UNIVERSITÉ PARIS CITÉ

Ecole Doctorale 564 Physique en Île-de France
Laboratoire Matériaux et Phenomènes Quantiques

Etude par microscopie à effet tunnel de l'ingénierie de défauts et de molécules auto-assemblées sur graphite

Par DEMBA DEMBA

Thèse de doctorat de PHYSIQUE

Dirigée par JÉRÔME LAGOUTE
Et par PHILLIPE LANG
Présentée et soutenue publiquement le 25/11/2025

Devant un jury composé de :

HAMID OUGHADDOU, PROF.	Université Paris-Cergy	Rapporteur
FRANK PALMINO, PROF.	Université de Franche Comté	Rapporteur
MURIEL SICOT, CR	CNRS, Université de Lorraine	Examinatrice
ANNA PROUST, PROF.	Sorbonne Université	Examinatrice
JÉRÔME LAGOUTE, DR	CNRS, Université Paris Cité	Directeur de thèse
PHILLIPE LANG, DR ÉMÉRITE	CNRS, Université Paris Cité	Co-Directeur de thèse

Résumé

Dans cette thèse, nous avons étudié l'ingénierie de défauts ponctuels dans le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) et des molécules auto-assemblées ainsi que les interactions entre ces molécules et du HOPG fonctionnalisé par des défauts par microscopie et spectroscopie (STM/STS) à effet tunnel à une température de 78 K. Dans un premier temps, nous avons étudié la combinaison de deux types de défauts ponctuels, des dopants azote et des lacunes, dans le HOPG. Pour cela, nous avons tout d'abord étudié séparément les deux défauts. Le dopage par plasma azote dans le HOPG induit un dopage type n similaire au cas du graphène. L'étude des lacunes générées par bombardement ionique à l'argon montre une formation de différentes configurations structurelles de lacunes sur la surface du HOPG. L'étude des propriétés électroniques des lacunes a montré que ces dernières sont caractérisées par une résonance au-dessus du niveau de Fermi dans les états inoccupés. Des calculs DFT ont révélé que les lacunes simples et doubles reconstruites sont à l'origine des états inoccupés observés expérimentalement. En combinant les deux défauts, on trouve que les pics de résonance des lacunes sont déplacés en dessous du niveau de Fermi. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'interaction entre des molécules de C_{60} et les azotes et lacunes sur le HOPG. Nos études STM/STS montrent un décalage rigide des niveaux moléculaires HOMO et LUMO des C_{60} sur azote par rapport aux C60 loin des azotes. Sur les sites dopés à l'azote, les orbitales sont décalées vers les tensions négatives, indiquant un transfert de charge du substrat vers les molécules. À l'inverse, un décalage vers les tensions positives est observé pour les molécules sur les lacunes, suggérant un transfert de charge en direction opposée. Dans le dernier chapitre, nous avons étudié l'auto-assemblage des molécules C_{60} en seconde couche et leurs orientations individuelles ainsi que les configurations qu'elles forment sur un réseau supramoléculaire de mélamine-acide cyanurique (M-AC) sur HOPG. Après avoir étudié le réseau M-AC sur HOPG par PM-IRRAS et STM, nous avons étudié les C60 sur M-AC/HOPG. Les C_{60} s'arrangent en structure hexagonale compacte avec une période de 1 nm et forment une superstructure 2×2 correspondant à un plan (111) similaire à la structure fcc de la forme massive du C_{60}. Deux type d'ordre rotationnel ont été mis en évidence, correspondant à deux phases connues dans les cristaux de C_{60}. La dynamique d'interconversion de ces phases à 78 K a pu être observée directement dans les images STM.

Ces résultats ouvrent de nouvelles voies dans les domaines de l"ingénierie des défauts dans les nanomatériaux et les systèmes hybride surface/molécule.

Mots-clés : Microscopie à effet tunnel STM, graphite, graphène, ingénierie de défauts, molécule, C_{60}, réseau supramoléculaire, PM-IRRAS

Thesis title : Scanning tunneling microscopy study of defect engineering and self-assembled molecules on graphite

Abstract

In this thesis, we studied the engineering of point defects in highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and self-assembled molecules, as well as the interactions between these molecules and defect-functionalized HOPG using scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM/STS) at a temperature of 78 K. First, we studied the combination of two types of point defects, nitrogen dopants and vacancies, in HOPG. To do this, we first studied the two defects separately. Nitrogen plasma doping in HOPG induces n-type doping similar to that in graphene. The study of vacancies generated by argon ion bombardment shows the formation of different structural configurations of vacancies on the surface of HOPG. The study of the electronic properties of vacancies showed that they are characterized by a resonance above the Fermi level in the unoccupied states. DFT calculations revealed that the reconstructed single and double vacancies are responsible for the unoccupied states observed experimentally. By combining the two defects, we find that the resonance peaks of the vacancies are shifted below the Fermi level. In a second step, we studied the interaction between C_{60} molecules and nitrogen atoms and vacancies on HOPG. Our STM/STS studies show a rigid shift of the HOMO and LUMO molecular levels of C_{60} on nitrogen compared to C_{60} away from nitrogen atoms. On nitrogen-doped sites, the orbitals are shifted towards negative voltages, indicating a charge transfer from the substrate to the molecules. Conversely, a shift towards positive voltages is observed for molecules on vacancies, suggesting a charge transfer in the opposite direction. In the last chapter, we studied the self-assembly of C_{60} molecules in a second layer and their individual orientations, as well as the configurations they form on a supramolecular network of melamine-cyanuric acid (M-AC) on HOPG. After studying the M-CA network on HOPG by PM-IRRAS and STM, we studied C_{60} on M-CA/HOPG. C_{60} molecules arrange themselves in a compact hexagonal structure with a period of 1 nm and form a 2×2 superstructure corresponding to a (111) plane similar to the fcc structure of bulk C_{60}. Two types of rotational order were observed, corresponding to two known phases in C_{60} crystals. The interconversion dynamics of these phases at 78 K could be observed directly in the STM images.

These results open up new avenues in the fields of defect engineering in nanomaterials and in surface/molecule hybrid systems.

Key words : Scanning tunneling microscopy STM, graphite, graphene, defects engineering, molecule, C_{60}, supramolecular network, PM-IRRAS

Sommaire

1 Introduction **4**
- 1.1 Introduction . . . 4
- 1.2 Matériaux 2D . . . 5
- 1.3 Fonctionnalisation des matériaux 2D . . . 9
  - 1.3.1 Fonctionnalisation covalente . . . 10
  - 1.3.2 Fonctionnalisation non covalente . . . 11
  - 1.3.3 L'auto-assemblage moléculaire . . . 12
  - 1.3.4 L'ingénierie des défauts ponctuels dans les matériaux 2D . . . 17
- 1.4 Matériaux d'intérêt . . . 19
  - 1.4.1 Dopage azote de graphène/HOPG . . . 19
  - 1.4.2 Les lacunes dans le graphène & HOPG . . . 21
- 1.5 Les perspectives de la thèse . . . 24
- 1.6 Plan de la thèse . . . 24

2 Méthode expérimentale **26**
- 2.1 Microscopie à effet tunnel . . . 26
  - 2.1.1 Principe et fonctionnement . . . 26
  - 2.1.2 Spectroscopie STS . . . 32
  - 2.1.3 Dispositif expérimental . . . 34
  - 2.1.4 Procédure expérimentale . . . 37
  - 2.1.5 Préparation des échantillons . . . 38
- 2.2 Spectroscopie PM-IRRRAS . . . 40
  - 2.2.1 Principe . . . 41
  - 2.2.2 Dispositif expérimental . . . 42
  - 2.2.3 Calcul de l'orientation . . . 42

3 Combinaison des défauts azote et lacunes dans le HOPG **44**
- 3.1 Introduction . . . 44
- 3.2 HOPG dopé azote . . . 45
- 3.3 Lacunes dans HOPG . . . 47
- 3.4 Combinaison dopants azote et lacunes dans HOPG . . . 52

4 Interactions de molécules C_{60} avec les défauts **56**
- 4.1 Introduction . . . 56
- 4.2 C_{60} sur HOPG dopé azote . . . 57

4.2.1 Substrat HOPG dopé . . . 57
4.2.2 Adsorption de C_{60} sur HOPG dopé . . . 58
4.2.3 Spectroscopie de C_{60} loin des dopants . . . 60
4.2.4 Spectroscopie de C_{60} sur les dopants azote . . . 61
4.3 C_{60} sur HOPG avec lacunes . . . 62
4.3.1 Lacunes sur HOPG . . . 62
4.3.2 C_{60} sur lacunes sur HOPG . . . 65
4.4 Conclusion . . . 71

5 C_{60} sur reseau moléculaire sur HOPG 73
5.1 Introduction . . . 73
5.2 Réseau supramoléculaire mélamine acide cyanurique . . . 75
5.2.1 Élaboration et caractérisation de l'adduit . . . 75
5.2.2 Étude des couches minces mél-acn par PM-IRRAS . . . 76
5.2.3 Orientation des molécules dans le réseau . . . 79
5.2.4 Étude du réseau mélamine acide cyanurique par STM . . . 80
5.3 C_{60} sur réseau M-AC . . . 83
5.4 Orientation des C_{60} . . . 85
5.4.1 Orientations . . . 85
5.4.2 Identification des orientations . . . 87
5.4.3 Fluctuation des orientations des C_{60} . . . 89
5.4.4 Dynamique de fluctuation des orientations de C_{60} . . . 89
5.4.5 Resistance differentielle négative sur bicouche de C_{60} . . . 95
5.4.6 Conclusion . . . 97

6 Conclusions et perspectives 98

7 Annexes 101
7.1 Nanostructuration du dopage azote par des réseaux nanoporeux . . . 101
7.1.1 Réseau mélamine acide cyanurique . . . 101

Bibliographie 104

Chapitre 1

Introduction

1.1 Introduction

Les matériaux bidimensionnels (2D), du fait de leur épaisseur ultra-fine, possèdent des propriétés optiques et électroniques très intéressantes. Ils ont suscité d'énormes intérêts dans la recherche, surtout dans le but de trouver un matériau fonctionnel nouveau ou d'élaborer un dispositif de nouvelle génération pour des applications en microélectronique ou optoélectronique telles que les transistors, les diodes électroluminescentes et les photodétecteurs. Cependant, les propriétés et le fonctionnement des dispositifs à base de ces matériaux dépendent crucialement des défauts et des irrégularités au sein du réseau cristallin de ces matériaux. Les défauts courants comme les dopants, les lacunes et les joints de grain ont une grande influence sur les propriétés électroniques, mécaniques et magnétiques des matériaux 2D. Ils peuvent limiter les performances des matériaux, mais peuvent aussi être exploités notamment pour faire de l'ingénierie de bande. Par exemple, les dopants azotes substitutionnels dans le graphène induisent des états résonnants non occupés ainsi qu'un dopage de type n[1]. Ces dopants azotes couplés avec des molécules auto-assemblées comme les fullerènes peuvent être utilisés pour réaliser des jonctions pn dans le graphène[2]. Les lacunes simples dues à la suppression d'un atome de carbone peuvent induire des propriétés magnétiques dans le graphite[3].

La modulation des propriétés des matériaux passe par le contrôle des défauts, d'où l'importance de l'ingénierie des défauts. Cette ingénierie a pour but d'améliorer les propriétés des matériaux et d'optimiser les performances des dispositifs en éliminant des défauts défavorables ou en introduisant des défauts bénéfiques d'une manière aléatoire ou organisée. Il existe différents types de défauts en fonction de leur dimensionnalité : 0D à 3D. L'ingénierie des défauts manipule stratégiquement ces défauts dans les cristaux pour adapter leurs propriétés [4, 5, 6]. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons particulièrement au maniement des défauts ponctuels (lacunes et dopants) pour pouvoir moduler les propriétés des matériaux graphitiques avec le graphite comme échantillon modèle et les caractériser par microscope à effet tunnel. Pour cela, nous avons d'abord mélangé du dopage azote avec des lacunes dans le HOPG pour déterminer et étudier les effets combinés de ces deux défauts afin de contrôler le caractère donneur ou accepteur des défauts, ce qui peut être exploité pour la catalyse. Ensuite, nous avons étudié l'interaction de ces défauts avec des molécules en déposant du C_{60} sur du HOPG fonctionnalisé par des lacunes ou de l'azote. Après nous allons déposer du C_{60} sur des couches de réseau supramoléculaire auto-assemblé de mélamine-acide cyanurique (M-AC) sur HOPG pour étudier l'auto-assemblage des C_{60} et leurs

propriétés, notamment les orientations individuelles des molécules.

1.2 Matériaux 2D

Les matériaux 2D, nommés aussi matériaux de van der Waals, sont des matériaux ultra-minces constitués de couches dont l'épaisseur peut faire un ou quelques atomes. Leur dimensionnalité leur procure des propriétés très intéressantes et différentes de leur forme volumique massive. Leur forme volumique est étudiée depuis des décennies [7, 8], néanmoins la stabilité de leur forme bidimensionnelle a fait débat. En effet, des prédictions théoriques estimaient que les matériaux bidimensionnels seraient instables thermodynamiquement à cause des fluctuations thermiques qui empêchent l'existence de l'ordre cristallin à longue distance à des températures finies[9, 10]. Ce n'est que récemment, avec la découverte du graphène, que les scientifiques ont commencé à s'intéresser à ces matériaux et à leur fort potentiel en termes d'applications technologiques. N. Novoselov et A. Geim ont isolé la première couche graphène par exfoliation à partir du graphite en 2004 [11] [12].

Le graphène est considéré comme la mère de tous les différents allotropes de carbone[13] (fullerène 0D, nanotube de carbone 1D, graphite 3D). Les fullerènes peuvent être obtenus à partir du graphène avec l'introduction de pentagones, et peuvent être vus comme du graphène enveloppé. Les nanotubes de carbones peuvent être vus comme du graphène enrobé dans une direction donnée et en reliant les liaisons de carbone[14]. Le graphite est constitué d'empilements de couches de graphène qui sont faiblement couplées par des forces de van der Waals. Le graphène se compose d'une couche d'atomes de carbone hybridés sp^2. Il a une structure cristalline hexagonale en nid d'abeille. Sa maille élémentaire est constituée de deux atomes (voir figure1.1a). Chaque atome de carbone est relié à trois atomes adjacents par une liaison σ, qui fait une distance C-C a_0 de 0,142 nm. Les vecteurs de la maille peuvent s'écrire comme :

$$a_1 = a_0(\sqrt{3},0), \quad a_2 = \frac{a_0}{2}(-\sqrt{3},3). \tag{1.1}$$

Dans l'espace reciproque ces vecteurs deviennent :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0}(\sqrt{3},1), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0}(0,2). \tag{1.2}$$

Les deux points K et K', appelés points de Dirac et qui jouent un rôle important dans la physique du graphène, se situent aux coins de la zone de Brouillon du graphène. Leurs positions dans l'espace réciproque sont données par :

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a_0},0\right), \quad K' = \left(\frac{\pi}{3a_0},-\frac{\pi}{\sqrt{3}a_0}\right). \tag{1.3}$$

Les vecteurs des trois premiers voisins dans l'espace réelle sont donnés par :

$$\delta_1 = \frac{a_0}{2}(\sqrt{3},1), \quad \delta_2 = \frac{a_0}{2}(-\sqrt{3},1), \quad \delta_3 = -a_0(0,-1) \tag{1.4}$$

L'approche des liaisons fortes permet de calculer la structure de bande électronique du graphène (voir figure1.1b). Dans cette approche, seules les interactions avec les deux premiers voisins sont

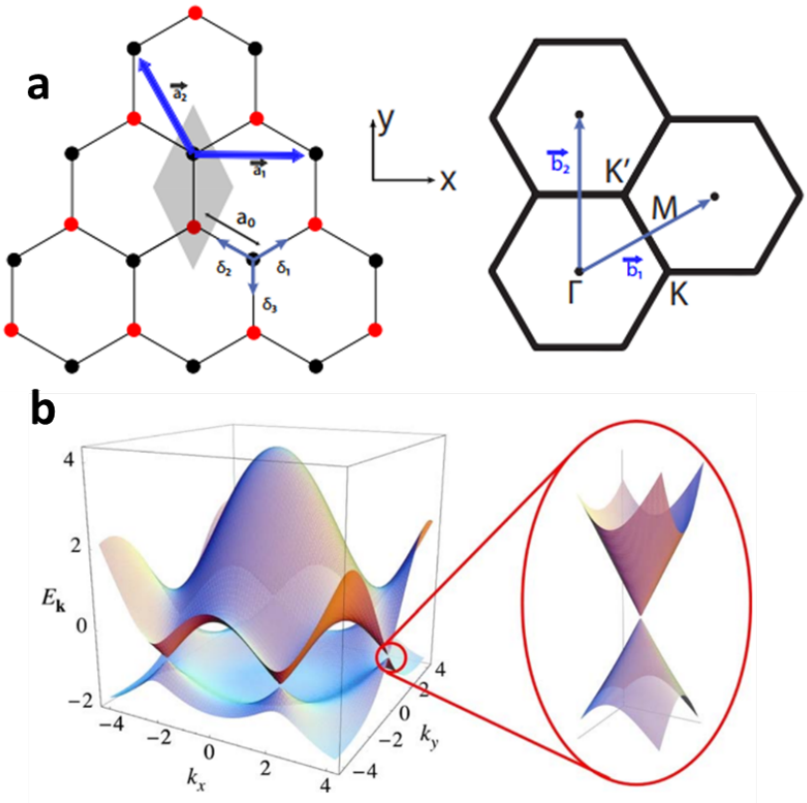


FIGURE 1.1 – Structure nid d'abeille du graphène (droite) et sa zone de Brouillon (gauche)

prises en compte dans l'Hamiltonien. L'énergie des bandes du graphène calculée par l'Hamiltonien des liaisons fortes[13, 8, 14] est donnée par la relation de dispersion :

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm\gamma_0\sqrt{3+4\cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right)+2\cos(k_y a)} \tag{1.5}$$

Où γ_0 est l'intégrale de transfert ou l'énergie d'interaction carbone-carbone des plus proches voisins[14], et k_x et k_y les vecteurs de base de l'espace réciproque. Les signes + et - désignent les bandes π et π^*. Aux points de Dirac, K et K', la relation de dispersion peut s'écrire :

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) \approx \pm\bar{h}kv_F \tag{1.6}$$

La dispersion de l'énergie du graphène aux points K et K' ressemble à l'énergie des particules ultra-relativistes sans masse ou des particules de Dirac.

Le graphène a gagné un intérêt particulier, en raison de ses caractéristiques électroniques uniques dont par exemple ses porteurs de charges qui se comportent comme des fermions de Dirac sans masse au niveau de Fermi ce qui accorde au graphène une mobilité et conductivité élevées pouvant respectivement atteindre environ 100 000 cm²/V·s et 5300 W mK^{-1} à température ambiante [15, 16, 17] ; ainsi que ses diverses applications potentielles en électronique, optiques, optoélectroniques, stockage d'énergie etc [16, 18, 19, 20].

Au-delà du graphène, d'autres matériaux 2D d'épaisseurs variées ont été explorés et fabriqués à partir des matériaux bulk 3D grâce notamment aux avancée des techniques d'exfoliation (clivage micromécanique, intercalation d'ions, sonification liquide...), couplé avec l'aspect feuilleté des bulks qui sont pour la plupart formés d'empilements de couches atomiques, à fortes liaisons chimiques dans le plan, maintenues entre elles par des liaisons faibles de Van Der Waals[21, 22, 23]. Des matériaux 2D similaires au graphène en termes de réseau cristallin ont été élaborés à partir de leurs bulks dont notamment le nitrure de bore hexagonal hBN, le silicène et le germanène [24, 25, 26]. Le hBN a une structure hexagonale alternant des atomes de B et de N et un paramètre de maille très proche de celui du graphite. C'est un isolant avec une large bande interdite, ce qui fait de lui un matériau de choix comme couche encapsulante ou comme un substrat dans des dispositifs hétérostructures bidimensionnels, par exemple des dispositifs graphène/hBN améliorent les propriétés électroniques du graphène ainsi que les performances optoélectroniques des dispositifs [22, 27, 28]. D'autres classes de matériaux 2D feuilletés ont vu le jour ou ont été prédits [26, 29],parmi lesquels les dichalcogénures de métaux de transition TMD ont suscité le plus d'intérêt. Les TMDC ont une formule MX_2 avec M un atome de métal de transition (Mo, W, Ti, Zr, Hf, etc.) et X un atome de chalcogène (S, Se, Te). Ces systèmes sont constitués d'une triple couche où celle du métal M est prise en sandwich entre deux couches de chalcogène. Au sein du plan, les liaisons M-X sont covalentes. Les triples couches empilées les unes sur les autres sont reliées par des interactions faibles de van der Waals. Ceci permet une exfoliation facile en feuillets monocouches. Ils ont une épaisseur de l'ordre de 0,6-0,7 nm et offrent un large champ de propriétés électroniques allant des isolants aux semi-conducteurs, en passant par les métaux, semi-métaux et des supraconducteurs[22, 30, 31]. Les TMD présentent une grande diversité de bandes interdites, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.La nature de la bande interdite (directe ou indirecte) peut changer en fonction de l'épaisseur du matériau, ce qui a des implications importantes en termes d'applications. Par exemple, le MoS_2, le matériau TMD le plus étudié, a une bande interdite directe de 1,8 eV en monocouche, tandis que le MoS_2 bulk a une bande interdite indirecte de 0,9 eV [32, 33]. Les TMDs présentent une mobilité électronique élevée (qui peut être ajustée en modifiant la composition et la structure) et présentent des effets de spin-orbit importants (par exemple, la monocouche de MoS_2 présente une split spin-orbit de 150 meV au point K de la zone de Brillouin [34]). Ils ont une grande surface spécifique et une capacité à être fonctionnalisés avec divers groupes chimiques. Ceci rend les TMDs prometteurs pour la fabrication des transistors à haute mobilité, dans des dispositifs de photodétection et des cellules solaires, des dispositifs spintroniques et de stockage d'énergie (supercondensateurs et batteries), ainsi que dans des applications de catalyse chimique[26, 25]. Une autre famille de 2D qui continue d'attirer de l'attention, c'est les MXènes. Les MXènes sont des matériaux 2D composés de carbures, de nitrures ou de carbonitrures de métaux de transition ; ils ont été découverts en 2011 par Gogotsi et al. à partir de Ti_3AlC_2. Ils sont dérivés des phases MAX, où M est un métal de transition, A est un élément du groupe 13 ou 14 (généralement Al, Ga ou Si), et X est le carbone et/ou l'azote. La structure générale des MXènes peut être représentée par la formule $M_{n+1}X_n$, où n varie généralement de 1 à 3. Ils sont généralement métalliques et ont des propriétés thermoélectriques, mécaniques et chimiques intéressantes, ce qui fait d'eux de bons candidats pour des applications optoélectroniques, de stockage d'énergie, catalyse électrochimique et dans des composites polymères [35, 36].

Les matériaux 2D peuvent avoir des applications variées en fonction des propriétés recherchées. Les matériaux 2D semiconducteurs tels que les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs)

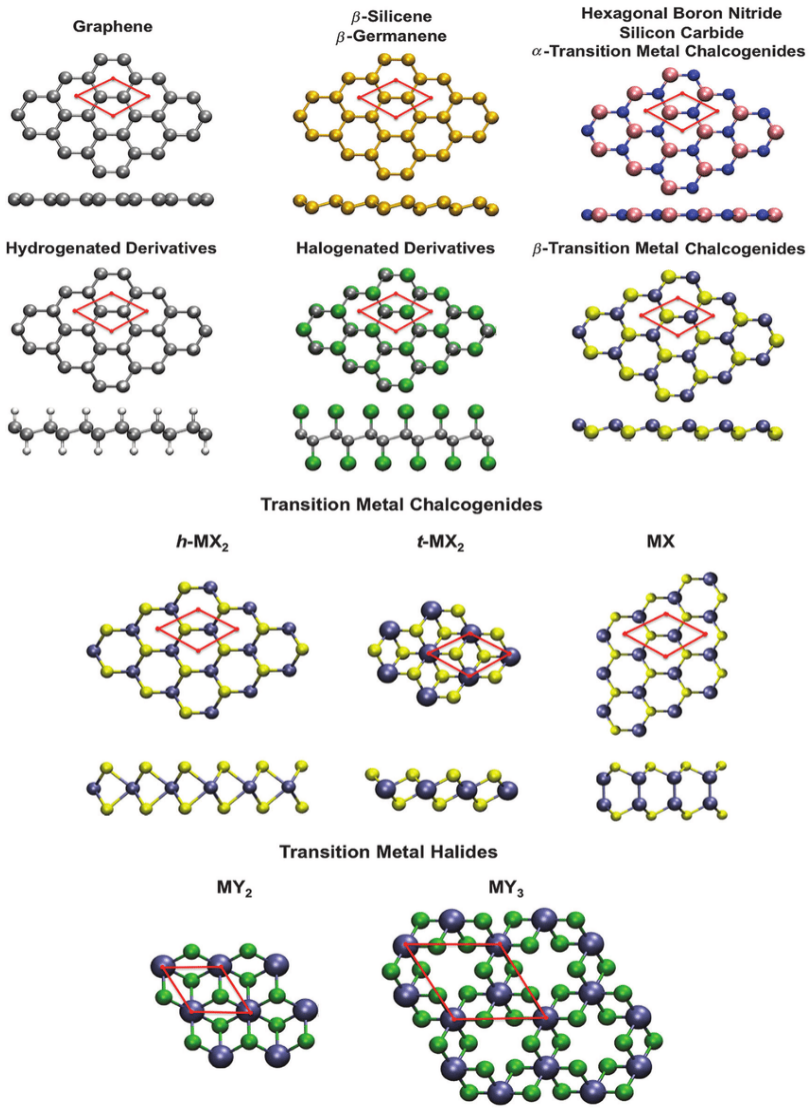


FIGURE 1.2 – Structure de matériaux 2D : graphène, silicène, germanène, nitrure de bore hexagonal h-BN, carbure de silicium SiC (haut). Chalcogénures de métaux de transition (bas). Les mailles élémentaires sont en rouge. Code couleur : métaux en bleu clair, chalcogènes en jaune, azote en bleu, carbone en gris, silicium et germanium en or, bore en rose. Adapted by [37]

Matériau 2D	**Composition (Éléments)**	**Nature des Liaisons**	**Propriétés Électroniques**
Graphène	Carbone (C)	Covalentes (sp^2)	Semi-métal (zéro bande interdite)
Nitrure de bore hexagonal (h-BN)	Bore (B), Azote (N)	Covalentes (sp^2)	Isolant (large bande interdite ∼5-6 eV)
Phosphorène	Phosphore (P)	Covalentes (sp^3)	Semi-conducteur (bande interdite ajustable ∼0.3-2 eV)
Silicène	Silicium (Si)	Covalentes (sp^2/sp^3)	Semi-métal ou semi-conducteur (gap ∼0–0,5 eV ajustable)
Germanène	Germanium (Ge)	Covalentes (sp^2/sp^3)	Semi-métal ou semi-conducteur (selon la structure)
Stanène	Étain (Sn)	Covalentes (sp^3)	Semi-métal ou semi-conducteur (selon la structure)
TMDs			
MoS_2	Molybdène (Mo), Soufre (S)	Covalentes/Ioniques	Semi-conducteur bande directe en monocouche (∼1.8 eV), indirecte en bulk
WS_2	Tungstène (W), Soufre (S)	Covalentes/Ioniques	Semi-conducteur bande directe en monocouche (∼2.0 eV)
$MoSe_2$	Molybdène (Mo), Sélénium (Se)	Covalentes/Ioniques	Semi-conducteur (bande interdite ∼1.5 eV)
WSe_2	Tungstène (W), Sélénium (Se)	Covalentes/Ioniques	Semi-conducteur (bande interdite ∼1.6 eV)
Ti_2S	Titane (Ti), Soufre (S)	Covalentes/ Ioniques	Métal
$NbSe_2$	Niobium (Nb), Sélénium (Se)	Covalentes/Ioniques	Supraconducteur (T_c ∼7.2 K)
VSe_2	Vanadium (V), Sélénium (Se)	Ioniques	Ferromagnétique
FeGeTe	Fer (Fe), Germanium (Ge), Tellure (Te)	Ioniques	Ferroagnétique
MXenes (ex : TiC_2)	Métal de transition (T_x), Carbone (C)	Métalliques/Ioniques	Métallique ou semi-conducteur (selon la composition)

TABLE 1.1 – Quelques matériaux 2D et leur propriétés

sont très exploités dans la fabrication des transistors à effet de champ utilisés dans l'électronique digitale comme pour les CMOS, les portes logiques et les convertisseurs DC [38]. Ils sont également utilisés dans les électrodes supercondensateurs [39], les effets catalytiques [40]. Les matériaux 2D avec de hautes mobilités tels que le graphène, le phosphore noir sont utiles pour les dispositifs radiofréquence à haute vitesse.

1.3 Fonctionnalisation des matériaux 2D

Le potentiel de ces matériaux en terme d'applications technologique nécessitant un contrôle précis de leur propriétés intrinsèques (notamment les défauts) comme c'est le cas de la technologie silicium, ainsi que l'envie et l'intérêt scientifique d'aller au delà des formes pristines et de créer de nouveau matériaux de qualité pour explorer de nouveaux champ de recherche (ie effet hall quantique qui était découvert dans le graphène bicouche) ont propulsé les efforts en matière d'ingénierie de ces matériaux. L'une des stratégies développées était les hétérostructures des matériaux 2D . Dans ces hétérostructures, on empile des multi-couches de matériaux 2D différents grâce aux interactions de Van Der Waals sans altérer les propriétés intrinsèques de chaque matériau [22]. Elles offrent un moyen d'étudier des phénomènes tels que la supraconductivité, les ondes de densité de charges, les effets Moiré au niveau des TMD et ouvrent également des possibilités sans précédent de les combiner à des fins technologiques. Dans de tels empilements chaque couche agit simultanément comme le matériau de base et l'interface, ce qui réduit la quantité de charge déplacée à l'intérieur de chaque couche. Néanmoins, les transferts de charge entre les couches peuvent être très importants, induisant de grands champs électriques et offrant des possibilités intéressantes en matière d'ingénierie de la structure de bande.[22, 41, 42].

Il existe plusieurs autres stratégies d'ingénierie et de modification des matériaux parmi lesquelles la fonctionnalisation chimique qui se fait soit par substitution chimique consistant à remplacer un atome par une impureté ou un autre atome, c'est le cas du dopage substitutionnel [43] ; ou par déposition de polymère ou par fonctionnalisation moléculaire [44, 45].

La fonctionnalisation moléculaire consiste à se servir des molécules ou structures de blocs moléculaires pour ajuster les propriétés électroniques des 2D via un transfert de charge ou des interactions dipôle-dipôle. Ces structures sont construites par auto-assemblage ordonné de molécules

sensibles aux stimuli via les forces de van der Waals ou les interactions $\pi - \pi$. Elle est divisée en deux approches : une approche covalente (avec chimisorption). Elle a été historiquement la plus utilisée avec les matériaux 2D, par exemple la formation d'oxyde de graphène via l'oxydation sélective du graphène a permis d'attacher divers composants moléculaires, tels que des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONP) ou des commutateurs moléculaires (switch moléculaire)[46]. Une approche non covalente (par physisorption). Ces deux approches ont évolué et trouvé des applications distinctes en raison de la nature différente de l'interaction chimique dans les deux cas. Alors que la fonctionnalisation covalente a prouvé sa polyvalence dans l'introduction de plusieurs groupements organiques (dérivatisation), principalement par addition radicalaire, d'autres dérivés (pyrène et du pérylène) ont été utilisés pour la fonctionnalisation non covalente en raison de leurs interactions $\pi - \pi$ étendues[47, 48]. Ainsi, la fonctionnalité covalente s'est révélée prometteuse pour la structuration, en raison de la contrôlabilité de la réactivité du graphène, et pour l'adaptation des propriétés électroniques, car le processus modifie la structure électronique. En revanche, la méthode non covalente est employée lorsqu'il est impératif de maintenir les propriétés d'origine intactes. Elle entre dans un cadre beaucoup plus large de chimie supramoléculaire très développée au cours des dernières années et qui constitue une vraie alternative pour la modification et le contrôle des propriétés des matériaux, aux techniques de dopage standard répandues (implantation d'ion, diffusion) [44].

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons parler d'une manière non exhaustive de ces deux stratégies de fonctionnalisation, en nous focalisant beaucoup sur la fonctionnalisation non covalente qui est plus en rapport avec les travaux de la thèse.

1.3.1 Fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente des matériaux 2D consiste à modifier la structure chimique du matériau en ajoutant des groupes fonctionnels directement liés à son réseau cristallin. Cette méthode permet d'introduire des fonctionnalités spécifiques de manière stable et durable, ce qui est essentiel pour des applications nécessitant une modification permanente des propriétés électroniques. Par exemple, l'oxydation du graphène pour former de l'oxyde de graphène est une méthode courante de fonctionnalisation covalente [49, 50]. D'autres approches incluent l'ajout de groupes fonctionnels via des réactions chimiques impliquant des diazonium[51], des nitrènes[52] ou des carbènes[53] provoquant une modification chimique de la surface du graphène. Une fonctionnalisation in situ du graphène monocouche et bicouche avec une molécule photochromique azobenzène (fig 1.3A) induit un dopage type n grâce aux transferts de charge. Sous illumination UV, cet azobenzène peut subir une isomérisation trans-cis, ce qui provoque une hybridation entre la bande π du graphène et les orbitales HOMO/HOMO-1 (éloignées du niveau de Fermi) engendrant ainsi moins de transfert de charge, donc un effet de dopage type p[54]. Ceci permet une modification optiquement réglable et réversible du niveau de dopage du graphène. Cependant, cette méthode présente des inconvénients, notamment la perturbation de la structure cristalline du matériau, ce qui peut altérer ses propriétés électroniques intrinsèques [50, 44]. Par exemple, la fonctionnalisation covalente du graphène peut introduire des atomes de carbone hybridés sp^3, perturbant ainsi le système π conjugué et ouvrant une bande interdite permanente pouvant aller jusqu'à $\sim 2.93eV$, ce qui modifie à partir d'une certaine limite les propriétés électroniques du matériau au point de dégradation complète. [47, 50]. Pour le MoS_2, la fonctionnalisation covalente peut être réalisée en

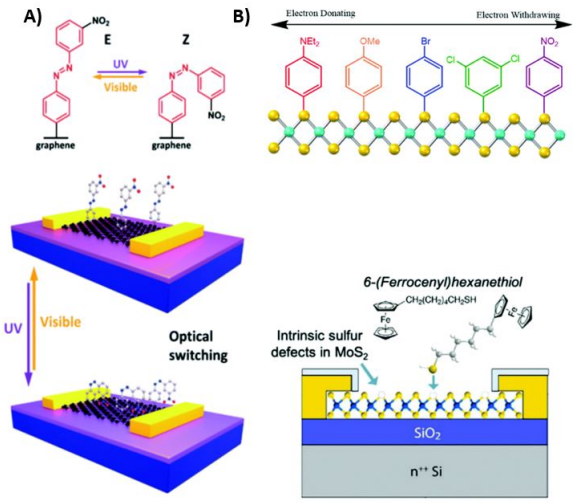


FIGURE 1.3 – A) Structure générale des transistors à effet de champ (FET) à base de graphène modifié avec du 3′-nitroazobenzène. B) Le MoS_2 modifié avec des additifs thiophényles portant des substituants électro-accepteurs et électrodonneurs (en haut) ; Transistors à effet de champ (FET) à base de MoS_2 modifiés par des dérivés de ferrocène électrochimiquement actifs provoquant un dopage réversible type n (en bas) adapté via [50]

comblant les vacances de soufre naturelles dans le réseau cristallin avec des molécules thiolées ou en utilisant des réactions radicalaires (fig. 1.3b). Par exemple, des groupes phényles électrodonneurs ou électroattracteurs peuvent être greffés sur le MoS_2 via des sels de diazonium, modifiant ainsi la densité électronique à la surface et ajustant le travail de sortie du matériau. De même, des molécules comme les ferrocènes peuvent être greffées sur le MoS_2 pour introduire un dopage réversible par oxydoréduction [50]. Pour le h-BN, la fonctionnalisation covalente peut être réalisée par des réactions de cycloaddition, comme la cycloaddition [2+1] avec des nitrènes, suivie d'une modification avec des molécules fonctionnelles comme la L-cystéine, permettant des applications en détection de métaux. Cependant, ces méthodes peuvent introduire des défauts aléatoirement dans le réseau cristallin, ce qui peut affecter les propriétés électroniques et optiques des matériaux [44].

1.3.2 Fonctionnalisation non covalente

La fonctionnalisation non covalente des matériaux 2D repose sur des interactions faibles, telles que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène, les complexes électro-donneurs-électro-accepteurs et les interactions $\pi - \pi$(fig 1.4), pour adsorber des molécules à la surface du matériau sans modifier sa structure cristalline. En effet, comme il n'y a pas de liaisons pendantes à la surface de ces matériaux 2D, l'interaction entre les molécules et ces matériaux 2D résulte généralement d'une interaction de van der Waals et non d'une liaison chimique directe. Cette méthode permet d'ajouter des fonctionnalités ou la réactivité tout en préservant les propriétés intrinsèques du matériau, ce qui est particulièrement utile pour des applications nécessitant une modulation réversible des propriétés électroniques. Par exemple, des molécules aromatiques comme les phtalocyanines, les porphyrines et les pérylènes peuvent être adsorbées sur des surfaces de graphène ou via des interactions non covalentes (empilement $\pi - \pi$)[50, 48]. Cette approche permet une modulation réversible des propriétés électroniques, car les molécules peuvent être désorbées ou réorganisées

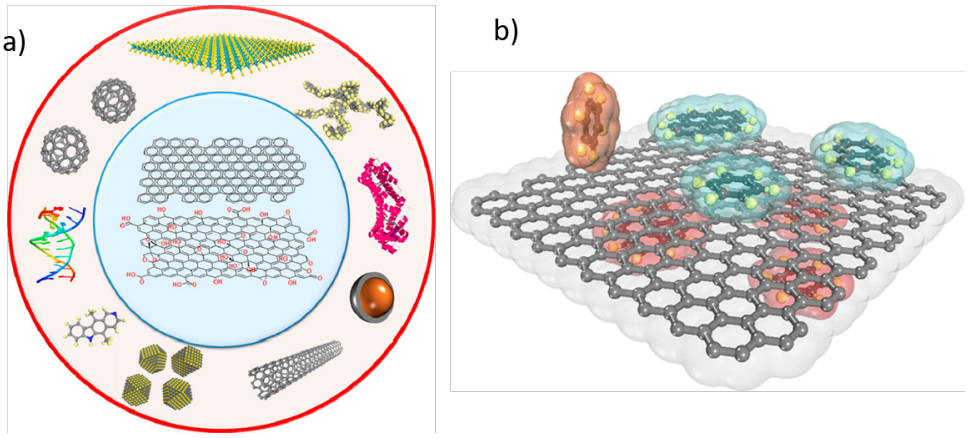


FIGURE 1.4 – A) Représentation schématique des interactions non covalentes de graphène et son oxyde avec des espèces types pour l'application dont le MoS 2 , des polymères aromatiques, des protéines, des nanoparticules cœur-coquille, des nanotubes de carbones, des points quantiques, de l'ellipticine (sonde médicamenteuse/photoluminescente), un segment d'ADN et des fullerènes C60 (dans le sens des aiguilles d'une montre à partir du haut). B) Interactions $\pi - \pi$ ou C–H$\cdots\pi$ à partir de molécules de benzène, de naphtalène ou de pyrène au-dessus et au-dessous du plan basal du graphène. adapté via [48]

une fois sur la surface sous l'effet de stimuli externes, tels que la lumière ou la chaleur. Pour des matériaux 2D comme le MoS_2, la fonctionnalisation non covalente peut être réalisée en utilisant des molécules photochromiques, comme les azobenzènes ou les spiropyranes[44], qui peuvent être isomérisées par la lumière pour moduler les propriétés électroniques du matériau. Par exemple, des monocouches auto-assemblées de spiropyranes sur MoS_2 peuvent modifier de manière réversible la densité de charge et les propriétés optoélectroniques du matériau sous irradiation UV [55]. Pour le h-BN, la fonctionnalisation non covalente peut être réalisée en utilisant des molécules organiques ou des polymères, qui peuvent être adsorbés sur la surface pour modifier ses propriétés électroniques ou optiques. Par exemple, des monocouches de phtalocyanines peuvent être déposées sur h-BN pour améliorer des mesures spectroscopiques et optiques[56]. Cette méthode permet une modulation flexible et réversible des propriétés des matériaux 2D, tout en préservant leur structure cristalline intacte.

1.3.3 L'auto-assemblage moléculaire

Pour réaliser une fonctionnalisation non covalente, les forces de van der Waals et $\pi - \pi$ régissant ces interactions doivent être assez importantes pour contourner les facteurs de désordre entropiques. Ainsi les molécules utilisées pour la fonctionnalisation non covalente sont celles avec des groupes fonctionnels qui maximisent les interactions de Van der Waals pop et $\pi - \pi$. L'auto-assemblage moléculaire sur les surfaces dépend essentiellement de deux types d'interactions : les interactions molécule-substrat qui stabilisent les molécules à la surface, et les interactions molécule-molécule non covalentes qui définissent la relation entre les molécules voisines [57]. Le dépôt de molécules peut se faire en phase gazeuse ou par solution. La fonctionnalisation à partir d'une solution se produit généralement par auto-assemblage qui peut conduire à la formation de monocouches hau-

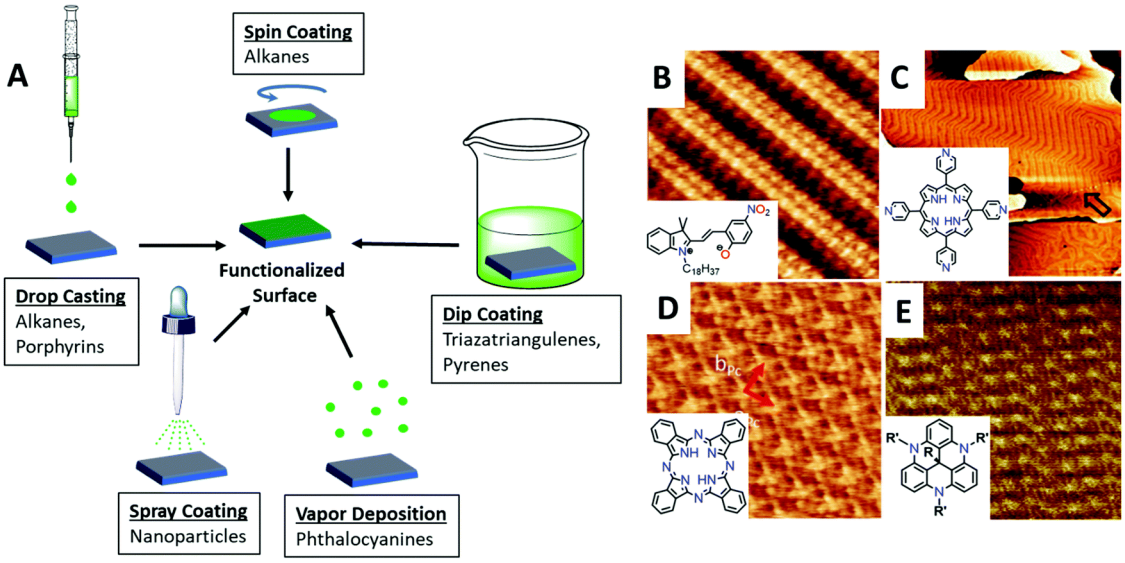


FIGURE 1.5 – A) A) Diverses méthodes de fonctionnalisation non covalente de surfaces par auto-assemblage à partir d'une solution. B) Image STM de molécules auto-assemblées de monocouches de mérocyanine modifiées par un alcane sur du graphène. C) Image STM de monocouches de porphyrine sur graphène. D) Monocouches de phtalocyanine auto-assemblées sur h-BN. E) Image STM de monocouches de triazatriangulène auto-assemblées sur MoS_2. Adapté via .[50]

tement ordonnées, qui ont été utilisées avec succès pour fonctionnaliser une variété de surfaces, y compris les métaux, le silicium et les nanoparticules de fer. Il existe diverses techniques de dépôt dont les plus utilisées sont le spin-coating, le dip-coating, le dépôt par gouttes ou l'approche couche par couche voir fig1.4. [50]. Beaucoup d'études d'auto-assemblage sur des matériaux comme le graphène ou le HOPG se sont portées sur certaines molécules dont notamment le dianhydride de pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA)[58, 59], la phtalocyanine (et ses complexes de coordination métalliques)[57, 60] et les fullerènes en C_{60} ainsi que le tétracyanoquinodiméthane TCNQ (et ses derivés)[61, 62]. Ces molécules sont des semi-conducteurs organiques ayant des structures optimales pour les interactions $\pi - \pi$ avec des matériaux 2D comme le graphène.

Molécules C_{60} auto-assemblées Une molécule de C_{60} est constituée d'atomes de carbone sp^2 formant une structure sphérique composée de 12 pentagones et 20 hexagones. Elle a des propriétés physiques et chimiques intéressantes. Grâce à sa haute symétrie et à sa forte liaison intramoléculaire (dans la molécule même), par rapport à son faible couplage de van der Waals entre molécules voisines donnant au C_{60} une capacité à s'organiser et s'auto-assembler (voir fig 1.7 a). Le C_{60} est une molécule modèle pour l'électronique organique notamment dans le cas des transistor oscillants nanomécaniques, des capteurs, des cellules photovoltaïques ou dans l'ordinateur quantique [63, 64, 65, 66, 67]. Différentes études structurales et électroniques des C_{60} ont été réalisées notamment en termes de leurs interactions avec les surfaces des substrats sur lesquels elles s'adsorbent (métaux,semi-conducteurs...), la nature des liaisons C_{60} - substrat ainsi que les propriétés électroniques des C_{60} sur ces surfaces. Le C_{60} solide se comporte comme un semiconducteur avec un gap HOMO-LUMO d'environ 3,7 eV[68]. Ce gap est souvent réduit, lorsque les C_{60} sont sur des substrats métalliques (voir fig. 1.6b) comme Au, Ag, GaAs où les niveaux d'énergie moléculaires

tendent à s'aligner avec le niveau de Fermi du substrat, via des phénomènes de transfert de charge [69]. Par exemple, le gap HOMO-LUMO est $\sim$ 2,5 eV sur des monocouches d'or, $\sim$ 2,3 eV sur le Cu et $\sim$ 2 eV sur Ag[70]. Ces valeurs de gap indiquent un fort effet d'écrantage par le substrat métallique. Ceci est moins le cas pour des substrats comme le graphène où le gap HOMO-LUMO est de $\sim$ 3,5 eV, montrant une interaction significativement moins forte (comparée au cas des métaux) et donc moins de transfert de charge [70]. Les C_{60} sur du HOPG ou du nitrure de Bore ne manifestent aucun transfert de charge ou de réaction chimique[71]. Cependant, des transferts de charge sont reportés à avoir lieu dans le cas du HOPG avec présence de défauts sur sa surface [72][73] (ce qui montre également l'influence des défauts sur la réactivité des substrats). Pour s'affranchir des effets de substrats (notamment les métaux) et récupérer les propriétés intrinsèques des molécules, des stratégies de découplage électronique ont été proposées. Ces stratégies consistent à se servir des couches de molécules intermédiaires entre les C_{60} et le substrat. Ainsi, l'utilisation des couches d'un réseau supramoléculaire auto-assemblé de mélamine-acide cyanurique (M-AC) entre les C_{60} et Au(111) conduit à un gap HOMO-LUMO de 3,8 eV (voir fig. 1.6h) montrant l'effet découplant de ce type de réseau [74]. D'autres types de films comme des bicouches de NaCl ou une monocouche de $AuSi_X$ [75] ont été utilisés pour découpler des C_{60} du substrat Au(111) (voir fig. 1.6d-f). Des monocouches de C_{60} peuvent également servir pour découplage électronique entre une couche de C_{60} et un substrat [76, 63].

Les C_{60} adsorbées sur une surface ont des phases structurales très intéressantes. Ces phases sont liées à l'ordre translationnel dans la forme massive et aux orientations individuelles des molécules. Elles sont associées à des configurations électroniques qui influent sur les propriétés des fullerènes ainsi que les performances des dispositifs organiques et optoélectroniques à base de C_{60} [77, 67]. Ainsi comprendre ces phases est essentiel pour mieux optimiser l'utilisation des fullerènes dans des applications.

À température ambiante, la forme massive C_{60} est cristallisée dans une phase cubique à face centrée (fcc) de symétrie Fm3m, tandis que les molécules désordonnées en orientation tournent d'une manière individuelle et indépendamment de l'une de l'autre grâce à l'activation thermique [65, 63]. À des températures entre 90–260 K, les molécules perdent deux de leurs trois degrés de liberté rotationnels, le système subit une transition de phase et le réseau devient cubique (groupe d'espace $Pa\bar{3}$. La baisse de degré de liberté est due au fait qu'on impose un axe de symétrie trigonal localement à chacune des quatre molécules d'une maille[65]. Durant cette phase ordonnée, chaque molécule admet deux orientations possibles correspondant à des rotations d'angle 38° et 98° par rapport à l'axe (111) du réseau. La différence d'énergie des deux orientations est de 11 meV, ce qui fait que les molécules continuent toujours de basculer entre les deux orientations correspondant à différents minima d'énergie locale et globale. L'ordre rotationnel est dominé par l'orientation associée à 98° correspondant à une configuration où la double liaison (forte densité électronique, située entre deux hexagones) d'une molécule fait face à une pentagone (faible densité électronique) d'une autre molécule. Alors l'orientation 38°, correspondant à une configuration où la double liaison d'une molécule fait face à la face héxagonale d'une autre, est minoritaire [78, 63]. En dessous de 90 K (voir fig 1.7b), les molécules perdent tout degré de liberté de rotation et le C_{60} subit une nouvelle transition de phase. Les deux oscillations sont bloquées et chaque molécule occupe aléatoirement l'une des deux orientations.

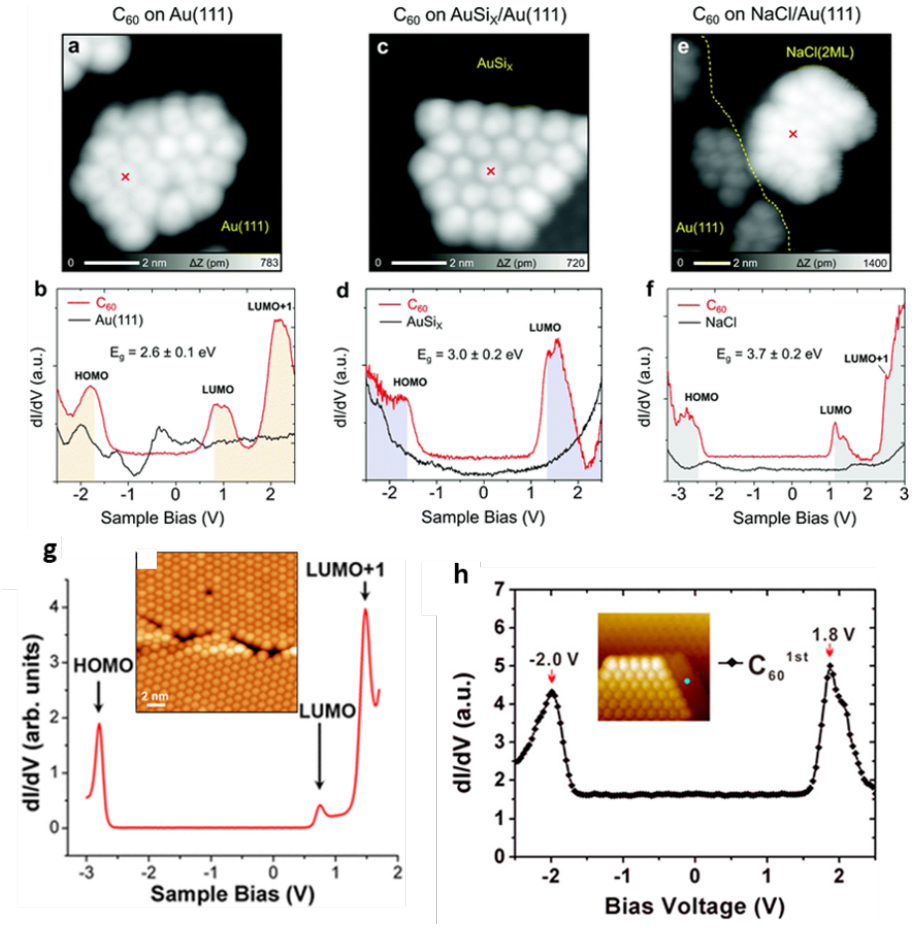


FIGURE 1.6 – Spectres dI/dV du fullerène C_{60} adsorbé sur des substrats différents. (a) Topographie STM du C_{60} sur Au(111) (V = 1 V et I = 4 pA). (b) Spectres dI/dV pris au-dessus du C_{60} et de l'Au(111) dans (a). (c) Image STM du fullerène sur $AuSi_X$ /Au(111) (V = 200 mV et I = 1,5 pA). (d) Spectres dI /dV pris au-dessus du fullerène et de la couche $AuSi_X$ dans (c). (e) Image STM du fullerène sur NaCl(2 MC)/Au(111)(V = 2 V et I = 2 pA). (f) Spectres dI/d V pris au-dessus du C_{60} et du substrat NaCl dans (e)[75]. (g) Image des molécules de C_{60} adsorbées sur du graphène monocouche sur SiC ainsi que le spectre courbe dI/dV des C_{60} sur ce substrat (I = 20 pA et V = 2 V)[74]. (h) Spectre dI/d V la 1ére monocouche de C_{60} sur le réseau M-AC/Au(111) [74]

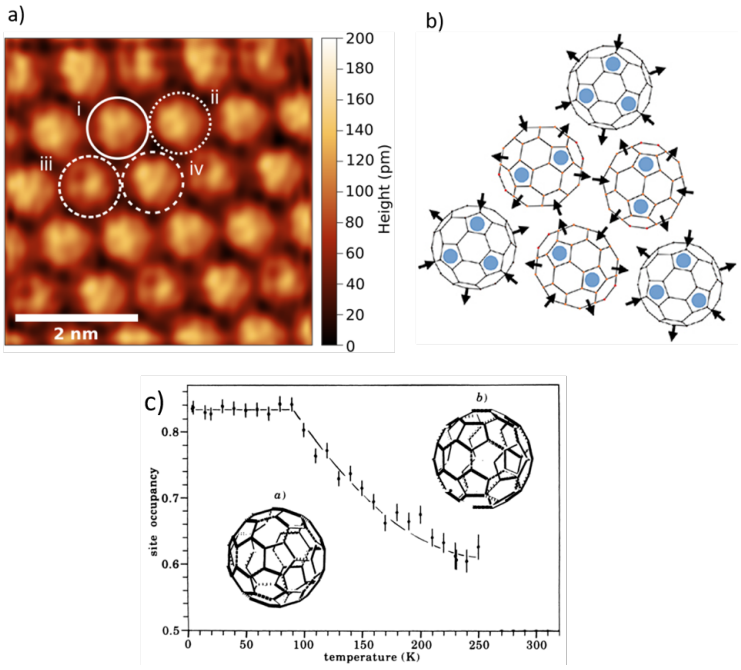


FIGURE 1.7 – a) Image STM d'une monocouche auto-assembléee des C_{60} sur du WSe_2 résolution moléculaire par [64] b) Modèle d'une couche superficielle de C_{60} à basse température lorsque la rotation est bloquée [63]c) Evolution en fonction de la température de la fraction des molécules de C_{60} des deux orientation 98°(a) et 38°

(b)[78]

1.3.4 L'ingénierie des défauts ponctuels dans les matériaux 2D

Les défauts structurels sont présents dans tous les matériaux réels en raison de l'équilibre thermique et de la cinétique de traitement. La présence de défauts peut affecter significativement les propriétés des matériaux d'une manière néfaste ou bénéfique, selon l'application visée. Ils constituent la source majeure de divergence entre les prédictions théoriques et la performance réelle des matériaux. Les différents types de défauts : les lacunes, les substitutions, les adatomes et les joints de grains ont été observés dans les matériaux 2D. Ils ont une grande influence sur les propriétés optiques, électroniques et optoélectroniques des matériaux 2D. Les défauts pourraient agir comme des centres donneurs de porteurs, de diffusion, de piégeage et de recombinaison dans différentes conditions. Pour cela, une compréhension approfondie de ces défauts est donc nécessaire.

Les défauts peuvent être classés en fonction de leur dimensionnalité (voir figure 1.8) . Par conséquent, dans les systèmes bulk, on peut faire la différence entre :

- les défauts ponctuels ou défauts 0D, par exemple les lacunes ou dopants atomique ;
- les défauts linéaires ou défauts 1D, par exemple les dislocations ;
- les défauts planaires ou défauts 2D, par exemple les joints de grains ;
- les défauts de volume ou défauts 3D, par exemple les lacunes.

Nous notons ici que les dislocations de bord pourraient également être considérées comme des défauts 2D en raison de l'ajout ou de la suppression d'un demi-plan, ou comme un défaut 3D en raison de l'épaisseur finie du demi-plan. [4]. De même, les joints de grains dans les systèmes 2D deviennent des défauts 1D. Les lacunes dans les systèmes 2D sont des trous formés, par exemple, par l'agglomération de vides. Les défauts ponctuels (voir figure 1.9) peuvent être caractérisés en fonction de leur contenu chimique en défauts intrinsèques, par exemple lacunes, éléments interstitiels ; extrinsèques, par exemple atomes d'impureté ou dopants ; antisites dans les solides composés ; et isotopes. Ici ce seront les défauts ponctuels qui nous intéressent et plus particulièrement les lacunes et les dopants atomiques (l'azote).

Les défauts peuvent se former naturellement in situ lors de la croissance des dichalcogénures de métaux de transition (TMD) en raison de conditions fluctuantes. Par exemple, des méthodes telles que le transport chimique en phase vapeur (CVT) ou le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) peuvent créer involontairement des défauts tels que des lacunes atomiques et des joints de grains pendant le processus de synthèse. Sinon, une fois les matériaux synthétisés, des défauts peuvent être délibérément introduits par diverses méthodes ex situ. Il s'agit notamment de :

- Irradiation ionique ou électronique : les particules à haute énergie peuvent faire basculer les atomes de leur position, créant ainsi des espaces vides. Il a été démontré que cette méthode génère des lacunes de soufre dans les couches de TMD ou des lacunes dans des couches de graphène ou de graphite [79, 4].
- Traitements au plasma : L'exposition des matériaux 2D à différents types de plasma peut créer divers défauts. Par exemple, le plasma d'oxygène peut introduire de nouvelles liaisons, tandis que le plasma d'argon peut générer des lacunes de soufre dans les TMD, alors que le plasma d'azote peut générer des dopants azote dans le graphène ou le HOPG[80]. Le chauffage des matériaux ou le recuit thermique dans des environnements spécifiques peut également entraîner la formation de lacunes et d'autres défauts ou réorganiser ces défauts.

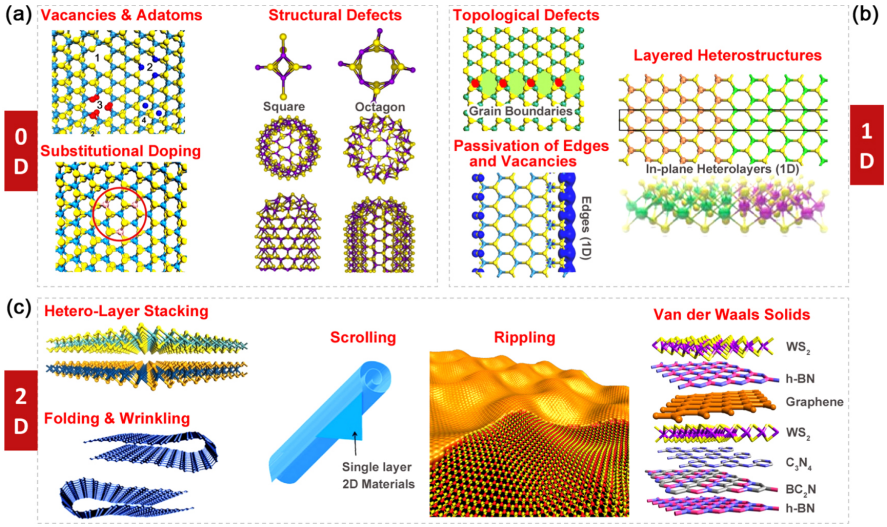


FIGURE 1.8 – types de Défauts dans les matériaux

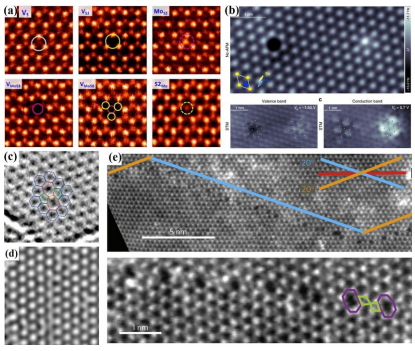


FIGURE 1.9 – Différents types de défauts ponctuels sur une monocouche de MoS_2 : lacunes et autres défauts 0D par [4]

1.4 Matériaux d'intérêt

1.4.1 Dopage azote de graphène/HOPG

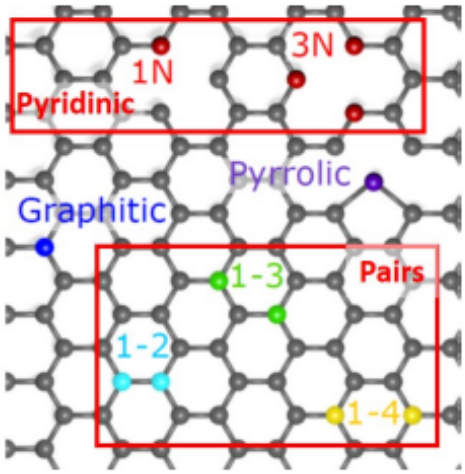
Le dopage du graphène a été un sujet très étudié depuis sa découverte [81, 82, 1] car le dopage permet une modification contrôlée des propriétés des matériaux, ce qui est une condition sine qua non pour des applications technologiques. La maîtrise du dopage est la fondation même de la microélectronique. Le graphène dopé a plusieurs applications dont les capteurs électrochimiques, les batteries LiON, les condensateurs ou en catalyse. En plus de cela, le contrôle du type de dopage p ou n peut permettre la réalisation des hétérostructures verticales ou des jonctions robustes. [83]. Par exemple, des jonctions unipolaires (n–n') et dipolaires (p–n) dans le graphène peuvent être réalisées en utilisant une monocouche d'îlot C_{60} servant de masque et permettant la nanostructuration de dopants lors du dopage par exposition au plasma de graphène [2]. Le dopage du graphène peut se faire de deux manières : une synthèse directe (in situ) ou un traitement post-synthèse (indirecte). La synthèse directe comprend le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la croissance ségrégée, la solvothermie et la décharge d'arc. Le CVD est la technique la plus utilisée, elle consiste à mélanger à haute température des précurseurs : un gaz source de carbone (CH_4, C_2H_4...) à un gaz contenant de l'azote (NH_3) en présence d'un catalyseur métallique (Ni ou Cu) ; ces précurseurs se dissocient et se recombinent en graphène dopé N par précipitation à la surface du catalyseur. Le traitement post-synthèse comprend le traitement thermique, le traitement plasma et le traitement par N_2H_4[82]. Le dopage par plasma d'azote consiste à exposer l'échantillon de graphène à un flux de radicaux azotés produit par une source de plasma radiofréquence à distance alimentée en N_2.La méthode de dopage influe fortement sur le résultat, notamment les configurations des éléments dopants. [82, 83].

Propriétés électroniques L'atome d'azote induit une perturbation électronique globale et locale dans le graphène dopé. Dans l'image STM 1.10b différents contrastes correspondent à différents types de sites d'azote. Une analyse de profil par STM sur un dopant indique une hauteur apparente de $0.6\pm$ 0.2 [82]. Le dopage azote crée majoritairement un état donneur localisé à 0.5 eV de la bande de conduction ainsi qu'un dopage type n dans le graphène [1]. Le dopage modifie également la structure de bande électronique du graphène par un déplacement du point de Dirac vers les basses énergies comme indiqué dans les figures 1.11 et 1.12. Normalement, le point de Dirac se situe au niveau de Fermi. Le décalage vers les tensions négatives (états occupés) traduit un dopage de type n. L'énergie du point de Dirac est reliée à la densité de porteur de charges par la relation :

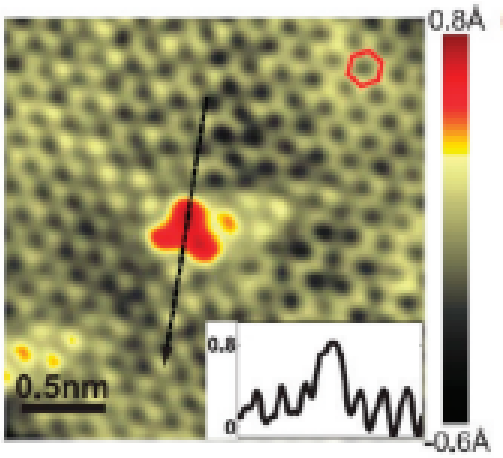
$$n = \frac{E_D^2}{(\bar{h}v_F)^2}\pi$$

où ($\bar{h}$ est la constante de Planck réduite et $v_F = 10^6$ m/s la vitesse de Fermi. Il a été également rapporté que pour de fortes concentrations de dopage (1.1%) la densité d'état locale est beaucoup perturbée par rapport aux faibles concentrations (0.08%)[83].

Configurations atomiques des dopants L'azote dans le graphène adopte plusieurs configurations comme indiqué dans la figure 1.10a.La configuration graphitique ou substitutionnelle est la plus simple et la plus stable. Elle correspond à une substitution unique où le dopant remplace un



(a) Configuration atomique de l'azote dopant dans le réseau du graphène.



(b) Image STM typique du graphène dopé N. La courbe insérée est celle d'une ligne de profil d'un azote.$V_{bias} = 0.88V$, I=0.8 nA. Par [82]

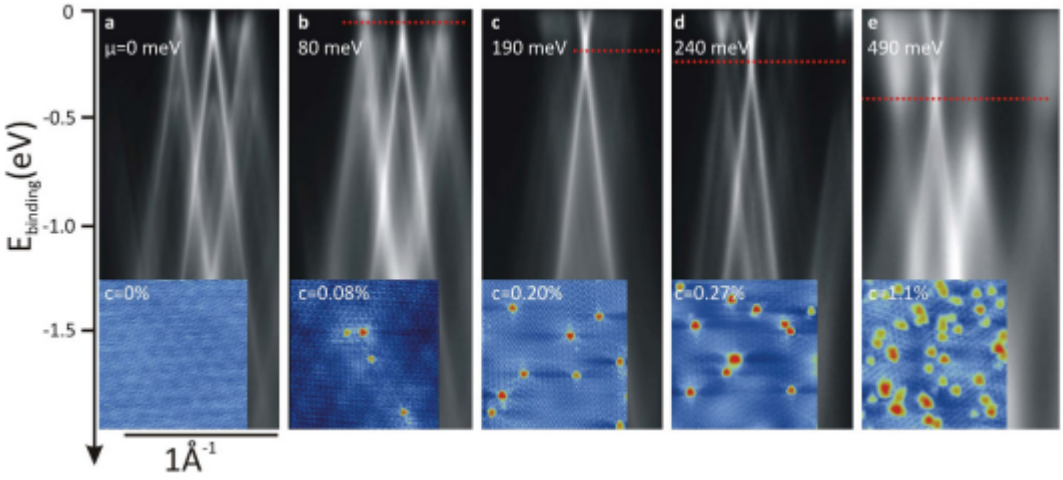


FIGURE 1.11 – Spectres ARPES de graphène dopé azote pour des concentrations de dopage différentes. Quand la concentration croit (de gauche à droite) le niveau de Fermi se déplace par rapport au point de Dirac. Par [1]

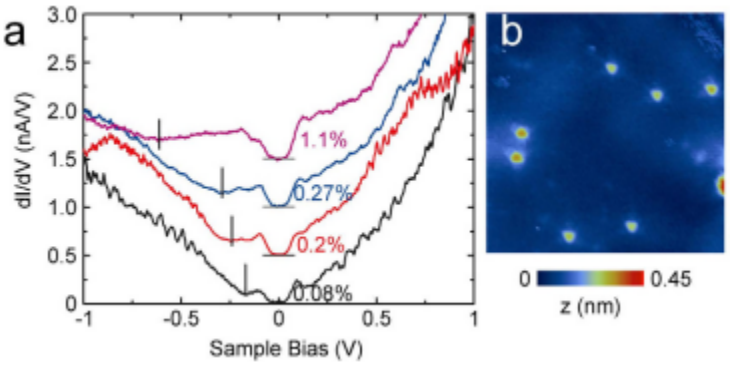


FIGURE 1.12 – a) Spectres dI/dV pour différentes concentrations. b) image topographique 12× 12 nm^2, U= 1V and I= 100 pA ; obtenue avec une pour l'échantillon de concentration de dopage de 0.20%. Par [1]

seul atome C du graphène. Lorsque l'azote est couplé à une lacune, on parle de configurations pyridinique ou pyrrolique. Dans la configuration pyridinique (1N ou 3N selon le nombre d'azote), l'azote intègre le cycle hexagonal en remplaçant un carbone. Elle a un comportement d'accepteur d'électrons, contrairement à la configuration graphitique. Dans la configuration pyrrolique, l'azote est dans un cycle pentagonal.

Les configurations graphitique et pyridinique (voir fig 1.13) dans le graphène dopé N peuvent former un couple de grands intérêts en termes d'applications. L'azote graphitique agit comme un donneur d'électrons,introduisant des états localisés inoccupés, modifiant la densité d'états électroniques et déplaçant le niveau de Fermi. Il est souvent associé à une activité catalytique, car elle modifie localement la réactivité du graphène. Tandis que l'azote pyridinique agit comme accepteur en introduisant des états localisés occupés, modifiant aussi la structure de bande. Ils sont tous deux associés à des activités catalytiques car ils modifient localement la réactivité du graphène. Et des études ont montré que les deux sites peuvent améliorer les performances électrocatalytiques pour des réactions comme l'oxydo-réduction (ORR) ou la détection électrochimique de molécules (par exemple, la dopamine) ou des piles à combustible. Ceci fait qu'on les compare à des paires acide et base de Lewis[83][84][85].

1.4.2 Les lacunes dans le graphène & HOPG

Les défauts ponctuels tels que les lacunes uniques (monolacunes) ou lacunes doubles (absence d'un ou deux atomes de carbone dans le réseau) ont un impact conséquent sur les propriétés électroniques, mécaniques, magnétiques, catalytiques et optiques des matériaux. Dans le graphène, ils peuvent améliorer la polarisabilité du spin, faire apparaître des moments magnétiques, faciliter des intercalations métalliques à l'interface entre le graphène et d'autres matériaux 2D comme le SiC[3, 86, 87, 88]. Les lacunes peuvent avoir des effets similaires dans le HOPG qui n'est autre que des couches de graphène faiblement liées par des interactions van der Waals. Ainsi, différentes études STM ont été réalisées pour caractériser structurellement et électroniquement les lacunes dans le HOPG ou le graphène[89, 90]. Les lacunes peuvent être générées artificiellement par l'irridiation de plasma d'argon ou d'oxygène, et on distingue souvent plusieurs types de lacunes dont les lacunes simples et les lacunes doubles. Les types de lacunes formées dépendent de l'énergie

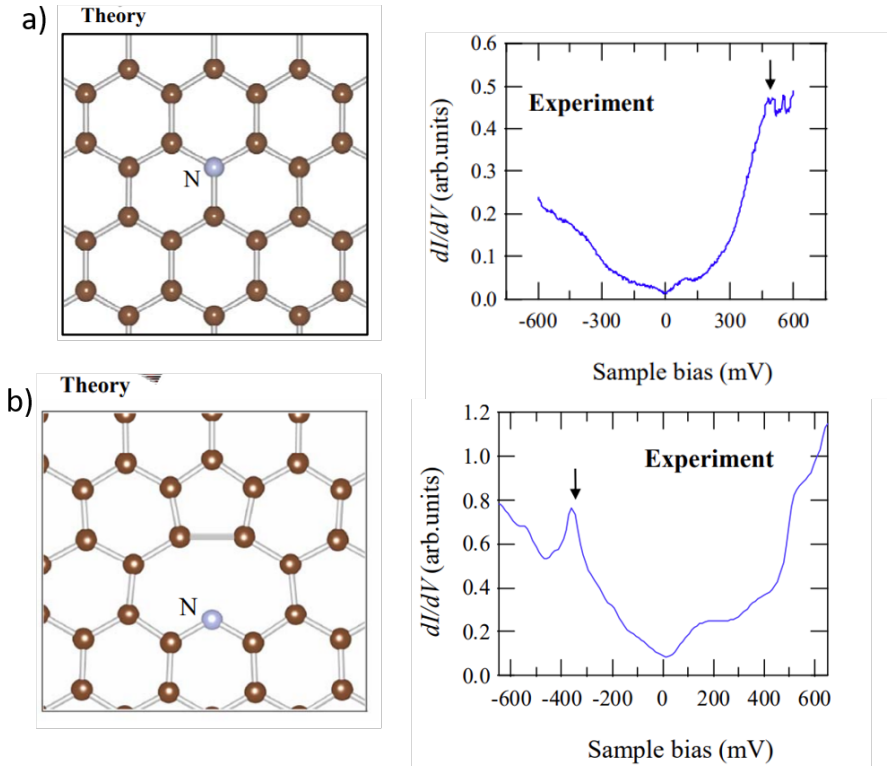


FIGURE 1.13 – configurations graphitique (a) et pyridinique (b) et leurs densités électroniques locales. Par [84]

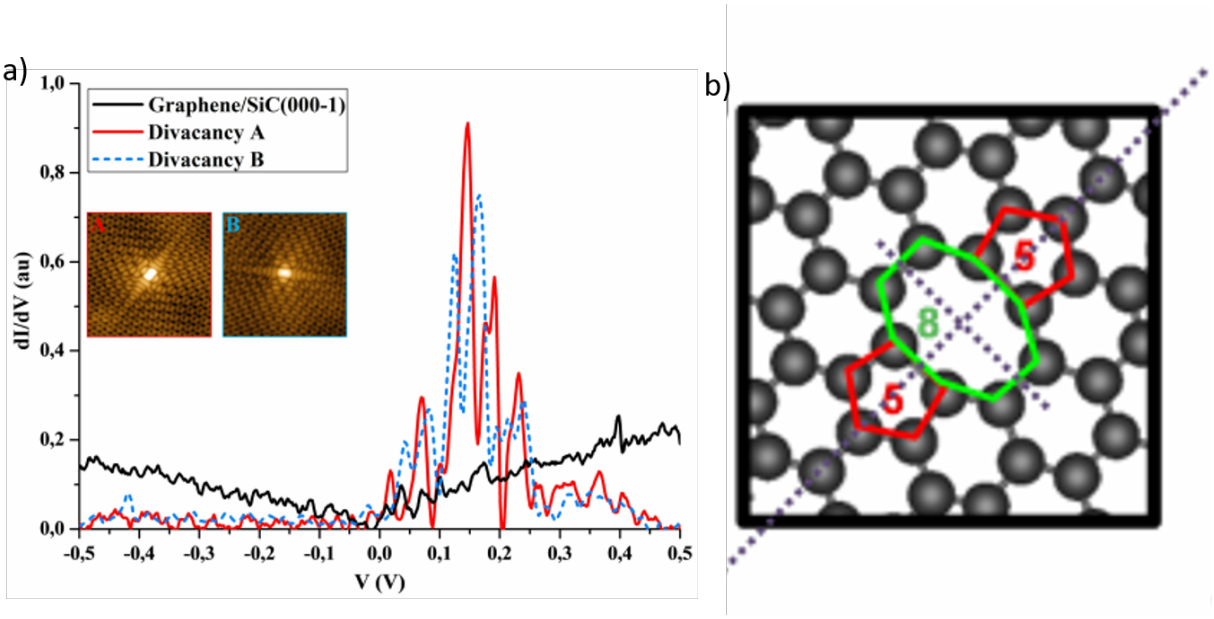


FIGURE 1.14 – a) images STM de lacunes doubles avec leur spectre de densités électroniques locales. b) structure calculée d'une lacune double de type (585) [92]

du plasma. Il a été prédit que des plasmas à basse énergie ont tendance à produire plus de lacunes simples et doubles que d'autres défauts complexes : Stone-Wales, Schotky...[91].

Les lacunes doubles sont très présentes dans le graphène où elles ont été observées sur des couches de différentes épaisseurs, elles ont les mêmes orientations [92]. Cette lacune est constituée de deux atomes de carbone adjacents manquants. Les atomes restants se réorganisent pour former une structure unique caractérisée par deux pentagones et un octogone central, créant ainsi un arrangement non hexagonal (voir figure 1.14). Cette structure n'a pas de liaisons pendantes, toutes les liaisons covalentes restantes sont satisfaites. La lacune double présente une symétrie double, elle garde la même apparence vu d'orientations différentes. Du point de vue électronique, la bilacune modifie les propriétés électroniques du graphène, en créant un état résonnant dans le spectre dI/dV au-dessus du niveau de Fermi, ceci étant en accord avec des prédictions théoriques réalisées auparavant. [92][93]. Cet état résonnant localisé qui est associé à une bande presque plate des électrons *pi*.

Les lacunes uniques ou mono-lacunes ont été aussi étudiées par STM. Elles ont été créées à partir de plasma argon[3] ou d'oxygène [87]. Elles créent une forte résonance électronique au niveau de Fermi (voir fig. 1.15 . Cette résonance indique la présence de moments magnétiques locaux. La résonance électronique associée à la mono-lacune est localisée sur et autour de la lacune, ceci étant dû aux liaisons carbone pendantes provoquées par la disparition d'un atome. Cela peut toujours influencer les zones voisines (par exemple, les propriétés magnétiques peuvent s'étendre au-delà du voisinage immédiat de la lacune). La mono-lacune engendre localement une réduction de la mobilité des porteurs de charge (électrons et trous), ce qui influe sur la conductivité globale du matériau. En imagerie STM, la mono-lacune présente une symétrie triple similaire à celle de l'azote. Ceci résulte de la redistribution de la densité électronique entre la lacune vide et les trois

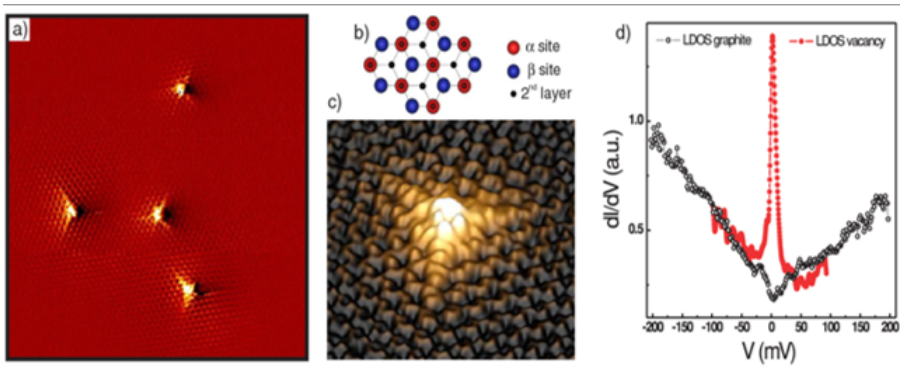


FIGURE 1.15 – a) images STM de lacune simple avec le spectre de densité électronique locale dI/dV [3]

atomes de carbone les plus proches sur un sous-réseau ou les atomes externes (comme le cas de l'oxygène) substitués et les trois atomes de carbone. [83][87]

1.5 Les perspectives de la thèse

Cette thèse a pour objectif d'étudier l'ingénierie de défauts ponctuels dans le HOPG et des molécules auto-assemblées de C_{60} ainsi que les interactions entre ces molécules et le HOPG fonctionnalisé par des défauts ponctuels (dopants azote et lacunes) par microscopie et spectroscopie à effet tunnel à une température de 78 K.

1.6 Plan de la thèse

La thèse est divisée en cinq chapitres, dont cette partie introductrice qui est le **premier chapitre**. L'introduction est suivie par le **chapitre 2** sur les méthodes expérimentales consacré aux techniques et procédures utilisées durant ce travail de thèse. Cette partie commence par une section sur les théories et modèles physiques derrière la microscopie STM ainsi que la description expérimentale du setup STM, avant d'aborder d'une manière non exhaustive l'ensemble des procédures relatives au STM (préparation d'échantillon, fabrication de pointes...). Cette section est suivie d'une courte description de la spectroscopie PM-IRRAS (utilisée pour caractériser les films du réseau mélamine-acide cyanurique). Les trois derniers chapitres sont consacrés aux résultats de la thèse. Le premier de ces trois, **chapitre 3**, se porte sur une combinaison de deux types de défauts ponctuels dans le HOPG, les lacunes et les dopants azote, pour étudier si et comment on peut parvenir à ajuster les propriétés électroniques du HOPG. Dans le **chapitre 4**, nous abordons la fonctionnalisation moléculaire du HOPG où nous étudions l'interaction entre les molécules de C_{60} et les défauts ponctuels sur le HOPG et les effets résultants sur ce dernier. Ensuite, dans le **chapitre 5** nous passons dans un schéma inverse où nous utilisons des couches découplantes, sous forme de réseau supramoléculaire de mélamine-acide cyanurique (M-AC), entre le HOPG et les molécules de C_{60} pour étudier l'auto-assemlage des C_{60} sur le HOPG. Nous étudions d'abord le réseau M-AC sur HOPG par PM-IRRAS et STM pour nous assurer de la formation du réseau. Ensuite, on étudie les propriétés des C_{60} en seconde couche : leur organisation sur le substrat, leurs orientations

moléculaires ainsi que les configurations formées par ces orientations et leur lien entre les phases structurales de la forme massive du C_{60}.

Chapitre 2

Méthode expérimentale

2.1 Microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel consiste à utiliser une sonde locale faite d'une pointe métallique sur la surface d'un échantillon pour obtenir des informations topographiques et électroniques de la surface. Le microscope à effet tunnel (STM) a été inventé en 1982 par les chercheurs d'IBM Zurich G. Binnig, H.Rohrer[94] qui ont obtenu le prix Nobel pour leur invention. Depuis son invention[95], elle a été utilisée pour imager un grand nombre de métaux, semi-métaux, semiconducteurs, supraconducteurs, adsorbats, molécules ou tout autre matériau conducteur d'intérêt dans des conditions variées : vide, air et liquide à froid ou à température ambiante. Le STM a initié d'autres techniques voisines de microscopie à sonde locale telles que le microscope à force atomique (AFM), la microscopie optique à champ proche (SNOM), le microscope à température ou capacitance...[96].

L'imagerie STM est basée sur le principe de l'effet tunnel. L'effet tunnel est un phénomène quantique qui se manifeste par l'apparition d'un courant tunnel lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre la pointe et l'échantillon qui sont séparés par le vide et formant deux électrodes d'une jonction tunnel. Le STM permet de caractériser structurellement (via la topographie), électroniquement (via la spectroscopie) la surface de l'échantillon, ainsi que de manipuler les atomes de surface à l'échelle nanoscopique.

2.1.1 Principe et fonctionnement

1. **Principe STM**

   Le STM fonctionne grâce à une pointe métallique en tungstène ou en alliage Platine-Iridium Pt-Ir montée sur un scanner piézoélectrique (voir fig.2.1). Ce scanner est généralement composé d'un tube piézoélectrique qui peut être déformé suivant les directions x, y et z, quand on applique une différence de potentiel entre les différents quadrants du tube. Ainsi, en contrôlant le scanner suivant les directions x et y, on arrive à balayer le plan xy de la surface de l'échantillon étudié. En utilisant un moteur piézo , on parvient à amener la pointe à une distance suffisamment proche de l'échantillon (quelques Angström) pour créer

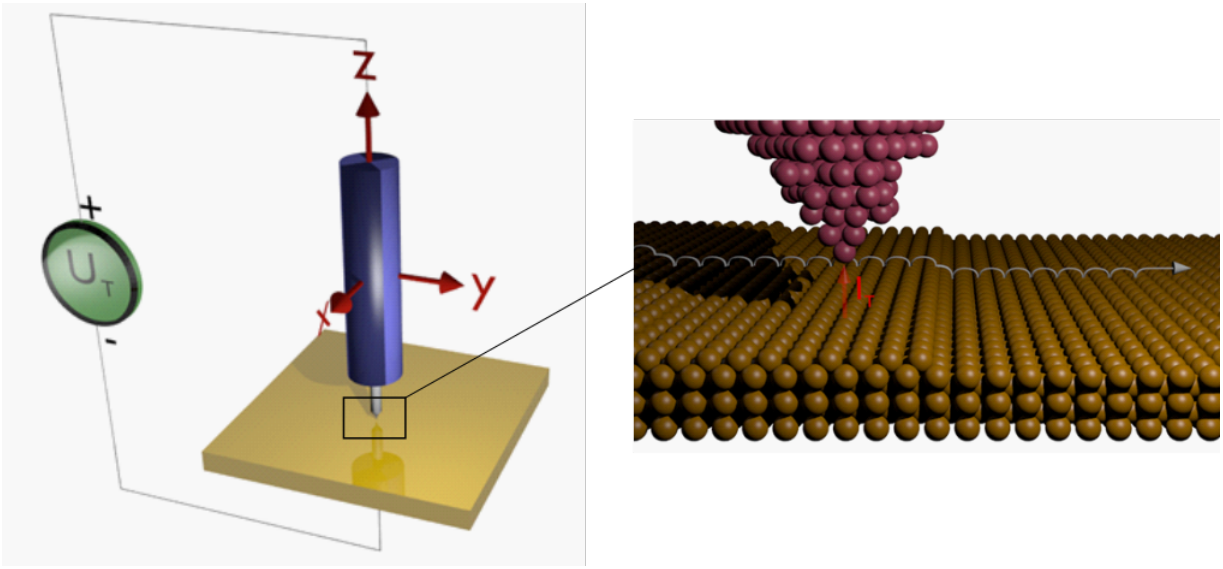


FIGURE 2.1 – Illustration principe fonctionnement STM

une jonction tunnel. Une conductance tunnel finie est établie, et lorsqu'on applique une différence de potentiel V entre la pointe et l'échantillon, on génère un courant tunnel, qui est le résultant de toutes les transitions électroniques des états de la pointe et de l'échantillon [97]. Le sens de déplacement des électrons dépend de la différence de potentiel V de l'échantillon par rapport à la pointe. Pour V>0, les électrons transitent des états occupés de la pointe vers les états inoccupés de l'échantillon. Pour V < 0, les électrons transitent des états occupés de l'échantillon vers les états vides de la pointe. Ce courant tunnel est amplifié et comparé à un courant de consigne de référence. Si la valeur du courant tunnel dépasse celle de la consigne, la pointe s'éloigne de la surface de l'échantillon et vice versa. L'enregistrement de la tension appliquée sur le piézo z, ainsi que les balayages sur la surface de l'échantillon suivant x et y permettent de réaliser une image topographique de la surface. Une boucle de rétroaction agit sur l'extension du tube piézoélectrique dans la direction z [98, 97]. Le STM permet ainsi d'imager les surfaces avec une résolution atomique de l'ordre de l'Angström. Il faut noter que la résolution spatiale dépend de l'état de la pointe qui doit être fine. Par ailleurs, le microscope doit être isolé des vibrations mécaniques [94, 95, 97].

2. **Modes de fonctionnement STM**

   Le STM peut être utilisé selon deux modes opératoires (voir figure 2.2) :

   (a) L'imagerie à courant constant : Ce mode consiste à utiliser une boucle de rétroaction pour ajuster la hauteur de la pointe au fur et à mesure pour maintenir le courant I constant entre l'échantillon et la pointe lors du balayage du scanner. L'enregistrement de ces balayages sur toute la surface donne l'image STM. Le contraste sur l'image est déterminé par les variations de profils de corrugations sur la surface. Elle est le mode d'imagerie le plus utilisé, notamment pour des échantillons à surfaces rugueuses car elle offre de bons contrastes. C'est le mode d'imagerie utilisé durant cette thèse.

   (b) L'imagerie à hauteur constante : C'est un mode surtout approprié pour des surfaces lisses, où il est possible de maintenir la pointe à une hauteur z constante au-dessus de la surface. Le courant n'étant pas fixe,les variations de cette dernière reflètent les petites

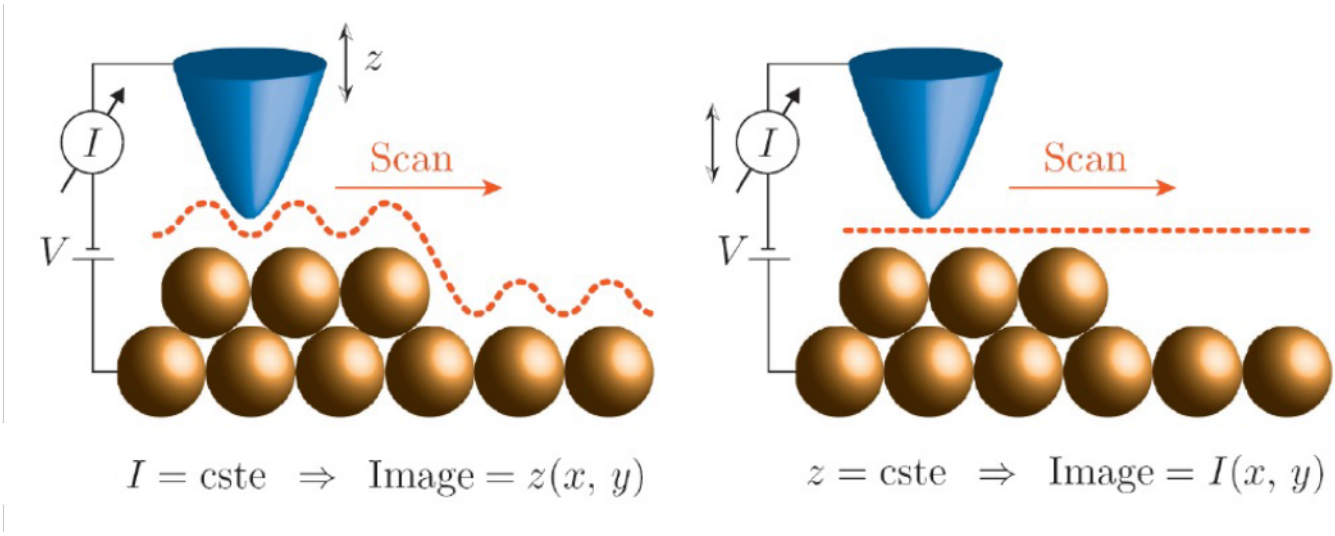


FIGURE 2.2 – Mode d'imagerie STM

corrugations existant sur la surface. À cause des gains élevés de la boucle de rétroaction, ce mode permet d'imager beaucoup plus vite ; néanmoins, la pointe peut rapidement se détruire si les corrugations de surface sont fortes.

3. **Effet Tunnel**

Ce phénomène quantique sur lequel se repose le STM a été décrit dès 1927 par Friedrich Hund. En 1928 trois applications différentes de l'effet tunnel ont été décrites : la désintégration α par Gamow, l'ionisation de l'hydrogène par Oppenheimer et la théorie de l'émission par effet de champs par Fowler et Nordheim[99, 100, 101]

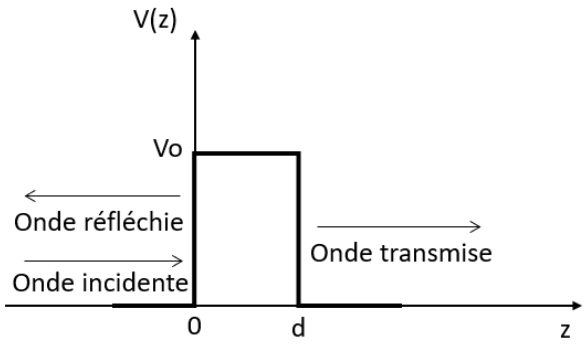


FIGURE 2.3 – barrière tunnel

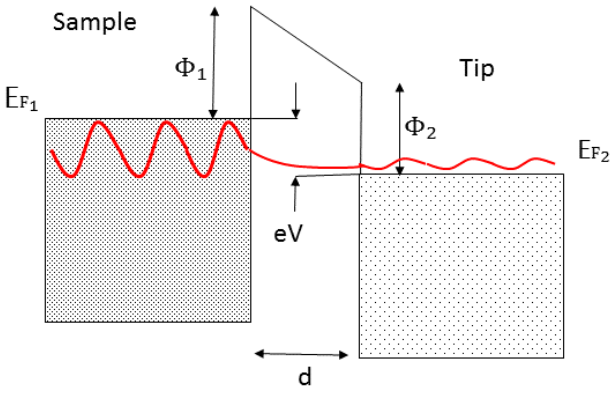


FIGURE 2.4 – Illustration de l'effet tunnel : a) Barrière tunnel unidimensionnelle b) Jonction tunnel formée par la pointe et l'échantillon dans un microscope à effet tunnel

Nous considérons une jonction tunnel unidimensionnelle avec un potentiel V(z) et une

barrière de potentiel de largeur d (voir fig. 2.4a). En mécanique quantique l'électron est décrit par la fonction d'onde $\psi(z)$ définie par la solution de l'équation de Schrödinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x) \tag{2.1}$$

Dans le cas d'une barrière de potentiel constante V_0>E, l'équation 2.1 a comme solution :

$$\psi(z)=\begin{cases} Ae^{ikz}+Be^{-ikz} & \text{pour } z<0 \\ Ce^{-qz}+Be^{qz} & \text{pour} 0\leq z\leq d \\ Fe^{ikz} & \text{pour} z>d \end{cases} \tag{2.2}$$

Avec $k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ et $q=\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$. Le coefficient de transmission qui indique la probabilité pour que la particule traverse la barrière tunnel est $T(E)=\frac{|F|^2}{|A|^2}$. En appliquant les conditions de continuité de ψ et sa dérivée ψ' aux points de discontinuité de la potentielle z=0 et z=d, en résolvant les systèmes d'équations qui y découlent ; on trouve

$$T(E)=\frac{1}{1+\frac{(1+\varepsilon^2)^2}{4\varepsilon^2}sinh^2(qd)} \tag{2.3}$$

Avec $\varepsilon=k/q$. Pour une barrière étendue, $1\ll qd$, on obtient

$$T(E)=16\frac{k^2q^2}{(k^2+q^2)^2}e^{-2qd} \tag{2.4}$$

Ceci montre que la probabilité que l'électron traverse la barrière est non nulle, et que le coefficient de transmission T(E) dépend exponentiellement de la largeur tunnel d.

A partir de ce modèle, on parvient à expliquer les aspects fondamentaux d'une jonction métal-vide-métal formée par la pointe et la surface de l'échantillon comme décrit dans la figure 2.4b . Le travail de sortie Φ d'un métal est défini comme l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron de la surface vers le niveau du vide. Il dépend du matériau ainsi que de l'orientation cristallographique de la surface. Lorsqu'une différence de potentiel V est appliquée, un courant tunnel résultant apparaît. Un état ψ_s de l'échantillon de niveau d'énergie E_s entre E_F-eV et E_F peut ainsi transiter vers la pointe. Si $eV\ll\Phi$, seuls les états de l'échantillon très proches du niveau de Fermi contribuent aux transitions ; on a $E_s\approx E_F$. En prenant le niveau du vide comme référence des énergies et négligeant les excitations thermiques , on a $E_F=-\phi$ et donc $E_s=-\phi$. Nous avons ainsi d'après la relation 2.4, $T\propto e^{-2kd}$, avec la constante d'évanescence

$$q=\frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \tag{2.5}$$

Pour Φ en électron-volt (eV) et q en nm^{-1},

$$q=5.123\sqrt{\Phi(eV)}\ nm^{-1} \tag{2.6}$$

Des valeurs usuelles du travail de sortie des métaux sont indiquées sur la table 2.1, en moyenne nous avons $\Phi \approx 5eV$ et $q \approx 11.4\ nm^{-1}$. Et d'après 2.4, le courant tunnel

$$I_{tunnel} \propto e^{-2qd}$$

Nous déduisons ainsi qu'une variation de 1 Angstrom de d se traduit par une variation d'un facteur 10 de I_{tunnel}.

Element	Al	Au	Cu	Ir	Ni	Pt	Si	W
ϕ (eV)	4.1	5.4	4.6	5.6	5.2	5.7	4.8	4.8
κ (nm^{-1})	10.3	11.9	10.9	12.1	11.6	12.2	11.2	11.2

TABLE 2.1 – Les valeurs du travail de sortie et la constante d'évanescence pour certains mértaux typiques

Le STM exploite cette forte dépendance du courant tunnel I_{tunnel} à la distance d'entre la pointe et la surface de l'échantillon à analyser pour obtenir une image topographique de cette dernière.

Le formalisme de Bardeen

Afin de relier le courant d'une jonction tunnel aux propriétés des matériaux, d'autres modèles ont été développés. Bardeen fut l'un des premiers à proposer en 1961[102] une théorie aussi connue comme le formalisme du Hamiltonien de transfert. Il repose sur la théorie des perturbations au premier ordre et traite la pointe et l'échantillon comme deux électrodes indépendantes et faiblement couplées. On considère ici le cas unidimensionnel. En partant de deux électrodes A et B séparés qui satisfassent toutes les deux à des équations de Schrodinger indépendantes où chacune des fonctions d'onde est évanescente dans le vide, et puis les mettant ensemble, on obtient une équation de Schrodinger combinée de la forme :

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_A + U_B\right]\Psi. \tag{2.7}$$

Avec U_A et U_B les fonctions de potentiels des électrodes A et B, et Ψ une fonction résultante telle qu'un état de l'électrode A à une probabilité de transition vers les états de B. La probabilité de transition d'un état initial μ de A vers un état final ν de B (ou vice versa) est gouverné par l'élément de matrice tunnel :

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m}\int_{\Sigma}\left[\psi_\mu\frac{\partial\psi_\nu^*}{\partial z} - \psi_\nu^*\frac{\partial\psi_\mu}{\partial z}\right]\cdot dS \tag{2.8}$$

Σ étant la surface séparant les deux électrodes A et B et ψ_μ et ψ_ν les fonctions d'onde de l'état μ d'A et de l'état ν de B. L'élément de matrice tunnel dépend des recouvrements des fonctions d'onde ψ_μ et ψ_ν des électrodes à l'endroit de séparation. La dépendance à la barrière tunnel n'est pas explicite. L'expression de M est également symétrique vis-à-vis

des deux électrodes. À partir de 2.8, on calcule le courant tunnel à un potentiel V en faisant la somme de tous les états en jeu lors des transitions électroniques (la règle d'or de Fermi).

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}[f(E_F - eV + \varepsilon) - f(E_F + \varepsilon)] \times \rho_A(E_F - eV + \varepsilon)\rho_B(E_F + \varepsilon)|M|^2 d\varepsilon \quad (2.9)$$

Avec $f(E) = \left(1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)\right)^{-1}$ la fonction de distribution de Fermi et $\rho_A(E)$ et $\rho_B(E)$ les densités d'états (DOS) respectifs des électrodes A et B.

A très basse température où $k_B T \ll eV$, la fonction de distribution de Fermi tend vers une fonction en escalier et le courant total est

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar}\int_{0}^{eV} \rho_A(E_F - eV + \varepsilon)\rho_B(E_F + \varepsilon)|M|^2 \, d\varepsilon. \quad (2.10)$$

Et en supposant que M varie peu en amplitude aux alentours des énergies d'intérêt, l'expression du 2.10 se simplifie en

$$I = \propto \int_{0}^{eV} \rho_A(E_F - eV + \varepsilon)\rho_B(E_F + \varepsilon) \, d\varepsilon. \quad (2.11)$$

Le courant tunnel est ainsi déterminé par une convolution des densités d'états des deux électrodes, où chaque DOS contribue équitablement au courant.

L'approximation Tersoff-Hamann

Ce modèle permet de décrire beaucoup d'aspects des images STM et de la spectroscopie tels que les profils de superstructure de reconstruction de surface, les ondes stationnaires des états de surface ainsi que les adsorbants ou défauts sur les surfaces [97][96][103]. Il a été développé par Tersoff et Hamann qui avaient utilisé une approche de la théorie de la perturbation basée sur le formalisme des électrodes indépendantes de Bardeen. Partant du fait que l'imagerie STM est un résultat d'une convolution entre les états électroniques de la pointe et de l'échantillon, ils proposent un modèle qui prend en compte l'aspect asymétrique de la jonction tunnel dans le cas du STM. Ainsi, la pointe est décrite par un potentiel sphérique [104][105]

Le courant I s'exprime d'après le formalisme de Bardeen :

$$I = \frac{4\pi e^2}{h}\sum_{\mu\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)]|M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu)$$

Avec δ la fonction de Dirac. Dans la limite des faibles différence de potentiel et à basses températures

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F)\delta(E_\nu - E_F). \quad (2.12)$$

L'expression de $M_{\mu\nu}$ étant celle de 2.8 fournie par Bardeen. La pointe est choisie une forme déterminée type orbitale s centrée en r_0 où l'atome au bout de la pointe est supposé comme un puits de potentiel de rayon R (voir fig 2.5). On définit la densité d'état locale

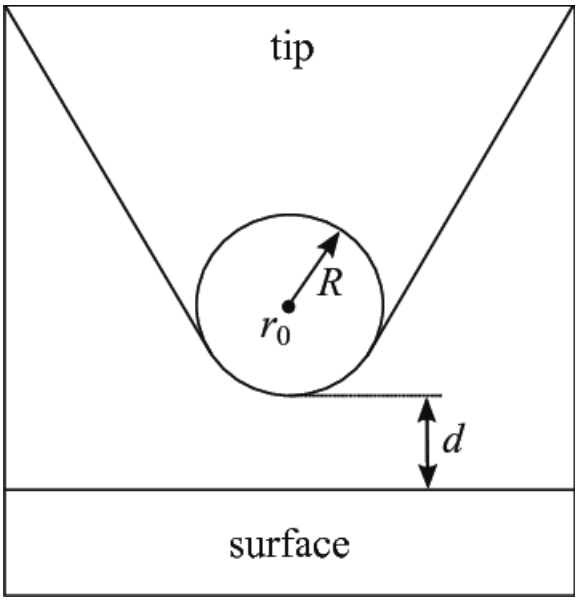


FIGURE 2.5 – Approximation Tersoff Hamann. La pointe est considérée comme un puits de potentiel sphérique de rayon de courbure R, centré à r_0 par [104]

(LDOS) de la surface de l'échantillon à la position r_0 et au niveau de Fermi E_F, $\rho_s(r_0, E_F)$ comme

$$\rho_s(r_0, E_F) = \sum_{\mu} |\psi_\mu(\mathbf{r_0})|^2 \delta(E_\mu - E_F) \tag{2.13}$$

Pour une tension appliquée V, le courant s'écrit :

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(r_0, E)\rho_t(E - eV)dE$$

L'expression finale du courant tunnel Tersoff-Hamann pour une tension faible V devient de la forme :

$$I \propto \rho_s(r_0, E_F)\rho_t(E_F)$$

Avec $\rho_t(E_F)$ la DOS de la pointe. Le courant tunnel est proportionnel à la densité locale d'états électroniques de la surface au niveau de Fermi, ainsi l'image STM correspond essentiellement à un contour de densité d'état locale constante de la surface au niveau de Fermi. La convolution à la densité d'état de la pointe centrée à la position r_0 montre l'effet du rayon de la pointe sur la résolution et la sensibilité du STM.

2.1.2 Spectroscopie STS

Principe

Dans l'intervalle d'énergie de fonctionnement, si la pointe a un état à symétrie sphérique et une DOS indépendante de l'énergie (comme le cas des pointes métalliques) et l'élément de matrice ne dépend pas des niveaux d'énergie et que la DOS de l'échantillon varie peu

en énergie pour chaque k_BT alors avec l'approximation de Tersoff-Hamann la conductance différentielle G à une tension V est :

$$G(V) \equiv \left(\frac{dI}{dU}\right)_{U=V} \propto \rho_S\left(E_F + eV, \mathbf{r}_0\right). \tag{2.14}$$

Nous voyons donc que la conductance différentielle est proportionnelle à la densité locale d'état (LDOS) de la surface de l'échantillon à l'énergie $E_F + eV$ au centre de la pointe pour de faibles tensions. Ceci est à la base de la spectroscopie à effet tunnel STS. Pour des tensions appliquées très élevées, le coefficient de transmission est pris en compte. Dans ce cas, c'est la quantité $\hat{o}t\ \frac{dI/dV}{I/V} = \frac{d\ lnI}{d\ lnV}$ qui est proportionnelle à la densité locale d'états électroniques de la surface à la même énergie.

En plus des informations topographiques de la surface, le STM permet de faire de la spectroscopie fournissant des informations sur les propriétés électroniques de la surface. Pour réaliser cette mesure, la pointe est fixée au-dessus de la surface à une position déterminée par le courant de consigne et la tension. La boucle de rétroaction est désactivée. On varie la tension entre deux valeurs choisies, et on enregistre les valeurs du courant tunnel correspondantes. La courbe I(V) ainsi obtenue reflète l'information de la densité d'état de la surface étudiée.

Détection lock-in

Les différents types de bruit : le bruit de l'électronique de détection et d'acquisition, les bruits mécaniques du système... peuvent empêcher d'enregistrer la conductance différentielle dI/dV avec un ratio signal sur bruit satisfaisant. Pour remédier à ça, la technique de détection synchrone Lock-in est utilisée. Elle a pour but d'exciter le système à une fréquence fixée et de récupérer et amplifier le signal renvoyé par le système à la même fréquence.

Le principe consiste à acquérir directement le signal dI/dV en ajoutant une petite tension alternative $V_{mod}Sin(wt)$ à la tension continue V_0 appliquée entre la pointe et l'échantillon (figure 2.6). Cette modulation de tension induit alors une contribution modulée en fréquence $f_m = \omega_m/2\pi$ au courant dont l'amplitude est détectée par l'amplificateur lock-in. Pour prendre un spectre, la pointe est fixée à un point d'intérêt et la boucle est ouverte. Le signal dI/dV est obtenu via une démodulation par l'amplificateur du selon un développement premier ordre d'une série de Taylor :

$$\begin{aligned} I\left(V_0 + V_{\text{mod}}\sin(\omega t)\right) = I\left(V_0\right) &+ \frac{dI\left(V_0\right)}{dV} \cdot V_{\text{mod}} \cdot \sin(\omega t) \\ &+ \frac{d^2I\left(V_0\right)}{dV^2} \cdot V_{\text{mod}}^2 \cdot \sin^2(\omega t) + \ldots \end{aligned} \tag{2.15}$$

Ainsi, en première approximation, l'amplitude du courant de modulation à une fréquence f_m et une tension tunnel V_0 est proportionnelle à la dérivée première de la courbe I(V) à V_0 et par conséquent proportionnelle à la densité locale ρ_s de l'échantillon : $I(\omega) \propto \frac{\Delta I}{\Delta V}$ et donc $I(\omega) \propto \Delta I$ à ΔV = constante.

La détection lock-in permet notamment de supprimer le bruit $1/f$ de Schottky qui est la source principale de bruit dans les courbes dI/dV calculées numériquement, ce qui permet

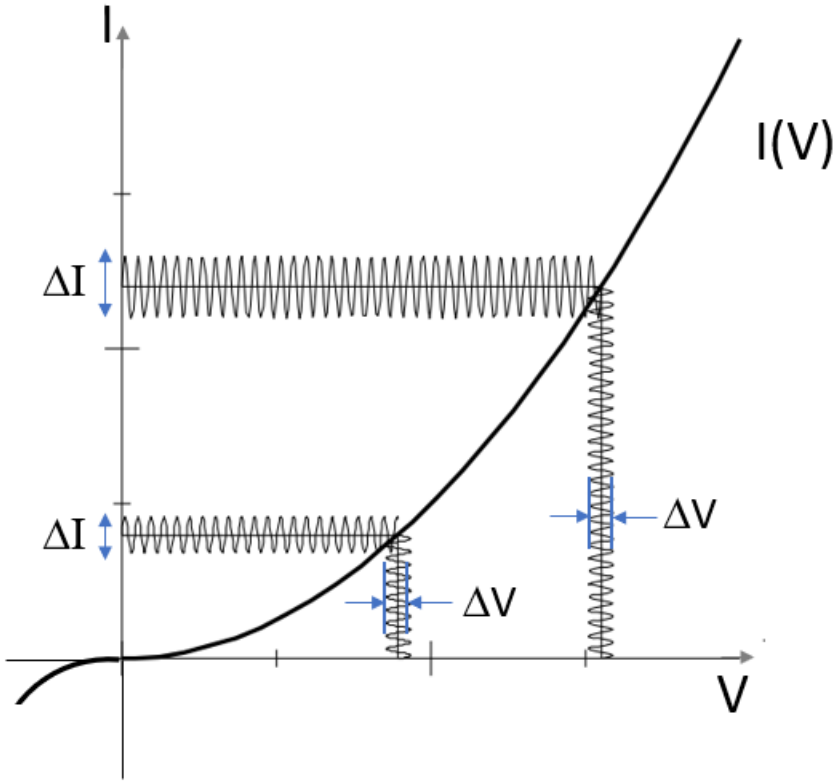


FIGURE 2.6 – Principe de la detection lock-in pour l'acquisition des spectres

d'avoir des spectres dI/dV non bruités. Elle a néanmoins des inconvénients dont l'apparition d'une capacité C_p provenant des fils qui relient l'échantillon et la pointe au setup électrique. Cette capacité induit un courant alternatif parasite $I_p = C_p \frac{dV}{dt}$ dans la jonction tunnel. À cause de la modulation, la résolution sur l'énergie devient également limitée par l'instrument du lock-in. En effet, le signal dI/dV détecté est une convolution de la densité locale ρ_s de l'échantillon et d'une fonction de résolution instrumentale.

2.1.3 Dispositif expérimental

Dispositif

Les mesures ont été réalisées sur un STM commercial d'Omicron NanoTechnology. Il s'agit d'un système LT-STM travaillant sous ultra-vide (UHV) et à basses températures (4,7 K avec de l'hélium liquide ou 78 K à l'azote liquide). Pendant cette thèse, les mesures ont été réalisées à 78 K. Le système est composé de deux chambres (voir figure 2.7) :

1. Une chambre pour faire du STM à basse température contenant la tête du STM (voir figure 2.8) refroidie par un cryostat à bain. Le système de refroidissement est constitué de deux cryostats cylindriques, un cryostat interne rempli avec de l'hélium liquide ou de l'azote liquide, entouré par un cryostat externe rempli avec de l'azote liquide. Ces cryostats assurent un fonctionnement de 48 h du système avant d'être remplis lorsque l'on fonctionne à 4,7 K. Cette chambre possède également des écrans thermiques et un wobble Stick pour transférer les échantillons dans le STM.

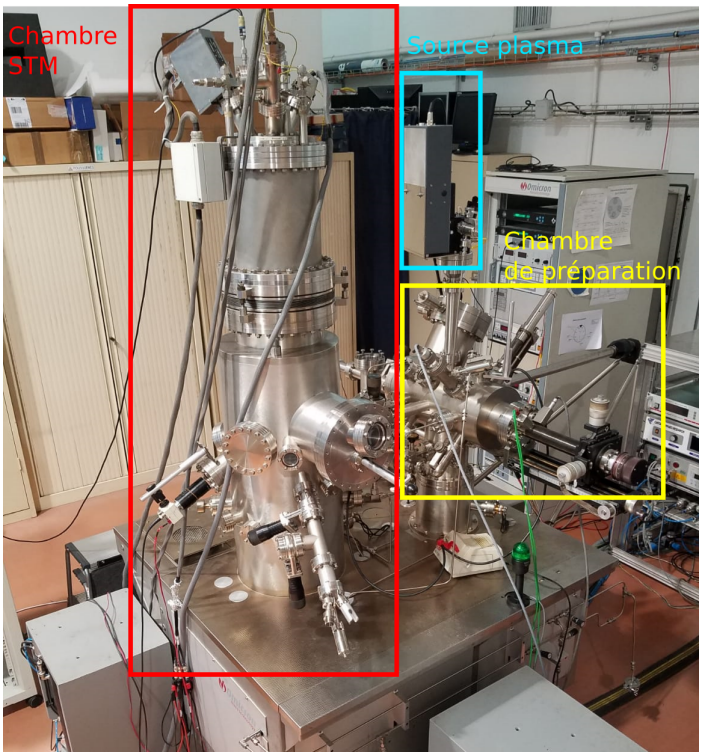


FIGURE 2.7 – Image du setup LT-STM à MPQ

2. Une chambre de préparation où un échantillon est introduit via une entrée "Load lock" et transféré par un bras de transfert. Cette chambre permet de réaliser les étapes de préparation de l'échantillon ou de la pointe (dégazage, bombardement ionique, ...) avant qu'il ne soit emmené dans la chambre STM. Le but étant d'éliminer toute contamination et de conserver le vide le plus possible.

Dispositif ultra-vide UHV

Pour analyser des surfaces à l'échelle atomique par STM, il est nécessaire de s'assurer qu'elles soient propres. L'échantillon est donc placé sous ultra-vide pour éviter l'adsorption de contaminants ou des phénomènes d'oxydation à sa surface ; des pompes turbo-moléculaires et ioniques sont utilisées pour assurer le vide. Les pressions typiques du système, entre 10^{-10} et 10^{-11} mbar. Pour arriver à ces vides poussés depuis la pression atmosphérique, on pompe le système dans un premier temps par des pompes turbomoléculaires. Le dispositif est ensuite étuvé pour éliminer les adsorbats des parois. Le système est ensuite pompé avec des pompes ioniques. Lors des mesures, les pompes mécaniques sont éteintes pour réduire les bruits, les pompes ioniques prennent donc le relais pour maintenir l'UHV.

Système anti-vibration

Depuis la conception du STM, l'isolation des vibrations à été un élément clé pour avoir de la résolution atomique[94]. Les vibrations posent un problème lors des mesures, il est essentiel de les supprimer puisque la résolution du STM est très sensible à la stabilité de la pointe par rapport à la

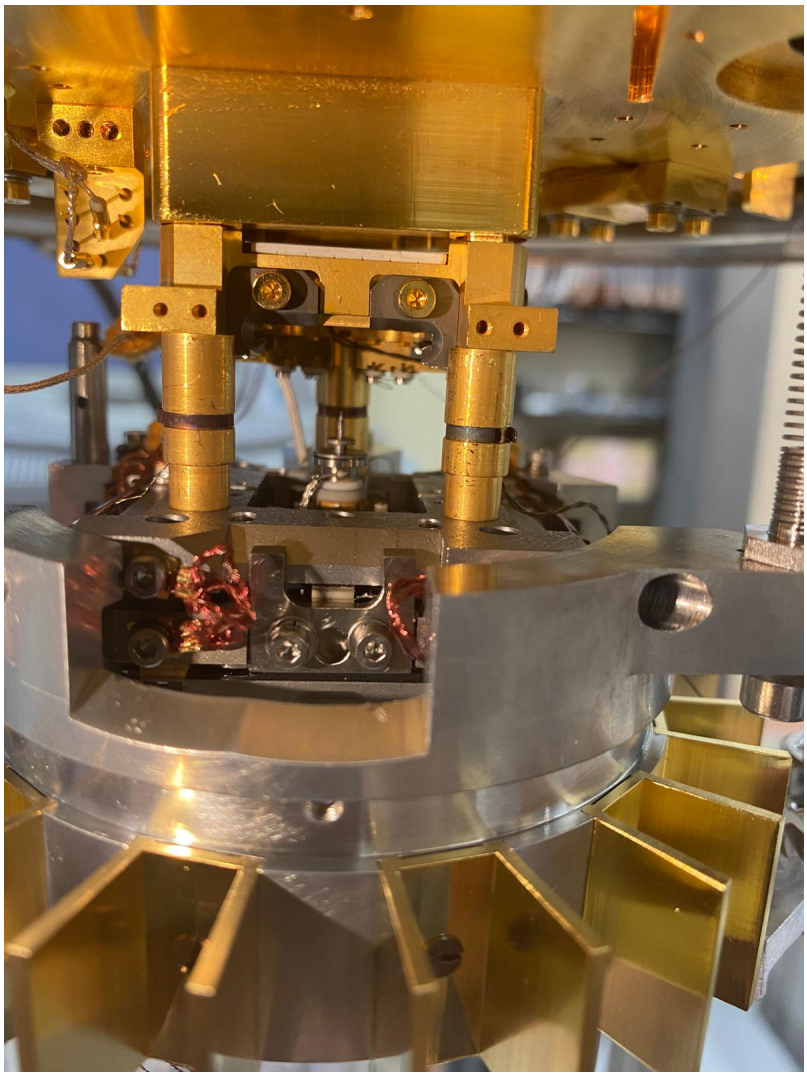


FIGURE 2.8 – Image du l'intérieur du STM

surface. La corrugation d'amplitude typique pour une image STM est de l'ordre de 10 pm, donc l'effet des vibrations externes doit être réduit à moins de 1 pm. Pour cela, un système de filtrage de vibrations mécaniques est utilisé. Le microscope est suspendu à des ressorts qui constituent un premier étage d'isolation. Un système de freinage par courant de Foucault permet de réduire encore les vibrations. Ceci assure une bonne isolation vibratoire du STM. Il existe aussi un autre dispositif anti-vibration qui supporte la plate-forme support de l'ensemble du LT-STM via des pieds à air comprimé qui permettent de réduire encore les vibrations induites par le sol.

2.1.4 Procédure expérimentale

Traitements de pointe

— **Préparation de pointe par électrochimie**

Une pointe STM fine, stable et métallique est cruciale pour faire de l'imagerie à haute résolution latérale et de bonne spectroscopie reproductibles.

Dans le cadre de la thèse, les pointes utilisées sont préparées par attaque électrochimique à partir de fils de tungstène W de diamètre $\sim 0,5mm$. L'attaque électrochimique a lieu dans un bécher contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ($K^+ + OH^-$) de concentration 3,5 mol/L qui est l'électrolyte de la réaction. Le fil de tungstène, jouant le rôle de l'anode, est fixé sur un micromètre positionné au centre du bécher (voir fig.2.9). La hauteur du fil vis-à-vis de la surface de la solution NaOH est ajustable. La contre-électrode ou la cathode est une feuille circulaire de palladium placée dans le bécher. Cette circularité permet d'assurer un traitement homogène du fil. L'attaque se réalise dans la solution NaOH par application d'un potentiel fixé de quelques volts sur l'anode à l'aide d'un générateur. La réaction globale entre l'anode et la cathode est décrite par l'équation 2.16. Elle dure quelques minutes (entre 10 et 20 min souvent) au-delà desquelles, la partie interfaciale de la tige de W a été graduellement rodée et amincie ; pour enfin se séparer en deux parties à bouts très fins. Une partie inférieure qui tombe, et la partie supérieure constituant la pointe. Cette rupture soudaine de la tige peut laisser des bouts trop pointus considérés comme fragiles ou instables pour pouvoir imager. Dans ce cas, on répète la procédure de l'attaque en immergeant le bout de la pointe d'environ 1-2 mm dans la solution NaOH pour avoir une pointe avec un meilleur apex. Après ceci, on rince la pointe dans de l'eau distillée pour éliminer les résidus de NaOH sur la surface de la pointe.

$$\begin{array}{lll} \text{cathode :} & 6H_2O + 6e^- \rightarrow 3H_2(g) + 6OH^- & E^0_{Red} = -2.48\ V \\ \text{anode :} & W(s) + 8OH^- \rightarrow WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- & E^0_{Ox} = +1.05\ V \\ \hline & W(s) + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow WO_4^{2-} + 3H_2(g) & \Delta E^0 = -1.43\ V \end{array} \quad (2.16)$$

— **Dégazage de la pointe**

La pointe de W tout juste préparée n'est pas automatiquement prête pour être utilisée car après l'attaque électrochimique, la pointe est couverte par des couches d'oxyde et contaminée par des résidus de soude, des molécules organiques ou d'autres impuretés. Pour cela, un chauffage est nécessaire pour l'élimination de tous les différents contaminants et oxydes avant de transférer la pointe dans la chambre STM. Ce chauffage flash se déroule sous vide dans la chambre de préparation à l'aide d'une tige métallique rigide de mise en contact

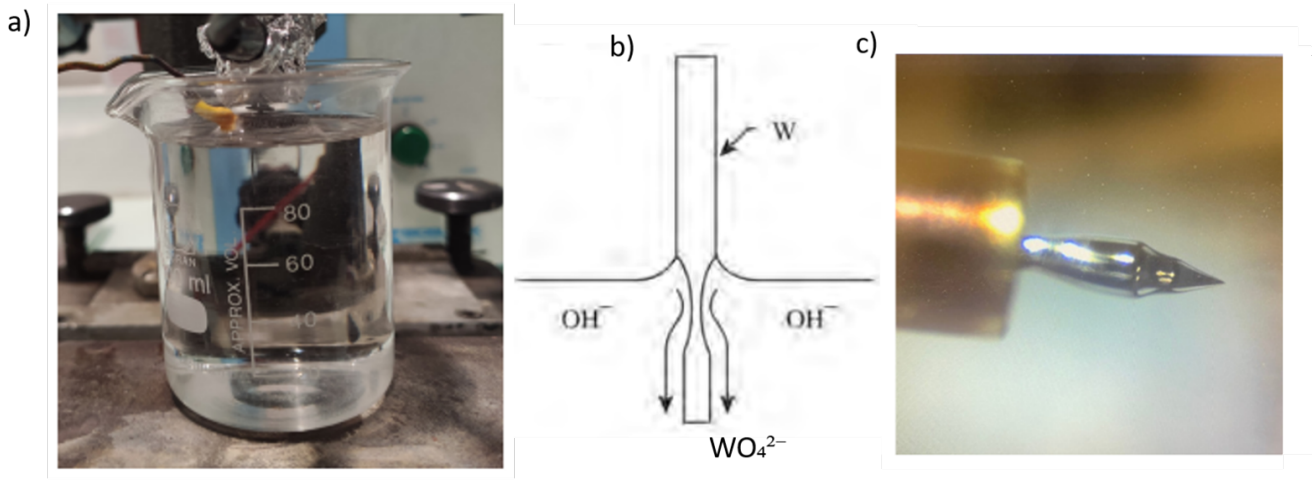


FIGURE 2.9 – Schéma descriptif de la fabrication de pointe a) Fil de W dans la solution NaOH. b) Illustration de l'attaque électrochimique sur le fil de W c) image d'une pointe

avec la pointe. Un chauffage par courant direct est réalisé. La pointe a une faible résistance qui dépend de la qualité de contact avec la tige. Le courant d'alimentation est monté progressivement jusqu'à 4-4,5 A avant d'être augmenté fortement pour une durée brève vers 5,5-6,5 A pour flasher la pointe. Ces courants correspondent normalement à des températures très élevées, chose qu'on observe clairement à travers les émissions radiatives issues de la pointe. Ceci est permis par le tungstène qui a une température de fusion très élevée (3410°C).

— **Calibration de la pointe sur l'or** Avant de mesurer un échantillon, il est primordial de vérifier l'état de la pointe pour éviter d'avoir des effets de pointes doubles ou multiples qui affectent et altèrent l'état du relief de la surface. Tout ceci, dans le but d'avoir des images avec une meilleure résolution possible. Ainsi la pointe est préparée sur une surface métallique, l'Au(111) dans notre cas. On réalise une série de pulses en tension V ou en z contrôlés jusqu'à trouver la bonne réconstruction de l'Au(111). Pour la spectroscopie, il faut s'assurer en plus d'obtenir un spectre typique de réference l'Au(111) (montrant l'état de Shockley de la surface) (Voir figure 2.10

2.1.5 Préparation des échantillons

Pour optimiser les états de surfaces de nos échantillons, il faut les nettoyer et traiter avant de les mettre sous vide (nettoyage via bac ultra-sons...) et également avant de les mettre dans le STM (chauffage resistif, chauffage à courant direct, bombardement ionique)

Technique de chauffage Sous vide, pour éliminer des adsorbants sur la surface ou recuire à haute température. Nous avons en place deux types de fours selon la nature de l'échantillon. Un premier four PBN (pyrolitic boron nitride), chauffant jusqu'à 600° environ et dédié à tout type d'échantillon puisqu'on chauffe par radiation. Un autre four à courant direct fonctionne par effet Joule à travers l'échantillon, donc approprié pour un échantillon sémiconducteur. Selon le chauffage, l'échantillon

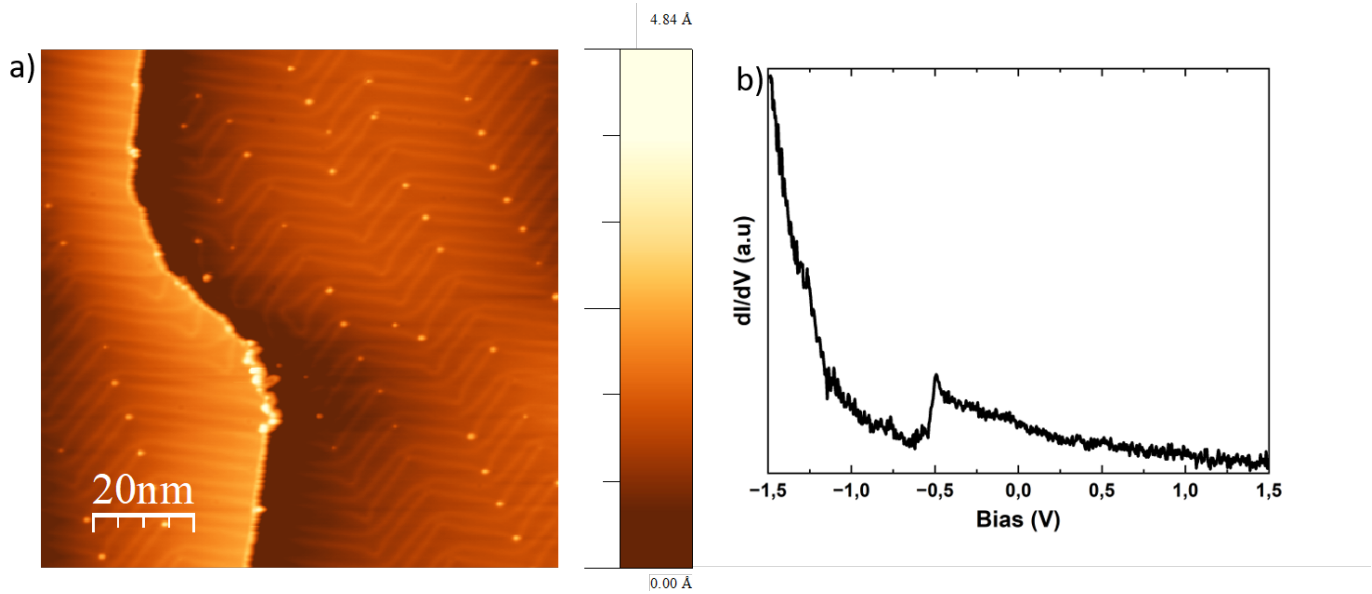


FIGURE 2.10 – a) Image STM de la surface de Au(111) (1V, 100pA). b) Spectre de LDOS montrant l'état de Shockley à -0.5 V

est porté par des porte-échantillons spécifiques. Pour l'or et le HOPG nous avons utilisé le four PBN.

Bombardement ionique Le nettoyage des échantillons métalliques peut se faire par des cycles de bombardement et de recuit. Le bombardement se fait par un canon à ions qui excite un gaz d'argon (pression aux alentours de 10^{-5} mbar) pour former un plasma qui, par arrachage des couches atomiques, permet d'éliminer des contaminants sur la surface. Un recuit tout après permet de réarranger les atomes surfaciques. Pour nettoyer l'échantillon d'Au(111) par exemple , on se met à une pression d'environ 2.10^{-6} mbar avec une énergie d'émission de 900 eV. Puis on recuit aux alentours de 400°-450°. Ce même canon à ions est utilisé pour créer les défauts artificiels dans les échantillons. Les lacunes sont obtenues en exposant l'échantillon HOPG à des pions d'argon produits par le canon. Nous avons utilisé une énergie d'ions Ar^+ de 300 eV en combinant une tension d'accélération de 500 V au canon à ions et une tension de polarisation de 200 V sur l'échantillon.

Dopage azote La technique utilisée pour doper le HOPG à l'azote est le dopage post-synthèse par dépôt plasma. Le plasma est un gaz ionisé qui représente un milieu très réactif. Le gaz d'azote injecté dans la source plasma conduit à la formation d'ions et d'azote neutre sous forme de radical sous l'effet d'un champ électrique. À la sortie de la source plasma, des plaques déflectrices sont utilisées pour éliminer les ions afin de n'exposer la surface de l'échantillon qu'à de l'azote radicalaire. La source plasma radiofréquence utilisée est reliée à un système contrôleur et à un circuit refroidi à l'eau. L'échantillon est amené dans la chambre principale devant la source de plasma en le tournant pour éviter d'exposer l'échantillon à un éventuel flux d'impureté lors de l'exposition au flux du plasma. De plus, un shutter en sortie de la source plasma permet de contrôler la quantité d'espèces qui sortent de la source. La chambre est d'abord remplie d'azote gazeux par une ligne purgée, jusqu'à une pression proche de 4.10^{-4} mbar et parfois plus. Pour créer le plasma, nous

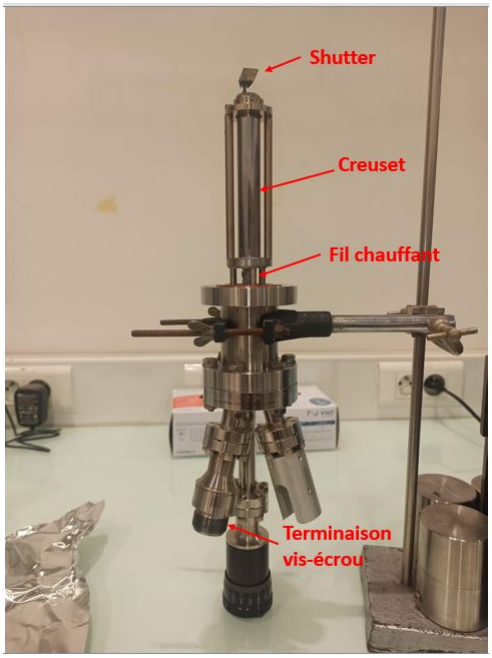


FIGURE 2.11 – Evaporateur de molécules

utilisons une puissance de 200 W. Le déflecteur à 1 kV est également activé pour éliminer les ions et garder l'azote radical. Dès que le plasma high brightness est obtenu, l'échantillon est tourné vers la source plasma et le shutter est ouvert. Des temps allant de quelques secondes à quelques minutes sont suffisants pour obtenir une surface dopée. Juste après ce dopage, l'échantillon est mis sur le four afin de le dégazer à 450-500 °C environ pour éliminer les impuretés et les contaminants.

Évaporation des fullerènes C_{60} Durant cette thèse, nous avons fait plusieurs dépôts de molécules fullerènes soit pour les utiliser comme des masques moléculaires soit pour les étudier ainsi que leurs interactions avec les défauts. Le dépôt est réalisé par évaporation des C_{60} sur du HOPG par chauffage à 400 °C, à l'aide d'un évaporateur. Ce dernier est composé essentiellement d'un creuset, d'un fil chauffant et d'un cache (voir fig. 2.11). Les molécules sont introduites dans le creuset, et l'évaporateur est connecté à la chambre STM. L'évaporateur est pompé jusqu'à 2×10^{-10} mbar environ, puis dégazé en dessous de la température de sublimation du C_{60} pour s'affranchir des contaminants qui pourraient être présents. Le taux de couverture lors du dépôt est contrôlé par le biais du temps d'ouverture du shutter. Le dépôt se fait avec l'échantillon placé à une position intermédiaire au sein de la tête du STM alignée avec l'ouverture de l'évaporateur situé dans la chambre STM. Une fois le dépôt fait, l'échantillon est mis à température ambiante pour assurer une bonne diffusion des molécules sur la surface.

2.2 Spectroscopie PM-IRRRAS

Ici nous décrivons la Spectroscopie InfraRouge de Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS) partiellement utilisée durant la thèse pour caractériser les films de réseaux de molécules nanoporeux qui servent de masque pour le dopage ou de couche découplante entre

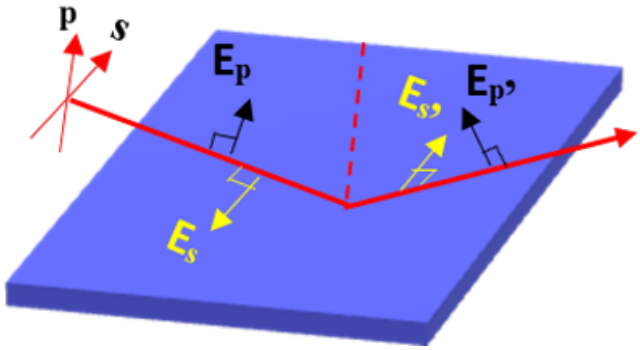


FIGURE 2.12 – Vecteurs de champs électriques incidents et réfléchis à la surface d'un métal pour une incidence rasante

des molecules et un substrat.

2.2.1 Principe

Le PM-IRRAS est une technique de mesure infrarouge permettant d'analyser la structure et l'orientation des molécules sur une surface. Elle permet de caractériser des films et monocouches sur des substrats métalliques. Elle a une grande sensibilité aux règles de sélection de surface comme dans le cas de la spectroscopie à modulation de phase IRRAS. Elle fonctionne selon une technique de réflectivité différentielle en lumière polarisée basée sur la modulation rapide de la polarisation de l'onde incidente entre les polarisations p et s. Elle dépend, en plus de la polarisation du faisceau incident et de l'angle d'incidence, des constantes optiques du film mince et du substrat. Lorsqu'une onde électromagnétique est réfléchie à la surface d'un métal, les composantes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence du vecteur champ électrique, E_p et E_s respectivement subissent un changement de phase qui dépend de l'angle incident (voir figure 2.12).

Ce changement dépend des composantes : la composante perpendiculaire s varie peu selon l'angle, alors que la composante parallèle p varie fortement avec l'angle incident. Le signal de la réflectivité différentielle des espèces adsorbés $\frac{\Delta R}{R}$ est donné par la relation :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s} \tag{2.17}$$

$R_p = I_{pr}/I_{pi}$ coefficient de réflexion de la composante polarisée p

$R_s = I_{sr}/I_{si}$ le coefficient de réflexion de la composante polarisée s.

I_{pi} et I_{pr} intensités de composante p des ondes incident et réfléchi

I_{si} et I_{sr} intensités de composante s des ondes incident et réfléchi

Les vibrations actives susceptibles en détection IRRAS sont celles avec une composante du moment dipolaire de transition polarisée dans la direction normale à la surface de l'échantillon (car c'est le faisceau de composante p qui interagit avec la surface). Ceci met en évidence les règles de sélection du PM-IRRAS.

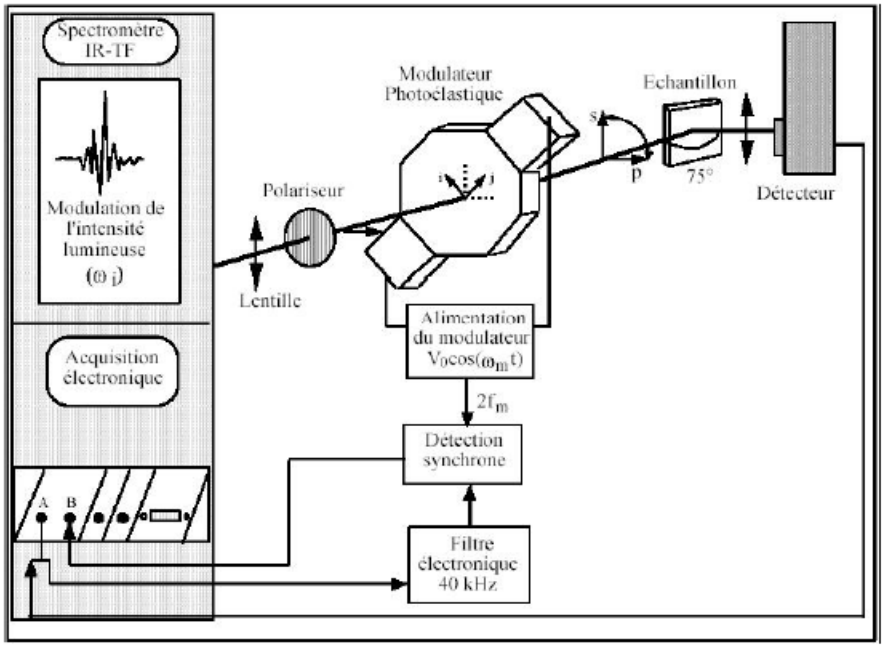


FIGURE 2.13 – montage dispositif PM-IRRAS

2.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental du PM-IRRAS dans notre cas (voir figure 2.13) comprend deux parties à endroits séparés : un spectromètre Nicolet 8700 couplé à un montage optique de modulation-polarisation. Le faisceau incident parallèle et sortant du spectromètre est focalisé sur l'échantillon puis sur le détecteur à l'aide d'un miroir elliptique. Un polariseur BaFe permet de polariser le faisceau qui passe ensuite à travers un modulateur photoélastique en ZnSe. Le faisceau réfléchi par l'échantillon est focalisé sur un détecteur photovoltaïque MCT et refroidi à 77 K par de l'azote liquide. Le signal enregistré à la sortie du détecteur est décomposable en deux : un signal modulé aux fréquences w_i dû au spectromètre et un autre signal doublement modulé aux fréquences w_i et w_m dû au modulateur photo-élastique. Le signal PM-IRRAS sur les spectres infrarouges est proportionnel au rapport de ces deux signaux.

2.2.3 Calcul de l'orientation

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Nicolet 8700-iS70 avec un faisceau infrarouge (IR) à un angle rasant de 85° et l'appareil de spectroscopie de réflexion-adsorption infrarouge à modulation de polarisation (PM-IRRAS) ont été utilisés pour mesurer divers échantillons. Les SAMs sont généralement orientées selon un angle α afin d'optimiser les interactions de Van der Waals. L'angle d'orientation dépend de la nature de la liaison interfaciale, de l'hybridation de l'orbitale atomique greffée, de la longueur de la chaîne et du substrat [106, 107, 108]. L'orientation des molécules dipolaires des monocouches auto-assemblées formées sur une surface particulière peut être évaluée à l'aide des spectres de la spectroscopie d'absorption par réflexion infrarouge modulée polarisée (PM-IRRAS) et des spectres IR des molécules dispersées isotropiquement dans une pastille de KBr[107]. Dans le cas d'une réflexion métallique, le champ électrique

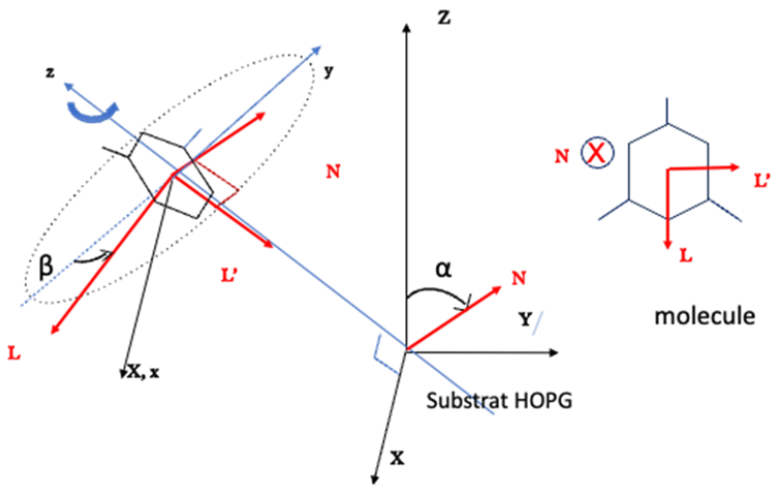


FIGURE 2.14 – Définition des angles d'orientation des molécules en PM-IRRAS

E de l'onde IR est perpendiculaire au substrat métallique . Chaque vibration i a un vecteur associé appelé moment dipolaire de transition (TDM) M_i . Seules les vibrations ayant une composante de leur TDM (M_i) parallèle au champ E, seront observées (règle de sélection). En appliquant la règle de sélection sur un substrat métallique, nous pouvons écrire pour le signal PM-IRRAS :

$$I(M_i) = k \cdot (M_i \cdot E)^2 = k \cdot M_i^2 \cdot E^2 \cos^2(M_i, E) = k \cdot M_i^2 F^2 F_i(\alpha, \beta) \tag{2.18}$$

ou E est le champ électrique à la surface, α est l'angle d'inclinaison (voir fig.2.14), et β est l'angle de torsion, et k est une constante. Nous pouvons exprimer les angles par :

$$\alpha = \arctan \sqrt{\frac{I_L \cdot A_N}{I_N \cdot A_L \cdot \cos^2 \beta}}$$

$$\beta = \arctan \sqrt{\frac{I_L \cdot A_N}{I_N \cdot A_L \cdot}}$$

I_L, I_M et I_N sont respectivement les aires des bandes 1579, 1610 et 800 cm^{-1} sous la courbe du spectre PM-IRRAS associé aux pics polarisés respectivement L, M et N. A_L, A_M et A_N sont les aires sous les spectres d'absorbance des molécules dispersées dans une pastille de KBr.

Chapitre 3

Combinaison des défauts azote et lacunes dans le HOPG

3.1 Introduction

Les matériaux à base de carbone graphitique, tels que le graphite, le graphène et les nanotubes de carbone, partagent une structure atomique similaire d'atomes de carbone hybridés sp^2. Dans tous ces matériaux, l'ingénierie des défauts, en particulier les défauts ponctuels tels que les lacunes [109, 110, 111] et le dopage à l'azote [112, 82, 113], a reçu une attention particulière. Grâce à l'utilisation de la microscopie à effet tunnel (STM) et de la spectroscopie (STS), les caractéristiques structurelles et électriques des lacunes dans le graphite et le graphène produites par irradiation ionique ont été étudiées [110, 111]. Théoriquement, on prévoit qu'une lacune unique ou monlacune génère un pic de résonance au point de neutralité de la charge (CNP) dans la densité d'états (DOS) de ces matériaux [114]. Expérimentalement, la spectroscopie d'une monolacune peut montrer un certain écart par rapport à cette attente théorique en raison d'une perturbation locale possible dans les échantillons réels. Par exemple, dans le graphite neutre, l'état de résonance d'une mono-lacune a été observé au niveau de Fermi [110], alors que dans d'autres cas, il a été trouvé au-dessus du niveau de Fermi en raison de la perturbation des états électroniques du HOPG par des défauts [115, 116]. Il a également été observé au-dessus du niveau de Fermi dans le graphène, où le point de Dirac a été déplacé vers la région de l'état inoccupé en raison du dopage de trous induit par le substrat [111, 117]. Dans le cas des bilacunes, les études STS combinées à des calculs *ab initio* ont révélé la formation d'états résonnants inoccupés [118]. La formation d'un état résonant au niveau du CNP a été proposée comme une source possible de magnétisme dans le graphite ou le graphène en raison de l'interaction électron-électron qui peut diviser le pic en états de spin up et de spin down [110, 117, 119].

Les dopants azotes substitutionnels (ou azote graphitique) constituent un autre type de défaut ponctuel dans les matériaux carbonés. Dans le graphène, l'insertion d'atomes d'azote dans le réseau de carbone entraîne un dopage n [120, 121, 1], qui peut être utilisé pour réaliser l'ingénierie des bandes électroniques [122]. Tout comme les lacunes, l'azote substitutionnel induit une résonance dans la densité d'états locale (LDOS), mais qui apparaît dans la région de l'état inoccupé (quelques dixièmes d'eV au-dessus du point de Dirac) et qui est plus large en raison de la plus grande densité d'états du graphène à cette énergie [121, 123, 124]. Remarquablement, le même état résonant est présent dans le graphite dopé à l'azote [125]. En outre, l'azote pyridinique (une combinaison d'un

atome N et d'une vacance) provoque une résonance dans la région de l'état occupé à la fois dans le graphène [126] et le graphite [125]. Cette observation a conduit à la proposition que ces deux types de défauts peuvent se comporter comme un acide ou une base de Lewis en raison de la présence d'un état inoccupé ou occupé. Des recherches ultérieures ont révélé que l'azote pyridinique constitue les sites actifs du graphite dopé à l'azote pour la réaction de réduction de l'oxygène en raison de la résonance de l'état occupé [127]. Ces résultats indiquent une nouvelle voie d'ingénierie des défauts dans les matériaux de carbone qui implique l'introduction de défauts ponctuels avec une résonance d'énergie contrôlable qui peut être ajustée entre l'état occupé et l'état inoccupé. Nous décrivons ici une méthode qui permet d'atteindre cet objectif. Nous combinons le dopage à l'azote avec des lacunes pour modifier la surface du HOPG. Nous créons des défauts de type vacance par irradiation d'ions Ar^+ avec des états de résonance inoccupés, puis nous utilisons le dopage à l'azote pour déplacer la résonance vers la région de l'état occupé. Il s'agit d'une technique très flexible qui permet un contrôle précis de la quantité de sites actifs (concentration de lacunes) et de l'énergie des états résonnants (décalage d'énergie contrôlé par la concentration d'azote). Les propriétés des défauts sont étudiées à l'échelle atomique par STM/STS et par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

3.2 HOPG dopé azote

Nous étudions tous d'abord le HOPG dopé à l'azote. La figure3.1a) est une image de résolution atomique du HOPG non dopé. Nous observons une surface du HOPG sans défauts intrinsiques avec un arrangement atomique en nid d'abeille. A travers le transformé de Fourier (insert dans l'image) nous identifions une structure hexagonale de paramètres de maille a=0,24 nm et b=2,6 nm et un angle de (a,b) de 57°. Cet échantillon de HOPG est ensuite exposé à un flux de plasma de radicaux d'azote à 200 W pendant une durée de 10 s, à une pression de $4\times\ 10^{-4}$; puis dégasé à 600°C pendant 1 h pour éliminer les contaminations dues au processus de dopage. L'image STM 3.1b) répresente le HOPG dopé par de l'azote. Les défauts sont distribués aléatoirement sur la surface et certains forment des conglomérats. Nous avons estimé la concentration d'azote (le taux de dopage atomique) dans l'échantillon du HOPG en comptant les défauts dans les images STM, et avec l'hypothèse qu'un défaut correspond à un atome d'azote et que les atomes d'azote sont insérés uniformément dans les couches de graphite les plus profondes. Dans l'image,il y a 160 atomes d'azote dans une surface de $50\times50\ nm^2$ (ce qui est équivalent à 6.4×10^{12} défauts/cm^2). En tenant compte de l'aire d'une maille élémentaire du HOPG et du fait qu'elle contient deux carbones, nous avons trouvé un taux de dopage atomique de 0.18% atomes d'azote par atomes de carbone dans une maille. Les atomes d'azote substitués apparaissent comme des points brillants avec une symétrie triangulaire. En termes de configuration, les défauts sont majoritairement sous forme d'azote individualiste substitutionnel (ou configuration graphitique) (voir la figure 3.2) où un azote remplace un atome de carbone unique dans la maille de la couche supérieure du HOPG, ce qui est la configuration la plus courante lors du dopage du HOPG par azote[128]. La forme triangulaire de la corrugation des dopants, centrée sur l'azote, est due aux transferts de charge de l'atome d'azote aux atomes de carbone voisins. [120, 121, 125, 1, 122]. Le transfert de charge induit également une extension spatiale (régions brillantes autour de l'azote) des états électroniques qui ne se propagent pas de manière isotrope autour de l'azote mais dans les trois directions perpendiculaires à celles associées aux atomes de carbone formant la liaison C-N. Ces états électroniques sont connus

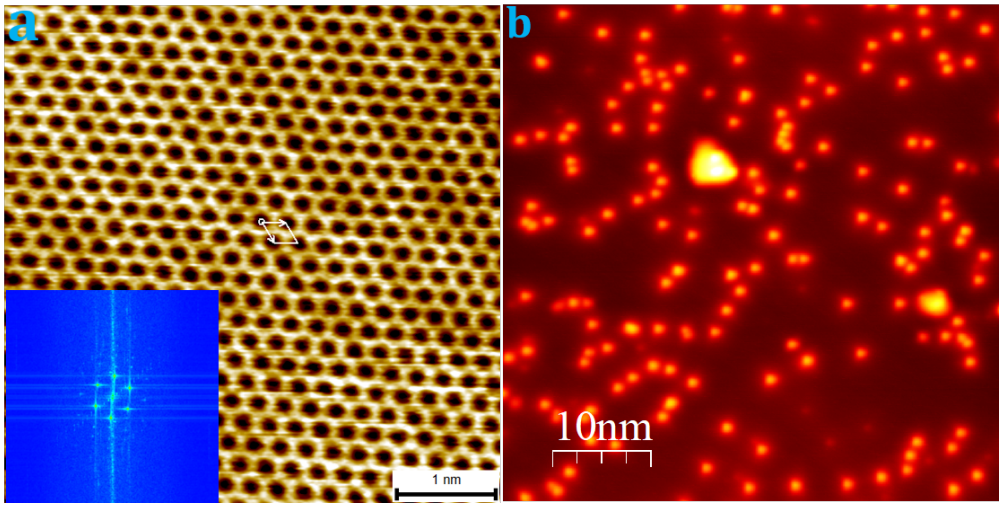


FIGURE 3.1 – a) Image résolution atomique du HOPG accompagnée de sa transformée de Fourier. b) Image STM du HOPG après dopage à l'azote ($V = 0.5$ V, $I = 50$ pA).

comme étant des ondes stationnaires des électrons π autour des défauts de surface du graphite[128]. Notons que ces extensions spatiales autour du défaut correspondent à une superstructure souvent rencontrée autour des azotes ponctuels sur la surface du HOPG[129, 128] comme on pourra le voir après dans le cas des d2fauts type lacunes sur le HOPG.

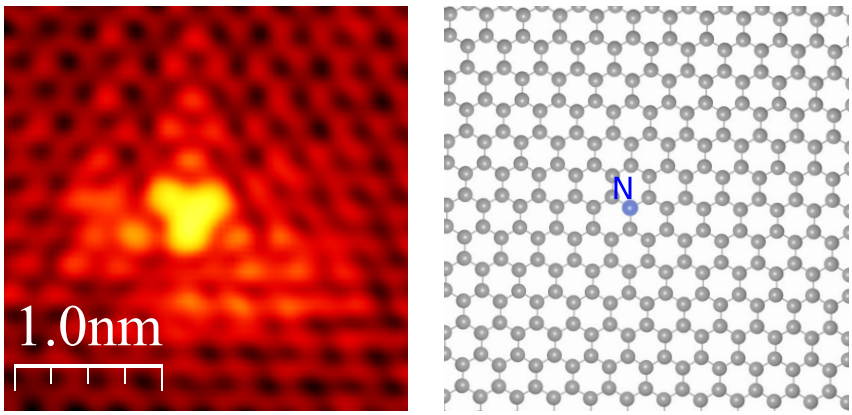


FIGURE 3.2 – Topographie de l'azote substitutionnel (graphitique) dans le HOPG et la vue schématique correspondante de la structure atomique

La figure 3.3b) révèle le spectre dI/dV mesuré dans la région HOPG, loin des sites d'azote. Le spectre dI/dV présente la forme en V attendue ainsi qu'une signature caractéristique de type gap autour de l'énergie de Fermi qui est interprétée comme résultant d'un effet tunnel inélastique des électrons médié par les phonons [130, 131]. Ce gap caractéristique avec une énergie de 65 meV provient d'un mode de phonon acoustique du HOPG normal au plan situé près de points K/K' de la zone de Brouillon avec une énergie de 67 meV qui pénètre dans le HOPG à E_f avec une très faible probabilité en raison de la suppression de l'effet de tunnel électronique dans les états avec un grand vecteur d'onde. Ensuite, lorsque la tension de polarisation de seuil est atteinte, l'effet tunnel dans

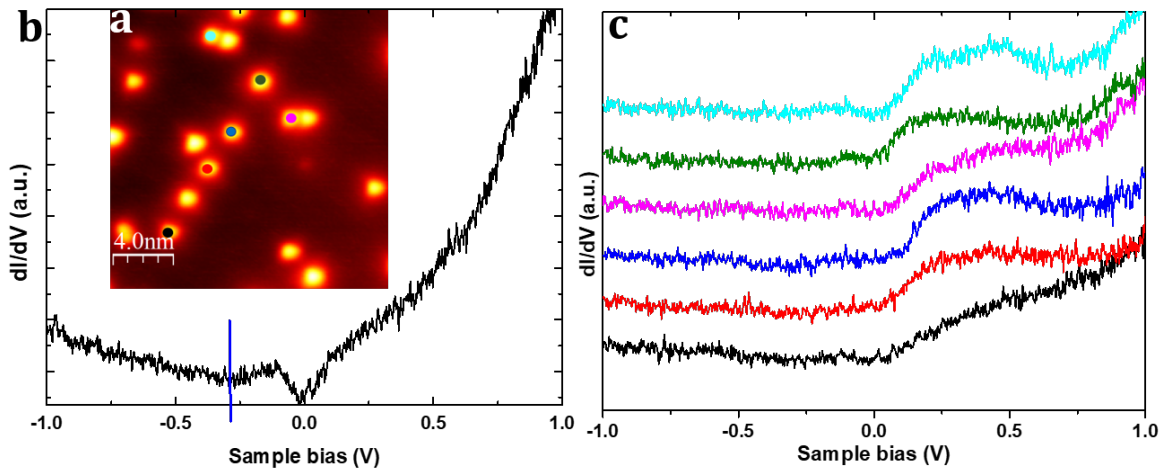


FIGURE 3.3 – a) Image STM du HOPG dopé azote(V=0.5 V, I=50 pA). b) spectre dI/dV mesuré sur la zone du HOPG éloignée des sites d'azote. c) Spectres dI/dV mesurés sur plusieurs dopants azotes indiqués par les points avec le code couleur correspondant dans l'image (a)

les états du point K est considérablement accru par l'ouverture d'un canal inélastique[132, 131]. Par rapport au HOPG non dopé, le point de neutralité de charge,CNP, est décalé en dessous du niveau de Fermi et apparaît comme un creux à -0,28 V. C'est l'empreinte d'un dopage type n du HOPG qui résulte de la substitution de l'azote à un carbone. Le niveau de dopage dépend de la quantité de dopage à l'azote ; ici le taux de dopage atomique est de $0,18\%$. La valeur du CNP que nous obtenons est assez similaire à ce qui a été obtenu dans le graphène [120, 1]. Ceci indique que l'effet du dopage électronique de l'azote dans le graphite est comparable à celui du graphène. En ce qui concerne la structure électronique des dopants azote, nous avons mesuré plusieurs spectres sur différents atomes d'azote (voir figure 3.3b). Tous les spectres montrent un spectre de la densité d'état asymétrique et une résonance dans les états inoccupés qui se manifeste par un pic large situé entre 0,3 et 0,5 V. Cette résonance est typique d'un atome d'azote substitutionnel et a été observée dans le graphite et le graphène [121, 125, 126, 124],et discutée théoriquement [123]. Elle provient des états π localisés (orbitales Pz). En effet, l'azote substitutionnel (graphitique) est positivement chargé à cause des transferts d'électrons de l'azote à l'état π conjugué. Et donc les atomes de carbone voisins deviennent chargés négativement en raison de l'effet d'écran.Et la charge négative du carbone peut expliquer un déplacement de l'état π localisé du carbone du niveau de Fermi au niveau d'énergie supérieur[125]. Nous observons également sur les sites d'azote une disparition de la signature type gap de l'effet tunnel inélastique dû au phonon aux alentours de l'énergie de Fermi. Ceci est dû à une augmentation du canal tunnel élastique permise par la rupture de symétrie induite par les atomes d'azote [133], ce qui conduit à une augmentation importante de la conductance au niveau de Fermi sur les sites d'azote comparés aux sites de carbones.

3.3 Lacunes dans HOPG

La figure 3.4a) représente la topographie de l'échantillon HOPG après l'irradiation par des ions Ar^+. Les points brillants dans l'image correspondent aux défauts de type lacune induits par le

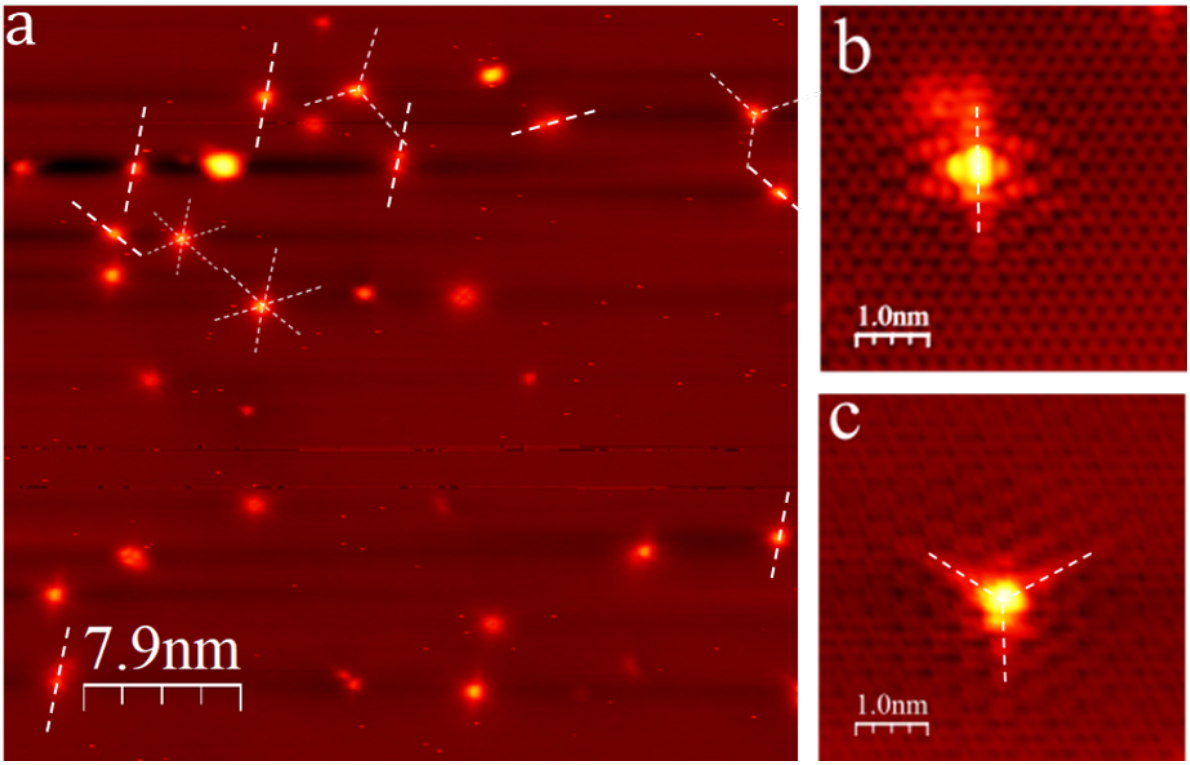


FIGURE 3.4 – a) Image STM du HOPG après exposition à un rayonnement ionique Ar^+ (V= 0,5 V, I= 150 pA) montrant différents types de lacunes. b-c) Images STM résolution atomique d'une mono-lacune et bi-lacune (V= 1 V, I= 100 pA)

bombardement par argon. Avec une durée de bombardement d'une minute, nous avons trouvé que la concentration de ces défauts ponctuels est de 0,05 % en moyenne (variant de 0,04 à 0,07 en fonction de la zone étudiée). Ces défauts peuvent présenter une symétrie double, triple ou sextuple, comme indiqué par les pointillées mettant en évidence le motif de dispersion autour des défauts dans la figure 3.4a. Il convient de noter que les défauts de symétrie sextuple sont plutôt distincts des autres. En effet, ils présentent une forme annulaire qui contraste fortement avec les autres défauts qui sont des défauts ponctuels avec une hauteur maximale en leur centre. Des paires de lacunes à proximité immédiate ont également été observées. Et parmi les défauts rencontrés, deux types sont les plus identifiables dans la littérature : les mono-lacunes et les bi-lacunes (voir fig.3.4b,c). La variété des caractéristiques topographiques indique qu'il n'y a pas qu'une seule lacune qui se forme, mais que différentes configurations structurelles de lacunes sont obtenues.

Afin de mieux comprendre la nature et les propriétés de ces défauts ponctuels, nous avons effectué une spectroscopie locale dI/dV, présentée dans la Fig. 3.5(b-e). Pour les défauts ponctuels (1 à 7), une forte résonance est observée au-dessus du niveau de Fermi, dans la plage de tension positive. Ceci est différent de l'attente théorique générale selon laquelle une lacune unique devrait créer une résonance au point de neutralité de charge (CNP), qui est ici au niveau de Fermi comme indiqué par le spectre en forme de V centré sur zéro volt mesuré sur le HOPG loin des défauts dans la Fig.

3.5(b). Il convient également de mentionner que notre résultat est conforme aux études précédentes sur les états inoccupés observés sur des lacunes uniques dans le graphite [115, 116]. Néanmoins, la présence de tels états résonnants dans le cas de lacunes dans une monocouche de graphène est moins discutée dans la littérature. Il convient de noter que les positions des pics peuvent varier même pour des configurations de lacunes comparables. Par exemple, les configurations de symétrie triple apparemment identiques désignées par 1, 2 et 3 présentent des pics à 180 mV, 160 mV et 280 mV respectivement et les configurations de symétrie double désignées par 4 et 5 présentent des pics à 75 mV et 280 mV respectivement. Tandis que deux vides à proximité immédiate présentent des pics à 80 mV et 160 mV. Outre les défauts ponctuels évoqués ci-dessus, nous observons aussi occasionnellement des défauts en forme d'anneau avec une symétrie de 6 fois qui présentent un pic de tension négative à -100 mV. Nous avons également trouvé des lacunes caractérisées par des pics au niveau de Fermi (voir 3.6a,b) et dont on était incapable de déterminer la symétrie. Ces observations suggèrent que l'environnement local de l'échantillon a une influence substantielle sur le spectre électronique des lacunes, ou que des lacunes ayant la même caractéristique topographique peuvent présenter des différences structurelles subtiles. Les lacunes dans le graphène ou le graphite peuvent adopter de nombreuses configurations structurelles en fonction des reconstructions atomiques à côté du site de l'atome manquant [134, 135]. En outre, l'environnement local autour d'un défaut ponctuel peut influencer son spectre électronique en raison de l'existence d'une interaction à longue portée entre les défauts dans le graphène [123].

Le point clé à ce stade est que la majorité des défauts de type lacunes produits par la procédure d'irradiation ionique présentent un pic dans la densité d'états au-dessus du CNP, à une tension de polarisation positive d'environ 110 mV comme on peut le voir sur l'histogramme de la figure 3.6c) qui montre la distribution statistique des positions de pics des lacunes sur HOPG.

DFT Calculation of vacancies

Pour mieux comprendre, nous avons effectué des calculs *ab-initio* pour étudier les propriétés électroniques des lacunes dans une monocouche de graphène. Tout d'abord, nous considérons le cas d'une mono-lacune pour laquelle deux structures ont été rapportées [136, 134] et présentées dans les Fig. 3.7a et b : une vacance non reconstruite avec une symétrie D_{3h}, et une vacance reconstruite avec une symétrie C_s. Pour cette dernière, la vacance est sujette à une distorsion de Jahn-Teller pendant la relaxation, dans laquelle les deux atomes proches du défaut se rapprochent l'un de l'autre, créant une structure en forme de pentagone, tandis que le troisième atome est légèrement décalé hors du plan. Nous avons donc calculé la densité d'états projetée (PDOS) des atomes de carbone voisins situés autour de la vacance (voir Fig. 3.7). Comme déjà discuté dans la littérature, la vacance D_{3h} présente un pic très marqué au niveau de Fermi [114]. De plus, on peut également noter que les atomes appartenant au sous-réseau de la vacance (ici C2) ne donnent pas d'état résonant, contrairement au site C3. En d'autres termes, la perturbation de la densité électronique est concentrée sur les premiers voisins et sur les sites appartenant au sous-réseau différent de celui de la lacune [114]. Nous nous intéressons maintenant à la configuration C_s. Là encore, on retrouve la même dépendance de la résonance au sous-réseau que celle observée dans le cas de la configuration D_{3h}. Nous nous concentrons maintenant sur la configuration C_s. Ici encore, on retrouve la même dépendance de la résonance au sous-réseau que celle observée dans le cas de la configuration D_{3h}. Plus intéressant encore, cette structure donne lieu à un état inoccupé au-dessus du niveau de Fermi (environ 0,2 eV), ce qui souligne que la reconstruction de la vacance implique

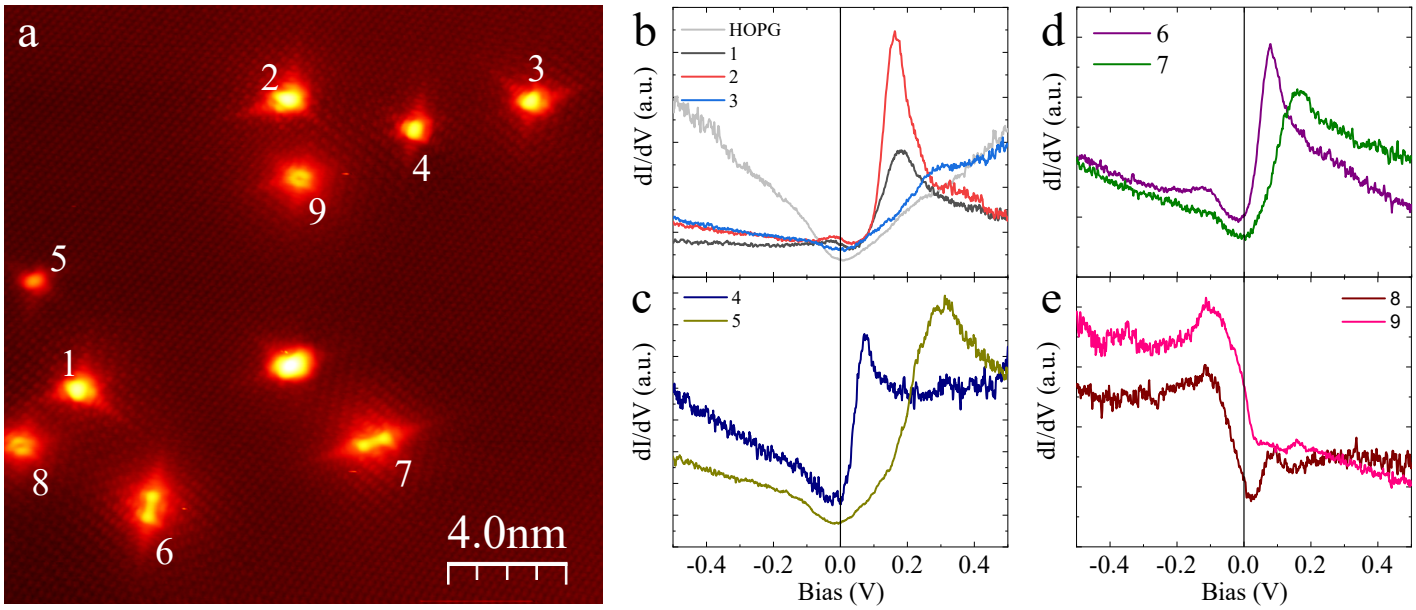


FIGURE 3.5 – (a) Image STM du HOPG après exposition à un rayonnement ionique Ar^+ (V= 0,2 V, I= 200 pA). (b-e) Spectres dI/dV mesurés sur les lacunes marquées par leur numéro respectif dans (a), les spectres sont regroupés selon la symétrie des lacunes. Un spectre de référence sur HOPG est présenté dans (a) (courbe grise). Le niveau de Fermi est indiqué par une ligne verticale dans les spectres

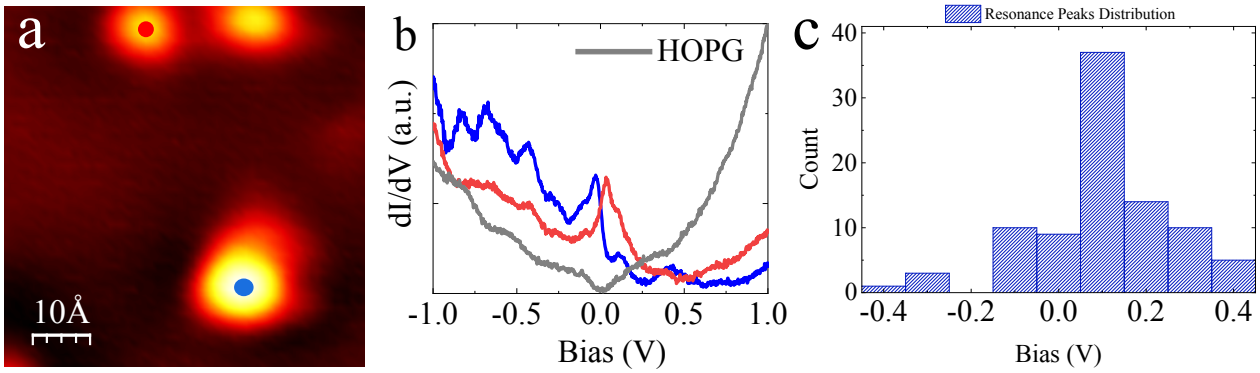


FIGURE 3.6 – a) Image STM de lacunes sur HOPG (V = 0,5 V, I = 100 pA). b) Spectres de lacunes avec des pics au niveau de Fermi mésurés sur les lacunes marquées en rouge et bleu dans l'image a). c) Histogramme montrant la distribution des positions de pics des lacunes sur HOPG

un déplacement de l'état résonant au point de neutralité vers des états inoccupés. En outre, nous avons également considéré une divacance car il s'agit également d'un défaut de grand intérêt qui est connu pour être stable par gain d'énergie par rapport à deux monovacances isolées dans les structures de carbone [134]. Cela correspond à une structure où deux lacunes voisines fusionnent pendant la relaxation, ce qui entraîne le déplacement des atomes les plus proches du défaut, donnant ainsi naissance à des structures pentagonales (voir Fig. 3.7c). Dans ce cas particulier, il n'y a pas de résonance significative induite par les sous-réseaux en raison de la forte perte de symétrie causée par ce défaut. Plus simplement, nous voyons clairement que l'amplitude de la résonance diminue au fur et à mesure que la distance par rapport au défaut augmente. De plus, nos calculs DFT montrent la présence d'un état inoccupé dans le spectre électronique. Par conséquent, nos calculs DFT révèlent de manière concluante que les lacunes simples et les lacunes divisées reconstruites sont à l'origine des états inoccupés observés expérimentalement. Cela nous permet d'identifier les défauts ponctuels obtenus par irradiation ionique comme des lacunes simples ou doubles

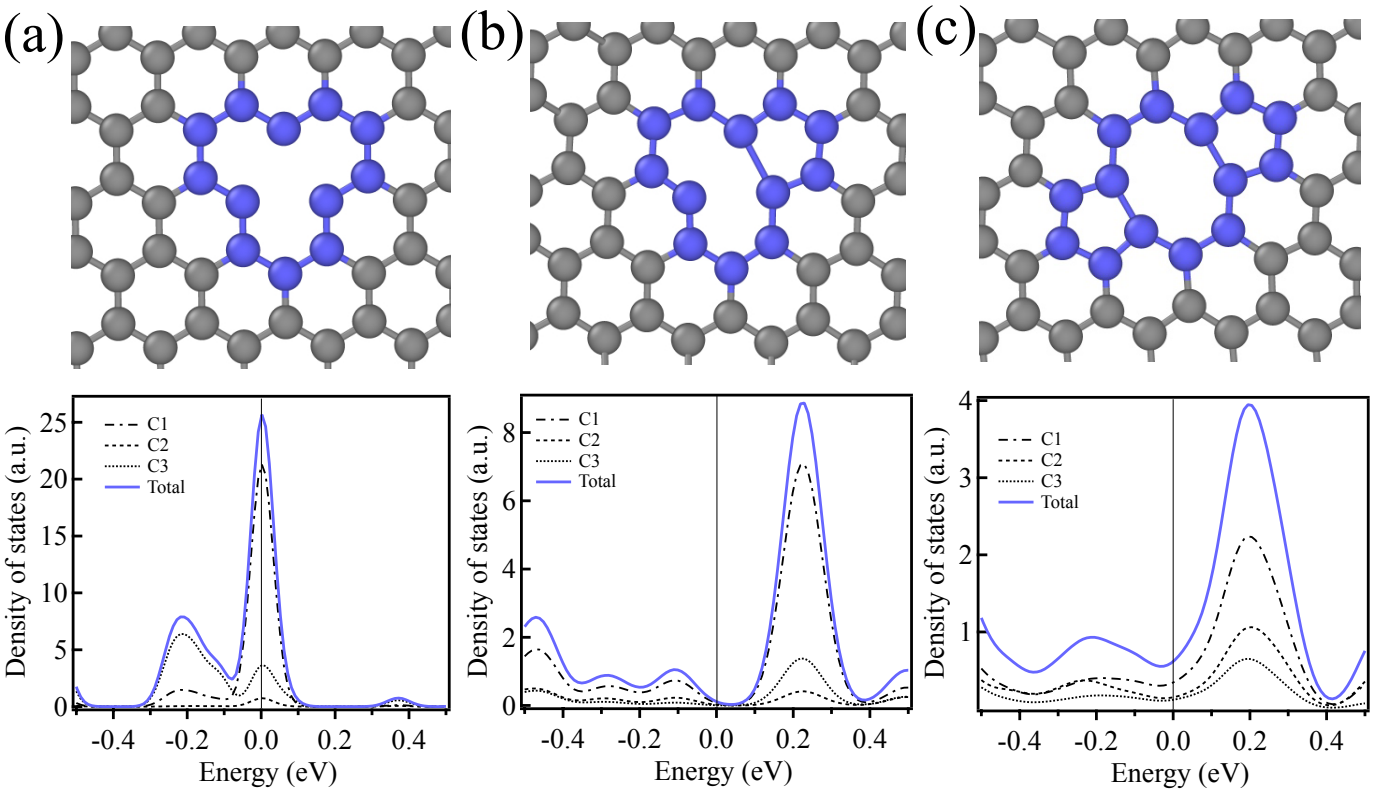


FIGURE 3.7 – Structures entièrement optimisées de trois défauts de type lacune et PDOS des atomes de carbone proches du défaut : les premier, deuxième et troisième voisins (C1, C2 et C3) colorés en bleu ainsi que leur contribution totale. (a) lacune non reconstruite avec une symétrie *D3h*. (b) lacune reconstruite avec une symétrie *Cs*. (c) bi-lacune. Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

3.4 Combinaison dopants azote et lacunes dans HOPG

Nous passons maintenant à la combinaison de l'azote et des lacunes dans le HOPG, qui est la principale découverte de ce travail. En partant du HOPG dopé à l'azote que nous avons présenté ci-dessus, nous avons exposé l'échantillon à une irradiation Ar^+ pendant 3 minutes afin de créer des lacunes, en visant une concentration de lacunes de 0,15 %. Nous soulignons que nous avons également essayé de créer des défauts combinés de manière opposée, d'abord des lacunes et ensuite de l'azote, mais il n'était pas clair si les lacunes étaient toujours présentes, parce que les atomes d'azote pourraient avoir rempli certains sites de lacunes. Ce point spécifique nécessite des travaux supplémentaires pour être clarifié. La topographie de la surface du HOPG exposée à une source de plasma d'azote suivie d'une irradiation d'ions Ar^+ est présentée dans la figure 3.8a. La concentration totale de défauts s'est avérée être de 0,3 %, ce qui est proche de la somme de la concentration d'azote (0,18 %) et de la concentration attendue de lacunes (0,15 %). La majorité des défauts ponctuels peut être divisée en deux catégories, le type I et le type II, en fonction de leur signature topographique. À une tension de polarisation de +0,5 V (Fig. 3.8a), les défauts de type I (tels que N_1 à N_3) apparaissent plus brillants et plus larges que les défauts de type II (1 à 6). Ce contraste est inversé à -0,5 V. En effet, dans les figures 3.8(e-f), nous avons des images STM prises à des tensions de +0,5 V et -0,5 V, du HOPG contenant des dopants d'azote combinés à des lacunes. Une ligne de scan (voir fig.3.8g) mesurée à travers les défauts notés N_1 et 6 dans la Fig.3.8a du montre l'inversion du contraste lorsque la tension de polarisation est inversée. À +0,5 V, l'azote (marqué N_1) apparaît plus haut que la lacune (marquée 6). À -0,5 V, ce contraste est inversé. Ceci indique que le contraste des deux types de défauts est dominé par des effets électroniques.

Pour mieux identifier ces défauts, nous avons soigneusement acquis des spectres STS sur l'échantillon. Tout d'abord, la figure 3.8b montre les spectres pris dans une région du HOPG sans défaut qui montre la caractéristique attendue d'excitation de phonon inélastique autour du niveau de Fermi et le CNP à -0,3 V. Sur les défauts de type I, les spectres, montrés dans la figure 3.8c, présentent une large résonance à tensions positive, similaire aux défauts d'azote montrés dans la figure 3.3(c). Par conséquent, nous attribuons les défauts de type I à l'azote substitutionnel. Remarquablement, les défauts de type II présentent un pic de résonance très fin en dessous du niveau de Fermi. Cela explique le contraste topographique observé en fonction de la tension : à +0,5 V, l'azote apparaît plus haut parce que sa résonance est intégrée dans le courant d'effet tunnel, alors que les lacunes n'ont pas d'état inclus dans cette gamme d'énergie. Le contraire se produit à une tension négative, où seules les lacunes présentent un pic dans leur spectre. L'image à résolution atomique insérée dans la Fig.3.8(a) révèle la forme triangulaire attendue pour les dopants azotes, et une symétrie double pour le défaut 6. La topographie du défaut 6 correspond à l'image attendue pour une bilacune. Un histogramme de la distribution des pics de résonance des défauts de type II est présenté dans la Fig. 3.9. Les statistiques montrent que le pic se situe à une tension négative et est centré autour de -170 mV. Cette valeur doit être comparée à la distribution de la position de l'état résonant sur le HOPG non dopé par azote qui est centrée à 110 mV (Fig. 3.9). Cette comparaison montre que l'état de résonance de la lacune sur le N-HOPG est décalé de 280 mV en dessous de la position mesurée sur le HOPG non dopé. Ce décalage est en accord avec le décalage du CNP de l'échantillon qui est d'environ 300 mV. Toutes ces observations indiquent que les défauts de type II correspondent à des défauts de type lacune créés par l'irradiation ionique, avec une résonance qui a été déplacée sous le niveau de Fermi en raison du dopage à l'azote.

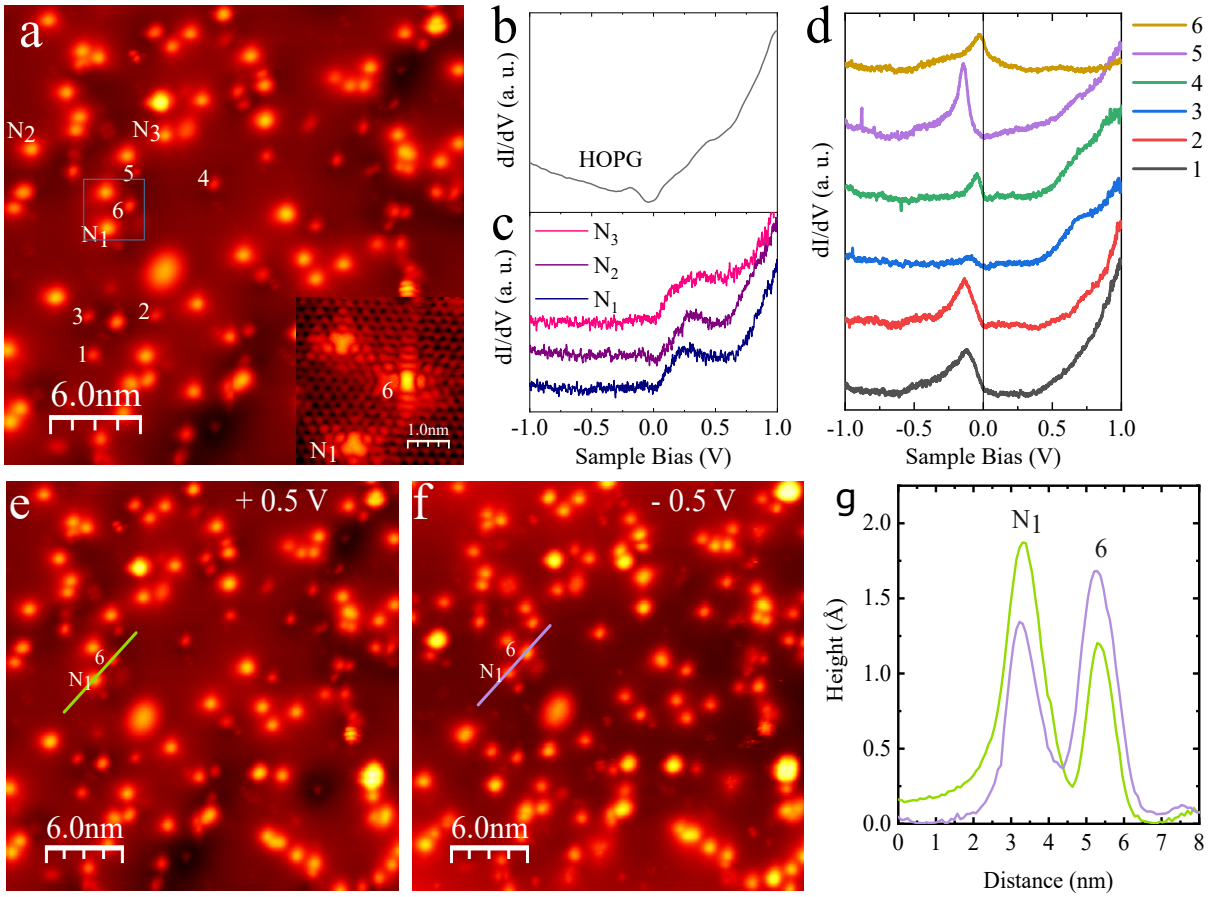


FIGURE 3.8 – a) Image STM du HOPG après dopage à l'azote et irradiation par des ions Ar^+ (V= 0,5 V, I= 100 pA). L'image insérée est une image à résolution atomique de la zone marquée par un carré bleu dans l'image à grande échelle. b) Spectre dI/dV HOPG de référence mesuré sur l'échantillon loin des défauts ponctuels. c) Spectres dI/dV mesurés sur les dopants azotés. d) Spectres dI/dV mesurés sur les lacunes. e-f) Image STM de la même zone que l'image (a) à deux tensions opposées +0,5 V et -0,5 V et le même courant I = 100 pA. g) Tracés des lignes de profil de l'azote N_1 et de la lacune n° 6 dans les image (e-f) pour les deux tensions de mesure +0.5 V (en vert) et -0.5 V (en violet)

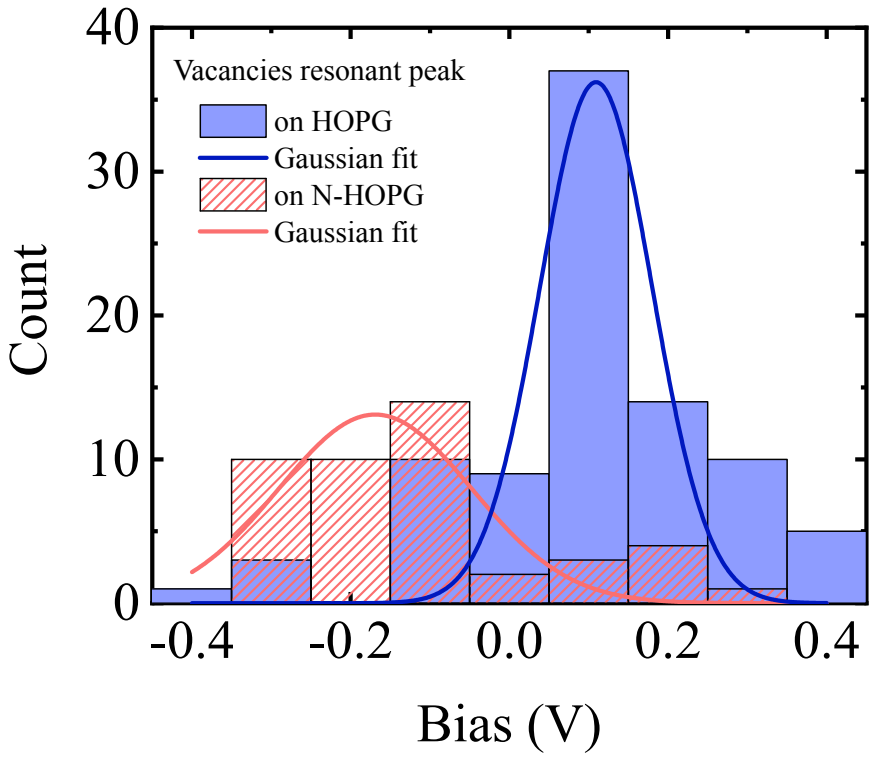


FIGURE 3.9 – Distribution statistique et fit gaussien de la position du pic de résonance des lacunes sur HOPG non dopé et sur HOPG dopé à l'azote

Ces observations nous permettent de proposer une nouvelle voie pour l'ingénierie des défauts dans le graphite ou le graphène en combinant le dopage à l'azote et la lacune. Les lacunes créent des sites de défauts avec une forte résonance dans la densité d'états, tandis que l'azote est utilisé pour ajuster la position énergétique de cette résonance. Cela permet de créer des défauts de type lacune avec des états résonnants occupés ou non occupés, selon les besoins. Cette méthode est très polyvalente. Il s'agit d'une méthode post-synthèse (le dopage par plasma azote et le borbardement ionique), ce qui signifie qu'elle peut être appliquée à n'importe quel échantillon, quel que soit son substrat ou sa voie de synthèse. La concentration des lacunes peut être entièrement contrôlée en ajustant le temps d'irradiation ionique, et la position énergétique de l'état résonant peut être réglée en contrôlant la concentration d'azote. Il est à noter que cette méthode permet également d'introduire une quantité contrôlable de défauts ponctuels avec un état résonant occupé, ce qui est difficile à réaliser par d'autres méthodes.

Conclusion

En résumé, nous avons ajusté les propriétés électroniques du HOPG en combinant des lacunes et de l'azote de substitution qui ont été produits indépendamment. Les expériences STM et les calculs DFT révèlent que les lacunes et les bilacunes uniques induisent un pic de résonance au-dessus du niveau de Fermi dans un HOPG neutre. Cet état tombe en dessous du niveau de Fermi lorsque l'azote est introduit parce qu'il déplace le spectre électronique du HOPG vers une énergie plus basse. Cette technique permet de réaliser sur demande des défauts ponctuels avec un état de résonance localisé occupé ou inoccupé. Nous notons que la méthode présentée ici est très flexible et polyvalente. Dans le cas d'un dopage à l'azote standard, un changement de la concentration des sites vacants (analogues aux lacunes) contenus dans le N pyridinique, qui sont des sites actifs, implique un changement du niveau de dopage (dû à un changement de la quantité d'azote). Dans notre stratégie, un changement dans la concentration des lacunes est totalement indépendant du niveau de dopage. De plus, nous pouvons jouer avec la concentration d'azote pour déplacer la position énergétique de l'état électronique de la lacune vers la valeur souhaitée. Cela pourrait conduire à de nouvelles possibilités d'ingénierie des défauts dans le HOPG ou le graphène afin de réaliser des sites actifs pour des fonctionnalités chimiques, catalytiques ou électroniques.

Chapitre 4

Interactions de molécules C_{60} avec les défauts

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu comment les défauts ponctuels permettent le contrôle et la modulation des propriétés physico-chimiques intrinsèques des matériaux comme le graphène ou le HOPG. En plus de cela, les défauts ponctuels peuvent aussi affecter l'interaction entre ces matériaux et des espèces moléculaires, hétéro-atomes ou autres adsorbats [82, 71, 137, 138]. Par exemple, le dopage azote du graphène, par l'influence sur la distribution de charge ainsi que la densité de spin des atomes de carbone, induit des régions actives sur la surface du graphène pouvant participer directement aux réactions catalytiques comme la réaction d'activation de l'oxygène [82]. Le dopage azote peut également permettre d'améliorer l'adsorption de molécules de gaz sur la surface du graphène à travers la modification des concentrations locales des porteurs de charge. Ceci peut être exploité pour la réalisation de capteurs d'éléments chimiques de molécules ou de gaz, à base de graphène et de ses dérivés [137, 139]. Ces travaux ont suscité un grand intérêt pour mieux comprendre les phénomènes à l'interface molécules-graphène et les interactions molécules-défauts à l'échelle atomique. Les molécules planes comme la porphyrine, phthalocyanine ou les TCNQ et leurs dérivés ont été des systèmes modèles idéaux pour étudier ces différentes interactions [62, 140, 141, 142, 137]. Dans le cas des molécules H_2TPP, lorsqu'elles sont adsorbées sur un site d'azote dans le graphène, elles subissent un décalage vers les basses énergies de leurs orbitales moléculaires HOMO/LUMO indiquant un transfert de charge des sites dopants vers les H_2TPP. Cet effet ne se limite pas au site de l'azote, mais s'étend sur près de 1 nm autour. Du point de vue de la topographie en STM, ce transfert de charge se traduit par un contraste entre les molécules sur un dopant et loin d'un dopant. Les molécules au-dessus des azotes apparaissent brillantes lorsque l'on image à des tensions proches de la LUMO, ou sombres à des tensions proches de la HOMO [140]. Un autre dérivé de la porphyrine, la molécule FeTPP, physisorbée sur le graphène dopé, présente également un transfert de charge partiel localisé sur les sites d'azote, associé à un faible couplage avec le graphène [142]. Ces décalages rigides des spectres moléculaires correspondent à un transfert de charge entre le substrat et les molécules. Cet effet se combine à une renormalisation du spectre électronique lorsqu'une molécule est en contact avec un substrat, qui modifie la valeur du gap HOMO-LUMO. Une étude des molécules TCNQ adsorbées sur le graphène dopé azote a montré qu'un champ électrique induit par la pointe STM combiné avec l'effet du dopant permet

de sélectivement réduire une molécule individuelle au sein d'une monocouche de molécules sur la surface, ainsi qu'un transfert de charge local sur le site des azotes du graphène vers les TCNQ [62]. Dans le cas de phthalocyanine de cobalt (CoPc), un transfert de charge partiel a également été observé sur l'azote, mais également un transfert total d'un électron a pu être obtenu sur certains sites dopant, correspondant à une réduction de la molécule. Le transfert de charge est partiel si la molécule CoPc est adsorbée sur un dopant azote unique, mais un transfert intégral d'un électron peut être obtenu sur une paire d'azote [60]. En dehors de ces travaux sur l'interaction entre molécules et dopants azotes, peu d'études se sont intéressées au rôle d'autres types de défauts, tels que les lacunes.

Par ailleurs, dans le cas de molécules de carbone sp^2, telles que le fullerène C_{60}, les interactions électroniques avec les défauts ponctuels restent encore peu explorées. Une étude sur un complexe covalent de graphène dopé azote et C_{60} a révélé un transfert de charge d'un état excité du C_{60} vers le graphène dopé [143]. Les C_{60} déposés sur du HOPG riche en lacunes subissent ce qui est interprété comme une chimisorption sur le site des lacunes et voient un décalage de leur bande de valence en conséquence des fortes interactions avec les défauts [72]. Néanmoins, les mécanismes de ces interactions ne sont pas encore très clairs car des études combinant imagerie et caractérisation électronique détaillées à l'échelle locale n'ont pas été réalisées.

Ici, nous avons étudié l'interaction entre des molécules de C_{60} et deux types de défauts ponctuels : les dopants azote et les lacunes. Nous avons déposé des molécules de C_{60} sur du HOPG qui a été soit dopé par un plasma d'azote, soit irradié par des ions argon pour créer des lacunes. Nous avons étudié par microscopie STM et spectroscopie STS les fullerènes sur le HOPG ainsi que les effets des défauts sur l'interaction entre les deux.

4.2 C_{60} sur HOPG dopé azote

4.2.1 Substrat HOPG dopé

Afin d'étudier l'effet du dopage azote sur l'interaction du HOPG avec les molécules de C_60, nous avons dans un premier temps caractérisé le HOPG dopé avant de déposer les molécules. Le HOPG a été dopé par exposition à un plasma d'azote à 200 W pendant 2 s avec une pression mesurée dans la chambre UHV de 4.10^{-7} mbar. Une image STM grande échelle mesurée à 77 K est représentée dans la figure 4.1a. Le taux de dopage atomique est de $0,07\%$. Comme attendu, les azotes apparaissent comme des points brillants, ce qui est cohérent avec les études STM précédentes [144, 128]. L'effet des azotes sur les propriétés électroniques de HOPG est caractérisé par les mesures de spectre STS (figure 4.1b). Le spectre dI/dV pris loin des dopants azotes montre le gap phonon habituel ainsi qu'un minimum local à -0,12 V correspondant à un décalage du point de neutralité de charge du HOPG en dessous du niveau de Fermi et indiquant un effet de dopage type n attendu pour l'azote. Ce décalage correspond à ce qui est attendu pour un taux de dopage de $0,07\%$ [1]. Il se décale vers des énergies plus basses quand la concentration du dopage augmente, comme c'est le cas par exemple dans le chapitre précédent où avec un taux de dopage de $0,18\%$, ce minimum est à -0,28 V [144].

4.2.2 Adsorption de C_{60} sur HOPG dopé

Sur ce substrat, nous avons déposé des molécules de C_{60} par sublimation à 400°C sous UHV (4.10^{-7} mbar) pendant 3 min. L'échantillon a ensuite été recuit à température ambiante pendant une heure pour induire la diffusion des molécules de C_{60} et permettre ainsi une bonne auto-organisation de celles-ci et la formation d'îlots compacts de C_{60} sur la surface. La figure 4.1c montre une image topographique 3D grande échelle d'un îlot auto-assemblé de C_{60} pour un taux de couverture sous monocouche. Les azotes sont visibles sur la région du HOPG non occupée par les C_{60}. Les îlots de C_{60} ont tendance à se former aux bords des marches de HOPG. Les molécules s'auto-organisent d'une manière compacte suivant une structure 2D hexagonale. Une ligne de scan sur l'image4.1d indique une période de 1 nm (voir Fig.4.1e). Ceci indique que la température ambiante est suffisante pour accorder une grande mobilité aux molécules, leur permettant de diffuser et de s'auto-assembler. Ce comportement est en accord avec des calculs théoriques [145] ainsi qu'avec des études expérimentales où la formation d'un arrangement moléculaire hexagonal uniforme et bien organisé de C_{60} sur la surface du HOPG n'a pas nécessité de recuit post-dépôt hors température ambiante[66]. Ceci n'est pas le cas pour des C_{60} sur du Si(111)/Ag et sur Au(111) par exemple où un recuit à 200 °C [66] et 277 °C [146] respectivement pendant 30 min était nécessaire pour avoir un tel arrangement des molécules. Notons qu'en plus de l'organisation moléculaire (translationnelle) sur la surface, il y a également un ordre orientationnel des C_{60} qui peut entrer en jeu lors de l'adsorption des molécules sur des substrats. Ainsi, nous avons remarqué que les molécules des C_{60} de la monocouche ont une même orientation à symétrie trois sur la surface du HOPG, voir figure4.1f. Par ailleurs, nous observons des petits îlots bicouche, indiquant un début de croissance de seconde couche qui apparaît avant la formation d'une monocouche complète de C_60. Notons que nous n'observons pas de molécule individuelle, ce qui indique une faible interaction molécule-substrat. Ceci est cohérent avec les études STM précédemment reportées sur l'adsorption de C_{60} sur le graphène ou le graphite [70, 65]. La figure 4.1d donne une vision à petite échelle d'un îlot de C_{60} sur le HOPG dopé. Nous observons que certaines molécules apparaissent plus brillantes que d'autres sur cette image à 0,9 V. Il faut noter qu'un tel contraste n'est jamais observé sur du HOPG pur, et n'apparaît que sur le HOPG dopé. D'autre part, plusieurs travaux précédents ont révélé que des molécules déposées sur du graphène dopé par de l'azote apparaissent brillantes à tension positive lorsqu'elles sont sur des sites de dopants [140, 83]. Par analogie, les molécules de C_{60} qui apparaissent brillantes peuvent être attribuées à des molécules adsorbées sur des sites d'azote, comme nous allons le détailler dans la suite.

Pour mieux comprendre ce phénomène de contraste entre les molécules sur les dopants azote et celles qui ne le sont pas, nous avons réalisé des images à des tensions différentes, qui sont reportées dans les figures 4.2. Ces images sont prises au même courant (50 pA). Sur les images STM à +1 V nous observons un ensemble de molécules qui apparaissent plus brillantes que les autres, et ces mêmes molécules deviennent sombres quand la tension d'imagerie est de -2,5 V. À une tension de 1,5 V, le contraste disparaît et les molécules de C_{60} apparaissent identiques comme dans le cas d'un HOPG non dopé. La tension d'imagerie détermine les états de la surface qui sont sondés par le STM (autrement dit, l'image réalisée est liée à l'intégrale de la densité locale d'état entre le niveau de Fermi et la tension appliquée). Le fait qu'à une tension fixe, les fullerènes sur un même îlot n'ont pas les mêmes caractéristiques topographiques et cette différence disparaît à une autre

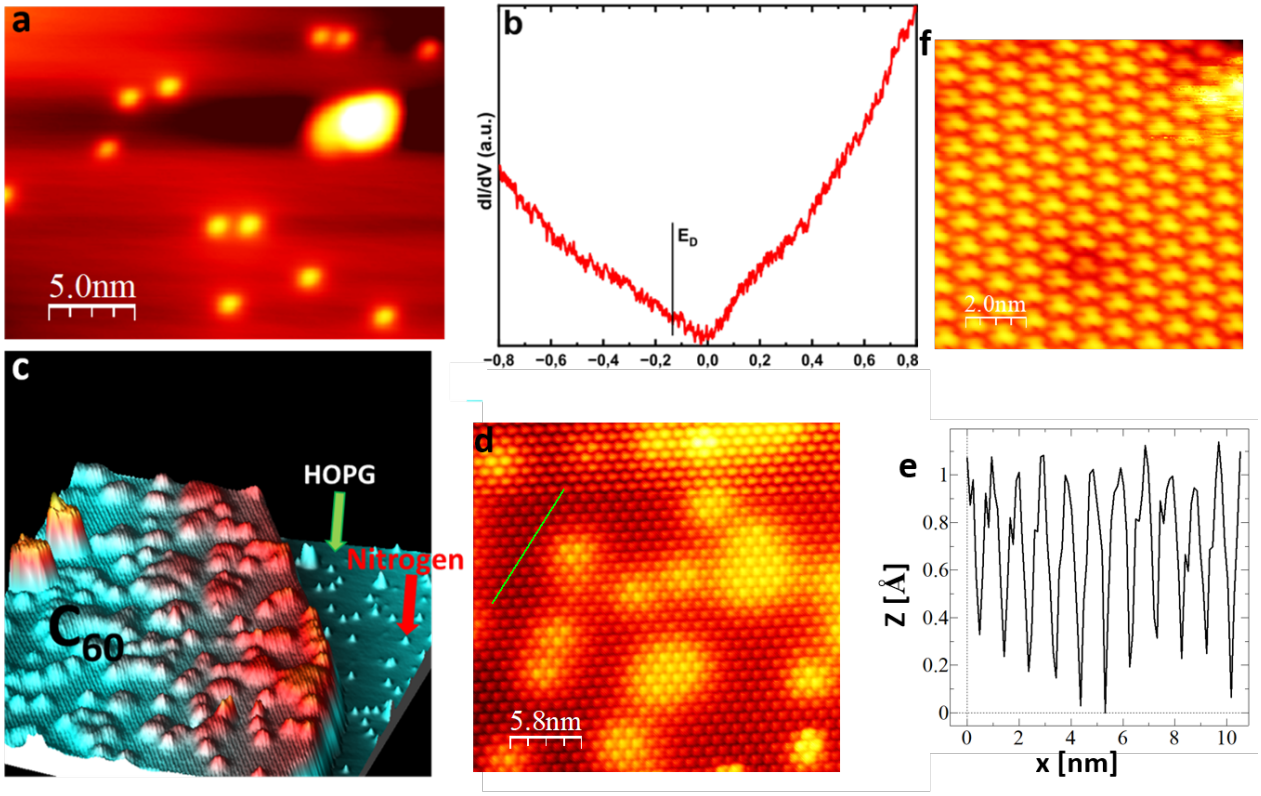


FIGURE 4.1 – a) Image STM (10 pA, 1 V) du HOPG dopé par azote avant déposition des C_{60} . b) spectre du HOPG dopé azote montrant la position de l'énergie du Dirac E_D. c) Image STM 3D (50 pA, 1 V) du HOPG dopé par azote après déposition des C_{60} qui forment des îlots sur la surface. d) Image STM 3D (50 pA, 1 V) d'une monocouche de C_{60} sur du HOPG dopé par azote. e) Profil topographique pris le long de la ligne (verte) indiquée en d. f) Image STM (-2.5 V, 120 pA) des C_{60} sur du HOPG dopé montrant les orientations des molécules

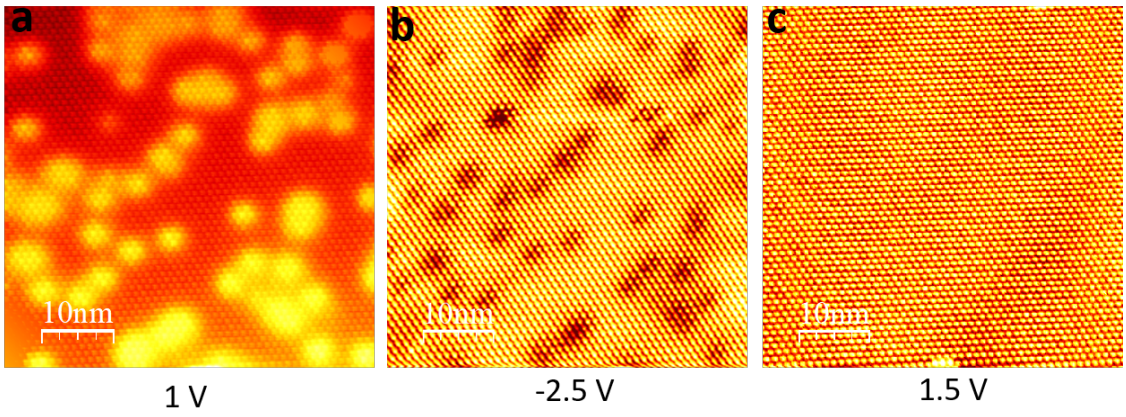


FIGURE 4.2 – Images d'une monocouche de C_{60} sur du HOPG dopé azote illustrant la dépendance de la topographie des molécules à la tension d'imagerie : a) (50 pA, 1 V). b) (50 pA, -2,5 V), c) (50 pA, 1,5 V)

tension montre qu'il ne s'agit pas d'un effet purement topographique. La variation de contraste des molécules de C_{60} sur les sites d'azotes et de carbones avec la tension indique un effet électronique des dopants azotes sur les molécules de C_{60}.

4.2.3 Spectroscopie de C_{60} loin des dopants

Pour caractériser les propriétés électroniques des C_{60} sur les différents sites du HOPG dopé, des mesures dI/dV ont été réalisées 4.3a sur les points marqués dans l'image 4.3b. Pour les molécules C_{60} sur un site carbone du HOPG (spectre rouge), le spectre présente deux pics de résonance situés à -2,47 V et 1,12 V. Ces pics correspondent aux orbitales HOMO et LUMO des molécules de C_{60}, donnant un gap HOMO-LUMO de 3,59 eV des fullerènes sur le HOPG pur. Tout d'abord, notons que les spectres sont pris en positionnant la pointe à différents endroits sur des molécules de C_{60}, et les spectres restent les mêmes, autrement dit il n'y a pas de dépendance du spectre dI/dV en position sur les molécules de C_{60}. L'adsorption moléculaire sur les surfaces peut impliquer une perturbation de la structure électronique moléculaire, par exemple par l'hybridation des états moléculaires avec les états électroniques de la surface, ou bien une renormalisation du spectre, ce qui se traduit principalement par le déplacement et l'élargissement des orbitales moléculaires. Ainsi, un écart HOMO-LUMO pour des molécules en interaction avec une surface offre une mesure de la force des interactions molécule-surface[70]. Pour cela, nous allons comparer le gap HOMO-LUMO des C_{60} sur le HOPG mesuré ici avec d'autres valeurs de gap des C_{60} mesurées dans des environnements différents.

La valeur du gap est plus petite que celle des molécules de C_{60} isolées en phase gazeuse qui est de 4,9 eV. Cette valeur de gap est mesurée par des techniques de photoémission ou de photo-ionisation. Il est identifié comme étant la différence entre les niveaux d'énergie du potentiel d'ionisation, 7,6 eV (qui est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron le moins lié à l'état gazeux) et de l'affinité électronique (l'énergie dégagée lorsqu'un atome neutre capte un

électron et forme un anion), 2,7 eV, d'une molécule C_{60} [147, 70, 68]. Cette différence montre que les molécules de C_{60} sur des surfaces ont des propriétés différentes de celles de leur phase gazeuse. Ceci peut être vu comme une conséquence d'une renormalisation des spectres de molécules due au couplage électronique, au transfert de charge ou à l'effet d'écrantage qui ont lieu quand une molécule est mise en contact avec un substrat conducteur [62, 142]. Cependant, le gap HOMO-LUMO mesuré dans notre cas est proche de celui mesuré pour une molécule de C_{60} solide $\approx$ 3,7 eV [68, 70], ou celui mesuré pour des C_{60} sur une bicouche de NaCl sur Au(111) 3,7 eV, ou celui mesuré pour des C_{60} sur une monocouche du réseau supra-moléculaire Mélamine-Acide Cyanurique (M-AC) sur Au(111) 3,8 eV [74].

La valeur du gap est également proche de celle du HOMO-LUMO mesurée sur des C_{60} en seconde couche d'îlots de C_{60} sur Au(111) reportée à 3,45 eV par [148] et 4,2 eV par [146]. La valeur du gap HOMO-LUMO des C_{60} a été mesurée sur une monocouche de graphène/SiC[70], et elle est de 3,5 eV comparable à notre mesure sur le HOPG pur. Ceci montre également que les matériaux carbonés C_{60}, graphène et HOPG ont une capacité de découplage électronique par rapport à d'autres substrats.

Le gap HOMO-LUMO des C_{60} sur le HOPG mesuré est plus grand que celui mesuré sur des substrats métalliques. Le gap a été mesuré à 2,5 eV sur Au(111) [149, 75] ; 2,3 eV sur Cu(100)[149] ; 2,2 eV sur Ag(111) et 2 eV sur Ag(100)[70]. L'interaction entre la sous-monocouche de C_{60} et le HOPG est significativement plus faible que celle de la monocouche de C60 sur divers substrats métalliques, ce qui implique une quantité beaucoup plus faible transfert de charge du HOPG vers le C_{60}, ainsi que l'écrantage induit par le substrat ; similairement au graphène [70]. Ceci est cohérent avec nos observations précédentes sur les images STM concernant le comportement d'auto-assemblage des molécules de C_{60} en grands îlots compact et l'espacement intermoléculaire sur la surface du HOPG qui indiquent des interactions de nature Van der Waals entre les C_{60} et le HOPG. Ceci est également en accord avec d'autres études [73].

4.2.4 Spectroscopie de C_{60} sur les dopants azote

Pour les molécules sur les sites d'azote (spectres cyan, bleu, noir, vert), nous observons sur les spectres un décalage, vers les basses énergies, des niveaux des deux orbitales HOMO-LUMO. Ce décalage, en valeur absolue, varie de 50 mV (pour le moins fort) à 200 mV (le plus fort) selon la position où le spectre est pris par rapport au site d'azote. Ce décalage observé des positions de pics est confirmé par les séries de mesures sur des molécules dans différents îlots de C_{60}. Ces différences de positions d'énergie (4.3b) des pics de HOMO et LUMO des molécules de C_{60} sur des sites d'azote et sur des sites de carbone du HOPG indiquent un effet électronique et peuvent être corrélées avec les variations de contrastes sur les images STM observées dans la figure 4.2. Les caractéristiques topographiques des C_{60} sur des sites d'azote peuvent s'expliquer par les spectres dI/dV. À +1 V, seuls les états LUMO des molécules de C_{60} sur des sites d'azote sont intégrés dans le courant tunnel car ils sont décalés (par rapport aux LUMO des C_{60} sur des sites de carbone) vers les basses énergies et se rapprochent ainsi de 1 V. Ceci conduit à une augmentation de la conductance. Et par conséquent, comme nous imageons en mode courant constant, la pointe se retire au-dessus de ces molécules conduisant ainsi à une augmentation de leur hauteur apparente sur l'image STM. À -2,5 V, ce sont uniquement les états HOMO des molécules sur des sites de carbones qui sont totalement intégrés dans le courant tunnel. Ainsi, pour imager les molécules sur les azotes, la pointe s'approche davantage, à cause de la diminution de la conductance, créant des

déplétions sur l'image. Pour des tensions plus élevées, par exemple 1,5 V, les états LUMO des deux types de molécules sont intégrés. Ceci donne une image où les molécules apparaissent toutes identiques. Pareillement, pour des images mesurées à des tensions de 0,5 V ou 0,6 V qui sont à l'intérieur du gap HOMO et LUMO pour les deux groupes de molécules, aucun état n'est intégré et on obtient des images où les molécules sont identiques aussi. Le décalage rigide des positions de HOMO et LUMO vers les basses énergies est interprété comme le résultat d'un transfert de charge entre le HOPG et les molécules de C_{60} sur les sites d'azote. Ceci a été observé pour d'autres molécules sur du graphène dopé à azote où les sites d'azote augmentent localement la densité de charge induisant un transfert de charge vers la molécule. [142, 62]. Notons qu'en plus du décalage rigide des pics d'orbitales, nous remarquons aussi un élargissement des pics (visible notamment pour le HOMO) comparés aux pics de HOMO et LUMO sur des sites de carbone. Pour mieux évaluer cet effet de transfert de charge d'un azote sur les molécules dessus, nous avons mesuré le dI/dV des C_{60} à proximité d'un site d'azote (voir positions colorées sur figure 4.3c). Nous observons que plus l'on s'approche du site d'azote 4.3d, plus les positions HOMO-LUMO se décalent vers les basses énergies. Le décalage de la HOMO est plus délicat à observer que celui de la LUMO, car la HOMO apparaît comme un épaulement dans le spectre et la détermination de sa position en énergie est moins précise (comme dans le cas des spectres pris aux positions colorées en rouge et bleu). Ceci suggère une dépendance des décalages des orbitales des positions relatives des molécules et des azotes.

Afin de confirmer l'interprétation du décalage spectral mesuré expérimentalement, des calculs de théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory, DFT) ont été réalisés par Serena Khalil sous la direction de Mahamadou Seydou au laboratoire ITODYS. Les calculs ont été faits pour une molécule de C_{60} sur du graphène avec un azote en substitution (figure4.4). Les isosurfaces représentées sur les figures figure4.4(c,d) montrent un gain d'électron sur le C_{60} et une perte d'électron sur le graphène. Ce transfert de charge est plus important que sur le graphène pur comme le montre la comparaison avec les isosurfaces sur graphène sans azote (figure 4.4f. Ces calculs sont cohérents avec les mesures expérimentales. On conclut que le C_{60} interagit plus avec le HOPG dopé (via un transfert de charge) qu'avec le HOPG pur.

4.3 C_{60} sur HOPG avec lacunes

4.3.1 Lacunes sur HOPG

Dans cette partie, nous avons étudié les molécules de C_{60} adsorbées sur du HOPG contenant des lacunes. Tout d'abord, nous avons généré des lacunes artificielles en bombardant un échantillon HOPG avec des ions argon à une énergie de 300 eV pendant 2 min. La figure 4.5a montre une image STM d'un échantillon de HOPG contenant des lacunes. Les lacunes apparaissent comme des points brillants entourés par des zones sombres similaires à ce qu'on a observé précédemment. Différents types de lacunes sont observés, correspondant à différentes configurations comme discutées dans le chapitre précédent. Des sites très brillants sont observés qui correspondent à des conglomérats de défauts ou défauts complexes. Afin de caractériser ces défauts, leurs propriétés électroniques ont été mesurées par spectroscopie dI/dV. Nous avons mesuré des spectres sur le HOPG et sur les lacunes, voir figure4.5b et 4.5c. Le HOPG montre le spectre attendu pour un échantillon de HOPG sans défaut. Sur les lacunes, nous observons une apparition de pics de résonance au niveau et en

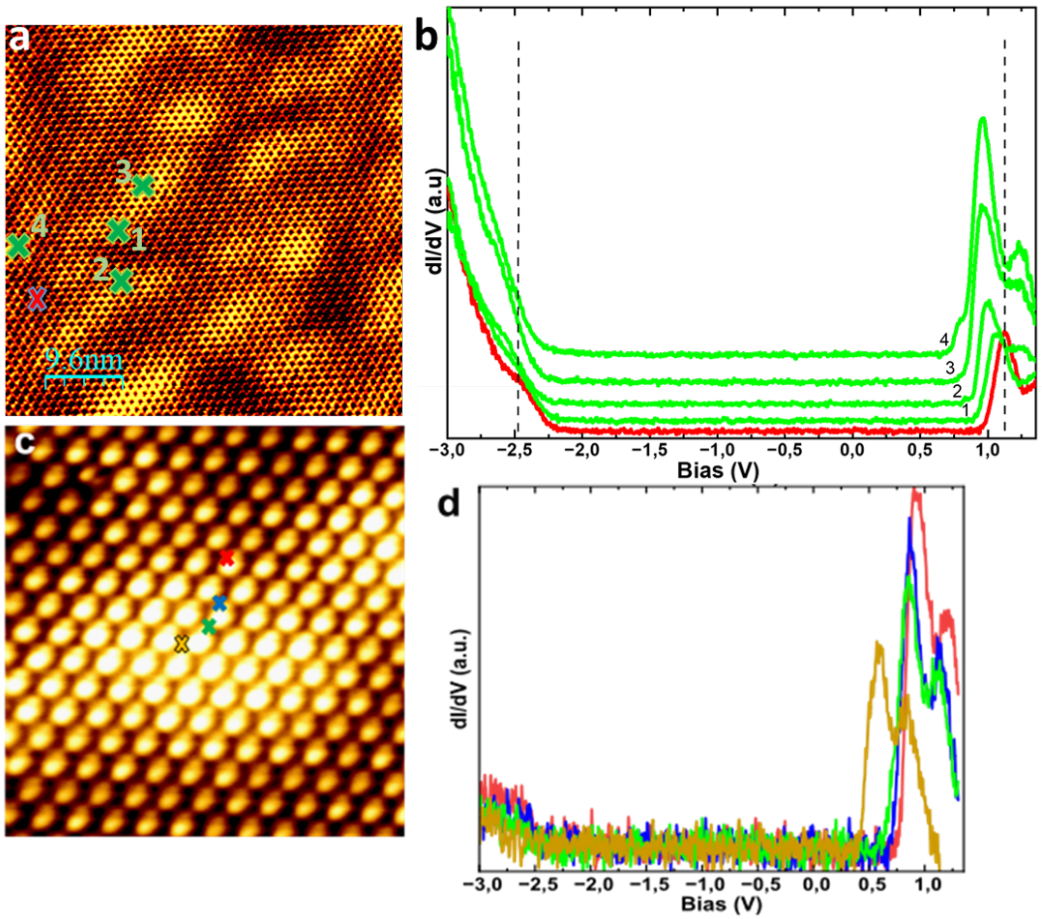


FIGURE 4.3 – a-b) Images STM (1,2) V, 50 pA) des C_{60} sur HOPG dopé azote montrant les positions où des spectres dI/dV sont mesurés. Chaque spectre correspond au code couleur de la position marquée sur l'image. c) STM résolution atomique 11×11 nm^2 (1 V, 50 pA) des C_{60} sur un site d'azote d) Spectres dI/dV pris sur des positions à proximité de l'azote indiquées par croix avec la couleur correspondante dans l'image c).

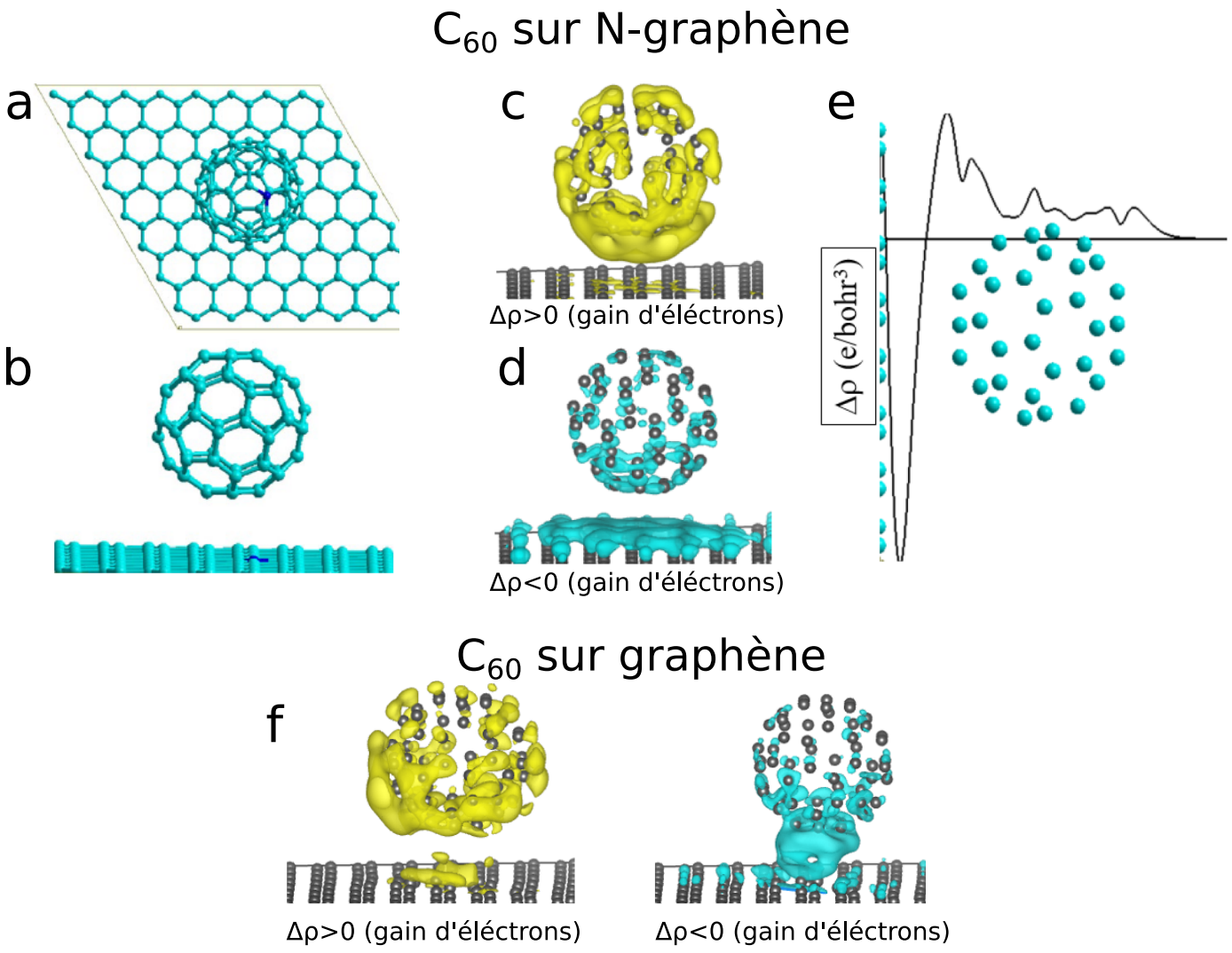


FIGURE 4.4 – a-b) Structure optimisée (vue de dessus et de côté) de C_{60} sur graphene incluant un azote en substitution. c-d) Isosurfaces de transfert de charge $\Delta\rho$ positif et négatif. e) Evolution de $\Delta\rho$ le long de l'axe perpendiculaire à la surface du graphène.f) Isosurfaces de transfert de charge $\Delta\rho$ entre C_{60} et graphène pur.

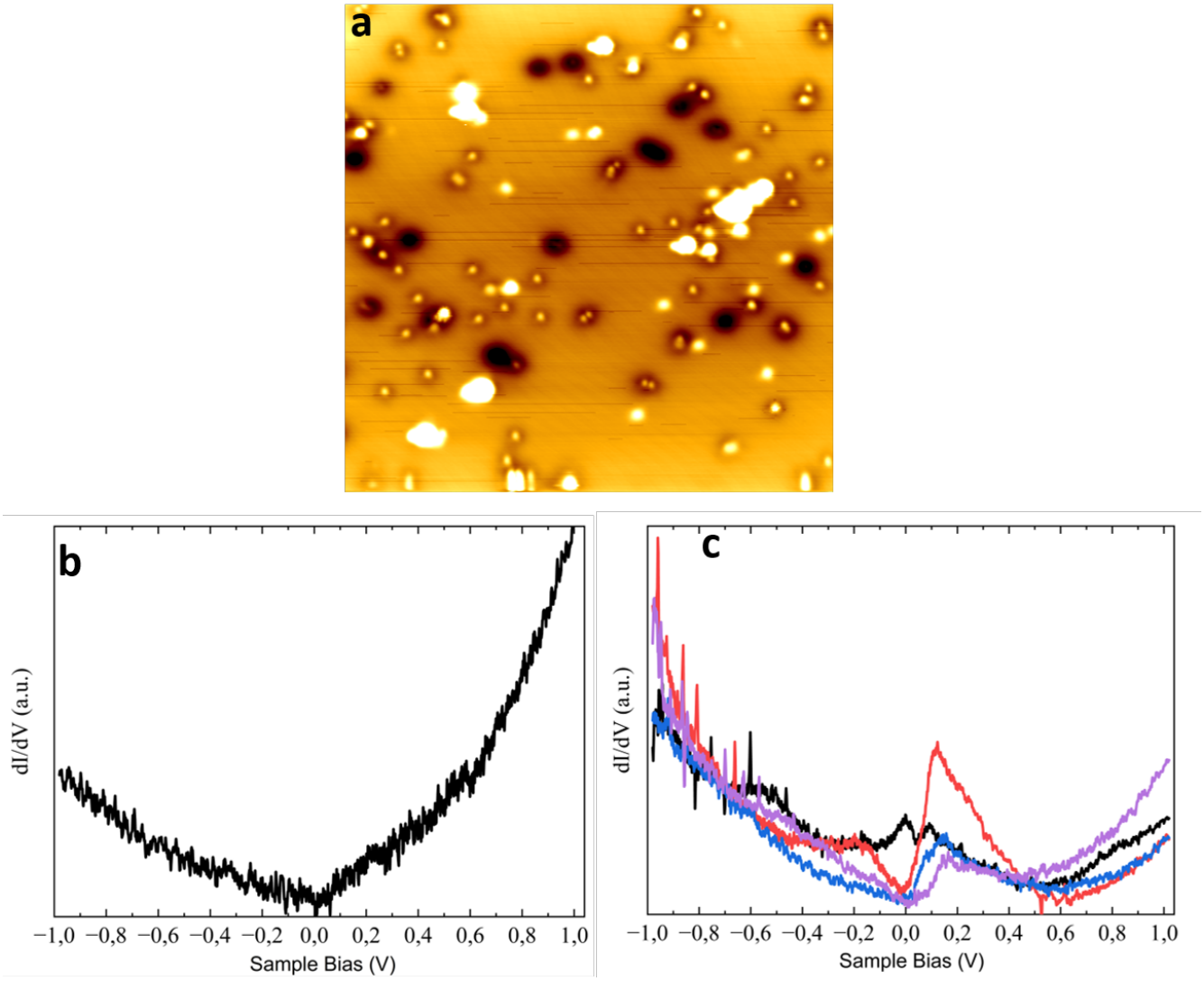


FIGURE 4.5 – a) Image STM (1V, 10 pA) du HOPG avec de lacunes crées par irradiation plasma $Ar+$ avant dépôt des C_{60} b-c) spectres dI/dV pris sur la surface du HOPG loin et sur les lacunes

dessus du niveau de Fermi, ce qui est cohérent avec ce qui a été rapporté dans le chapitre précédent [144].

4.3.2 C_{60} sur lacunes sur HOPG

Sur l'échantillon de HOPG précédent, nous avons déposé des molécules de C_{60} par sublimation à 400°C sous UHV ($\sim 4.10^{-7}$ mbar) pendant 3 min. L'échantillon a ensuite été recuit à température ambiante pendant une heure. La figure 4.6a, montre une image à +1 V des îlots de molécules C_{60} en monocouche couvrant la surface de HOPG qui contient des lacunes. Nous observons également des îlots bicouches de fullerènes au-dessus qui révèlent un début de croissance de deuxième couche. Il a été rapporté que les lacunes agissent comme des sites de nucléation lors de la croissance de sous-monocouche de C_{60} [73]. Les fullerènes ont une barrière de diffusion d'environ 13 meV sur

le HOPG (déterminée par les interactions de Van Der Waals). Ceci accorde une grande mobilité aux molécules sur la surface à température ambiante (où l'énergie de fluctuation thermique est de 25 meV). Cependant, sur le HOPG avec lacunes, des liaisons pendantes sont présentes sur les sites lacunaires. Ainsi les lacunes modifient la mobilité des molécules et influencent la diffusion des molécules autour de chaque lacune et d'îlots de C_{60}.[150].

Cependant, dans notre cas, l'organisation moléculaire en 2D sur HOPG avec lacunes est similaire au cas du HOPG pur. Dans nos images, les lacunes sont observées dans la partie de la surface du HOPG non couverte par les îlots de C_{60}. Au niveau des îlots, les molécules de C_{60} situées sur les sites des lacunes apparaissent en creux sur l'image prise à tension positive.

La figure 4.5b montre une image STM prise à +1 V d'une couche de molécules de C_{60} sur le HOPG avec lacunes. Les molécules qui sont sur les sites de lacunes ou à proximité de ceux ont des contrastes sombres ou très sombres pour la plupart, ce qui est l'inverse de ce qu'on observait dans le cas des azotes à la même tension d'imagerie. Nous observons également des molécules très brillantes sur l'image, que nous interprétons comme des molécules sur les conglomérats de résidus observés après irradiation, qu'on voyait sur les images avant le dépôt des C_{60} ou sur des lacunes de type minoritaire qui se forment en parallèle sur le HOPG. La différence de taille et de forme géométrique de l'apparence des molécules de C_{60} sur les lacunes est due au fait que nous avons généralement différents types de lacunes. La diversité des structures de lacunes se reflète notamment dans les spectres dI/dV précédemment présentés, qui révèlent des signatures électroniques distinctes selon le type de défaut (voir figure 4.5c). Afin d'obtenir une indication sur les types de structures de lacunes présentes sous les molécules, nous présentons des images de molécules sur les lacunes avec un contraste inversé dans la figure 4.5 c-d. L'inversion de contraste permet de mieux révéler la symétrie sous-jacente des molécules influencées par la présence de défauts, et d'établir une correspondance avec les images des lacunes obtenues sur le HOPG nu, dans lesquelles ces dernières apparaissent brillantes. Les molécules influencées par les lacunes apparaissent ainsi brillantes. Nous observons que des groupes de molécules présentant une symétrie un, trois ou six peuvent être identifiés, la symétrie trois étant plus abondante. Ces symétries correspondent aux symétries de lacunes identifiées dans le chapitre précédent, ce qui pourrait indiquer que la symétrie des sites de lacunes se reflète dans la symétrie du contraste observé sur les molécules présentes au-dessus de ces lacunes.

Pour comprendre l'interaction électronique entre les molécules de C_{60} avec les lacunes sur le HOPG, nous avons étudié la dépendance des images topographiques aux tensions d'imagerie. La figure 4.7 montre des images STM des molécules de C_{60} aux tensions +1 V, -2,7 V, 1,7 V. À une tension de +1 V, les molécules de C_{60} sur les sites de lacunes apparaissent majoritairement en déplétion (comparées aux molécules sur des sites de carbone), voir figure4.7a. À -2,7 V, elles apparaissent en protrusion. À 1,7 V , le contraste disparaît et les molécules sur les lacunes ne se distinguent plus des autres. Ces images des molécules de C_{60} sur des lacunes sur du HOPG présentent des similarités avec ce que l'on a observé dans le cas de graphène dopé par l'azote avec les molécules fullerène (décrit précédemment) ou d'autres molécules [60, 140]. Ceci indique donc des phénomènes électroniques entre les lacunes et les molécules de C_{60} qui sont similaires dans les deux cas, notamment le transfert de charge. Notons qu'il existe des molécules sur des lacunes minoritaires qui ne suivent pas les observations décrites précédemment, par exemple, il y a des molécules qui ne changent pas d'apparence quand on change la tension de mesure.

Pour étudier les propriétés électroniques des molécules de C_{60} sur le HOPG avec lacunes, des spectres dI/dV ont été mesurés sur les fullerènes, qui sont présentés dans la figure 4.8. Les spectres

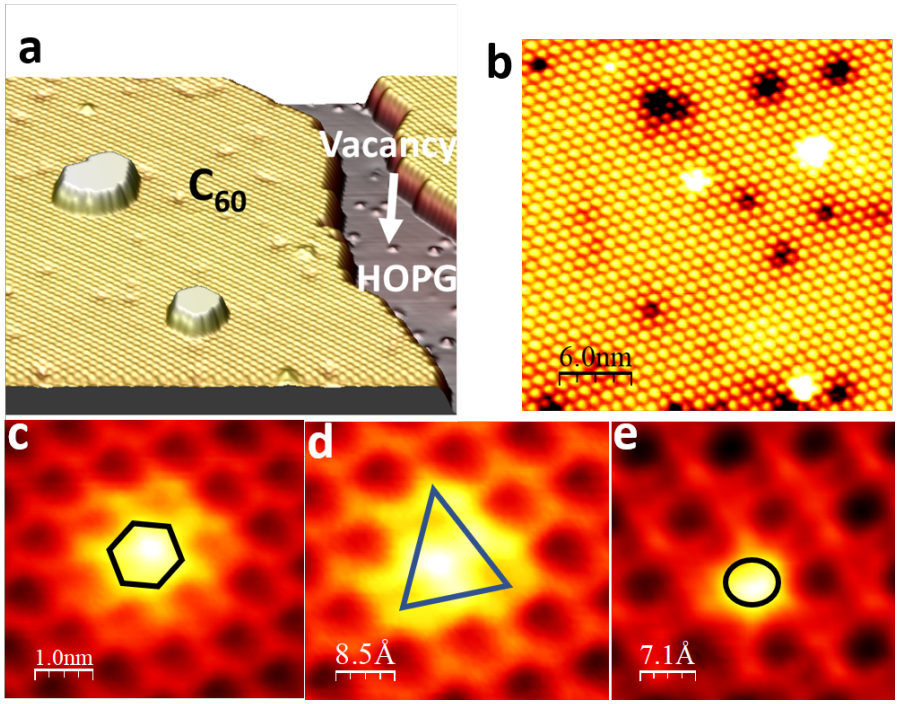


FIGURE 4.6 – a) Images STM en 3D du HOPG avec lacunes après le dépôt des molécules de C_{60} (1V, 50 pA). b) Image d'une monocouche de C_{60} sur le HOPG avec lacunes (1 V, 50 pA). c-e) Images STM résolution atomique à contraste inversée des C_{60} sur certains sites de lacunes (1 V, 50 pA)

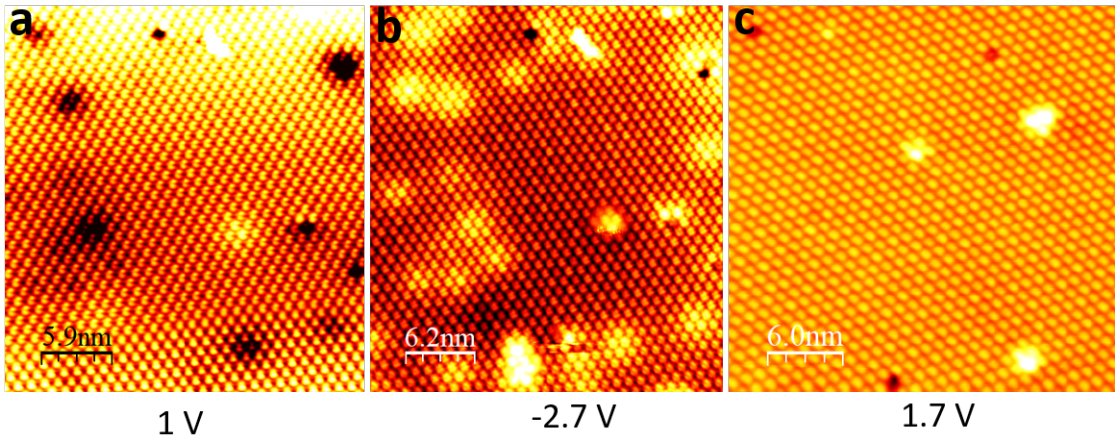


FIGURE 4.7 – Images d'une monocouche de C_{60} sur du HOPG avec lacunes illustrant la dépendance de la topographie des molécules sur des sites de lacunes à la tension d'imagerie : a) (50 pA, 1 V). b) (50 pA, -2,7 V), c) (50 pA, 1,7 V)

de la figure4.8b sont pris aux positions marquées en croix sur l'image 4.8a. Le spectre mesuré sur des molécules de C_{60} sur des sites carbones du HOPG (spectre noir) montre des pics de résonance HOMO et LUMO, respectivement à -2,48 V et 1,15 V, correspondant à un gap de 3,63 eV. Cette valeur du gap est très proche de celle mesurée en haut dans le cas du HOPG dopé azote qui était de 3,59 eV. Ces valeurs de gap sont très proches, et compte tenu de la précision des mesures, il est difficile de conclure sur un effet du dopage sur le gap des molécules loin des défauts.

Sur les molécules de C_{60} sur des sites de lacune du HOPG, les spectres (rouge,cyan,vert et bleu) montrent une forme identique à celle des C_{60} sur des sites de carbone mais avec un décalage rigide des pics de résonance HOMO et LUMO vers les hautes énergies. La figure 4.8c montre un zoom sur le spectre autour de la LUMO. Ce décalage va de 60 meV à 200 meV selon les molécules sur lesquelles la mesure est faite, et ce décalage vers les tensions positives est observé sur l'ensemble des spectres dI/dV des molécules de C_{60} sur les lacunes. Ce genre de décalage spectral ,de fullerènes sur des défauts sur le HOPG, est comparable aux résultats obtenus par spectroscopie de photoélectrons UV par Bûttner et al. [72], qui ont observé un décalage rigide de 0.2 eV du spectre de fullerènes déposés sur du HOPG irradié par ion Ar^+ par rapport à ceux déposés sur du HOPG pur. Ceci est un signe d'interaction électronique entre les fullerènes et les défauts. Malgré cet effet électronique sur les molécules, les défauts n'ont pas d'influence sur les effets de renormalisation électronique, comme attesté par le gap inchangé (non réduit) comparé par exemple au cas des métaux. Ces spectres dI/dV permettent aussi d'interpréter les contrastes topographiques observés sur les molécules sur les lacunes à différentes tensions (1 V, -2.5 V, 1.7 V) d'imagerie dans la figure 4.7. À +1 V, la tension étant à la frontière du LUMO (1,15 V) des molécules sur des sites carbones, seuls des états LUMO de ces dernières sont intégrés dans le courant tunnel. La LUMO des molécules sur lacunes n'est pas intégrée à cette tension. Ainsi, pour garder le courant constant, la pointe s'approche davantage de la surface lorsqu'elle est au-dessus des molécules sur lacunes, créant une zone de déplétion ; les molécules sur lacunes apparaissent sombres. À -2,7 V, seuls les états HOMO des molécules sur des sites de lacunes sont totalement intégrés. La pointe s'éloigne de la surface lors de l'imagerie de ces molécules pour garder le courant constant, ce qui conduit à une augmentation de la hauteur apparente ; les molécules sur lacunes apparaissent brillantes. Enfin, pour la tension 1,7 V, les états des deux molécules sont à la fois intégrés ; par conséquent, on obtient une image où les molécules apparaissent identiques.

Pour mieux comprendre l'étendue de l'effet électronique de la présence d'une lacune sur les molécules, nous avons mesuré des spectres dI/dV sur des C_{60} autour d'une lacune comme dans la figure 4.9 qui montre les LUMO de ces spectres. Notons que cette lacune a une symétrie triple, donc il s'agit probablement d'une lacune unique (on mono-lacune). Sur le spectre nous observons un décalage de la LUMO vers les hautes énergies davantage plus fort plus on s'approche du centre de la lacune (le centre de la lacune est plus visible sur les images dans ce cas à cause du type de lacune). Ceci indique une dépendance du décalage, un effet de proximité, des spectres aux positions vis-à-vis du centre des lacunes. La LUMO du spectre noir pris sur une molécule à la périphérie de la lacune est à 1,17 V donc un décalage de 20 mV qui est un peu plus petit que le décalage minimal qu'on observe sur la plupart des spectres qui est de 60 mV. La LUMO de cette molécule est donc très peu décalée, le spectre a été pris à 1,6 nm environ du centre de la lacune (distance entre les croix rouges et noires sur la figure 4.9a). Ces observations suggèrent une limite de l'effet électronique de la lacune sur les molécules à cette distance. Le décalage rigide vers les hautes énergies des spectres observés ici est analogue à ce qui a été observé dans le cas des fullerènes sur des sites d'azote dans le HOPG dopé azote mais en sens opposé. Dans le cas des azotes, le décalage vers les tensions

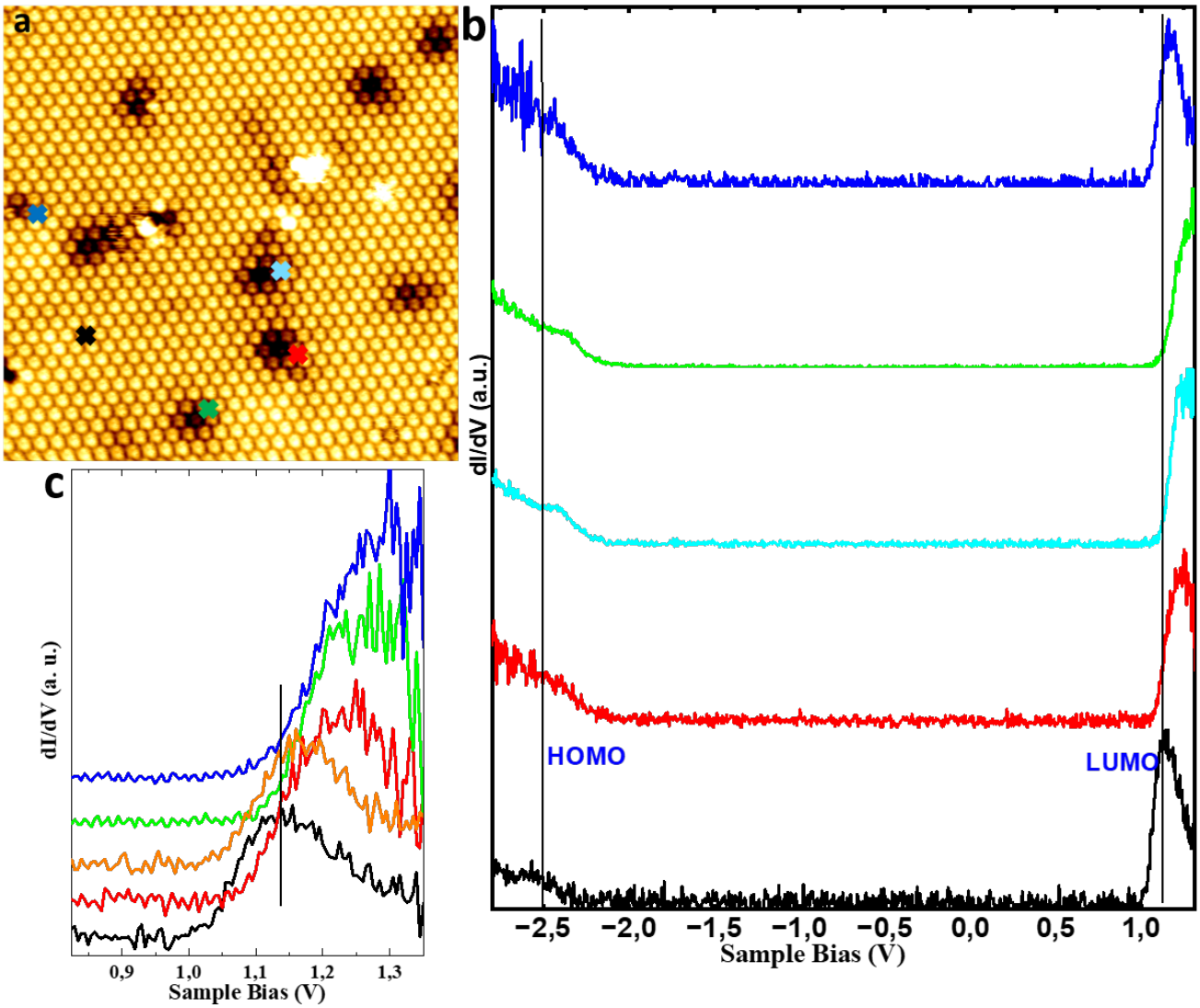


FIGURE 4.8 – a) Images STM (1 V, 50 pA). b) Spectres dI/dV des C_{60} mesurés sur le HOPG avec lacunes aux positions dans l'image a) marquées par les croix en code couleur correspondant à ceux des spectres. c) Zoom des pics de LUMO des spectres dI/dV dans b).

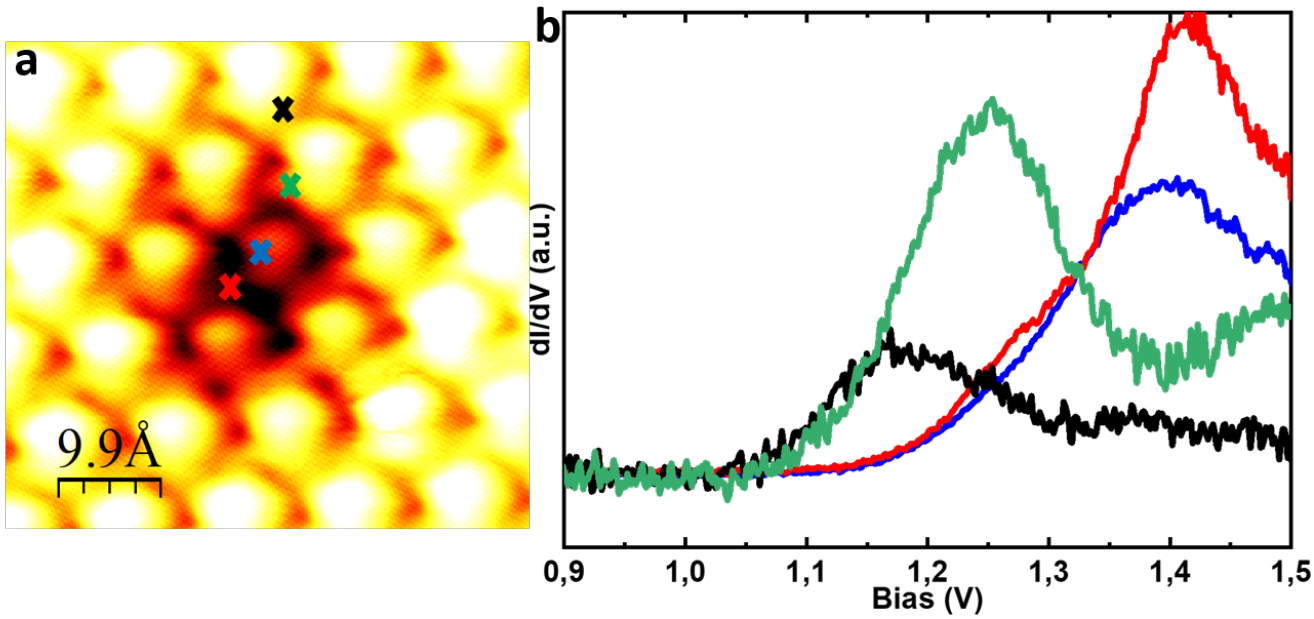


FIGURE 4.9 – a) Image STM (1V, 15 pA) de C_{60} autour d'une lacune sur le HOPG b) spectres dI/dV pris à différentes positions marquée par les croix colorés à proximité de la lacune

négatives est interprété comme le résultat d'un transfert d'électron des azotes vers les C_{60}, ce qui est cohérent avec des travaux précédents sur d'autres molécules déposées sur graphène dopé [142, 140] et le caractère électro-accepteur des fullerènes. De plus, les calculs préliminaires que nous avons réalisés confirment cette interprétation. Dans le cas des molécules de fullerènes sur les lacunes, le décalage spectral se fait dans l'autre sens, vers les tensions positives, ce qui pourrait traduire un transfert d'électron des molécules vers les lacunes. Des calculs théoriques sont nécessaires pour confirmer cette interprétation. Dans une étude précédente [72], les interactions entre les C_{60} et les lacunes sur du HOPG irradié Ar^+ ont été interprétées comme une chimisorption des C_{60} sur les sites des lacunes (contrairement au cas du HOPG pur où on a une physisorption des C_{60} sur la surface dominée par les interactions de van der Waals). Cependant, une chimisorption peut causer une réduction du gap HOMO-LUMO, ou une modification du spectre moléculaire, chose que nous n'avons pas observée dans notre cas.

Dans la figure 4.10a, nous avons des molécules de C_{60} déposées sur du HOPG à la fois dopé par l'azote et contenant des lacunes.Nous remarquons qu'à la même tension d'imagerie, les molécules sont brillantes dans certains sites et sombres dans d'autres sites. Ceci indique la présence des deux types de défauts.

Pour identifier les différents défauts (par rapport aux sites où se trouvent les molécules), on se base sur les études précédentes des C_{60} sur azote et lacune en tenant compte de la tension de mesure ainsi que les informations fournies par les spectres dI/dV. L'image est prise à tension positive (1 V). On déduit que les C_{60} au-dessus des sites d'azote apparaissent brillantes et celles sur des sites de lacune apparaissent comme sombres. La figure 4.10b correspond à la spectroscopie dI/dV des molécules sur des azotes et des lacunes et sur du HOPG. On se limite à l'orbitale LUMO pour une meilleure illustration. L'orbitale LUMO des C_{60} subit un décalage vers la gauche sur

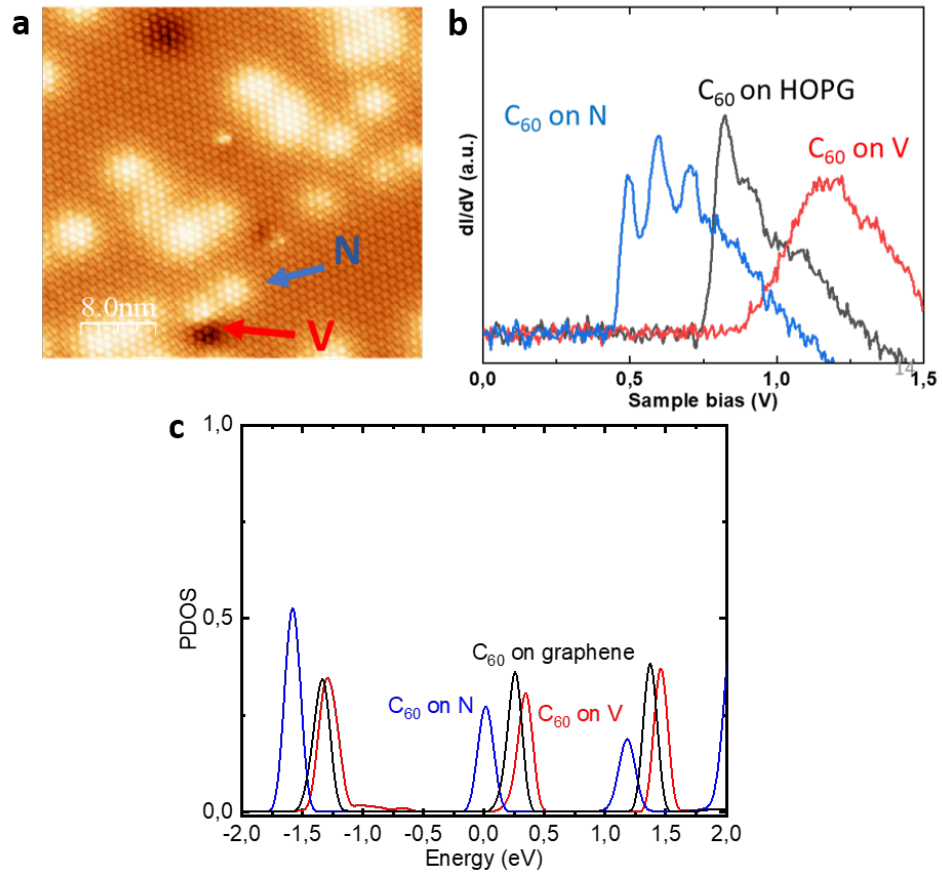


FIGURE 4.10 – a) Image STM (1 V, 15 pA) de C_{60} sur du HOPG dopé azote et avec des lacunes. Les C_{60} sont brillantes sur les sites d'azote (N) et sombres sur les sites de lacunes (V). b) Spectres dI/dV des C_{60} sur trois différents sites : HOPG loin des défauts (noir), azote (bleu) et lacune (rouge). c) PDOS des C_{60} calculé par DFT sur le graphène dopé azote contenant des lacunes

les azotes ($E_{LUMO} = 0{,}5$ V), et vers la droite sur les lacunes ($E_{LUMO} = 1{,}14$ V) par rapport à la LUMO des C_{60} sur le HOPG ($E_{LUMO} = 0{,}82$ V). Ce décalage est similaire pour la HOMO. Cet effet de décalage est confirmé par les calculs DFT réalisés par l'équipe de Mahamadou Seydou au laboratoire ITODYS des PDOS des C_{60} sur du graphène avec azote et lacune (voir figure 4.10c). Ceci montre les effets électroniques (potentiellement des transferts de charge de direction opposée) des deux types de défauts sur les molécules de C_{60} qu'on avait observées pour des C_{60} séparément sur azote et lacune. Nous observons également que les pics des orbitales sont plus larges sur les défauts que sur le HOPG, ce qui indique une forte interaction fullerène-défaut comparé au cas des fullerènes sur la surface du HOPG seul. Ceci montre le potentiel des défauts en termes de fonctionnalisation.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de deux types de défauts ponctuels dans le HOPG sur l'interaction avec des molécules de fullerène C_{60}. Les mesures STM/STS montrent un déca-

lage rigide des niveaux moléculaires HOMO et LUMO des C_{60} sur azote par rapport aux C_{60} loin des azotes. Sur les sites dopés à l'azote, les orbitales sont décalées vers les tensions négatives, indiquant un transfert de charge du substrat vers les molécules. À l'inverse, un décalage vers les tensions positives est observé pour les molécules sur les lacunes, suggérant un transfert de charge en direction opposée. Ces effets se traduisent par des contrastes topographiques dans les images STM dépendants de la tension. Sur azote, autour de la LUMO, les C_{60} sur défaut apparaissent brillants, alors que sur les lacunes ils apparaissent sombres. Ces contrastes s'inversent dans les images prises autour de la HOMO. Ces résultats démontrent le rôle des défauts ponctuels sur les propriétés de matériaux carbonés comme HOPG ou graphène, et plus particulièrement sur l'interaction de ces matériaux avec des molécules. Ces effets pourraient être exploités pour donner une fonctionnalité chimique à ces matériaux, notamment pour la catalyse.

Chapitre 5

C_{60} sur reseau moléculaire sur HOPG

5.1 Introduction

Le C_{60} fait partie de la famille des fullerènes, des matériaux uniquement à base de carbones qui ont attiré beaucoup d'attention grâce à leurs structures et propriétés physiques uniques. Leur forme géométrique en cage fermée fait d'eux de bons candidats pour l'élaboration de nanostructures ou comme échafaudages pour la fixation de molécules fonctionnalisées à base de carbones[151, 73, 152]. Le C_{60} constitue un système modèle pour l'étude des interactions molécule-surface et des transitions de phase à cause de sa haute symétrie et de la forte liaison covalente π au sein des molécules comparée à la faible interaction de van-der-Waals entre molécules voisines[63]. Le C_{60} est une molécule à propriétés électroniques modulables et peut ainsi avoir un caractère semiconducteur ou supraconducteur [153, 154], ce qui fait que la molécule peut être utilisée dans des applications diverses comme dans la fabrication de cellules solaires ou de capteurs ou de dispositifs électroniques avancés comme les transistors organiques en couche mince[155, 156]. La croissance et l'étude de monocouches de C_{60} sur des surfaces solides sont essentielles pour comprendre et contrôler les propriétés d'interface de ces différents dispositifs[151]. Pour cela, de nombreuses études ont été menées sur les structures et configurations électroniques des monocouches de C_{60} adsorbées sur une large gamme de substrats métalliques ou semi-conducteurs Au, Ag, Cu, Cd, Si [148, 157, 146, 75, 149, 158, 151, 65], de TMD(WSe_2)[64], de graphène [70, 159], de NaCl[160], de HOPG[73, 63], de couche de réseau organique supramoléculaire [74] ou du C_{60} solide[65]. Il a été remarqué que presque toutes les monocouches de C_{60} adoptent une structure compacte, que le substrat soit isotrope ou anisotrope, métallique ou non métallique [151], et peuvent également former des îlots si les molécules ont une énergie thermique suffisante [161]. En termes d'orientation cristallographique, les domaines de C_{60} peuvent prendre différentes orientations par rapport aux directions des réseaux du substrat[151, 162]. Par exemple sur Au(111), où le C_{60} a été le plus étudié, l'adsorption des C_{60} conduit à divers degrés de réorganisation de surface dépendant de la température[146], conduisant à des directions d'empilement de molécules orientées différemment ainsi qu'à la formation de différents domaines (R0°, R14° et R30°)[163, 164, 151]. Au delà des directions d'orientation vis-à-vis des substrats, les orientations individuelles des molécules et l'ordre rotationnel (ou orientationnel) qu'elles forment sur la surface du substrat ont particulièrement suscité de l'intérêt [165, 166, 65, 161, 160, 63]. À température ambiante, la forme massive du C_{60} adopte une structure cubique à face centrée. Dans cette phase "désordonnée", les molécules ont un degré de liberté de rotation totale [166]. Entre 90 K et 260 K, la structure cristalline du C_{60} subit une

transition de phase de second ordre en une phase cubique simple. Dans cette phase "ordonnée" de rotation, les molécules (en gardant uniquement un des trois degrés de liberté rotationnels) ont deux orientations possibles correspondant à des rotations de 38° et 98° dans la direction (111). [78, 166]. Ces deux orientations ont une différence d'énergie de 11 meV [65], permettant aux molécules de fluctuer entre les deux. Dans une configuration à 98°, qui est la configuration optimale, une liaison commune à deux hexagones (liaison 6 :6) sur une molécule s'aligne à la face pentagonale d'une autre molécule de C_{60} ; tandis que à 38°, une liaison 6 :6 d'une molécule de C_{60} est face à la face hexagonale d'une autre molécule de C_{60} [166]. En dessous de 90 K, les molécules perdent progressivement leur degré de liberté rotationnelle et se figent majoritairement dans la configuration à 98° (minimum global d'énergie libre) et minoritairement dans la configuration à 38° (minimum local d'énergie libre) [65, 165].

Ici nous étudions à 78 K les configurations des orientations des molécules de C_{60} en seconde couche sur le M-AC/HOPG. Pour réduire toute influence de substrat, nous utilisons des films (synthétisés et caractérisés par PM-IRRAS et STM) du réseau mélamine acide cyanurique M-AC, comme masques moléculaires entre le HOPG et les couches de C_{60}. Ceci permet de découpler davantage les C_{60} du HOPG, qui à la base interagit peu avec les C_{60} comme on l'a vu dans le chapitre précédent. La première couche de C_{60} permet de réduire l'influence des substrats et ceci fait que les orientations des molécules sont déterminées par les forces molécule-molécule au lieu des interactions molécule-surface. Nous observons, via les mesures STM, un ordre rotationnel des C_{60} sous forme d'une superstructure 2×2. Les orientations individuelles des molécules sont déterminées ainsi que le lien entre l'ordre qu'elles forment et la phase structurale de la forme massive du C_{60}. Nous remarquons une configuration, où les orientations des molécules C_{60} fluctuent en temps réel et qui est différente de la configuration théorique idéale. Nous avons étudié la dynamique des fluctuations des orientations. Les propriétés électroniques des C_{60} ont été également étudiées par la spectroscopie STS et nous avons observé un phénomène de résistance différentielle négative au niveau des C_{60} de la seconde couche.

Nous soulignons que le choix du réseau M-AC, en plus de l'effet découplant mentionné en haut, était relié à un autre objectif de la thèse qui est la nanostructuration du dopage dans le graphène et le HOPG. En effet, dans un cadre d'ingénierie des défauts ponctuels, nous avons voulu réaliser du dopage périodique dans le HOPG (ensuite dans le graphène). Pour cela, nous élaborons des réseaux nanoporeux supramoléculaires à base de molécules auto-assemblées sur la surface du HOPG pour réaliser un dopage d'azote avec une distribution spatiale contrôlée et nano-structurée (grâce à la taille et la périodicité des pores du réseau). Les molécules choisies pour former du réseau étaient la mélamine couplée avec l'acide cyanurique et le NTCDI. Le réseau mélamine-NTCDI était le seul que nous avons réussi à élaborer d'une manière systématique et contrôlée. Néanmoins, nous n'avons pas réussi à réaliser du dopage périodique à cause de diverses raisons dont l'inefficacité des films du réseau qui laissent passer trop d'azote dû à l'inhomogénéité des films sur la surface du HOPG (voir annexes).

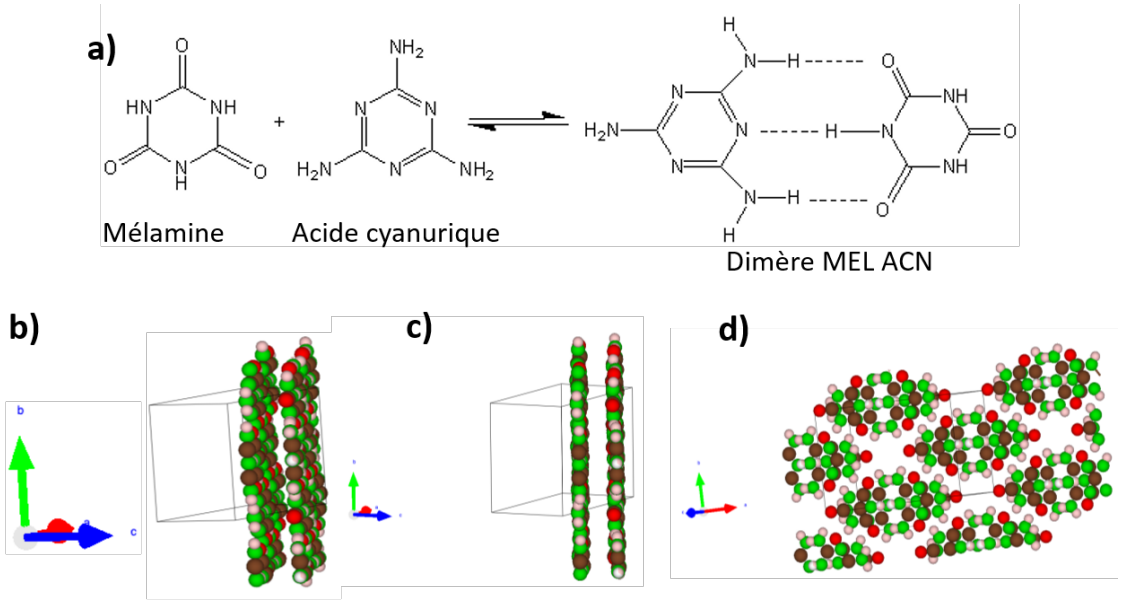


FIGURE 5.1 – a) Formation du complexe mélamine acide cyanurique. Structure 3D du réseau mixte mel-acn : b) 2 plans du réseau Mel-ACN en perspective (VESTA). c) 2 plans parallèles du réseau Mel-ACN en perspective (VESTA). d) Idem (c) tourné de 90° suivant un axe vertical montrant les pores d'un réseau bicouche

5.2 Réseau supramoléculaire mélamine acide cyanurique

Nous cherchons à former des réseaux supramoléculaires sur des surfaces du HOPG pour ensuite déposer des molécules fullerènes. Nous avons utilisé de la mélamine combinée avec de l'acide cyanurique. Ces deux molécules ont de fortes interactions par des triples liaisons hydrogène : deux liaisons (C=O$\cdots$H-N) et une (N-H$\cdots$N)) [167].

5.2.1 Élaboration et caractérisation de l'adduit

L'association de mélamine et d'acide cyanurique donne naissance à un cristal supramoléculaire, voir figure 5.1. Ce cristal est composé d'un empilement de plans à deux dimensions au sein desquels les liaisons hydrogène assurent la cohésion d'une structure hexagonale poreuse en nid d'abeilles avec un paramètre de maille de 0,94 nm et un diamètre de pore de 0,46 nm [168, 169, 170].Il cristallise dans le système monoclinique et son groupe d'espace est le $C2/m$. L'élaboration des films du réseau a été réalisée suivant la méthode décrite dans[169] en préparant des films de mélamine-acide cyanurique sur du hopg. Deux solutions de même concentration de mélamine et d'acide cyanurique dans de l'eau distillée ont été séparément préparées et chauffées puis passées à l'ultrason jusqu'à dissolution complète, puis mélangées à volumes égaux. Ensuite, l'échantillon de hopg est trempé dans la solution pendant un temps donné. Les temps d'adsorption sont variés de quelques minutes jusqu'à quelques heures et les concentrations (en ratio 1 :1) de 10^{-5} à 10^{-4} M dans le but de trouver des conditions expérimentales optimales.

Caractérisation IR de l'adduit Ici, nous allons présenter le spectre ATR du bulk mélamine acide cyanurique. Ceci permettra d'identifier des bandes caractéristiques du réseau que nous allons comparer aux spectres PM-IRRASS des films qu'on prépare pour déterminer la formation ou l'orientation du réseau sur la surface du HOPG. La figure 5.2 compare les spectres des poudres de mélamine, de l'acide cyanurique ainsi que de l'adduit dans la zone 700 cm^{-1}– 1850 cm^{-1}. Dans le réseau mixte mélamine acide cyanurique, trois groupements de bandes sont impliqués dans les liaisons hydrogène : les NH2 de la mélamine et les C=O et N-H de l'acide cyanurique.Les déplacements des pics dépendent de la force des liaisons H mises en jeu. Sur le spectre du mélange de nouvelles bandes qui n'existaient pas dans le mélamine ou l'acide cyanurique apparaissent. C'est un signe de formation de l'adduit car les nouvelles bandes correspondent aux nouvelles liaisons hydrogène intermoléculaires. Une autre caractéristique du mélange est l'apparition de pics singuliers dans des positions (avec un décalage) où les pics des molécules étaient dédoublés ou vice versa. Par exemple, à 1661 cm^{-1} et 1447 cm^{-1} on voit des pics singuliers de l'adduit à des positions des pics de mélamine dédoublés ; ou à 770 cm^{-1} où le pic de l'adduit est singulier tandis que celui de l'acide cyanurique à la même fréquence est triple. Des bandes de l'adduit comme celles à 1537 (correspondant à 1551 cm^{-1} du mélamine) ou à 1086 cm^{-1} (double bande acide cyanurique 1062 cm^{-1}, 1052 cm^{-1}) sont peu déplacées. Les bandes à 1781 cm^{-1} et 1738 cm^{-1} correspondent aux bandes d'élongation C=O (bande 1692 cm^{-1} de l'acide cyanurique). Il existe cependant des bandes du mélanges qui ne sont pas identifiables dans celles des molécules à cause de leur forte déplacement comme la bande à 923 cm^{-1}. Le tableau 5.1 récapitule les positions et les attributions des bandes des spectres de l'adduit ainsi que les molécules. Cette comparaison des trois spectres démontre la formation du réseau adduit.

Attribution	Mélamine (poudre)	Acide cyanurique (poudre)	Poudre mixte (KBr)
$\nu(C=O)$ (ac. cyan.)		1692	1781, 1738
$\delta(NH_2)$ « en ciseaux » (mélamine)	1652, 1632		1661
$\nu(cycle)$ (mélamine)	1551		1534
$\nu(cycle)+\nu(CN)$ (mélamine)	1467, 1437		1447
$\nu(cycle)$ (acide cyan.)		1457	1447
$\delta(NH)$ (acide. cyan.)		1413, 1399	1508, 1447
$\nu(CN)$ (acide. cyan.)		1062	1087
$\delta(NH_2)$ « rocking » (mélamine)	1195, 1026		1203, 1035
$\gamma(NH)$ (acide. cyan.)		740-841	923
$\gamma(cycle)$ (mélamine)	814		807
$\gamma(NH_2)+\gamma(cycle)$ (mélamine)	766, 733		770
$\gamma(cycle)$ (acide. cyan.)		692	770

TABLE 5.1 – Attribution des bandes de vibration IR pour la mélamine, l'acide cyanurique et leur mélange.

5.2.2 Étude des couches minces mél-acn par PM-IRRAS

La figure 5.3 présente des spectres PM-IRRAS normalisés du mélange mélamine-acide cyanurique à une concentration de $1,6.10^{-4}$M à des temps d'adsorption différents sur le hopg, en plus

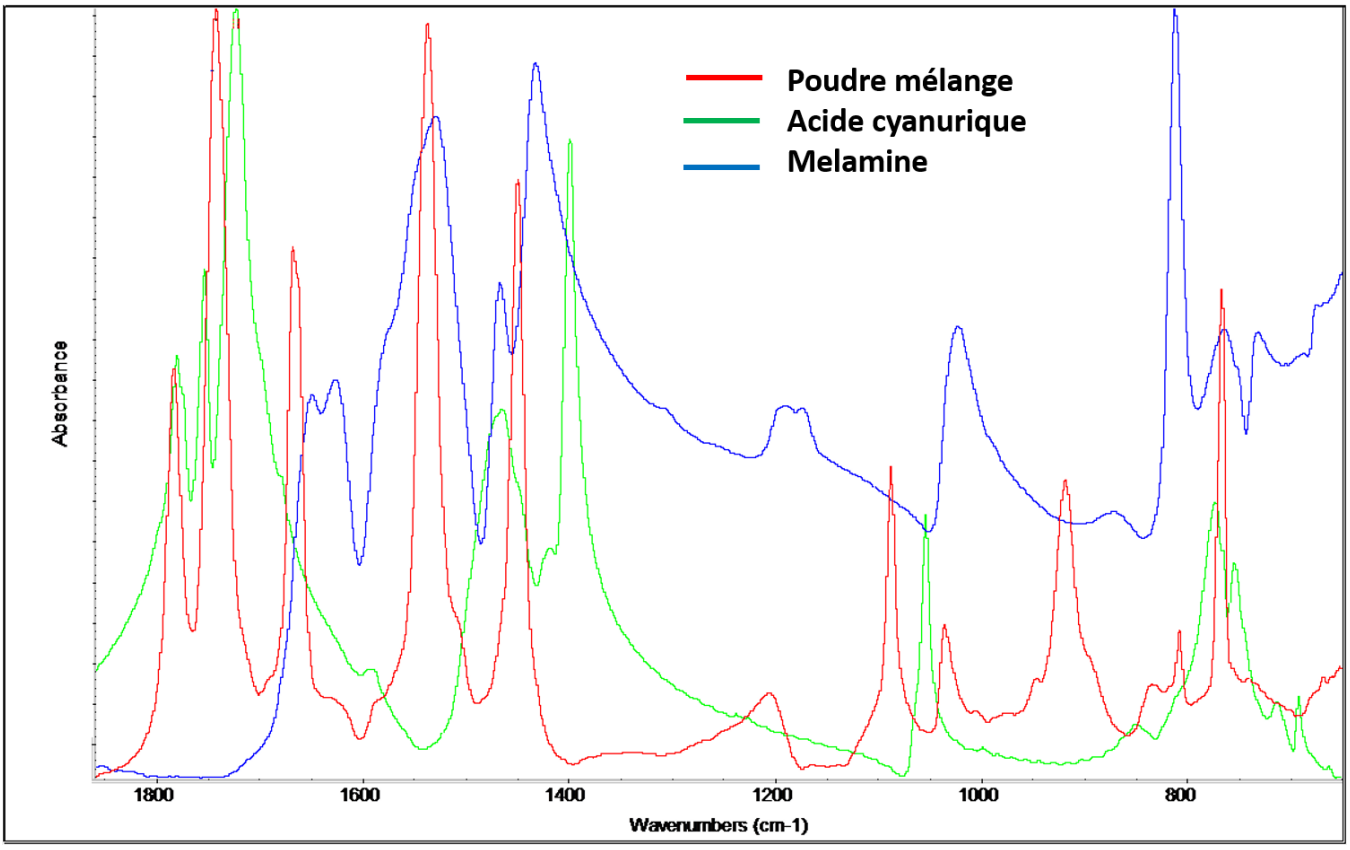


FIGURE 5.2 – Spectre atr du melamine, de l'acide cyanurique et du mélange en poudre

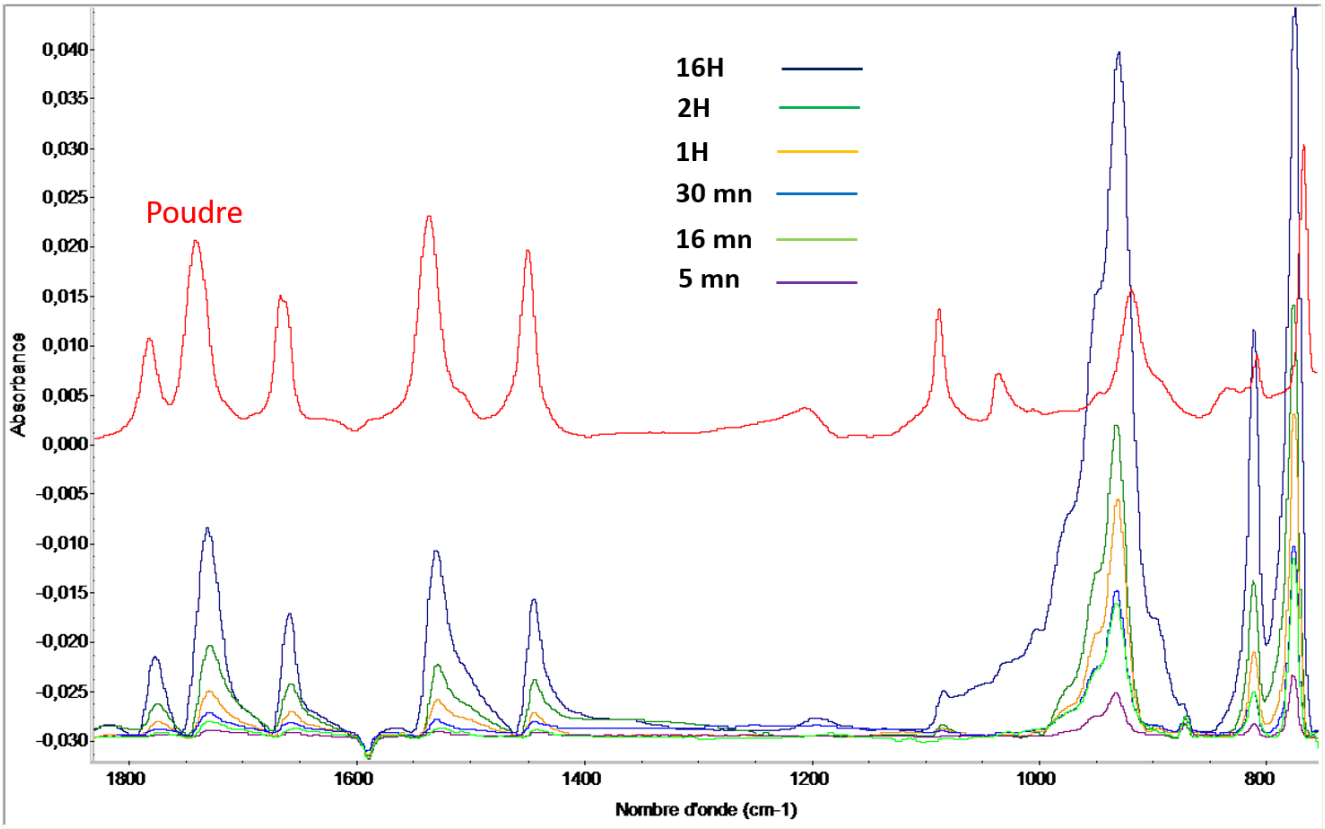


FIGURE 5.3 – Spectre pm-irras de film mélamine-acide cyanurique à une concentration de 1,6.10-4, à différents temps de trempage indiqués sur le spectre avec le code couleur correspondant. Du bas en haut : 5 min, 16 min (vert clair), 30 min (bleu), 1 h (orange), 2 h (vert foncé), 16 h (bleu foncé). Le spectre rouge est le spectre ATR du bulk du mélange

du spectre du bulk dans KBr (pour la détermination de l'orientation via des comparaisons). Nous observons qu'une grande partie des bandes du bulk se retrouvent dans les couches minces. Il y'a aussi des différences, par exemple entre 1700 et 1400, on observe sur les spectres des films, des bandes qui n'existent pas sur le spectre de l'adduit comme celle à 1550 cm^{-1} (plus visible pour les spectres a et b). Ces bandes peuvent être dues à des contamination ou de la mélamine non dissoute ou non liée à l'acide cyanurique vue que ces bandes tendent à disparaître avec l'augmentation du temps d'adsorption (elles sont moins visibles à partir de 2 h). La bande de l'acide cyanurique à 841 cm^{-1} due aux déformations hors plan disparaît sur les spectres à partir d'un certain temps d'adsorption. La bande de vibration à 923 cm^{-1} qui caractérise le réseau adduit est très intense sur les spectres des films ; cela montre qu'une grande partie des acides cyanuriques est liée à la mélamine d'où le fait que la mélamine serait potentiellement en excès dans certains cas. La figure 5.4 montre l'évolution de la bande à la fréquence de 800 cm^{-1} due aux déformations hors plan , fonction des temps d'adsorption des films sur l'échantillon hopg. La fréquence de la bande au niveau des films minces est décalée par rapport au bulk. La bande est très intense et tend à se déplacer vers les hautes fréquences lorsque le temps d'adsorption augmente. Ceci suggère une orientation probablement à plat des molécules signe de la formation du réseau dans le plan. Pour savoir plus sur l'orientation des molécules dans le réseau sur le hopg, nous allons estimer l'angle d'inclinaison des molécules.

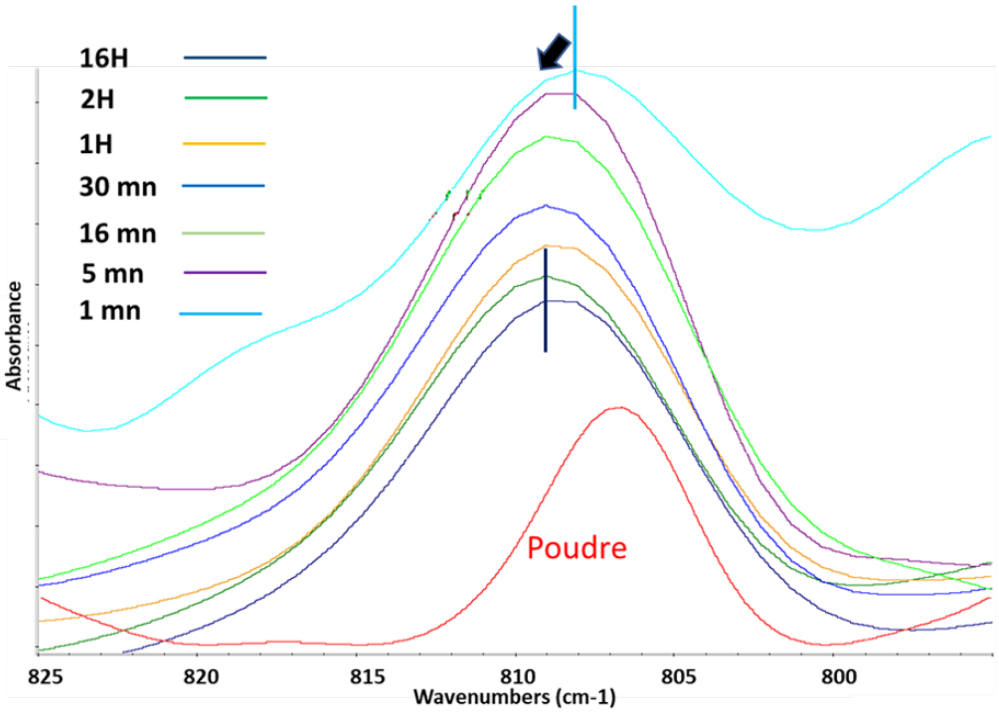


FIGURE 5.4 – le déplacement de la bande à 800 cm^{-1} du spectre pm-irras de film mélamine-acide cyanurique à une concentration de 1,6.10^{-4} M, à différents temps d'adsorption montrant . Et le spectre ATR du bulk

5.2.3 Orientation des molécules dans le réseau

Nous prendrons les bandes à 1730 cm^{-1} et 810 cm^{-1} pour les bandes L et N pour le calcul de l'orientation (voir méthodes expérimentales). La figure 5.5b, montre la variation de l'angle α en fonction du temps d'adsorption de la plaque du HOPG dans la solution équimolaire de mélamine et d'acide cyanurique égale a 1,6 10-4 M dans l'eau

L'angle α mesuré est quasi constant et faible de l'ordre de 10°, indiquant que la couche est formée de molécules ACN et MEL dont le plan est parallèle au HOPG . La figure 5.5c donne les intensités des bandes à 810 cm^{-1} (en rouge) et 1730 cm^{-1} (en bleu) en fonction du temps. L'absorption des pics moléculaires de l'adduit MEL-ACN augmente avec le temps d'adsorption et la quantité de couches de l'adduit toutes parallèles. Cette variation est sensiblement linéaire aux temps inférieurs à 2 h. Il est toutefois difficile d'estimer l'épaisseur de la couche par PM-IRRAS. Néanmoins, en traçant la variation de fréquences de bandes moléculaires, nous avons voulu voir si une variation de la fréquence était visible soit au moment de la formation d'une couche complète et/ou au moment de l'apparition d'une deuxième couche et des suivantes, qui ne seraient plus en interaction avec le HOPG . Les deux courbes de la figure 5.5d, montrent ces variations de fréquences pour les deux bandes déjà considérées l'une vers vers 810 cm^{-1} (en dehors du plan) et l'autre vers 1730 cm^{-1} (L dans le plan).

Nous observons que ces fréquences restent constantes au-delà de 5mn d'adsorption ; cela montre que les nouvelles couches déposées après ce temps, seraient bien isolées de l'HOPG et gardent les même interactions entre elles (couche complète). Avant ce temps, des interactions modifient la

fréquence des bandes du réseau. Dans la suite, nous avons pris ces conditions de début du palier pour être sûr d'avoir une monocouche ou deux. Avoir deux monocouches est aussi intéressant, ce système garderait des pores certes plus petits mais pourrait augmenter la qualité du masquage . L'analyse STM ci-après va confirmer nos conclusions préliminaires sur la validité du choix adopté relatif aux conditions d'adsorption.

5.2.4 Étude du réseau mélamine acide cyanurique par STM

Deux échantillons de HOPG ont été trempés pendant 4 et 5 minutes dans un mélange de solutions équimolaires de mélanine et d'acide cyanurique (M-AC) de concentrations respectives 3.10^{-4} M et 5.10^{-5} M. Après vérification de la formation du réseau par PM-IRRAS, les échantillons sont directement transférés dans la chambre STM à 77 K. Les images STM montrent une large structure poreuse, bien ordonnée, compacte et continue sur toute la zone d'imagerie, correspondant au film du réseau nano-poreux mélamine acide cyanurique formé sur la surface du HOPG. Sur la figure 5.6a nous observons un film du réseau M-AC (C= 5.10^{-5} M, t_{ads} =5 mn) constitué par deux couches de molécules auto-assemblées : une couche B et une couche A juste en dessus. Les deux couches ont les mêmes orientations. Une étude de profil sur les deux régions A et B comme dans la figure 5.6b, permet de mesurer une hauteur apparente de la couche B par rapport à A est de 0,35 nm. Cette valeur est comparable aux épaisseurs d'une monocouche de M-AC mesurées par STM qui sont de 0.35$\pm$ 0.02 nm pour le M-AC sur du phospore noir[171], et de 0,39 nm pour le M-AC sur du $MoS2$[172].

Ces résultats sont cohérents avec les mesures PM-IRRAS qui prévoient un film du réseau mélamine acide cyanurique avec deux monocouches minimum avec les conditions d'élaboration du réseau choisies (temps d'adsorption $\sim$ 5 min , et concentration de $\sim$ 1.10^{-4} M). La présence des couches incomplètes ou discontinues observées dans certaines régions montre que le film du réseau n'est pas homogène sur toute la surface du HOPG. La figure 5.6c montre une image à plus grande échelle du réseau M-AC où nous observons une superstructure Moiré. Ce moiré a été observé dans la littérature [170, 168] et correspond à une rotation du réseau de molécules M-AC par rapport au réseau cristallin du HOPG. Ce moiré est de symétrie hexagonale avec une période mesurée de 12,75 nm. L'orientation du réseau M-AC par rapport à la surface n'a pas pu être déterminée à travers nos images STM à cause des couches couvrant toute la surface ou des difficultés d'imagerie dans les zones où on n'observait pas de films. Mais nous pouvons la calculer en utilisant la relation $D = d/2sin(\frac{\theta}{2})$[170] avec D et d les périodes du Moiré et celle de la maille du HOPG, et θ l'angle d'orientation. Ainsi, l'angle de rotation réseau M-AC par rapport à la direction atomique sur la surface HOPG est de 1,12°.

Des images à résolution moléculaire permettent d'avoir plus de détails sur le réseau M-AC. Sur la figure 5.7a nous observons que le réseau a une structure hexagonale. Sa maille élémentaire montre un motif formé par deux molécules, une molécule brillante de grande taille apparente (point vert) et une molécule de petite taille (point bleu). Ces deux molécules sont organisées en nid d'abeille formant des pores d'environ 0,6 nm de diamètre (voir figure 5.7c). Les paramètres de maille du réseau M-AC mesurés à partir d'une transformée de Fourier de l'image (voir figure 5.7b) sont a=b=0,94 nm et α=61°. La structure de maille du réseau M-AC sur le HOPG mesurée ici correspond à ce qui a été observé dans le cristal massif M-AC où la période est de 0,96 nm dans la direction b [167], ou dans des couches de M-AC déposées sur des substrats comme le HOPG ou l'or [170, 173, 174]. La figure 5.7c montre en détail les deux molécules du réseau. Nous assignons

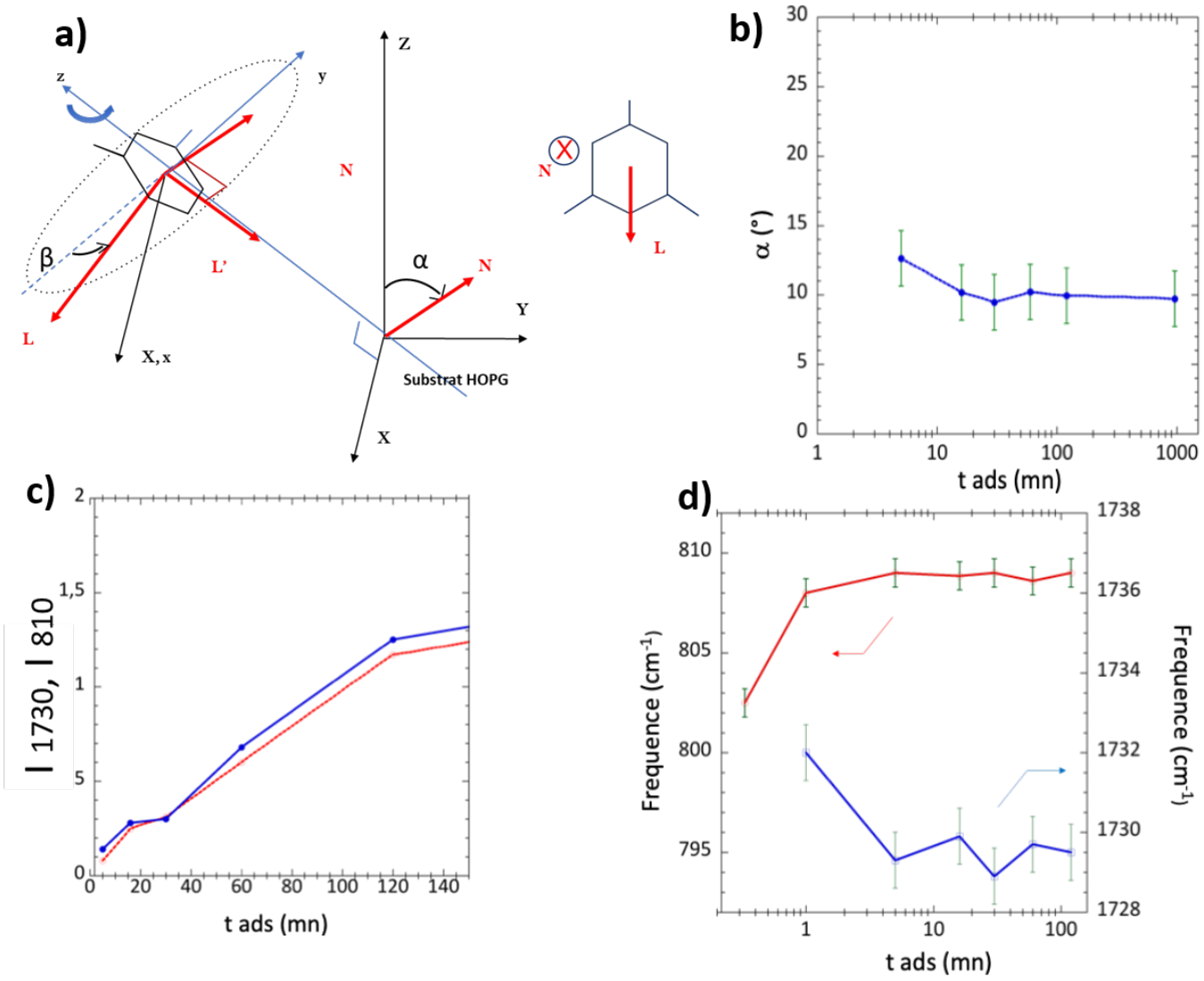


FIGURE 5.5 – a) Définition des angles d'orientation des molécules. b) Évolution de l'angle α en fonction du temps d'adsorption. c) Évolution des intensités des bandes à 810 cm^{-1} (en rouge) et 1730 cm^{-1} (en bleu) en fonction du temps. d) Variations de fréquences pour les bandes à 810 cm^{-1} (en rouge) et 1730 cm^{-1} (en bleu)

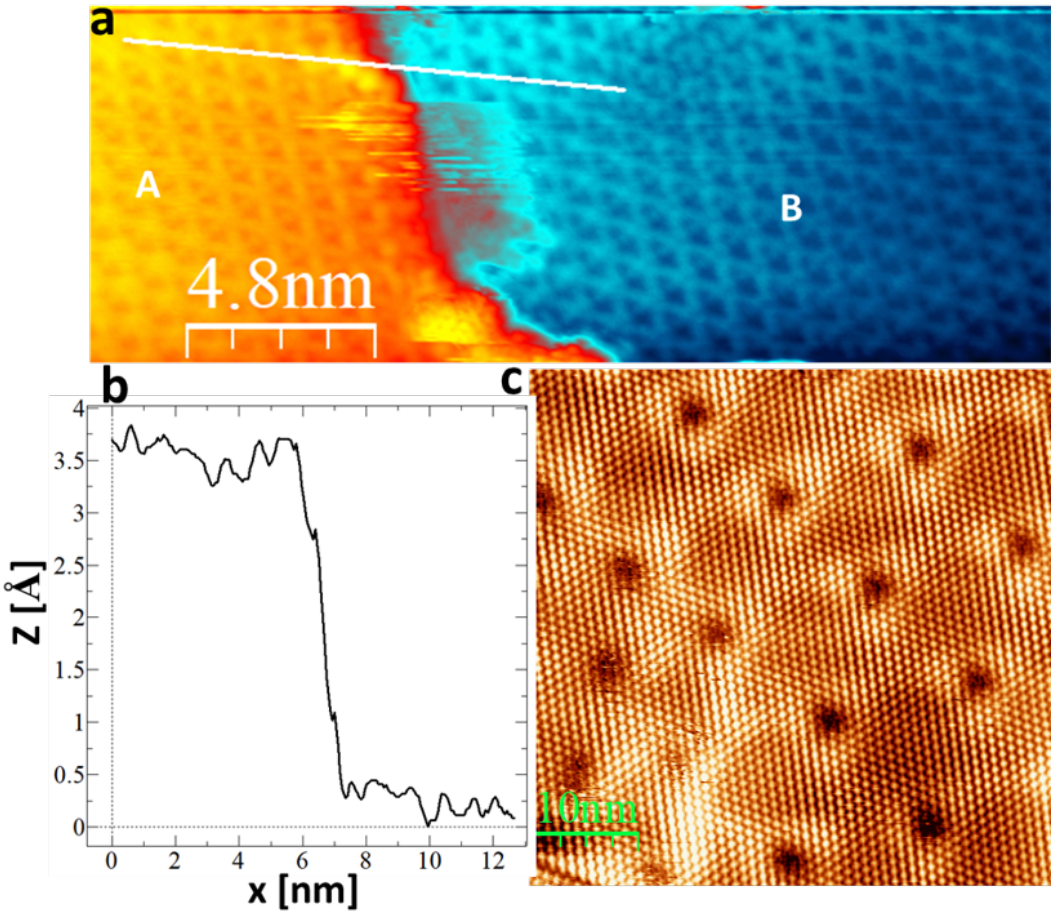


FIGURE 5.6 – a) Image STM du réseau mélamine acide cyanurique (M-AC) montrant deux monocouches successives (1 V, 10 pA). b) Profil de ligne de scan dans l'image a. c) Image STM grande échelle du réseau M-AC (1.5 V, 10 pA)

la grande molécule brillante à la mélamine et l'autre à l'acide cyanurique. Cette assignation est basée sur la littérature [170], et en tenant compte des propriétés électroniques des deux molécules. La mélamine a six atomes d'azote (3 pour l'AC) participant à la formation du réseau mixte. Elle accumule plus de charges que l'acide cyanurique dans le complexe M-AC, notamment au-dessus des azotes du cycle benzoique, et un transfert de charge net du M vers l'AC est observé lors de la formation du réseau M-AC [175].

La formation du réseau M-AC sur la surface du HOPG est principalement gouvernée par les interactions M-AC et non par les interactions molécules-HOPG, ce qui est cohérent avec une structure cristalline des couches similaire à celle du réseau massif[170, 172]. Les interactions M-AC sont générées par les trois liaisons hydrogène entre une mélamine et trois acides cyanuriques. Ces trois liaisons ne sont pas équivalentes dans leur contribution à la formation du réseau. La force de la liaison N..H-N est significativement plus importante que celle de l'interaction N-H..O[175]. La figure5.8 présente le spectre dI/dV du réseau M-AC sur le HOPG entre -2.1 V et 2.5 V. Le spectre est asymétrique. Au bord, nous avons une montée qui rend difficile la visibilité des pics orbitalaires. Des calculs théoriques DFT donnent un gap électronique du réseau M-AC de 4,08 eV [172]. Dans la mesure où les gaps théoriques sont généralement sous-évalués, on peut comprendre que le gap HOMO-LUMO n'est pas visible dans l'intervalle de mesure. Notons qu'une absence de signature électronique dans le spectre STS dI/dV a été également reporté pour le réseau M-AC sur l'Au(111) entre -2 V et 2 V. [74]

5.3 C_{60} sur réseau M-AC

Sur un réseau M-AC (C= 5.10^{-5} M, $t_{ads} = 5mn$) sur HOPG, nous avons déposé des molécules de C_{60} par sublimation sous vide, sur l'échantillon refroidi, puis l'échantillon a ensuite été mis à recuire à température ambiante. La figure 5.9a montre l'image STM de multicouches de C_{60} sur le réseau M-AC. Les molécules de fullerène s'accumulent sur le CA-M et forment des îlots de différentes hauteurs.

Une étude de profil des îlots donnée par la figure 5.9b montre deux hauteurs apparentes des îlots, une hauteur de 0.95 nm correspondant à la taille d'une monocouche de molécule de C_{60} sur du M-AC et une hauteur de 1,42 nm correspondant à la taille d'une bicouche. Ces valeurs des épaisseurs de couche sont différentes du cas des C_{60} sur HOPG où la taille d'une monocouche est d'environ 0,76 nm et celle d'une bicouche est de 1 nm. Ces différences d'épaisseurs de couche selon les substrats sont dues aux interactions et aux différences de propriétés électroniques entre les molécules et le substrat affectant l'imagerie STM. Elles ont été reportées pour les fullerènes sur WSe2 [64]. Nous notons que la majorité des îlots sur le réseau M-A sont organisés en bicouche (îlots en seconde couche), ainsi toutes les études qui suivent se font sur les bicouches. La figure 5.10 montre un îlot de bicouche de C_{60} sur le réseau M-AC. Le réseau de molécules de C_{60} (pareil pour celles de la première couche) est orienté dans la même direction que le réseau M-AC, les molécules forment donc un réseau orienté d'un angle de 1,12° par rapport aux atomes de surface du HOPG. Les C_{60} ont tendance à se retrouver au niveau des pores du réseau M-AC. Elles s'empilent en structure hexagonale, d'une période 1,06 nm (voir figure 5.10 b) qui correspond à la période mesurée du réseau M-AC, comme on peut le voir sur les courbes correspondantes aux lignes de scan verte et noire sur l'image. L'arrangement des C_{60} correspond à la structure fcc du bulk dans le plan (111) [65] ; et il est cohérent avec d'autres mesures par STM comme des C_{60} sur du M-AC

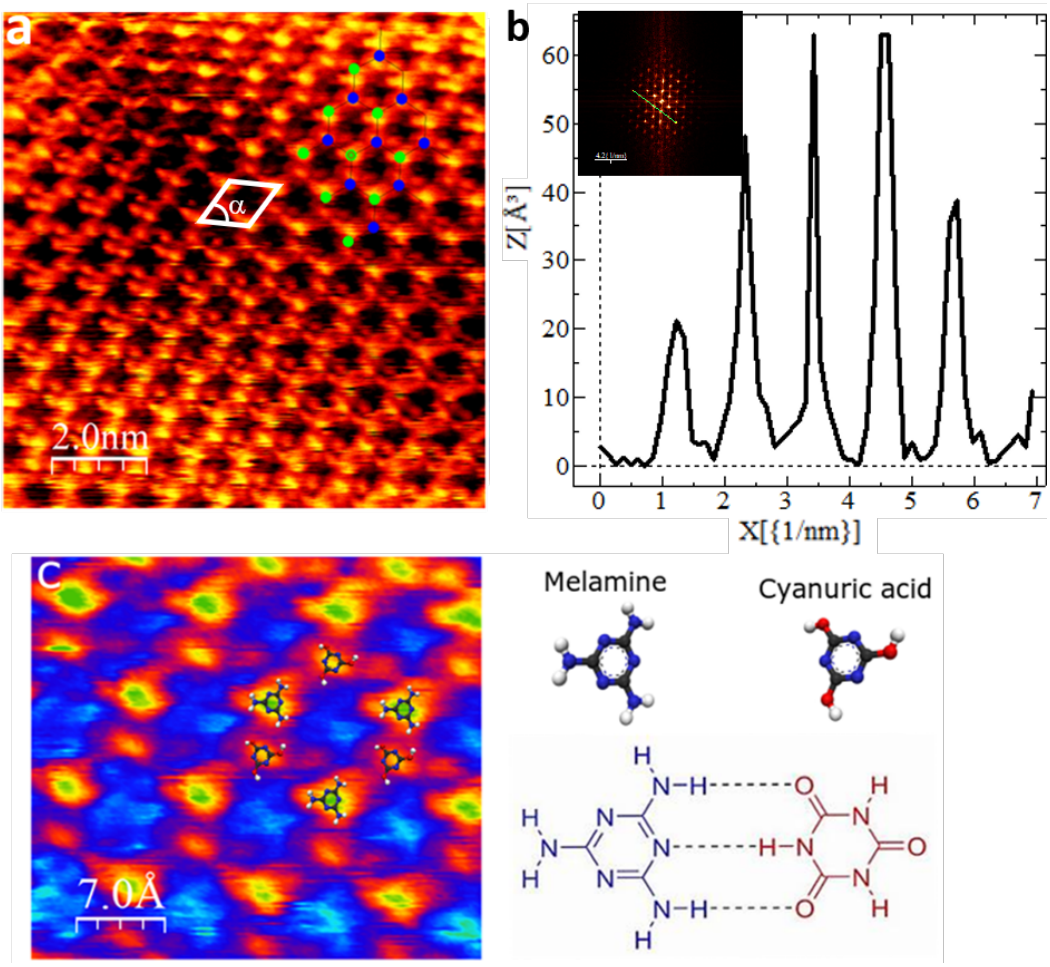


FIGURE 5.7 – a) Image STM de l'arrangement du réseau mélamine acide cyanurique sur le HOPG (0.5 V, 10 pA). b) Courbe d'une ligne de scan du transformé de Fourier(image inserée en haut à droite) de l'image a. c) Image STM à resolution moléculaire du réseau M-AC montrant les motifs correspondant aux M et AC comme indiquée par leurs strcutures (0.5V, 10pA)

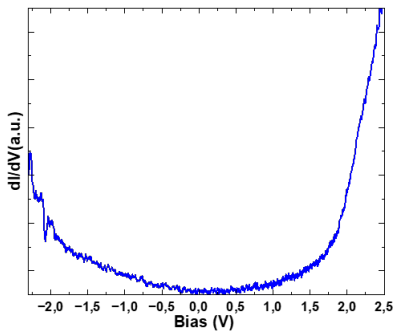


FIGURE 5.8 – Spectre dI/dV du réseau mélamine acide cyanurique sur le HOPG

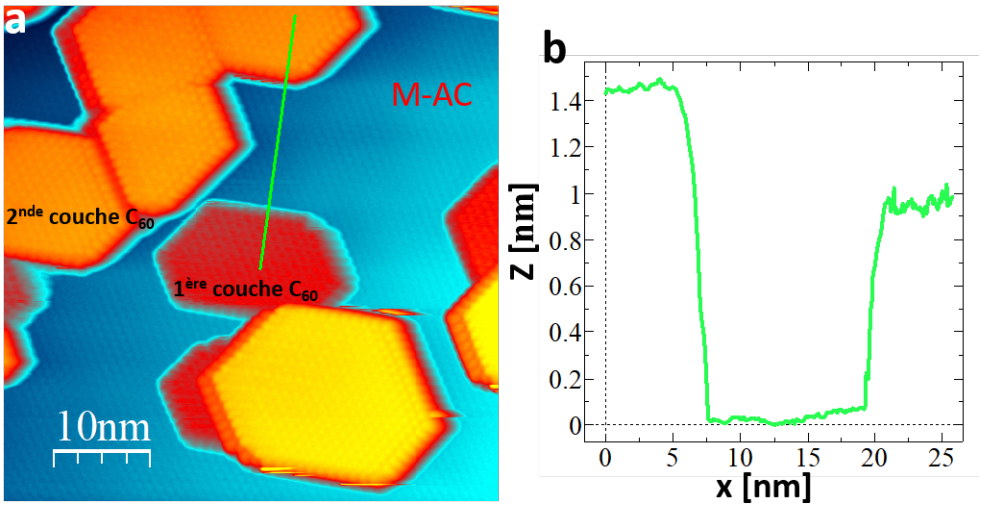


FIGURE 5.9 – a) Image STM des molécules C_{60} sur le réseau M-AC sur HOPG (1.5 V 10 pA). b) Un profil montrant hauteurs apparentes des couches de molécules

sur Au(111) (une période de 1,03 nm) [74].

5.4 Orientation des C_{60}

5.4.1 Orientations

La figure 5.11a représente une image STM haute résolution des molécules organisées sur une seconde couche d'un îlot de C_{60}. Nous observons, en termes de contraste topographique, deux sortes de molécules : des molécules brillantes et des molécules sombres. Les molécules brillantes sont composées de molécules avec un lobe central (qu'on dénomme des singulets) et des molécules à deux lobes (des doublets) ; tandis que les molécules sombres ont une structure à trois lobes (des triplets). Ceci fournit une première information sur l'orientation des molécules car l'ordre d'orientation des C_{60} a changé par rapport au cas des C_{60} sur le HOPG seul où les molécules avaient les mêmes orientations. Ceci est dû à la déviation d'une molécule de sa symétrie sphérique [63]. En effet, lorsque les molécules de C_{60} déposées sur des substrats comme des plans fcc de métaux ou des multicouches de NaCl ou le HOPG et à une énergie suffisante, elles forment des îlots et adoptent une structure compacte en monocouches ou multicouches [176, 160]. À température ambiante, les molécules des multicouches (moins soumises aux interactions avec le substrat) sont de libre rotation autour de leur centre [166, 161]. Lors du refroidissement en dessous d'une température de transition, les rotations moléculaires libres sont gelées. Dans cet état, les molécules de C_{60} réduisent leurs énergies d'interaction respectives en se tournant vers une configuration qui réduit l'énergie totale de l'îlot [161]. Les configurations d'orientation moléculaire sont possibles à distinguer par STM à travers la forme individuelle des molécules [177, 64, 146, 158]. Sur la figure 5.11a, nous observons également que les molécules triplets sont espacées par deux périodes par rapport à l'espacement des C_{60} sur le réseau M-AC. Cet arrangement des molécules de C_{60} dans le plan forme une superstructure 2×2. Cette superstructure est cohérente avec ce qui a été reporté

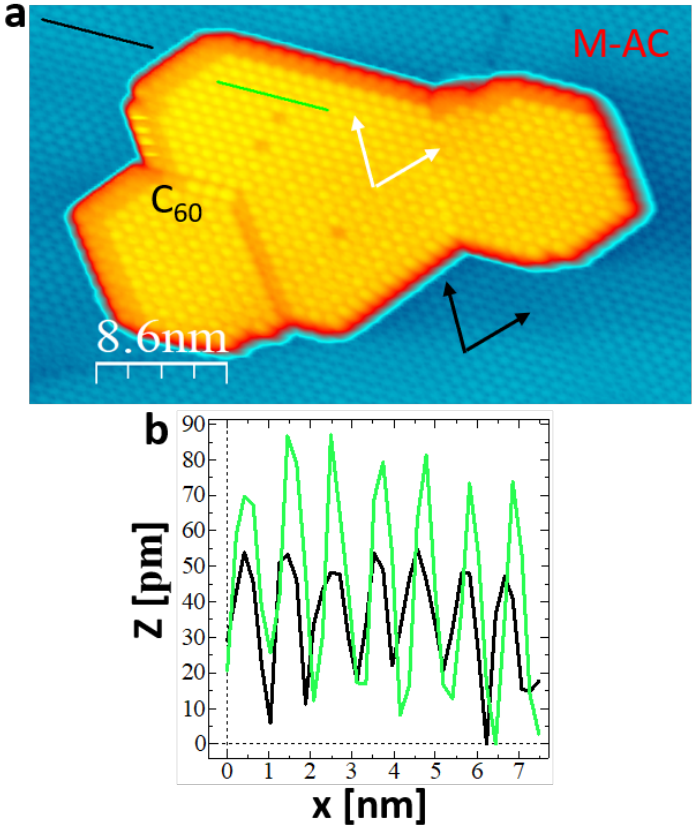


FIGURE 5.10 – a) Image STM d'une bicouche de molécules C_{60} sur le réseau M-AC/HOPG (1.6 V, 10 pA). b) Profils de scan sur l'îlot des C_{60} en vert et le réseau M-AC en noir

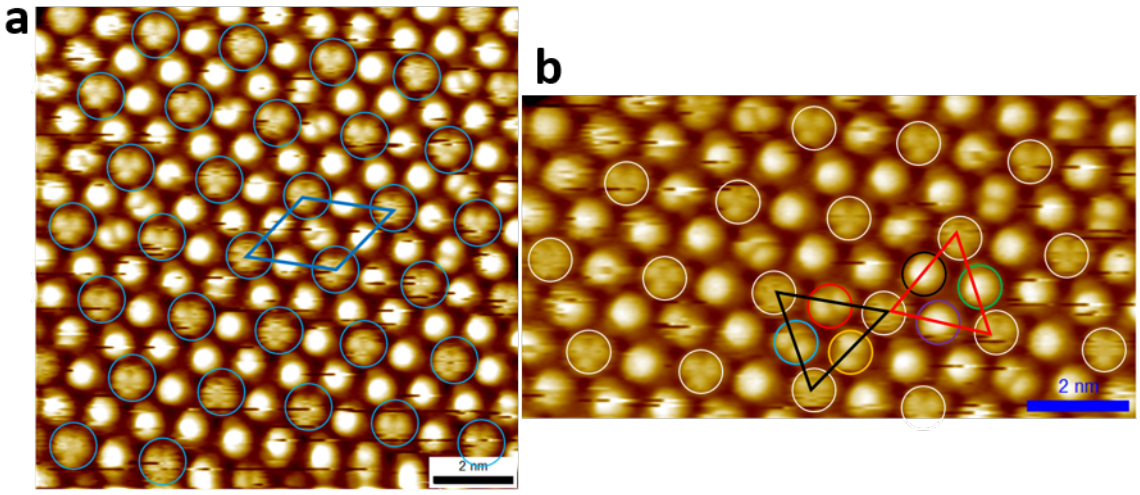


FIGURE 5.11 – a) Image STM d'un îlot de C60 en seconde couche sur M-AC/HOPG montrant la superstructure 2×2 ((1.3 V, 10 pA). b) Image STM montrant les deux "sous-mailles" formées par six molécules (1.3 V, 10 pA)

auparavant pour des monocouches auto-assemblées de C_{60} sur une surface de WSe_2 [64], pour des C_{60} en seconde couche sur du Au(111), pour des multicouches de C_{60} sur la surface du HOPG [63] ou sur la surface 2×1 du Si(111) [65]. Dans ces différents cas, l'ordre rotationnel des molécules sur les îlots est constant, autrement dit les orientations individuelles des molécules de C_{60} sont gelées sur tout l'îlot et le nombre de configurations identifiées en termes d'orientation individuelle des C_{60} est limité. Par exemple, dans un îlot de C_{60} en multicouche sur un substrat Si(111)-(2x1) imagé par STM à 78 K, quatre configurations de C_{60} ont été identifiées, une molécule de C_{60} à trois lobes et trois molécules avec un motif intramoléculaire en forme d'haltère [65] (ressemblant aux C_{60} doublets qu'on observe dans notre cas). Ceci fait, qu'en plus d'une superstructure 2×2 déterminée par une molécule individuelle (un triplet à l'occurrence), on peut avoir un motif répétitif d'un groupe de molécules [65, 146]. Dans notre cas, l'ordre rotationnel est complexe car les orientations des molécules ne sont pas stables dans le temps ce qui est contraire à l'état gélé des orientations de C_{60} (phase vitreuse) auquel on s'attendait pour une température de 78 K, inférieure à 90 K [78, 166]. Nous identifions à ce stade 5 configurations individuelles de C_{60} (voir figure 5.11b) : une molécule triplet à unique orientation, une molécule doublet à trois orientations tournées de 120° l'une de l'autre, et une molécule singulet (à orientations indéterminées pour l'instant). Ces molécules forment séparément deux mailles élémentaires hexagonales dans l'îlot comme on peut l'identifier sur l'image 5.11b.

5.4.2 Identification des orientations

Ici, nous allons analyser les C60 afin de déterminer quels types d'organisation et d'interactions intermoléculaires favorisent un ordre rotationnel particulier. En effet, les différents motifs intramoléculaires observés résultent directement des orientations relatives adoptées par les molécules de C60 [177, 162]. Dans la figure 5.12, nous avons les images à tension positive des deux mailles de configurations des molécules de C_{60} identifiées ainsi que les modèles correspondants à ces confi-

gurations. Les molécules s'arrangent en structure compacte séparées par une distance de 1,03 nm qui est proche de la distance intermoléculaire de la structure cristalline du bulk [178].

Pour identifier les différentes orientations, nous nous appuyons sur des études précédentes [160, 69], en tenant compte du fait que les motifs intramoléculaires observés par STM ne correspondent pas directement à la structure atomique des molécules, mais reflètent plutôt la structure électronique des fullerènes adsorbés sur la surface [65]. L'apparence brillante du motif s'explique par la face pentagonale, composée de cinq liaisons sp^2, qui est pauvre en électrons, créant un excès de densité d'état local dans les états inoccupés lors de l'imagerie STM à tension positive [65, 78]. Le motif intramoléculaire à trois lobes des C_{60} sur l'image correspond à une orientation où les molécules présentent une face hexagonale en face de la pointe du STM, les trois lobes observés correspondent aux trois pentagones adjacents. Le motif singulet est associé à une orientation où la molécule présente une liaison de type (5 :6), c'est-à-dire une liaison commune à un pentagone et un hexagone. Le motif doublet correspond à une liaison (6 :6) reliant deux hexagones, les deux lobes observés dans l'image correspondent aux deux pentagones adjacents. Le trait noir sur l'image indique la direction de la liaison CC entre les deux pentagones. Notons qu'à cause de la structure de la molécule de C_{60}, la liaison ou la face orientée vers la pointe du STM correspond également à celle qui est en contact avec la surface, c'est-à-dire située à la base de la molécule.

Les deux sous-mailles élémentaires observées régulièrement sur l'îlot sont formées par une molécule de C_{60} en orientation 6 avec respectivement trois molécules de C_{60} orientées 5 :6 et trois orientées 6 :6. Ces deux sous-mailles représentent deux configurations d'ordre rotationnel des C_{60}. Il est intéressant de comparer ces observations aux études cristallographiques qui ont été réalisées dans les cristaux de C_{60}. L'ordre rotationnel dans un cristal de C_{60} peut se décrire à partir d'une configuration standard des molécules organisées sur un réseau cfc puis en appliquant une rotation d'un angle donné à toutes les molécules autour de leur axe local [111]. La configuration des molécules peut se décrire à partir de la donnée d'un angle de rotation. De manière intéressante, deux configurations ont été identifiées, correspondant aux angles 38° et 98° [166]. La structure 98° est la structure idéale majoritaire à basse température. Les orientations moléculaires correspondant aux rotations de 38° et de 98° des molécules dans la direction (111) dans le bulk [78, 166] sont représentées dans la figure 5.12. On peut donc conclure que la structure 2×2 sur l'îlot forme un arrangement hexagonal d'un plan (111) de la structure compacte fcc du C_{60} bulk avec une reconstruction 2×2 de la maille via un changement d'ordre d'orientation des molécules sur la couche. Et comme nous l'avons souligné avant, dans notre cas la superstructure 2×2 est différente de la structure idéale : nous avons des molécules en orientation 5 :6 (singulet), en plus de celles en orientation 6 :6 (les doublets) qui constituent les unique orientations observées avec les orientations en hexagone dans le cas idéal. Nous observons donc une coexistence entre la configuration idéale et une configuration défaut (ou de transition). Cette coexistence a lieu dans un seul domaine contrairement à d'autres études où différents ordres de rotation sont reportés mais dans des domaines différents [162, 146]. Nous soulignons que l'influence du substrat sur les molécules de C_{60} est supposée négligeable pour diverses raisons. Tout d'abord, nous avons vu que le HOPG n'est pas un substrat très réactif avec les C_{60} : il y a significativement moins de transfert de charge sur l'interface des deux (notamment comparé aux métaux ou au graphène) [63]. En plus, nous savons que les couches du réseau mélamine intermédiaires entre la seconde couche des C_{60} et la surface du HOPG jouent un effet découplant pour les couches de C_{60} [74]. Enfin, la première monocouche des C_{60} de l'ilôt peut jouer également un rôle de découplage électronique pour la couche en dessus [63]. L'effet négligeable du substrat se manifeste notamment par la fluctuation à temps réel des orientations des C_{60} sur l'îlot qu'on

observe au cours de la mesure et qui se traduit par les bruits sur les images. Ces fluctuations ne sont pas observées (ou reportées), par exemple, pour une seconde couche de C_{60} sur Au(111) à 77 K [179]. Ainsi, seules les interactions van der Waals entre des C_{60} voisines entrent en jeu dans la détermination des orientations des molécules de C_{60}. Les molécules doivent a priori se comporter comme les C_{60} libres du bulk.

5.4.3 Fluctuation des orientations des C_{60}

La figure 5.13 montre une série d'images prises successivement (de gauche à droite et haut en bas) sur une durée totale de 48 secondes. Nous observons que les orientations des molécules de C_{60} sur la bicouche fluctuent entre deux états d'orientation fixes. Les molécules sur hexagone (triplet) conservent la même orientation avec une symétrie trois (l'angle entre le triplet et l'un des axes de la superstructure reste le même). Une molécule en 5 :6 (singulet) fluctue pour adopter une orientation en 6 :6 (doublet) et vice versa. Nous remarquons que lors du changement d'orientation $5:6 \Longleftrightarrow 6:6$, la molécule en 6 :6 conserve sa direction, autrement dit l'angle entre la molécule 6 :6 et la molécule en 6 reste constant. On en déduit que pour chaque direction de la molécule en 6 :6, il y a une molécule en 5 :6 correspondante comme on peut le voir sur l'image 5.14. Les molécules 5 :6 ne sont pas équivalentes. Lorsqu'une molécule change son orientation, les molécules voisines tendent aussi à fluctuer pour s'aligner avec le changement de l'ordre rotationnel dans la sous-maille. Nous remarquons que les molécules singulet en orientation 5 :6 (associée à l'angle 38°) sont plus stables que les molécules doublet en 6 :6 ; on a moins de fluctuation $5:6 \Longrightarrow 6:6$ que de $5:6 \Longleftarrow 6:6$. Ceci s'aperçoit sur les populations de deux types de molécules : en général, sur l'ensemble de nos mesures, nous avons en moyenne un rapport statistique d'environ 4 entre les molécules en orientation 5 :6 et 6 :6. Dans notre étude, l'ordre rotationnel 38° est donc la configuration dominante alors qu'avec notre température de fonctionnement, 78K, l'ordre rotationnel idéal des C_{60} serait celui analogue à la configuration 98° : une molécule en 6 avec trois molécules en 6 :6 (voir figure 5.12a) [65]. Dans cette structure (98°), les orientations des molécules adjacentes sont stabilisées par l'alignement entre une liaison 6 :6, riche en électrons, d'une molécule et une face pentagonale, pauvre en électrons, de la molécule voisine de C_{60} [165].

Une manière de reconcilier nos mesures et la littérature est de considérer que la transition de phase à 90 K n'est pas instantanée, mais qu'elle s'effectue progressivement avec la température. Ainsi, à 78 K, les molécules pourraient toujours être en cours de transition. Avant d'atteindre la "température seuil" où la configuration 98° devient majoritaire, les molécules adoptent des orientations en partie aléatoires selon les contraintes : influence du substrat ou effet de la pointe STM. Cette hypothèse est appuyée par des mesures STM à 20 K qui ont trouvé un ratio de population singulet/doublet de 3 sur une bicouche de C_{60} sur (une multicouche) de NaCl/Au(111) [160], qui est inférieur au rapport de population dans notre cas. Avec cette hypothèse, en dessous de 20 K, le ratio singulet/doublet serait inférieur à 3 pour des couches de C_{60} découplées de leur substrat.

5.4.4 Dynamique de fluctuation des orientations de C_{60}

Nous avons vu que les orientations des molécules de C_{60} peuvent changer au cours de l'imagerie en fluctuant entre les deux états d'orientation en 6 :6 et 5 :6. Pour étudier de plus en détail la dynamique de ce mécanisme de changement d'orientation des molécules ainsi que leur stabilité, nous avons mesuré les fluctuations du courant tunnel I(t) à une tension constante et enregistrant le

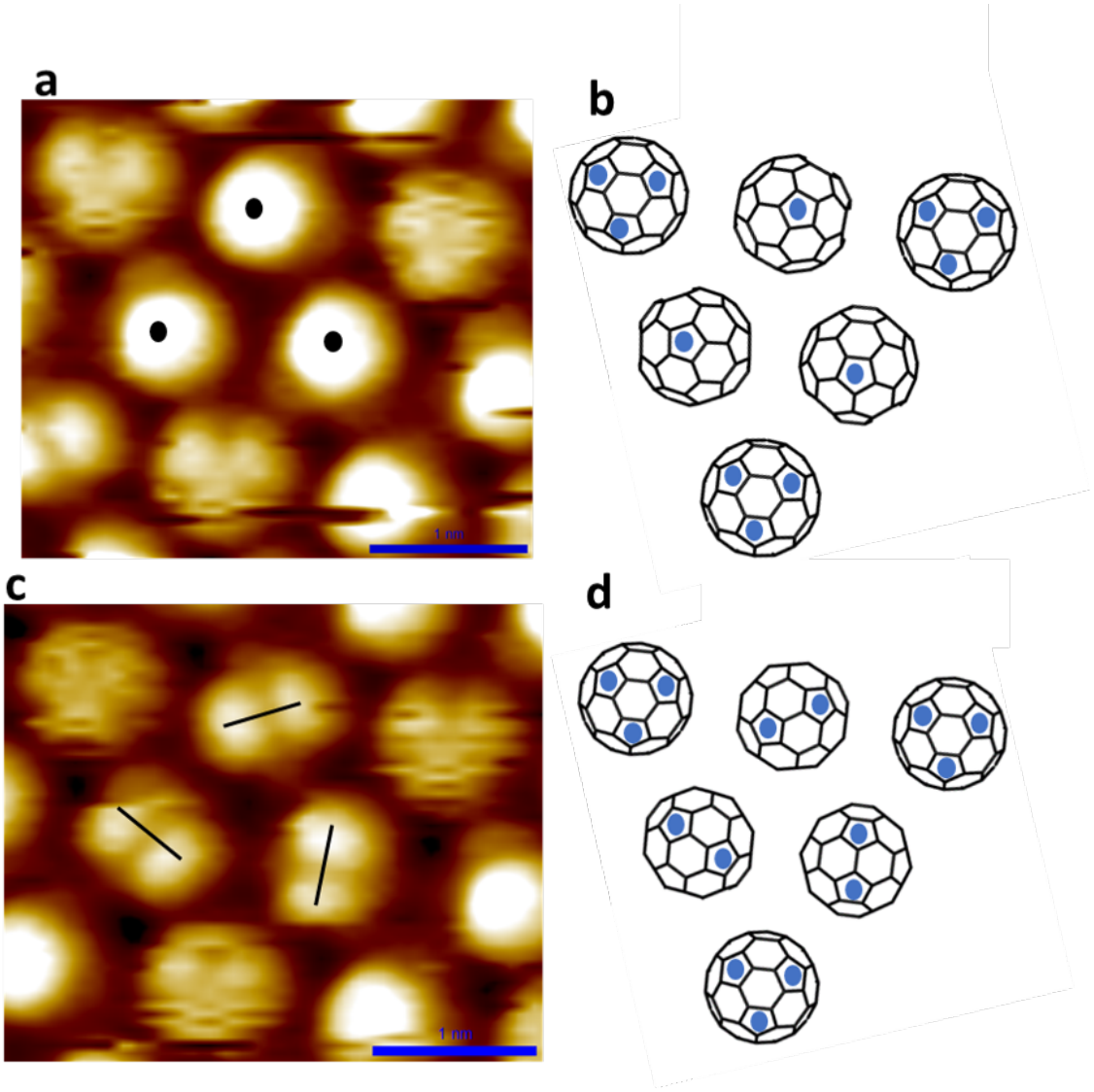


FIGURE 5.12 – Image STM montrant les configuration des orientations des C_{60} sur le M-AC/HOPG (1.3 V, 10 pA) : a) La configuration 5 :6 associée à l'angle 38° et b) son diagramme schématique. c) La configuration 6 :6 associée à l'angle 6 :6 et d) son diagramme schématique

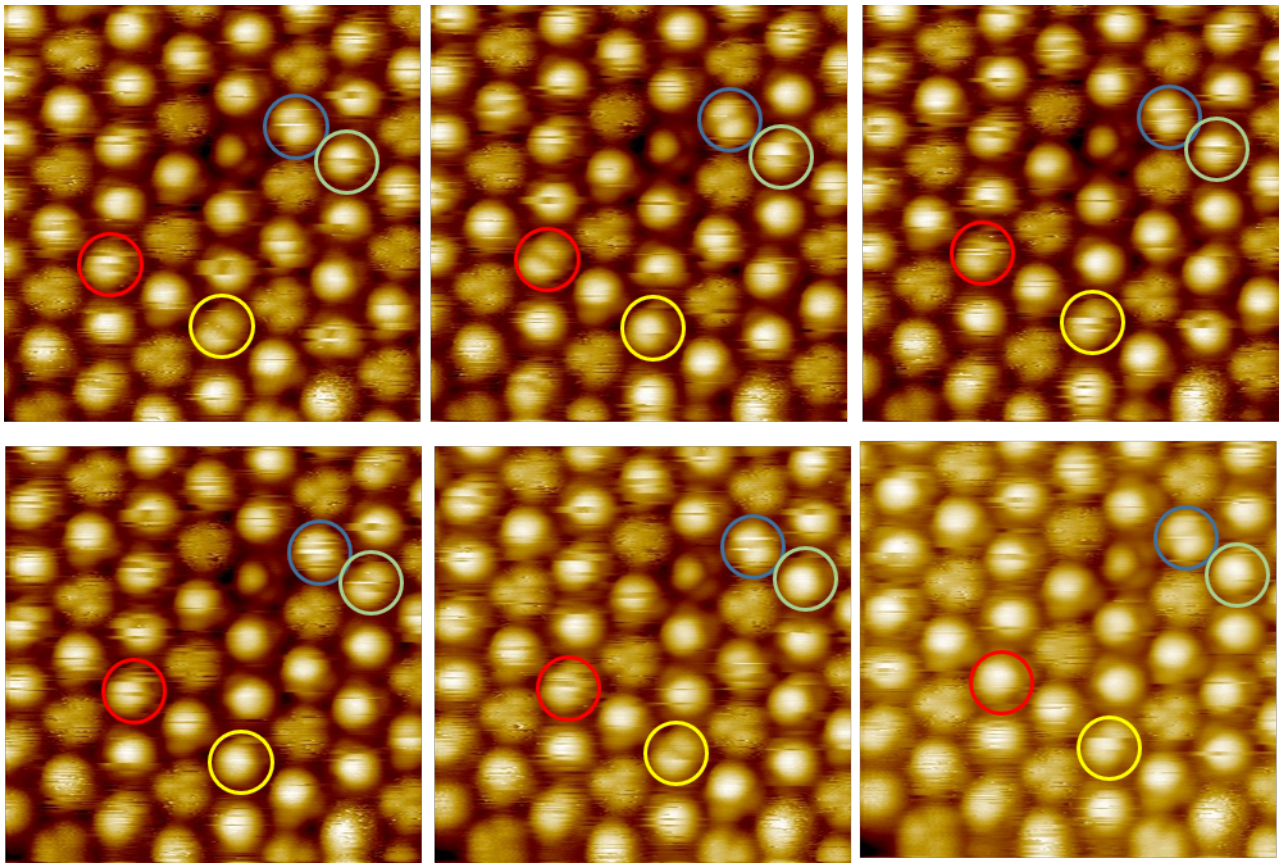


FIGURE 5.13 – Images STM (7 nm×7 nm, 1V, 50 pA) des C_{60} sur M-AC/HOPG enregistrées successivement illustrant les fluctuation des orientations des molécules au cours d'une image et d'une à une autre

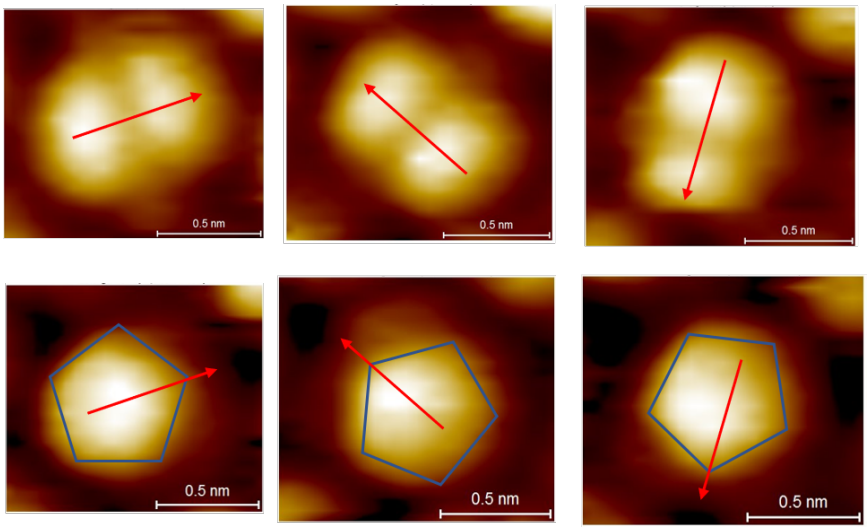


FIGURE 5.14 – Images STM (1.3 V, 10 pA) de C_{60} sur M-AC/HOPG illustrant la correspondance entre les trois orientationS 6 :6 (doublets) en haut et les trois 5 :6 (singulets) en bas

courant en fonction du temps. Dans cette trace temporelle, les changements d'orientation des C_{60} se manifestent par des transitions aléatoires entre deux niveaux discrets de courant. Ce signal correspond à un bruit de télégraphe. Cette mesure est réalisée en plaçant la pointe STM sur la molécule, puis en ouvrant le boucle de rétroaction pour permettre de maintenir une hauteur constante durant la mesure. Les figures 5.15b, c, d montrent les courbes de l'évolution temporelle du courant tunnel sur les trois molécules en 6 :6/5 :6 pour une tension positive. Le bruit du télégraphe est analysé en mesurant le rapport cyclique (temps de vie) et le rendement quantique d'un état d'orientation. Ces grandeurs sont définies ci-dessous.

Rapport cyclique : Le temps passé sur les niveaux supérieurs et inférieurs du signal télégraphique correspondant à la durée de vie d'une orientation. L'orientation en 5 :6 (singulet) est caractérisée par une conductance plus élevée ; elle correspond donc au niveau supérieur pour une tension positive. L'orientation en 6 :6 (doublet) est associée au niveau inférieur. Nous appelons les valeurs de courants pour les deux états d'orientation I_s pour l'état "singulet" et I_d pour l'état "doublet", et les durées de vie moyennes des deux états τ_s et τ_d. Une valeur moyenne pour une durée donnée est obtenue en divisant la somme de valeurs de durée individuelles par le nombre total d'événements de commutation (N) au cours de cette période.

Le rendement quantique : Il est défini comme le nombre de commutations causées par un électron lors d'une transition. Le nombre total d'électrons impliqués dans la transmission tunnel est calculé en intégrant le courant total passant à travers la jonction tunnel pendant la durée de la mesure. Pour cela, nous avons deux valeurs de rendements : un rendement pour l'état singulet Y_s et pour l'état doublet Y_d tels que : $Y_s = \frac{q}{I_s \tau_s}$, $Y_d = \frac{q}{I_d \tau_d}$

Dans la figure 5.15a, la courbe I(t) est enregistrée sur une molécule singulet marquée dans la figure 5.15b pour une tension de 1,5 V avec un courant de consigne de 50 pA. L'enregistrement du courant commence à partir de l'orientation en 5 :6 (singulet) du C_{60} comme on peut le voir sur l'image, donc un courant de 50 pA. L'orientation 6 :6 a la valeur de courant la plus faible, entre 10 et 20 pA. Dans ces conditions, la conductivité d'une molécule de C_{60} dépend de son orientation. En effet, comme on le voit sur les images topographiques, la configuration 5 :6 présente un centre brillant de la molécule, alors que la configuration 6 :6 présente un minimum au centre de la molécule. Par conséquent, le courant tunnel est plus fort lorsque la molécule est en configuration 5 :6 et plus faible lorsqu'elle est en configuration 6 :6. Pour analyser le signal télégraphique, la courbe I(t) est ajustée et décomposée en un signal à deux niveaux discrets grâce à un programme d'analyse écrit sous Scilab (courbe bleue). Ceci permet de calculer le temps (τ), l'intensité du courant (I), le nombre de switch (N) et le rendement (Y) de chaque état. Notons que l'allure de cette courbe I(t) est la même pour les autres molécules : la dynamique de la fluctuation 6 :6/5 :6 est similaire. Les courbes 5.16a et 5.16b représentent respectivement le temps de vie (τ_s) en fonction de la tension pour un courant fixé à 50 pA, et en fonction du courant pour une tension fixée à 1,5 V pour les états singulet (points rouges) et doublet (points noirs) des trois molécules voisines. Malgré la dispersion des points, nous remarquons que dans l'ensemble, pour chaque valeur de courant ou de tension, l'état singulet a un temps de vie supérieur à celui du doublet. Ceci montre que l'état singulet tend à durer plus longtemps et donc basculer moins vers le doublet. L'orientation 5 :6 ou singulet constitue ainsi l'orientation la plus stable, ce qui est cohérent avec les images STM où nous avons vu que la population des molécules singulet était supérieure à celle des molécules doublet. Autrement dit, l'ordre rotationnel associé à l'angle 38° (une sous-maille composée d'un triplet et de trois singulets) est le plus stable dans l'îlot des C_{60}.

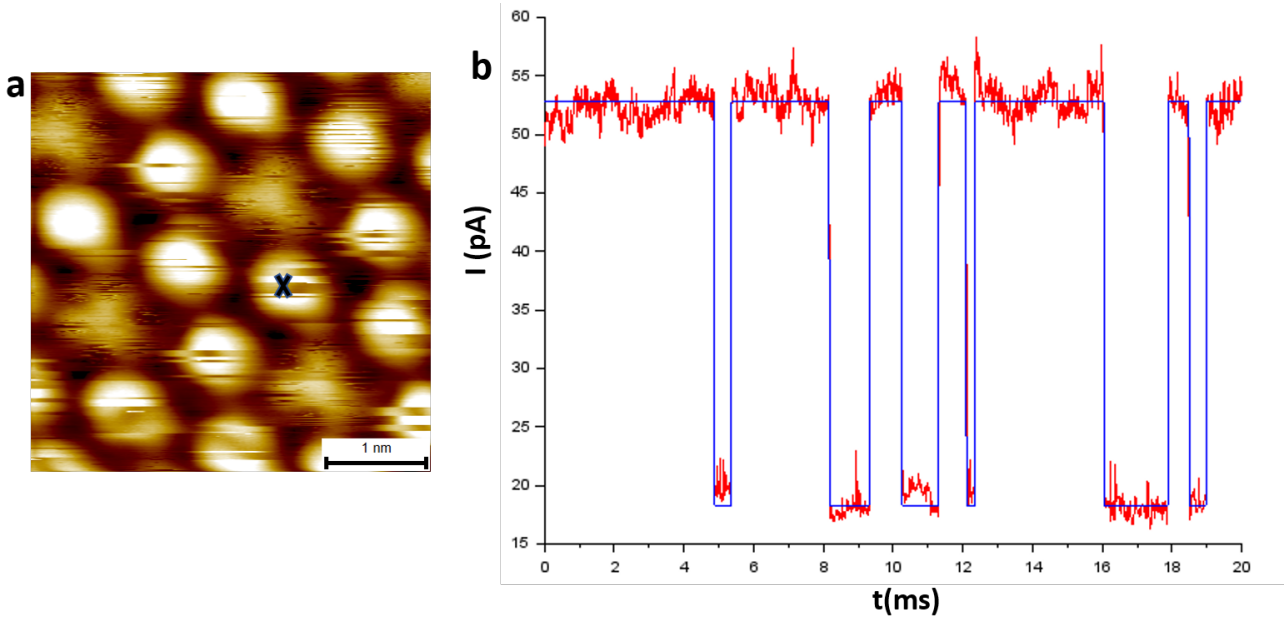


FIGURE 5.15 – a) Image des molécules C_{60} sur M-AC/HOPG (1.3 v, 10 pA). b) Courbe I(t) du bruit du télégraphe enregistrée sur la molécule initialement en orientation 5 :6 marquée dans l'image a

Les courbes 5.17a et 5.17b représentent l'évolution du rendement en fonction de la tension et du courant. Le rendement en fonction de la tension semble être constant dans l'intervalle de tension considéré. Nous n'observons pas de rupture qui permettrait, par exemple, de déterminer une tension seuil des fluctuations d'orientations. Le rendement en fonction du courant n'est pas clairement constant (notamment si on considère uniquement l'état doublet). Il est donc difficile de déterminer le processus derrière les fluctuations, c'est-à-dire de savoir si celles-ci impliquent le passage d'un seul électron ou de plusieurs électrons simultanément. Si le processus est à un électron, on s'attend à ce que le rendement soit indépendant du courant et donc du nombre d'électrons traversant la jonction tunnel lors des switchs, bien que le nombre de fluctuations augmente avec le courant. Notre étude ne permet pas malheureusement de conclure sur ça à cause de la fenêtre réduite des valeurs de mesure (1.3-1.7 V et 10-50 pA) ; et n'inclut pas de valeurs prises de part et d'autre de points de référence comme le HOMO ou LUMO (pour les tensions). Néanmoins, le rendement permet de comparer le taux de fluctuation entre les deux orientations car il décrit l'efficacité du processus. Dans les deux courbes, les rendements de l'état doublet (orientation 5 :5) sont toujours supérieurs à ceux de l'état singulet (orientation 5 :6). Ceci signifie que la probabilité de voir un switch doublet vers singulet est plus élevée que le processus inverse, ce qui va dans le sens de ce qu'on observe pour les temps de vie. Ces résultats montrent que la dynamique des fluctuations entre états 6 :6 et 5 :6 révèle une asymétrie nette : l'orientation singulet 5 :6 (correspondant à la phase 38°) apparaît plus stable, tandis que les transitions depuis l'état doublet 6 :6 vers l'état singulet sont plus probables, en accord avec les observations STM de population moléculaire.

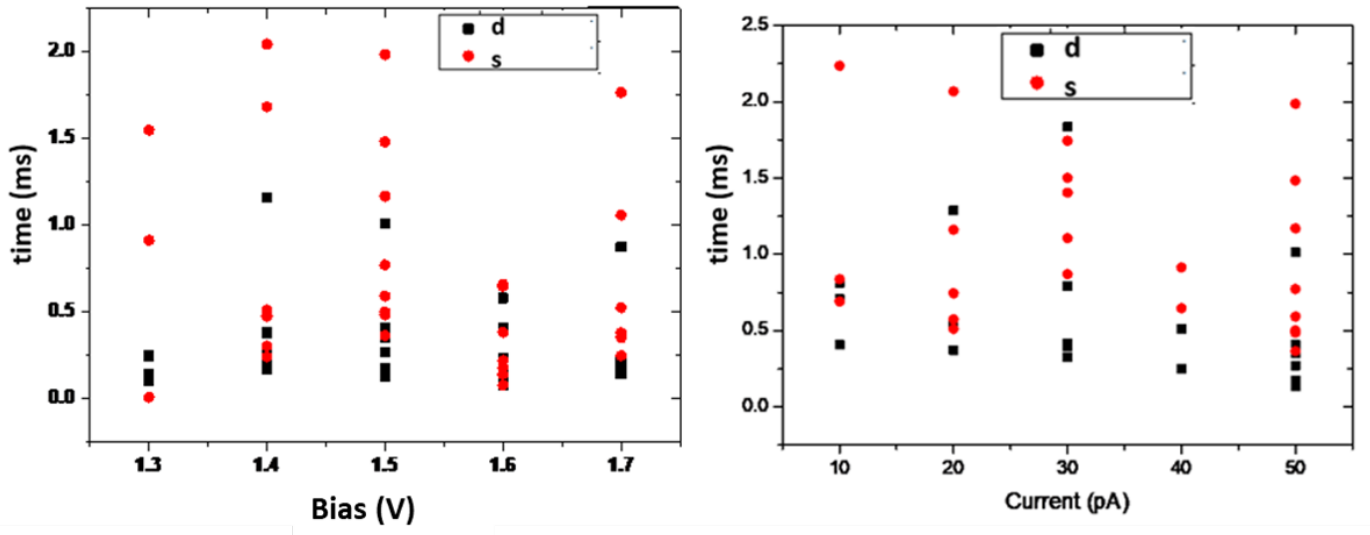


FIGURE 5.16 – Courbes de l'évolution des temps de vie τ en fonction de la tension à gauche et et du courant à droite

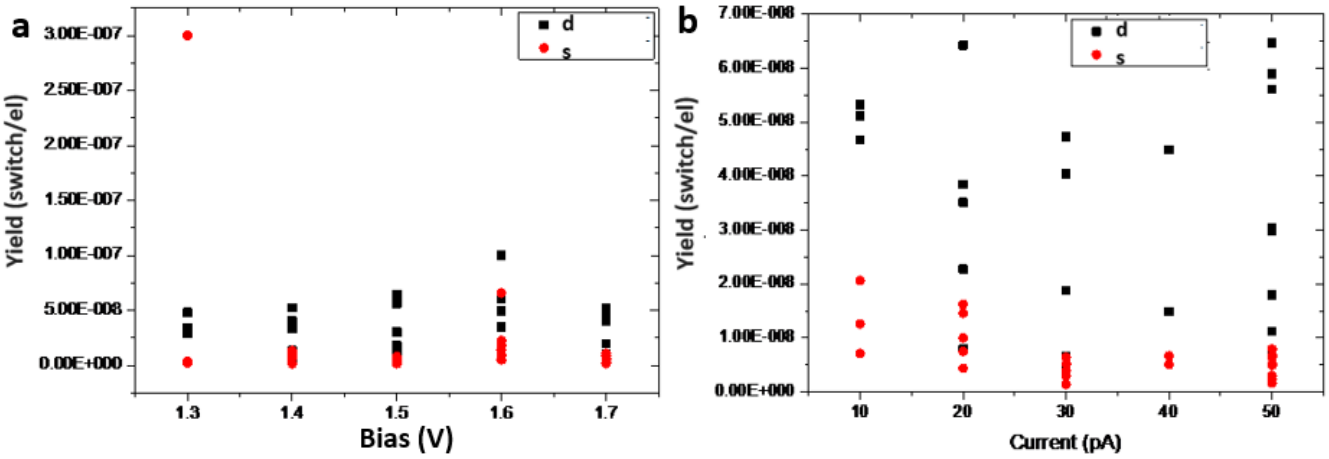


FIGURE 5.17 – Courbes répresentent l'évolution du rendement quantique en fonction de la ten- sion a) et du courant b)

5.4.5 Resistance differentielle négative sur bicouche de C_{60}

En plus des orientations individuelles différentes des molécules, une différence caractéristique qu'on observe entre les C_{60} en seconde couche et en monocouche est l'apparition d'un régime de résistance différentielle négative (RDN) dans les régions inoccupées. Une RDN est caractérisée par une diminution du courant avec l'augmentation de la tension. La RDN est une propriété connue de certaines composantes électroniques à deux bornes comme les jonctions p-n, diodes à effet tunnel et qui est considérée comme une signature des états localisés faiblement couplés aux électrodes [180, 181]. Elle est également observée en spectroscopie tunnel [182, 148]. Il existe plusieurs mécanismes (basés sur la théorie de transport quantique ou juste des modèles) servant à expliquer le phénomène de la RDN : les résonances dans la densité d'états projetée (PDOS) de la pointe STM, la chute de tension le long de la molécule ou un effet tunnel entre orbitale de molécule et états de Shockley d'une surface [183, 182]. Cependant, son mécanisme de base implique une conduction des porteurs dépendant de l'énergie ; lorsque la tension de polarisation source-grille est balayée dans et hors de la plage d'énergie concernée, le courant varie de manière non monotone, conduisant à la RDN sur une certaine plage de tension [184].

La figure 5.18a montre des spectres dI/dV des molécules de C_{60} sur une seconde couche. Le spectre vert est pris sur une molécule en orientation 6 (triplet), le rouge sur une molécule en 5 :6 (singulet) comme on peut le voir sur l'image à côté. Les spectres sont, en général, caractérisés par un épaulement au niveau des états occupés ainsi que la présence de deux pics qui tendent à former une bosse correspondant aux orbiatles LUMO et LUMO+1. Les positions des orbitales LUMO et LUMO+1 sont de 0,8 V et de 0,92 V pour le singulet (spectre rouge) ; et de 0,94 V et 1,1 V pour le triplet. Les positions des orbitales HOMO sont difficiles à déterminer avec précision à cause de l'épaulement sur le spectre ainsi que du bruit provenant des fluctuations des molécules ; néanmoins on l'estime à -2,7 V pour le singulet en bleu. Ainsi, si on considère uniquement le singulet, l'énergie du gap HOMO-LUMO des C_{60} est de 3.64 eV qui reste similaire à des valeurs reportées pour les molécules de C_{60} en seconde couche [148]. On observe une légère différence sur les spectres entre la molécule triplet et le singulet. Cette différence pourrait être attribuée aux orientations distinctes des molécules. En effet, plusieurs études ont montré que des molécules de C_{60} en multicouche adoptant différentes orientations présentent des états électroniques légèrement décalés [63]. Notons de plus que les orientations des molécules peuvent fluctuer à temps réel lors de la prise des spectres de sorte que les spectres enregistrés sur la même molécule peuvent changer.

Sur les spectres dI/dV (voir figure 5.18a) et de courant mesurés sur les deux molécules (voir 5.18b, c), nous observons un régime RDN entre 1,27 V et 1,4 V pour le singulet, et entre 1,37 V et 1,5 V pour le triplet. Ceci constitue une différence avec une monocouche de C_{60} où ce régime RDN n'a pas été observé (voir chapitre 4). Les intervalles de la RDN sur les trois spectres suivent l'ordre de positions des orbitales LUMO. L'ampleur relative de la chute du courant semble être plus forte sur le spectre (vert) de la molécule triplet. La RDN a été reportée pour du C_{60} en bicouche sur Au(111) [148], et également pour du C_{60} déposé sur sous-monocouche (0,5 ML) de TPA sur Au(111) [180].

L'apparition d'une RDN en STM sur des systèmes moléculaires peut s'expliquer par différents mécanismes. Dans les multicouches de C_{60}, il a été suggéré que la RDN peut être attribuée à la dépendance en tension de la barrière tunnel, qui inhibe le courant vers les résonances moléculaires [148]. Le courant tunnel est augmenté de manière résonnante lorsque le niveau de Fermi de la

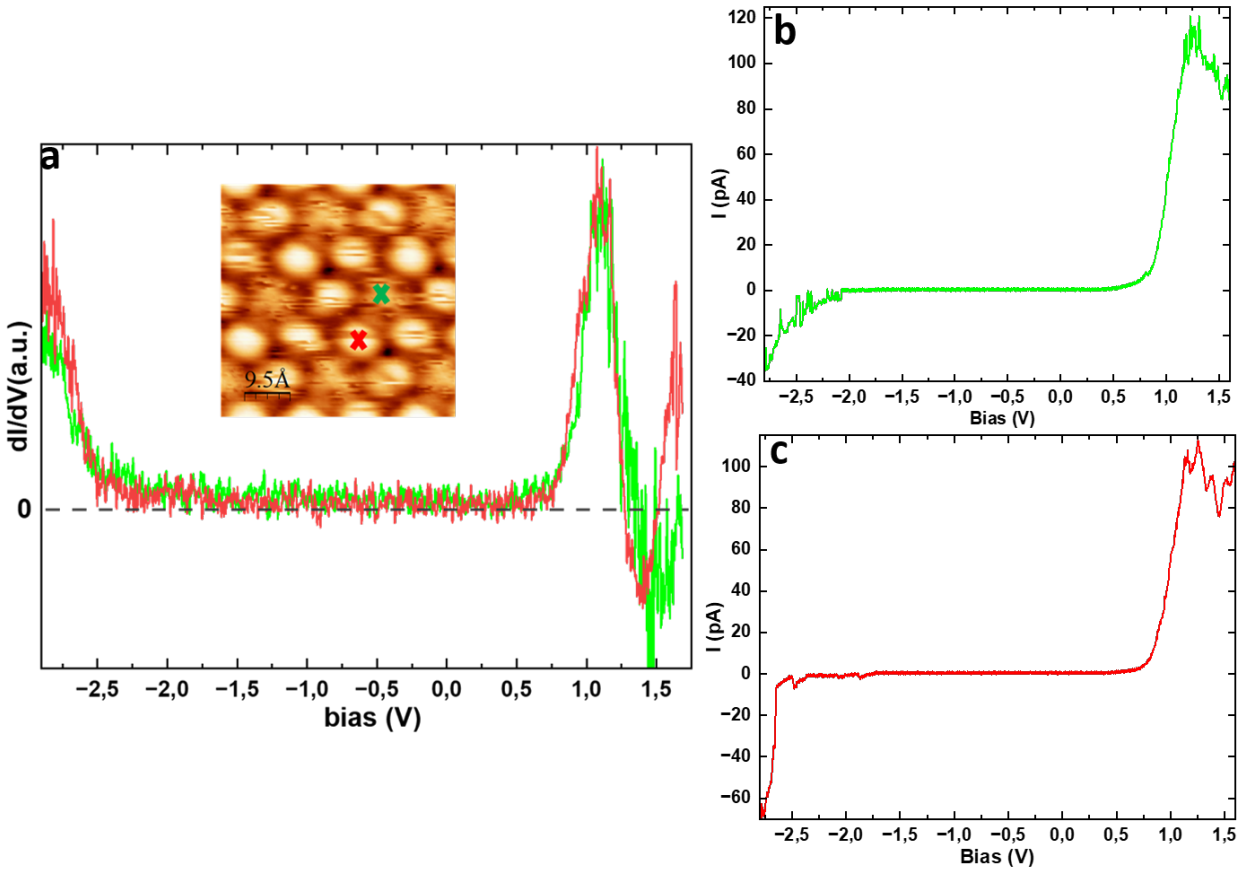


FIGURE 5.18 – a) spectres dI/dV des C_{60} en seconde couche sur du M-AC/HOPG pris sur les molécules marquées par le code couleur correspondant illustrant la RDN. b-c) Courbes I(V) associées aux eux spectres dans a

pointe s'aligne avec le niveau LUMO du C_{60}. Lorsque la tension augmente, les électrons de la pointe alignés sur ces résonances rencontrent une barrière effective plus élevée, ce qui réduit le courant et engendre la RDN. Si la résonance LUMO est suffisamment forte, le courant total d'effet tunnel est donc réduit avec l'augmentation de la tension de polarisation, ce qui se traduit par une RDN dans les spectres dI/dV.

Un autre mécanisme est aussi possible. Dans les jonctions de type double-barrière, la RDN peut être due aux variations de hauteur effective des deux barrières tunnel sous l'effet de la tension appliquée, conduisant à une diminution du courant autour des résonances moléculaires [185].

La RDN est un concept physique qui attire toujours de l'intérêt, et les dispositifs à caractère RDN sont des éléments importants avec un large spectre d'applications de circuits tels que les oscillateurs haute fréquence, les convertisseurs analogique-numérique, la mémoire et les portes logiques[181]. L'observation de la RDN dans la seconde couche de C_{60} pourrait ouvrir la voie à un contrôle plus efficace de leurs propriétés de transport électronique, et ainsi optimiser leur utilisation dans les dispositifs nanoélectroniques.

5.4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des films d'un réseau supramoléculaire de mélamine acide cyanurique qu'on a caractérisés par mesure PM-IRRAS et le STM pour s'assurer que le réseau est bien formé et estimer éventuellement le nombre de couches de molécules en fonction de la concentration des solutions utilisées ainsi que le temps de trempage. Les mesures STM ont permis de déterminer l'arrangement du réseau sur le HOPG ainsi que son orientation par rapport au HOPG. Nous avons ensuite utilisé ce réseau comme couches de découplage électronique entre les molécules de C_{60} en séconde couche et le HOPG pour réduire l'interaction entre les deux et étudier ainsi les propriétés intrinsèques de l'ordre des orientations des C_{60}. Nous avons d'abord vu que les couches C_{60} sur du M-AC ont un arrangement similaire à celui des molécules du réseau et une même orientation par rapport au HOPG. Cet arrangement forme une structure compacte d'une période de 1 nm environ similaire à la période dans la forme massive du C_{60} L'étude des orientations de C_{60} en seconde couche sur M-AC/HOPG montre un ordre rotationnel suivant une superstructure 2×2. Cette superstructure forme un arrangement hexagonal d'un plan (111) de la structure compacte fcc de la forme massive du C_{60} avec une reconstruction 2×2 de la maille via un changement d'ordre d'orientation des molécules sur la couche. Les orientations individuelles fluctuent entre deux orientations 6 :6 et 5 :6 (associées à des rotation de 98° et 38°) conduisant à une configuration majoritaire différente de celle attendue théoriquement à une température de 78 K. Une étude de la dynamique des fluctuation réalisée via des mesure de bruit de télégraphe sur les molécules, confirme les observations de l'imagerie mais n'a pas permis de conclure sur le processus derrière les fluctuations des orientations. Des mesures dI/dV sur les C_{60} en seconde couche sur le substrat M-AC/HOPG ont révélé une résistance différentielle négative.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Dans cette thèse, nous avons utilisé l'ingénierie de défauts ponctuels dans le HOPG et des molécules auto-assemblées ainsi que les interactions entre ces molécules et du HOPG modifié par des défauts destinés à contrôler les propriétés électroniques et chimiques d'un substrat de HOPG comme modèle du graphène. Ce travail s'est opéré par microscopie et spectroscopie à effet tunnel à une température de 78 K.

Dans un premier chapitre, nous avons combiné la présence de deux types de défauts ponctuels de l'HOPG, des dopants azote et des lacunes. Pour cela, nous avons tout d'abord étudié séparément la présence d'un des deux défauts dans le HOPG. Le dopage par plasma azote dans le HOPG génère majoritairement de l'azote en substitution au carbone ou graphitique. Ce dopage déplace le point de neutralité de charge (CNP) du HOPG en dessous du niveau de Fermi équivalent à un dopage type n. Le déplacement du CNP est lié au taux de dopage utilisé, et est similaire au déplacement observé dans le cas du graphène. Les spectres dI/dV en fonction de l'énergie sur les azotes montrent une résonance dans la densité d'état dans la zone des états inoccupés qui se manifeste par un pic large situé entre 0,3 et 0,5 V. Cette résonance est typique d'un atome d'azote en configuration graphitique et est similaire au cas connu des azotes dans le graphène. L'étude des lacunes générées par bombardement ionique à l'argon Ar^+ montre une formation de différentes configurations structurelles de lacunes, notamment des lacunes simples et des bilacunes sur la surface de l'HOPG. L'étude des propriétés électroniques des lacunes a montré que ces dernières sont caractérisées par une résonance au-dessus du niveau de Fermi dans les états inoccupés aux alentour de 0,11 V (en moyenne). Des calculs DFT ont révélé que les lacunes simples et doubles reconstruites sont bien à l'origine des états inoccupés observés expérimentalement. Lorsque les lacunes sont combinées à de l'azote dans le HOPG, les pics de résonance des lacunes sont déplacés en dessous du niveau de Fermi, transformant des états initialement inoccupés en états occupés. Ceci permet d'imaginer une nouvelle ingénierie des défauts dans le graphite ou le graphène pour contrôler les propriétés électroniques du substrat. en combinant le dopage à l'azote et la lacune. Cette ingénierie pourrait se réaliser en utilisant des lacunes pour créer des sites avec une forte résonance dans la densité d'états, puis en utilisant le dopage par l'azote pour contrôler la position en énergie de cette résonance.

Nous avons également utilisé des molécules de C_{60} comme sonde de fonctionnalité des défauts précédents. Déposées par évaporation, les molécules de C_{60} s'auto-assemblent en formant des îlots compacts sur la surface du HOPG en adoptant une structure hexagonale d'une période de 1 nm. Les

interactions molécule-substrats loin des défauts, entre le C_{60} et le HOPG sont très faibles, comme le montrent les mesures dI/dV sur des C_{60} sur le HOPG avec le gap HOMO-LUMO mesuré de $\simeq 3.6$ eV. Par contre, l'interaction entre le HOPG et le C_{60} est différente avec la présence des défauts. Les mesures STM/STS montrent un décalage rigide des niveaux moléculaires HOMO et LUMO des C_{60} adsorbés sur des atomes d'azote par rapport aux C_{60} loin de ces derniers. Sur les sites dopés à l'azote, les orbitales HOMO et LUMO des C_{60} sont décalées vers les tensions négatives, indiquant un transfert de charge du substrat vers les molécules. À l'inverse, un décalage vers les tensions positives est observé pour les molécules de C_{60} sur les lacunes, suggérant un transfert de charge en direction opposée. Cette étude démontre l'effet que peuvent avoir des défauts ponctuels sur les propriétés du HOPG ou du graphène, notamment via leur interaction chimique avec des molécules. Cela pourrait aussi ouvrir une voie à de nouvelles méthodes de fonctionnalisation chimique des matériaux avec de potentielles applications en catalyse ou en électronique moléculaire (capteurs, diodes...).

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons regardé l'auto-assemblage des molécules C_{60} et analysé les orientations individuelles et configurations des molécules sur un réseau supramoléculaire de mélamine-acide cyanurique (M-AC) sur HOPG. Le réseau M-AC a été, d'abord, étudié par STM et PM-IRRAS avant de passer au C_{60}. Sur un substrat formé par M-AC et HOPG, les interactions intermoléculaires dominent les interactions C_{60}-substrat. Nous avons observé, via les mesures STM des C_{60} sur du M-AC/HOPG, les orientations individuelles des molécules ainsi qu'un ordre rotationnel des C_{60} sous forme d'une superstructure 2×2 formant un arrangement hexagonal similaire au plan (111) de la forme massive du C_{60}. Les orientations individuelles des molécules sont déterminées ainsi que le lien entre l'ordre rotationnel qu'elles forment et la phase structurale de la forme massive du C_{60}. Nous avons remarqué que les orientations des molécules C_{60} fluctuent en temps réel. La configuration, formée par une orientation en hexagone (triplet) et des orientations 5 :6 (singulet), associée à la rotation de 38° (dans le bulk), est majoritaire dans la superstructure, tandis que la configuration, formée d'une orientation en hexagone et des orientations 6 :6 (doublet), associée à l'angle 98° est minoritaire. Ceci diffère de la structure idéale prédite. Cette partie a aussi permis d'étudier l'auto-assemblage des C_{60} en double couche à 78 K sur du M-AC/HOPG ainsi que la structure intramoléculaire des molécules de C_{60}. Elle a permis d'identifier les différentes orientations moléculaires possibles des C_{60} dans leur phase ordonnée vitreuse (en dessous de 90 K) ainsi que leur dynamique et de faire un lien entre l'ordre rotationnel formé par les orientations et les structures de phases de la forme massive. Ceci permet d'avoir une meilleure compréhension de la physique des C_{60}. L'ordre rotationnel dynamique observé est dû à la présence du réseau M-AC, et n'est pas observé sur HOPG en l'absence de M-AC.

Ce travail ouvre plusieurs perspectives. Pour aller plus loin avec la combinaison des défauts, on pourrait étudier la combinaison des lacunes et des azotes sur le graphène surtout en explorant différentes concentrations de dopage au lieu d'une seule pour voir jusqu'à quel point la résonance due aux lacunes peut descendre avec le dopage ou l'influence qu'aurait une autre configuration du dopant azote (pyridinique, pyrollique) résultant d'un fort taux de dopage sur les lacunes. Pour aller plus loin dans les interactions molécules défauts, on pourrait tester les mêmes expériences réalisées avec d'autres molécules (comme des dérivées de porphyrines ou de phthalocyanine) pour tester la généralité des effets observés avec le C_{60}. Pour les C_{60}, ce serait intéressant de refaire

les mêmes expériences (ou tout dispositif permettant d'avoir le même découplage entre C_{60} et substrat) avec une ou des températures plus basses et voir si on obtient la structure idéale associée à 98° et ainsi déterminer une température seuil de la transition de phase en dessous de 90 K. L'utilisation de réseau moléculaire périodique comme masque pour réaliser un dopage périodique est un problème ouvert qui reste à explorer. L'utilisation d'autres molécules, qui peuvent former un réseau nanoporeux plus résistant et facile à éliminer, ou le développement d'une méthode pour éliminer une couche de C_{60} après un fort dopage sont des pistes qui pourraient être testées.

Chapitre 7

Annexes

7.1 Nanostructuration du dopage azote par des réseaux nanoporeux

7.1.1 Réseau mélamine acide cyanurique

Nous avons d'abord élaboré le réseau supramoléculaire à base de molécules de mélamine et d'acide cyanurique par voie de trempage. Deux solutions de mélamine et d'acide cyanurique préparées chacune dans l'eau et de concentration égale ($3x10^{-5}$ mol/L) sont mélangées à volume égal dans un bécher avant d'immerger le HOPG dans le mélange pendant quatre minutes. Les molécules, se liant par des triples liaisons hydrogène, s'assemblent sur la surface du HOPG pour former un réseau mixte et poreux. L'imagerie STM (voir Fig. 7.1.a) permet de déterminer un réseau hexagonal mixte d'une période d'environ 1 nm et une taille des pores aux alentours de 0,5 nm. Le nombre de monocouches du réseau qui varie selon la concentration et la durée de trempage peut varier (de 1 à 3 monocouches) en fonction des régions imagées. Ceci suggère une uniformité imparfaite du réseau. Après la vérification de la formation du réseau, nous réalisons un dopage sous ultravide par plasma d'azote. Le temps de dopage est de 2 minutes. L'objectif est de déterminer si le dopage à travers la couche moléculaire poreuse présente une distribution spatiale périodique ou moins aléatoire qu'en absence de couche moléculaire. Ensuite nous passons à l'élimination du masque moléculaire via une technique de chauffages successifs dans l'eau suivie d'un passage à l'ultrason. Les analyses notamment par transformée de Fourier d'une image STM du HOPG dopé après élimination du réseau ne permettent pas de confirmer une périodicité du dopage. Le taux de dopage calculé est de 1 % et correspond à une occupation partielle (environ 1/3) des pores du réseau. Pour mieux étudier les effets du réseau, un autre échantillon est réalisé avec une partie clivée juste après formation du réseau permettant ainsi d'avoir une zone masquée et une zone non masquée sur l'échantillon avant le dopage. L'image STM de la Fig. 7.1.c représente une zone non masquée, son taux de dopage est d'environ 1.3% relativement supérieur à celui de la zone masquée. Cette différence est un 1er indicateur du rôle et de l'effet potentiel des masques. Néanmoins, cette différence de taux de dopage n'est remarquée sur toutes les régions de l'échantillon. Ceci peut s'expliquer par plusieurs facteurs, dont par exemple les différences de nombre de monocouches entre régions, la disruption du film du réseau dans certaines régions parfois. Pour mieux comparer, nous avons mis en place une méthode de détection et de localisation des azotes puis de tracer la fonction de corrélation

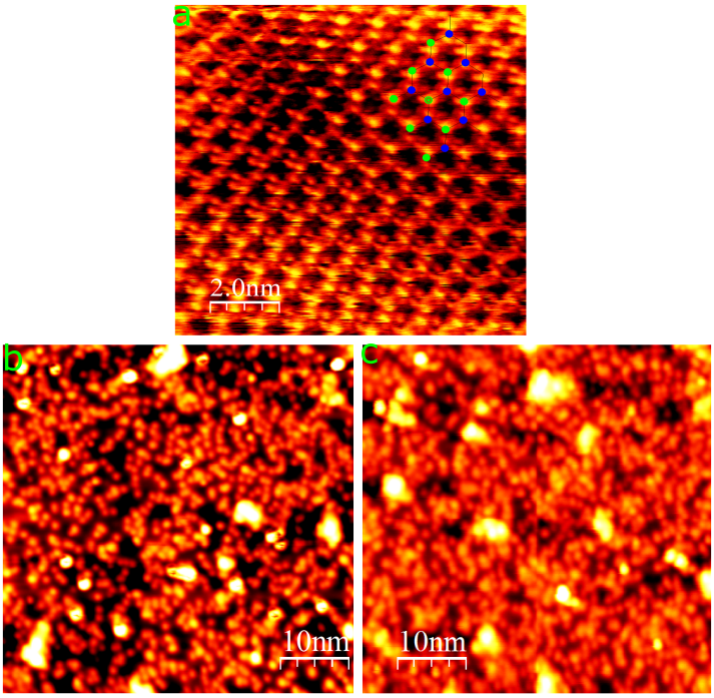


FIGURE 7.1 – images STM a) réseau poreux mélamine-acide cyanurique sur le HOPG, b) une zone masquée du HOPG dopé par azote, c) une zone non masquée du HOPG dopé

de paires g(r) représentant la probabilité de trouver le centre d'un azote à une distance donnée du centre d'un autre azote. La tendance générale à partir de certaines images analysées des fonctions g(r) est donnée dans la Fig.7.2. Nous remarquons que l'allure des deux fonctions ne correspond pas forcément à celle d'un système périodique. Néanmoins, le décalage entre les pics dominants dans chaque fonction g(r) montre une présence de distance caractéristique prépondérante entre les azotes qui varie d'un cas à l'autre. Dans la zone masquée, cette distance est aux alentours de 1,1 nm (et dans d'autres cas elle s'approche de 1,5 nm). Ceci suggère que le réseau pourrait avoir un rôle structurant du dopage, néanmoins pour avoir plus de certitude des analyses supplémentaires sont nécessaires.

Pour améliorer l'efficacité du masque, nous avons essayé d'utiliser les C_{60} au-dessus du réseau mélamine-acide cyanurique. Cependant, cette approche a été limitée par une autre problématique. Après dopage, il n'a pas été possible d'éliminer les C_{60} malgré de longs chauffages et de traitements chimiques avec différents solvants. Nous n'avons donc pas eu la possibilité de voir si l'azote sous les C_{60} présentait une périodicité ou non.

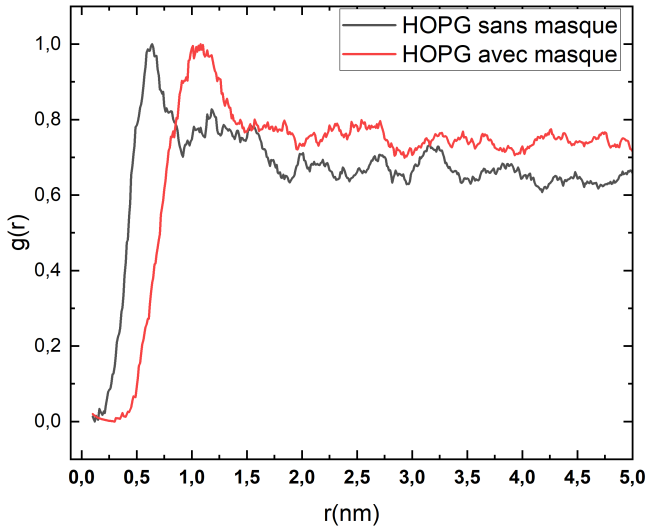


FIGURE 7.2 – Courbes de la fonction de corrélation de paires d'une zone masquée et non masquée du HOPG dopé azote

Bibliographie

[1] Frédéric Joucken, Yann Tison, Patrick Le Fèvre, Antonio Tejeda, Amina Taleb-Ibrahimi, Edward Conrad, Vincent Repain, Cyril Chacon, Amandine Bellec, Yann Girard, Sylvie Rousset, Jacques Ghijsen, Robert Sporken, Hakim Amara, François Ducastelle, and Jérôme Lagoute. Charge transfer and electronic doping in nitrogen-doped graphene. Scientific Reports, 5(1), sep 2015.

[2] Mehdi Bouatou, Cyril Chacon, Aleksander Bach Lorentzen, Huu Thoai Ngo, Yann Girard, Vincent Repain, Amandine Bellec, Sylvie Rousset, Mads Brandbyge, Yannick J. Dappe, and Jérôme Lagoute. Visualizing in-plane junctions in nitrogen-doped graphene. Advanced Functional Materials, 32(47) :2208048, 2022.

[3] Miguel M Ugeda, Iván Brihuega, Francisco Guinea, and José M Gómez-Rodríguez. Missing atom as a source of carbon magnetism. Physical Review Letters, 104(9) :096804, 2010.

[4] Zhong Lin, Bruno R Carvalho, Ethan Kahn, Ruitao Lv, Rahul Rao, Humberto Terrones, Marcos A Pimenta, and Mauricio Terrones. Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. 2D Materials, 3(2) :022002, 2016.

[5] Jie Jiang, Peng Yang, Juin J Liou, Wugang Liao, and Yang Chai. Defect engineering of two-dimensional materials towards next-generation electronics and optoelectronics. Nano Research, 16(2) :3104–3124, 2023.

[6] Fu Liu and Zhanxi Fan. Defect engineering of two-dimensional materials for advanced energy conversion and storage. Chemical Society Reviews, 52(5) :1723–1772, 2023.

[7] Benjamin Collins Brodie. Xiii. on the atomic weight of graphite. Philosophical transactions of the Royal Society of London, (149) :249–259, 1859.

[8] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. Physical review, 71(9) :622, 1947.

[9] N. D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. Phys. Rev., 176 :250–254, Dec 1968.

[10] R. Peierls. Quelques propriétés typiques des corps solides. Annales de l'institut Henri Poincaré, 5(3) :177–222, 1935.

[11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 306(5696) :666–669, 2004.

[12] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. Proceedings of the National Academy of Sciences, 102(30) :10451–10453, jul 2005.

[13] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. Rev. Mod. Phys., 81 :109–162, Jan 2009.

[14] Riichiro Saito, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. Physical Review B, 61(4) :2981, 2000.

[15] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. Nature materials, 6(3) :183–191, 2007.

[16] Antonio H Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. Reviews of modern physics, 81(1) :109–162, 2009.

[17] Alexander A Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nano letters, 8(3) :902–907, 2008.

[18] Meryl D Stoller, Sungjin Park, Yanwu Zhu, Jinho An, and Rodney S Ruoff. Graphene-based ultracapacitors. Nano letters, 8(10) :3498–3502, 2008.

[19] A. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. García-Hernández, A. Bachtold, G. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Zhipei Sun, C. Galiotis, A. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, Annick Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, Gareth M Williams, B. Hong, Jong-Hyun Ahn, Jong M. Kim, H. Zirath, B. V. van Wees, H. V. D. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, Xinliang Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, Simon R. T. Neil, Quentin Tannock, T. Löfwander, and J. Kinaret. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. Nanoscale, 2015.

[20] Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I Khondaker, and Sudipta Seal. Graphene based materials : past, present and future. Progress in materials science, 56(8) :1178–1271, 2011.

[21] Valeria Nicolosi, Manish Chhowalla, Mercouri G Kanatzidis, Michael S Strano, and Jonathan N Coleman. Liquid exfoliation of layered materials. Science, 340(6139) :1226419, 2013.

[22] K S Novoselov, Artem Mishchenko, Alexandra Carvalho, and AH Castro Neto. 2d materials and van der waals heterostructures. Science, 353(6298) :aac9439, 2016.

[23] Jonathan N. Coleman, Mustafa Lotya, Arlene O'Neill, Shane D. Bergin, Paul J. King, Umar Khan, Karen Young, Alexandre Gaucher, Sukanta De, Ronan J. Smith, Igor V. Shvets, Sunil K. Arora, George Stanton, Hye-Young Kim, Kangho Lee, Gyu Tae Kim, Georg S. Duesberg, Toby Hallam, John J. Boland, Jing Jing Wang, John F. Donegan, Jaime C. Grunlan, Gregory Moriarty, Aleksey Shmeliov, Rebecca J. Nicholls, James M. Perkins, Eleanor M. Grieveson, Koenraad Theuwissen, David W. McComb, Peter D. Nellist, and Valeria Nicolosi. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. Science, 331(6017) :568–571, 2011.

[24] Jingang Wang, Fengcai Ma, and Mengtao Sun. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures : properties and applications. RSC advances, 7(27) :16801–16822, 2017.

[25] Yu Wang, Ling Wang, Xin Zhang, Xuejing Liang, Yiyu Feng, and Wei Feng. Two-dimensional nanomaterials with engineered bandgap : Synthesis, properties, applications. Nano Today, 37 :101059, 2021.

[26] Pere Miró, Martha Audiffred, and Thomas Heine. An atlas of two-dimensional materials. Chemical Society Reviews, 43(18) :6537–6554, 2014.

[27] Wei Yang, Guorui Chen, Zhiwen Shi, Cheng-Cheng Liu, Lianchang Zhang, Guibai Xie, Meng Cheng, Duoming Wang, Rong Yang, Dongxia Shi, et al. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. Nature materials, 12(9) :792–797, 2013.

[28] Matthew Yankowitz, Qiong Ma, Pablo Jarillo-Herrero, and Brian J LeRoy. van der waals heterostructures combining graphene and hexagonal boron nitride. Nature Reviews Physics, 1(2) :112–125, 2019.

[29] Feng Wang, Zhenxing Wang, Lei Yin, Ruiqing Cheng, Junjun Wang, Yao Wen, Tofik Ahmed Shifa, Fengmei Wang, Yu Zhang, Xueying Zhan, et al. 2d library beyond graphene and transition metal dichalcogenides : a focus on photodetection. Chemical Society Reviews, 47(16) :6296–6341, 2018.

[30] Jianping Shi, Min Hong, Zhepeng Zhang, Qingqing Ji, and Yanfeng Zhang. Physical properties and potential applications of two-dimensional metallic transition metal dichalcogenides. Coordination Chemistry Reviews, 376 :1–19, 2018.

[31] Bei Zhao, Dingyi Shen, Zucheng Zhang, Ping Lu, Mongur Hossain, Jia Li, Bo Li, and Xidong Duan. 2d metallic transition-metal dichalcogenides : structures, synthesis, properties, and applications. Advanced Functional Materials, 31(48) :2105132, 2021.

[32] Y. P. Venkata Subbaiah, K. J. Saji, and A. Tiwari. Atomically thin mos2 : A versatile nongraphene 2d material. Advanced Functional Materials, 26(13) :2046–2069, 2016.

[33] Wei Zhao, Jie Pan, Yuqiang Fang, Xiangli Che, Dong Wang, Kejun Bu, and Fuqiang Huang. Metastable mos2 : Crystal structure, electronic band structure, synthetic approach and intriguing physical properties. Chemistry – A European Journal, 24(60) :15942–15954, 2018.

[34] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlögl. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. Phys. Rev. B, 84 :153402, Oct 2011.

[35] Anha Bhat, Shoaib Anwer, Kiesar Sideeq Bhat, M Infas H Mohideen, Kin Liao, and Ahsanulhaq Qurashi. Prospects challenges and stability of 2d mxenes for clean energy conversion and storage applications. npj 2D Materials and Applications, 5(1) :61, 2021.

[36] Karim Khan, Ayesha Khan Tareen, Muhammad Iqbal, Iftikhar Hussain, Asif Mahmood, Usman Khan, Muhammad Farooq Khan, Han Zhang, and Zhongjian Xie. Recent advances in mxenes : a future of nanotechnologies. Journal of Materials Chemistry A, 11(37) :19764–19811, 2023.

[37] Pere Miró, Martha Audiffred, and Thomas Heine. An atlas of two-dimensional materials. Chem. Soc. Rev., 43(18) :6537–6554, 2014.

[38] Bilu Liu, Ahmad Abbas, and Chongwu Zhou. Two-dimensional semiconductors : From materials preparation to electronic applications. Advanced Electronic Materials, 3(7) :1700045, apr 2017.

[39] Hai Li, Jumiati Wu, Zongyou Yin, and Hua Zhang. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer mos2 and wse2 nanosheets. Accounts of Chemical Research, 47(4) :1067–1075, 2014. PMID : 24697842.

[40] Dezhi Wang, Zhiping Wang, Changlong Wang, Pan Zhou, Zhuangzhi Wu, and Zhihong Liu. Distorted MoS2 nanostructures : An efficient catalyst for the electrochemical hydrogen evolution reaction. Electrochemistry Communications, 34 :219–222, sep 2013.

[41] Can Liu, Tianyao Liu, Zhibin Zhang, Zhipei Sun, Guangyu Zhang, Enge Wang, and Kaihui Liu. Understanding epitaxial growth of two-dimensional materials and their homostructures. Nature Nanotechnology, 19(7) :907–918, 2024.

[42] Trung T Pham, Péter Vancsó, Márton Szendrő, Krisztián Palotás, Roshan Castelino, Mehdi Bouatou, Cyril Chacon, Luc Henrard, Jérôme Lagoute, and Robert Sporken. Higher-indexed moiré patterns and surface states of mote2/graphene heterostructure grown by molecular beam epitaxy. npj 2D Materials and Applications, 6(1) :48, 2022.

[43] Sergio Navalon, Amarajothi Dhakshinamoorthy, Mercedes Alvaro, and Hermenegildo Garcia. Carbocatalysis by graphene-based materials. Chemical reviews, 114(12) :6179–6212, 2014.

[44] Simone Bertolazzi, Marco Gobbi, Yuda Zhao, Claudia Backes, and Paolo Samorì. Molecular chemistry approaches for tuning the properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides. Chemical Society Reviews, 47(17) :6845–6888, 2018.

[45] Damien Voiry, Anandarup Goswami, Rajesh Kappera, Cecilia de Carvalho Castro e Silva, Daniel Kaplan, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, Tewodros Asefa, and Manish Chhowalla. Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering. Nature chemistry, 7(1) :45–49, 2015.

[46] Ruey-Chi Wang, Ya-Chun Chen, Shu-Jen Chen, and Yu-Ming Chang. Unusual functionalization of reduced graphene oxide for excellent chemical surface-enhanced raman scattering by coupling with zno. Carbon, 70 :215–223, 2014.

[47] Cecilia Wetzl, Alessandro Silvestri, Marina Garrido, Hui-Lei Hou, Alejandro Criado, and Maurizio Prato. The covalent functionalization of surface-supported graphene : An update. Angewandte Chemie International Edition, 62(6) :e202212857, 2023.

[48] Vasilios Georgakilas, Jitendra N Tiwari, K Christian Kemp, Jason A Perman, Athanasios B Bourlinos, Kwang S Kim, and Radek Zboril. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. Chemical reviews, 116(9) :5464–5519, 2016.

[49] Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, and Rodney S. Ruoff. Graphene and graphene oxide : Synthesis, properties, and applications. Advanced Materials, 22(35) :3906–3924, 2010.

[50] Adam R Brill, Elad Koren, and Graham de Ruiter. Molecular functionalization of 2d materials : from atomically planar 2d architectures to off-plane 3d functional materials. Journal of Materials Chemistry C, 9(35) :11569–11587, 2021.

[51] Jan M Englert, Christoph Dotzer, Guang Yang, Martin Schmid, Christian Papp, J Michael Gottfried, Hans-Peter Steinrück, Erdmann Spiecker, Frank Hauke, and Andreas Hirsch. Covalent bulk functionalization of graphene. Nature Chemistry, 3(4) :279–286, 2011.

[52] Li-Hong Liu and Mingdi Yan. Functionalization of pristine graphene with perfluorophenyl azides. Journal of Materials Chemistry, 21(10) :3273–3276, 2011.

[53] Hossein Ismaili, Dongsheng Geng, Andy Xueliang Sun, Trissa Trisevgeni Kantzas, and Mark S Workentin. Light-activated covalent formation of gold nanoparticle–graphene and gold nanoparticle–glass composites. Langmuir, 27(21) :13261–13268, 2011.

[54] Jingzhi Lu, Alexey Lipatov, Natalia S Vorobeva, Dmitry S Muratov, and Alexander Sinitskii. Photoswitchable monolayer and bilayer graphene devices enabled by in situ covalent functionalization. Advanced Electronic Materials, 4(8) :1800021, 2018.

[55] Marco Gobbi, Sara Bonacchi, Jian X Lian, Alexandre Vercouter, Simone Bertolazzi, Björn Zyska, Melanie Timpel, Roberta Tatti, Yoann Olivier, Stefan Hecht, et al. Collective molecular switching in hybrid superlattices for light-modulated two-dimensional electronics. Nature Communications, 9(1) :2661, 2018.

[56] Xi Ling, Wenjing Fang, Yi-Hsien Lee, Paulo T Araujo, Xu Zhang, Joaquin F Rodriguez-Nieva, Yuxuan Lin, Jin Zhang, Jing Kong, and Mildred S Dresselhaus. Raman enhancement effect on two-dimensional layered materials : graphene, h-bn and mos2. Nano letters, 14(6) :3033–3040, 2014.

[57] J. M. MacLeod and F. Rosei. Molecular self-assembly on graphene. Small, 10(6) :1038–1049, 2014.

[58] Han Huang, Shi Chen, Xingyu Gao, Wei Chen, and Andrew Thye Shen Wee. Structural and electronic properties of ptcda thin films on epitaxial graphene. ACS nano, 3(11) :3431–3436, 2009.

[59] Lingmei Kong, Axel Enders, Talat S Rahman, and Peter A Dowben. Molecular adsorption on graphene. Journal of Physics : Condensed Matter, 26(44) :443001, 2014.

[60] Mehdi Bouatou, Sourav Mondal, Cyril Chacon, Frédéric Joucken, Yann Girard, Vincent Repain, Amandine Bellec, Sylvie Rousset, Shobhana Narasimhan, Robert Sporken, et al. Direct observation of the reduction of a molecule on nitrogen pairs in doped graphene. Nano Letters, 20(9) :6908–6913, 2020.

[61] Marco Gobbi, Emanuele Orgiu, and Paolo Samorì. When 2d materials meet molecules : opportunities and challenges of hybrid organic/inorganic van der waals heterostructures. Advanced Materials, 30(18) :1706103, 2018.

[62] Van Dong Pham, Sukanya Ghosh, Frédéric Joucken, Mario Pelaez-Fernandez, Vincent Repain, Cyril Chacon, Amandine Bellec, Yann Girard, Robert Sporken, Sylvie Rousset, et al. Selective control of molecule charge state on graphene using tip-induced electric field and nitrogen doping. npj 2D Materials and Applications, 3(1) :5, 2019.

[63] Michael Marz, Andrew Issac, Veronika Fritsch, Amina Kimouche, and Regina Hoffmann-Vogel. Real-space imaging of several molecular layers of c60 in the rotational glass phase. Journal of Physics : Condensed Matter, 35(40) :405004, 2023.

[64] Elton JG Santos, Declan Scullion, Ximo S Chu, Duo O Li, Nathan P Guisinger, and Qing Hua Wang. Rotational superstructure in van der waals heterostructure of self-assembled c 60 monolayer on the wse 2 surface. Nanoscale, 9(35) :13245–13256, 2017.

[65] Haiqian Wang, Changgan Zeng, Bing Wang, JG Hou, Qunxiang Li, and Jinlong Yang. Orientational configurations of the c 60 molecules in the (2$\times$ 2) superlattice on a solid c 60 (111) surface at low temperature. Physical Review B, 63(8) :085417, 2001.

[66] Masato Nakaya, Yuji Kuwahara, Masakazu Aono, and Tomonobu Nakayama. Reversibility-controlled single molecular level chemical reaction in a c60 monolayer via ionization induced by scanning transmission microscopy. Small, 4(5) :538–541, 2008.

[67] Arun V Baskar, Mercy R Benzigar, Siddulu Naidu Talapaneni, Gurwinder Singh, Ajay S Karakoti, Jiabao Yi, Ala'a H Al-Muhtaseb, Katsuhiko Ariga, Pulickel M Ajayan, and Ajayan Vinu. Self-assembled fullerene nanostructures : synthesis and applications. Advanced functional materials, 32(6) :2106924, 2022.

[68] TR Ohno, Y Chen, SE Harvey, GH Kroll, JH Weaver, RE Haufler, and RE Smalley. C 60 bonding and energy-level alignment on metal and semiconductor surfaces. Physical Review B, 44(24) :13747, 1991.

[69] Xinghua Lu, M Grobis, KH Khoo, Steven G Louie, and MF Crommie. Charge transfer and screening in individual c 60 molecules on metal substrates : A scanning tunneling spectroscopy and theoretical study. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 70(11) :115418, 2004.

[70] Jongweon Cho, Joseph Smerdon, Li Gao, Ozgun Suzer, Jeffrey R Guest, and Nathan P Guisinger. Structural and electronic decoupling of c60 from epitaxial graphene on sic. Nano letters, 12(6) :3018–3024, 2012.

[71] Petra Reinke, H Feldermann, and P Oelhafen. C 60 bonding to graphite and boron nitride surfaces. The Journal of chemical physics, 119(23) :12547–12552, 2003.

[72] M Büttner, P Reinke, and P Oelhafen. Uv photoemission study on fullerene molecules deposited on defect-rich carbon surfaces. Surface science, 601(1) :280–286, 2007.

[73] M Buttner and P Reinke. Fullerene nanostructures on defect-rich graphite surfaces. The Journal of Physical Chemistry C, 113(19) :8107–8111, 2009.

[74] Zhonghua Liu, Kewei Sun, Xuechao Li, Ling Li, Haiming Zhang, and Lifeng Chi. Electronic decoupling of organic layers by a self-assembled supramolecular network on au (111). The Journal of Physical Chemistry Letters, 10(15) :4297–4302, 2019.

[75] Kewei Sun and Shigeki Kawai. Strength of electronic decoupling of fullerene on an ausi x layer formed on au (111). Physical Chemistry Chemical Physics, 23(9) :5455–5459, 2021.

[76] Feng Geng, Yang Zhang, Yunjie Yu, Yanmin Kuang, Yuan Liao, Zhenchao Dong, and Jianguo Hou. Modulation of nanocavity plasmonic emission by local molecular states of c60 on au (111). Optics express, 20(24) :26725–26735, 2012.

[77] Toshio Nishi, Masato Kanno, Miki Kuribayashi, Yasuyo Nishida, Shinnosuke Hattori, Hajime Kobayashi, Florian von Wrochem, Vadim Rodin, Gabriele Nelles, and Shigetaka Tomiya. Impact of molecular orientation on energy level alignment at c60/pentacene interfaces. Applied Physics Letters, 113(16), 2018.

[78] JRD Copley, WIF David, and DA Neumann. Structure and dynamics of buckyballs. Neutron news, 4(4) :20–28, 1993.

[79] Zehua Hu, Zhangting Wu, Cheng Han, Jun He, Zhenhua Ni, and Wei Chen. Two-dimensional transition metal dichalcogenides : interface and defect engineering. Chemical Society Reviews, 47(9) :3100–3128, 2018.

[80] Saeed Sovizi, Shayan Angizi, Sayed Ali Ahmad Alem, Reyhaneh Goodarzi, Mohammad Reza Rahmani Taji Boyuk, Hajar Ghanbari, Robert Szoszkiewicz, Abdolreza Simchi, and Peter Kruse. Plasma processing and treatment of 2d transition metal dichalcogenides : tuning properties and defect engineering. Chemical reviews, 123(24) :13869–13951, 2023.

[81] LS Panchakarla, KS Subrahmanyam, SK Saha, Achutharao Govindaraj, HR Krishnamurthy, UV Waghmare, and CNR Rao. Synthesis, structure, and properties of boron-and nitrogen-doped graphene. Advanced Materials, 21(46) :4726–4730, 2009.

[82] Haibo Wang, Thandavarayan Maiyalagan, and Xin Wang. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene : Synthesis, characterization, and its potential applications. ACS Catalysis, 2(5) :781–794, apr 2012.

[83] Frédéric Joucken, Luc Henrard, and Jérôme Lagoute. Electronic properties of chemically doped graphene. Phys. Rev. Mater., 3 :110301, Nov 2019.

[84] Takahiro Kondo, Simone Casolo, Tetsuya Suzuki, Taishi Shikano, Masataka Sakurai, Yoshihisa Harada, Makoto Saito, Masaharu Oshima, Mario Italo Trioni, Gian Franco Tantardini, and Junji Nakamura. Atomic-scale characterization of nitrogen-doped graphite : Effects of dopant nitrogen on the local electronic structure of the surrounding carbon atoms. Phys. Rev. B, 86 :035436, Jul 2012.

[85] Donghui Guo, Riku Shibuya, Chisato Akiba, Shunsuke Saji, Takahiro Kondo, and Junji Nakamura. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. Science, 351(6271) :361–365, 2016.

[86] Natalie Briggs, Zewdu M Gebeyehu, Alexander Vera, Tian Zhao, Ke Wang, Ana De La Fuente Duran, Brian Bersch, Timothy Bowen, Kenneth L Knappenberger, and Joshua A Robinson. Epitaxial graphene/silicon carbide intercalation : a minireview on graphene modulation and unique 2d materials. Nanoscale, 11(33) :15440–15447, 2019.

[87] César González, Yannick J Dappe, Chengye Dong, Joshua A Robinson, Achim Trampert, Roman Engel-Herbert, et al. Atomic-scale characterization of defects in oxygen plasma-treated graphene by scanning tunneling microscopy. Carbon, 227 :119260, 2024.

[88] Yue Liu, Xiaojie Liu, Cai-Zhuang Wang, Yong Han, James W Evans, Ann Lii-Rosales, Michael C Tringides, and Patricia A Thiel. Mechanism of metal intercalation under graphene through small vacancy defects. The Journal of Physical Chemistry C, 125(12) :6954–6962, 2021.

[89] Junepyo Oh, Takahiro Kondo, Daigo Hatake, Yujiro Honma, Keitaro Arakawa, Takahiro Machida, and Junji Nakamura. He and ar beam scatterings from bare and defect induced graphite surfaces. Journal of Physics : Condensed Matter, 22(30) :304008, 2010.

[90] John B McManus, Alison Hennessy, Conor P Cullen, Toby Hallam, Niall McEvoy, and Georg S Duesberg. Controlling defect and dopant concentrations in graphene by remote plasma treatments. physica status solidi (b), 254(11) :1700214, 2017.

[91] O. Lehtinen, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, A. Tolvanen, K. Nordlund, and J. Keinonen. Effects of ion bombardment on a two-dimensional target : Atomistic simulations of graphene irradiation. Phys. Rev. B, 81 :153401, Apr 2010.

[92] Miguel M Ugeda, Iván Brihuega, Fanny Hiebel, Pierre Mallet, Jean-Yves Veuillen, José M Gómez-Rodríguez, and Félix Ynduráin. Electronic and structural characterization of divacancies in irradiated graphene. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 85(12) :121402, 2012.

[93] H. Amara, S. Latil, V. Meunier, Ph. Lambin, and J.-C. Charlier. Scanning tunneling microscopy fingerprints of point defects in graphene : A theoretical prediction. Phys. Rev. B, 76 :115423, Sep 2007.

[94] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. Scanning tunneling microscopy. Surface science, 126(1-3) :236–244, 1983.

[95] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. reviews of modern physics, 59(3) :615, 1987.

[96] Christian Joachim and Sébastien Gauthier. Scanning probe microscopy : beyond the images : École d'oléron, 4-8 octobre 1991. (No Title), 1992.

[97] C Julian Chen. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy Third Edition, volume 69. Oxford university press, 2021.

[98] Davis Baird and Ashley Shew. Probing the history of scanning tunneling microscopy. Discovering the nanoscale, 2 :145–156, 2004.

[99] George Gamow. Zur quantentheorie des atomkernes. Zeitschrift für Physik, 51(3) :204–212, 1928.

[100] J Robert Oppenheimer. Three notes on the quantum theory of aperiodic effects. Physical review, 31(1) :66, 1928.

[101] Ralph Howard Fowler and Lothar Nordheim. Electron emission in intense electric fields. Proceedings of the royal society of London. Series A, containing papers of a mathematical and physical character, 119(781) :173–181, 1928.

[102] John Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. Physical review letters, 6(2) :57, 1961.

[103] Roland Wiesendanger and Hans-Joachim Güntherodt. Scanning tunneling microscopy III : theory of STM and related scanning probe methods, volume 29. Springer Science & Business Media, 2013.

[104] Jerry Tersoff and Donald R Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. Physical Review B, 31(2) :805, 1985.

[105] Paul K Hansma and Jerry Tersoff. Scanning tunneling microscopy. Journal of Applied Physics, 61(2) :R1–R24, 1987.

[106] D Blaudez, T Buffeteau, B Desbat, M Orrit, and JM Turlet. Characterization of langmuir-blodgett monolayers using polarization modulated ftir spectroscopy. Thin Solid Films, 210 :648–651, 1992.

[107] C Nogues, P Lang, M Rei Vilar, B Desbat, T Buffeteau, A El-Kassmi, and F Garnier. Sams functionalised by α-quaterthiophene as model for polythiophene grafting. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 198 :577–591, 2002.

[108] Yahya Hami. Monocouches autoassemblées greffées pour l'amélioration de la croissance et la stabilité des films minces de pérovskites hybrides dans les applications photovoltaïques. PhD thesis, Université Paris Cité, 2024. Thèse de doctorat dirigée par Lang, Philippe Chimie physique Université Paris Cité 2024.

[109] A. V. Krasheninnikov and F. Banhart. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams. Nature Materials, 6(10) :723–733, October 2007.

[110] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, and J. M. Gómez-Rodríguez. Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism. Physical Review Letters, 104(9) :096804, March 2010.

[111] M. M. Ugeda, D. Fernández-Torre, I. Brihuega, P. Pou, A. J. Martínez-Galera, Rubén Pérez, and J. M. Gómez-Rodríguez. Point Defects on Graphene on Metals. Physical Review Letters, 107(11) :116803, September 2011.

[112] P. Ayala, R. Arenal, M. Rümmeli, A. Rubio, and T. Pichler. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. Carbon, 48(3) :575–586, March 2010.

[113] Frédéric Joucken, Luc Henrard, and Jérôme Lagoute. Electronic properties of chemically doped graphene. Phys. Rev. Mater., 3(11) :110301, 2019.

[114] F. Ducastelle. Electronic structure of vacancy resonant states in graphene : A critical review of the single-vacancy case. Physical Review B, 88(7) :075413, August 2013.

[115] Junepyo Oh, Takahiro Kondo, Daigo Hatake, Yujiro Honma, Keitaro Arakawa, Takahiro Machida, and Junji Nakamura. He and ar beam scatterings from bare and defect induced graphite surfaces. Journal of Physics : Condensed Matter, 22(30) :304008, July 2010.

[116] Takahiro Kondo, Yujiro Honma, Junepyo Oh, Takahiro Machida, and Junji Nakamura. Edge states propagating from a defect of graphite : Scanning tunneling spectroscopy measurements. Physical Review B, 82(15) :153414, October 2010.

[117] Yu Zhang, Si-Yu Li, Huaqing Huang, Wen-Tian Li, Jia-Bin Qiao, Wen-Xiao Wang, Long-Jing Yin, Ke-Ke Bai, Wenhui Duan, and Lin He. Scanning Tunneling Microscopy of the $\ensuremath{\pi}$ Magnetism of a Single Carbon Vacancy in Graphene. Physical Review Letters, 117(16) :166801, October 2016.

[118] Miguel M. Ugeda, Iván Brihuega, Fanny Hiebel, Pierre Mallet, Jean-Yves Veuillen, José M. Gómez-Rodríguez, and Félix Ynduráin. Electronic and structural characterization of divacancies in irradiated graphene. Physical Review B, 85(12) :121402, March 2012.

[119] Héctor González-Herrero, José M. Gómez-Rodríguez, Pierre Mallet, Mohamed Moaied, Juan José Palacios, Carlos Salgado, Miguel M. Ugeda, Jean-Yves Veuillen, Félix Yndurain, and Iván Brihuega. Atomic-scale control of graphene magnetism by using hydrogen atoms. Science, 352(6284) :437–441, April 2016.

[120] L. Zhao, R. He, K. T. Rim, T. Schiros, K. S. Kim, H. Zhou, C. Gutierrez, S. P. Chockalingam, C. J. Arguello, L. Palova, D. Nordlund, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, T. F. Heinz, P. Kim, A. Pinczuk, G. W. Flynn, and A. N. Pasupathy. Visualizing individual nitrogen dopants in monolayer graphene. Science, 333 :999–1003, 2011.

[121] Frédéric Joucken, Yann Tison, Jérôme Lagoute, Jacques Dumont, Damien Cabosart, Bing Zheng, Vincent Repain, Cyril Chacon, Yann Girard, Andrés Rafael Botello-Méndez, Sylvie Rousset, Robert Sporken, Jean-Christophe Charlier, and Luc Henrard. Localized state and charge transfer in nitrogen-doped graphene. Phys. Rev. B, 85(16) :161408, April 2012.

[122] Mehdi Bouatou, Cyril Chacon, Aleksander Bach Lorentzen, Huu Thoai Ngo, Yann Girard, Vincent Repain, Amandine Bellec, Sylvie Rousset, Mads Brandbyge, Yannick J. Dappe, and Jérôme Lagoute. Visualizing In-Plane Junctions in Nitrogen-Doped Graphene. Advanced Functional Materials, 32(47) :2208048, 2022.

[123] Ph. Lambin, H. Amara, F. Ducastelle, and L. Henrard. Long-range interactions between substitutional nitrogen dopants in graphene : Electronic properties calculations. Physical Review B, 86(4) :045448, July 2012.

[124] Mykola Telychko, Keian Noori, Hillol Biswas, Dikshant Dulal, Zhaolong Chen, Pin Lyu, Jing Li, Hsin-Zon Tsai, Hanyan Fang, Zhizhan Qiu, Zhun Wai Yap, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Jing Wu, Kian Ping Loh, Michael F. Crommie, Aleksandr Rodin, and Jiong Lu. Gate-Tunable Resonance State and Screening Effects for Proton-Like Atomic Charge in Graphene. Nano Letters, 22(21) :8422–8429, November 2022.

[125] Takahiro Kondo, Simone Casolo, Tetsuya Suzuki, Taishi Shikano, Masataka Sakurai, Yoshihisa Harada, Makoto Saito, Masaharu Oshima, Mario Italo Trioni, Gian Franco Tantardini, and Junji Nakamura. Atomic-scale characterization of nitrogen-doped graphite : Effects of dopant nitrogen on the local electronic structure of the surrounding carbon atoms. Physical Review B, 86(3) :035436, July 2012.

[126] Yann Tison, Jérôme Lagoute, Vincent Repain, Cyril Chacon, Yann Girard, Sylvie Rousset, Frédéric Joucken, Dimpy Sharma, Luc Henrard, Hakim Amara, Ahmed Ghedjatti, and François Ducastelle. Electronic Interaction between Nitrogen Atoms in Doped Graphene. ACS Nano, 9(1) :670–678, January 2015.

[127] Donghui Guo, Riku Shibuya, Chisato Akiba, Shunsuke Saji, Takahiro Kondo, and Junji Nakamura. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. Science, 351(6271) :361–365, January 2016.

[128] Takahiro Kondo, Simone Casolo, Tetsuya Suzuki, Taishi Shikano, Masataka Sakurai, Yoshihisa Harada, Makoto Saito, Masaharu Oshima, Mario Italo Trioni, Gian Franco Tantardini, et al. Atomic-scale characterization of nitrogen-doped graphite : Effects of dopant nitrogen on the local electronic structure of the surrounding carbon atoms. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 86(3) :035436, 2012.

[129] Takahiro Kondo, Yujiro Honma, Junepyo Oh, Takahiro Machida, and Junji Nakamura. Edge states propagating from a defect of graphite : Scanning tunneling spectroscopy measurements. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 82(15) :153414, 2010.

[130] Yuanbo Zhang, Victor W. Brar, Feng Wang, Caglar Girit, Yossi Yayon, Melissa Panlasigui, Alex Zettl, and Michael F. Crommie. Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene. Nat. Phys., 4(8) :627–630, August 2008.

[131] Y. Liu, Longxiang Zhang, M. K. Brinkley, G. Bian, T. Miller, and T.-C. Chiang. Phonon-induced gaps in graphene and graphite observed by angle-resolved photoemission. Phys. Rev. Lett., 105 :136804, Sep 2010.

[132] Van Dong Pham. STM characterization of functionalized carbon nanotubes and graphene. PhD thesis, 2015. Thèse de doctorat dirigée par Rousset, Sylvie Matière condensée et interfaces Sorbonne Paris Cité 2015.

[133] Jérôme Lagoute, Frédéric Joucken, Vincent Repain, Yann Tison, Cyril Chacon, Amandine Bellec, Yann Girard, Robert Sporken, Edward H Conrad, Francois Ducastelle, et al. Giant tunnel-electron injection in nitrogen-doped graphene. Physical Review B, 91(12) :125442, 2015.

[134] H. Amara, S. Latil, V. Meunier, Ph. Lambin, and J.-C. Charlier. Scanning tunneling microscopy fingerprints of point defects in graphene : A theoretical prediction. Physical Review B, 76(11) :115423, September 2007.

[135] Alex W. Robertson, Barbara Montanari, Kuang He, Christopher S. Allen, Yimin A. Wu, Nicholas M. Harrison, Angus I. Kirkland, and Jamie H. Warner. Structural Reconstruction of the Graphene Monovacancy. ACS Nano, 7(5) :4495–4502, May 2013.

[136] A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels, M. I. Heggie, and P. R. Briddon. Structure and energetics of the vacancy in graphite. Physical Review B, 68(14) :144107, October 2003.

[137] Bruno de la Torre, Martin Švec, Prokop Hapala, Jesus Redondo, Ondřej Krejčí, Rabindranath Lo, Debashree Manna, Amrit Sarmah, Dana Nachtigallová, Jiří Tuček, et al. Non-covalent control of spin-state in metal-organic complex by positioning on n-doped graphene. Nature communications, 9(1) :2831, 2018.

[138] Ruitao Lv, Qing Li, Andrés R Botello-Méndez, Takuya Hayashi, Bei Wang, Ayse Berkdemir, Qingzhen Hao, Ana Laura Elías, Rodolfo Cruz-Silva, Humberto R Gutiérrez, et al. Nitrogen-doped graphene : beyond single substitution and enhanced molecular sensing. Scientific reports, 2(1) :586, 2012.

[139] Yuxin Liu, Xiaochen Dong, and Peng Chen. Biological and chemical sensors based on graphene materials. Chemical Society Reviews, 41(6) :2283–2307, 2012.

[140] Van Dong Pham, Jerome Lagoute, Ouafi Mouhoub, Frédéric Joucken, Vincent Repain, Cyril Chacon, Amandine Bellec, Yann Girard, and Sylvie Rousset. Electronic interaction between nitrogen-doped graphene and porphyrin molecules. ACS nano, 8(9) :9403–9409, 2014.

[141] Van Dong Pham, Frederic Joucken, Vincent Repain, Cyril Chacon, Amandine Bellec, Yann Girard, Sylvie Rousset, Robert Sporken, Maria Cristina dos Santos, and Jerome Lagoute. Molecular adsorbates as probes of the local properties of doped graphene. Scientific reports, 6(1) :24796, 2016.

[142] Mehdi Bouatou, Rishav Harsh, Frédéric Joucken, Cyril Chacon, Vincent Repain, Amandine Bellec, Yann Girard, Sylvie Rousset, Robert Sporken, Fei Gao, et al. Intraconfigurational transition due to surface-induced symmetry breaking in noncovalently bonded molecules. The Journal of Physical Chemistry Letters, 11(21) :9329–9335, 2020.

[143] Myriam Barrejón, Luis M Arellano, Habtom B Gobeze, María J Gómez-Escalonilla, Jose Luis G Fierro, Francis D'Souza, and Fernando Langa. N-doped graphene/c 60 covalent hybrid as a new material for energy harvesting applications. Chemical science, 9(43) :8221–8227, 2018.

[144] Demba Demba, Abhishek Karn, Cyril Chacon, Yann Girard, Vincent Repain, Amandine Bellec, Hakim Amara, Philippe Lang, and Jérôme Lagoute. Combining nitrogen doping and vacancies for tunable resonant states in graphite. ChemPhysChem, 25(21) :e202400221, 2024.

[145] PA Gravil, Michel Devel, Ph Lambin, Xavier Bouju, Ch Girard, and AA Lucas. Adsorption of c 60 molecules. Physical Review B, 53(3) :1622, 1996.

[146] Lin Tang and Quanmin Guo. Orientational ordering of the second layer of c 60 molecules on au (111). Physical chemistry chemical physics, 14(10) :3323–3328, 2012.

[147] IV Hertel, H Steger, J De Vries, B Weisser, C Menzel, B Kamke, and W Kamke. Giant plasmon excitation in free c 60 and c 70 molecules studied by photoionization. Physical review letters, 68(6) :784, 1992.

[148] M Grobis, A Wachowiak, R Yamachika, and MF Crommie. Tuning negative differential resistance in a molecular film. Applied Physics Letters, 86(20), 2005.

[149] G Schull, N Néel, M Becker, J Kröger, and R Berndt. Spatially resolved conductance of oriented c60. New Journal of Physics, 10(6) :065012, 2008.

[150] Sarah O'Donnell, Michael Buettner, and Petra Reinke. Hierarchical assembly of 2d nanostructures of relevance for organic solar cell design. MRS Online Proceedings Library (OPL), 1031 :1031–H14, 2007.

[151] Yuzhi Shang, Zilong Wang, Daxiao Yang, Yaru Wang, Chaoke Ma, Minlong Tao, Kai Sun, Jiyong Yang, and Junzhong Wang. Orientation ordering and chiral superstructures in fullerene monolayer on cd (0001). Nanomaterials, 10(7) :1305, 2020.

[152] Megan Grose. Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy Investigation of C60 on Au (111) and HOPG Surfaces. PhD thesis, University of Birmingham, 2022.

[153] Andrey V Danilov, Per Hedegård, Dmitrii S Golubev, Thomas Bjørnholm, and Sergey E Kubatkin. Nanoelectromechanical switch operating by tunneling of an entire c60 molecule. Nano letters, 8(8) :2393–2398, 2008.

[154] Clemens B Winkelmann, Nicolas Roch, Wolfgang Wernsdorfer, Vincent Bouchiat, and Franck Balestro. Superconductivity in a single-c60 transistor. Nature Physics, 5(12) :876–879, 2009.

[155] Davide Bonifazi, Olivier Enger, and François Diederich. Supramolecular [60] fullerene chemistry on surfaces. Chemical Society Reviews, 36(2) :390–414, 2007.

[156] Chaohua Cui, Yaowen Li, and Yongfang Li. Fullerene derivatives for the applications as acceptor and cathode buffer layer materials for organic and perovskite solar cells. Advanced Energy Materials, 7(10) :1601251, 2017.

[157] Lin Tang, Xin Zhang, and Quanmin Guo. Organizing c60 molecules on a nanostructured au (111) surface. Surface science, 604(15-16) :1310–1314, 2010.

[158] M Alfonso-Moro, V Guisset, P David, B Canals, J Coraux, and N Rougemaille. Geometrical frustration, correlated disorder, and emerging order in a corrugated c 60 monolayer. Physical Review Letters, 131(18) :186201, 2023.

[159] Minbok Jung, Dongbin Shin, So-Dam Sohn, Soon-Yong Kwon, Noejung Park, and Hyung-Joon Shin. Atomically resolved orientational ordering of c 60 molecules on epitaxial graphene on cu (111). Nanoscale, 6(20) :11835–11840, 2014.

[160] Frédéric Rossel, Marina Pivetta, François Patthey, Elizabeta Ćavar, Ari P Seitsonen, and Wolf-Dieter Schneider. Growth and characterization of fullerene nanocrystals on nacl/au (111). Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 84(7) :075426, 2011.

[161] Jeremy Leaf, Andrew Stannard, Samuel P Jarvis, Philip Moriarty, and Janette L Dunn. A combined monte carlo and huckel theory simulation of orientational ordering in c60 assemblies. The Journal of Physical Chemistry C, 120(15) :8139–8147, 2016.

[162] Heekeun Shin, A Schwarze, RD Diehl, Katariina Pussi, Arthur Colombier, Émilie Gaudry, Julian Ledieu, GM McGuirk, LN Serkovic Loli, Vincent Fournée, et al. Structure and dynamics of c 60 molecules on au (111). Physical Review B, 89(24) :245428, 2014.

[163] Xin Zhang, Feng Yin, Richard E Palmer, and Quanmin Guo. The c60/au (1 1 1) interface at room temperature : A scanning tunnelling microscopy study. Surface science, 602(4) :885–892, 2008.

[164] Jules A Gardener, George Andrew D Briggs, and Martin R Castell. Scanning tunneling microscopy studies of c 60 monolayers on au (111). Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 80(23) :235434, 2009.

[165] William IF David, Richard M Ibberson, Judy C Matthewman, Kosmas Prassides, T John S Dennis, Jonathan P Hare, Harold W Kroto, Roger Taylor, and David RM Walton. Crystal structure and bonding of ordered c60. Nature, 353(6340) :147–149, 1991.

[166] TJS Dennis. Structural phase transitions in the fullerene c60. Europhysics Letters, 18(3) :219, 1992.

[167] Anupama Ranganathan, VR Pedireddi, and CNR Rao. Hydrothermal synthesis of organic channel structures : 1 : 1 hydrogen-bonded adducts of melamine with cyanuric and trithiocyanuric acids. Journal of the American Chemical Society, 121(8) :1752–1753, 1999.

[168] Xu Zhang, Ting Chen, Qing Chen, Ling Wang, and Li-Jun Wan. Self-assembly and aggregation of melamine and melamine–uric/cyanuric acid investigated by stm and afm on solid surfaces. Physical Chemistry chemical physics, 11(35) :7708–7712, 2009.

[169] Joan Teyssandier. Elaboration de réseaux supramoléculaires nanoporeux sur Au(111) par voie de solution : croissance dirigée et propriétés de nano-objets moléculaires et métalliques invités. PhD thesis, Université Paris 7, 2012. Thèse de doctorat dirigée par Lang, Philippe et Battaglini, Nicolas Surfaces, interfaces, matériaux fonctionnels Paris 7 2012.

[170] Hai-Ming Zhang, Zu-Kui Pei, Zhao-Xiong Xie, La-Sheng Long, Bing-Wei Mao, Xin Xu, and Lan-Sun Zheng. Preparing self-assembled monolayers of cyanuric acid and melamine complex on hopg surfaces. The Journal of Physical Chemistry C, 113(31) :13940–13946, 2009.

[171] Vladimir V Korolkov, Ivan G Timokhin, Rolf Haubrichs, Emily F Smith, Lixu Yang, Sihai Yang, Neil R Champness, Martin Schröder, and Peter H Beton. Supramolecular networks stabilise and functionalise black phosphorus. Nature Communications, 8(1) :1385, 2017.

[172] Can Wang, Rafael Furlan de Oliveira, Kaiyue Jiang, Yuda Zhao, Nicholas Turetta, Chun Ma, Bin Han, Haiming Zhang, Diana Tranca, Xiaodong Zhuang, et al. Boosting the electronic and catalytic properties of 2d semiconductors with supramolecular 2d hydrogen-bonded superlattices. Nature Communications, 13(1) :510, 2022.

[173] Luís MA Perdigão, Neil R Champness, and Peter H Beton. Surface self-assembly of the cyanuric acid–melamine hydrogen bonded network. Chemical communications, (5) :538–540, 2006.

[174] Wei Xu, Mingdong Dong, Henkjan Gersen, Eva Rauls, Socorro Vázquez-Campos, M. Crego-calama, David N. Reinhoudt, Ivan Stensgaard, Erik Laegsgaard, Trolle R Linderoth, and Flemming Besenbacher. Cyanuric acid and melamine on au111 : structure and energetics of hydrogen-bonded networks. Small, 3 5 :854–8, 2007.

[175] Daniele Toffoli, Roberto Costantini, Elisa Bernes, Lorys Nardi, Gabriele Balducci, Elisa Viola, Giovanna Fronzoni, Albano Cossaro, and Valeria Lanzilotto. Inter- and intramolecular charge redistributions in h-bonded cyanuric acid*melamine (ca*m) networks : Insight from core level spectroscopy and natural bond orbital analysis. Chemistry - A European Journal, 31 :e202403782, 01 2025.

[176] PW Murray and MØ Pedersen. Growth of c 60 on cu (110) and ni (110) surfaces : C 60-induced interfacial roughening. Physical Review B, 55(15) :9360, 1997.

[177] JG Hou, Jinlong Yang, Haiqian Wang, Qunxiang Li, Changgan Zeng, Hai Lin, Wang Bing, DM Chen, and Qingshi Zhu. Identifying molecular orientation of individual c 60 on a si (111)-(7$\times$ 7) surface. Physical review letters, 83(15) :3001, 1999.

[178] Mildred S Dresselhaus, Gene Dresselhaus, and Peter C Eklund. Science of fullerenes and carbon nanotubes : their properties and applications. Elsevier, 1996.

[179] Lin Tang, Yangchun Xie, and Quanmin Guo. Complex orientational ordering of c60 molecules on au (111). The Journal of chemical physics, 135(11), 2011.

[180] Isabel Fernández Torrente, Katharina J Franke, and Jose Ignacio Pascual. Spectroscopy of c60 single molecules : the role of screening on energy level alignment. Journal of Physics : Condensed Matter, 20(18) :184001, 2008.

[181] Peng Zhao, De-Sheng Liu, Hai-Ying Liu, Shu-Juan Li, and Gang Chen. Low bias negative differential resistance in c60 dimer modulated by gate voltage. Organic Electronics, 14(4) :1109–1115, 2013.

[182] Dongzhe Li, Yongfeng Tong, Kaushik Bairagi, Massine Kelai, Yannick J Dappe, Jérôme Lagoute, Yann Girard, Sylvie Rousset, Vincent Repain, Cyrille Barreteau, et al. Negative differential resistance in spin-crossover molecular devices. The Journal of Physical Chemistry Letters, 13(32) :7514–7520, 2022.

[183] BW Heinrich, MV Rastei, D-J Choi, T Frederiksen, and L Limot. Engineering negative differential conductance with the cu (111) surface state. Physical review letters, 107(24) :246801, 2011.

[184] H Yu Lam and Douglas Natelson. Transport in single-molecule transistors : Kondo physics and negative differentialresistance. Nanotechnology, 15(10) :S517, 2004.

[185] XW Tu, Gareguin Mikaelian, and Wilson Ho. Controlling single-molecule negative differential resistance in a double-barrier tunnel junction. Physical review letters, 100(12) :126807, 2008.