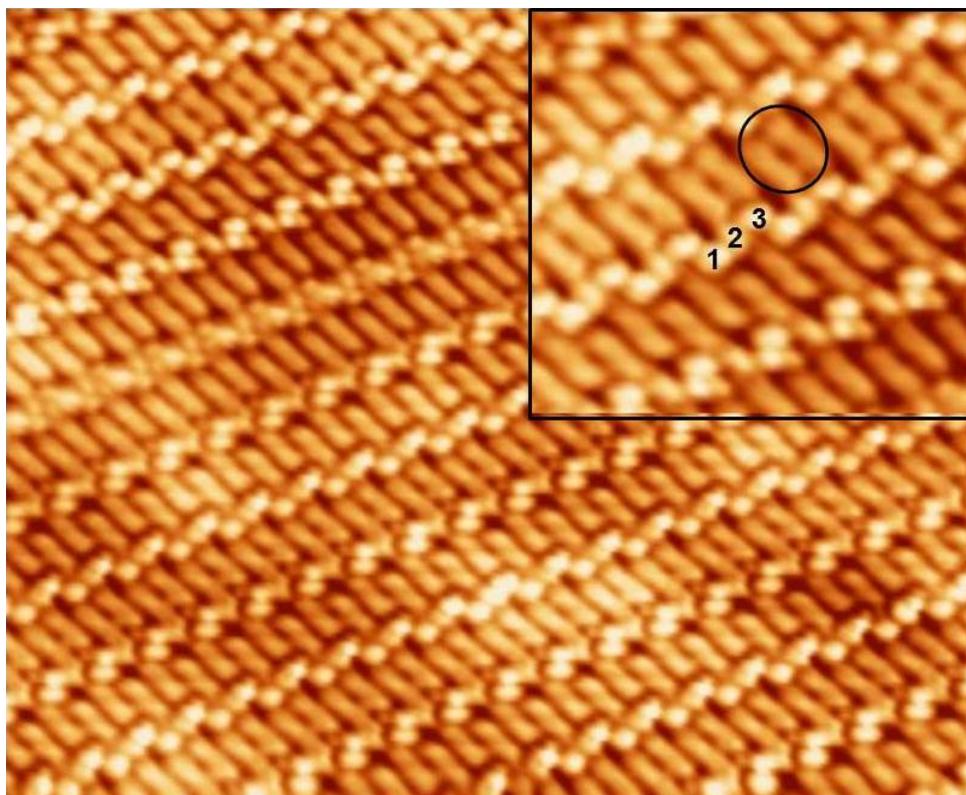


FIGURE 4.6 – Image STM du réseau de CDB sur  $Si(111)\text{-B}$  ( $9.4 \times 13.2 \text{ nm}^2$ ) à  $T = 100 \text{ K}$  avec en haut à droite de l'image un zoom numérique de  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  sur le réseau.  $V_S = -1.7 \text{ V}$ ,  $I_T = 10 \text{ pA}$ .

#### 4.2.2/ ADSORPTION DE L-CDB

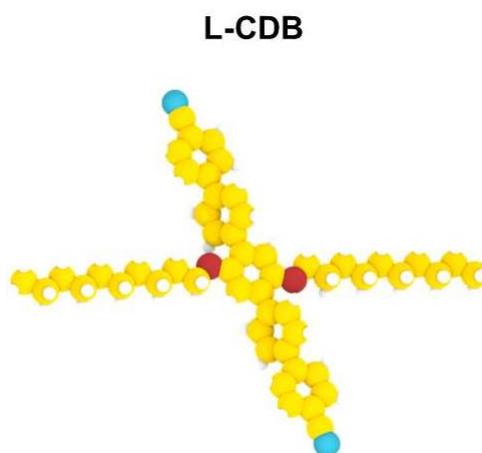


FIGURE 4.7 – Rappel du modèle moléculaire en 3D de 1,4 di(4''cyanobiphényle)-2,5bis(décyloxy)benzène (L-CDB)

La molécule de L-CDB dont la température de sublimation est de 393 K, a été déposée sur notre substrat à température ambiante. La figure 4.8 présente une image STM du réseau obtenu avec cette molécule.

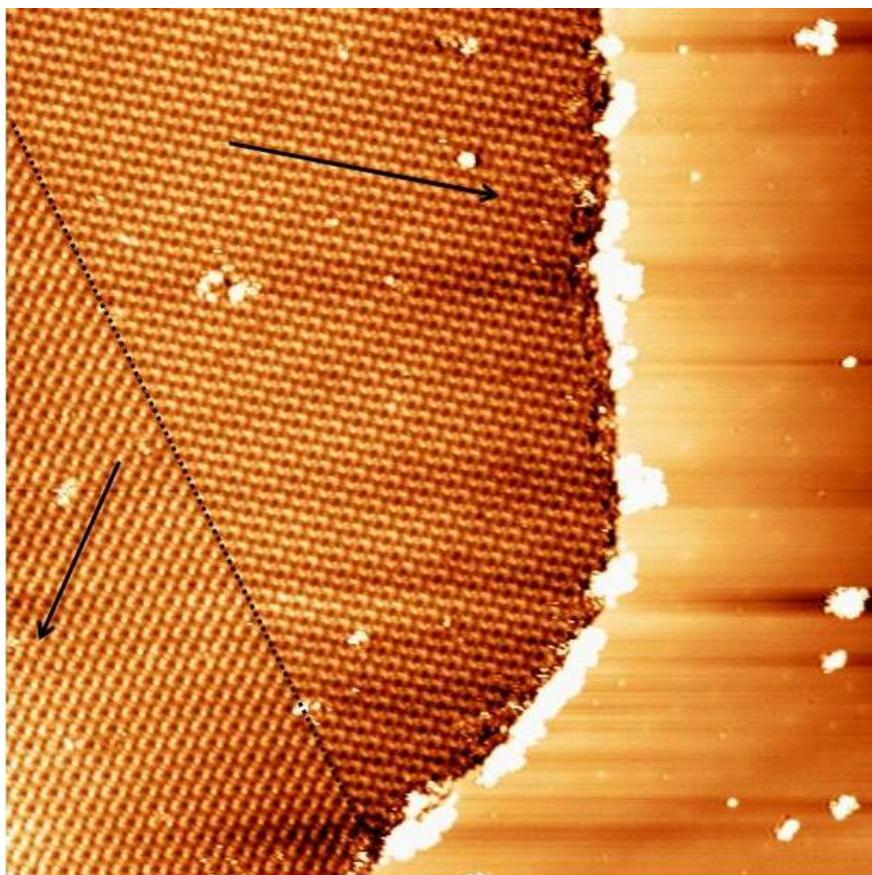


FIGURE 4.8 – Image STM du réseau de L-CDB sur Si(111)-B ( $120.3 \times 120.3 \text{ nm}^2$ ) à RT.  $V_S = 2 \text{ V}$ ,  $I_T = 5 \text{ pA}$ .

Les molécules s'auto-assemblent pour former de larges domaines bi-dimensionnels très ordonnés. Sur la figure 4.8 nous pouvons observer un joint de grains (tiret en pointillé noir) qui marque la frontière entre deux domaines. Ces deux domaines sont orientés de  $120^\circ$  l'un par rapport à l'autre. Dans ces domaines, nous observons une collection de lignes parallèles. Afin d'avoir plus de détails nous effectuons un zoom sur l'un des domaines. Le zoom est présenté par la figure 4.9. Chacune de ces lignes est constituée par la répétition de motifs (entourés par l'ovale en pointillé bleu sur la figure 4.9). Compte tenu de la géométrie de la molécule de L-CDB, nous associons ce motif à la partie centrale de la molécule. Le long de ces lignes, toutes les molécules sont parallèles entre elles. Le réseau de L-CDB possède donc un ordre à grande échelle à la fois entre les lignes et le long de chaque ligne. Contrairement au réseau de CDB, l'ensemble des molécules adopte une configuration **"parallèle"**. Les molécules sont orientées d'environ  $15^\circ$  par rapport à la direction principale des lignes. Dans les interlignes qui apparaissent sombre sur l'image STM nous distinguons de fines parties plus claires (matérialisées par les deux traits noirs sur la figure 4.9) qui sont connectées à la partie centrale de la molécule. Compte tenu de ce qui a été dit précédemment concernant le réseau de CDB, nous pouvons intuitivement associer ces parties aux chaînes aliphatiques de la molécule de L-CDB. Ces chaînes sont toutes parallèles deux à deux. (cercle en pointillé vert sur la figure 4.9).

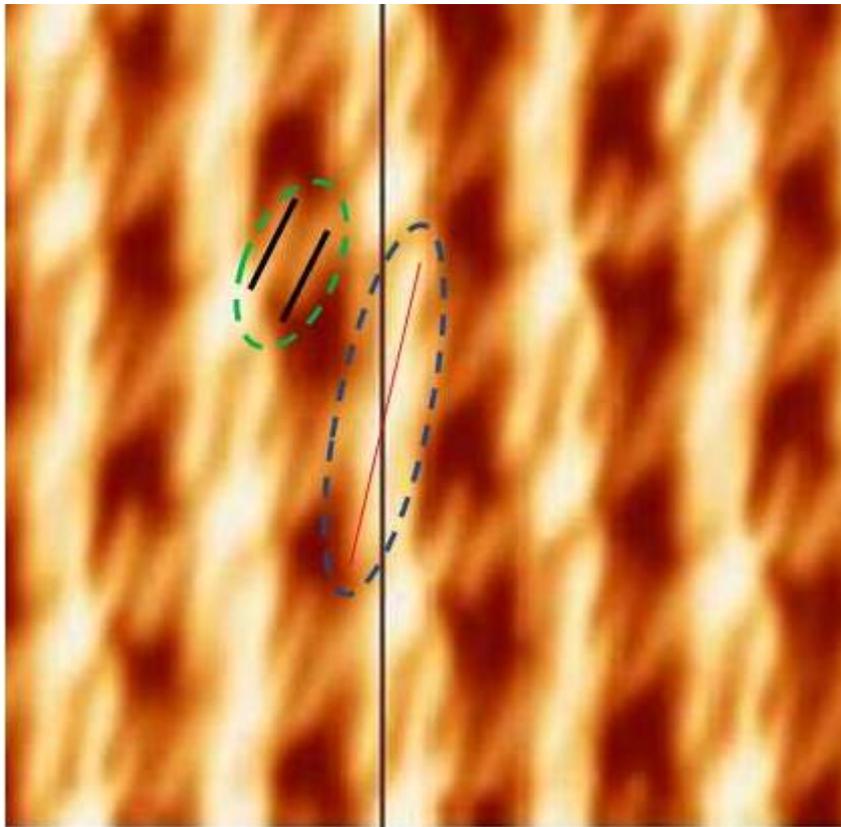


FIGURE 4.9 – Zoom sur le réseau de L-CDB sur Si(111)-B ( $12 \times 10 \text{ nm}^2$ ) à RT.  $V_S = -2.3 \text{ V}$ ,  $I_T = 5 \text{ pA}$ .

### 4.3/ COMPARAISON DES MODÈLES MOLÉCULAIRES ASSOCIÉS AUX RÉSEAUX

#### 4.3.1/ MODÈLE MOLÉCULAIRE ASSOCIÉ AU RÉSEAU DE CDB

##### ■ Le modèle

Maintenant que nous avons identifié les protubérances associées à chaque molécule, il nous reste à déterminer les sites d'adsorption. Pour cela, nous recherchons l'image d'un bord d'îlot (figure 4.10) sur lequel nous superposons le tracé du réseau de Si(111)-B (figure 4.11).

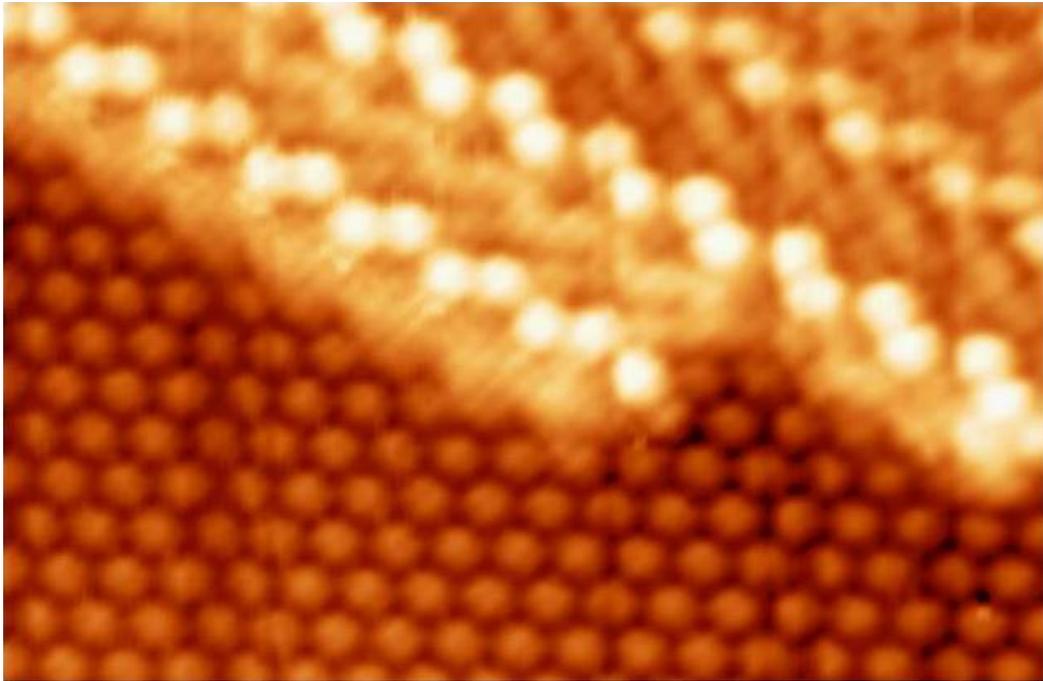


FIGURE 4.10 – Image STM d'un bord d'îlot de CDB sur Si(111)-B ( $11.5 \times 8 \text{ nm}^2$ ) à  $T=100\text{K}$ .  $V_S=2 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

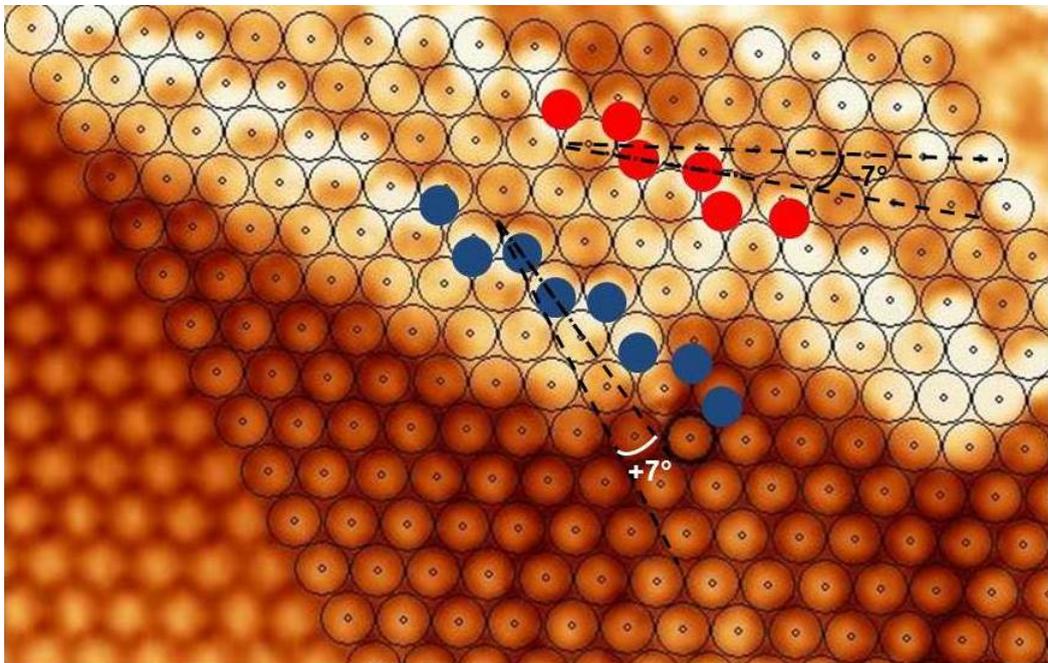


FIGURE 4.11 – Image STM d'un bord d'îlot de CDB sur lequel est superposé le tracé du réseau de Si(111)-B ( $20 \times 15 \text{ nm}^2$ ) à  $T=100\text{K}$ . Le contraste a été légèrement augmenté afin de mieux visualiser les protubérances.  $V_S=2 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

Dans la première ligne, les couples de protubérances matérialisées par les **pastilles bleues** se placent le long d'une rangée d'adatoms de silicium et sont orientés de  $7^\circ$  par rapport à la direction principale de la rangée d'adatome. Dans la ligne adjacente, les protubérances

matérialisées par les **pastilles rouges** se positionnent également le long d'une rangée d'adotome et sont orientées de  $-7^\circ$  par rapport à la direction principale de la rangée d'adotome. Chaque ligne de molécules est séparée par deux adatoms de silicium. A cette tension de polarisation, les groupements cyanophényles sont imagés par deux gros lobes tandis que le phényl central n'est jamais imagé. La figure 4.12 suivante montre l'image d'un bord d'îlot en polarité négative. Nous constatons que les chaînes aliphatiques ont tendance à se positionner entre les rangées d'adatoms de silicium.

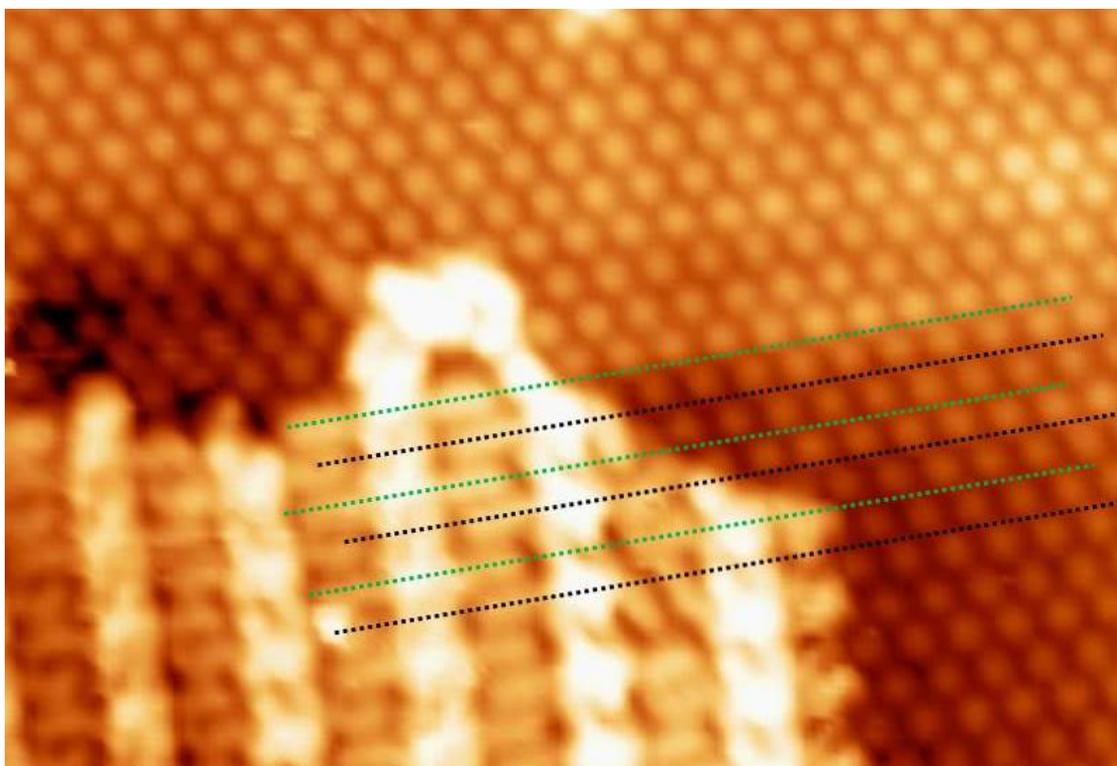


FIGURE 4.12 – Image STM d'un bord d'îlot de CDB ( $26.4 \times 37.7 \text{ nm}^2$ ) à  $T=100 \text{ K}$ . La direction des chaînes aliphatiques est successivement matérialisée par les traits en pointillés noirs et **verts**.  $V_S=-2 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

Compte tenu de l'ensemble de nos observations nous proposons pour le réseau supramoléculaire de CDB le modèle suivant (figure 4.13) :

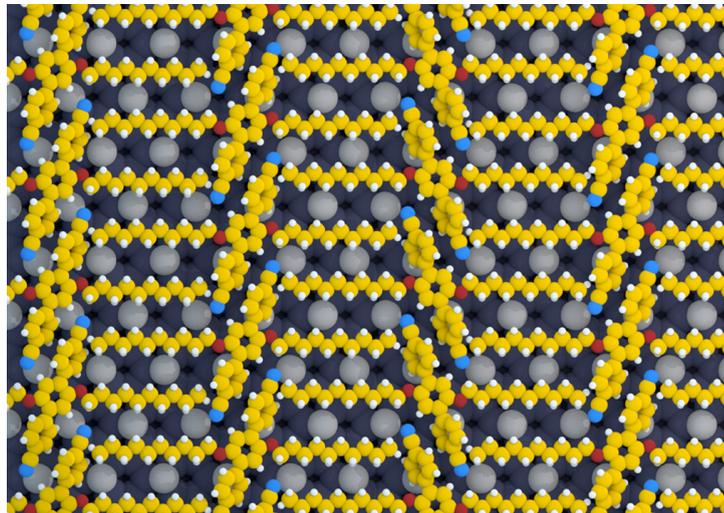


FIGURE 4.13 – *Modèle moléculaire du réseau de CDB.*

Le modèle montre les deux configurations. A gauche de l'image nous avons la configuration "**parallèle**" et à droite la configuration "**chevron**". Toutes les molécules de CDB ont le même site d'adsorption. Le phényle central de la molécule est localisé entre deux adatoms de silicium. Dans la configuration "**parallèle**", dans l'une des lignes le phényle du cyanophényle se positionne entre trois adatoms de silicium. En outre, on constate que le long d'une ligne de molécules, les groupements cyanophényles de deux molécules voisines sont parallèles entre eux et pratiquement en vis à vis. On remarquera également que les atomes d'hydrogène appartenant au phényle central pointent chacun en direction de l'atome d'azote du groupement cyano de la molécule voisine. Conformément à l'image de la figure 4.12 les chaînes aliphatiques se positionnent entre les rangées d'adatoms de silicium.

#### ■ Epitaxie

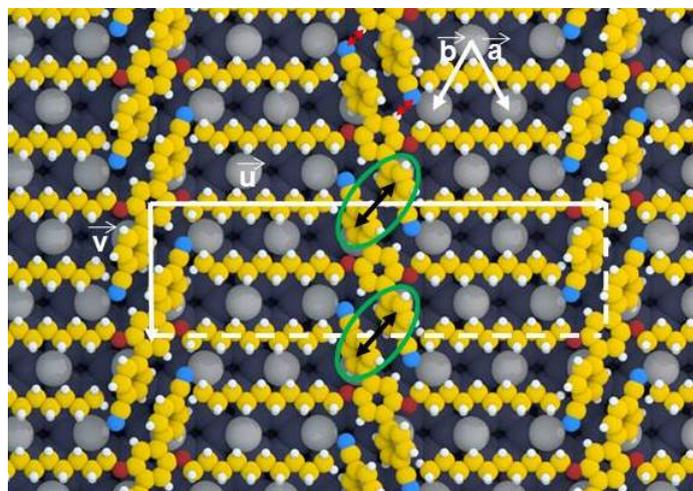


FIGURE 4.14 – *Représentation des vecteurs de maille ( $\vec{u}$ ,  $\vec{v}$ ) du réseau de L-CDB adsorbé sur le substrat de Si(111)-B de vecteurs de maille ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ )*

Sur la figure 4.14 nous avons rajouté les vecteurs de maille ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ) du substrat de Si(111)-B

et les vecteurs  $(\vec{u}, \vec{v})$  de la maille élémentaire du réseau de CDB. La maille élémentaire de la couche organique forme un rectangle. Les normes des vecteurs  $(\vec{u}, \vec{v})$  de la maille élémentaire du réseau sont de respectivement 4.02 nm et 1.16 nm. La superficie de la maille élémentaire est donc de 4.66 nm<sup>2</sup>. La relation qui lie les vecteurs de maille de l'auto-assemblage moléculaire aux vecteurs de maille du substrat est donnée par la matrice d'épitaxie notée C.

$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$  or  $\vec{u} = 6\vec{a} - 6\vec{b}$  et  $\vec{v} = \vec{a} + \vec{b}$ . Par conséquent  $C = \begin{pmatrix} 6 & -6 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$  Tous les paramètres de la matrice d'épitaxie C sont des entiers. Ainsi, d'après Hook et al. [Hooks et al., 2001], l'épitaxie est de type point-sur-point. La couche moléculaire est commensurable avec le substrat. On dénombre deux molécules par maille élémentaire ce qui correspond à une densité moléculaire de 0.43/nm<sup>2</sup>.

#### ■ Discussion sur les interactions mises en jeu

Entre les lignes, les molécules interagissent par l'intermédiaire des interactions de Van der Waals issues de l'interdigitation des chaînes aliphatiques. Le long de chaque ligne, les cycles benzéniques de deux molécules voisines sont quasiment en vis à vis (**cercle vert** sur la figure 4.14) et suffisamment proches (0.38 nm) pour que chaque molécule de CDB puisse établir deux liaisons  $\pi$ - $\pi$  (flèche noire sur la figure 4.14). En outre, on peut se demander si les atomes d'hydrogène du phényle central qui pointent chacun en direction de l'atome d'azote du groupement cyano de la molécule voisine peuvent engendrer une liaison hydrogène (petites **flèches rouges** sur la figure 4.14).

#### 4.3.2/ MODÈLE MOLÉCULAIRE ASSOCIÉ AU RÉSEAU DE L-CDB

##### ■ Le modèle

Malgré de nombreux efforts, nous n'avons pas observé de bords d'îlots à une échelle suffisamment petite. Ainsi, pour trouver le site d'adsorption, nous avons profité d'un changement de pointe (figure 4.15). Nous allons utiliser cette image pour construire le modèle moléculaire du réseau de L-CDB. Nous constatons que toutes les chaînes aliphatiques se placent entre les rangées d'adatoms de silicium. Par ailleurs, les molécules matérialisées sur la figure 4.15 par les **traits rouges** sont toutes orientées de 30 ° par rapport à la direction (matérialisée par le **trait vert** sur la figure 4.15) d'une rangée d'adatome.

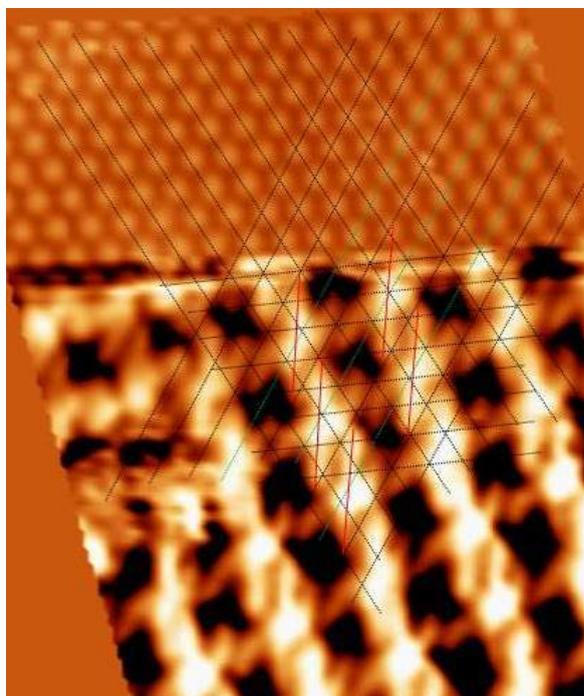


FIGURE 4.15 – Réseau de L-CDB avec changement de pointe imagé en polarité négative (-2V) sur lequel est superposé le tracé du réseau de Si(111)-B.

Compte tenu de l'image précédente (figure 4.15) nous proposons le modèle suivant (figure 4.16) :

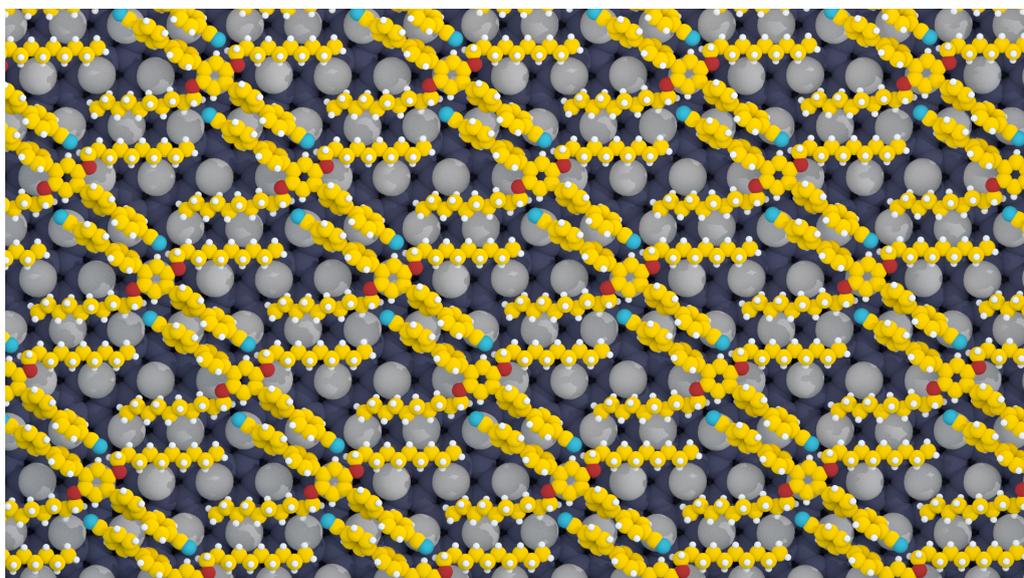


FIGURE 4.16 – Modèle moléculaire du réseau de L-CDB.

Les molécules de L-CDB n'ont pas toutes le même site d'adsorption. En effet, le long d'une ligne de molécules, le phényle central de L-CDB se positionne successivement soit au-dessus d'un adatome de silicium soit entre deux adatomes de silicium. Le long d'une rangée réticulaire toutes les molécules de L-CDB s'adsorbent sur le même site. Conformément à l'image de la figure 4.15, les chaînes aliphatiques se placent entre les rangées d'adatomes de silicium.

Le long d'une ligne de molécules, les cycles benzéniques de deux molécules successives se positionnent quasiment en vis-à-vis et sont parallèles entre-eux. On note également que les atomes d'hydrogène appartenant au phényle central d'une molécule pointent chacun en direction de l'atome d'azote du groupement cyano de la molécule voisine.

#### ■ Épitaxie

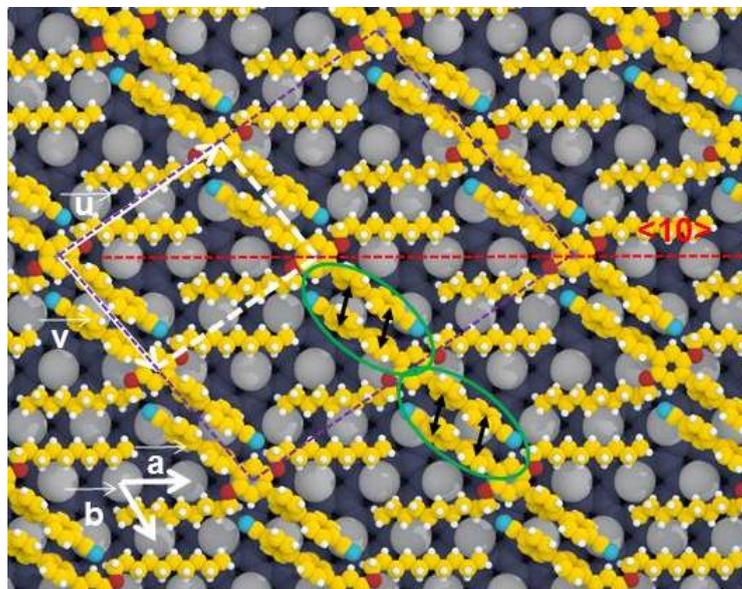


FIGURE 4.17 – Représentation des vecteurs de maille ( $\vec{u}$ ,  $\vec{v}$ ) du réseau de L-CDB adsorbé sur le substrat de Si(111)-B de vecteurs de maille ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ). Nous avons représenté à l'aide des pointillés violets la supermaille moléculaire.

Sur la figure 4.17 nous avons rajouté en blanc les vecteurs de maille ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ) du substrat de Si(111)-B et les vecteurs ( $\vec{u}$ ,  $\vec{v}$ ) de la maille élémentaire du réseau de L-CDB. La relation qui lie les vecteurs de maille de l'auto-assemblage moléculaire aux vecteurs de maille du substrat est donnée par la matrice d'épitaxie notée C.

$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$  or  $\vec{u}=3.5\vec{a}-2\vec{b}$  et  $\vec{v}=0.5\vec{a}+2\vec{b}$ . Par conséquent  $C = \begin{pmatrix} 3.5 & -2 \\ 0.5 & 2 \end{pmatrix}$  Seuls les paramètres de la deuxième colonne de la matrice d'épitaxie C sont des entiers. Ainsi, d'après Hook et al. [Hooks et al., 2001], l'épitaxie est de type "Point-sur-Ligne I". La couche moléculaire est commensurable avec le substrat le long des rangées réticulaires  $\langle 10 \rangle$  (trait en pointillé rouge sur la figure 4.17). Les normes des vecteurs ( $\vec{u}$ ,  $\vec{v}$ ) de la maille élémentaire sont de respectivement 2.04 nm et de 1.53 nm. Cette maille forme un parallélogramme dont la superficie est de 3.10 nm<sup>2</sup>. On dénombre une molécule par maille élémentaire ce qui correspond à une densité moléculaire de 0.32/nm<sup>2</sup>. Nous pouvons définir une supermaille moléculaire pour laquelle toutes les molécules sont en coïncidences avec les nœuds du substrat (une 2 x 2 en pointillés mauves sur la figure 4.17). Le positionnement des chaînes aliphatiques entre les rangées d'adatoms de silicium induit une modification de l'angle formé par les atomes carbone-oxygène-carbone.

■ Discussion sur les interactions mises en jeu

Entre les lignes, les molécules de L-CDB interagissent les unes avec les autres par l'intermédiaire des interactions de Van der Waals issues de l'interdigitation des chaînes aliphatiques. Chaque molécule de L-CDB établit quatre interactions  $\pi$ - $\pi$  (flèches noires dans les cercles verts sur la figure 4.17) avec deux molécules voisines. La distance des interactions  $\pi$ - $\pi$  est de 0.38 nm. On peut également se demander si à l'instar du réseau de CDB les deux atomes d'hydrogène du phényle central qui pointent chacun en direction de l'atome d'azote du groupement cyano de la molécule voisine peuvent induire une liaison hydrogène.

#### 4.4/ ETUDE COMPARÉE DES RÉSEAUX DE CDB ET DE L-CDB



FIGURE 4.18 – Rappel des représentations 3D des molécules de CDB (à gauche) et de L-CDB (à droite)

Le tableau suivant (5.7) récapitule l'ensemble des paramètres des réseaux de CDB et de L-CDB.

molécule	CDB	L-CDB
configuration	parallèle (20 %) chevron (80 %)	exclusivement parallèle
épitaxie	point-sur-point	point-sur-ligne I
compacité moléculaire (molécule/nm <sup>2</sup> )	0.43	0.32
superficie de la maille (nm <sup>2</sup> )	4.66	3.1

FIGURE 4.19 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des réseaux de CBD et L-CDB

Le premier constat que l'on peut faire en comparant les images STM des réseaux de CDB et de L-CDB est la différence d'organisation. Les molécules de CDB s'organisent pour former deux types de configuration : une configuration "**parallèle**" minoritaire et une configuration "**chevron**" majoritaire. En raison de la présence de ces deux configurations, le réseau de

CDB ne présente pas d'ordre à grande échelle entre les lignes. Les molécules de L-CDB s'auto-assemblent pour former des réseaux comportant une seule et unique configuration "**parallèle**". Avec les molécules de L-CDB nous obtenons des réseaux périodiques à grande échelle entre les lignes. La périodicité des réseaux est donc grandement améliorée en augmentant le nombre de cycles benzéniques. Dans les deux réseaux, l'ensemble des chaînes aliphatiques se positionnent entre les rangées d'adatoms de silicium. C'est cette propriété qui impose une épitaxie de nature différente entre les deux réseaux. L'épitaxie de CDB est de type point-sur-point commensurable avec le substrat de Si(111)-B alors que l'épitaxie de L-CDB est de type point-sur-ligne commensurable uniquement avec les rangées réticulaires  $\langle 10 \rangle$ . Le réseau de L-CDB perd en commensurabilité. Il est également intéressant de noter qu'en augmentant la taille de la molécule on réduit la compacité moléculaire (de 0.43 molécule/nm<sup>2</sup> à 0.32 molécule/nm<sup>2</sup>). Dans le réseau de L-CDB, chaque molécule établit quatre interactions  $\pi$ - $\pi$  avec ses deux plus proches voisines. Dans le réseau de CDB, chaque molécule établit deux interactions  $\pi$ - $\pi$  avec ses deux plus proches voisines. Par rapport au réseau de CDB, le nombre de cycles benzéniques impliqués dans le  $\pi$ -stacking est multiplié par deux avec les molécules de L-CDB. Ainsi, augmenter le nombre de cycles benzéniques a pour effet de renforcer le  $\pi$ -stacking entre les molécules. Par conséquent, l'interaction "molécule/molécule" au sein du réseau de L-CDB est supérieure à l'interaction "molécule/molécule" dans le réseau de CDB. Une étude de la stabilité en température de ces deux réseaux pourrait confirmer cette hypothèse. Malheureusement par manque de temps nous n'avons pu faire ces expérimentations.

Au travers de cette étude nous avons pu mettre en exergue le rôle de la longueur d'oligophénylènes sur la morphologie et la périodicité d'auto-assemblages supramoléculaires sur une surface de Si(111)-B. Nous avons vu que les atomes d'hydrogène appartenant aux phényles centraux des molécules voisines pointent en direction de l'atome d'azote du groupement cyano de la molécule voisine. Aussi nous nous demandons quelle peut être l'influence des groupements cyano terminaux sur l'organisation des réseaux. Pour cela, nous avons synthétisé la molécule de 1,4-di(4',4''-biphényle)-2,5-bis(décyloxy)benzène que nous appellerons par la suite BDB. Il s'agit de la molécule de L-CDB à laquelle nous avons ôté les groupements cyano terminaux. La taille de la molécule est légèrement plus petite que la molécule de L-CDB avec une dimension entre les deux groupements phényles terminaux de 2.23 nm. La figure 4.20 présente structure en 3D de cette molécule.

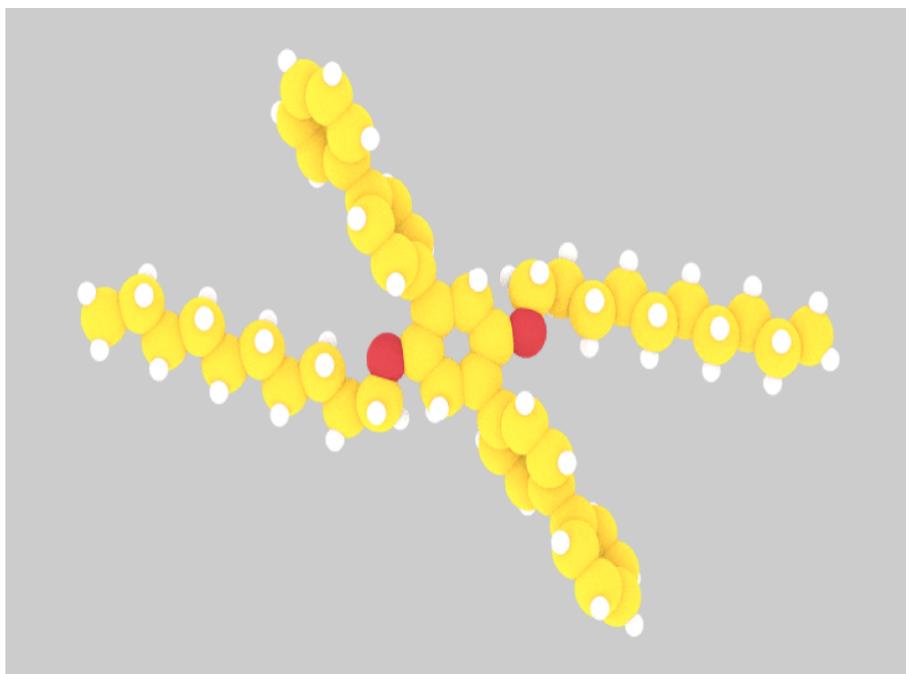


FIGURE 4.20 – Modèle moléculaire en 3D de 1,4-di(4',4''-biphényle)-2,5-bis(décyloxy)benzène (BDB).

#### 4.5/ ASSEMBLAGE SUPRAMOLÉCULAIRE DE BDB SUR SUBSTRAT DE SI(111)-B : CARACTÉRISATION PAR MICROSCOPIE À EFFET TUNNEL

##### 4.5.1/ RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La molécule de BDB dont la température de sublimation sous ultra-vide est de 498 K a été déposée sur le substrat de Si(111)-B à température ambiante. La figure 4.21 présente une image STM à grande échelle de l'assemblage moléculaire obtenu avec cette molécule. Les molécules s'organisent pour former de larges domaines bi-dimensionnels couvrant plusieurs centaines de nm<sup>2</sup> et présentant très peu de défauts. Ces domaines moléculaires sont alignés selon des directions différentes représentées sur la figure 4.21 par des flèches noires. Sur la partie inférieure droite de l'image nous distinguons le substrat ce qui indique que le taux de couverture est inférieur à la monocouche. Au sein de chaque domaine, on devine une structure en ligne avec une alternance de lignes claires et d'interlignes plus sombres.

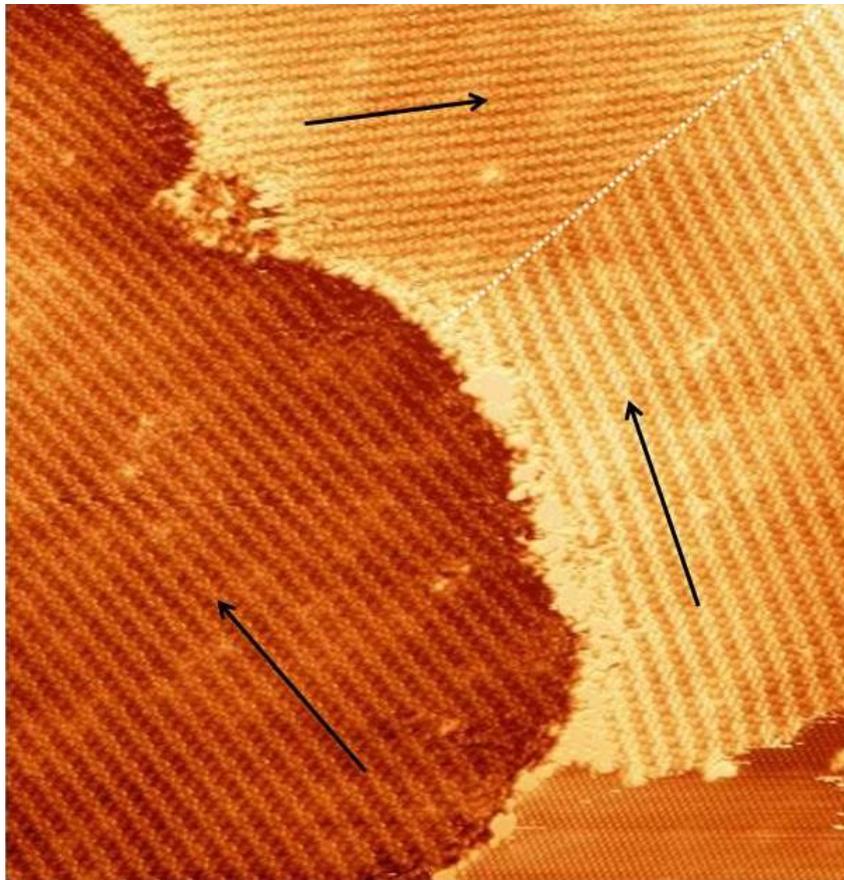


FIGURE 4.21 – Image STM à grande échelle ( $75 \times 80 \text{ nm}^2$ ) des domaines moléculaires obtenue après évaporation de BDB sur le substrat de Si(111)-B à  $T = 100 \text{ K}$ .  $V_S = -2 \text{ V}$ ,  $I_T = 20 \text{ pA}$ .

L'image STM 4.22 présente la résolution submoléculaire d'un domaine. A cette tension de polarisation, nous visualisons la partie centrale de la molécule de BDB (encadrée de vert sur la figure 4.22). Il est intéressant de remarquer que le centre de la molécule apparaît beaucoup plus brillant sur l'image STM. BDB s'organisent pour former des lignes parallèles (matérialisées par les traits noirs sur la figure 4.22). Le long de ces lignes, toutes les molécules sont parallèles entre elles (traits rouges sur la figure 4.22). Les molécules sont orientées d'environ  $15^\circ$  par rapport à la direction principale des lignes. Compte tenu de ce qui a été énoncé concernant les réseaux de CDB et de L-CDB nous pouvons affirmer que nous distinguons entre les lignes les chaînes aliphatiques de la molécule de BDB qui sont parallèles deux à deux.

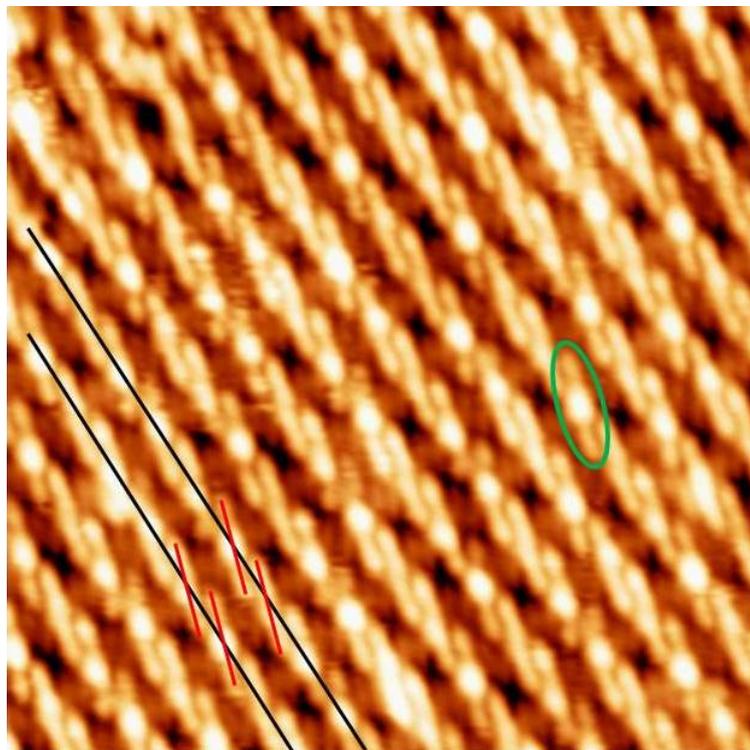


FIGURE 4.22 – Image à haute résolution ( $25.7 \times 25.7 \text{ nm}^2$ ) d'un domaine moléculaire de BDB sur Si(111)-B à  $T=100 \text{ K}$ .  $V_S=-3.5 \text{ V}$ ,  $I_T=6 \text{ pA}$ .

#### 4.5.2/ COMPARAISON DES RÉSEAUX SUPRAMOLÉCULAIRE DE L-CDB ET DE BDB

La figure 4.23 présente les résolutions submoléculaires des réseaux de L-CDB et de BDB. La caractérisation du réseau de BDB à l'aide du STM montre que l'organisation de ce dernier est identique au réseau de L-CDB. En effet, dans les deux cas les molécules s'organisent pour former des réseaux constitués de lignes de molécules (matérialisées par les traits noirs sur la figure 4.23). Les molécules de L-CDB et de BDB sont toutes dans leur réseau respectif à la fois parallèles entre-elles le long de chaque ligne et entre les lignes. De même, tout comme le réseau de L-CDB, toutes les molécules de BDB sont orientées de  $15^\circ$  par rapport à la direction principale de ces lignes. Entre les lignes, on observe pour le réseau de BDB une interdigitation deux par deux des chaînes aliphatiques (cercle vert sur la figure 4.23). En outre, les distances qui séparent deux molécules interdigitées sont sensiblement les mêmes (figure 4.23). Dans le cas du réseau de L-CDB cette distance est de  $2.45 \text{ nm}$ . Cette distance est  $2.25 \text{ nm}$  pour le réseau de BDB.

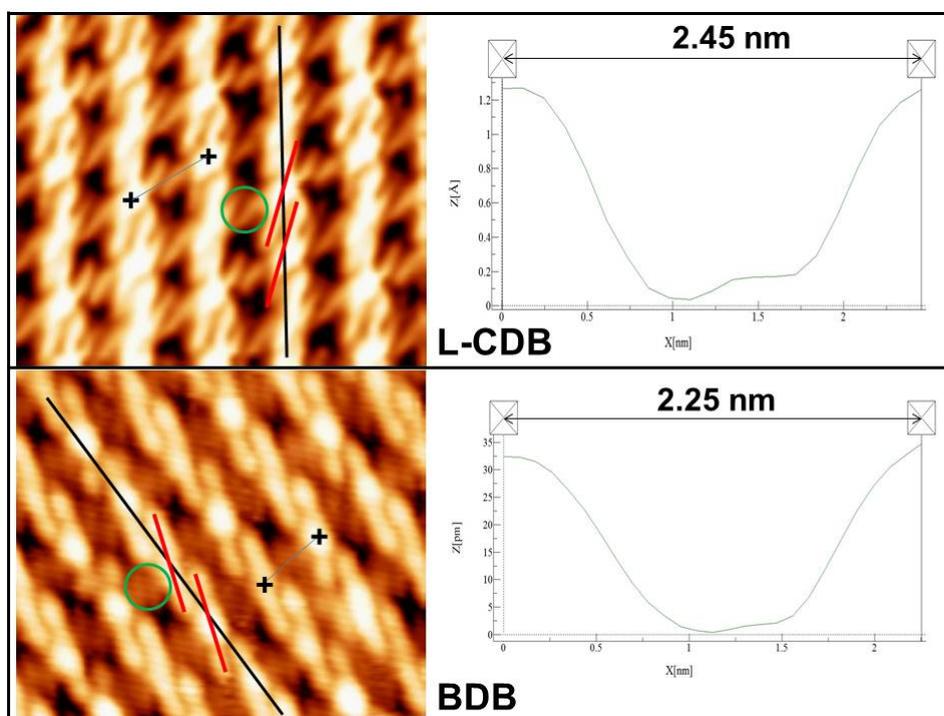


FIGURE 4.23 – Images à haute résolution ( $25.7 \times 25.7 \text{ nm}^2$ ) d'un domaine moléculaire de BDB/Si(111)-B à  $T=100\text{K}$ .  $V_S=-3.5 \text{ V}$ ,  $I_T=6 \text{ pA}$ .

Compte tenu de l'ensemble de ces remarques nous affirmons que le modèle moléculaire de BDB est identique au modèle moléculaire de L-CDB présenté figure 4.16. La figure 4.24 suivante présente le modèle moléculaire associé au réseau de BDB. Tout comme dans le réseau de L-CDB, les chaînes aliphatiques des molécules de BDB se positionnent entre les rangées d'adatoms de silicium. Le positionnement de ces chaînes contraint la molécule de BDB à modifier l'angle formé par les atomes carbone-oxygène-carbone.

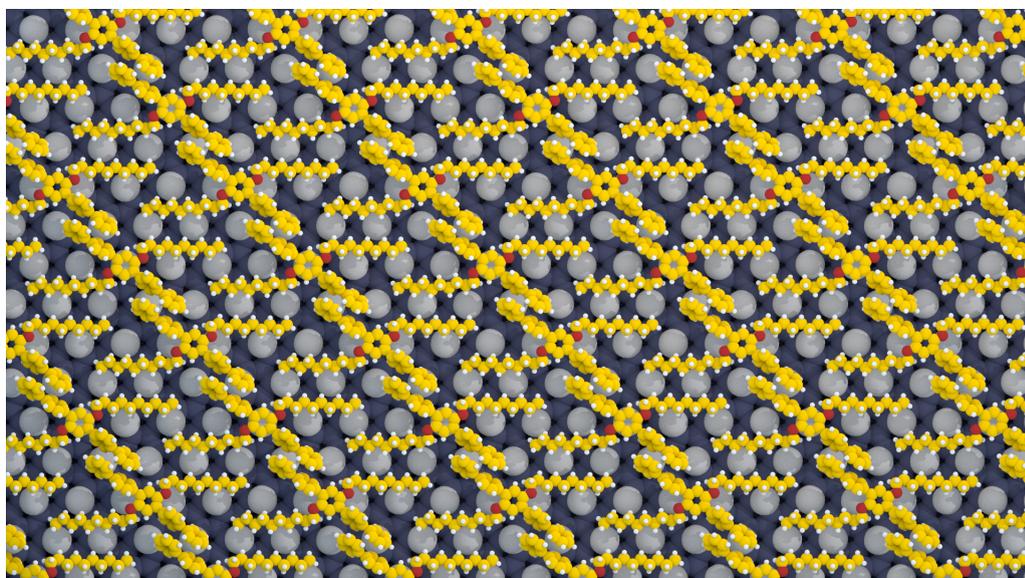


FIGURE 4.24 – Modèle moléculaire du réseau de BDB.

## ■ Épitaxie

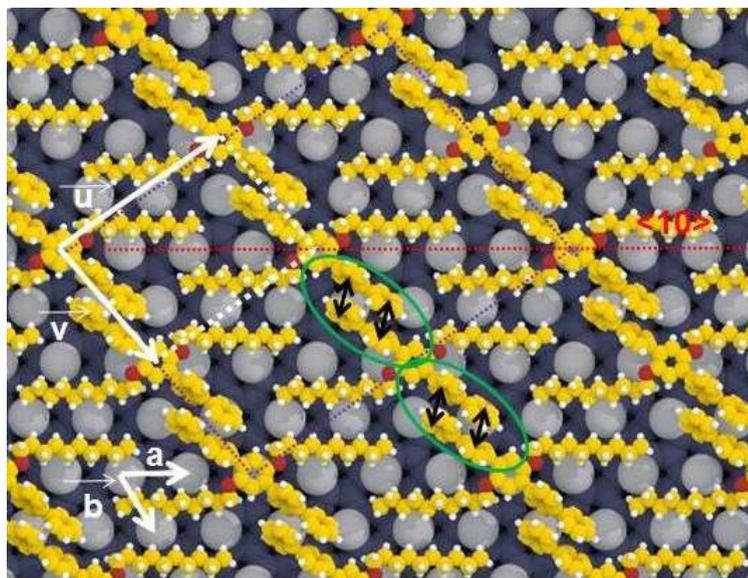


FIGURE 4.25 – Représentation des vecteurs de maille ( $\vec{u}$ ,  $\vec{v}$ ) du réseau de BDB adsorbé sur le substrat de Si(111)-B de vecteurs de maille ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ). Nous avons représenté à l'aide des pointillés violets la supermaille moléculaire.

Nous avons rajouté sur ce modèle moléculaire (figure 4.25) les vecteurs de maille ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ) du substrat de Si(111)-B et les vecteurs ( $\vec{u}$ ,  $\vec{v}$ ) de la maille élémentaire du réseau de BDB. Nous avons également représenté par les **pointillés violets** la supermaille. Nous retrouvons la même épitaxie de type point-sur-ligne I, la même superficie de la maille élémentaire, le même nombre de molécule par maille ainsi que la même compacité moléculaire. L'ensemble des paramètres des réseaux de L-CDB et de BDB est consigné dans le tableau suivant (figure 4.26).

molécule	L-CDB	BDB
configuration	parallèle	parallèle
épitaxie	point-sur-ligne I	point-sur-ligne I
compacité moléculaire (molécule/nm <sup>2</sup> )	0.32	0.32
superficie de la maille (nm <sup>2</sup> )	3.1	3.1

FIGURE 4.26 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des réseaux de L-CBD et de BDB

## ■ Discussion sur les interactions mises en jeu

Dans les trois réseaux (CDB, L-CDB et BDB), les molécules interagissent entre les lignes par l'intermédiaire des interactions de Van der Waals issues de l'interdigitation des chaînes aliphatiques. Le  $\pi$ -stacking issu des cycles benzéniques (flèches noires dans les **cercles verts** sur la figure 4.25) assure la cohésion des molécules de BDB le long de chaque ligne. L'information importante issue de l'étude de BDB est le rôle négligeable joué par les groupements

cyano. En effet, dans la mesure où les molécules de L-CDB (avec groupements cyano terminaux) et de BDB (sans groupements cyano) conduisent exactement au même réseau nous pouvons affirmer que les groupements cyano n'ont strictement aucun effet sur les interactions "molécule/molécule" et "molécule/surface". L'organisation reste la même.

#### 4.6/ CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons construit de manière originale des réseaux supramoléculaires de grandes échelles et stables à température ambiante sur Si(111)-B à partir de molécule de symétrie  $C_2$  possédant un nombre différent de cycles aromatiques, des chaînes alkyles latérales et des groupements terminaux cyano. Nous avons observé, par microscopie à effet tunnel sous ultra-vide l'influence du nombre de cycles aromatiques sur la géométrie et la périodicité de ces auto-assemblages. En augmentant le nombre de cycles benzéniques, nous renforçons le  $\pi$ -stacking entre les molécules ce qui a pour effet d'améliorer la périodicité des réseaux. Nous nous sommes également posés la question du rôle du substituant à l'extrémité de la molécule (le cyano) dans la formation de l'assemblage moléculaire. L'obtention d'un réseau strictement identique au réseau de L-CDB avec une molécule ayant le même squelette sans les groupements cyano terminaux prouve que l'influence de ces derniers sur les interactions "molécule/molécule" et "molécule/surface" est négligeable. Le  $\pi$ -stacking issu des cycles benzéniques assurent pour l'essentiel la cohésion des molécules tandis que le positionnement des chaînes aliphatiques entre les rangées d'adatoms de silicium impose l'épitaxie du réseau.

L'un des objectifs que nous nous sommes fixés, à la vue de ces résultats, est de construire à partir de l'architecture des réseaux de CDB des structures de tailles nanométriques constituées de lignes de molécules dipolaires sur silicium. Pour cela, nous avons modifié à partir de la molécule de CDB apolaire la nature d'un des groupements terminaux dans le but d'induire un moment dipolaire. Le chapitre suivant présente les études réalisées en ce sens.

V



# Chapitre 5

## CONCEPTION DE RÉSEAUX SUPRAMOLÉCULAIRES DE MOLÉCULES DIPOLAIRES

### 5.1/ INTRODUCTION

En 2008 Polanyi et al. ont réussi à élaborer le premier auto-assemblage unidimensionnel (1D) non-covalent de molécules dipolaires sur un substrat de Si(100)-2x1 à température ambiante [Harikumar et al., 2008]. Ces molécules s'auto-assemblent pour former des nano-lignes constituées au maximum d'une dizaine de molécules (figure 5.1). La force motrice de la croissance des nano-lignes est l'interaction dipôle-dipôle.

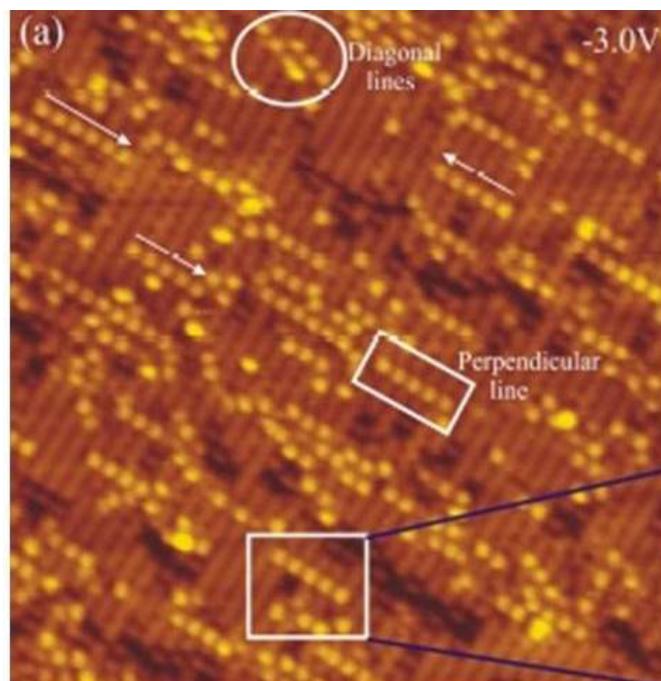


FIGURE 5.1 – Image STM de l'auto-assemblage (1D) des molécules de DCP sur le Si(100)-2x1 à température ambiante. [Harikumar et al., 2008]

L'objectif de ce chapitre est d'améliorer cet état de l'art. En effet, nous nous proposons de concevoir des structures supramoléculaires étendues et stables sur Si(111)-B à partir du dépôt en phase vapeur de molécules dipolaires. Nous savons que la molécule de CDB, apolaire et de

symétrie  $C_2$  s'organisent en lignes. Le  $\pi$ -stacking assure la cohésion des molécules le long des lignes. Les interactions de Van der Waals issues de l'interdigitation des chaînes aliphatiques assurent l'interaction inter-lignes. L'effet des groupements terminaux sur l'organisation du réseau est négligeable. Cette propriété constitue un indice crucial pour la suite de nos travaux. En effet, en substituant l'un des groupements terminaux de la molécule de CDB par un groupement donneur d'électrons, nous allons construire des lignes constituées par des molécules dotées d'un dipôle permanent. L'objectif sera de déterminer si ces lignes de dipôles forment des ensembles ferroélectriques (les moments dipolaires sont tous alignés dans le même sens et la même direction), anti-ferroélectriques (les moments dipolaires ont tous la même direction mais sont successivement orientés dans des sens opposés) ou bien les moments dipolaires ont tous la même direction mais des orientations aléatoires. La figure 5.2 ci-dessous liste l'ensemble des cas possibles.

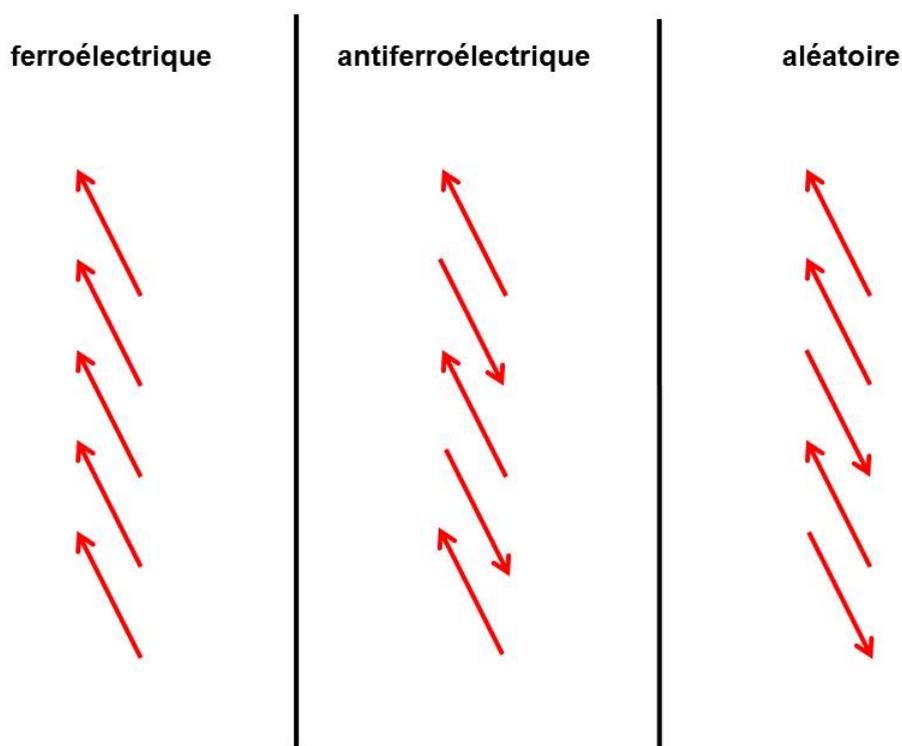


FIGURE 5.2 – Schéma listant l'ensemble des cas possibles d'orientations des moments dipolaires des molécules le long de chaque ligne.

## 5.2/ PRÉSENTATION DES MOLÉCULES ÉTUDIÉES

Nous avons dans un premier temps synthétisé deux molécules dipolaires. Une molécule de 1-(4'cyanophényle)-2,5bis(décyloxy)-4-(4'-méthylephényle)benzène que l'on nommera par la suite CDB-Me et une molécule de 1-(4'cyanophényle)-2,5bis(décyloxy)-4-(4'-méthoxyphényle)benzène que l'on nommera par la suite CDB-O. Les deux molécules sont constituées d'un triphénylène porteur de deux chaînes aliphatiques latérales et à l'une des extrémités un groupe cyano qui sert d'attracteur d'électrons. A l'opposé de ce groupe,

ment donneur d'électrons qui est différent pour chaque molécule : méthyle pour la molécule de CDB-Me et méthoxy pour la molécule de CDB-O. La figure 5.3 et la figure 5.4 présentent les structures de ces deux molécules :

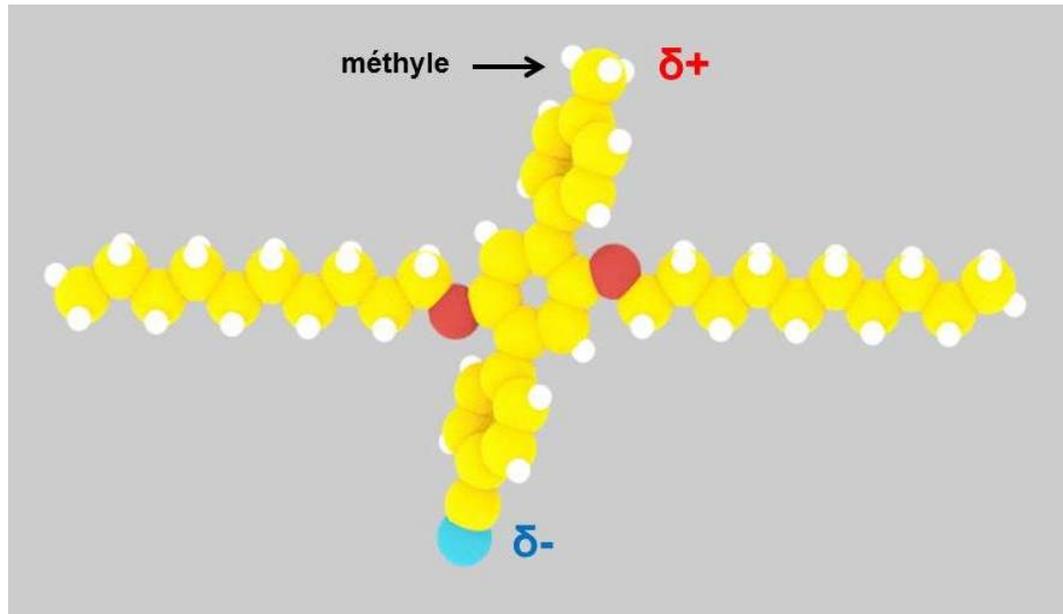


FIGURE 5.3 – *Modèle moléculaire de CDB-Me*

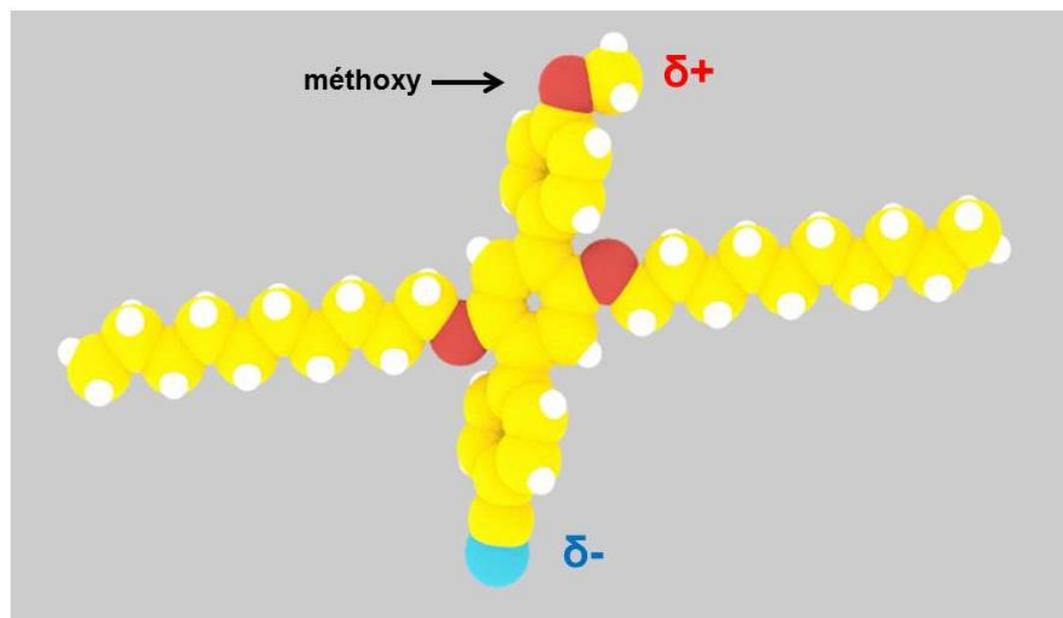


FIGURE 5.4 – *Modèle moléculaire de CDB-O*

### 5.3/ CDB-ME/SI(111)-B À 110 K

Nous allons commencer ce chapitre en présentant l'adsorption de la molécule de CDB-Me sur un substrat de Si(111)-B. Une série de dépôts de CDB-Me a été réalisée sur la surface Si(111)-B

à des températures variant entre 110 K et la température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.5. La température de sublimation est de 433K. Les molécules de CBD-Me s'organisent pour former des structures de grandes dimensions et stables à température ambiante. Le réseau de CBD-Me observé est constitué de lignes de protubérances brillantes (matérialisées sur la figure 5.5 par les traits noirs) séparées par des inter-lignes plus sombres non résolues à cette tension de polarisation.

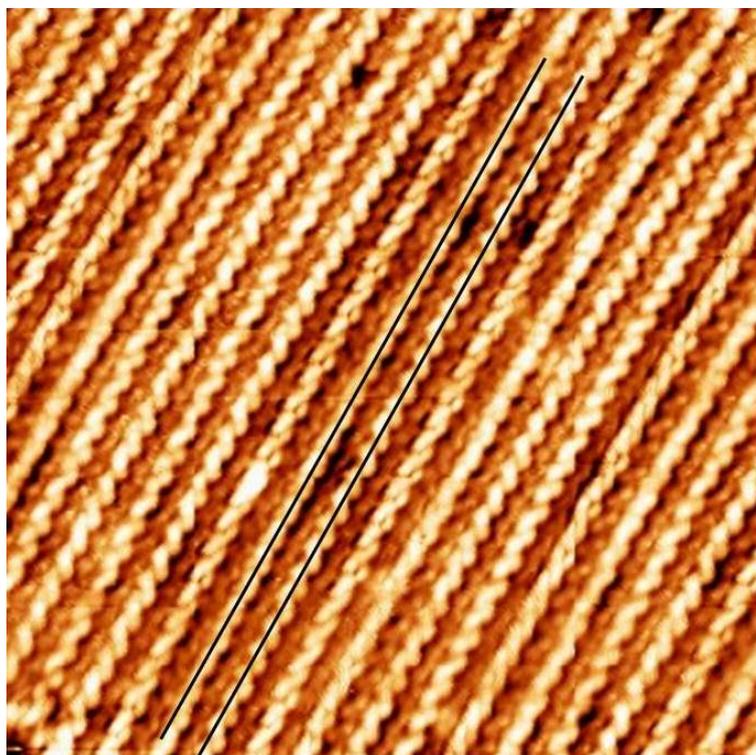


FIGURE 5.5 – Image STM de CBD-Me sur Si(111)-B à température ambiante ( $60 \times 60 \text{ nm}^2$ ).  $V_S=2 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

### 5.3.1/ CDB-ME EN TENSION NÉGATIVE

La figure 5.6 montre une image à haute résolution du réseau de CBD-Me en polarité négative. L'acquisition d'images, sous cette polarité, s'est avérée très intéressante dans la mesure où le squelette de la molécule devient nettement plus visible. En effet, il est possible compte tenu de ce qui a été dit dans le chapitre précédent sur le réseau de CBD de distinguer sans ambiguïté le corps de la molécule imagé par trois protubérances. On distingue également entre les lignes de molécules l'interdigitation des chaînes aliphatiques. Il est également intéressant de noter qu'une paire de chaînes aliphatiques (cercle vert sur la figure 5.6) a une orientation différente du reste des autres chaînes. Sur cette image, on remarque également que certaines molécules ont l'un de leurs trois lobes qui apparaît beaucoup plus brillant que les autres (flèches noires sur la figure 5.6). A l'instar du réseau de CBD, nous observons sur la figure 5.6 deux types de configuration :

- Une configuration dite "**chevron**" (matérialisée sur la figure 5.6 par les traits bleus).
- Une configuration dite "**parallèle**" (matérialisée sur la figure 5.6 par les traits noirs parallèles).

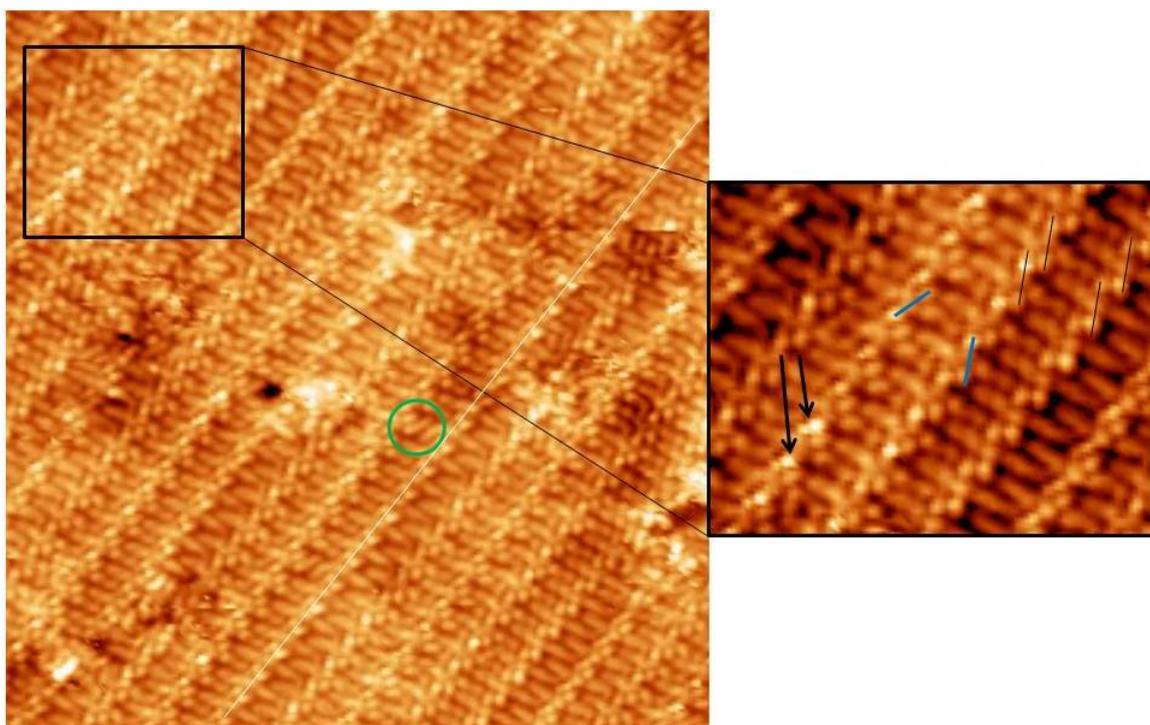


FIGURE 5.6 – Image STM de CDB-Me sur Si(111)-B ( $20.1 \times 19.6 \text{ nm}^2$ ) à  $T = 110 \text{ K}$ .  $V_S = -2 \text{ V}$ ,  $I_T = 20 \text{ pA}$ . Dans l'encadré sur la droite de l'image : zoom numérique sur le réseau ( $10.1 \times 9.6 \text{ nm}^2$ )

Afin de déterminer la répartition de la configuration **"parallèle"** et de la configuration **"chevron"** au sein des réseaux de CDB-Me, nous avons effectué une étude statistique. Pour cela, nous avons analysé plusieurs séries d'images en comptabilisant pour chacune d'elle le nombre d'interlignes **"parallèle"** et le nombre d'interlignes **"chevron"**. Pour un total de 136 interlignes, nous dénombrons 30 interlignes **"parallèle"** et 106 interlignes **"chevron"**. La configuration **"chevron"** est majoritaire avec 78 % des interlignes observées. La configuration **"parallèle"** est minoritaire avec 22 % des interlignes observées (figure 5.7).

réseau	CDB	CDB-Me
% d'interlignes <b>"parallèle"</b>	20	22
% d'interlignes <b>"chevron"</b>	80	78

FIGURE 5.7 – Tableau récapitulatif des pourcentages d'interlignes **"parallèle"** et **"chevron"** dans les réseaux de CDB et de CDB-Me

La caractérisation à l'aide du STM des réseaux supramoléculaires de CDB-Me confirme nos prévisions. La substitution d'un cyanophényle par un groupement donneur d'électrons ne modifie pas l'organisation du réseau. Le réseau conserve la même épitaxie (point-sur-point) ainsi que la même densité moléculaire.

Nous avons réussi à caractériser notre premier réseau supramoléculaire de molécules dipolaires sur Si(111)-B. Nous allons tenter de déterminer dans la prochaine partie l'orientation des dipôles le long de ces lignes.

## 5.4/ ORIENTATION DE CDB-ME LE LONG DES LIGNES

### 5.4.1/ DÉMARCHE

Pour déterminer l'orientation des molécules de CDB-Me, notre démarche consistera à identifier au moyen du STM une différence d'intensité lumineuse entre les protubérances associées aux molécules. On peut supposer que le groupement donneur et le groupement attracteur de la molécule n'ont pas la même structure électronique. Par conséquent en sondant les états pleins ou les états vides nous pouvons espérer visualiser un contraste différent entre le spot associé au groupement cyano et le spot associé au groupement méthyle. Gardons toutefois à l'esprit que de nombreux effets peuvent influencer le contraste, sur les images STM, des molécules adsorbées sur une surface notamment le site d'adsorption et la planéité de la molécule. En effet, nous avons vu dans le chapitre 3, que la molécule de DBT est imagée par trois petites protrusions lorsqu'elle s'adsorbe le long de la rangée d'adatoms de silicium tandis qu'elle est imagée par deux grandes protrusions lorsqu'elle s'adsorbe le long de la grande diagonale de la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Dans notre modèle moléculaire associé au réseau de CDB, que ce soit dans la configuration chevron ou dans la configuration parallèle, l'adsorption des molécules est symétrique par rapport au centre de la molécule ([pastilles bleues](#) sur la figure 5.8). Autrement dit, les groupements terminaux ont le même site d'adsorption. Le modèle théorique considère également que les molécules s'adsorbent à plat et que les groupements terminaux (cyanophényle) ont la même inclinaison. Par conséquent, nous pouvons supposer que la différence d'intensité lumineuse entre les spots associés aux groupements terminaux est corrélée à la différence de structure électronique. C'est à partir de cette hypothèse et de cette différence de contraste entre les spots que nous allons pouvoir déterminer l'orientation des dipôles le long de chaque ligne.

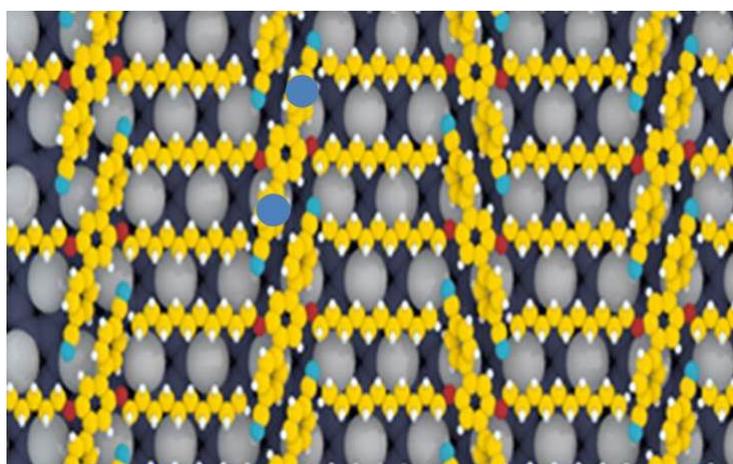


FIGURE 5.8 – Modèle moléculaire associé au réseau de CDB. Deux [pastilles bleues](#) superposées sur les phényles des groupements cyanophényles indiquent que ces deux groupements ont le même site d'adsorption.

### 5.4.2/ REMARQUE SUR LE RÉSEAU DE CDB

Le réseau de CDB est un réseau constitué de molécules apolaires. Les deux groupements cyanophényles ont le même site d'adsorption et la même structure électronique. Par conséquent nous pouvons légitimement supposer que les protubérances associées aux groupements terminaux ne présentent aucune dissymétrie de contraste. Les deux lobes sont supposés avoir la même taille

ainsi que la même intensité lumineuse. Ceci est vérifié lorsqu'on exacerbe le contraste (figure 5.10) sur l'image STM du réseau de CDB (figure 5.9). En effet, le long des lignes nous observons des doublets (traits rouges sur la figure 5.10) de protrusions. Avec un contraste maximal les protubérances ont dans chaque ligne quasiment la même taille et la même intensité.

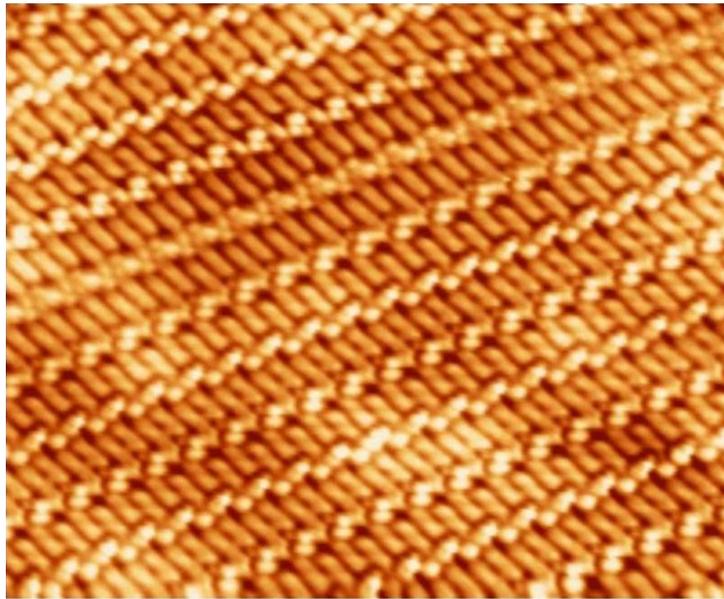


FIGURE 5.9 – Image STM du réseau de CDB sur  $\text{Si}(111)\text{-B}$  ( $9.4 \times 13.2 \text{ nm}^2$ ) à  $T= 100 \text{ K}$ .

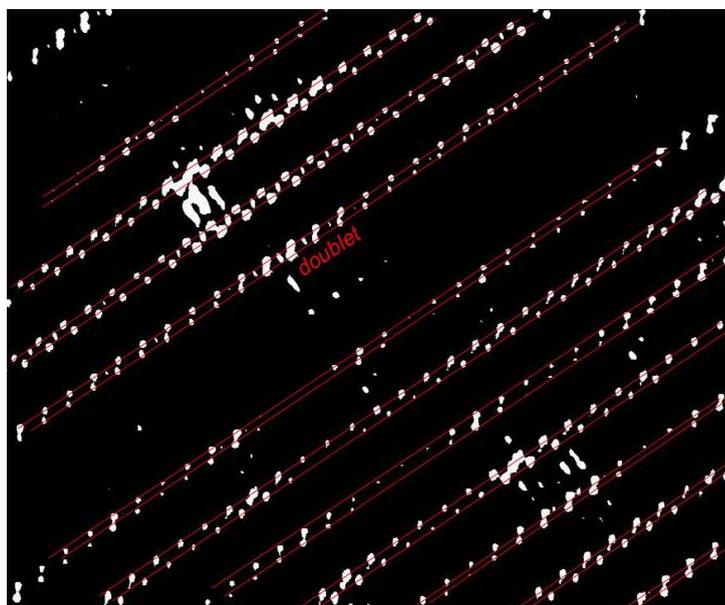


FIGURE 5.10 – Image STM du réseau de CDB sur  $\text{Si}(111)\text{-B}$  ( $9.4 \times 13.2 \text{ nm}^2$ ) à  $T= 100 \text{ K}$  sur laquelle nous avons imposé un contraste maximum.

### 5.4.3/ ÉTUDE DES DISSYMMÉTRIES DE CONTRASTE DANS LE RÉSEAU DE CDB-ME

La démarche expérimentale suivie consiste à imager le réseau de CDB-Me à différentes valeurs de la tension de polarisation. L'objectif est de trouver la tension de polarisation où l'on observe un maximum de dissymétrie de contraste entre les protubérances associées à une molécule de CDB-Me. Afin de garantir une résolution optimale, nous avons systématiquement imagé à froid (environ 110 K). En polarité positive, aucune dissymétrie de contraste entre les spots n'est observable. Il faut imagier en polarité négative pour observer une différence d'intensité lumineuse entre les lobes. La figure ci-dessous 5.11 présente la résolution submoléculaire du réseau de CDB-Me imagé à une tension de polarisation de -2V. Sur cette image il est difficile d'identifier une différence de contraste entre les lobes. L'effet est tellement faible que nous nous proposons à l'aide de WSXM d'augmenter au maximum le contraste jusqu'à qu'il soit possible "d'éteindre" complètement l'un des deux lobes. Nous avons ajouté sur la figure 5.11 le traitement de cette image juste en-dessous.

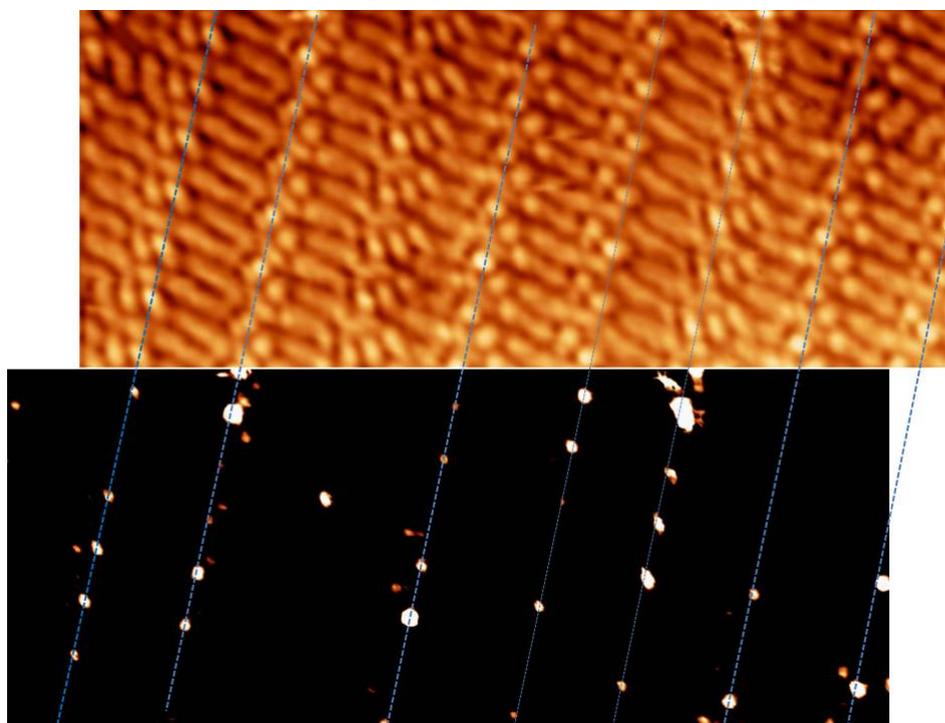


FIGURE 5.11 – En haut : image STM du réseau de CDB-Me ( $16.2 \times 8.3 \text{ nm}^2$ ) à  $T=110\text{K}$ .  $V_S=-2 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ . En bas : même image mais avec une augmentation du contraste. L'augmentation du contraste vise à mieux visualiser la différence d'intensité entre les lobes.

Le premier constat que l'on peut faire est que nous observons aucune différence de contraste pour les molécules appartenant à la troisième ligne en partant de la gauche sur l'image STM de la figure 5.11. Les deux lobes "s'éteignent en même temps". Pour les autres lignes, cette différence de contraste n'est pas observable à grande échelle. L'effet n'est visible que pour quelques molécules. Focalisons nous sur les molécules où l'on observe une différence de contraste. On constate que les lobes les plus intenses sont tous alignés selon le trait en [pointillé bleu](#). Dans la mesure où le réseau de CDB-Me est identique au réseau de CDB nous pouvons affirmer que les groupements terminaux de la molécule ont le même site d'adsorption. Par conséquent, on peut émettre l'hypothèse que les lobes lumineux visibles sur l'image du bas de la figure 5.11

sont tous associés au même type de groupement. Nous pouvons supposer que pour quelques molécules, les moments dipolaires ont tous la même direction et la même orientation. L'interaction "dipôle/dipôle" intraligne semble favoriser à petite échelle un alignement des moments dipolaires. La figure suivante 5.12 présente l'orientation des moments dipolaires. Nous prenons pour convention d'orienter le moment dipolaire du lobe lumineux vers le lobe éteint.

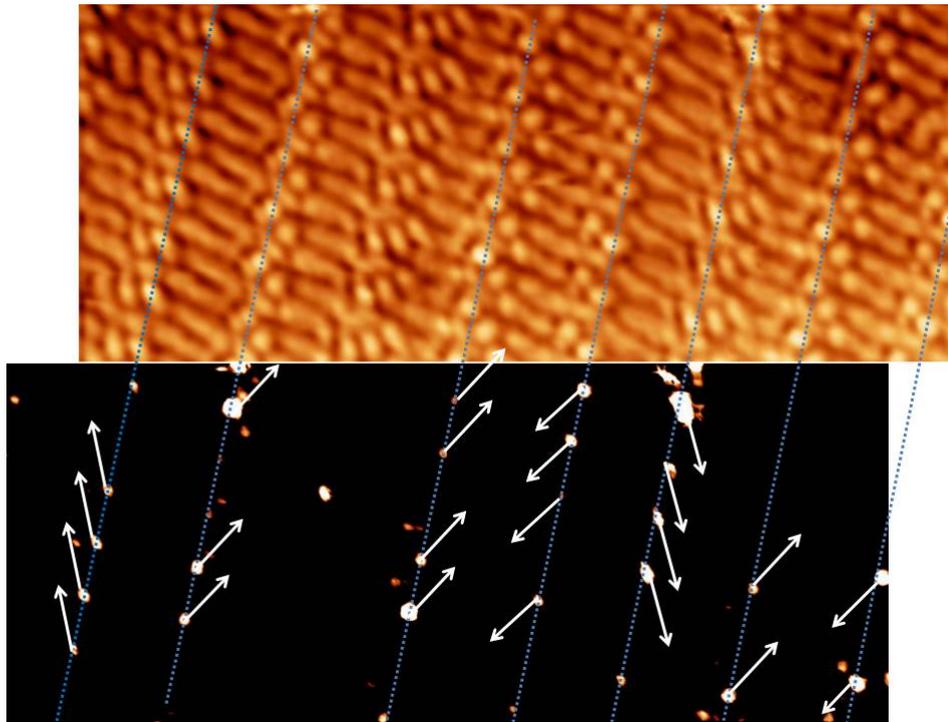


FIGURE 5.12 – En haut : image STM du réseau de CDB-Me ( $16.2 \times 8.3 \text{ nm}^2$ ) à  $T=110\text{K}$ .  $V_S=-2 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ . En bas : Les flèches blanches indiquent l'orientation des moments dipolaires.

Nous avons montré que le long de certaines lignes, quelques molécules (quatre au maximum) alignent leurs moments dipolaires. Il serait intéressant d'étudier si dans la configuration parallèle les molécules de CDB-Me sont orientées dans le même sens. Cette étude nous permettrait de voir si il subsiste une interaction "dipole-dipole" interligne. Malheureusement nous ne disposons que de trop peu d'images pour effectuer cette étude.

### 5.5/ CDB-O/Si(111)-B À 110 K

La molécule de CDB-O a été déposée sur le substrat de Si(111)-B sous ultra-vide à une température de 448 K. La température de sublimation sous vide de la molécule de CDB-O est légèrement plus élevée que CDB-Me. La figure 5.13 présente le réseau supramoléculaire observé au STM. Comme prévu l'adsorption de CDB-O conduit à la même auto-organisation que les molécules de CDB et de CDM-Me. L'auto-assemblage est organisé en lignes de protrusions brillantes (traits noirs sur la figure 5.13) séparées par des inter-lignes non résolues à cette tension de polarisation. Sur cette image, nous distinguons également le substrat ce qui prouve que le taux de couverture est inférieur à un.

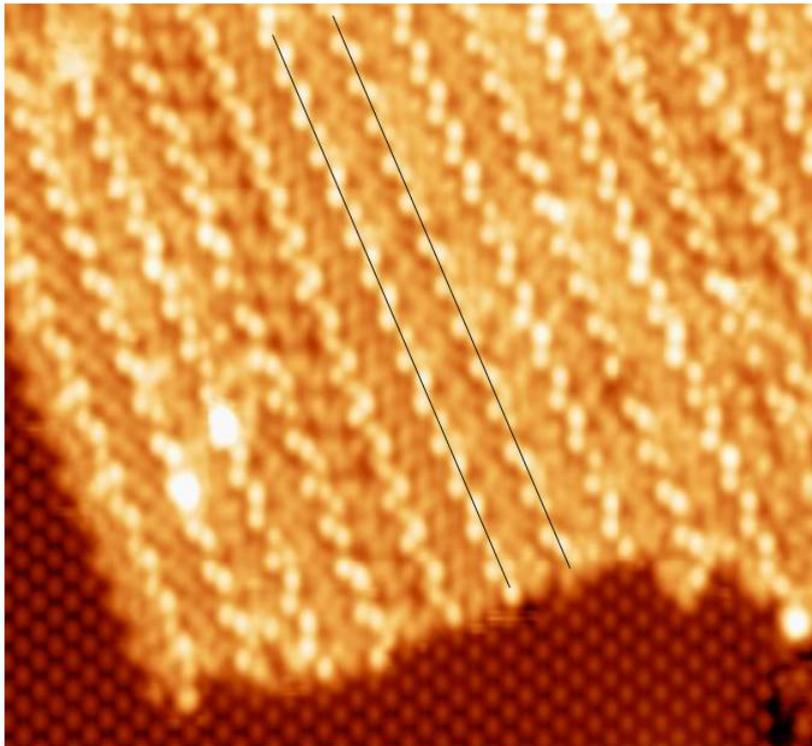


FIGURE 5.13 – Image STM de CDB-O sur Si(111)-B ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ) à  $T=110\text{K}$ .  $V_S=2 \text{ V}$ ,  $I_T=20 \text{ pA}$ .

### 5.5.1/ CDB-O EN TENSION NÉGATIVE

La figure 5.14 présente l'image du réseau de CDB-O en polarité négative. A cette tension de polarisation, les interlignes sont résolues. Nous distinguons l'interdigitation des chaînes aliphatiques. On retrouve également les deux types de configuration (parallèle et chevron). Sur l'image 5.14 il est difficile de visualiser un contraste entre les protubérances. Même en appliquant à l'aide de WSXM, un contraste maximal à l'image, nous ne distinguons aucune différence de luminosité entre les lobes. Nous avons donc essayé de visualiser le réseau à une tension de polarisation différente.

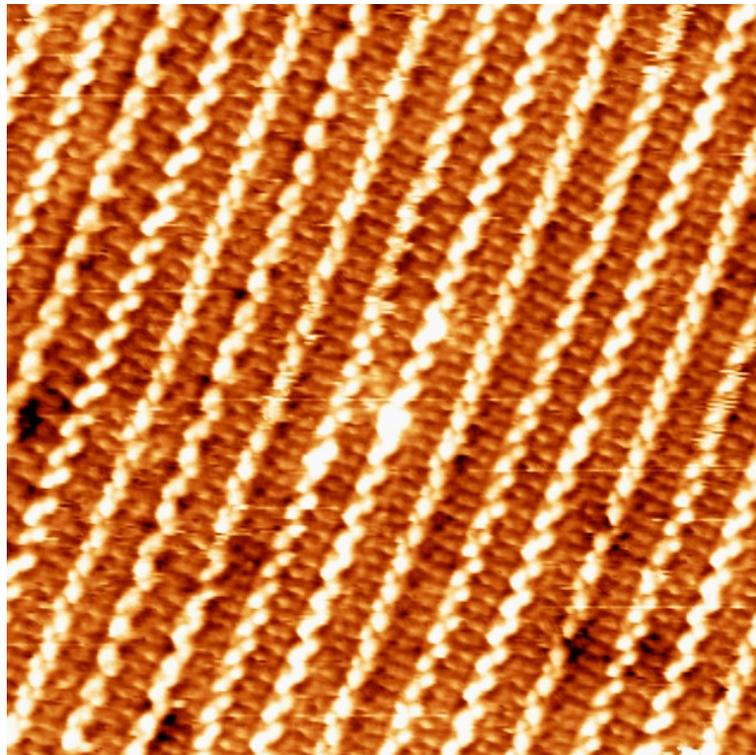


FIGURE 5.14 – Image STM de CDB-O sur Si(111)-B ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ) à  $T=110\text{K}$ .  $V_S=-2 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

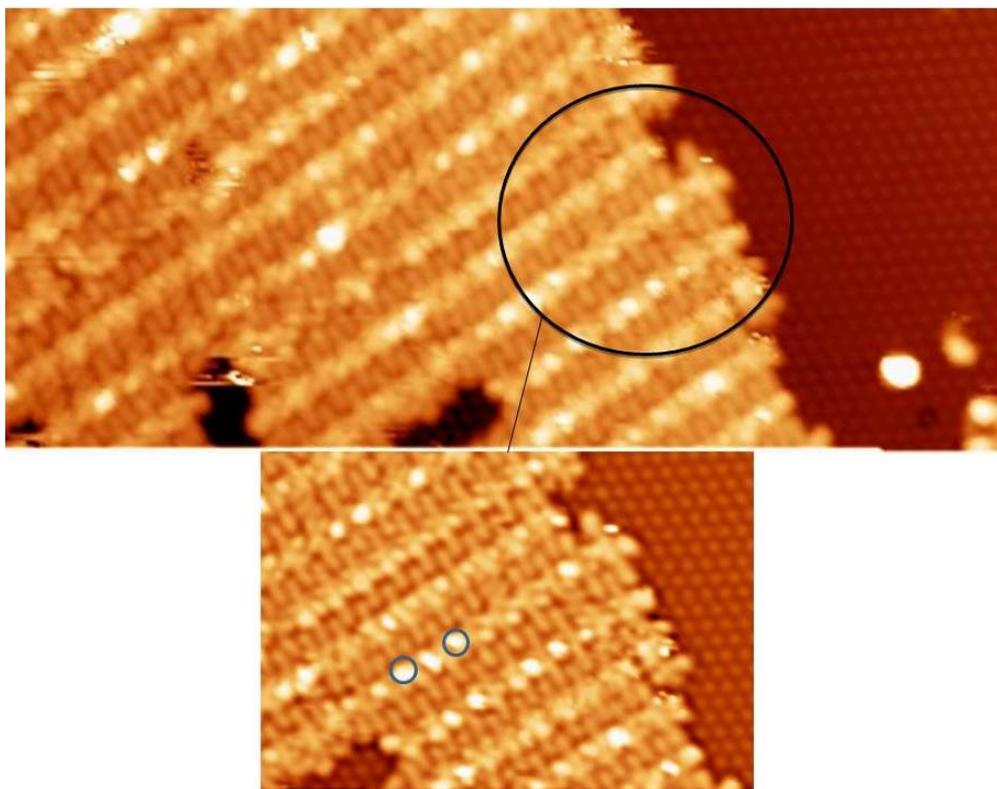


FIGURE 5.15 – Image STM d'un bord d'îlot de CDB-O sur Si(111)-B ( $40.1 \times 16.2 \text{ nm}^2$ ) à  $T=110\text{K}$  avec en bas de l'image un zoom numérique ( $12.2 \times 8.2 \text{ nm}^2$ ).  $V_S=-1.5 \text{ V}$ ,  $I_T=7 \text{ pA}$ .

La figure 5.15 présente l'image STM d'un bord d'îlot de CDB-O. Cette dernière est imagée à une tension de -1.5 V. A cette tension de polarisation, un contraste entre les protubérances associées aux molécules apparaît. Nous observons quelques lobes plus gros et plus lumineux (cercles bleus sur la figure 5.15). A l'instar du réseau de CDB-Me, le contraste entre les lobes ne subsiste que sur une petite échelle. Seules quelques molécules sont concernées.

### 5.5.2/ CBD-O/Si(111)-B : ÉTUDE À 77 K

Afin de compléter nos résultats concernant le dépôt de CDB-O sur Si(111)-B, nous nous sommes rendu à l'institut d'Électronique, de Microtechnologie et de Nanotechnologie (IEMN) à Lille. Cet institut dispose d'un microscope à effet tunnel à basse température (STM-LT, pouvant fonctionner à 77 K et à 4 K). Le microscope est doté d'une pointe qui est refroidie ce qui minimise les dérives thermiques et octroie une mesure des caractéristiques topographiques et spectroscopiques du système plus précises que celles obtenues à 110 K. Au cours des différentes expériences conduites à l'IEMN, nous avons utilisé le même mode opératoire. Tous les dépôts des molécules de CBD-O ont été effectués à 448 K, puis la température a été abaissée à 77 K. Un des résultats expérimentaux est présenté sur la figure 5.16. Nous distinguons les lignes de molécules ainsi que l'interdigitation des chaînes aliphatiques. Il est intéressant de noter que le long de certaines lignes de molécules des spots apparaissent plus gros et plus lumineux.

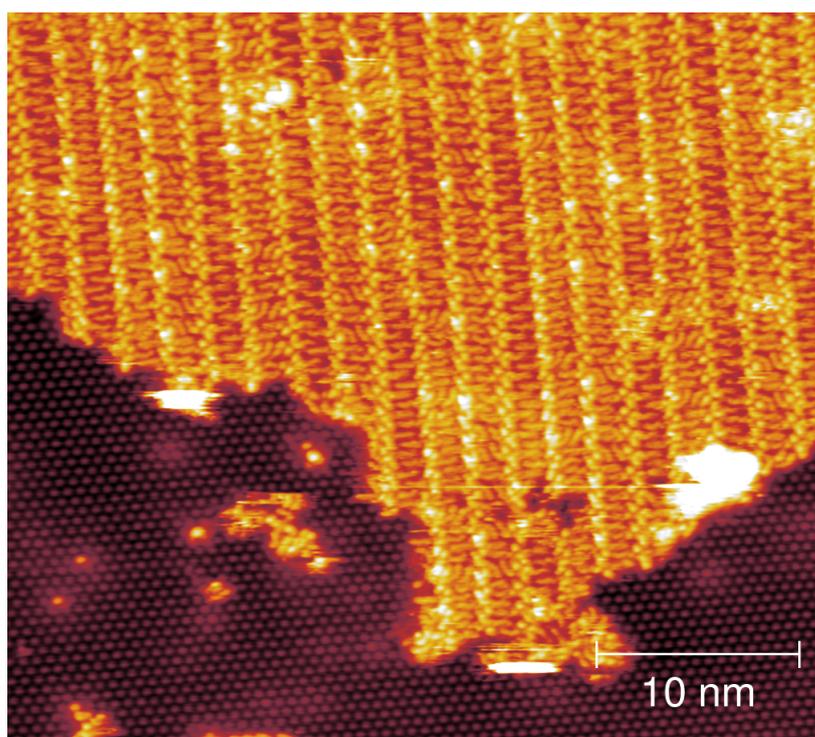


FIGURE 5.16 – Image STM d'un bord d'îlot de CDB-O sur Si(111)-B ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ) à  $T=77\text{K}$ .  $V_S=-1.2 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

### 5.5.3/ ÉTUDE DES DISSYMMÉTRIES DE CONTRASTE DANS LE RÉSEAU DE CDB-O À 77K

Sur la figure 5.16 nous nous sommes focalisés sur la quatrième ligne de molécules en partant de la gauche du réseau. Sur cette ligne, nous observons plusieurs molécules pour lesquelles il

existe une nette différence d'intensité lumineuse entre leurs protubérances (figure 5.17). Nous constatons dans cette ligne que les lobes les plus lumineux sont tous alignés (trait noir sur la figure 5.17). Cet effet de contraste n'est pas visible à grande échelle. Au maximum trois molécules consécutives présentent une dissymétrie.

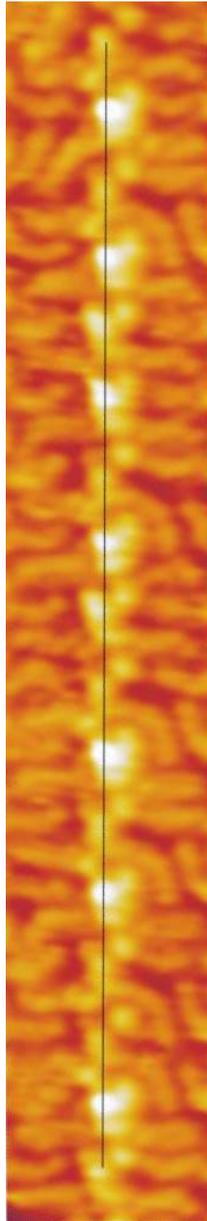


FIGURE 5.17 – Image STM d'une ligne de CDB-O à  $T=77K$ . Les protubérances lumineuses sont toutes alignées selon la ligne tracée en noire.  $V_S=-1.2$  V,  $I_T=10$  pA.

Dans la mesure où les groupements donneurs et accepteurs ont le même site d'adsorption et en supposant que la molécule s'adsorbe à plat nous pouvons supputer que la dissymétrie de contraste observée entre les lobes est due à la différence de structure électronique entre les deux groupements terminaux. Les lobes très lumineux sont tous associés au même groupement terminal. Sur la figure 5.18, nous avons ajouté des flèches de couleurs blanches. Ces flèches indiquent l'orientation de ces dissymétries. Nous avons pris pour convention d'orienter les flèches de la protubérance la plus intense de la molécule à la protubérance la moins intense.

Nous constatons que ces dissymétries ont toutes la même orientation. Par conséquent, le long de cette ligne, les molécules ont tendance à petite échelle à aligner leurs moments dipolaires créant des nano-lignes ferroélectriques.

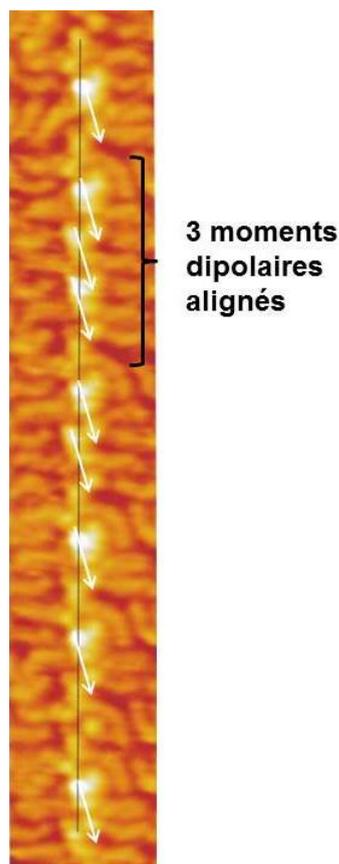


FIGURE 5.18 – Orientation des dipôles le long d'une ligne de CDB-O.

## 5.6/ MOLÉCULE DE CDB-I SUR SI(111)-B

### 5.6.1/ PRÉSENTATION DE LA MOLÉCULE

De toute évidence il n'est pas aisé d'identifier à grande échelle une dissymétrie de l'intensité lumineuse des protubérances associées aux molécules dipolaires. Face à cette problématique nous avons décidé de concevoir une troisième molécule dotée d'un groupement terminal iodé. En effet, comme la montré Grill et al. [Lafferentz et al., 2012] l'iode constitue un "marqueur" identifiable lors de l'imagerie par STM. La figure 5.19 montre l'image STM d'une molécule de trans-Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>TPP munie de deux substituants iodés adsorbée sur une surface de Au(111). Nous pouvons constater un important effet spectroscopique sur les atomes d'iode.

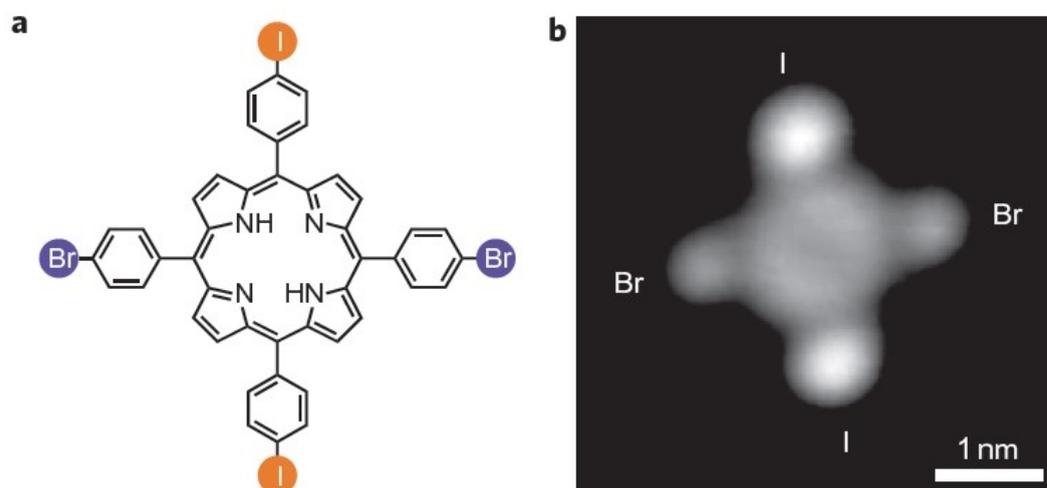


FIGURE 5.19 – a) Structure chimique de la molécule de *trans-Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>TPP*. b) Image STM de la molécule de *trans-Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>TPP* adsorbée sur une surface de Au(111). Les atomes d'iode apparaissent plus brillants que les atomes de brome.  $V_s = 0.5$  V,  $I_t = 0.1$  nA. [Lafferentz et al., 2012]

La molécule que nous avons synthétisée est la molécule de 1-(4'cyanophényle)-2,5-bis(décyloxy)-4-(4'-iodophényle)benzène que l'on appellera CDB-I dans la suite du manuscrit. A l'instar des molécules de CDB-Me et de CDB-O, cette molécule a été conçue à partir de la molécule de CDB. En effet, CDB-I est constituée d'un triphénylène porteur de deux chaînes aliphatiques latérales et à l'une des extrémités un groupe cyano qui sert d'attracteur d'électrons. A l'opposé de ce groupe, se trouve un groupement inductif donneur d'électrons qui est un atome d'iode. La figure suivante 5.20 présente la structure moléculaire de CDB-I.

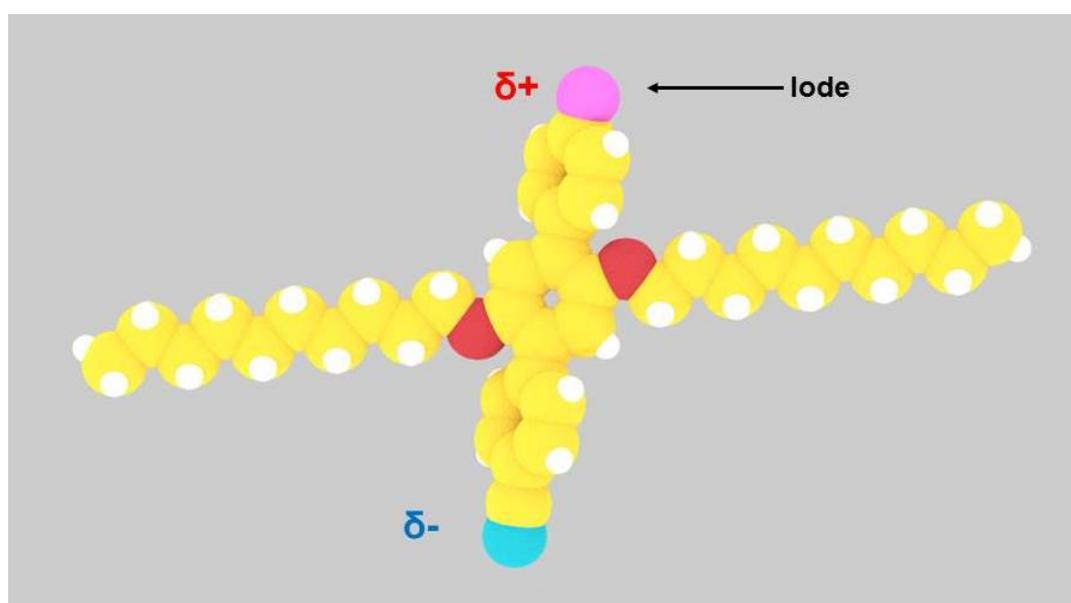


FIGURE 5.20 – Modèle moléculaire de 1-(4'cyanophényle)-2,5-bis(décyloxy)-4-(4'-iodophényle)benzène (CDB-I)

## 5.6.2/ MODÉLISATION DE LA MOLÉCULE DANS LE VIDE

Des calculs utilisant le logiciel Gaussian 09 [Frisch et al., ] et la méthode B3LYP ont été réalisés par l'Institut d'Électronique, de Microtechnologie et de Nanotechnologie (IEMN) afin de calculer la répartition de la densité électronique de la molécule relaxée toute seule dans le vide. Ces calculs nous permettent de déterminer la localisation des orbitales moléculaires HOMO (Highest Orbital Molecular Occupied) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la molécule de CDB-I.

La représentation 3D des orbitales moléculaires HOMO et HOMO-1 (figure 5.21) montrent que ces dernières sont principalement centrées sur l'atome d'iode (figure 5.21).

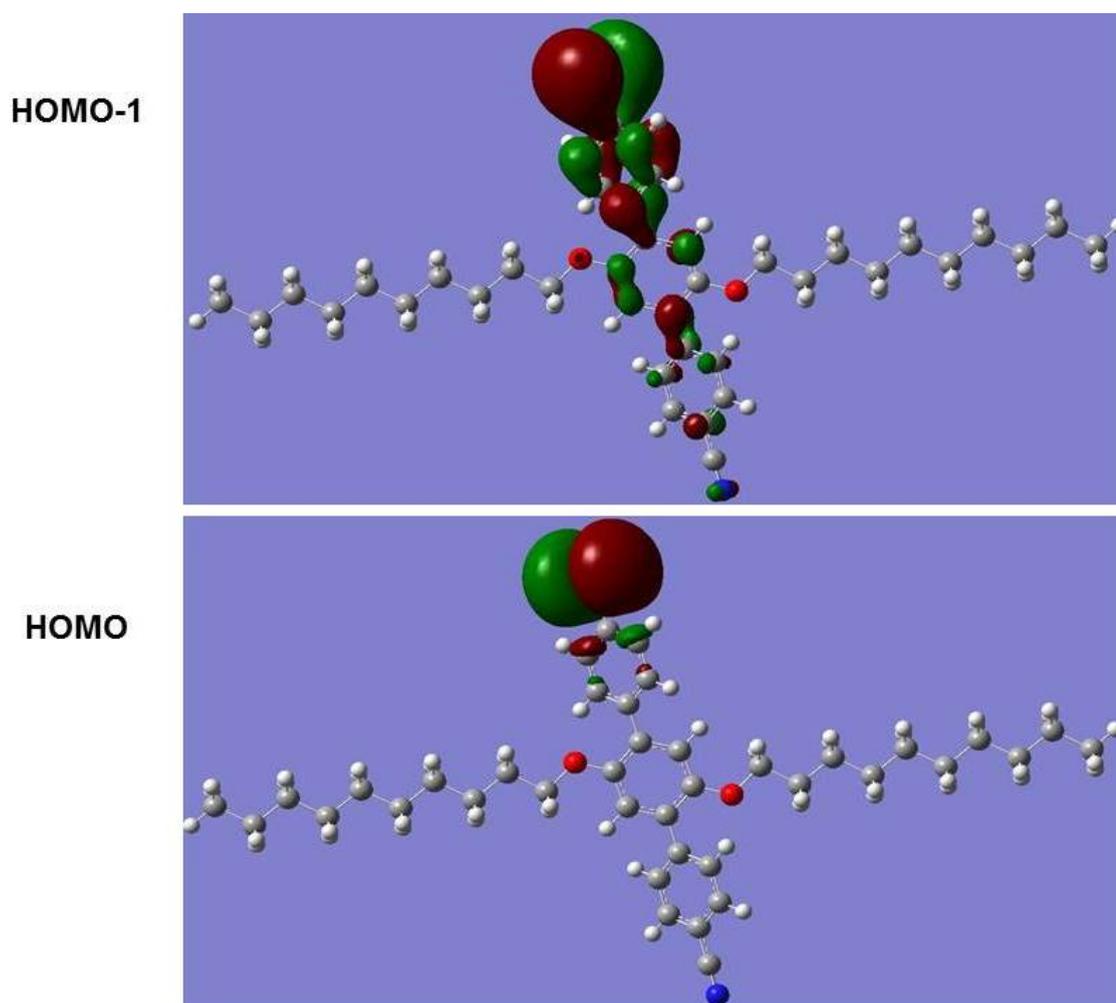


FIGURE 5.21 – Représentation 3D des deux orbitales moléculaires HOMO et HOMO-1.

L'orbitale LUMO est centrée sur le groupement phényle du substituant cyanophényle. L'orbitale LUMO+1 est centrée sur le groupement phényle du substituant iodophényle (figure 5.22).

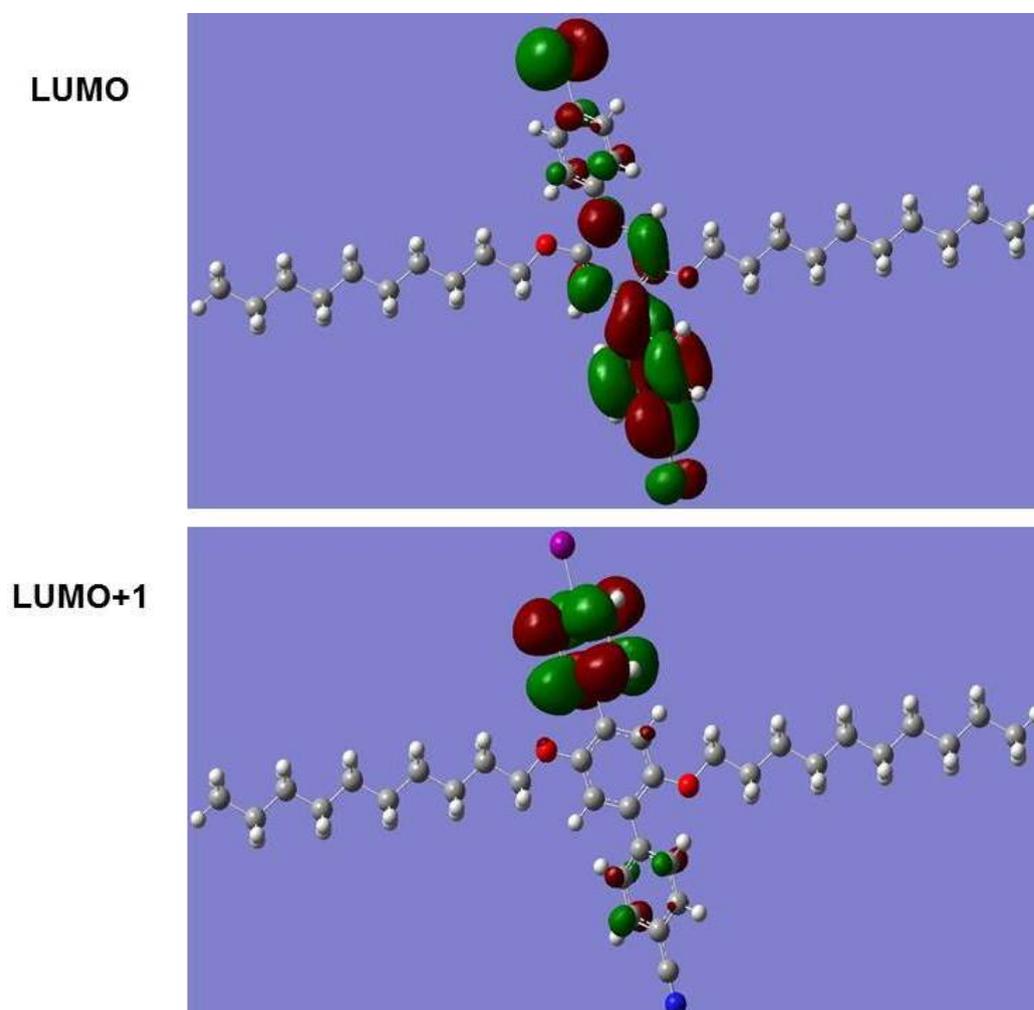


FIGURE 5.22 – Représentation des deux orbitales moléculaires LUMO et LUMO+1.

Ces résultats semblent indiquer que l'iode apparaîtra plus brillant en sondant les états pleins de la molécule que le groupement cyano.

### 5.6.3/ CDB-I/Si(111)-B : ÉTUDE À 110 K

La température de sublimation dans le vide de la molécule de CDB-I est de 448K. Cette température est identique à la température de sublimation de CDB-O dans le vide. La figure suivante 5.23 présente une image STM à grande échelle obtenue après un dépôt de 30s de CDB-I sur le substrat de Si(111)-B à température ambiante. La figure montre majoritairement le substrat et quelques petits îlots de molécules (numéroté de 1 à 4 sur la figure 5.23). Le taux de recouvrement est inférieur à 0.5 et il nous est difficile de trouver le réseau sur le substrat. Chacun de ces petits îlots est constitué de plusieurs domaines d'orientations différentes. À l'intérieur de ces îlots on devine une alternance de lignes claires et de lignes plus sombres. Dans la suite de nos expériences, nous effectuerons des dépôts plus importants.

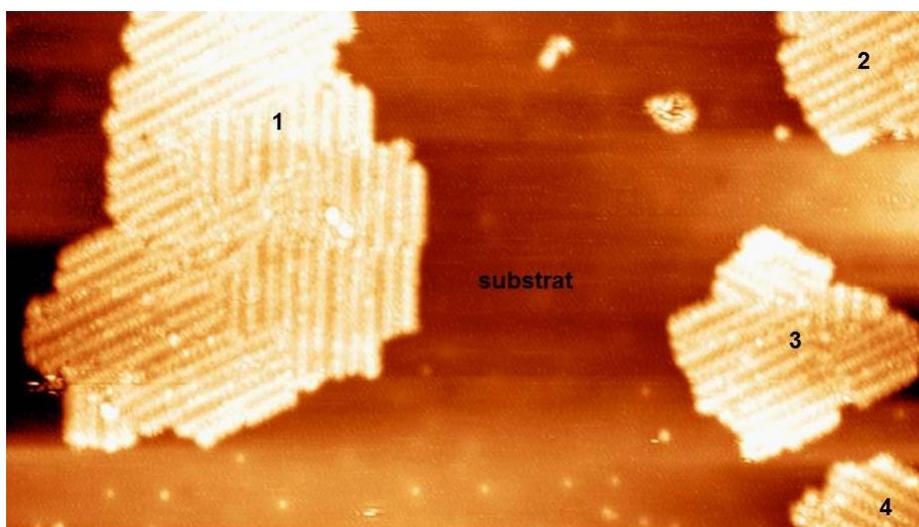


FIGURE 5.23 – Image STM à grande échelle ( $150 \times 80 \text{ nm}^2$ ) des domaines moléculaires obtenus après évaporation de CDB-I sur le substrat de Si(111)-B à  $T = 100\text{K}$ .  $V_S = 2 \text{ V}$ ,  $I_T = 10 \text{ pA}$ .

Afin d'avoir plus de détails sur le réseau, nous effectuons un zoom sur un îlot de molécules. La figure 5.24 présente une image de la résolution submoléculaire du réseau de CDB-I. L'îlot consiste en une succession de lignes (trait noir sur la figure 5.24) constituées de paires de protubérances (encerclées de bleu sur la figure 5.24) séparées par des bandes plus sombres non résolues à cette tension de polarisation. Nous remarquons également la présence consécutive de trois protubérances beaucoup plus brillantes (indiquées par des flèches noires).

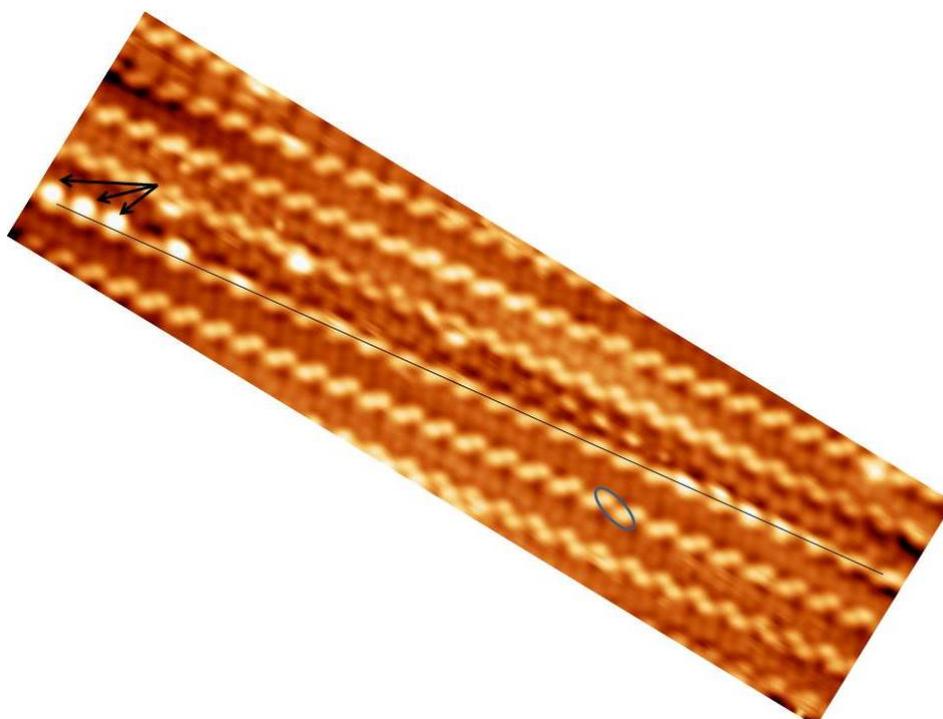


FIGURE 5.24 – Zoom sur le réseau de CDB-I ( $33.1 \times 9.3 \text{ nm}^2$ ) à  $T = 110\text{K}$ . Les flèches noires montrent la présence le long d'une ligne de trois gros lobes lumineux consécutifs.  $V_S = 2 \text{ V}$ ,  $I_T = 10 \text{ pA}$ .

## 5.6.4/ CDB-I EN TENSION NÉGATIVE

La figure 5.25 montre une image STM du réseau de CDB-I en polarité négative.

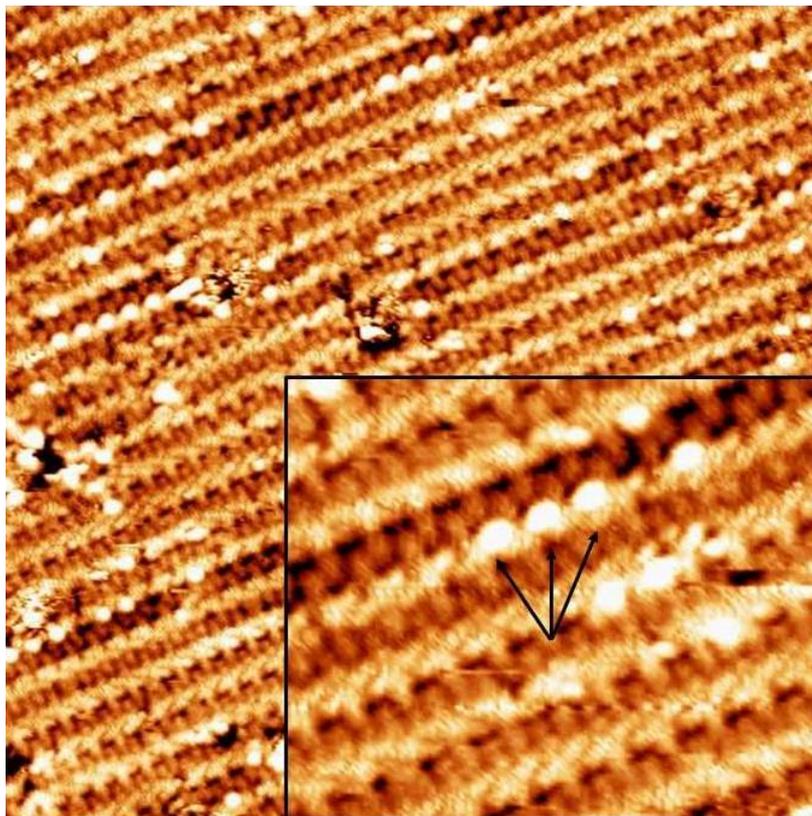


FIGURE 5.25 – Image STM ( $45 \times 45 \text{ nm}^2$ ) du réseau de CDB-I à  $T=110\text{K}$ .  $V_S=-1.7 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ . Dans l'encadré sur la droite de l'image : zoom numérique sur le réseau ( $13.3 \times 10.7 \text{ nm}^2$ ). Les flèches noires montrent la présence le long d'une ligne de trois gros lobes lumineux consécutifs.

A cette tension de polarisation, la résolution interligne est grandement améliorée. On visualise greffées au corps de la molécule les chaînes aliphatiques qui s'interdigitent. A cette tension de polarisation, nous observons pour certaines molécules une dissymétrie entre les lobes. Des lobes (flèches noires sur la figure 5.25) apparaissent plus gros et plus intenses. CDB et CDB-I conduisent à la même organisation du réseau. Ces deux réseaux ne diffèrent l'un de l'autre uniquement par l'existence au sein de la structure de CDB-I de dissymétries de contraste entre les protubérances. La présence d'une dissymétrie de contraste s'explique par le fait que les groupements terminaux de CDB-I n'ont pas la même structure électronique. Dans la mesure où en polarité négative nous sondons les états pleins, on peut légitimement poser l'hypothèse que la protubérance lumineuse est associée au groupement iodophényle. Cette différence de contraste n'est pas systématiquement observée sur toutes les molécules. Malgré tout, nous allons nous intéresser à l'orientation de ces dissymétries le long de ces lignes. Nous tenterons de voir si ces dissymétries sont toutes alignées ou au contraire si elles ont une orientation aléatoires. Pour répondre à ces questions nous allons imager le réseau de CDB-I sur une plage de tension afin de trouver l'image où l'on observe le plus de dissymétrie. Pour cela nous avons effectué une étude en tension. Nous avons sondé les états pleins du système à différentes tensions :  $-1.7\text{V}$ ,  $-1.8\text{V}$ ,  $-1.9\text{V}$  et  $-2\text{V}$  (figure 5.26). Pour ces quatre tensions de polarisation,

nous observons en moyenne le même nombre de protubérances très lumineuses.

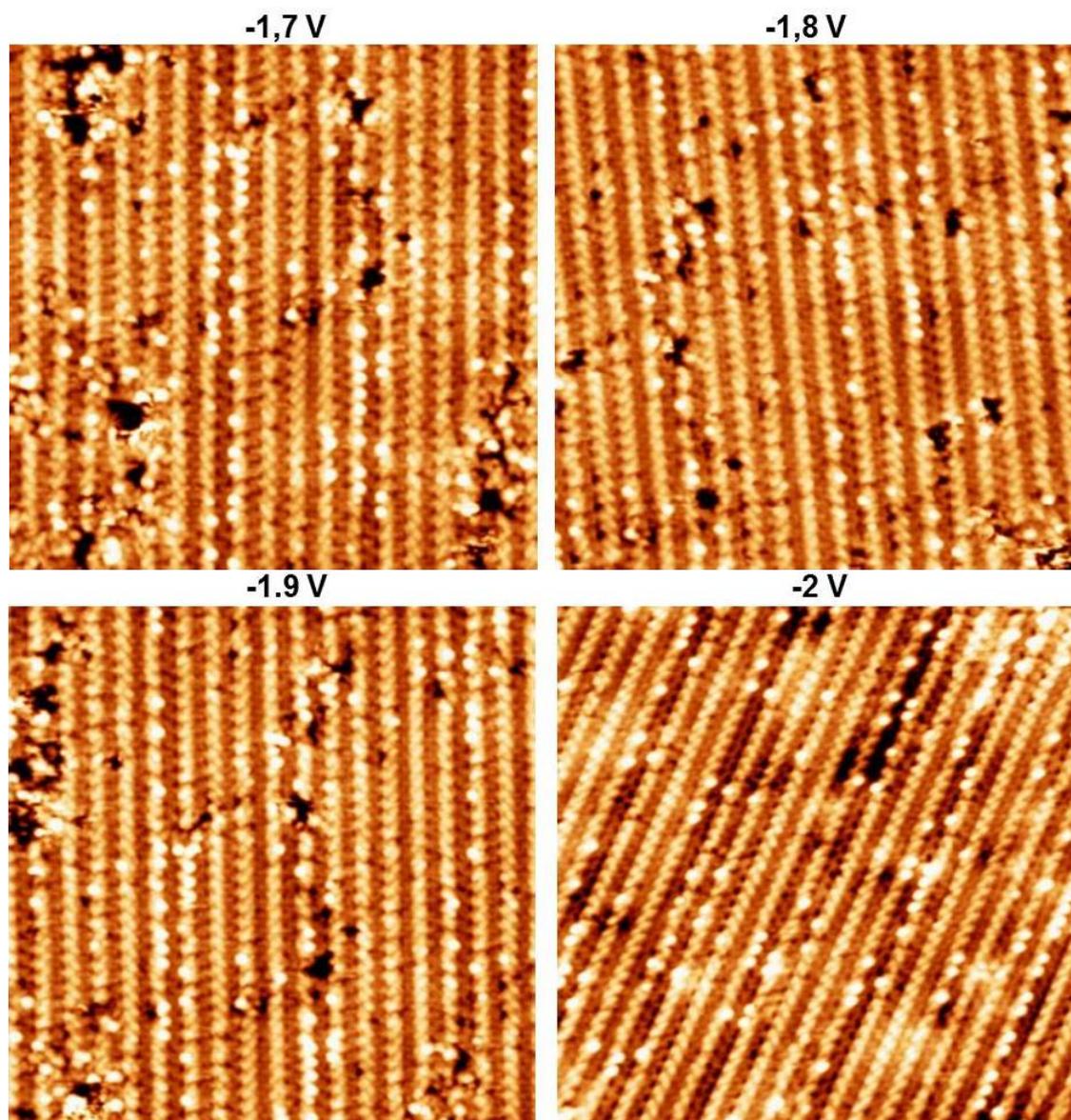


FIGURE 5.26 – Étude en tension ( $45 \times 45 \text{ nm}^2$ ) du réseau de CDB-I à 110 K. La proportion de lobes très lumineux est globalement la même.  $I_T=10 \text{ pA}$ .

Les figures suivantes présentent deux images STM du réseau de CDB-I pour une tension de polarisation de -1.7 V. La figure 5.27 est l'image du réseau sans traitement. La figure 5.28 présente la même image mais avec un traitement d'image qui consiste à exacerber au maximum le contraste. Nous constatons sur la figure 5.28 que les protrusions brillantes (encadrées de rouge) sont toutes alignées (traits jaunes). La dissymétrie n'est observable au maximum que sur trois ou quatre molécules successives. Cette image montre qu'à petite échelle, les molécules semblent favoriser un alignement de leurs moments dipolaires.

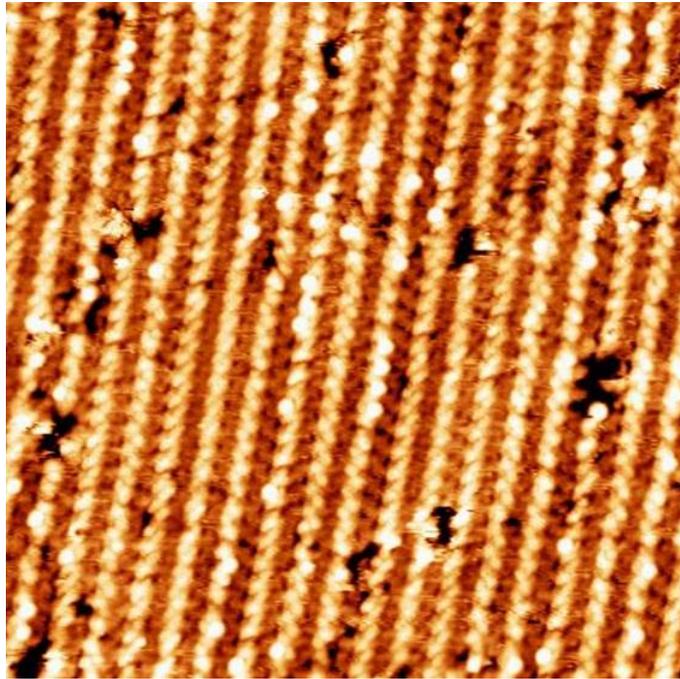


FIGURE 5.27 – Image STM ( $45 \times 45 \text{ nm}^2$ ) du réseau de CDB-I à  $T=110\text{K}$ .  $V_S=-1.7 \text{ V}$ ,  $I_T=10 \text{ pA}$ .

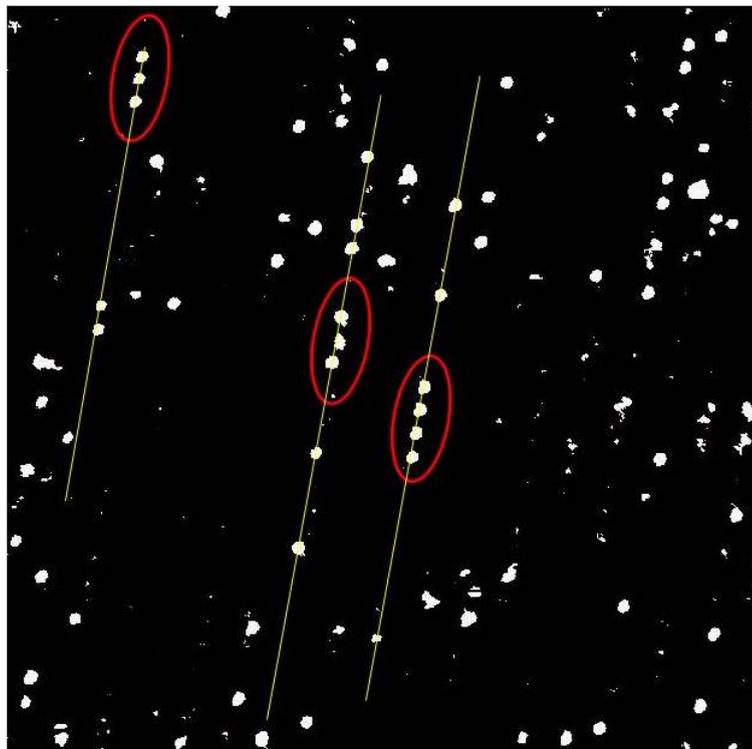


FIGURE 5.28 – Image STM ( $45 \times 45 \text{ nm}^2$ ) du réseau de CDB-I à  $T=110\text{K}$  avec le contraste augmenté au maximum.

## 5.6.5/ CBD-I/Si(111)-B : ÉTUDE À 77 K

Afin de compléter nos résultats, nous nous sommes rendus à l'Institut d'Électronique, de Microtechnologie et de Nanotechnologie à Lille. Nous avons pu imager notre réseau à une température de 77 K. Nous nous proposons d'effectuer une étude en tension négative des assemblages moléculaires à basse température (77 K). Pour cela nous avons acquis une série d'images effectuée sur une même zone de l'échantillon pour des tensions de polarisation comprises entre -1.1 V et -1.8 V. Le but de cette étude est de trouver la tension qui nous permet d'observer le meilleur contraste sur une molécule. Les images STM obtenues pour les tensions de -1.8 V, -1.5 V et -1.1 V sont présentées sur la figure 5.29. Pour ces trois valeurs de la tension de polarisation, nous observons statistiquement le même nombre de dissymétrie. Sur une plage de tension allant de -1.1 V à -1.8 V, la tension de polarisation semble ne pas mettre en évidence une modification notable du contraste.

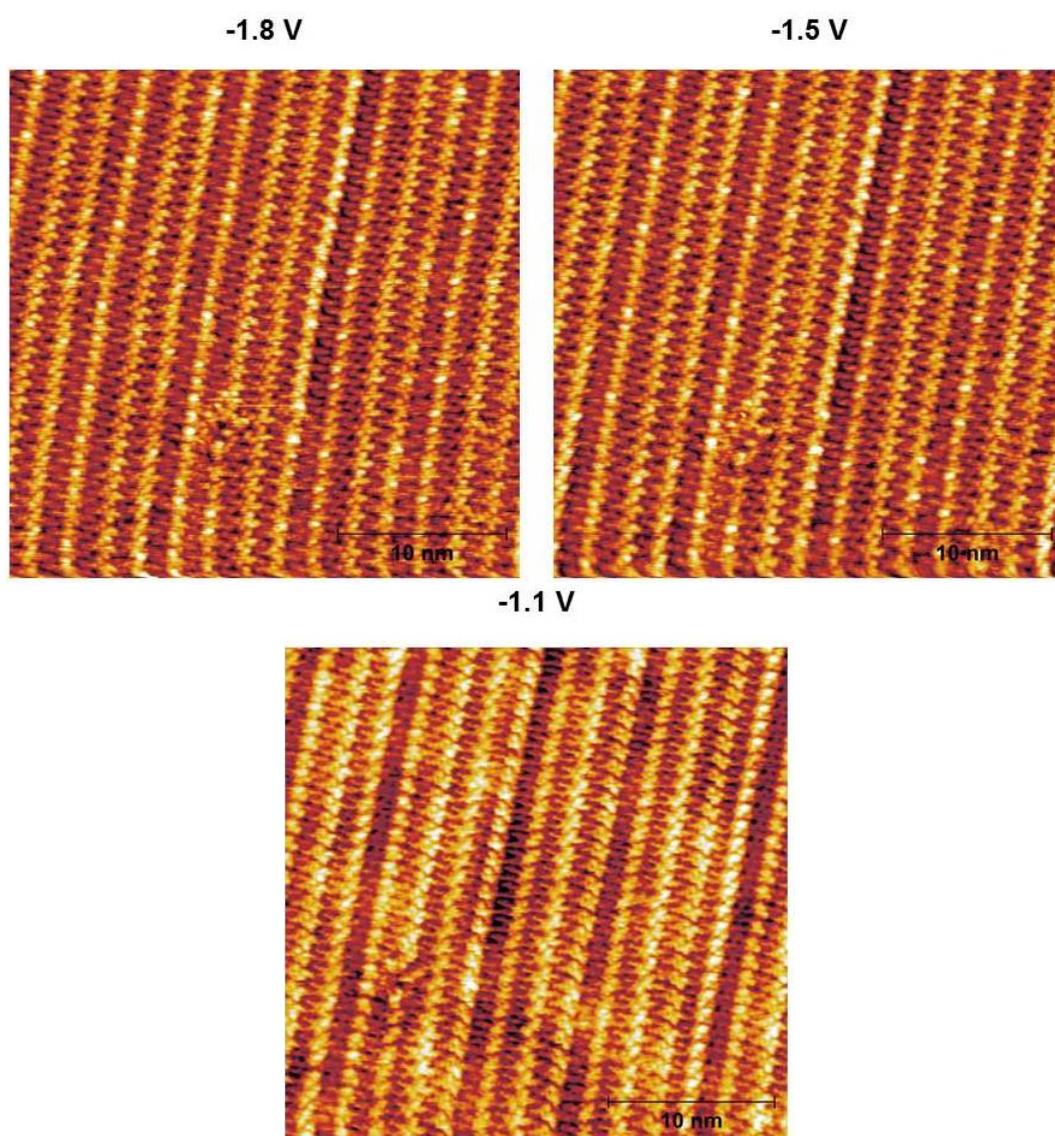


FIGURE 5.29 – Étude en tension d'une même zone du réseau de CDB-I à 77K.

### 5.6.6/ ETUDE DES DISSYMMÉTRIES DE CONTRASTE DANS LE RÉSEAU DE CDB-I À 77 K

La figure ci-dessous 5.30 présente le réseau de CDB-I imagé à une tension de polarisation négative de -1.5V. Sur cette image, nous visualisons des lignes de molécules (trait noir sur la figure 5.30). Entre les lignes, nous distinguons les chaînes aliphatiques des molécules qui s'interdigitent.

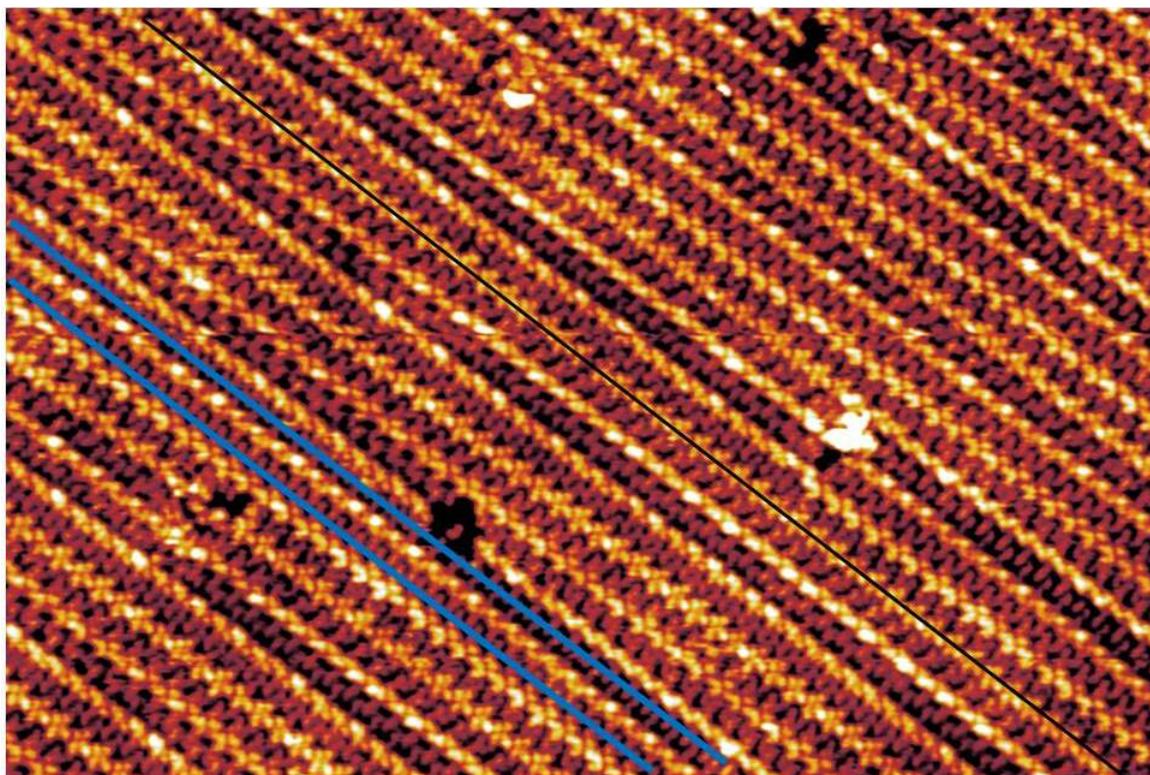


FIGURE 5.30 – Image STM du réseau de CDB-I sur Si(111)-B ( $60 \times 32 \text{ nm}^2$ ).  $V_S = -1.5 \text{ V}$ ,  $I_T = 5 \text{ pA}$ ,  $T = 77 \text{ K}$ .

Sur la figure 5.30, nous avons sélectionné entre les **traits bleus** une ligne pour laquelle nous observons un contraste d'intensité entre les protubérances de chaque molécule de CDB-I. La figure 5.31 présente cette ligne de molécules. Dans cette ligne nous dénombrons un total de 31 molécules. Les protubérances les plus lumineuses sont toutes alignées (trait en pointillé noir sur la figure 5.31)

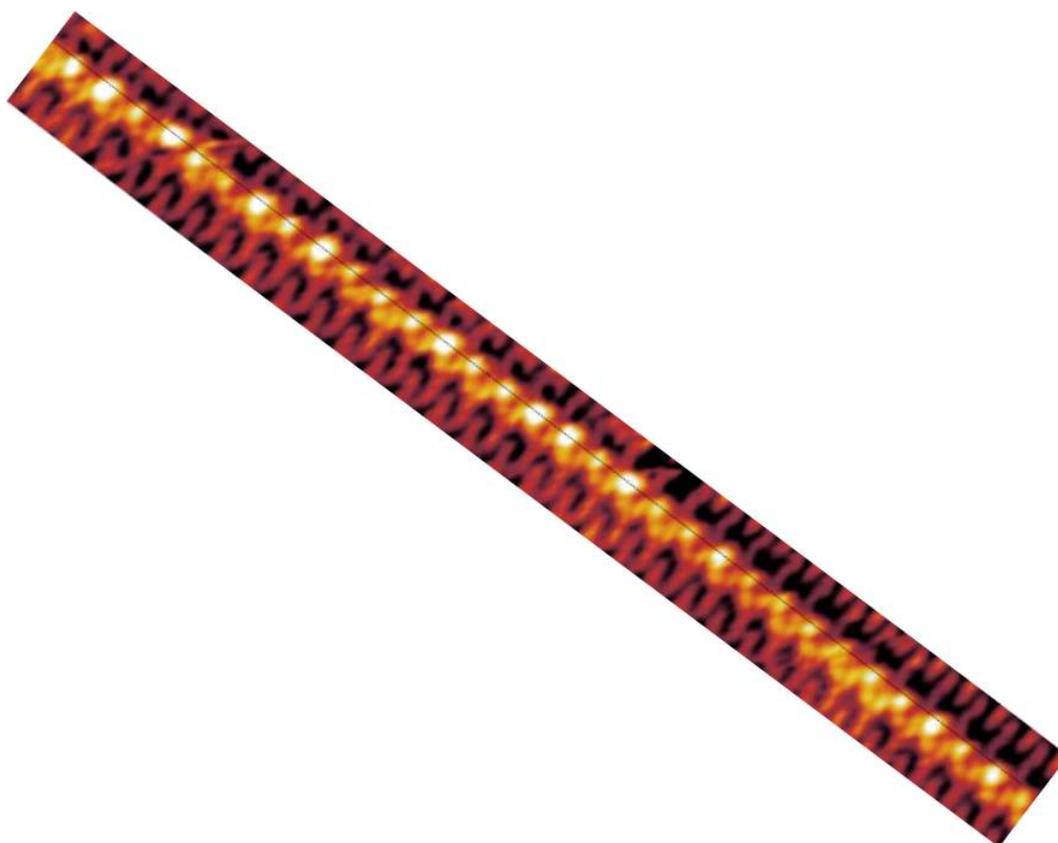


FIGURE 5.31 – *Ligne de CDB-I. Pour toutes les molécules nous observons une dissymétrie du contraste.*

Sur la figure 5.32 nous avons rajouté des flèches couleurs blanches. Ces flèches indiquent l'orientation de ces dissymétries. Nous avons pris pour convention d'orienter ces flèches de la protubérance la plus intense à la protubérance la moins intense. Nous constatons que toutes ces dissymétries ont la même orientation le long de la ligne. En considérant que la protubérance la plus lumineuse est associée au groupement iodophényle nous pouvons formuler l'hypothèse que les dipôles sont tous orientés dans le même sens et la même direction. Le long de cette ligne les molécules de CDB-I favorisent un alignement et une orientation parallèle des moments dipolaires. Cette image montre que nous avons réussi à aligner sur une surface de silicium dans le même sens et la même direction 31 molécules dipolaires. La molécule de CDB-I permet de concevoir des nano-lignes ferroélectriques. L'utilisation de l'iode comme groupement terminal ainsi que l'imagerie à 77 K permet d'observer une dissymétrie du contraste sur une plus grande échelle (31 molécules pour CDB-I contre 3 pour CDB-Me et CDB-O).

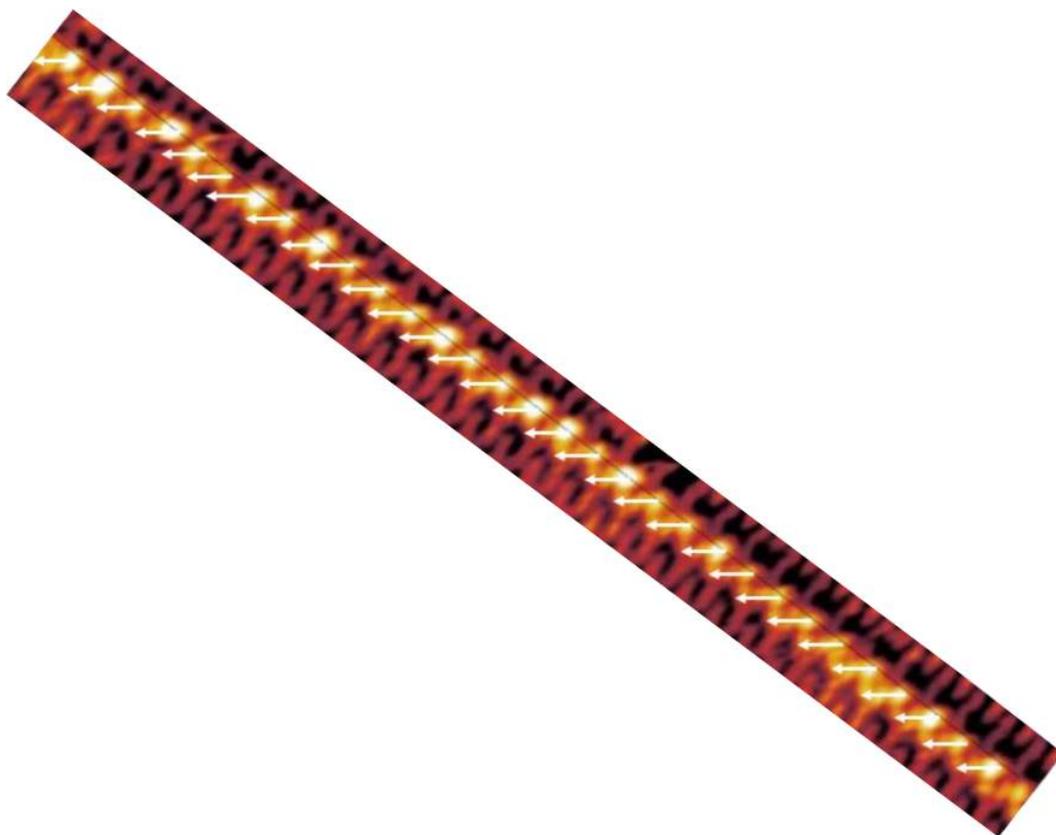


FIGURE 5.32 – Orientation des dipôles le long d'une ligne de molécules de CDB-I.

## 5.7/ CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la construction et à la caractérisation d'auto-assemblages supra-moléculaires de grandes dimensions de molécules dipolaires sur silicium. Les trois molécules sont toutes construites à partir de la molécule apolaire de CDB et ne diffèrent les unes des autres que par la présence de groupement donneur d'électrons différents : méthyle pour la molécule de CDB-Me, méthoxy pour la molécule de CDB-O et d'iode pour la molécule de CDB-I. Chaque molécule s'organise pour former des lignes. Par la suite nous avons cherché à déterminer la répartition des moments dipolaires le long de ces lignes en utilisant la dissymétrie de l'intensité lumineuse des lobes associées au molécule. Nous avons pu constater qu'à petite échelle (4 molécules pour le réseau de CDB-Me et de CDB-O et 31 molécules pour le réseau de CDB-I) les moments dipolaires des molécules s'alignent dans la même direction et dans le même sens formant des nano-lignes ferroélectriques. Cet effet de contraste est beaucoup plus visible avec la molécule de CDB-I que les molécules de CDB-Me et de CDB-O. Par rapport aux travaux de Polanyi [Harikumar et al., 2008] nous avons considérablement augmenté le nombre de dipôles aligné par ligne.



## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Des techniques de fabrications alternatives à la structuration classique du haut vers le bas (top down) sont apparues au cours des années 80. L'une des voies envisagées est l'auto-assemblage moléculaire. Cette technique consiste à utiliser des briques élémentaires telles que des molécules pour former des structures organisées de tailles nanométriques (méthode bottom up). Si de nombreux résultats ont été obtenus sur des substrats métalliques, l'obtention d'auto-assemblages supramoléculaires est très rare sur les surfaces semi-conductrices. Ceci s'explique par la présence à la surface des semi-conducteurs de liaisons pendantes qui limitent fortement la diffusion des molécules compliquant la réalisation d'auto-assemblage à grande échelle. Le contrôle de ces assemblages supramoléculaires nécessite la conception de molécules sur-mesure ayant la taille, la forme et les propriétés physiques ou chimiques désirées et la compréhension aussi complète que possible des interactions mises en jeu. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. En effet, le travail présenté dans ce manuscrit porte sur la caractérisation structurale sous ultra-vide par microscopie à effet tunnel de réseaux moléculaires originaux formés par auto-assemblages sur semi-conducteur. Ces réseaux ont été obtenus sur un substrat de silicium dopé bore. Toutes les molécules utilisées dans ce travail de thèse sont constituées à partir d'oligomères de cycles aromatiques  $\pi$ -conjugués. Cette surface a la particularité d'être inerte vis-à-vis des molécules  $\pi$ -conjuguées en raison des atomes de bore présents sous les atomes du silicium, qui dépeuplent les liaisons pendantes des atomes du silicium. Nous avons cherché dans tous les cas à expliquer les phénomènes observés par des modèles appropriés. Ceci nous a amenés dans certains cas à utiliser des outils de la modélisation afin de corroborer nos résultats expérimentaux.

Les forces de Van der Waals et les interactions hydrogène constituent les interactions inter-moléculaires les plus courantes pour réaliser des auto-assemblages. Très peu de travaux font état de l'utilisation de la liaison halogène. C'est face à cette problématique que nous avons fait le choix de commencer cette thèse en étudiant l'auto-assemblage d'une molécule aromatique halogénée de symétrie  $C_2$  constituée de trois cycles phényles et terminée de part et d'autre par un atome de brome sur Si(111)-B. Nous avons observé deux structures auto-assemblées compactes, l'une en bande et l'autre en chevron. Ces deux structures sont stables à température ambiante et commensurables avec le substrat. La structure en bande constitue la structure la plus observée (80 %). Les observations expérimentales et des calculs DFT ont montré que la cohésion des molécules dans les deux architectures est assurée conjointement par des liaisons halogène (interaction Brome-Brome), des liaisons hydrogène (interaction brome-hydrogène) et du  $\pi$ -stacking. Cette étude a surtout permis de montrer la faisabilité de concevoir des réseaux supramoléculaires de grandes dimensions pilotés par des liaisons halogène et constitués de molécules de symétries différentes ( $C_2$ ) de la symétrie hexagonale du substrat.

Dans la suite du manuscrit nous avons construit des réseaux supramoléculaires constitués de lignes. Nous nous sommes intéressés à l'influence du nombre de cycles benzéniques et des groupements terminaux sur l'organisation des molécules le long de ces lignes. Pour cela, nous avons synthétisé trois molécules organiques. Une molécule constituée de trois cycles benzéniques, de chaînes aliphatiques et des groupements terminaux cyano (CDB). Une molécule constituée de cinq cycles benzéniques, de chaînes aliphatiques et des groupements terminaux cyano (L-CDB) et une molécule identique à L-CDB mais sans groupements terminaux (BDB). Nous montrons que dans une ligne du réseau de CDB toutes les molécules sont parallèles entre-elles. En revanche, les molécules issues de deux lignes consécutives ne sont généralement pas parallèles. Elles forment majoritairement une structure en chevron. Le réseau est commensurable avec la surface. Le  $\pi$ -stacking assure la cohésion des molécules dans

les lignes tandis que des liaisons faibles de type Van der Waals assurent via l'interdigitation des chaînes aliphatiques l'interaction entre les lignes.

A l'instar de CDB, L-CDB s'organisent pour former des lignes. Cependant les molécules de L-CDB forment un réseau où toutes les molécules sont à la fois parallèles entre-elles dans une ligne et entre les lignes. Le réseau de L-CDB est caractérisé par un ordre à grande échelle dans les deux directions. On montre également que le  $\pi$ -stacking est plus important dans le réseau de L-CDB que dans le réseau de CDB.

Le dépôt de BDB conduit à la formation d'un réseau strictement identique (même épitaxie, même organisation) au réseau de L-CDB. Ceci nous a permis de montrer que l'influence des groupements terminaux sur les interactions "molécule/molécule" et sur les interactions "molécule/surface" est négligeable.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié le comportement de molécules organiques dipolaires, déposées sur une surface de Si(111)-B. Pour construire ces réseaux de dipôles nous avons utilisé l'architecture de CDB. Dans la mesure où l'influence des groupements terminaux sur l'organisation du réseau est négligeable nous avons supposé qu'en substituant l'un des groupements terminaux par un groupement donneur d'électrons, nous pourrions construire des réseaux de molécules dipolaires. Ainsi nous avons synthétisé trois molécules dipolaires : CDB-Me, CDB-O et CDB-I. Les trois molécules ne diffèrent que par la nature d'un substituant jouant le rôle de donneurs d'électrons : méthyle pour la molécule de CDB-Me, méthoxy pour la molécule de CDB-O et iode pour la molécule de CDB-I. Ces trois molécules conduisent avec succès à la formation de larges domaines auto-assemblés et stables à température ambiante. Ces résultats sont novateurs dans la mesure où nous sommes les premiers à avoir conçu des réseaux supramoléculaires de grandes dimensions de molécules dipolaires sur une surface de Si(111)-B. Par la suite, nous avons pu mettre en exergue à petite échelle une dissymétrie de contraste entre les lobes associées à la molécule. Avec les molécules de CDB-Me et CDB-O cet effet de contraste n'est visible que pour trois à quatre molécules consécutives. Avec la molécule de CDB-I ce nombre passe à trente et un. Nous supposons que cette dissymétrie est associée à la différence de structure électronique entre les groupements terminaux accepteurs et donneurs. En outre, dans les trois réseaux les dissymétries observées sont toujours alignées ce qui implique que les molécules orientent leurs moments dipolaires dans le même sens et la même direction. Ces résultats constituent une avancée décisive. En effet, nous venons de montrer qu'il est possible de créer des nano-lignes dotées de propriétés ferroélectriques.

Les travaux menés sont susceptibles d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation qui peuvent éventuellement dépasser le cadre de la simple étude par microscopie à effet tunnel. A partir des résultats obtenus avec la molécule halogénée sur Si(111)-B nous pouvons envisager de concevoir une molécule identique mais substituée par un ou aucun atome de brome dans le but d'étudier l'impact du nombre de liaisons halogène sur la géométrie des réseaux supramoléculaires. Suite aux résultats obtenus durant cette thèse nous pouvons envisager de poursuivre nos travaux sur les réseaux de dipôles en utilisant le microscope à sonde de Kelvin. En obtenant une résolution submoléculaire de ces réseaux il serait possible de cartographier les charges locales [Schuler et al., 2014].



## Table des figures

1.1	Formation des lettres IBM à l'aide de 35 atomes de xénon déposés à basse température. [Eigler et al., 1990] . . . . .	8
1.2	Images STM de la co-adsorption de a)NC-Ph <sub>3</sub> -CN, b)NC-Ph <sub>4</sub> -CN, c)NC-Ph <sub>5</sub> -CN avec du Cobalt(0). d)e)f) Modèle de la liaison métal-ligand où l'on voit l'atome de cobalt (en jaune) à la jonction des trois molécules. D'après référence [Schlickum et al., 2007]. . . . .	9
1.3	Tableau récapitulatif des caractéristiques des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles selon la classification de Jeffrey. . . . .	10
1.4	a) Modèle moléculaire du réseau de PVBA où sont représentées les deux types de liaison hydrogène entre les molécules de PVBA. b) Image STM du réseau organique de PVBA sur Ag(111). [Barth et al., 2000] . . . . .	11
1.5	a) Schéma de la jonction mélamine-PTCDI. La cohésion entre ces deux molécules est assurée par neuf liaisons hydrogène. b) Image STM du réseau supra-moléculaire obtenu sur Ag/Si(111) par co-dépôt de molécules de mélamine et de PTCDI. [Theobald et al., 2003] . . . . .	12
1.6	Représentation schématique de la distribution anisotropique de la densité électronique autour de l'atome d'halogène. . . . .	13
1.7	Structure chimique des molécules a) TBT1. b) TBT2. Images STM avec les modèles moléculaires du réseau moléculaire de c) TBT1 d) TBT2 sur HOPG. [Gutzler et al., 2012] . . . . .	14
1.8	Image STM du réseau de 2,3,9,10,16,17,23,24-octachloro-phthalocyanine de zinc sur Ag(111). Le modèle moléculaire est superposé sur l'image STM. [Calmettes et al., 2008] . . . . .	16
1.9	Configuration des dimères de benzène associés aux interactions "quadrupôle-quadrupôle". . . . .	17
1.10	Réseau 2D covalent de molécules de porphyrines obtenu par activation thermique (débromation) sur Au(111). [Matena et al., 2007] . . . . .	19
1.11	a) Image STM de 1,3,5-tri(4-bromophényle) benzène sur HOPG (V=1.9 V, I=76 pA). b) Structure moléculaire de TBB. c) zoom du a). d) Image STM de TBB sur Cu(111) avant recuit (V=-1.85 V, I=248 pA). e) Image STM de TBB sur Cu(111) après recuit à 573 K. [Gutzler et al., 2009] . . . . .	19
1.12	a) Image STM montrant des molécules isolées et des dimères encerclant : I un adatome et II un corner hole. b) Zoom sur le dimère II. L'adatome encerclé est noté (X). [Dobrin et al., 2006] . . . . .	21

1.13	a) Image STM de l'auto-assemblage (1D) des molécules DCP sur le Si(100)-2x1 à température ambiante. b) Modèle d'adsorption et sens de la croissance. La flèche noire représente le moment dipolaire de la molécule. [Harikumar et al., 2008] . . . . .	21
1.14	Image STM montrant des nano-lignes de 4-aminobenzonitrile sur Si(111)-B. [Makoudi et al., 2008] . . . . .	22
1.15	a) Modèle en 3D de la molécule de TBB. b) Image STM de l'adsorption de TBB sur Si(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°. ( $V_S=2.2$ V, $I_T=45$ pA, $100 \times 100$ nm <sup>2</sup> ). c) Modèle moléculaire associé au réseau de TBB. [Baris et al., 2011] . . . . .	23
1.16	Image STM de l'adsorption de C <sub>60</sub> sur TBB/TBB-G/SiB à T= 100 K. $V_S=2.4$ V, $I_T=10$ pA, $15 \times 15$ nm <sup>2</sup> . [Baris et al., 2012] . . . . .	24
1.17	Modèle moléculaire associé de l'adsorption de C <sub>60</sub> sur TBB/TBB-G/SiB . . . . .	24
2.1	Représentation schématique du principe d'incertitude d'Heisenberg. . . . .	31
2.2	Modélisation du courant tunnel par une barrière de potentiel rectangulaire où un électron d'énergie E se déplace de la gauche (pointe) vers la droite (échantillon) et passe à travers la barrière par effet tunnel. . . . .	33
2.3	Description de la jonction tunnel par une barrière de potentiel trapézoïdale. La tension de polarisation $V_T$ induit un décalage des niveaux d'énergies de Fermi. $W_{\text{échantillon}}$ et $W_{\text{pointe}}$ désignent les travaux de sorties de l'échantillon et de la pointe. . . . .	35
2.4	Géométrie du système pointe/surface établie par Tersoff et Hamaan. La pointe à son apex est sphérique de rayon de courbure R et située à une distance tunnel d de la surface de l'échantillon. . . . .	39
2.5	Trajet de la pointe sur une surface avec une densité d'état électronique non uniforme. Deux atomes (ici en bleu foncé) possèdent une densité d'état plus importante que les autres. Sur l'image ces deux atomes apparaîtront plus brillants. . . . .	41
2.6	Résolution latérale par un atome terminal "s". . . . .	42
2.7	Représentation schématique du processus tunnel en fonction de la tension de polarisation. La longueur des flèches rouges traduit la décroissance du coefficient de transmission. . . . .	43
2.8	Représentation schématique du fonctionnement du microscope à effet tunnel. Le tube piézo-électrique commande le déplacement de la pointe dans les directions x, y et z. Une tension V est appliquée entre la pointe et l'échantillon. Le courant $I_T$ est comparé à un courant de consigne $I_0$ . La boucle de contre-réaction transforme ce signal en tension, qui est ensuite amplifié puis appliqué sur le piézo-électrique ajustant la distance pointe/surface. . . . .	46
2.9	Le mode hauteur constante. La pointe n'est pas régulée lors du balayage par la boucle de contre-réaction et se déplace à une hauteur fixe de la surface. . . . .	47
2.10	Bâti expérimental du microscope VT-UHV-STM . . . . .	48
2.11	Photo d'un échantillon de silicium placé sur un bras et chauffé par effet Joule à 1473 K. . . . .	49

2.12	Photo de la tête du STM. Le porte échantillon est maintenu entre les glissières. Le tube piézo-électrique sur lequel est placé la pointe assure son déplacement.	50
2.13	Photo de la tête du STM où l'on voit les ailettes de cuivres, les aimants et les quatre tubes dans lesquels se trouvent les ressorts. L'ensemble ressorts, ailettes de cuivres, aimants amortissent les mouvements verticaux et horizontaux. . . . .	51
2.14	Structure de type diamant du silicium. . . . .	52
2.15	Modèle structural de la surface de Si(111). a) Vue de dessus. b) Vue en coupe. La surface est constituée de deux couches. En bleu sont représentés les adatoms de la première couche. En rouge sont représentés les atomes de la deuxième couche et des couches inférieures. Le losange représente la maille primitive de la surface. La distance $b$ entre deux atomes d'une même couche est de 383 pm.	53
2.16	Modèle atomique de la reconstruction de la surface de silicium. Pour les atomes trivalents, exceptés le bore le site $T_4$ est le plus favorable. A l'opposé, le bore en raison de son faible encombrement stérique préfère s'insérer dans la structure en substitution du site $S_5$ représenté par les pastilles vertes. L'atome de silicium substitué représenté par les pastilles noires vient se positionner sur le site $T_4$ au dessus de la première couche. . . . .	54
2.17	Représentation schématique du transfert de charge. A gauche : sans bore. La liaison pendante de l'adatom de silicium possède un électron. A droite : avec bore en position $S_5$ sous l'adatom de silicium. On a un transfert de charge qui vide la liaison pendante. La surface est complètement passivée. . . . .	54
2.18	Vue de dessus de la surface reconstruite. Les atomes en noir représentent les sites $T_4$ dans lesquels les atomes de silicium initialement placés en subsurface puis substitués par le bore viennent se loger. Le grand losange définit la maille élémentaire de cette reconstruction. La maille élémentaire de cette nouvelle reconstruction est tournée de $30^\circ$ par rapport à la maille initiale. Le paramètre de maille $c$ vaut $\sqrt{3}b$ soit 667 pm. . . . .	55
2.19	Image STM de la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R $30^\circ$ . a) dopage maximal, $V_S=1.5$ V, $I_T=50$ pA, $8.7 \times 8.7$ nm <sup>2</sup> . b) dopage= 0,23 monocouche, $V_S=1.6$ V, $I_T=60$ pA, $15 \times 15$ nm <sup>2</sup> . c) zoom de l'image topographique de la surface de Si(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R $30^\circ$ avec en surimpression le réseau théorique.	56
2.20	Spectre de la conductance différentielle normalisée obtenue à une température de 5K sur un adatom de silicium avec lacune de bore (spectre gris) et sans lacune de bore (spectre noir) CB et VB indiquent respectivement la bande de conduction et la bande de valence. DB acronyme de dangling-bond correspond à l'état de la liaison pendante. . . . .	57
2.21	Dispositif de fabrication des pointes. . . . .	58
2.22	Photographie du porte-pointe fourni par Omicron. On y distingue le tube sur lequel est soudé la pointe. . . . .	59
2.23	Dispositif pour l'évaporation des molécules. a) Alimentation de contrôle de la cellule Kentax. b) Cellule Kentax. c) Deux creusets en quartz. . . . .	60
3.1	Modèle moléculaire de 4,4''-dibromo- <i>p</i> -terphényl (DBT) dans le vide. . . . .	66

3.2	Image STM à grande échelle ( $200 \times 141 \text{ nm}^2$ ) des domaines moléculaires obtenus après évaporation de DBT sur le substrat de Si(111)-B à $T=100\text{K}$ . $V_S=2 \text{ V}$ , $I_T=40 \text{ pA}$ . . . . .	66
3.3	Image STM à grande échelle ( $289 \times 135.5 \text{ nm}^2$ ) obtenue après un recuit du substrat de DBT/Si(111)-B à $T=338 \text{ K}$ . Nous distinguons sur le centre de l'image indiqué par la flèche noire une zone de mauvaise reconstruction. $V_S=2.3 \text{ V}$ , $I_T=10 \text{ pA}$ . . . . .	67
3.4	Image STM du réseau de DBT sur Si(111)-B ( $62 \times 62 \text{ nm}^2$ ) à $T=100 \text{ K}$ . Un liseré blanc est surimposé sur l'image afin de délimiter les bandes. $V_S=2.3 \text{ V}$ , $I_T=10 \text{ pA}$ . . . . .	68
3.5	Image STM à haute résolution d'un bord d'îlot de DBT sur Si(111)-B ( $20 \times 29 \text{ nm}^2$ ) à $T=100\text{K}$ . Des traits noirs délimitent les bandes. Un défaut dans la périodicité des bandes est délimité par des <b>traits rouges</b> . $V_S=1.7 \text{ V}$ , $I_T=10 \text{ pA}$ . . . . .	69
3.6	Profils sur les spots des molécules. a) Zoom numérique sur une bande avec le tracé de deux profils sur deux molécules. b) La courbe associée au <b>profil rouge</b> . c) La courbe associée au profil noir. . . . .	70
3.7	Zoom numérique sur l'image à haute résolution du bord d'îlot de DBT ( $29 \times 29 \text{ nm}^2$ ) . . . . .	70
3.8	Image à haute résolution d'un bord d'îlot de DBT sur Si(111)-B ( $27 \times 27 \text{ nm}^2$ ) à $T=100\text{K}$ . $V_S=-2 \text{ V}$ , $I_T=10 \text{ pA}$ . . . . .	71
3.9	Zoom numérique sur le bord d'îlot de DBT. Entre deux rangées successives les molécules de DBT associées aux <b>pastilles rouges</b> sont successivement orientées de $38^\circ$ et de $-38^\circ$ par rapport à l'axe de la rangée. . . . .	72
3.10	Profils tracés le long des deux couples de protubérances. . . . .	72
3.11	Zoom numérique sur l'image à haute résolution du bord d'îlot de DBT ( $20 \times 29 \text{ nm}^2$ ). Le tracé du réseau de Si(111)-B est superposé sur l'image STM (la position des adatoms en dessous du réseau moléculaire est matérialisée par l'intersection des traits en pointillés). . . . .	73
3.12	Modèle moléculaire de la structure en <b>"bande"</b> du réseau de DBT. . . . .	74
3.13	Géométrie des liaisons halogènes de type I et de type II. . . . .	75
3.14	Le tracé du réseau de Si(111)-B est superposé sur l'image STM du bord d'îlot de DBT. Afin de faciliter l'identification des sites d'adsorption, le contraste a été augmenté sur l'image. . . . .	76
3.15	Modèle moléculaire associé à la structure en <b>"chevron"</b> du réseau de DBT. . . . .	77
3.16	Image STM mettant en évidence une croissance chevron par chevron ( $42,6 \times 43,2 \text{ nm}^2$ ) du réseau à $T=100\text{K}$ . $V_S=-2 \text{ V}$ , $I_T=10 \text{ pA}$ . . . . .	78
3.17	Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure en <b>"bande"</b> et de la structure <b>"chevron"</b> . . . . .	79
4.1	Modèle moléculaire en 3D de 1,4 bis(4'cyanophényle)-2,5bis(décyloxy)benzène (CDB). . . . .	84

4.2	Modèle moléculaire en 3D de 1,4 di(4''cyanobiphényle)-2,5bis(décyloxy)benzène (L-CDB). . . . .	84
4.3	Image STM du réseau de CDB sur Si(111)-B ( $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ) à T= 100 K avec sur la droite de l'image le zoom numérique de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ sur le réseau. Les paires de protrusions susceptibles d'être associées à une molécule sont entourées en noir ou en <b>bleu</b> . $V_S=2 \text{ V}$ , $I_T=10 \text{ pA}$ . . . . .	85
4.4	Profils tracés le long des deux couples de protubérances. . . . .	86
4.5	a) Image STM du réseau de CDB sur Si(111)-B ( $20.8 \times 20.8 \text{ nm}^2$ ) à T= 100 K. b) Zoom numérique de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ sur la configuration <b>"chevron"</b> . c) Zoom numérique de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ sur la configuration <b>"parallèle"</b> . $V_S=2 \text{ V}$ , $I_T=10 \text{ pA}$ . . . . .	87
4.6	Image STM du réseau de CDB sur Si(111)-B ( $9.4 \times 13.2 \text{ nm}^2$ ) à T= 100 K avec en haut à droite de l'image un zoom numérique de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ sur le réseau. $V_S=-1.7 \text{ V}$ , $I_T=10 \text{ pA}$ . . . . .	88
4.7	Rappel du modèle moléculaire en 3D de 1,4 di(4''cyanobiphényle)-2,5bis(décyloxy)benzène (L-CDB) . . . . .	88
4.8	Image STM du réseau de L-CDB sur Si(111)-B ( $120.3 \times 120.3 \text{ nm}^2$ ) à RT. $V_S= 2 \text{ V}$ , $I_T=5 \text{ pA}$ . . . . .	89
4.9	Zoom sur le réseau de L-CDB sur Si(111)-B ( $12 \times 10 \text{ nm}^2$ ) à RT. $V_S=-2.3 \text{ V}$ , $I_T=5 \text{ pA}$ . . . . .	90
4.10	Image STM d'un bord d'îlot de CDB sur Si(111)-B ( $11.5 \times 8 \text{ nm}^2$ ) à T= 100K. $V_S=2 \text{ V}$ , $I_T=10 \text{ pA}$ . . . . .	91
4.11	Image STM d'un bord d'îlot de CDB sur lequel est superposé le tracé du réseau de Si(111)-B ( $20 \times 15 \text{ nm}^2$ ) à T= 100K. Le contraste a été légèrement augmenté afin de mieux visualiser les protubérances. $V_S=2 \text{ V}$ , $I_T=10 \text{ pA}$ . . . . .	91
4.12	Image STM d'un bord d'îlot de CDB ( $26.4 \times 37.7 \text{ nm}^2$ ) à T= 100 K. La direction des chaînes aliphatiques est successivement matérialisée par les traits en pointillés noirs et <b>verts</b> . $V_S=-2 \text{ V}$ , $I_T=10 \text{ pA}$ . . . . .	92
4.13	Modèle moléculaire du réseau de CDB. . . . .	93
4.14	Représentation des vecteurs de maille ( $\vec{u}$ , $\vec{v}$ ) du réseau de L-CDB adsorbé sur le substrat de Si(111)-B de vecteurs de maille ( $\vec{a}$ , $\vec{b}$ ) . . . . .	93
4.15	Réseau de L-CDB avec changement de pointe imagé en polarité négative (-2V) sur lequel est superposé le tracé du réseau de Si(111)-B. . . . .	95
4.16	Modèle moléculaire du réseau de L-CDB. . . . .	95
4.17	Représentation des vecteurs de maille ( $\vec{u}$ , $\vec{v}$ ) du réseau de L-CDB adsorbé sur le substrat de Si(111)-B de vecteurs de maille ( $\vec{a}$ , $\vec{b}$ ). Nous avons représenté à l'aide des pointillés violets la supermaille moléculaire. . . . .	96
4.18	Rappel des représentations 3D des molécules de CDB (à gauche) et de L-CDB (à droite) . . . . .	97
4.19	Tableau récapitulatif des caractéristiques des réseaux de CBD et L-CDB . . . . .	97
4.20	Modèle moléculaire en 3D de 1,4-di(4',4''-biphényle)-2,5-bis(décyloxy)benzène (BDB). . . . .	99

4.21	Image STM à grande échelle ( $75 \times 80 \text{ nm}^2$ ) des domaines moléculaires obtenue après évaporation de BDB sur le substrat de Si(111)-B à $T = 100 \text{ K}$ . $V_S = -2 \text{ V}$ , $I_T = 20 \text{ pA}$ . . . . .	100
4.22	Image à haute résolution ( $25.7 \times 25.7 \text{ nm}^2$ ) d'un domaine moléculaire de BDB sur Si(111)-B à $T = 100 \text{ K}$ . $V_S = -3.5 \text{ V}$ , $I_T = 6 \text{ pA}$ . . . . .	101
4.23	Images à haute résolution ( $25.7 \times 25.7 \text{ nm}^2$ ) d'un domaine moléculaire de BDB/Si(111)-B à $T = 100 \text{ K}$ . $V_S = -3.5 \text{ V}$ , $I_T = 6 \text{ pA}$ . . . . .	102
4.24	Modèle moléculaire du réseau de BDB. . . . .	102
4.25	Représentation des vecteurs de maille ( $\vec{u}$ , $\vec{v}$ ) du réseau de BDB adsorbé sur le substrat de Si(111)-B de vecteurs de maille ( $\vec{a}$ , $\vec{b}$ ). Nous avons représenté à l'aide des pointillés violets la supermaille moléculaire. . . . .	103
4.26	Tableau récapitulatif des caractéristiques des réseaux de L-CBD et de BDB . . . . .	103
5.1	Image STM de l'auto-assemblage (1D) des molécules de DCP sur le Si(100)-2x1 à température ambiante. [Harikumar et al., 2008] . . . . .	107
5.2	Schéma listant l'ensemble des cas possibles d'orientations des moments dipolaires des molécules le long de chaque ligne. . . . .	108
5.3	Modèle moléculaire de CDB-Me . . . . .	109
5.4	Modèle moléculaire de CDB-O . . . . .	109
5.5	Image STM de CDB-Me sur Si(111)-B à température ambiante ( $60 \times 60 \text{ nm}^2$ ). $V_S = 2 \text{ V}$ , $I_T = 10 \text{ pA}$ . . . . .	110
5.6	Image STM de CDB-Me sur Si(111)-B ( $20.1 \times 19.6 \text{ nm}^2$ ) à $T = 110 \text{ K}$ . $V_S = -2 \text{ V}$ , $I_T = 20 \text{ pA}$ . Dans l'encadré sur la droite de l'image : zoom numérique sur le réseau ( $10.1 \times 9.6 \text{ nm}^2$ ) . . . . .	111
5.7	Tableau récapitulatif des pourcentages d'interlignes <b>"parallèle"</b> et <b>"chevron"</b> dans les réseaux de CDB et de CDB-Me . . . . .	111
5.8	Modèle moléculaire associé au réseau de CDB. Deux <b>pastilles bleues</b> superposées sur les phényles des groupements cyanophényles indiquent que ces deux groupements ont le même site d'adsorption. . . . .	112
5.9	Image STM du réseau de CDB sur Si(111)-B ( $9.4 \times 13.2 \text{ nm}^2$ ) à $T = 100 \text{ K}$ . . . . .	113
5.10	Image STM du réseau de CDB sur Si(111)-B ( $9.4 \times 13.2 \text{ nm}^2$ ) à $T = 100 \text{ K}$ sur laquelle nous avons imposé un contraste maximum. . . . .	113
5.11	En haut : image STM du réseau de CDB-Me ( $16.2 \times 8.3 \text{ nm}^2$ ) à $T = 110 \text{ K}$ . $V_S = -2 \text{ V}$ , $I_T = 10 \text{ pA}$ . En bas : même image mais avec une augmentation du contraste. L'augmentation du contraste vise à mieux visualiser la différence d'intensité entre les lobes. . . . .	114
5.12	En haut : image STM du réseau de CDB-Me ( $16.2 \times 8.3 \text{ nm}^2$ ) à $T = 110 \text{ K}$ . $V_S = -2 \text{ V}$ , $I_T = 10 \text{ pA}$ . En bas : Les flèches blanches indiquent l'orientation des moments dipolaires. . . . .	115
5.13	Image STM de CDB-O sur Si(111)-B ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ) à $T = 110 \text{ K}$ . $V_S = 2 \text{ V}$ , $I_T = 20 \text{ pA}$ . . . . .	116

5.14	Image STM de CDB-O sur Si(111)-B ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ) à $T = 110\text{K}$ . $V_S = -2 \text{ V}$ , $I_T = 10 \text{ pA}$ . . . . .	117
5.15	Image STM d'un bord d'îlot de CDB-O sur Si(111)-B ( $40.1 \times 16.2 \text{ nm}^2$ ) à $T = 110\text{K}$ avec en bas de l'image un zoom numérique ( $12.2 \times 8.2 \text{ nm}^2$ ). $V_S = -1.5 \text{ V}$ , $I_T = 7 \text{ pA}$ . . . . .	117
5.16	Image STM d'un bord d'îlot de CDB-O sur Si(111)-B ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ) à $T = 77\text{K}$ . $V_S = -1.2 \text{ V}$ , $I_T = 10 \text{ pA}$ . . . . .	118
5.17	Image STM d'une ligne de CDB-O à $T = 77\text{K}$ . Les protubérances lumineuses sont toutes alignées selon la ligne tracée en noire. $V_S = -1.2 \text{ V}$ , $I_T = 10 \text{ pA}$ . . . . .	119
5.18	Orientation des dipôles le long d'une ligne de CDB-O. . . . .	120
5.19	a) Structure chimique de la molécule de trans- $\text{Br}_2\text{I}_2\text{TPP}$ . b) Image STM de la molécule de trans- $\text{Br}_2\text{I}_2\text{TPP}$ adsorbée sur une surface de Au(111). Les atomes d'iode apparaissent plus brillants que les atomes de brome. $V_S = 0.5 \text{ V}$ , $I_T = 0.1 \text{ nA}$ . [Lafferentz et al., 2012] . . . . .	121
5.20	Modèle moléculaire de 1-(4'cyanophényle)-2,5-bis(décyloxy)-4-(4'-iodophényle)benzène (CDB-I) . . . . .	121
5.21	Représentation 3D des deux orbitales moléculaires HOMO et HOMO-1. . . . .	122
5.22	Représentation des deux orbitales moléculaires LUMO et LUMO+1. . . . .	123
5.23	Image STM à grande échelle ( $150 \times 80 \text{ nm}^2$ ) des domaines moléculaires obtenus après évaporation de CDB-I sur le substrat de Si(111)-B à $T = 100\text{K}$ . $V_S = 2 \text{ V}$ , $I_T = 10 \text{ pA}$ . . . . .	124
5.24	Zoom sur le réseau de CDB-I ( $33.1 \times 9.3 \text{ nm}^2$ ) à $T = 110\text{K}$ . Les flèches noires montrent la présence le long d'une ligne de trois gros lobes lumineux consécutifs. $V_S = 2 \text{ V}$ , $I_T = 10 \text{ pA}$ . . . . .	124
5.25	Image STM ( $45 \times 45 \text{ nm}^2$ ) du réseau de CDB-I à $T = 110\text{K}$ . $V_S = -1.7 \text{ V}$ , $I_T = 10 \text{ pA}$ . Dans l'encadré sur la droite de l'image : zoom numérique sur le réseau ( $13.3 \times 10.7 \text{ nm}^2$ ). Les flèches noires montrent la présence le long d'une ligne de trois gros lobes lumineux consécutifs. . . . .	125
5.26	Étude en tension ( $45 \times 45 \text{ nm}^2$ ) du réseau de CDB-I à $110 \text{ K}$ . La proportion de lobes très lumineux est globalement la même. $I_T = 10 \text{ pA}$ . . . . .	126
5.27	Image STM ( $45 \times 45 \text{ nm}^2$ ) du réseau de CDB-I à $T = 110\text{K}$ . $V_S = -1.7 \text{ V}$ , $I_T = 10 \text{ pA}$ . . . . .	127
5.28	Image STM ( $45 \times 45 \text{ nm}^2$ ) du réseau de CDB-I à $T = 110\text{K}$ avec le contraste augmenté au maximum. . . . .	127
5.29	Étude en tension d'une même zone du réseau de CDB-I à $77\text{K}$ . . . . .	128
5.30	Image STM du réseau de CDB-I sur Si(111)-B ( $60 \times 32 \text{ nm}^2$ ). $V_S = -1.5 \text{ V}$ , $I_T = 5 \text{ pA}$ , $T = 77 \text{ K}$ . . . . .	129
5.31	Ligne de CDB-I. Pour toutes les molécules nous observons une dissymétrie du contraste. . . . .	130
5.32	Orientation des dipôles le long d'une ligne de molécules de CDB-I. . . . .	131



## Bibliographie

- [Abel et al., 2003] Abel, M., Dmitiev, A., Fasel, R., Lin, N., Barth, J. V., et Kern, K. (2003). **Scanning tunneling microscopy and x-ray photoelectron diffraction investigation of  $C_{60}$  films on Cu(100)**. *Physical Review B*, 67 :245407–1–245407–7.
- [Aekoröy et al., 2013] Aekoröy, C., Panikkattu, S., Chopade, P., et Desper, J. (2013). **Competing hydrogen-bond and halogen bond donors in Crystal Engineering**. *Crystal Engineering of Communication*, 15 :3125–3136.
- [Aviram et al., 1974] Aviram, A., et Ratnber, M. A. (1974). **Molecular rectifiers**. *Chemical Physics Letters*, 29 :277–283.
- [Awwadi et al., 2006] Awwadi, F. F., Willett, R., Peterson, K., et Twamley, B. (2006). **The nature of halogen-halogen synthons : Crystallographic and theoretical studies**. *Chemistry-A European Journal*, 12 :8952–8960.
- [Bardeen, 1961] Bardeen, J. (1961). **Tunnelling from a many-particle point of view**. *Physical Review Letters*, 6 :57–59.
- [Baris et al., 2012] Baris, B., Jeannoutot, J., Luzet, V., Palmino, F., Rochefort, A., et Chérioux, F. (2012). **Noncovalent Bicomponent Self-Assemblies on a Silicon Surface**. *ACS Nano*, 6 :6905–6911.
- [Baris et al., 2011] Baris, B., Luzet, V., Duverger, E., Sonnet, P., Palmino, F., et Chérioux, F. (2011). **Robust and open tailored supramolecular networks controlled by the template effect of silicon surface**. *Angewandte Chemie International Edition*, 50 :4094–4098.
- [Barth et al., 2005] Barth, J. V., Costantini, G., et Kern, K. (2005). **Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces**. *Nature*, 437 :671–679.
- [Barth et al., 2000] Barth, J. V., Weckesser, J., Cai, C., Gunter, P., Burgi, L., Jeandupeux, O., et Kern, K. (2000). **Building supramolecular nanostructures at surfaces by hydrogen bonding**. *Angewandte Chemie International Edition*, 39 :1230–1034.
- [Baumgärtel et al., 1999] Baumgärtel, P., Paggel, J. J., Hasselblatt, M., Horn, K., Fernandez, V., Schaff, O., Weaver, J. H., Bradshaw, A. M., Woodruff, D. P., Rotenberg, E., et Denlinger, J. (1999). **Structure determination of the ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30° Boron phase on the Si (111) surface using photoelectron diffraction**. *Physical Review B*, 59 :13014–13019.
- [Berner et al., 2003] Berner, S., de Wwild, M., Suzuki, H., Schlettwein, D., et Jung, T. (2003). **Adsorption and two-dimensional phases of a large polar molecule : sub-phthalocyanine on Ag(111)**. *Physical Review B*, 68 :115410–1–115410–11.
- [Berthe et al., 2006] Berthe, M., Urbieto, A., Perdigião, L., Grandidier, B., Deresmes, D., Deleue, C., Stiévenard, D., Rurali, R., Lorente, N., Magaud, L., et Ordejón, P. (2006). **Electron Transport via Local Polarons at Interface Atoms**. *Physical Review Letters*, 97 :206801–1–206801–4.
- [Binnig et al., 1982] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., et Weibel, E. (1982). **Surface studies by scanning tunneling microscopy**. *Physical Review Letters*, 49 :57–61.

- [Binnig et al., 1983] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., et Weibel, E. (1983). **7 x 7 reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space**. *Physical Review Letters*, 50 :120–123.
- [Bonifasi et al., 2004] Bonifasi, D., Spillman, H. Kiebel, A., de Wild, M., Seiler, P., Cheng, F., Guntherodt, H. J., et Diederich, F. (2004). **Supramolecular patterned surfaces drive, by co-operative assembly of C<sub>60</sub> and porphyrins on metal substrates**. *Angewandte Chemie International Edition*, 43 :4759–4763.
- [Bui et al., 2009] Bui, T. T. T., Dahaoui, S., Desiraju, G. R., Lecomte, C., et Espinosa, E. (2009). **The nature of halogen-halogen interactions : A model derived from experimental charge-density analysis**. *Angewandte Chemie International Edition*, 48 :3838–3841.
- [Burley et al., 1985] Burley, S. K., et Petsko, G. A. (1985). **Aromatic-aromatic interaction : a mechanism of protein structure stabilization**. *Science*, 229 :23–28.
- [Cai et al., 1987] Cai, J., Ruffieux, P., Jaafar, R., Bieri, M., Braun, T., Blankenburg, S., Muoth, M., Seitsonen, A. P., Saleh, M., Müller, K., Feng, X., et Fasel, R. (1987). **Imaging chemical-bond formation with the scanning tunneling microscope NH<sub>3</sub> dissociation on Si (001)**. *Physical Review Letters*, 59 :2071–2074.
- [Calmettes et al., 2008] Calmettes, B., Nagarajan, S., Gourdon, A., Abel, M., Porte, L., et Coratger, R. (2008). **Bicomponent supramolecular packing in flexible phthalocyanine networks**. *Angewandte Chemie International Edition*, 47 :6994–6998.
- [Cao et al., 2002] Cao, X., et Hamers, R. J. (2002). **Molecular and dissociative bonding of amines with the Si(111)-(7x7) surface**. *Surface Science*, 523 :241–251.
- [Chang et al., 1988] Chang, K. J., et Chadi, D. J. (1988). **Theory of hydrogen passivation of shallow-level dopants in crystalline silicon**. *Physical Review Letters*, 60 :1422–1425.
- [Cho et al., 2003] Cho, Y. E., Maeng, J. Y., et Hong, S. (2003). **Formation of highly ordered organic monolayers by dative bonding : Pyridine on Ge(100)**. *Journal of the American Chemical Society*, 125 :7514–7515.
- [Cohen-Tanoudji et al., 1973] Cohen-Tanoudji, C., Diu, B., et Laloë, F. (1973). **Mécanique quantique I**. Hermann.
- [Davisson et al., 1928] Davisson, C. J., et Germer, L. H. (1928). **Reflection and refraction of electrons by a crystal of nickel**. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 14 :619–627.
- [de Broglie, 1925] de Broglie, L. (1925). **Recherche sur la théorie des quantas**. PhD thesis, Université de Paris.
- [de Oteyza et al., 2009] de Oteyza, D. G., Silanes, I., Ruiz-Osés, M., Berrena, E., Doyle, B. P., Arnau, A., Dosch, H., Wakayama, Y., et Ortega, J. E. (2009). **Balancing intermolecular and molecule–substrate interactions in supramolecular assemblies**. *Advanced Functional Materials*, 19 :259–264.
- [Desiraju et al., 2001] Desiraju, G. R., et Steiner, T. (2001). **The weak hydrogen bond**. Oxford University Press.
- [Dmitriev et al., 2002] Dmitriev, A., Lin, N., Weckesser, J., Barth, J. V., et Kern, K. (2002). **Supramolecular assemblies of trimesic acid on a Cu(100) surface**. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 :6902–6912.
- [Dmitriev et al., 2003] Dmitriev, A., Spillmann, H., Lin, N., Barth, J., et Kern, K. (2003). **Modular assembly of twodimensional metalorganic coordination networks at a metal surface**. *Angewandte Chemie International Edition*, 42 :2670–2673.

- [Dmitriev et al., 2004] Dmitriev, A., Spillmann, H., Lingenfelder, M. A., Lin, N., Barth, J. V., et Kern, K. (2004). **Design of extended surface-supported chiral metal-organic arrays comprising mononuclear iron centers.** *Langmuir*, 20 :4799–4801.
- [Dobell, 1960] Dobell, C. (1960). **Anthony van Leeuwenhoek and his "Little Animals"**. Dover Publications.
- [Dobrin et al., 2006] Dobrin, S., Harikumar, K. R., Jones, R. V., Li, N., McNab, I. R., Polanyi, J. C., Sloan, P. A., Waqar, Z., Yang, J. S. Y., Ayissi, S., et Hofer, W. A. (2006). **Self-assembled molecular corrals on a semiconductor surface.** *Surface Science*, 600 :43–47.
- [Eigler et al., 1990] Eigler, D. M., et Schweizer, E. K. (1990). **Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope.** *Nature*, 344 :524–526.
- [Einstein, 1905] Einstein, A. (1905). **Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt.** *Annalen der Physik*, 322 :132–148.
- [Feenstra, 1994] Feenstra, R. (1994). **Tunneling spectroscopy of the (110) surface of direct gap III-V semiconductors.** *Physical Review B*, 50 :4561–4570.
- [Feenstra et al., 1989] Feenstra, R., et Martensson, P. (1989). **Geometric and electronic structure of antimony on the GaAs (110) surface studied by scanning tunneling microscopy.** *Physical Review B*, 39 :7743–7753.
- [Feenstra et al., 1986] Feenstra, R., Stroscio, J., et Fein, A. (1986). **Electronic Structure of the Si(111) (2 x 1) Surface by Scanning-Tunneling Microscopy.** *Physical Review B*, 57 :2579–2582.
- [Frisch et al., ] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, ., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., et Fox, D. J. **Gaussian 09 Revision D.01.** Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [Gao et al., 2006] Gao, L., Deng, Z. T., Ji, W., Lin, X., Cheng, Z. H., He, X. B., Shi, D. X., et Gao, H. J. (2006). **Understanding and controlling the weakly interacting interface in perylene/Ag(110).** *Physical Review B*, 73 :075424–1–1075424–6.
- [Gavioli et al., 2005] Gavioli, L., Fannetti, M., Sancrotti, M., et Betti, M. (2005). **Long range-ordered pentacene chains assembled on the Cu(111) vicinal surface.** *Physical Review B*, 72 :035458–1–035458–5.
- [Gottlieb et al., 2006] Gottlieb, D., et Wesoloski, L. (2006). **Bardeen's tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy : a technical guide to the traditional interpretation.** *Nanotechnology*, 17 :R57.
- [Gutzler et al., 2012] Gutzler, R., Fu, C., Dandvand, A., Hua, Y., M.Macleod, J., Rosei, F., et Dmitrii, F. (2012). **Halogen bond in 2D supramolecular self-assembly of organics semiconductors.** *Nanoscale*, 4 :5965–5971.

- [Gutzler et al., 2009] Gutzler, R., Walch, H., Eder, G., Kloft, S., Hecklab, W. M., et Lackinger, M. (2009). **Surface mediated synthesis of 2D covalent organic frameworks 1,3,5-tris(4-bromophenyl) benzene on graphite (001), Cu(111) and Ag (110)**. *Small*, 29 :4456–4458.
- [Harikumar et al., 2008] Harikumar, K. R., Lim, T., McNab, I. R., Polanyi, J. C., Zotti, L., Ayissi, S., et Hofer, W. A. (2008). **Dipole-directed assembly of lines 1,5-dichloropentane on silicon substrates by displacement of surface charge**. *Nature Nanotechnology*, 3 :222–228.
- [Heisenberg, 1927] Heisenberg, W. (1927). **Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik**. *Zeitschrift für Physik*, 43 :172–198.
- [Hips et al., 2002] Hips, K. W., Scuderio, L., Barlow, D., et Cooke, M. P. (2002). **A self-organized 2-dimensional bifunctional structure formed by supramolecular design**. *Journal of the American Chemical Society*, 124 :2126–2127.
- [Hirayama et al., 1988] Hirayama, H., Tatsumi, T., et Aizaki, N. (1988). **Reflection high energy electron diffraction and Auger electron spectroscopic study on B/Si(111) surfaces**. *Surface Science*, 193 :L47–L52.
- [Hla et al., 2000] Hla, S. W., Bartels, L., Meyer, G., et Rieder, K. H. (2000). **Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip : towards single molecule engineering**. *Physical Review Letters*, 85 :2777–2780.
- [Holiday et al., 2002] Holiday, B. J., et Mirking, C. A. (2002). **Strategies for the construction of supramolecular compounds through coordination chemistry**. *Angewandte Chemie International Edition*, 40 :2022–2043.
- [Hooks et al., 2001] Hooks, D. E., Fritz, T., et Ward, M. D. (2001). **Epitaxy and molecular organization on solid substrates**. *Advanced Materials*, 13 :227–241.
- [Hubbard et al., 1975] Hubbard, C., Swanson, H., et Mauer, F. (1975). **A silicon powder diffraction standard reference material**. *Journal of Applied Crystallography*, 8 :45–48.
- [Hunter et al., 1990] Hunter, C. A., et Sanders, J. K. M. (1990). **The nature of  $\pi$ - $\pi$  interaction**. *Journal of the American Chemical Society*, 112 :5525–5534.
- [Jeffrey, 1997] Jeffrey, G. A. (1997). **An introduction to hydrogen bonding**. *University Press*.
- [Jeon et al., 2006] Jeon, S. M., Jung, S. J., Lee, H., et Kim, S. (2006). **Self-induced 1D molecular chain growth of thiophene on Ge(100)**. *Journal of the American Chemical Society*, 128 :6296–6297.
- [Johnson, 1925] Johnson, A. W. (1925). **Invitation à la chimie organique**.
- [Knoll, 1935] Knoll, M. (1935). **Aufladepotential und sekundäremission elektronenbestrahlter**. *Zeitschrift für technische Physik*, 16 :467–475.
- [Lafferentz et al., 2012] Lafferentz, L., Eberhardt, V., Dri, C., Africh, C., Comelli, G., Esch, F., Hecht, S., et Grill, L. (2012). **Controlling on-surface polymerization by hierarchical and substrate-directed growth**. *Nature Chemistry*, 4 :215–220.
- [Lander et al., 1964] Lander, J., et Morrison, J. (1964). **Surface reactions of silicon with Aluminium and with Indium**. *Surface Science Letters*, 2 :553–565.
- [Lang, 1986] Lang, N. (1986). **Theory of single-atom imaging in the scanning tunneling microscope**. *Physical Review Letters*, 56 :1164–1167.
- [Lehn, 1997] Lehn, J. M. (1997). **La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives**.

- [Leininger et al., 2000] Leininger, S., Olenyuk, B., et Stang, P. J. (2000). **Self assembly of discrete cyclic nano-structures mediated by transition metals**. *Chemical Reviews*, 100 :853–908.
- [Limot et al., 2005] Limot, L., Kröger, J., Berndt, R., Garcia-Lekue, A., et Hofer, W. A. (2005). **Atom transfer and single-atom contacts**. *Physical Review Letters*, 94 :126102–1 – 126102–4.
- [Lingenfelder et al., 2004] Lingenfelder, M. A., Spillmann, H., Dmitriev, A., Stepanow, S., Lin, N., Barth, J. V., et Kern, K. (2004). **Towards surface-supported supramolecular architectures : tailored coordination assembly of 1,4-benzenedicarboxylate and Fe on Cu(100)**. *Chemistry*, 10 :1913–1919.
- [Lipton-Duffin et al., 2009] Lipton-Duffin, J. A., Ivasenko, O., Perepichka, D., et Rosei, F. (2009). **Synthesis of polyphenylene molecular wires by surface-confined polymerization**. *Small*, 5 :592–597.
- [Makoudi et al., 2013] Makoudi, Y., Baris, B., Jeannoutot, J., Palmino, F., Grandidier, B., et Chérioux, F. (2013). **Tailored molecular design for Supramolecular Network Engineering on a Silicon Surface**. *ChemPhysChem*, 14 :900–904.
- [Makoudi et al., 2014] Makoudi, Y., Beyer, M., Jeannoutot, J., Picaud, F., Palmino, F., et Chérioux, F. (2014). **Supramolecular self-assembly of brominated molecules on a silicon surface**. *Chemical Communications*, 50 :5714–5716.
- [Makoudi et al., 2008] Makoudi, Y., Duverger, E., Palmino, F., Arab, M., et Chérioux, F. (2008). **Complete Supramolecular self-Assembled Adlayer on a Silicon Surface at Room Temperature**. *Journal of the American Chemical Society*, 130 :6670–6671.
- [Matena et al., 2007] Matena, M., Riehm, T., Störh, M., Jung, T., et Gade, L. (2007). **Nanoarchitectures by covalent assembly of molecular building blocks**. *Nature Nanotechnology*, 2 :687–691.
- [Miura et al., 2003] Miura, A., De Feyter, S., Abdel-Mottaleb, M. M. S., Gesquière, A., Grim, P. C. M., Moessner, G., Sieffert, M., Klapper, M., Müllen, K., et De Schryver, F. C. (2003). **Light and STM-tip induced formation of one dimensional and two-dimensional organic nanostructures**. *Langmuir*, 19 :6474–6472.
- [Néel et al., 2007a] Néel, N., Kröger, J., Limot, L., Frederiksen, T., Brandbyge, M., et Berndt, R. (2007a). **Controlled contact to a  $C_{60}$  molecule**. *Physical Review Letters*, 98 :065502–1 065502–4.
- [Néel et al., 2007b] Néel, N., Kröger, J., Limot, L., Palotas, K., Hofer, W. A., et Berndt, R. (2007b). **Conductance and Kondo effect in a controlled single-atom contact**. *Physical Review Letters*, 98 :016801–1–016801–4.
- [Nellist et al., 2004] Nellist, P., Chisholm, M., Dellby, N., Krivanek, O., Murfitt, M., Szilagy, Z., Lupini, A., Borisevich, A., Sides, W., et Pennycook, S. (2004). **Direct sub-angstrom imaging of a crystal lattice**. *Science*, 305 :1741–1741.
- [Nguyen et al., 2004] Nguyen, H. L., Horton, P. N., Hursthouse, M., A.C. L., et W., B. P. (2004). **Halogen bonding : a new interaction for liquid crystal formation**. *Journal of the American Chemical Society*, 126 :16–17.
- [Oppenheimer, 1928] Oppenheimer, J. R. (1928). **Three notes on the quantum theory of aperiodic effects**. *Physical Review*, 31 :66–81.
- [Pai et al., 2004] Pai, W. W., Hsu, C.-L., Lin, M. C., Lin, K. C., et Tang, T. B. (2004). **Structural relaxation of adlayers in the presence of adsorbate-induced reconstruction :  $C_{60}/Cu(111)$** . *Physical Review B*, 69 :125405–1–125405–7.

- [Pawlak et al., 2009] Pawlak, R., Clair, S., Oison, V., Abel, M., Ourdjini, O., Zwaneveld, N. A. A., Gigmes, D., Bertin, D., Nony, L., et Porte, L. (2009). **Robust supramolecular network on Ag(111) : hydrogen-bond enhancement through partial alcohol dehydrogenation.** *ChemPhysChem*, 10 :1032–1035.
- [Pigge et al., 2008] Pigge, F. C., Vangala, V. R., Kapadia, P., et Swenson, D. (2008). **Hexagonal crystalline inclusion complexes of 4-iodophenoxy trimesoate.** *Chemical Communications*, (39) :4726–4728.
- [Priimagi et al., 2013] Priimagi, A., Cavallo, G., Metrangolo, P., et Resnati, G. (2013). **The halogen bond in the design of the functional supramolecular materials : recent advances.** *Accounts of Chemical Research*, 46 :2686–2695.
- [Rooseboom, 1950] Rooseboom, M. (1950). **Leeuwenhoek, the man : A son of his nation and his time.** *Bulletin of the British Society for the History of Science*, 1 :79–85.
- [Rosei et al., 2003] Rosei, F., Schunack, M., Naitoh, Y., Jiang, P., Gourdon, A., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Joachim, C., et Besenbacher, F. (2003). **Properties of large organic molecules on metal surfaces.** *Progress in surface science*, 71 :95–146.
- [Sacks, 2000] Sacks, W. (2000). **Tip orbitals and the atomic corrugation of metal surfaces in scanning tunneling microscopy.** *Physical Review B*, 61 :7656–7668.
- [Schlickum et al., 2014] Schlickum, U., Decker, R., Klappenberger, F., Zoppellaro, G., Klyatskaya, S., Auwärter, W., Nepl, S., Kern, K., Brune, H., Ruben, M., et Barth, J. V. (2014). **Chiral kagomé lattice from simple ditopic molecular bricks.** *Journal of American Chemical Society*, 130 :11778–11782.
- [Schlickum et al., 2007] Schlickum, U., Decker, R., Klappenberger, F., Zoppellaro, G., Klyatskaya, S., Ruben, M., Silanes, I., Arnau, A., Kern, K., Brune, H., et Barth, J. (2007). **Metal-organic honeycomb nanomeshes with tunable cavity size.** *Nano Letters*, 7 :3813–3817.
- [Schrödinger, 1926] Schrödinger, E. (1926). **An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules.** *Physical Review*, 28 :1049–1070.
- [Schuler et al., 2014] Schuler, B., Liu, S. X., Geng, Y., Dercutins, S., Meyer, G., et Gross, L. (2014). **Contrast formation in kelvin probe microscopy of single  $\pi$ -conjugated molecules.** *Nano Letters*, 14 :3342–3346.
- [Shi et al., 2002] Shi, H., Radny, M., et Smith, P. (2002). **Electronic structure of the Si(111)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30°-B surface.** *Physical Review B*, 66 :085329–1–085329–8.
- [Simmons, 1963] Simmons, J. G. (1963). **Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film.** *Journal Applied of Physics*, 34 :1793–1803.
- [Sinnokrot et al., 2006] Sinnokrot, M. O., et Sherill, C. D. (2006). **High-accuracy quantum mechanical studies of  $\pi$ - $\pi$  interaction in benzene dimers.** *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 :10656–10668.
- [Stepanow et al., 2004] Stepanow, S., Lingerfelder, M., Dmitriev, A., Spillmann, H., Delvigne, E., Deng, X., Cai, C., Barth, J., et Kern, K. (2004). **Steering molecular organization and hostguest interactions using twodimensional nanoporous coordinations systems.** *Nature Materials*, 3 :229–233.
- [Tersoff et al., 1983] Tersoff, J., et Hamann, D. R. (1983). **Theory and application for the scanning tunneling microscope.** *Physical Review Letters*, 50 :1998–2001.
- [Tersoff et al., 1985] Tersoff, J., et Hamann, D. R. (1985). **Theory of the scanning tunneling microscope.** *Physical Review B*, 31 :805–813.

- [Theobald et al., 2003] Theobald, J., Oxtoy, N., Phillips, M., Champness, N., et Beton, P. (2003). **Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies.** *Nature*, 424 :1029–1031.
- [Tossatti et al., 1985] Tossatti, E., Chen, C., Selloni, A., et Carnevalli, P. (1985). **Voltage dependant scanning tunneling microscopy of a crystal surface : Graphite.** *Physical Review B*, 31 :2602–2605.
- [Ullmann et al., 1904] Ullmann, F., Meyer, G. M., Loewenthal, O., et Gilli, O. (1904). *Justus Liebig's Annalen der Chemies*, 331 :38–41.
- [Wheeler et al., 2010] Wheeler, S. E., McNeil, A. J., Müller, P., Swager, T. M., et Houk, K. N. (2010). **Probing substituent effects in aryl-aryl interactions using stereoselective Diels-Adler cycloadditions.** *Journal of the American Chemical Society*, 132 :3304–3311.
- [Xie et al., 2002] Xie, Z. X., Uematsu, Y., et Tanaka, K. (2002). **Dissociation mechanism of methanol on a Si(111)-7x7 surface studied by scanning tunneling microscopy.** *Physical Review B*, 66 :125306–1–125306–5.
- [Ying et al., 1988] Ying, Z., et HO, W. (1988). **Thermal and photon induced reactions of CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH on Si(111)-7x7.** *Surface Science*, 198 :473–490.
- [Yuan et al., 2003] Yuan, Z. L., Chen, X. F., Wang, Z. H., Yong, K. S., Cao, Y., et Xu, G. Q. (2003). **Dissociative adsorption of pyrrole on Si(111)-(7x7).** *Journal of Chemical Physics*, 119 :10389–10395.





## Résumé :

Ce travail de thèse est consacré à l'étude d'auto-assemblages de molécules organiques  $\pi$ -conjuguées par microscopie à effet tunnel (STM) sous ultra-vide sur une surface de silicium dopée bore. Le manuscrit est constitué de cinq chapitres:

Dans le premier chapitre, nous présentons un état de l'art des assemblages organiques sur les surfaces métalliques et sur les semi-conducteurs.

Le chapitre deux décrit le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse. Il présente également le substrat de Si(111)-B et fournit les concepts théoriques associés à la microscopie à effet tunnel.

Le troisième chapitre décrit en détail les réseaux supramoléculaires obtenus à partir d'une molécule aromatique halogénée de symétrie  $C_2$ . L'adsorption de 4,4"-dibromo-p-terphényle conduit à la formation de deux types de structures compactes (l'une en bande et l'autre en chevron) stables à température ambiante et commensurables avec la surface. Nous montrons que ces architectures sont pilotées conjointement par la liaison hydrogène, la liaison halogène et du  $\pi$ -stacking.

Le quatrième chapitre étudie l'influence du nombre de cycles aromatiques sur la géométrie et la périodicité d'auto-assemblages obtenus sur Si(111)-B. Pour cela, nous avons synthétisé deux molécules organiques composées d'une partie centrale aromatique et de deux chaînes latérales ( $O-(CH_2)_9-CH_3$ ). La partie centrale est constituée respectivement de trois ou cinq cycles phényles terminées par des groupements cyano. Nous nous sommes également intéressés à l'influence des groupements terminaux sur l'organisation du réseau. Nous montrons que l'effet des groupements cyano sur les interactions "molécule/molécule" et sur les interactions "molécule/surface" est négligeable. A partir des travaux obtenus dans le chapitre 4, nous concluons notre manuscrit en présentant des réseaux supramoléculaires de molécules dipolaires. Ces réseaux forment des lignes de dipôles. Nous montrons que sur de petites échelles les molécules favorisent un alignement de leurs moments dipolaires.

**Mots-clés :** Auto-assemblage moléculaire sur silicium, Microscopies à champ proche, Ultra-vide, Nanosciences, Surface, Si(111)-B, Dipôle, Liaison faible

## Abstract:

This work is dedicated to the investigation under ultra high vacuum of  $\pi$ -conjugated molecule on a silicon surface by means of scanning tunneling microscopy (STM). The manuscript consists of five chapters.

In the first chapter, we present a state-of-the-art of organic assembly on metal and semiconductor.

Chapter two describes the experimental setup using during thesis. It also shows Si(111)-B substrate and gives theoretical concepts associated with the scanning tunneling microscopy.

The third chapter describes in detail the supramolecular network obtained from an aromatic halogenated molecule with  $C_2$  symmetry. The adsorption of 4,4"-dibromo-p-terphenyl leads to the formation of two kinds of compact structures (a stripe structure and a herringbone structure). The formed networks are stable at room temperature and commensurable with the surface. These architectures are promoted by hydrogen bond, halogen bond and  $\pi$ -stacking.

Chapter four studies influence of benzene ring number on the geometry and the periodicity of self-assemblies on Si(111)-B. To do that, we have synthesis two organics molecules composed of an aromatic central part and two laterals chains ( $O-(CH_2)_9-CH_3$ ). The central part is composed of respectively three or five phenyl ring ended by cyano groups. We are also interested to the terminal groups effect on the network organisation. We show that the cyano groups effect on the "molecule/molecule" interaction and the "molecule/surface" interaction are negligible. Basis of the work conducted on the chapter four, we conclude our manuscript by presenting supramoleculars networks of dipolar molecule. These networks form dipole lines. We show that on small scale the molecules promote an alignment of their dipolar moments.

**Keywords:** Molecular self-assembly on silicon, Scanning probe microscopy, Ultra-vacuum, Nanosciences, Surface, Si(111)-B, Dipole, Weak bond