



HAL
open science

Transfert de charges à l'échelle atomique sur la surface de silicium (100) hydrogénée

Amandine Bellec

► **To cite this version:**

Amandine Bellec. Transfert de charges à l'échelle atomique sur la surface de silicium (100) hydrogénée. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT : . tel-00551912

HAL Id: tel-00551912

<https://theses.hal.science/tel-00551912>

Submitted on 4 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ
PARIS-SUD 11



Université Paris-Sud 11 - UFR scientifique d'Orsay
École doctorale de Physique de la Région Parisienne

THÈSE de Physique

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur en Physique de l'Université Paris-Sud 11

par

Amandine BELLEC

**Transfert de charges à l'échelle atomique
sur la surface de silicium (100) hydrogénée**

Soutenue le 30 septembre 2008 devant le jury composé de :

Marc CHÂTELET	Examineur
Frédéric CHÉRIOUX	Rapporteur
Gérald DUJARDIN	Directeur de thèse
Sylvie RETAILLEAU	Présidente du jury
Sylvie ROUSSET	Examinatrice
Philippe SONNET	Invité
Jean-Marc THEMLIN	Rapporteur

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite exprimer ma reconnaissance à Philippe BRÉCHIGNAC, directeur du laboratoire de Photophysique Moléculaire, pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans son laboratoire. Je tiens aussi à témoigner ma gratitude à Gérard DUJARDIN qui a dirigé mes travaux de thèse et avec lequel j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler durant ces trois années.

Je remercie chaleureusement Marc CHÂTELET, Frédéric CHÉRIOUX, Sylvie RETAILLEAU, Sylvie ROUSSET, Philippe SONNET et Jean-Marc THEMLIN d'avoir participé à mon jury de thèse. Je remercie spécialement Jean-Marc THEMLIN et Frédéric CHÉRIOUX qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse et qui ont consacré une partie de leurs vacances à examiner mon manuscrit.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe Nanosciences moléculaires qui ont participé de près ou de loin à ce travail de thèse. Damien RIEDEL m'a encadrée pour la majeure partie des travaux que j'ai menés et m'a appris à piloter le LT-STM. Durant ces trois années, nous avons partagé les réussites (et les petits échecs) des travaux menés à basse température. Andrew MAYNE m'a guidé pour l'utilisation du RT-STM et l'analyse des données CMTE. Elizabeth BOER-DUCHEMIN et Edern TRANVOUEZ ont pris du temps pour caractériser par AFM les surfaces que j'avais tartinées de PFE. Geneviève COMTET et Georges RASEEV ont enrichi ce travail par leurs questions et remarques.

Ce travail de thèse m'a donné l'occasion de collaborer avec différentes personnes hors du laboratoire que je tiens à remercier chaleureusement. Le travail de synthèse n'aurait pas été possible sans Vincent HUC de l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay. Travailler avec lui m'a permis de retrouver avec plaisir les colonnes de chromatographie et les rotavapors. Philippe SONNET, Louise STAUFFER et Laurent CHAPUT du laboratoire de Physique et de Spectroscopie électronique de l'université de Mulhouse se sont attelés à la dure tâche de compléter nos résultats expérimentaux sur les bistables par des calculs théoriques. Dans le cadre du projet européen "Pico-inside", nous avons noué des contacts avec l'équipe de Lev KANTOROVICH (King's College London) qui a effectué des calculs sur les reconstructions de surface du Si:H. Nous avons également eu l'opportunité de collaborer avec Christian JOACHIM et Francisco AMPLE du CEMES à Toulouse qui ont effectué les calculs d'images de la molécule de pentacène sur la surface de Si:H. Le projet "Pico-inside" m'a donné l'opportunité de présenter plusieurs fois mon travail, et je tiens à saluer ici l'ensemble des participants à ce projet que j'ai eu plaisir à retrouver à chaque réunion.

Je tiens à remercier Odile STÉPHAN, du laboratoire de Physique des Solides et une deuxième fois Elizabeth BOER-DUCHEMIN qui m'ont donné l'opportunité de passer de l'autre côté de la barrière, celui des enseignants. Tout ce que j'ai pu apprendre à leur côté a apporté une nouvelle dimension à mon expérience de thèse et me sera encore très précieux pour mon année d'ATER.

Un grand merci à ceux qui ont partagé mon bureau pour des périodes plus ou moins longues : Franco CHIARAVALLOTI qui a partagé les hauts, les bas et la joie d'aller remplir le cryostat le week-end, Anh-Tuan CAO (courage la fin de la thèse est proche), Yvain CARPENTIER (champion d'Inca Ball), Marion CRANNEY (merci pour tes bons conseils), Bérenger GANS (n'oublie pas de nourrir le lapin), Hee-Jun YANG et Koutayba ALNAMA qui m'ont fait découvrir d'autres cultures, Marie BASIRE et son PC qui va permettre pour une fois que le bureau soit correctement chauffé pendant l'hiver. Merci aussi à Guillaume BAFFOU du bureau d'à côté qui a répondu patiemment toutes mes questions même si je les posais pour la vingtième fois. Et que faire sans post-doc : merci à Edern TRANVOUEZ qui me faisait la conversation pendant que je cherchais mon souffle pendant nos courses à pied, et à Marta MARTIN pour sa gentillesse.

Les membres du personnel technique et administratif ont toujours été prêt à apporter de l'aide que ce soit pour un cable trop court ou pour une commande de billets impossible à réaliser sur une compagnie low-cost. Merci à tous et plus particulièrement à Christophe LEFUMEUX qui s'est occupé de nourrir notre STM en azote et en hélium liquide pendant que nous partions en conférence.

Ce travail de thèse a aussi été possible grâce au soutien apporté par mon entourage. Je tiens donc à remercier Françoise THOMAS qui m'a permis d'évacuer mon stress tout en progressant de manière significative en handball. Merci aussi à Aurore, Sébastien et Kévin pour leur écoute, leurs conseils et plus simplement leur amitié. Merci à la famille Bellec : mon papa qui m'a fait don de ses Landau-Lifchitz des éditions Mir, ma maman qui a répondu à toutes mes questions sur l'orthographe et la grammaire française au cours de ma rédaction et mes petites sœurs Lucille, qui m'a donné et me donne encore des prétextes pour voyager (bon courage pour Bangkok), et Hélène qui se montre toujours enthousiaste quand je lui parle de physique. Enfin, merci à mon amoureux pour avoir supporté au quotidien mes angoisses, mes changements d'humeur et surtout pour m'avoir nourri alors que je ne pensais qu'à écrire.

Table des matières

Introduction	1
1 Techniques expérimentales	3
1.1 Microscopie à effet tunnel	3
1.1.a Principe de la mesure par effet tunnel	3
1.1.b Description des scanners piézo-électriques utilisables	6
1.1.c Description des STM	7
1.1.d Préparation de la pointe STM	9
1.1.e Spectroscopie par effet tunnel	9
1.2 Microscopie à force atomique	10
1.3 Surfaces semi-conductrices étudiées	12
1.3.a La surface de silicium (100)	12
1.3.b La surface de silicium (100) hydrogénée	15
1.3.c La surface de diamant (100) hydrogénée	17
1.4 Dépôts de molécules sous ultra-vide	18
1.4.a Dépôt par vanne de fuite	18
1.4.b Dépôt par sublimation	19
1.4.c Dépôt assisté par filament	21
1.4.d Dépôt par l'intermédiaire d'une vanne pulsée	22
Bibliographie	24
2 Surface de Si(100):H à 5K : reconstructions et structures électroniques	27
2.1 Identification de nouveaux motifs sur la surface de Si:H	27
2.1.a Bilan des travaux effectués précédemment	27
2.1.b Description et nature des motifs "bow-tie"	29
2.1.c Longueurs et distribution des motifs "bow-tie"	32
2.1.d Conclusions	36
2.2 Structures électroniques par spectroscopie tunnel	38
2.2.a Spectroscopie tunnel de la surface de Si(100)	38
2.2.b Spectroscopie tunnel de la surface de Si(100):H	40
2.2.c Structure électronique d'un dimère déshydrogéné	41
2.2.d Structure électronique d'une liaison pendante	42
2.2.e Couplage entre les liaisons pendantes	45
2.2.f Lignes de liaisons pendantes adjacentes	49
2.2.g Conclusions	51
Bibliographie	52

3	Mesure du transfert de charges sur la surface Si(100):H-2×1 à 5K par activation d'un bistable atomique à distance	55
3.1	Introduction	55
3.2	Étude d'un bistable atomique : basculement d'un atome d'hydrogène sur un dimère	56
3.2.a	Présentation du bistable atomique	56
3.2.b	Basculement de l'atome d'hydrogène en fonction de l'énergie	57
3.2.c	Excitation locale du basculement : principe de la mesure	59
3.2.d	Résultats : localisation de l'excitation	61
3.2.e	Basculement par un champ électrostatique ou par une excitation électronique ?	61
3.2.f	Dispersion des résultats	63
3.2.g	Asymétrie du bistable	64
3.3	Étude du transfert de charges	68
3.3.a	Méthode expérimentale pour mesurer le transfert de charges	68
3.3.b	Transfert de charges sur la surface Si(100):H-2×1	73
3.3.c	Transfert de charges par une ligne de liaisons pendantes adjacentes	83
3.3.d	Comparaison entre les surfaces de Si:H avec un dopage de type n et de type p	86
3.4	Conclusions du chapitre	87
	Bibliographie	89
4	Charge et décharge d'une liaison pendante individuelle sur la surface de Si(100):H de type p à 5K	91
4.1	Topographies STM et phénomène de blanchiment de la liaison pendante à 5K	92
4.1.a	États occupés de la liaison pendante	92
4.1.b	États inoccupés de la liaison pendante	92
4.1.c	Spectroscopie	95
4.2	Phénomène de charge-décharge	97
4.2.a	Gamme de tension pour laquelle le phénomène de blanchiment peut avoir lieu	97
4.2.b	Description du phénomène de blanchiment	98
4.2.c	Quantification du phénomène de blanchiment	100
4.2.d	Activation et vieillissement du phénomène de blanchiment	101
4.3	Interprétation des résultats expérimentaux	102
4.3.a	Nature des liaisons pendantes	102
4.3.b	Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel	103
4.4	Conclusion	106
	Bibliographie	107
5	Molécules sur Si(100):H à basse température (5K)	109
5.1	Introduction : Choix des molécules à déposer	109
5.1.a	Bilan sur les molécules déposées sur Si:H	109
5.1.b	Système souhaité pour un transfert de charges	110
5.2	Pentacène	112
5.2.a	Historique des études menées par STM sur le pentacène	112
5.2.b	Dépôt de la molécule de pentacène	114

5.2.c	Imagerie et spectroscopie tunnel du pentacène sur Si:H à 5K	114
5.3	Conclusions	121
	Bibliographie	122
6	Conception de nano-machines moléculaires multi-fonctions	125
6.1	Étude des diaryléthènes sur Si(100)	126
6.1.a	Interêt des diaryléthènes	126
6.1.b	Caractérisation des molécules de CMTE	128
6.1.c	Dépôt des CMTE sous ultra-vide	131
6.1.d	Observation et identification des CMTE sur la surface de Si(100) . .	131
6.1.e	Conclusions	137
6.2	PFE	137
6.2.a	Présentation des PFE utilisés	137
6.2.b	Oligomères de PFE	141
6.2.c	Polymères de PFE	151
	Bibliographie	157
	Conclusion	159

Table des figures

1.1	Schéma représentant le potentiel $V(x)$ ressenti par un électron d'énergie E se propageant de $x = -\infty$ à $+\infty$	3
1.2	Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel en fonction de la tension appliquée sur une surface métallique. (a) Aucune différence de potentiel n'est appliquée, la jonction est à l'équilibre et le courant global est nul ; (b) une tension positive est appliquée sur la surface, les électrons passent de la pointe vers la surface ; (c) une tension négative est appliquée sur la surface, les électrons passent de la surface vers la pointe.	5
1.3	Photographie du RT-STM vu de dessus.	6
1.4	Photographie du LT-STM.	7
1.5	Schéma du cryostat et du STM	8
1.6	Montage expérimental pour la préparation par attaque électro-chimique des pointes en W.	9
1.7	Schéma de principe du fonctionnement de l'AFM.	11
1.8	(a) Maille cristalline cubique face centrée de type diamant. (b) Vue de la maille selon la direction $[100]$	12
1.9	Schémas des atomes de silicium (les trois premières couches) selon la facette (100) (a) avant la reconstruction et (b) après la reconstruction 2×1 de la surface.	13
1.10	Schémas représentant la surface de Si(100) (a) avant et (b) après la reconstruction 2×1 de la surface.	13
1.11	Mouvement de "flip-flop" entre deux positions d'équilibre pour des dimères asymétriques. L'illustration ci-dessus présente le cas où deux dimères ont une asymétrie opposée.	13
1.12	Topographies STM à température ambiante de la surface de Si(100)- 2×1 à température ambiante. (a) États occupés : $V_S = -2V$; $I = 500pA$; $16 \times 16nm^2$ (b) États inoccupés : $V_S = 2V$; $I = 500pA$; $16 \times 16nm^2$. Les traits blancs correspondent au centre des liaisons Si-Si des dimères.	14
1.13	Reconstructions de surface du Si(100):H : (a) reconstruction 2×1 ; (b) reconstruction 1×1 et (c) reconstruction 3×1 . Les rectangles pointillés indiquent les mailles élémentaires de différentes reconstructions. Les atomes de silicium sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc.	15
1.14	Photographie de la chambre de préparation du LT-STM pendant la procédure d'hydrogénation.	17
1.15	Principe du dépôt par vanne de fuite.	19
1.16	Principe du dépôt par sublimation.	19

1.17	Évaporateur avec un seul creuset (modèle SEJ015/40 de Méca2000) : (a) photographie de l'évaporateur ; (b) photographie d'un creuset PBN.	20
1.18	Évaporateur avec deux creusets (modèle DCS 40-2X1-14-S de MBE Komponenteneten) : (a) photographie de la tête de l'évaporateur ; (b) photographie d'un creuset PBN.	21
1.19	(a) Principe du dépôt par filament. (b) Filament utilisé pour le dépôt de molécules de CMTE (porte-filament Omicron). Sur la photographie, 4 gouttes de la solution rouge de CMTE sont déposées sur le filament.	21
1.20	Principe du dépôt par l'intermédiaire d'une vanne pulsée.	23
2.1	Reconstructions de surface du Si(100):H : (a) reconstruction 2×1 ; (b) reconstruction 1×1 et (c) reconstruction 3×1 . Les rectangles pointillés indiquent les mailles élémentaires de différentes reconstructions. Les atomes de silicium sont représentés en gris et les atomes d'hydrogène en blanc.	28
2.2	Schéma en coupe d'un dimère dihydruure entouré par deux dimères monohydruures.	28
2.3	(a) Topographie STM des états inoccupés de la phase 3×1 (2V). AB (pour "antiphase boundaries") sur le haut de l'image montre une frontière entre deux domaines (Figure issue de la référence [2]). (b) Topographie STM des états inoccupés qui montrent l'apparition de domaines avec une reconstruction 1×1 (Figure issue de la référence [3]).	29
2.4	(a) Topographies STM (A) des états occupés et (B) des états inoccupés du "dimère séparé" (Figure issue de la référence [4]). (b) Topographies STM, en fonction de la tension de surface, du dimère "bow-tie" décrit par Suwa <i>et al.</i> (Figure issue de la référence [5]).	30
2.5	Topographies STM de la surface Si(100):H de type p ($8,5 \times 8,5 \text{ nm}^2$) (a) à la tension de surface $V_S = -2,5\text{V}$ avec le courant tunnel $I = 110\text{pA}$ et (b) à $V_S = 1,7\text{V}$ avec $I = 110\text{pA}$	31
2.6	Présentation des motifs "bow-tie" de longueur $L=1$ (de (a) à (e)) et $L=2$ (de (f) à (j)). (a) et (f) Structures relaxées des trois couches supérieures de la surface ; (b), (d), (g) et (i) Topographies STM de la surface Si(100):H de type n, (b) : $V_S = -1,7\text{V}$, $I = 69\text{pA}$ ($2,3 \times 1,2 \text{ nm}^2$), (d) : $V_S = 1,7\text{V}$, $I = 69\text{pA}$ ($2,3 \times 1,2 \text{ nm}^2$), (g) : $V_S = -1,7\text{V}$, $I = 69\text{pA}$ ($2,3 \times 1,6 \text{ nm}^2$), (i) : $V_S = 1,7\text{V}$, $I = 69\text{pA}$ ($2,3 \times 1,6 \text{ nm}^2$) ; (c), (e), (h) et (j) LDOS calculées pour les différentes structures pour une tension de surface négative (c) et (h) et une tension de surface positive (e) et (j).	33
2.7	Schémas des différents cas pour la distribution aléatoire. (a) Le dimère dihydruure est entouré de deux dimères monohydruures (010) (b) Le dimère dihydruure est entouré de un dimère dihydruure et un dimère monohydruure (110=011) et (c) le dimère dihydruure est entouré de deux dimères dihydruures (111).	34
2.8	Schémas des différents cas pour la distribution aléatoire des deuxièmes voisins perpendiculairement aux rangées de dimères. (a) Le dimère dihydruure a pour deuxièmes voisins deux dimères monohydruures ((00)(10)(00)) (b) Le dimère dihydruure a pour deuxièmes voisins un dimère dihydruure et un dimère monohydruure ((10)(10)(00)=(00)(10)(10)) et (c) le dimère dihydruure a pour deuxièmes voisins deux dimères dihydruures ((10)(10)(10)).	36

2.9	Topographies STM ($17,2 \times 11,4 \text{ nm}^2$) des états occupés et inoccupés du Si(100):H de type p. Les “dimères séparés” sont encerclés. (a) $V_S = -3\text{V}$; $I = 110\text{pA}$ (b) $V_S = 1,8\text{V}$; $I = 110\text{pA}$	37
2.10	Schémas de structures probables pour le “dimère séparé” : (a) schéma d’une structure hydrogénée où un atome d’hydrogène fait un pont entre deux atomes de silicium; (b) schéma d’une structure oxydée où un atome d’oxygène fait un pont entre deux atomes de silicium.	37
2.11	Spectroscopie tunnel de la surface Si(100) pour la reconstruction $c(4 \times 1)$: (a) spectre théorique; (b) spectre enregistré à 5K pour une surface de type p; (c) spectre enregistré à 77K pour une surface de type n. TIS (tip induced states) indique les états de surface dus à la pointe et B.B. (back-bond) ceux dus aux liaisons arrière (Figure issue de [15]).	38
2.12	Spectroscopie tunnel à 5K sur une surface de Si(100) avec un dopage (a) de type n et (b) de type p.	39
2.13	Spectroscopie tunnel à 5K sur une surface de Si:H pour un dopage (a) de type n et (b) de type p.	40
2.14	Topographies STM d’une zone où la totalité des atomes d’hydrogène a été désorbée (zone déshydrogénée). (a) $V_S = -2,5\text{V}$; $I = 62\text{pA}$; $31,7 \times 21,3 \text{ nm}^2$ (b) $V_S = 1,5\text{V}$; $I = 62\text{pA}$; $8,6 \times 8,6 \text{ nm}^2$	41
2.15	Topographies STM d’un dimère déshydrogéné sur la surface de Si(100):H de type p. (a) $V_S = -3\text{V}$; $I = 110\text{pA}$ ($3,9 \times 2,0 \text{ nm}^2$) (b) $V_S = 1,8\text{V}$; $I = 110\text{pA}$ ($3,9 \times 2,0 \text{ nm}^2$).	41
2.16	Spectroscopie tunnel à 5K sur un dimère déshydrogéné sur la surface de Si(100):H pour un dopage de type n (courbe de gauche) et un dopage de type p (courbe de droite).	42
2.17	Schéma de la surface de Si(100):H vue de dessus avec une liaison pendante.	43
2.18	Topographies STM (a)-(b) des états occupés et (c) des états inoccupés d’une liaison pendante sur la surface Si(100):H de type n. (a) $V_S = -1,7\text{V}$; $I = 69\text{pA}$; $3,8 \times 2,0 \text{ nm}^2$ (b) $V_S = -2,5\text{V}$; $I = 69\text{pA}$; $3,8 \times 2,0 \text{ nm}^2$ (c) $V_S = 1,7\text{V}$; $I = 69\text{pA}$; $3,8 \times 2,0 \text{ nm}^2$	43
2.19	Topographies STM et profils. (a) Imagerie en positif de la liaison pendante à des tensions de surface de $V_S = 1,5\text{V}$; $2,0\text{V}$; $2,5\text{V}$; $3,0\text{V}$; $3,5\text{V}$ et à un courant tunnel de 69pA ($6,5 \times 6,5 \text{ nm}^2$); (b) profils de la liaison pendante pour des tensions de surface négatives; et (c) profils de la liaison pendante pour des tensions de surface positives (les flèches sur les images (a) indiquent la localisation des profils).	44
2.20	Spectroscopie tunnel à 5K de la liaison pendante sur la surface de Si(100):H de type n.	45
2.21	Images et profils topographiques de deux liaisons pendantes séparées sur la surface Si(100):H de type n. (a) Les liaisons pendantes sont séparées par deux dimères monohydrures (de gauche à droite : $V_S = -2\text{V}$; $-2,5\text{V}$ et $1,7\text{V}$ avec $I = 69\text{pA}$; $2,4 \times 2,4 \text{ nm}^2$); (b) les liaisons pendantes sont séparées par un dimère monohydrure (de gauche à droite : $V_S = -2\text{V}$; $-2,5\text{V}$ et $1,7\text{V}$ avec $I = 69\text{pA}$; $2,4 \times 3,3 \text{ nm}^2$). Sur les schémas, les positions des liaisons pendantes de silicium sont représentées en blanc, celles des atomes d’hydrogène en gris.	46

2.22	Topographies STM de deux liaisons pendantes en fonction de la distance les séparant sur la surface de Si:H de type n. 1ère colonne : topographies STM à $V_S=-1,7V$ et $I=69pA$ ($3,1 \times 2,5 \text{ nm}^2$) ; 2ème colonne : topographies STM à $V_S=1,7V$ et $I=69pA$ ($3,1 \times 2,5 \text{ nm}^2$) ; 3ème colonne : schémas indiquant les positions des liaisons pendantes (disques blancs) et des atomes d'hydrogène (disques gris) ; et 4ème colonne : profils selon l'axe défini par les deux liaisons pendantes (flèches sur les images de la 2ème colonne), sur les profils les petites flèches indiquent les positions des liaisons pendantes.	47
2.23	Topographies STM des états inoccupés ($V_S=1,7V$; $I=75pA$) d'une ligne composée de (a) ($3,6 \times 3,1 \text{ nm}^2$) deux, (b) ($4,4 \times 4,0 \text{ nm}^2$) trois et (c) ($6,8 \times 5,6 \text{ nm}^2$) sept liaisons pendantes (flèches blanches) séparées par des dimères monohydrures sur la surface de Si(100):H de type n.	47
2.24	Spectroscopie tunnel à 5K (a) sur une ligne de deux liaisons pendantes séparées par un dimère monohydrure (cas de la figure 2.23.a) et (b) sur une ligne de trois liaisons pendantes séparées par des dimères monohydrures (cas de la figure 2.23.b) sur la surface de Si(100):H de type n. Sur les schémas, les liaisons pendantes sont représentées par des disques blancs, les atomes d'hydrogène par des disques gris. Les points de couleur indiquent les endroits où les courbes de spectroscopie tunnel ont été enregistrées.	48
2.25	Topographies STM d'une ligne de trois liaisons pendantes adjacentes. (a) $V_S=1,7V$; $I=69pA$; $3,9 \times 2,7 \text{ nm}^2$ (b) $V_S=-1,7V$; $I=69pA$; $3,9 \times 2,7 \text{ nm}^2$ (c) profil le long de la ligne pour l'imagerie des états occupés.	49
2.26	Schémas des deux premières couches illustrant les distorsions Jahn-Teller (a) pour une ligne de 3 et de 5 liaisons pendantes, et (b) pour une ligne de 4 liaisons pendantes (2 configurations possibles). Les disques blancs correspondent aux atomes de Si, les parties grises indiquent schématiquement la quantité de charge portée par les différentes liaisons pendantes (Figures issues de la référence [25]).	49
2.27	Spectroscopie tunnel à 5K le long d'une ligne composée de trois liaisons pendantes adjacentes sur le Si(100):H de type n. Le schéma indique les positions où ont été enregistrées les courbes de spectroscopie tunnel.	50
3.1	Schémas et topographies STM du bistable atomique. (a) L'atome d'hydrogène est sur la droite du dimère : schéma en coupe, topographie STM des états occupés ($V_S=-1,7V$; $I=69pA$; $2,3 \times 2,6 \text{ nm}^2$), schéma vue de dessus. (b) L'atome d'hydrogène est sur la gauche du dimère : schéma en coupe, topographie STM des états occupés ($V_S=-1,7V$; $I=69pA$; $2,3 \times 2,6 \text{ nm}^2$), schéma vue de dessus.	57
3.2	Topographies STM des états occupés (a) d'une liaison pendante ($V_S=-3V$; $I=69pA$; $3,1 \times 3,1 \text{ nm}^2$) et (b) d'une liaison pendante imagée continûment sur une seule ligne (selon l'axe de la liaison Si-Si matérialisé par la flèche sur l'image (a)) pendant 3 minutes ($V_S=-3V$; $I=69pA$; $1,5 \text{ nm}$).	57
3.3	Nombre de basculements de l'atome d'hydrogène en fonction de la tension de la surface.	58

3.4	Diagramme d'énergie en fonction des coordonnées de réaction. La courbe en traits pleins correspond au potentiel de l'état fondamental, la courbe en traits pointillés représente le potentiel de l'état excité. Dans ce modèle, la barrière de potentiel entre les deux configurations du bistable est abaissée dans l'état excité ce qui permet à l'atome d'hydrogène de la traverser par effet tunnel (Figure issue de la référence [4]).	59
3.5	Impulsion de tension de -3,2V appliquée à la surface et chronogramme du courant tunnel enregistré. Initialement la pointe est située au-dessus de l'atome d'hydrogène. Les lignes pointillées marquent le début et la fin de l'impulsion de tension de -3,2V appliquée à la surface. Les plateaux qui ont une valeur de courant de $0,4 \cdot 10^{-11}$ A sont dénommés $I_H \tau_H$ et sont pris en compte pour le calcul de Y_H ; ceux qui ont une valeur de courant de $2,4 \cdot 10^{-10}$ A sont dénommés $I_{DB} \tau_{DB}$ et sont pris en compte pour le calcul de Y_{DB}	60
3.6	Rendements par électron Y_H et Y_{DB} en fonction de la tension de surface. .	61
3.7	Rendements (Y_H) par électron du basculement pour différents courants. La tension appliquée à la surface pendant l'impulsion de tension est de -2,5V. .	63
3.8	Dispersion des mesures de rendement par électron Y_H en fonction du courant pour des impulsions de tension de -2,5V.	64
3.9	Distributions des produits ($I_H \tau_H$) pour les impulsions de tension de -3,2V appliquée à la surface en fonction de la position de la pointe. (a) La pointe est sur la droite du bistable ($\langle I_H \rangle = 2 \cdot 10^{-10}$ A et $\langle \tau_H \rangle = 0,05$ s mesurés sur 349 plateaux). (b) La pointe est sur la gauche du bistable ($\langle I_H \rangle = 1 \cdot 10^{-10}$ A et $\langle \tau_H \rangle = 0,29$ s mesurés sur 154 plateaux).	65
3.10	Rendements par électron du basculement en fonction de la position de la pointe. (a) Rendement Y_H (b) Rendement Y_{DB} . Pour les courbes noires (carrés), la pointe est sur la droite du bistable; pour les courbes rouges (ronds), elle est sur la gauche.	65
3.11	Topographies du bistable à différentes tensions de surface (a) atome d'hydrogène sur la droite du bistable $V_S = -1,7$ V; $I = 69$ pA; $3,9 \times 2,4$ nm ² (b) atome d'hydrogène sur la gauche du bistable $V_S = -1,7$ V; $I = 69$ pA; $3,9 \times 2,4$ nm ² (c) $V_S = -2,5$ V; $I = 69$ pA; $3,9 \times 2,0$ nm ² (d) $V_S = -2,7$ V; $I = 69$ pA; $3,9 \times 2,2$ nm ² (e) $V_S = -3,0$ V; $I = 69$ pA; $3,9 \times 2,2$ nm ² (f) $V_S = -3,2$ V; $I = 69$ pA; $3,9 \times 2,4$ nm ²	66
3.12	Schémas, topographies STM ($V_S = -1,7$ V; $I = 69$ pA; $5,5 \times 2,6$ nm ²) et profils du bistable avec (a) la liaison pendante sur la gauche et (b) la liaison pendante sur la droite. Les courbes bleues indiquent les profils effectués sur la surface propre et les courbes rouges les profils sur la liaison pendante. Les flèches noires indiquent la position du centre des rangées de dimères et la ligne pointillée indique l'axe de symétrie miroir qui doit exister entre les deux configurations du bistable.	67
3.13	Schémas du bistable dans un environnement (a) où il a une orientation opposée à ses voisins et (b) où il a la même orientation que ses voisins. . .	68

3.14	Schémas de principe pour tester le transfert de charges au travers de lignes atomiques. (a) Les lignes considérées sont composées d'atomes de silicium portant un atome d'hydrogène ou (b) de liaisons pendantes adjacentes. Les disques gris représentent les atomes de silicium hydrogénés et les disques blancs les liaisons pendantes de silicium (DB). La flèche rouge indique le basculement possible du bistable utilisé comme sonde.	69
3.15	Schéma indiquant les deux conditions initiales possibles : (a) l'atome d'hydrogène du bistable est initialement proche de la pointe, (b) la liaison pendante du bistable est initialement proche de la pointe. La nomenclature utilisée pour repérer les différents sites excités est indiquée. Les points rouges indiquent la position de la pointe pendant l'impulsion de tension, les disques gris correspondent aux atomes d'hydrogène et les blancs aux liaisons pendantes de silicium (DB).	70
3.16	Schéma des chronogrammes de courant qui auraient été enregistrés si la pointe se situait au-dessus du dimère sonde dans les conditions où (a) $T \ll \tau$ et (b) $T \gg \tau$	72
3.17	Schémas représentant les deux bistables créés sur deux terrasses perpendiculaires avec les différents sites d'injection de charges testés (les points rouges indiquent la position de la pointe pendant l'impulsion). (a) Terrasse orientée à 0° (b) Terrasse orientée à 90°	74
3.18	Évolution de la probabilité du basculement du bistable en fonction de la durée de l'impulsion de tension ($T=0,04s$; $0,16s$; $0,8s$; $6s$) pour différentes localisations de la pointe.	76
3.19	Rendements par électron évalués pour les différents sites (a) parallèlement et (b) perpendiculairement aux rangées de dimères lorsque l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe. Les rendements normalisés sont indiqués pour chaque site d'injection de charges.	78
3.20	Rendements par électron évalués pour les différents sites (a) parallèlement et (b) perpendiculairement aux rangées de dimères lorsque la pointe est initialement proche de la liaison pendante. (Pour les sites 2H et 4H, l'évaluation est faite par la formule 3.2; pour les sites 6H, elle est faite par la formule 3.5 en connaissant τ_H). Les rendements normalisés sont indiqués pour chaque site d'injection de charges.	79
3.21	Topographie STM ($V_S=1,7V$; $I=69pA$; $4,5 \times 3,1 \text{ nm}^2$) montrant les positions de la pointe pour les sites à 2H quand la pointe est proche de l'atome d'hydrogène (croix blanches) et quand la pointe est proche de la liaison pendante (points blancs). Les rendements normalisés à la valeur maximale mesurée sur l'atome d'hydrogène du bistable sont indiqués pour chaque site.	80
3.22	Densités de charge le long des lignes (a) à (c) parallèlement et (d) perpendiculairement aux rangées de dimères. L'intégration est faite (a) entre 0 et $-3eV$ et (b) à (d) entre -2 et $-3eV$. Plusieurs hauteurs de coupe sont testées : (a), (b) et (d) au-dessus des atomes d'hydrogène, (b) et (d) au travers de la liaison Si-H, (d) sous les atomes de silicium.	81
3.23	Densités d'état projetées (PDOS) sur les dimères d'une ligne parallèle aux rangées de dimères. La courbe solide correspond aux PDOS sur le bistable, la courbe en trait aux PDOS du dimère à 1H et la courbe en trait-pointillé aux PDOS du dimère à 2H.	82

3.24	Densités d'état projetées (PDOS) sur les dimères d'une ligne perpendiculaire aux rangées de dimères. La courbe solide correspond aux PDOS sur le bistable, la courbe en trait aux PDOS du dimère proche de la liaison pendante et la courbe trait-pointillé aux PDOS du dimère proche de l'atome d'hydrogène.	82
3.25	Rendements par électron en fonction de la tension de surface pendant l'impulsion évalués pour les différents sites d'injection de charges (a) parallèlement et (b) perpendiculairement aux rangées de dimères.	84
3.26	Schémas pour la mesure du transfert de charges pour des lignes de liaisons pendantes adjacentes. Les deux conditions initiales sont testées : (a) l'atome d'hydrogène du bistable est initialement proche de la pointe; (b) la liaison pendante du bistable est initialement proche de la pointe.	84
3.27	Basculement du bistable dans le cas où l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe (figure 3.26.a). Les topographies ($3,9 \times 1,8 \text{nm}^2$) sont acquises à $V_S = -1,7\text{V}$ et $I=69\text{pA}$. Le basculement du bistable est obtenu par une impulsion de tension (à l'endroit du point rouge) de $-2,5\text{V}$ appliquée à la surface pendant 2s.	85
3.28	Schémas des réactions "parasites" observées : (a) mouvement de la liaison pendante excitée et de la liaison pendante centrale (b) mouvement de la liaison pendante excitée et du bistable (c) mouvement de la liaison pendante centrale. Le point rouge indique la position de la pointe pour l'injection de charges.	86
3.29	Nombre de basculements de l'atome d'hydrogène en fonction de la tension de surface. La courbe rouge (triangles) correspond à une surface de Si:H de type p et la courbe noire (carrés) à une surface de Si:H de type n.	86
4.1	Topographies STM des états occupés de la liaison pendante sur la surface de Si(100):H de type p. (a) $V_S=-2,5\text{V}$; $I=120\text{pA}$; $6,2 \times 3,6 \text{nm}^2$ (b) $V_S=-3,7\text{V}$; $I=110\text{pA}$; $3,9 \times 3,3 \text{nm}^2$	92
4.2	Topographies STM des états inoccupés de la liaison pendante sur la surface de Si(100):H de type p (a) $V_S=1,7\text{V}$; $I=110\text{pA}$; $4,7 \times 3,0 \text{nm}^2$ (b) $V_S=2,1\text{V}$; $I=110\text{pA}$; $4,7 \times 3,0 \text{nm}^2$	93
4.3	Topographies STM des états inoccupés de deux liaisons pendantes sur la surface de Si(100):H de type p . (a) $V_S=1,7\text{V}$; $I=110\text{pA}$; $3,9 \times 2,8 \text{nm}^2$ (image obtenue après une image de la liaison pendante à $V_S=-3,7\text{V}$) (b) $V_S=1,7\text{V}$; $I=120\text{pA}$; $5,9 \times 4,1 \text{nm}^2$ (image obtenue après une image de la liaison pendante à $V_S=-3,5\text{V}$) et profils topographiques.	93
4.4	Image et profil topographique des états inoccupés de la liaison pendante sur la surface de Si(100):H de type n ($V_S=1,7\text{V}$; $I=69\text{pA}$; $4,5 \times 3,1 \text{nm}^2$).	94
4.5	Topographies STM des états inoccupés de deux liaisons pendantes sur la surface de Si(100):H de type p. (a) Succession d'images topographiques à $V_S = 1,8\text{V}$; $I=110\text{pA}$; $4,6 \times 2,8 \text{nm}^2$ (séquence d'images obtenue après une image de la liaison pendante à $V_S = -3,7\text{V}$). 40s sont nécessaires pour l'enregistrement d'une image. (b) $V_S = 1,7\text{V}$; $I=120\text{pA}$; $5,9 \times 3,3 \text{nm}^2$ (image obtenue après une image de la liaison pendante à $V_S = 1,7\text{V}$, image de la figure 4.3.b) et profils topographiques	94

4.6	Zoom sur une liaison pendante striée de la figure 4.5.b ($V_S=1,7V$; $I=120pA$; $1,5 \times 1,5nm^2$)	95
4.7	Courbe de spectroscopie normalisée enregistrée sur la surface Si:H de type p.	96
4.8	Courbes de spectroscopie $I(V)$ et $dI(V)/dV$ enregistrées au-dessus d'une liaison pendante préalablement imagée à une tension de surface négative. Les courbes noires sont enregistrées en balayant la gamme des tensions de surface des valeurs négatives vers les valeurs positives (aller), les courbes rouges sont enregistrées en balayant la gamme des tensions de surface des valeurs positives vers les valeurs négatives (retour) (a) Courbes $I(V)$, (b) Courbes $dI(V)/dV$. La flèche indique un décroché brusque dans le courant. (c)-(d) Topographies STM des états occupés de la liaison pendante (c) avant et (d) après les mesures de spectroscopie tunnel ($V_S=-3,2V$; $I=75pA$; $3,6 \times 9,1nm^2$). Le point noir indique la position de la pointe pendant l'acquisition des courbes de spectroscopie.	96
4.9	Pourcentage des liaisons pendantes observées dans l'état noir ou strié en fonction de la valeur de la tension de surface. Ce pourcentage est mesuré sur les topographies des états inoccupés acquises après une image effectuée à une tension de surface négative ($-2,5V$; $-3V$; $-3,5V$ ou $-3,7V$).	98
4.10	Topographies STM enregistrées de manière successive de deux liaisons pendantes. Les images sont acquises en 40s. (a) $V_S=-3,5V$ puis $V_S=1,7V$; $I=110pA$; $3,9 \times 2,6nm^2$ (b) $V_S=-3,7V$ puis $V_S=1,7V$; $I=110pA$; $3,9 \times 2,8nm^2$	99
4.11	Topographies STM d'une grande zone présentant plusieurs liaisons pendantes. Les images sont acquises en 85s. (a) Zone balayée de haut en bas $V_S=-3V$ puis $1,8V$; $I=120pA$; $31,7 \times 27,3nm^2$ (b) Zone balayée de bas en haut $V_S=-3V$ puis $1,8V$; $I=120pA$; $31,7 \times 27,3nm^2$. Sur les images centrales, les cercles pointillés rouges présentent les liaisons pendantes qui sont dans un état noir, les cercles pleins bleus présentent les celles qui sont dans un état strié, et les cercles en trait verts celles qui sont blanches après le changement de signe de la tension de surface du négatif au positif.	100
4.12	Topographies STM sur une seule ligne afin d'évaluer le temps nécessaire au phénomène de blanchiment (a) Topographie des états occupés afin de préparer la liaison pendante dans un état noir ($V_S=-3V$; $I=110pA$; $2,3 \times 2,4nm^2$) (b) Topographie des état inoccupés suivant une seule ligne en fonction du temps ($V_S=1,7V$; $I=110pA$; $2,3nm$ en largeur) (c) Profil topographique le long de la ligne en pointillée sur l'image (b).	101
4.13	Schémas illustrant la différence de niveau qui existe entre les atomes de silicium d'un dimère en fonction de la charge portée par la liaison pendante.	103
4.14	Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel en fonction de la position de la pointe au-dessus de la liaison pendante sur une surface de Si:H de type n. (a) Topographie STM de la liaison pendante ($V_S=1,7V$; $I=69pA$; $3,8 \times 2,0nm^2$) (b) diagramme énergétique au-dessus de la protubérance blanche et (c) diagramme énergétique au-dessus du halo noir.	104
4.15	Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel dans le cas d'une surface de Si:H de type p selon l'état de la liaison pendante. (a) Diagramme lorsque la liaison pendante est neutre (état blanc) (b) Diagramme lorsque la liaison pendante est chargée négativement (état noir).	105

5.1	Schéma de niveau des orbitales moléculaires du pentacène et du perylène, sous forme de cristaux, face aux niveaux des électrodes (ITO et Al) dans le cas d'une cellule solaire. Les flèches indiquent le mouvement des électrons (e^-) et des trous (h^+). Schéma issu de la référence [8].	111
5.2	(a) Schéma illustrant le transfert entre le donneur excité (charge négative) et l'accepteur. (b) Schéma illustrant le transfert entre l'accepteur excité (charge positive) et le donneur. Les flèches indiquent le mouvement des électrons (e^-) et des trous (h^+).	111
5.3	Schémas des molécules de (a) pentacène et (b) PTCDI.	112
5.4	Configurations majoritaires observées sur la surface de Si(100)-2×1 : (a) configuration A_1 : pentacène parallèle aux rangées de dimères et centré sur une rangée (b) configuration IB : pentacène parallèle aux rangées de dimères et centré entre 2 rangées (c) configuration B_1 : pentacène perpendiculaire aux rangées de dimères (d) configuration B_2 : pentacène perpendiculaire aux rangées de dimères. Figures issues de la référence [19].	113
5.5	Topographies STM du pentacène sur la surface NaCl(100)/Cu(111) : imageries avec une pointe métallique, avec une pointe sous laquelle se trouve une molécule de pentacène, et calculs DFT des orbitales. Figure issue de la référence [21].	113
5.6	Topographie STM de la surface Si(100):H après le dépôt de molécules de pentacène ($V_S = -2,3V$; $I = 6pA$; $19,5 \times 16,6 \text{ nm}^2$). Les stries blanches, indiquées par des flèches, sont la signature de la présence de molécules de pentacène qui sont déplacées par la pointe sur la surface.	115
5.7	Topographies STM du pentacène à $V_S = -3,0V$ et $I = 27pA$ ($6,5 \times 5,5 \text{ nm}^2$) : (a) translation le long d'une marche, (b) rotation. Pour l'acquisition de ces deux images, la pointe balaie la surface de haut en bas.	115
5.8	Topographies STM où le pentacène présente une orientation particulière. (a) $V_S = -2,3V$; $I = 7,4pA$ ($5,0 \times 3,2 \text{ nm}^2$) (b) $V_S = -3,0V$; $I = 34pA$ ($5,0 \times 2,8 \text{ nm}^2$) (c) $V_S = -3,0V$; $I = 27pA$ ($5,0 \times 3,2 \text{ nm}^2$) (d) $V_S = -3,0V$; $I = 27pA$ ($5,0 \times 3,2 \text{ nm}^2$).	116
5.9	Topographies STM de la molécule de pentacène sur une marche atomique ($4,9 \times 2,7 \text{ nm}^2$) pour différentes tensions de surface (a) $V_S = -3,0V$; $I = 27pA$ et (b) $V_S = 2,5V$; $I = 27pA$	116
5.10	Profil sur l'image topographique de la figure 5.9.a perpendiculairement à la marche.	117
5.11	Spectroscopie tunnel de la molécule de pentacène comparée à celle acquise sur la surface de Si:H.	117
5.12	(a) Conformation d'adsorption de la molécule de pentacène sur une marche de la surface de Si:H. (b) et (c) Images calculées en courant constant de la (b) HOMO et de la (c) LUMO de la molécule de pentacène.	118
5.13	Topographie STM des états occupés de la molécule de pentacène enregistrée en mode hauteur constante $V_S = -3,2V$ $\Delta z = -3,2 \text{ \AA}$ ($1,8 \times 2,5 \text{ nm}^2$). L'échelle correspond à la valeur relative du courant, le noir correspond donc aux courants négatifs les plus importants en valeur absolue.	119
5.14	Topographie STM comportant des îlots entre lesquels des zones de Si:H sont visibles ($V_S = -3,0V$; $I = 44pA$; $62 \times 40 \text{ nm}^2$).	119

5.15	Topographies STM (a) d'une zone déshydrogénée ($V=-3,0V$; $I=30pA$; $13,2 \times 16,3 \text{ nm}^2$) avec (b) à (d) des zooms sur une molécule de pentacène adsorbée en configuration A-1 en fonction de la tension de surface ((b) $V=-3V$; $I=30pA$; $4,7 \times 2,5 \text{ nm}^2$ (c) $V = -2,5V$; $I=30pA$; $4,7 \times 2,5 \text{ nm}^2$ (d) $V=2,5V$; $I=30pA$; $4,7 \times 2,5 \text{ nm}^2$). (e) Image simulée des états occupés de la configuration A-1 (Figure issue de la référence [19]).	120
6.1	Schéma d'une nano-machine composée d'un polymère conducteur et des fonctions "changement de configuration", assurées par des molécules de diaryléthène, et "fluorescence" assurée par un nano-cristal de CdSe.	125
6.2	Réaction de cyclisation d'analogues de spiropyranes.	126
6.3	Réactions photochimiques impliquant le stilbène.	126
6.4	Déplacement d'une particule d'or par un cristal de diaryléthène en forme de bâtonnet irradié par une lumière UV (365 nm) (Figure issue de la référence [3]).	127
6.5	Réaction photochrome d'isomérisation des CMTE.	129
6.6	Pastilles de CMTE et KBr utilisées pour la spectroscopie infra-rouge. L'illumination à la lampe UV a permis le changement de couleur de la pastille du (a) jaune au (b) rouge.	129
6.7	Spectres de vibration infra-rouge. (a) Comparaison des spectres IR pour les conformations ouverte (courbe noire) et fermée (courbe bleue); (b) comparaison des spectres IR avant (courbe noire) et après (courbe bleue) un chauffage de la pastille à $120^\circ C$	130
6.8	Spectres d'absorption UV-visible de différentes solutions de CMTE. La courbe noire correspond à la solution jaune (conformation ouverte); la courbe rouge à la solution rouge (conformation fermée); la courbe bleue a été obtenue en laissant la solution rouge dans la pénombre pendant une heure; et, la courbe verte a été obtenue en laissant la solution rouge à la lumière du jour.	131
6.9	Topographies STM de défauts de type-C (adsorption de molécules d'eau). (a) $V_S=-2V$; $I=0,5nA$; $7,1 \times 7,3nm^2$. Dans le cercle en pointillé la molécule d'eau apparaît noire et se situe sur la droite de la rangée de dimères. (b) $V_S=2V$; $I=0,5nA$; $7,1 \times 7,3nm^2$ (c) Schéma d'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface de Si(100) (Les disques gris représentent les atomes de silicium).	132
6.10	(a) Topographies STM ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) de la surface de Si(100) avec deux molécules de CMTE ($V_S=-2V$; $I=0,5nA$) (b) et (c) zooms en 3 dimensions mettant en avant les reliefs des sites d'adsorption des molécules.	133
6.11	Topographie STM ($V_S=-2V$; $I=0,5nA$; $6,2 \times 5,1nm^2$) et profils selon trois directions de la molécule de CMTE dans la forme T	134
6.12	Topographies STM et profils selon trois directions de deux molécules de CMTE dans la forme L. (a) $V_S=-2V$; $I=0,5nA$; $4,3 \times 4,8nm^2$ (b) $V_S=-2V$; $I=0,5nA$; $6,1 \times 6,7nm^2$ (les croix indiquent les lobes les plus brillants).	135
6.13	Propositions du positionnement des CMTE dans (a) la conformation fermée et (b) la conformation ouverte sur la surface Si(100). Les atomes de carbone sont représentés en gris foncé, les atomes d'hydrogène en blanc, ceux de soufre en jaune, ceux d'azote en bleu et ceux de la surface (Si) en gris clair.	136

6.14	Schéma des molécules de PFE choisies. (a) Polymère ou oligomère à $n+2$ unités fluorène (partie entre crochets), (b) Monomère.	138
6.15	Spectres d'absorption et de photoluminescence (avec un zoom sur la courbe enregistrée pour les polymères entre 350 et 400nm) pour les différentes molécules de PFE diluées dans le pentane.	139
6.16	Schéma de principe montrant les différentes transitions possibles lors de l'enregistrement d'un spectre d'absorption et d'un spectre de photoluminescence (phénomènes de fluorescence et de phosphorescence).	139
6.17	Équation bilan de la réaction de métathèse mise en œuvre.	141
6.18	Équation bilan de formation du catalyseur - 1 : précurseur, 2 : pré-catalyseur (intermédiaire le plus probable).	142
6.19	Équation bilan de la réaction de métathèse - 2 : pré-catalyseur, R_1 contient au moins une unité fluorène.	143
6.20	Mécanisme de la réaction de métathèse montrant la formation des oligomères et du butyne avec la régénération du catalyseur. L correspond au ligand chlorophénol et R_1 correspond au noyau fluorène, comme présenté sur la figure 6.19.	143
6.21	Schéma du montage expérimental pour la synthèse des oligomères.	144
6.22	Spectre IR du précurseur à base de Mo à l'état solide.	144
6.23	Photographie sous lumière UV (365nm) de la plaque de silice sur laquelle a été effectuée la ccm du prélèvement.	145
6.24	Photographie sous lampe UV (365nm) de la plaque de silice sur laquelle a été effectuée la ccm des différentes fractions F1, F2, et F3.	147
6.25	Photographies de la fraction F2 sous la lumière du jour à gauche (couleur jaune) et sous lumière UV (fluorescence bleue).	147
6.26	Spectres d'absorption et de photoluminescence (excitation à 340 nm) des trois fractions F1, F2 et F3.	148
6.27	Épaisseur du film moléculaire mesurée pour différentes températures en fonction de la durée de dépôt. Les courbes ont été enregistrées de manière successive (185°C, puis 210°C et enfin 250°C) avec une remise à zéro de la balance au début de chaque dépôt.	149
6.28	Spectres d'absorption et de photoluminescence (excitation à 340 nm) de la fraction F2 avant l'introduction sous UHV pour les tests de dépôt et de la solution récupérée en rinçant le creuset au dichlorométhane après les tests de dépôt.	150
6.29	Topographies STM ($40 \times 40 \text{nm}^2$) de l'échantillon "C:H + PFE" avant (image de gauche : $V_S = -2,5\text{V}$ et $I = 0,2\text{nA}$) et après le recuit (image centrale : $V_S = -3\text{V}$ et $I = 0,2\text{nA}$ et image de droite : $V_S = -4\text{V}$ et $I = 0,2\text{nA}$).	152
6.30	Images (a) topographique et (b) en contraste de phase par AFM en mode "contact intermittent" ($500 \times 250 \text{nm}^2$) de l'échantillon "C(100):H + PFE" après recuit. Les cercles indiquent les nanostructures correspondant aux amas de polymères.	152
6.31	Modèles pour estimer la taille des polymères. (a) Approximation d'une unité fluorène par un rectangle et un segment (b) Modèle pour un polymère déplié (c) Modèle pour un polymère replié sur lui-même.	153
6.32	Images (a) de la topographie et (b) de la déflexion latérale par AFM en mode "contact" ($500 \times 250 \text{nm}^2$) de l'échantillon "C(100):H + PFE".	153

6.33	Images (a) et (b) de la topographie et (c) en contraste de phase par AFM en mode "contact intermittent" de l'échantillon "C(100):H + PFE". (a) Le rectangle blanc indique la zone qui a précédemment été imagée en mode "contact" ($2 \times 1 \mu\text{m}^2$). Sur les images (b) et (c), le coin supérieur droite correspond à une partie de la zone précédemment imagée en mode "contact" ($500 \times 250 \text{ nm}^2$).	154
6.34	Images de la topographie (a) par STM ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_S = -2 \text{ V}$, $I = 0,3 \text{ nA}$) et (b) par AFM en mode "contact intermittent" ($4 \times 2 \mu\text{m}^2$) de l'échantillon "Si:H + PFE".	155
6.35	Schéma de deux unités de PFE orientées sur la surface de Si:H. Les atomes de carbone sont représentés en noir, ceux d'hydrogène en blanc. La surface est représentée en gris clair.	156

Abréviations

Méthodes de caractérisation :

- AFM : Microscopie à forces atomiques (Atomic Force Microscopy)
- STM : Microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy)
- RT-STM : Microscope à effet tunnel à température ambiante
- LT-STM : Microscope à effet tunnel à basse température
- V_S , I , Δz : Consignes des images STM V_S est la tension de surface, I le courant tunnel et Δz la hauteur de la pointe
- UHV : ultra-vide (Ultra-High Vacuum)
- ccm : Chromatographie sur couche mince
- Spectroscopie IR : Spectroscopie infra-rouge

Molécules :

- CMTE : cis-1,2-diCyano-1,2-bis(2,4,5-triMéthyl-3-Thienyl)Ethène
- PFE : PolyFluorèneÉthynylènes
- HOMO : orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie (Highest Occupied Molecular Orbital)
- LUMO : orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

Méthodes de calculs :

- DFT : Density Functional Theory
- VASP : Vienna *Ab initio* Simulation Package
- ASED+ : Atom Superposition and Electronic Delocalization
- ESQC : Electron Scattering Quantum Chemistry
- LDOS : Densité des états locale (Local Density Of States)
- PDOS : Densité des états projetée (Project Density Of States)

Introduction

Dès les années 70, l'idée de faire passer un courant au travers d'une molécule unique voit le jour. De cette idée découle le domaine de l'électronique moléculaire, qui regroupe aussi bien les recherches concernant l'insertion de matériaux moléculaires dans les dispositifs "classiques" que la réalisation de composants constitués d'une ou quelques molécules. Les objectifs principaux de ces recherches sont la définition de nouveaux concepts pour le transfert d'information et la miniaturisation des dispositifs électroniques.

Suivant une première approche, les molécules sont utilisées pour leurs propriétés collectives. Ainsi, sous la forme de cristaux ou de couches auto-organisées, elles trouvent leur place dans les dispositifs "classiques" comme les transistors, les diodes organiques électroluminescentes (OLED) ou les cellules solaires. Les molécules sont alors employées pour leurs propriétés de conduction, de séparation des charges et de conversion d'énergie. Les avancées dans ce domaine permettent de se diriger vers une électronique "plastique" où les circuits, comme les transistors, sont imprimés sur des supports flexibles. Par ailleurs, les coûts de fabrication, en particulier dans le cas des cellules solaires, sont diminués.

La seconde approche consiste à développer des dispositifs constitués par une molécule unique ce qui permet de réduire de manière drastique la taille des systèmes. Il est alors nécessaire de caractériser de manière précise leurs propriétés électroniques, optiques, magnétiques et mécaniques. Ce domaine est appelé *électronique mono-moléculaire*.

Expérimentalement, il est intéressant de se concentrer sur des molécules simples, comme les poly-aromatiques, qui présentent des fonctions (changement de configuration, fluorescence) ou des propriétés de conduction (comportement d'une diode) bien définies. Les molécules déposées sur une surface servant de support sont étudiées de manière précise afin de pouvoir les contrôler. Elles sont alors vues comme des briques élémentaires qu'il faut ensuite assembler.

De manière générale, l'électronique moléculaire a largement bénéficié de l'invention du microscope à effet tunnel (STM) en 1982. En effet, cet outil permet de caractériser des surfaces à l'échelle atomique. Par exemple, il est ainsi possible de comprendre en détail la structure de couches de molécules auto-organisées ou les configurations d'adsorption sur une surface d'une molécule unique. De plus, il est rapidement apparu que le STM peut être utilisé pour manipuler de manière contrôlée des molécules ou des atomes de la surface, notamment à travers l'injection de charges dans ces objets. Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre des recherches menées sur le développement et le contrôle par STM de nouvelles fonctions utiles à l'électronique mono-moléculaire.

Actuellement, l'une des questions soulevée par les recherches en électronique mono-moléculaire est la possibilité d'induire un transfert de charges à l'échelle atomique aussi bien au sein d'une molécule, qu'entre deux nano-objets ou encore entre un nano-objet et un contact extérieur. Ceci nécessite de pouvoir définir avec précision un contact à l'échelle

atomique.

L'approche qui est utilisée dans cette thèse est radicalement différentes de celles qui sont employées pour la mesure du transport électronique dans un nano-objet connecté à des électrodes (nano-électrodes, jonction brisée...). En effet, par ces méthodes, le contact avec le nano-objet est difficile à réaliser avec précision. Par exemple, M. Di Ventra *et al.* ont montré théoriquement que l'insertion d'un atome d'or entre une molécule de 1,4-dithiolbenzène et une nano-électrode en or conduit à une diminution d'un facteur 100 de la transmission électronique¹. Ainsi, la transmission d'une molécule est très sensible à la nature et la géométrie du contact avec une électrode. Il est donc indispensable d'avoir une résolution à l'échelle atomique du nano-objet connecté à son environnement pour étudier les problèmes de transfert de charges, le non-contrôle de la position précise de chaque atome faussant la mesure de la transmission électronique.

Dans ce travail de thèse, nous avons cherché de nouvelles méthodes utilisant le STM pour étudier les transferts de charges avec une précision sur le contact à l'échelle atomique. Les études présentées ici ont essentiellement été réalisées sur la surface de Si(100):H à basse température (5K).

Les techniques de caractérisation (STM sous ultra-vide à température ambiante ou à 5K, AFM) ainsi que des techniques de préparation de nos échantillons sont exposées dans le premier chapitre de ce manuscrit.

Le deuxième chapitre présente en détail la surface de Si(100):H étudiée à basse température (5K). En particulier, nous nous intéressons aux reconstructions de la surface, aux structures électroniques des surfaces de Si(100) et Si(100):H ainsi qu'à celles de différentes espèces déshydrogénées. La surface de Si:H est le support que nous avons utilisé de manière privilégiée au cours de cette thèse, et sa caractérisation en détail est donc un préalable nécessaire pour nos études.

Dans le troisième chapitre, le transfert de charges au travers des états de surface du Si(100):H et de lignes de liaisons pendantes est étudié à 5K par l'activation d'un bistable atomique modèle. Au cours de cette étude, nous avons démontré qu'il est possible de quantifier ce transfert de charges.

Le quatrième chapitre montre qu'il existe à 5K sur la surface de Si(100):H de type p, un phénomène de charge et de décharge de la liaison pendante. Ce phénomène illustre une nouvelle fois l'importance du dopant.

Puis nous avons effectuée une étude préliminaire sur le transfert de charges entre molécules qui est présentée dans le chapitre cinq. La surface de silicium hydrogénée apparaît comme une bonne candidate pour cette étude puisqu'elle doit permettre le découplage électronique des molécules adsorbées.

Enfin, le sixième chapitre est consacré aux premières étapes de la conception d'une nano-machine dans laquelle le transfert de charges se ferait par l'intermédiaire d'un polymère conducteur. Ce chapitre est divisé en deux parties : l'étude d'une nouvelle fonction (la cyclisation d'une molécule de diaryléthène) et celle de polymères conjugués (synthèse et dépôt sous ultra-vide).

¹M. DI VENTRA *et al.*, Physical Review Letters, **84**, 979 (2000)

Chapitre 1

Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les techniques expérimentales qui ont été mises en œuvre pour fabriquer et caractériser par microscopie à champ proche nos échantillons. Certains échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Cependant, le microscope à effet tunnel (STM) à basse température (5K) ou à température ambiante a été le principal outil utilisé au cours de cette thèse.

Dans une première partie, le principe du STM et son utilisation sont développés. Dans la partie suivante, l'AFM est présenté de manière succincte. Les autres parties sont consacrées à la préparation de nos échantillons, qui peut se décomposer en deux étapes : (i) la reconstruction d'une surface et (ii) le dépôt de nano-objets sous ultra-vide.

1.1 Microscopie à effet tunnel

Le microscope à effet tunnel (STM) a été mis au point en 1982 par G. Binnig et H. Rohrer dans les laboratoires d'IBM Zurich (Research Laboratory Rüschlikon, Suisse). Leur travail fut récompensé en 1986 par le prix Nobel de Physique qu'ils partagent avec E. Ruska qui, lui, avait inventé en 1931 le premier microscope électronique.

1.1.a Principe de la mesure par effet tunnel

Le STM est une application de la mécanique quantique basée sur le principe de l'effet tunnel. Ainsi un électron d'énergie E , qui se propage librement de $x = -\infty$ à $+\infty$, a une probabilité non nulle de traverser une barrière de potentiel $V_0 > E$.

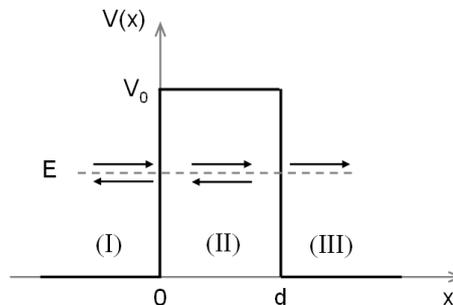


FIG. 1.1: Schéma représentant le potentiel $V(x)$ ressenti par un électron d'énergie E se propageant de $x = -\infty$ à $+\infty$.

À une dimension, l'effet tunnel peut être illustré par la transmission d'un électron d'énergie E à travers une barrière rectangulaire d'énergie $V_0 > E$ et de largeur d . Sur la figure 1.1, l'espace est divisé en trois régions selon le potentiel $V(x)$ qui sera ressenti par l'électron. La fonction d'onde $\psi(x)$ de l'électron est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger pour chaque région. Les solutions, qui sont la somme des fonctions d'onde incidente et réfléchie, sont données par :

$$\begin{aligned} x < 0 \text{ (I)} : \quad V(x) = 0, \quad \psi(x) &= A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x} \\ 0 < x < d \text{ (II)} : \quad V(x) = V_0, \quad \psi(x) &= A_2 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x} \\ x > d \text{ (III)} : \quad V(x) = 0, \quad \psi(x) &= A_3 e^{ik_1 x} \end{aligned}$$

avec $k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ et $k_2 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$

Dans les régions où le potentiel est nul (I et III), l'électron est décrit par une onde plane ; alors que dans la barrière de potentiel (II), il est décrit par une onde évanescence.

En tenant compte des conditions de continuité de $\psi(x)$ et $\psi'(x)$ en $x = 0$ et $x = d$, la transmission de la barrière de potentiel est donnée par :

$$T(E) = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2k_2 d} \quad (1.1)$$

Cette expression montre que la probabilité pour un électron de traverser une barrière de potentiel décroît exponentiellement avec la largeur de cette barrière. Typiquement, la largeur de la barrière doit être inférieure au nanomètre pour que la transmission soit mesurable. De plus, k_2 étant de l'ordre de 1\AA^{-1} , une augmentation d'un angström de la largeur de la barrière se traduit par une diminution d'un ordre de grandeur de la transmission. Le fonctionnement du STM tire parti de ce résultat : une pointe métallique est approchée d'une surface de telle sorte que la transmission d'un électron entre la pointe et la surface soit mesurable. La barrière de potentiel est alors créée par le milieu séparateur qui peut être un vide poussé, un gaz ou un liquide.

Expérimentalement, sans différence de potentiel entre la pointe et la surface, le courant tunnel global est nul dans la jonction (figure 1.2.a). Il est donc nécessaire d'appliquer une différence de potentiel entre la pointe et la surface pour qu'un courant tunnel puisse être établi. Selon le signe de la différence de potentiel, le sens du courant dans la jonction change. On parle alors de *polarisation de la jonction tunnel*. Par convention, la tension est appliquée à la surface. Lorsqu'elle est positive, les électrons vont de la pointe vers la surface et sont injectés dans les états inoccupés de la surface (figure 1.2.b) ; lorsqu'elle est négative, les électrons vont des états occupés de la surface vers la pointe (figure 1.2.c). Ainsi selon la polarisation ce sont les états occupés ou inoccupés de la surface qui seront sondés. Nous verrons par la suite pourquoi ce sont principalement (voire uniquement) les états de la surface qui sont sondés.

Afin de faire la cartographie d'une surface, la pointe STM balaie point à point cette surface en mesurant le courant tunnel en chaque point. L'utilisation de céramiques piézo-électriques permet de contrôler la distance entre la pointe et la surface ainsi que d'assurer le balayage. Deux modes d'imagerie peuvent être employés : il est possible de travailler à hauteur constante ou à courant constant.

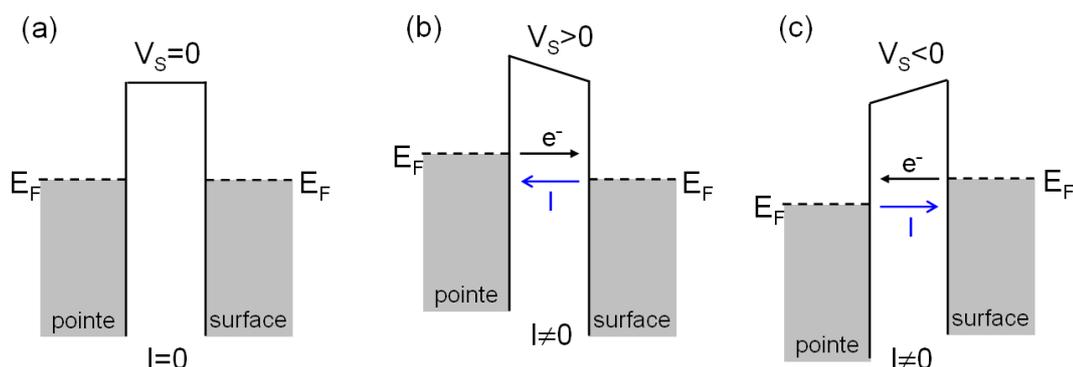


FIG. 1.2: Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel en fonction de la tension appliquée sur une surface métallique. (a) Aucune différence de potentiel n'est appliquée, la jonction est à l'équilibre et le courant global est nul; (b) une tension positive est appliquée sur la surface, les électrons passent de la pointe vers la surface; (c) une tension négative est appliquée sur la surface, les électrons passent de la surface vers la pointe.

– **Mode hauteur constante :**

Dans ce mode, la distance pointe-surface est maintenue constante et le courant tunnel est enregistré en chaque point. L'image obtenue correspond donc à une représentation du courant à deux dimensions. Le mode à hauteur constante peut être risqué car si une rugosité se trouve sur le trajet de la pointe, le bout de cette dernière peut être endommagé.

– **Mode courant constant :**

Pour ce mode, qui est celui qui est le plus utilisé, il existe un asservissement sur le courant tunnel. Une valeur de consigne est imposée au courant. En chaque point le courant tunnel est mesuré et, s'il ne correspond pas à la consigne, la hauteur de la pointe est ajustée. Ainsi, ce sont les variations de la hauteur de la pointe qui sont enregistrées et qui constituent l'image obtenue. Ce mode est un peu plus lent que le mode hauteur constant à cause du temps de réponse de la boucle de rétro-action.

Le courant tunnel de la jonction dépend de la distance entre la pointe et la surface (relation exponentielle du même type que l'équation 1.1). Ainsi, pour le mode courant constant, quand la pointe approche d'une marche atomique, le courant va augmenter et la hauteur de la pointe va être corrigée pour atteindre le courant de consigne. En première approximation, c'est une cartographie du relief de la surface qui est obtenue. Il sera en particulier possible de détecter les marches atomiques, les défauts de la surface...

De manière plus fine, le courant tunnel est proportionnel à la densité des états électroniques de la surface à l'énergie du niveau de Fermi. Ainsi, l'image obtenue donnera de manière superposée des informations sur le relief, et la densité des états électroniques de la surface. Des détails sur le calcul du courant tunnel dans une jonction peuvent être trouvés dans les références [1–4].

Le développement du STM a permis dans un premier temps de caractériser les surfaces métalliques et semi-conductrices à l'échelle atomique. Ensuite, il fut utilisé pour manipuler des atomes et molécules.

1.1.b Description des scanners piézo-électriques utilisables

L'un des éléments essentiels du STM est le type de scanner piézo-électrique utilisé. Celui-ci, qui permet à la fois le balayage de la surface selon les axes (x,y) et le maintien de la distance pointe-surface, doit répondre à plusieurs critères [1] :

- Il doit avoir une bonne résolution latérale ($< 1 \text{ \AA}$) et verticale ($< 0,05 \text{ \AA}$).
- Lors des balayages, les trois axes (x,y,z) doivent être indépendants (propriétés d'orthogonalité).
- La réponse des céramiques piézo-électriques doit être linéaire avec la tension appliquée.
- Le scanner doit avoir une grande rigidité mécanique, c'est-à-dire que sa fréquence de résonance doit être élevée afin d'assurer une isolation vibrationnelle ainsi que les performances de la boucle de rétro-action (les vibrations mécaniques du scanner peuvent apparaître comme des oscillations de la boucle de rétro-action).
- Pour des raisons de confort, il est intéressant que la pointe puisse balayer de larges zones.

Le premier scanner piézo-électrique utilisé se composait de trois céramiques piézo-électriques en forme de barre positionnées pour former un tripode [5,6]. Dans ce dispositif, chaque céramique assure le mouvement de la pointe selon un axe. Sur le STM à température ambiante (RT-STM) d'Omicron utilisé au cours de cette thèse, le tripode est constitué par trois céramiques piézo-électriques en forme de tube. Cette forme cylindrique avec des parois fines présente l'avantage d'obtenir le mouvement voulu pour une tension moindre que lorsque les céramiques piézo-électriques ont une forme de barre.

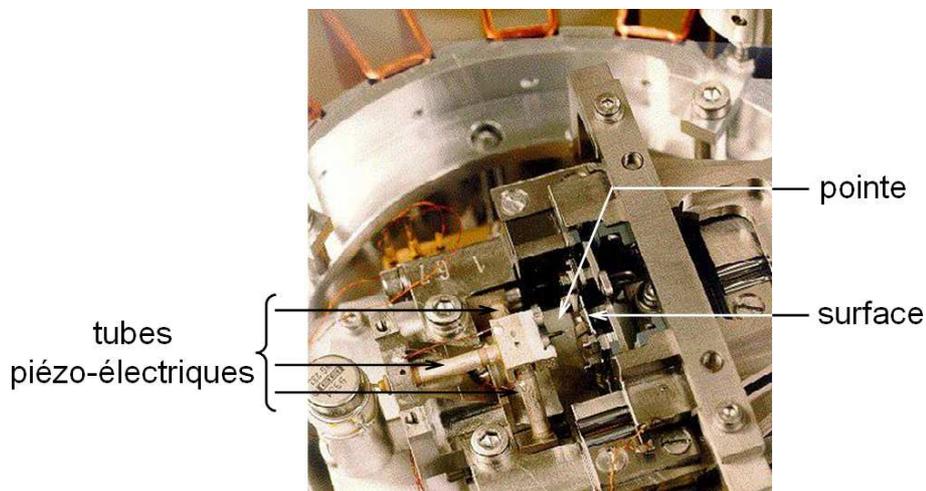


FIG. 1.3: Photographie du RT-STM vu de dessus.

L'un des scanners les plus répandus est celui qui contient un unique tube piézo-électrique. La surface extérieure du tube est divisée en 4 zones métallisées d'aire égale qui permettent les mouvements latéraux de la pointe (x,y). Le mouvement vertical est assuré en appliquant la tension à l'intérieur de la paroi du tube. Ce type de scanner présente l'intérêt d'être compact.

Le STM basse température (LT-STM) de Createc dont dispose notre équipe utilise un scanner de type Besocke [7,8] inversé. Le fait de travailler à basse température induit des

complications au niveau du design du scanner. Entre autres, il est nécessaire de réduire au strict minimum la présence des systèmes mécaniques. Un scanner de type Besocke permet de diminuer la distance pointe-surface dès que la surface est mise en place (sur le RT-STM, des moteurs sont utilisés pour approcher la surface de la pointe une fois qu'elle a été mise en place). Pour un scanner de type Besocke inversé, trois tubes piézo-électriques (piézo-électriques externes sur la figure 1.4) supportent une rampe sur laquelle est fixée la pointe et un quatrième tube piézo-électrique (piézo-électrique interne sur la figure 1.4) assure les mouvements en z de la pointe. Dans le cas de ce scanner la surface a une position fixe. Les mouvements de la pointe grossiers (de l'ordre de $10\mu\text{m}$) sont assurés par un mouvement de type "stick-slip"¹. Les mouvements plus fins (de l'ordre de l'angström pour le balayage) sont aussi assurés par les trois tubes piézo-électriques en appliquant cette fois de petites variations de tension.

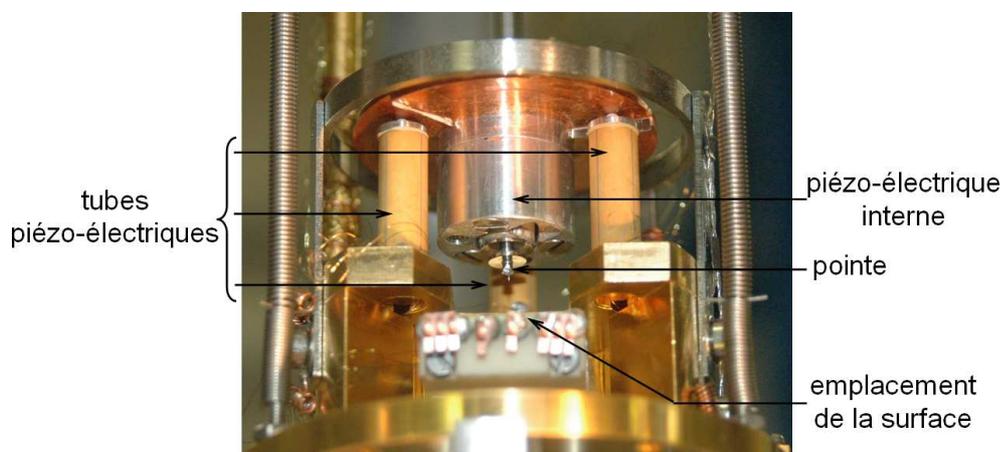


FIG. 1.4: Photographie du LT-STM.

1.1.c Description des STM

Lors de cette thèse, nous avons donc utilisé deux STM : un RT-STM d'Omicron et un LT-STM de Createc.

Les bâtis UHV contenant les STM sont tous les deux composés d'un sas d'introduction rapide (pompage secondaire à 1.10^{-7} Torr), d'une chambre de préparation (pression de base de 1.10^{-10} Torr) et d'une chambre d'analyse contenant les scanners (pression de base de 1.10^{-10} Torr) qui sont toutes les trois isolées les unes des autres par des vannes tiroirs.

Les chambres de préparation sont équipées afin de pouvoir préparer les échantillons et les pointes. Ainsi elles contiennent :

- un canon à électrons pour bombarder les pointes ;
- un dispositif pour chauffer les échantillons et les pointes par chauffage indirect et par chauffage direct ;
- un filament en tungstène servant pour l'hydrogénation des surfaces ;
- une vanne de fuite pour permettre l'introduction d'espèces gazeuses ;

¹Lorsqu'une forte tension est appliquée sur les tubes piézo-électriques ils se déforment rapidement mais de par son inertie la rampe portant la pointe ne bouge pas. C'est la relaxation lente des piézo-électriques qui induit le mouvement la rampe.

- des emplacements pour les évaporateurs nécessaires aux dépôts moléculaires ;
- un canon à ions ;
- un spectromètre de masse.

Pour la préparation des échantillons, le RT-STM possède une vanne pulsée disposée sur le sas d'introduction et un dispositif permettant des dépôts *in situ* assistés par filament dans la chambre d'analyse. Par ailleurs, la chambre de préparation du LT-STM contient aussi une balance à quartz utilisée pour faire des mesures de température de sublimation et de vitesse de dépôt.

LT-STM

Le travail à basse température implique des contraintes spécifiques.

Intéressons nous dans un premier temps au système de cryogénie. Le STM est refroidi à 5K par contact thermique avec un cryostat composé d'un réservoir d'hélium liquide d'une capacité de 4L entouré par un réservoir d'azote d'une capacité de 14L. Comme présenté sur la figure 1.5, le STM qui est suspendu sous le cryostat est entouré par deux boucliers thermiques anti-radiations qui permettent de diminuer le réchauffement du STM.

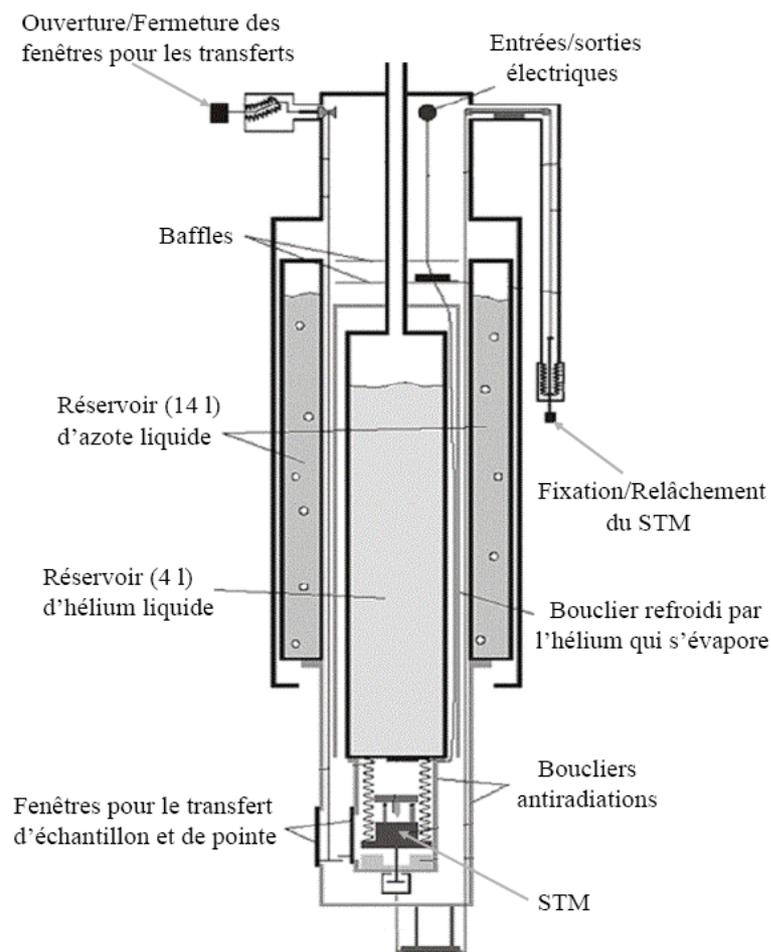


FIG. 1.5: Schéma du cryostat et du STM

Ce système impose des contraintes sur la température de l'échantillon lors de son

transfert. De manière générale, le manipulateur permettant d'effectuer les transferts entre la chambre de préparation et la chambre STM peut être refroidi à 5K par une circulation d'hélium liquide. Ainsi, quand ils sont installés dans le STM, les échantillons sont déjà froids et l'opération de thermalisation de l'échantillon est plus rapide.

1.1.d Préparation de la pointe STM

Les pointes que nous avons utilisées sont en tungstène. Leur préparation s'effectue par attaque électro-chimique. Un fil de W d'un diamètre de 0,25 mm est plongé dans une solution de soude aqueuse à 2 mol.L^{-1} . La forme et la vitesse des bulles formées pendant l'attaque électro-chimique ont une influence sur la forme finale de la pointe ; il est donc important que les bulles soient de taille réduite et qu'elles s'échappent doucement. Aussi, la solution de soude contient du glycérol ce qui permet de la rendre plus visqueuse, mais en contrepartie, la réaction est ralentie. Dans le cas particulier du LT-STM, la distance pointe-surface est déjà fortement réduite et l'amplitude du mouvement vertical de la pointe est au maximum de 0,6 mm. Il est donc important qu'elle ait la bonne longueur. En pratique, une lunette possédant un réticule gradué est utilisée afin de contrôler la longueur de la pointe à 0,1 mm près (la hauteur totale de la pointe et du porte-pointe doit être de l'ordre de 5,4 mm).

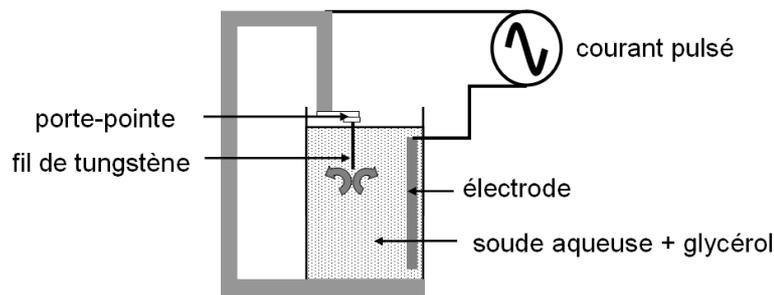


FIG. 1.6: Montage expérimental pour la préparation par attaque électro-chimique des pointes en W.

À la fin de l'attaque électro-chimique la pointe est rincée à l'eau déminéralisée et introduite sous vide. Elle doit ensuite être dégazée par un chauffage indirect puis par un bombardement d'électrons permettant d'enlever les traces d'eau, d'oxyde... Pour cela, la pointe portée à une tension de 950V est approchée pendant 20 à 30s d'un canon à électrons aux bornes duquel 2,6A sont appliqués. Une série de plusieurs flashes est ainsi réalisée jusqu'à ce que la pointe soit jugée "propre" (les remontées de pression sont alors faibles $\sim 10^{-10}$ Torr). La pointe est ensuite transférée dans la chambre d'analyse.

1.1.e Spectroscopie par effet tunnel

Le STM peut être utilisé pour analyser localement la structure électronique de la surface en fonction de l'énergie. Pour cela, la pointe est positionnée au-dessus d'un point spécifique de la surface (ou d'un nano-objet), la boucle de rétro-action est ouverte, la distance pointe-surface est donc maintenue constante et le courant tunnel est enregistré en fonction de la tension appliquée (mesure de $I(V_S)$). Le courant tunnel pour une position

r_0 de la pointe est donné par :

$$I(r_0, V) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} dE \rho_T(E+eV) \rho_S(r_0, E) T(r_0, E, eV) \quad (1.2)$$

où $\rho_T(E_F+eV)$ est la densité des états électroniques de la pointe, $\rho_S(E_F)$ celle de la surface, et $T(r_0, E, eV) = e^{-2\kappa z}$ la probabilité de transmission d'un électron dans la jonction tunnel (avec $\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$ où z est la distance entre la pointe et la surface).

Dans une première approche, l'ouverture d'un nouveau canal de conduction impliquant un changement de la transmission de la jonction tunnel se traduit par une augmentation du courant tunnel. Dans le cas de surfaces métalliques et pour de faibles tensions de surface (V_S de l'ordre de quelques meV), la transmission de la barrière tunnel est proportionnelle à V_S (approximation au troisième ordre pour $|V_S| < 3V$). À partir de la relation 1.2, il est possible de montrer que la dérivée du courant dI/dV_S est proportionnelle aux densités des états de surface sous la pointe.

En revanche, pour des surfaces semi-conductrices, il est nécessaire d'utiliser des tensions de l'ordre du volt. La relation entre la conduction différentielle et la densité des états électroniques est plus complexe car la transmission varie en fonction de la tension du fait de la structure des densités d'états de la surface qui est plus complexe. La conductivité mesurée en chaque point est donc une convolution des états électroniques de la pointe avec ceux de la surface (équation 1.2). Néanmoins, de manière générale les facteurs expérimentaux font que ce sont les états de la surface qui dominent la conduction. Comme la pointe est métallique, elle peut être préparée de sorte que sa densité d'état ne présente pas de motif particulier. Ainsi, c'est la densité des états de la surface semi-conductrice² qui vont dominer la conduction. Ceci n'est plus valable lorsqu'un nano-objet (molécule, pollution...) est adsorbé sous la pointe car celle-ci possède alors une structure d'états particulière. D'autre part, dans le cas où les électrons sont injectés depuis la pointe vers la surface (figure 1.2.b) - c'est-à-dire que ce sont les états inoccupés de la surface qui sont sondés -, la majorité des électrons qui sont injectés ont l'énergie du niveau de Fermi de la pointe. Ainsi, il est possible de considérer que $\rho_T(E_F+eV)$ est constant. Il a été démontré que la normalisation de la conduction différentielle avait pour expression :

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto \frac{\rho_S(E)}{(1/eV) \int_0^{eV} dE \rho_S(E)} \quad (1.3)$$

Ainsi, la quantité dI/dV est proportionnelle à la densité des états de surface ρ_S .

Expérimentalement, les mesures $I(V)$ et dI/dV dépendent fortement de la distance pointe-surface. En effet, si la pointe est trop proche de la surface elle a un effet intrusif car elle induit une courbure de bande et peut décaler les énergies des états électroniques sondés. En revanche, si la pointe est trop loin, certains états, en particulier, ceux qui peuvent se situer dans la bande interdite d'un semi-conducteur, ne seront pas visibles car leur conductivité est trop faible. La normalisation précédente (équation 1.3) permet aussi de s'affranchir de la distance pointe-surface [9].

1.2 Microscopie à force atomique

Quelques années après avoir inventé le STM avec H. Rohrer, G. Binnig met au point le microscope à force atomique (AFM) [10]. Cette méthode de microscopie en champ

²La plus grosse contribution aux états de surface est apportée par les liaisons pendantes.

proche consiste aussi à utiliser une pointe pour étudier point par point une surface. Cette fois, la mesure effectuée est basée sur la détection des forces interatomiques (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) s'exerçant entre la surface de l'échantillon et la pointe associée à un levier. L'AFM complète avantageusement le STM puisqu'il est possible d'étudier des surfaces aussi bien métalliques, semi-conductrices qu'isolantes à des échelles plus grandes (typiquement $1\mu\text{m}$).

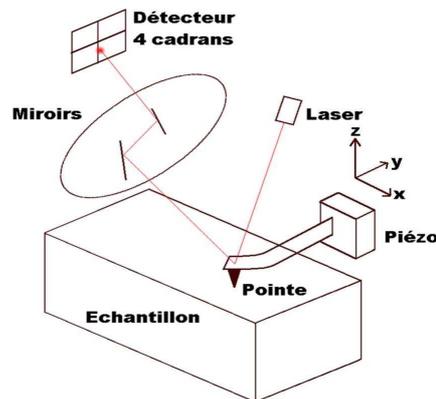


FIG. 1.7: Schéma de principe du fonctionnement de l'AFM.

L'AFM est donc composé :

- d'un levier portant une pointe à son extrémité ;
- d'un système de mesure de la déflexion du levier (système optique composé d'un laser et d'une photodiode) ;
- d'un système de scanner piézo-électriques assurant les déplacements de la pointe dans les trois directions de l'espace³,
- et d'une électronique de commande et d'acquisition.

La figure 1.7 présente le principe de fonctionnement de l'AFM.

Au cours de cette thèse, deux modes de fonctionnement ont été employés : le mode contact et le mode intermittent.

- Mode contact

Pour l'imagerie en mode contact, la déflexion du levier est maintenue constante. Des images de deux types peuvent être enregistrées : les images topographiques, qui correspondent au mouvement de la pointe pour maintenir la déflexion du levier constante ; et, les images en friction, qui correspondent à la déflexion latérale de la pointe.

- Mode intermittent

Pour l'imagerie en mode contact intermittent, le levier oscille avec une amplitude maintenue constante. De même, deux sortes d'images sont enregistrées : les images topographiques qui donnent les mouvements verticaux effectués par la pointe pour maintenir la consigne ; et, les images en contraste de phase qui correspondent au décalage de phase entre l'excitation appliquée à la pointe et sa vibration.

Les mesures AFM présentées dans cette thèse (chapitre 6) ont été réalisées avec un AFM "Dimension 3100" de Digital Instrument.

³Il est aussi possible d'utiliser une platine piézo-électrique pour faire bouger la surface.

1.3 Surfaces semi-conductrices étudiées

1.3.a La surface de silicium (100)

Présentation du cristal de silicium et de la surface obtenue selon la facette (100)

Le silicium ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$), qui cristallise dans une structure cubique à faces centrées de type diamant⁴ avec un paramètre de maille de $5,43\text{\AA}$, forme un cristal semi-conducteur. Comme illustré sur la figure 1.8, chaque atome de silicium possède quatre voisins avec lesquels il forme quatre liaisons covalentes équivalentes. Les orbitales moléculaires, issues de la recombinaison d'orbitales atomiques hybridées sp^3 , sont très directionnelles. En volume, le monocristal de silicium possède une bande interdite de $1,12\text{eV}$.

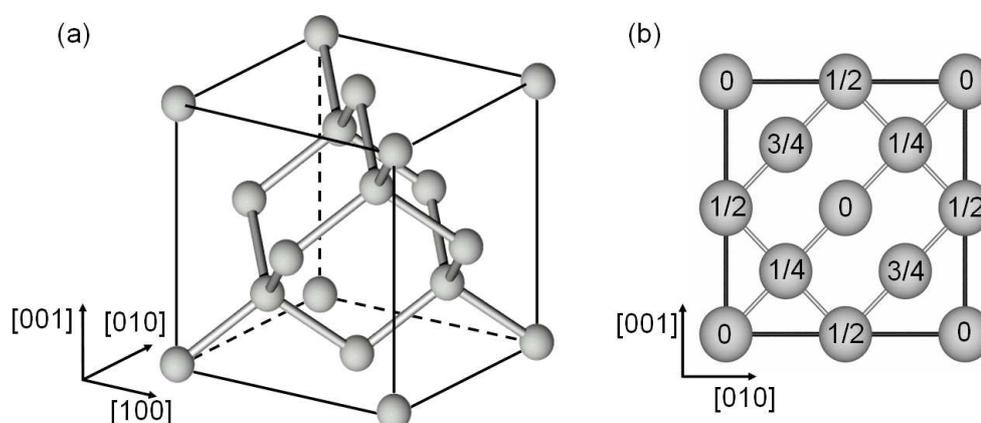


FIG. 1.8: (a) Maille cristalline cubique face centrée de type diamant. (b) Vue de la maille selon la direction $[100]$.

Le fait de cliver le cristal selon l'une de ces facettes entraîne une brisure de symétrie. De manière générale, la reconstruction des surfaces de semi-conducteur répond à plusieurs principes [11].

- Les atomes de surface qui possèdent des liaisons pendantes tendent à stabiliser leur énergie soit en satisfaisant la valence des liaisons pendantes (création de nouvelles liaisons) soit en convertissant les liaisons pendantes en états électroniques non-liants (rehybridation associée à une relaxation de la structure).
- Les surfaces peuvent réduire leur énergie par relaxation atomique (distorsions Jahn-Teller), ce qui entraîne des changements d'angles et de longueurs des liaisons par rapport au volume.
- La structure de la surface obtenue après reconstruction est celle qui a l'énergie cinétique la plus basse dans les conditions de préparation.

Quand le cristal de silicium est clivé selon la facette (100), les atomes de silicium en surface (atomes 3/4 sur la figure 1.8) possèdent deux liaisons pendantes (figure 1.9.a). Afin de diminuer l'énergie de surface, deux atomes voisins peuvent se lier en formant une liaison σ et une liaison π (bien évidemment le recouvrement orbitalaire entraîne l'apparition d'orbitales anti-liantes σ^* et π^*). Les deux atomes de silicium forment alors un dimère

⁴La structure peut être décrite comme deux réseaux cubiques à faces centrées (cfc) interpénétrés, ou comme une maille cfc avec un site tétraédrique sur deux occupé.

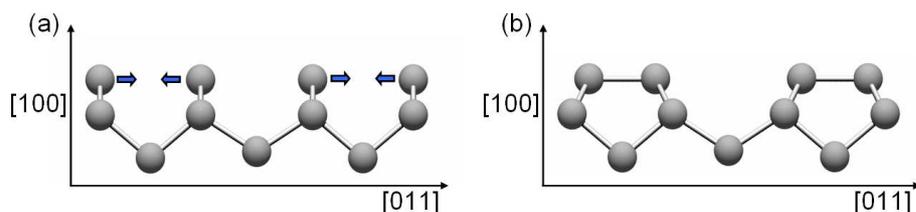


FIG. 1.9: Schémas des atomes de silicium (les trois premières couches) selon la facette (100) (a) avant la reconstruction et (b) après la reconstruction 2×1 de la surface.

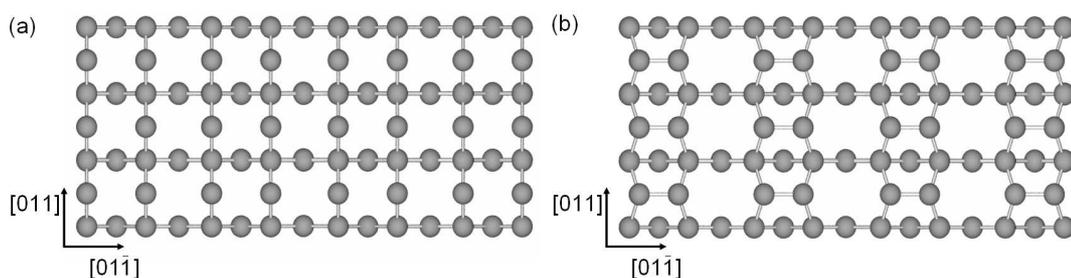


FIG. 1.10: Schémas représentant la surface de Si(100) (a) avant et (b) après la reconstruction 2×1 de la surface.

comme représenté sur la figure 1.9.b. Les orbitales liantes recouvrent l'ensemble du dimère alors que les orbitales anti-liantes présentent un nœud au centre de la liaison Si-Si du dimère; les maxima de densités électroniques sont donc concentrés sur les atomes de Si. Une surface de Si(100)- 2×1 présente donc des rangées de dimères, comme illustré sur la figure 1.10.b. Afin de stabiliser l'énergie du dimère, un transfert de charge a lieu entre les atomes de silicium ce qui rend le dimère asymétrique car les deux atomes de silicium ne sont plus au même niveau [12, 13]. Comme le montre la figure 1.11, il existe deux positions stables équivalentes. Les atomes de silicium peuvent passer d'une position à l'autre par un mouvement dit de "flip-flop".

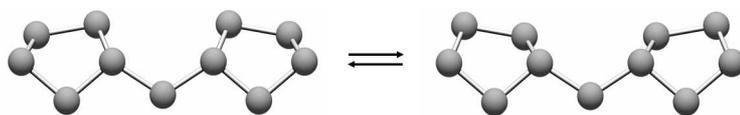


FIG. 1.11: Mouvement de "flip-flop" entre deux positions d'équilibre pour des dimères asymétriques. L'illustration ci-dessus présente le cas où deux dimères ont une asymétrie opposée.

Observations de la surface Si(100) par STM

Les topographies STM des états occupés (tension de surface négative) présentent des rangées qui correspondent à l'imagerie des orbitales π (pour des tensions inférieures à 2V). Ainsi, les rangées observées sont centrées sur les liaisons Si-Si des dimères. De même, les

topographies STM des états inoccupés (tension de surface positive) présentent des rangées mais cette fois elles correspondent aux orbitales anti-liantes π^* . Dans ce cas, les nœuds des orbitales qui sont centrés sur les liaisons Si-Si apparaissent sous la forme de lignes noires.

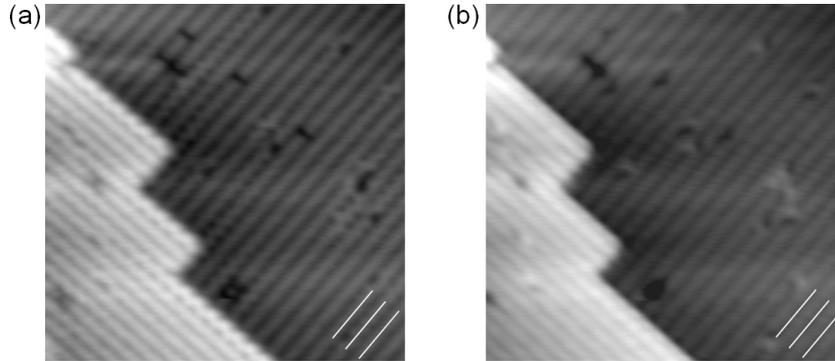


FIG. 1.12: Topographies STM à température ambiante de la surface de $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ à température ambiante. (a) États occupés : $V_S = -2\text{V}$; $I = 500\text{pA}$; $16\times 16\text{nm}^2$ (b) États inoccupés : $V_S = 2\text{V}$; $I = 500\text{pA}$; $16\times 16\text{nm}^2$. Les traits blancs correspondent au centre des liaisons Si-Si des dimères.

En revanche, la température joue un rôle important sur les topographies STM obtenues. En effet, à température ambiante le dimère a suffisamment d'énergie pour que le mouvement de "flip-flop" entre les deux positions d'équilibre du dimère asymétrique ait lieu (figure 1.11). Ainsi, sur les images topographiques, les rangées de dimères apparaissent symétriques car ce sont les positions moyennes des atomes de silicium qui sont observées. Ce mouvement peut être bloqué sur les défauts de la surface ou le bord des marches. Les rangées de dimères apparaissent alors sous la forme de zig-zag [14].

Le passage à basse température (5K) entraîne un blocage du mouvement de "flip-flop" [15], ainsi selon l'arrangement des dimères asymétriques plusieurs structures sont observées ($c(4\times 2)$, $p(2\times 2)$). En revanche, pour certaines tensions de surface, la pointe fournit suffisamment d'énergie pour permettre un mouvement rapide des dimères (phénomène de "flickering") comme cela est explicité dans l'article [16].

Par ailleurs, le silicium peut avoir deux types de dopage : un dopage de type p, qui rend le cristal déficitaire en électrons, ou un dopage de type n, qui rend le cristal excédentaire en électrons. Les atomes dopants utilisés sont le bore (élément de la colonne III) pour un dopage de type p et l'arsenic (élément de la colonne V) pour un dopage de type n. Pour nos expériences, nous avons utilisé des surfaces de silicium fortement dopées, ce qui est nécessaire pour qu'une conduction tunnel soit possible sur la surface de silicium à basse température. La densité des atomes dopants est donc de l'ordre de 10^{19}cm^{-3} , ce qui correspond à une résistance de 4 à 6 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$.

Préparation de la surface sous UHV

Afin d'obtenir la reconstruction 2×1 décrite précédemment, la surface de $\text{Si}(100)$ est préparée selon une procédure qui consiste à la chauffer rapidement à une température supérieure à 1000°C , puis à la ramener à une température de 700°C [17]. Cette procédure permet d'enlever la couche d'oxyde qui se forme à l'air sur la surface de $\text{Si}(100)$ et de

fournir l'énergie nécessaire pour que la reconstruction 2×1 soit possible. La procédure de reconstruction est la suivante :

- La surface qui vient d'être introduite sous UHV est d'abord dégazée à 650°C pendant 12 heures.
- Une première série de flashes est appliquée à la surface. Elle est rapidement chauffée à 1050°C pendant environ 15 secondes. La descente en température est un point important. Elle doit être rapide jusqu'à 920°C puis plus lente entre 920°C et 650°C car cette gamme de températures correspond à la transition d'une reconstruction (1×1) vers une reconstruction (2×1) . Lors de cette série, le premier flash permet d'enlever la couche d'oxyde de silicium, ce qui se traduit par une augmentation de la pression dans la chambre de préparation.
- Une seconde série de flashes plus rapides et plus hauts en température (1100°C pendant 5s) est effectuée. La descente en température se fait selon le même procédé.

1.3.b La surface de silicium (100) hydrogénée

Présentation des reconstructions de surface

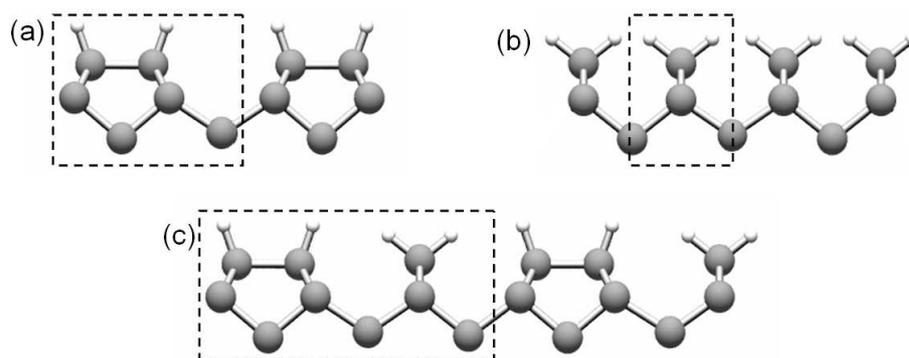


FIG. 1.13: Reconstructions de surface du $\text{Si}(100):\text{H}$: (a) reconstruction 2×1 ; (b) reconstruction 1×1 et (c) reconstruction 3×1 . Les rectangles pointillés indiquent les mailles élémentaires de différentes reconstructions. Les atomes de silicium sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc.

L'adsorption d'atomes d'hydrogène sur la surface de $\text{Si}(100)$ est considérée comme un modèle pour l'étude de la chimisorption sur une surface semi-conductrice. Elle présente aussi un intérêt technologique, car elle entraîne la passivation des états de surface du $\text{Si}(100)$. Ainsi, elle pourrait être utilisée dans le but de découpler des molécules déposées du substrat puisque la molécule ne pourra pas créer de liaison covalente avec la surface. La surface de Si:H peut être obtenue par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD=chemical vapor deposition) ou par une attaque par l'acide fluorhydrique (HF). Sous UHV, l'adsorption est effectuée par la formation à l'aide d'un filament en W d'hydrogène atomique proche de la surface de $\text{Si}(100)$ [18].

Selon les conditions de préparation, l'adsorption de l'hydrogène conduit à trois types de reconstructions de surface qui sont présentées sur la figure 1.13. Lors de l'adsorption d'hydrogène, la température de la surface de silicium joue un rôle crucial sur la reconstruction qui sera obtenue [19]. Pour une surface maintenue à la température de 380°C ,

un atome d'hydrogène sera fixé sur chaque atome de silicium. Dans le cas où une monocouche (ML) est déposée, la surface hydrogénée garde une reconstruction 2×1 avec une cellule élémentaire qui correspond à un dimère de silicium monohydrure (figure 1.13.a). Quand la surface est maintenue à une température ambiante (25°C), deux mono-couches d'hydrogène seront alors déposées. La reconstruction 1×1 obtenue a une cellule élémentaire composée d'un unique atome de silicium sur lequel deux atomes d'hydrogène sont fixés (figure 1.13.b). Cette phase, aussi appelée dihydrure, est peu stable due aux répulsions qui existent entre les atomes d'hydrogène [20–22]. Une reconstruction 3×1 , qui est une phase intermédiaire correspondant à un taux de couverture de 1,33ML, est obtenue pour une surface chauffée à 130°C . La maille élémentaire de cette phase est composée d'un dimère monohydrure et d'un atome de silicium dihydrure (figure 1.13.c).

Préparation de la surface sous UHV

Lors des expériences présentées dans ce manuscrit, nous avons cherché à obtenir une surface Si:H- 2×1 pour l'étudier à basse température (5K). La procédure d'hydrogénation utilisée est la suivante :

- Quelques jours avant l'hydrogénation, il faut étuver la ligne de gaz (environ 160°C) et la pompe turbomoléculaire de la chambre de préparation (environ 130°C). Après étuvage, la ligne de gaz doit être purgée. Avant l'hydrogénation, un piège à azote sur la ligne de gaz doit être rempli afin de diminuer au maximum les traces d'eau, oxygène, argon... dans le dihydrogène.
- Le filament en tungstène utilisé pour la dissociation du dihydrogène, appelé filament H, est dégazé en lui appliquant un courant de 4,2A. Ce courant permet de chauffer le filament à 1650°C ⁵. Avant de commencer la procédure d'adsorption d'hydrogène sur l'échantillon, il faut allumer le filament du spectre de masse qui va lui aussi dégazer.
- Après les dégazages des différents filaments, la reconstruction de la surface de Si(100) est effectuée, comme décrite précédemment. Une fois la reconstruction achevée, l'échantillon est placé à environ 2,5 cm du filament H et avec 45° (figure 1.14). L'échantillon est maintenu à une température de $390\text{-}395^\circ\text{C}$.
- Le piège à azote sur la ligne de gaz est rempli ; puis, le dihydrogène d'une pureté de 99,9996% (qualité 5,6) est introduit dans la ligne de gaz à 1,2 bar.
- Le dihydrogène est introduit dans la chambre de préparation par la vanne de fuite.
- Quand la pression de 10^{-9} Torr est atteinte dans la chambre de préparation, le pompage ionique est arrêté et le courant sur la jauge de mesure est changé (passage à une émission plus faible).
- À la pression de 2.10^{-6} Torr, un courant de 4A est appliqué au filament H ($t=0$).
- La pression est maintenue à 2.10^{-6} Torr pendant l'hydrogénation.
- Au bout de 11 minutes 40, la température de l'échantillon est diminuée entre 30°C et 50°C .
- Au bout de 11 minutes 50, le courant dans le filament H est diminué de 4A à 1,8A.
- Au bout de 12 minutes 20, la vanne de fuite est fermée.

À la fin de la procédure d'hydrogénation, le dihydrogène de la ligne de gaz est pompé. Pour que la surface soit transférée dans la chambre STM, il faut que le bras manipulateur soit froid et que la pression dans la chambre de préparation soit assez basse. Face à ces contraintes, le transfert de l'échantillon dans la chambre d'analyse a lieu moins d'une heure

⁵La calibration a été effectuée avec un pyromètre optique à disparition de filament.

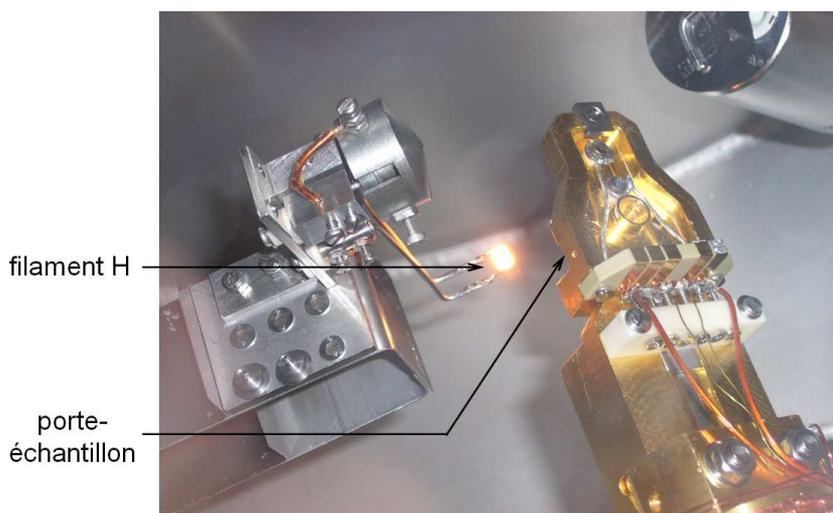


FIG. 1.14: Photographie de la chambre de préparation du LT-STM pendant la procédure d'hydrogénation.

après l'hydrogénation alors que la pression de la chambre de préparation est redescendue aux alentours de 8.10^{-9} Torr. Pendant l'attente dans la chambre de préparation, il faut maintenir un chauffage léger sur la surface. En effet, comme le bras manipulateur est refroidi, l'arrêt total du chauffage entraînerait un refroidissement brusque de la surface et il y aurait un risque de coller des impuretés sur la surface. Le chauffage de la surface est réglé pour la maintenir à une température comprise entre 30 et 50°C⁶.

Cette procédure nous permet de déposer une couche d'hydrogène sur la surface (710 s à 2.10^{-6} Torr) et d'avoir, *a priori*, une reconstruction 2×1 de la surface Si(100):H. Comme reporté dans le chapitre 2 et l'article [23], de nouvelles structures hydrogénées ont été mises en évidence pendant nos études par STM à 5K.

1.3.c La surface de diamant (100) hydrogénée

Le diamant a la même structure cristalline que le silicium (voir figure 1.8) mais son paramètre de maille est plus petit ($3,56\text{\AA}$). Il possède une bande interdite de 5,5eV ; il est donc isolant. Néanmoins, le fait de pouvoir introduire des impuretés dans la maille cristalline permet de rendre le diamant semi-conducteur ce qui présente un grand intérêt pour la micro-électronique en particulier pour le développement de composés utilisables à haute température, haute puissance et haute fréquence. À l'état naturel, certains diamants, appelés "diamants bleus", contiennent des atomes de bore, ce qui leur confère un dopage de type p. Le dopage de type n est plus délicat à obtenir car les atomes dopants usuellement utilisés (P et As) sont beaucoup plus volumineux que l'atome de carbone (le rayon de l'atome de phosphore équivaut à 1,4 fois celui de l'atome de carbone). De plus, l'atome d'azote, voisin de l'atome de carbone dans la classification périodique, est fortement donneur ce qui ne permet pas d'obtenir un dopage efficace. Des travaux récents accomplis sur le dopage du diamant ont montré qu'il était possible d'obtenir un dopage

⁶La température de l'échantillon est déterminée par le courant qui la traverse et par le flux d'hélium qui refroidit le bras.

de type n soit en insérant du phosphore dans le cristal⁷ [24] soit en formant des complexes deutérium-bore [25].

Dans notre cas, nous avons utilisé une surface de diamant naturel de type II b (dopage de type p, avec une résistance variant de 10^2 à 10^7 Ω .cm) hydrogénée (C(100):H). Cette surface présente la même reconstruction de surface que le Si(100):H- 2×1 . L'hydrogénation de la surface est effectuée dans un plasma d'hydrogène assisté par micro-ondes [26]. Dans l'enceinte dédiée à cet effet, la pression en H₂ est de l'ordre de 60 mbar et les micro-ondes créées ont une énergie de l'ordre de 950W à 2,65GHz. La surface chauffée aux alentours de 800°C, est mise en contact avec le plasma pendant une heure. Cette procédure d'hydrogénation permet de réduire la rugosité de la surface, de faire disparaître le graphite et de passiver les états de surface. Ce traitement permet d'obtenir une surface stable à l'air pendant plusieurs semaines.

Une fois hydrogénée, la surface de diamant voit sa conductivité augmentée. Ainsi, bien que délicate, l'imagerie STM devient possible. La surface de diamant hydrogénée présente l'avantage, comme tout semi-conducteur qui possède une large bande interdite, de permettre un découplage électronique⁸ entre la surface et les nano-objets déposés dessus. De plus, sa stabilité à l'air, donne la possibilité de changer de techniques de caractérisation sans se soucier de la maintenir sous vide. Enfin, comme le diamant est transparent, il est possible d'envisager des mesures de collection de lumière.

1.4 Dépôts de molécules sous ultra-vide

Le dépôt de nano-objets (molécules, nanocristaux...) sous ultra-vide est une opération délicate à réaliser. La méthode de dépôt doit être choisie avec soin afin que ni les objets déposés ni les surfaces utilisées ne soient endommagées. Ce sont les propriétés physiques et chimiques des nano-objets à déposer qui vont influencer l'utilisation de l'une ou l'autre des méthodes de dépôt. Lors de cette thèse, différentes méthodes de dépôt ont été mises en œuvre.

1.4.a Dépôt par vanne de fuite

Une molécule, comme le dihydrogène, qui est sous forme gazeuse à pression et température ambiantes, peut être simplement introduite dans l'enceinte UHV par une vanne de fuite. Le gaz, contenu dans une bouteille, est acheminé vers la chambre de préparation par une ligne de gaz. Cette dernière est isolée de l'enceinte UHV par une vanne. C'est l'ouverture de cette vanne qui permet de contrôler l'introduction du gaz dans la chambre de préparation. Dans le cas de l'hydrogénation d'une surface, le dihydrogène est introduit par la vanne de fuite dans la chambre de préparation.

Cette méthode peut aussi être utilisée pour des molécules à l'état solide ou liquide dans les conditions ambiantes, à condition que leur pression de vapeur saturante soit assez "élevée" pour être atteinte sous un vide secondaire. La différence de pression qui existe entre le flacon et l'enceinte permet alors l'introduction des molécules dans la chambre de préparation. Ce type de dépôt a été mis en œuvre dans notre groupe pour les molécules de

⁷Croissance sur la facette (111) d'un diamant artificiel par épitaxie par voie chimique en phase vapeur avec des précurseurs organiques du P.

⁸Le découplage électronique signifie que les niveaux énergétiques de la molécule ne sont pas perturbés par ceux de la surface.

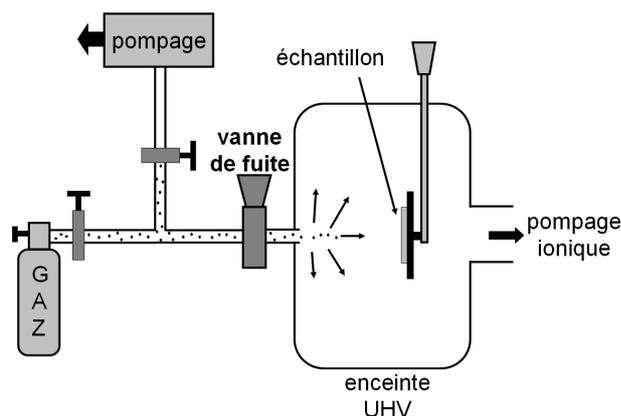


FIG. 1.15: Principe du dépôt par vanne de fuite.

biphényle et de stilbène [27,28]. Dans le cas du stilbène, le flacon contenant les molécules a été légèrement chauffé afin d'obtenir les conditions nécessaires pour que les phases gazeuse et solide soient en équilibre.

Cette méthode, facilement utilisable, peut permettre le dépôt *in-situ* de molécules. En revanche, elle ne permet d'avoir des dépôts directionnels.

1.4.b Dépôt par sublimation

Pour des molécules, qui ont des pressions de vapeur saturante trop faible pour qu'un dépôt par vanne de fuite soit réalisé, il est possible de procéder à leur sublimation directement dans l'enceinte UHV. Cette méthode nécessite l'utilisation d'une source à effusion aussi appelée cellule de Knudsen⁹. Cette dernière est composée d'un creuset contenant les molécules sous une forme condensée. Le creuset est chauffé par effet Joule grâce à un filament de tungstène ou un système de feuilles chauffantes qui l'entourent afin de permettre la sublimation des espèces. La température est mesurée par un thermocouple placé sous le creuset.

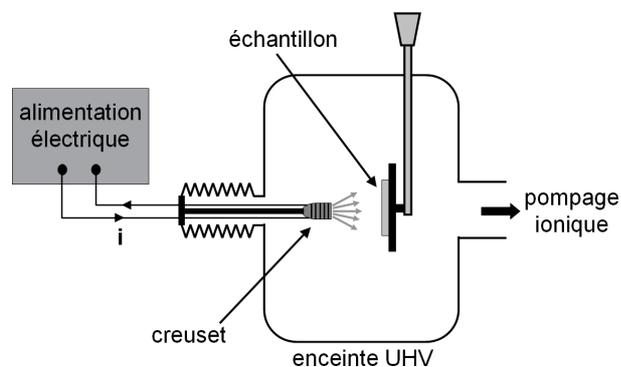


FIG. 1.16: Principe du dépôt par sublimation.

⁹Technique utilisée pour la croissance de couches minces par épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy).

Le choix du matériau qui compose le creuset doit répondre à critères précis :

- le matériau doit être résistant aux chocs thermiques ;
- il doit ni se décomposer, ni interagir avec les molécules lors du chauffage.

Les oxydes réfractaires (Alumine : Al_2O_3 , Verre : SiO_2 ,...) ou le graphite pyrolytique sont des exemples de matériaux utilisés pour le creuset. Dans notre cas, notre choix s'est porté sur le nitrure de bore pyrolytique (PBN). Ce dernier est blanc, isolant et assez mou, ce qui le rend facile à usiner. Par ailleurs, il présente une très grande capacité thermique (température maximale de 1900°C , pour une température supérieure une dissociation du BN peut avoir lieu) et une excellente résistance aux chocs thermiques. Il est important de faire dégazer le creuset avant d'effectuer le dépôt de molécules sur une surface, entre autres pour éliminer l'eau qui est facilement piégée dans le BN [29].

Lors de cette thèse, deux modèles d'évaporateurs ont été utilisés.

- Le modèle SEJ015/40 de Méca2000 :
Ce modèle contient un unique creuset cylindrique en PBN de type C10 de Neyco. Le thermocouple utilisé est constitué d'un alliage Chromel/Alumel (type K). Un clapet permet d'obstruer la sortie du creuset.
- Le modèle DCS 40-2X1-14-S de MBE Komponenteneten :
Ce modèle est constitué de deux creusets coniques en PBN (réf : 415-00-065). Un thermocouple de type C (Tungstène-Rhenium(5%)/Tungstène-Rhenium(26%)) est placé sous chacun des creusets. Un clapet permet d'obstruer la sortie des creusets de manière sélective. Ce modèle possède un système de refroidissement à eau afin d'avoir une isolation thermique entre les deux creusets¹⁰.

Il est intéressant de noter la forme des creusets : sur le premier évaporateur il est cylindrique (figure 1.17.b) alors qu'il est conique sur le second (figure 1.18.b). L'utilisation d'un creuset de forme conique permet d'avoir une intensité de flux maximale sur une surface efficace plus importante.

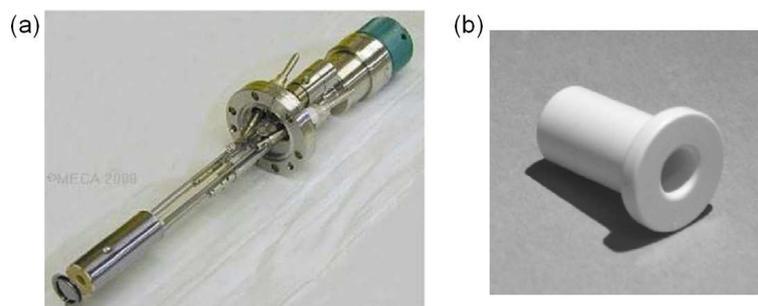


FIG. 1.17: Évaporateur avec un seul creuset (modèle SEJ015/40 de Méca2000) : (a) photographie de l'évaporateur ; (b) photographie d'un creuset PBN.

Le premier modèle d'évaporateur a été utilisé pour la détermination de la température de sublimation des oligomères de PFE (chapitre 6). Le second évaporateur a été utilisé sur le LT-STM pour le dépôt des molécules de pentacène et de PTCDI (chapitre 5).

¹⁰L'efficacité du bouclier d'eau est montrée par le chauffage d'un creuset en graphite à 1600°C qui n'entraîne qu'une légère remontée de température sur l'autre creuset ($30\text{-}35^\circ\text{C}$ au lieu de 20°C).

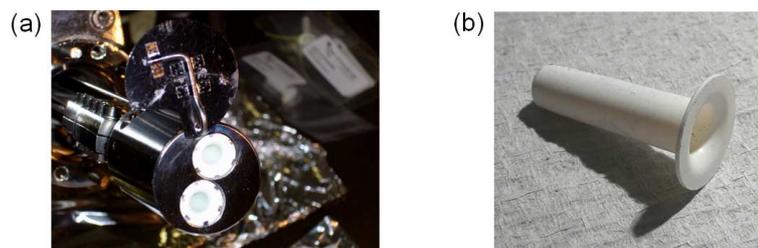


FIG. 1.18: Évaporateur avec deux creusets (modèle DCS 40-2X1-14-S de MBE Komponenten) : (a) photographie de la tête de l'évaporateur ; (b) photographie d'un creuset PBN.

1.4.c Dépôt assisté par filament

Pour déposer des molécules en les faisant passer par un état gazeux, il est aussi possible de faire un dépôt assisté par filament. Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour des molécules qui ne peuvent être déposées ni par vanne de fuite - leur tension de vapeur saturante est trop faible -, ni par évaporation - leur température de sublimation est trop faible pour pouvoir tenir un étuvage, soit une température de sublimation inférieure à 120°C.

Le filament est fabriqué à partir d'un fil de tungstène¹¹ qui est monté sur un porte échantillon¹² (figure 1.19.b) de telle sorte qu'il soit possible de le chauffer par passage direct d'un courant. Une solution diluée des molécules à déposer est préalablement préparée ; le solvant utilisé doit être assez volatile et pur pour pouvoir être évaporé rapidement sous vide sans introduire de source de pollution supplémentaire. Quelques gouttes de cette solution sont déposées sur le filament, qui est ensuite introduit dans l'enceinte UHV. Il est alors dégazé afin que les impuretés, en particulier les traces d'eau et de solvant, disparaissent. Pour le dépôt en lui-même, le filament est positionné face à la surface ; une impulsion de courant est appliquée pour permettre la sublimation des molécules. Cette méthode a été particulièrement efficace dans le cas de la molécule de TRIMA [30].

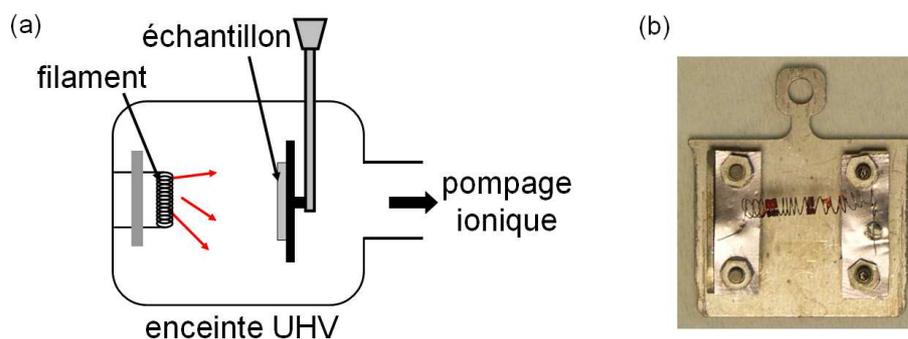


FIG. 1.19: (a) Principe du dépôt par filament. (b) Filament utilisé pour le dépôt de molécules de CMTE (porte-filament Omicron). Sur la photographie, 4 gouttes de la solution rouge de CMTE sont déposées sur le filament.

¹¹Le filament de tungstène est particulièrement sensible à l'eau avec laquelle il réagit pour former un oxyde nuisible à son utilisation pour un dépôt.

¹²Actuellement, le dépôt assisté par filament est uniquement possible sur l'enceinte du RT-STM

Dans le cadre de cette thèse, nous avons été confrontés au cas particulier des molécules de CMTE¹³. Différents tests de dépôt par vanne de fuite et par sublimation à l'aide d'un creuset ont été entrepris à une pression de 10^{-8} Torr ; mais aucune de ces deux méthodes n'a permis de déposer ces molécules sur une surface car leur pression de vapeur saturante (même chauffées à 120°C) et leur température de sublimation (inférieure à 110°C) sont trop faibles [31]. La méthode assistée par filament semblait donc la plus prometteuse. Or nous avons remarqué que lorsque le filament, sur lequel étaient déposées les molécules de CMTE, se trouvait dans l'une des enceintes UHV (chambre de préparation ou chambre d'analyse), la pression de la chambre augmentait de manière régulière. Ainsi, le simple fait d'être sous une pression de l'ordre de 10^{-10} Torr permet la sublimation des CMTE. Face à cette constatation, la méthode de dépôt assisté par filament a été adaptée. Afin que le dépôt soit possible le processus suivant a été employé :

- Le filament de tungstène est dégazé avant que les molécules de CMTE ne soient déposées dessus.
- Le filament est rapidement mis à l'air afin d'effectuer le dépôt de la solution de CMTE diluée dans du pentane distillé. Une fois que les gouttes de solution sont sur le filament, il est rapidement remis sous vide (opération qui dure moins de 3 minutes).
- Le filament est conservé dans le sas jusqu'à ce que le solvant soit totalement évaporé.
- Pour le dépôt, le filament est positionné à 2cm de la surface Si(100) reconstruite pendant environ 2 minutes.

Cette astuce nous a permis d'obtenir des dépôts contrôlés de molécules sur la surface de Si(100). Il est apparu que la surface était peu contaminée bien que cette méthode exclue la possibilité d'un dégazage après le dépôt (à l'air) des molécules sur le filament. En effet, bien que les traces d'eau soient importantes, il a été possible d'observer la surface de Si(100) et les molécules de CMTE. Les résultats relatifs à ces dépôts sont présentés dans le chapitre 6 et l'article [32].

1.4.d Dépôt par l'intermédiaire d'une vanne pulsée

Certains nano-objets (molécules de grande taille, nano-cristaux...) sont trop massifs et fragiles pour être déposés en phase gazeuse sans être endommagés. Dans ce cas, une méthode de dépôt par l'intermédiaire d'une vanne pulsée peut être envisagée. Cette dernière a été fructueuse pour les dépôts de nanocristaux [33] ou de polymères [34,35]. Dans le cadre de cette thèse, cette méthode a été utilisée pour le dépôt des polymères de PFE¹⁴ sur la surface de Si:H.

La vanne pulsée est composée d'un réservoir contenant une solution diluée des nano-objets à déposer qui est isolé de l'enceinte UHV par un pointeau en teflon. La surface, située dans l'enceinte UHV, est placée sous l'orifice de la vanne pulsée à une distance d'environ 2 cm (figure 1.20.a). Une brève ouverture de la vanne (par recul du pointeau sous l'action d'un champ magnétique) permet l'introduction dans l'enceinte de quelques gouttelettes de la solution contenue dans le réservoir (figure 1.20.b). Sous l'effet de la basse pression, le solvant s'évapore et seuls les nano-objets atteignent la surface. Cette technique implique plusieurs contraintes sur le système étudié :

- Malgré une évaporation rapide, des traces de solvant peuvent atteindre la surface.

¹³CMTE = cis-1,2-diCyano-1,2-bis(2,4,5-triMethyl-3-Thienyl)Ethene

¹⁴PFE = PolyFluorèneEthynylènes

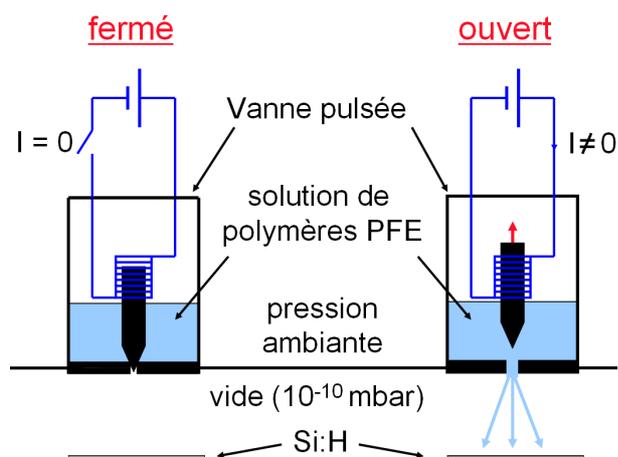


FIG. 1.20: Principe du dépôt par l'intermédiaire d'une vanne pulsée.

Ainsi, le solvant doit être choisi de sorte qu'il n'interagisse pas avec la surface, et qu'il ne la pollue pas. Pour cette raison, c'est du pentane (C_5H_{12}) purifié qui a été utilisé comme solvant car c'est une molécule saturée.

- Pour des raisons équivalentes, il est important que la surface ne soit pas trop réactive. C'est pourquoi nos dépôts ont été effectués sur des surfaces de Si:H.

Pour le dépôt des polymères de PFE, la vanne pulsée utilisée est le modèle S99 de Parker Instrumentation. Actuellement, ce type de dépôt peut être pratiqué sur le sas d'introduction du RT-STM.

Bibliographie

- [1] STROSCIO J. A. *et* KAISER W. J. *Scanning Tunneling Microscopy* (Academic press, inc, 1994).
- [2] TERSOFF J. *et* HAMANN D. R. *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review Letters **50**, 1998–2001 (1983).
- [3] TERSOFF J. *et* HAMANN D. R. *Theory of the scanning tunneling microscope*. Physical Review B **31**, 805–813 (1985).
- [4] LANG N. D. *Vacuum tunneling current from an adsorbed atom*. Physical Review Letters **55**, 230–233 (1985).
- [5] BINNIG G., ROHRER H., GERBER C. *et* WEIBEL E. *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters **49**, 57–61 (1982).
- [6] BINNIG G., ROHRER H., GERBER C. *et* WEIBEL E. *7 × 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. Physical Review Letters **50**, 120–123 (1983).
- [7] BESOCKE K. *An easily operable scanning tunneling microscope*. Surface Science **181**, 145–153 (1987).
- [8] MEYER G. *A simple low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope capable of atomic manipulation*. Review of Scientific Instruments **67**, 2960–2965 (1996).
- [9] FEENSTRA R. M. *Tunneling spectroscopy of the (110) surface of direct-gap III-V semiconductors*. Physical Review B **50**, 4561–4570 (1994).
- [10] BINNIG G., QUATE C. F. *et* GERBER C. *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters **56**, 930–933 (1986).
- [11] KUBBY J. A. *et* BOLAND J. J. *Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces*. Surface Science Reports **26**, 61–204 (1996).
- [12] GARCÍA A. *et* NORTHRUP J. E. *Stress relief from alternately buckled dimers in Si(100)*. Physical Review B **48**, 17350–17353 (1993).
- [13] DABROWSKI J., PEHLKE E. *et* SCHEFFLER M. *Calculation of the surface stress anisotropy for the buckled Si(001)(1×2) and p(2×2) surfaces*. Physical Review B **49**, 4790–4793 (1994).
- [14] HAMERS R. J., TROMP R. M. *et* DEMUTH J. E. *Scanning tunneling microscopy of Si(001)*. Physical Review B **34**, 5343–5357 (1986).
- [15] WOLKOW R. A. *Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature*. Physical Review Letters **68**, 2636–2639 (1992).
- [16] RIEDEL D., LASTAPIS M., MARTIN M. G. *et* DUJARDIN G. *Influence of tip-surface interactions and surface defects on Si(100) surface structures by low-temperature (5 K) scanning tunneling microscopy*. Physical Review B **69**, 121301(R) (2004).
- [17] HATA K., KIMURA T., OZAWA S. *et* SHIGEKAWA H. *How to fabricate a defect free Si(001) surface*. Journal of Vacuum Science & Technology A **18**, 1933–1936 (2000).
- [18] MAYNE A. J., RIEDEL D., COMTET G. *et* DUJARDIN G. *Atomic-scale studies of hydrogenated semiconductor surfaces*. Progress in Surface Science **81**, 1–51 (2006).
- [19] BOLAND J. J. *Scanning-Tunneling-Microscopy of the interaction of hydrogen with silicon surfaces*. Advances in Physics **42**, 129–171 (1993).

-
- [20] BOLAND J. J. *Structure of the H-saturated Si(100) surface*. Physical Review Letters **65**, 3325–3328 (1990).
- [21] BOLAND J. J. *Role of bond-strain in the chemistry of hydrogen on the Si(100) surface*. Surface Science **261**, 17–28 (1992).
- [22] NORTHROP J. E. *Structure of Si(100)H : Dependence on the H chemical potential*. Physical Review B **44**, 1419–1422 (1991).
- [23] BELLEC A., RIEDEL D., DUJARDIN G., ROMPOTIS N. et KANTOROVICH L. N. *Dihydride dimer structures on the Si(100) :H surface studied by low-temperature scanning tunneling microscopy*. accepté à Physical Review B (2008).
- [24] KOCINIEWSKI T. et al. *MOCVD doping technology for phosphorus incorporation in diamond : Influence of the growth temperature on the electrical properties*. Diamond and Related Materials **16**, 815–818 (2007).
- [25] PINAULT M.-A., BARJON J., KOCINIEWSKI T., JOMARD F. et CHEVALLIER J. *The n-type doping of diamond : Present status and pending questions*. Physica B : Condensed Matter **401-402**, 51–56 (2007).
- [26] MAYNE A. J. et DUJARDIN G. *STM Characterization of Hydrogenated Diamond Surfaces*. New Diamond and Frontier Carbon Technology **15**, 265–274 (2005).
- [27] LASTAPIS M. et al. *Picometer-scale electronic control of molecular dynamics inside a single molecule*. Science **308**, 1000–1003 (2005).
- [28] RIEDEL D., CRANNEY M. et MARTIN M. (2008).
- [29] RICHARDT A. et RICHARDT I. *Les évaporations sous vide* (Editions IN FINE, 2000).
- [30] SOUKIASSIAN L. et al. *Selective internal manipulation of a single molecule by scanning tunneling microscopy*. Journal of Chemical Physics **122**, 134704 (2005).
- [31] CHALOPIN Y. *Adsorption de molécules organiques d'intérêt technologique sur des surfaces de semi-conducteurs*. Rapport de stage, École Centrale d'Électronique (2005).
- [32] BELLEC A. et al. *Distinguishing Different Isomers of the Photochromic CMTE Molecule on the Si(100) Surface Studied by STM*. Journal of Physical Chemistry C **111**, 14818–14822 (2007).
- [33] BERNARD R. et al. *Molecular ligands guide individual nanocrystals to a soft-landing alignment on surfaces*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **75**, 045420 (2007).
- [34] KASAI H. et al. *STM observation of single molecular chains of pi-conjugated polymers*. Chemistry Letters **7**, 696–697 (2002).
- [35] TERADA Y., CHOI B.-K., HEIKE S., FUJIMORI M. et HASHIZUME T. *Placing Conducting Polymers onto a H-Terminated Si(100) Surface via a Pulse Valve*. Nano Letters **3**, 527–531 (2003).

Chapitre 2

Surface de Si(100):H à 5K : reconstructions et structures électroniques

Ce chapitre, divisé en deux parties distinctes, est consacré à l'étude de la surface de Si(100):H par STM à la température de 5K. La première partie s'intéresse aux reconstructions de surface. En effet, en plus des phases 2×1 et 3×1 , de nouvelles structures ayant la largeur d'une rangée de dimères et une longueur variant de un à six dimères ont été observées. La seconde partie est dédiée à l'étude par spectroscopie tunnel des structures électroniques de la surface de Si(100):H. Dans un premier temps, elle est comparée à celle de la surface de Si(100). Puis, la spectroscopie tunnel et l'imagerie des espèces obtenues par la désorption locale d'atomes d'hydrogène ont été étudiées en détail.

2.1 Identification de nouveaux motifs sur la surface de Si:H

2.1.a Bilan des travaux effectués précédemment

Comme cela a été exposé dans le chapitre 1, différentes reconstructions de surface sont obtenues lors de l'hydrogénation de la surface Si(100) en fonction de la température de cette dernière. Le tableau 2.1 récapitule la préparation des différentes reconstructions, dont la structure est rappelée sur la figure 2.1.

Reconstruction	Mono-couche (ML)	Température du substrat
2×1 (monohydrure)	1 ML	650K (380°C)
3×1	1,33 ML	400K (130°C)
1×1 (dihydrure)	2 ML	300K (25°C)

TAB. 2.1: Bilan de la préparation des différentes reconstructions de la surface de Si:H [1].

Les phases 2×1 et 3×1 peuvent être imagées par STM [1, 2]. En revanche, la phase 1×1 est difficile à observer sur une grande zone car les gênes stériques qui existent entre les atomes d'hydrogène la rendent instable [2].

Nous allons maintenant nous intéresser à d'autres structures qui peuvent être observées sur les surfaces de Si:H. Dans la littérature, des motifs correspondant à des dimères dihy-

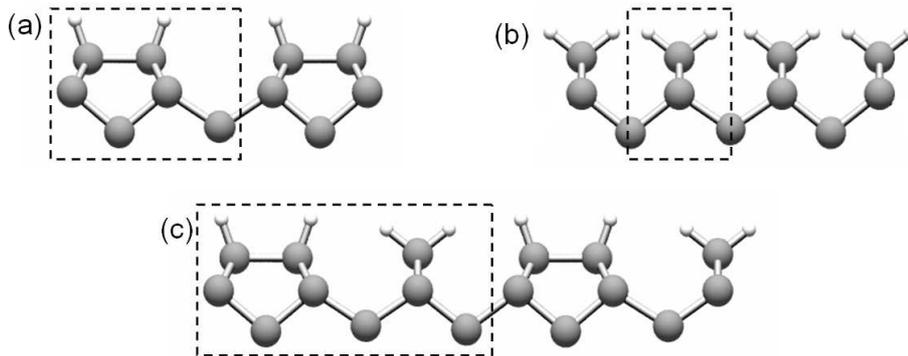


FIG. 2.1: Reconstructions de surface du $Si(100):H$: (a) reconstruction 2×1 ; (b) reconstruction 1×1 et (c) reconstruction 3×1 . Les rectangles pointillés indiquent les mailles élémentaires de différentes reconstructions. Les atomes de silicium sont représentés en gris et les atomes d'hydrogène en blanc.

drures (figure 2.2) ont été reportés. Lors d'une étude sur la phase 3×1 (hydrogénation pour une surface à 400K) [2], des motifs particuliers correspondant aux limites entre des domaines ayant des orientations opposées (figure 2.3.a) sont décrits. Ces motifs forment des lignes qui ont des longueurs supérieures à 10 dimères. Bien que l'auteur ne l'écrive pas explicitement, ils peuvent être considérés sans hésitation comme une double ligne d'atomes de silicium dihydrides.

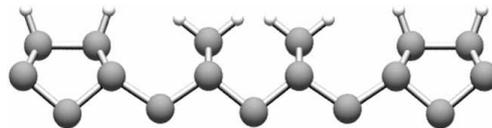


FIG. 2.2: Schéma en coupe d'un dimère dihydride entouré par deux dimères monohydrides.

Des travaux sur la transition de phase entre les reconstructions 2×1 et 3×1 [3] révèlent aussi la présence de motifs correspondant à la phase 1×1 sur des surfaces qui contiennent un mélange des phases 2×1 et 3×1 (figure 2.3.b). Ces motifs, qui ont la largeur d'une rangée de dimères, sont obtenus par l'adsorption sur un dimère monohydride d'une molécule de H_2 et sont considérés comme étant à l'origine de la formation de la phase 3×1 . En effet, une fois que le dimère dihydride est créé par l'adsorption d'une molécule de H_2 , une diffusion a lieu grâce à l'énergie cinétique acquise pendant l'hydrogénation. Celle-ci permet d'obtenir deux atomes de silicium dihydride séparés par des dimères monohydrides. Ces deux articles [2,3] mettent en évidence qu'il est possible d'obtenir des lignes de dimères dihydrides ayant des longueurs d'au-moins deux dimères. Ces dernières, visibles sur les topographies STM des états inoccupés (figure 2.3), apparaissent avec des hauteurs apparentes beaucoup moins importantes que celles des dimères monohydrides.

Par ailleurs, plusieurs travaux ont montré la présence de motifs spécifiques de la taille d'un dimère unique sur les surfaces de $Si:H-2 \times 1$ préparées à 650K. Buehler *et al.* ont trouvé sur la surface reconstruite 2×1 un dimère modifié qu'ils baptisent "split-dimer" [4] et que nous traduirons par "dimère séparé". Comme présenté sur la figure 2.4.a, ce dimère, qui donne effectivement l'impression d'être divisé en deux sur les images acquises pour des

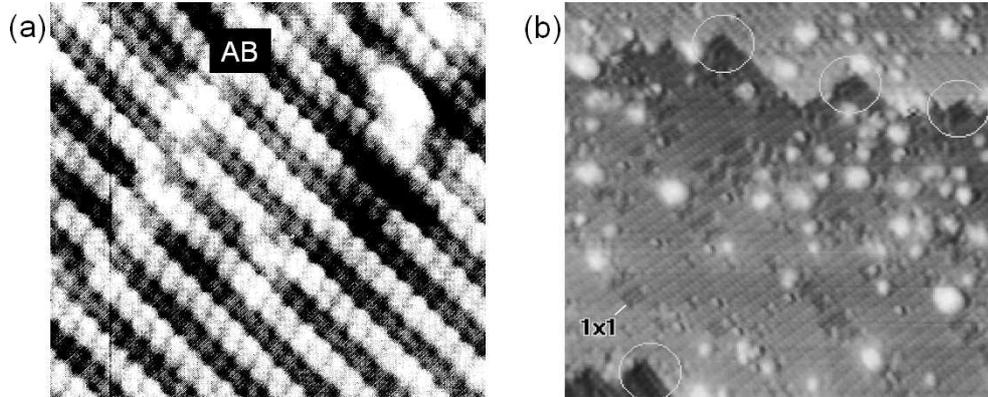


FIG. 2.3: (a) Topographie STM des états inoccupés de la phase 3×1 (2V). AB (pour “antiphase boundaries”) sur le haut de l’image montre une frontière entre deux domaines (Figure issue de la référence [2]). (b) Topographie STM des états inoccupés qui montrent l’apparition de domaines avec une reconstruction 1×1 (Figure issue de la référence [3]).

tensions de surface négatives (états occupés), apparaît comme une boule blanche sur les images acquises à des tensions de surface positives (états inoccupés). Les auteurs ont montré qu’après avoir imagé à une forte tension (-6V) une zone contenant des “dimères séparés”, il est possible de retrouver la surface de Si(100) sans défaut (les atomes d’hydrogène de la zone ayant été totalement désorbés sous l’effet de la tension). Ils proposent donc que ce dimère soit un dimère dihydrure [4]. Or, cette conclusion nous semble être en contradiction avec les topographies des états inoccupés généralement observées pour la reconstruction 3×1 ou pour les rangées de dimères dihydrures présentés sur la figure 2.3. En effet, sur les topographies des états inoccupés, les atomes de silicium dihydrures de la reconstruction 3×1 ont une densité électronique plus faible que celle des dimères monohydrures, alors que Buehler *et al.* observent pour le “dimère séparé” un lobe qui a une densité électronique plus importante que celle des dimères monohydrures.

En 2003, un nouveau motif, appelé “bow-tie”, a été mis en évidence sur la surface de Si(100):H reconstruite 2×1 [5]. Pour des tensions de surface négatives, ce motif est peu visible et ressemble beaucoup aux rangées de dimères monohydrures. En revanche, pour des tensions de surface positives, le dimère apparaît moins brillant que ses voisins (figure 2.4.b). Suwa *et al.* proposent que ce dimère soit une paire d’atomes de dopants qui seraient remontés à la surface. D’après leurs expériences et leurs calculs, ce motif ne peut être observé que pour des surfaces Si:H dont le substrat est dopé au phosphore ou à l’arsenic (dopage de type n).

2.1.b Description et nature des motifs “bow-tie”

Nos échantillons, préparés avec une surface à la température de 650K, présentent des motifs caractéristiques en plus des reconstructions usuelles. Ces motifs ont la même largeur qu’une rangée de dimères et une longueur variant de 1 à 6 dimères. Les motifs qui ont une longueur supérieure à deux dimères ressemblent à ceux observés par Boland [2] et Qin *et al.* [3]; ils doivent donc correspondre à des lignes de dimères dihydrures. En revanche, ceux qui ont la taille d’un unique dimère présentent des topographies similaires à celles reportées par Suwa *et al.*. Or, nous avons observé ces motifs sur des surfaces Si:H avec

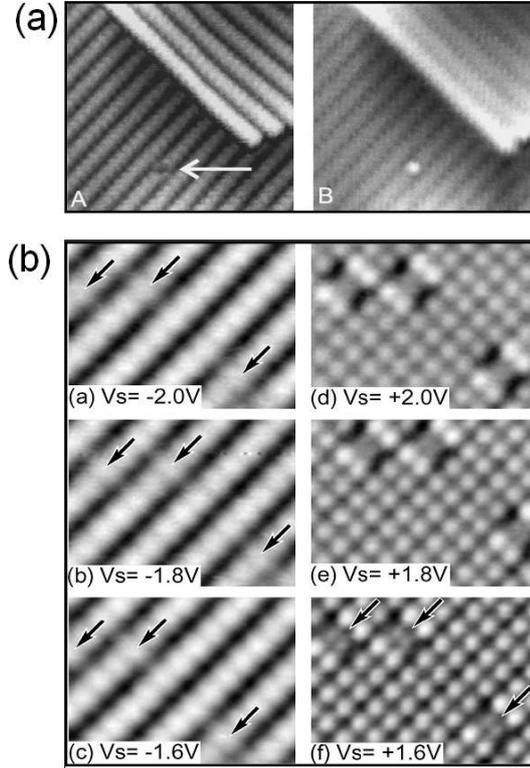


FIG. 2.4: (a) Topographies STM (A) des états occupés et (B) des états inoccupés du “dimère séparé” (Figure issue de la référence [4]). (b) Topographies STM, en fonction de la tension de surface, du dimère “bow-tie” décrit par Suwa et al. (Figure issue de la référence [5]).

un dopage de type n (As) ou de type p (B). Il nous semble donc que les motifs “bow-tie” de la taille d’un unique dimère ne sont pas des paires de dopants mais plutôt des dimères dihydrures uniques. En effet, bien que cela aille à l’encontre des conclusions des articles de Buehler *et al.* [4] et Suwa *et al.* [3], les motifs “bow-tie” ayant la longueur d’un unique dimère sont similaires à ceux qui ont des longueurs supérieures. Les arguments en faveur de notre attribution, qui ont fait l’objet d’un article, sont développés dans la suite de cette partie.

Échantillon	2×1	3×1	motifs “bow-tie”	autres
type n (dopé As)	$66,8 \pm 0,5\%$	$23,0 \pm 0,5\%$	$5,3 \pm 0,2\%$	$4,9 \pm 0,2\%$
type p (dopé B)	$79,8 \pm 0,3\%$	$9,3 \pm 0,2\%$	$3,9 \pm 0,2\%$	$7,0 \pm 0,2\%$

TAB. 2.2: Proportion de chaque reconstruction observée sur la surface de $Si(100):H$.

Comme le montre le tableau 2.2, la reconstruction 2×1 est celle qui est majoritairement observée. Cela est conforme à ce qui est attendu pour les conditions expérimentales utilisées (surface chauffée à 650K) [1, 6]. Néanmoins dans notre cas, cette phase coexiste avec des

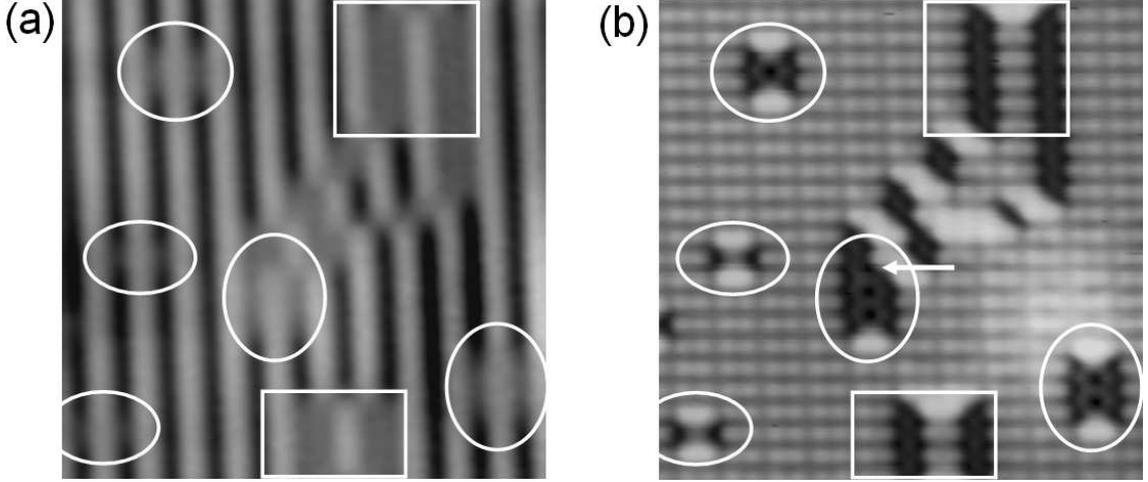


FIG. 2.5: Topographies STM de la surface $Si(100):H$ de type p ($8,5 \times 8,5 \text{ nm}^2$) (a) à la tension de surface $V_S = -2,5V$ avec le courant tunnel $I = 110pA$ et (b) à $V_S = 1,7V$ avec $I = 110pA$.

zones reconstruites en 3×1 , qui sont observées en proportions non négligeables. Il est intéressant de noter que, perpendiculairement aux rangées de dimères, il y a toujours un nombre pair de cellules élémentaires de la phase 3×1 . De cette manière, la symétrie initiale de la surface déterminée par la reconstruction 2×1 est préservée. D’après le travail effectué par Qin *et al.*, ceci est dû au fait que la phase 3×1 est engendrée par l’adsorption d’une molécule de H_2 sur un dimère monohydrure [3] (paragraphe 2.1.a).

En plus de ces deux reconstructions, de nouveaux motifs, baptisés “bow-tie”, ont été observés. Ces motifs, qui sont encerclés sur la figure 2.5, ont la même largeur qu’une rangée de dimères et une longueur variant de 1 à 6 dimères. Sur les topographies STM obtenues pour des tensions de surface négatives (états occupés), les motifs “bow-tie” sont peu visibles : leur contour est simplement un peu plus flou que celui des rangées de dimères 2×1 . En revanche, sur les topographies STM acquises à des tensions de surface positives, ils apparaissent visiblement et ressemblent à des croisillons. Ainsi, un motif long de L dimères est constitué de $L - 1$ tâches sombres positionnées entre les dimères des rangées adjacentes au motif. Sur la figure 2.5, cinq motifs “bow-tie” sont observés : deux de taille $L=1$, un de taille $L=2$ et deux de taille $L=3$. Les motifs qui ont une longueur supérieure à $L \geq 2$ sont semblables à ceux observés par Boland [2] et par Qin *et al.* [3]. Ils correspondent donc à des lignes de dimères dihydrure. En revanche, les motifs de longueur $L=1$ sont semblables à ceux observés par Suwa *et al.* [5] (figure 2.4.b). C’est sur ces motifs “bow-tie” de longueur $L=1$ que porte une controverse puisque Suwa *et al.* suggèrent qu’ils correspondent à des paires d’atomes dopants (As ou P) alors que nos données semblent montrer que ce sont des dimères dihydrures uniques.

Le premier argument en faveur de notre hypothèse est apporté par l’imagerie continue de la reconstruction 3×1 et du motif “bow-tie”. Sur l’image 2.5, la flèche indique le point de transition entre la reconstruction 3×1 (au-dessus de la flèche) et le motif “bow-tie” (en-dessous de la flèche). La continuité dans l’imagerie de ces deux reconstructions illustre bien la similitude qui existe entre ces deux structures. Dans la cellule élémentaire de la reconstruction 3×1 , la partie la plus sombre, qui correspond à l’atome de silicium dihy-

drure, semble être la moitié d’un dimère “bow-tie”. Cela indiquerait que le motif “bow-tie” peut être constitué d’atomes de silicium dihydrures. De plus, des similarités sont observées entre tous les motifs “bow-tie” quelle que soit leur longueur L . En particulier, les deux dimères monohydrures positionnés à chaque extrémité des motifs “bow-tie” apparaissent plus brillants sur les topographies STM acquises à des tensions de surface positives (figure 2.5(b)). Cela indique que les motifs de longueur $L=1$ sont de même nature que les motifs de longueur $L \geq 2$.

Par ailleurs, les données du tableau 2.2 montrent que les proportions de motifs “bow-tie” sont similaires sur les échantillons de silicium de type n (dopé avec des atomes de As) ou de type p (dopé avec des atomes de B). Or, comme plusieurs études l’ont montré [5, 7, 8], la ségrégation d’atomes de bore jusqu’à la surface est peu favorable. Il est donc peu probable que les motifs “bow-tie” correspondent à des paires d’atomes dopants.

Afin de confirmer nos présomptions sur la nature des motifs “bow-tie”, la densité locale d’état (LDOS) de ces structures a été calculée en utilisant l’approximation de Tersoff-Hamann [9]. Les paramètres utilisés pour le code VASP sont explicités dans l’article [10]. La figure 2.6 présente les images expérimentales pour une surface de Si:H de type n comparées aux LDOS calculées pour des motifs de longueur $L=1$ et $L=2$. Un bon accord est trouvé entre les images expérimentales et les calculs, ce qui confirme notre attribution.

2.1.c Longueurs et distribution des motifs “bow-tie”

Échantillon	Cas	Mesure	Modèle	Calcul
type n ($p=0,053$)	010	$37,4 \pm 3,2\%$	$(1 - p)^2$	89,7%
	011 ou 110	$47,7 \pm 3,4\%$	$2p(1 - p)$	10,0%
	111	$14,9 \pm 2,4\%$	p^2	0,3%
type p ($p=0,040$)	010	$47,9 \pm 2,7\%$	$(1 - p)^2$	92,1%
	011 ou 110	$40,8 \pm 2,7\%$	$2p(1 - p)$	7,7%
	111	$11,3 \pm 1,7\%$	p^2	0,2%

TAB. 2.3: Probabilités, mesurées et calculées, pour les trois environnements possibles d’un dimère dihydrure donné, parallèlement aux rangées de dimères. 1 symbolise un dimère dihydrure et 0 un dimère monohydrure ; p est la proportion des dimères dihydrures sur la surface. Les probabilités calculées correspondent à une distribution aléatoire des dimères dihydrures sur la surface.

Pour comprendre la formation des motifs “bow-tie”, il est intéressant de regarder la nature des plus proches voisins d’un dimère dihydrure donné le long d’une rangée de dimères. Les dimères dihydrures sont considérés comme des sites “remplis” représentés par 1 et les dimères monohydrures¹ comme des sites “vides” représentés par 0. Le long de la rangée de dimères, un site dihydrure donné a deux premiers voisins. Ceci implique que les trois environnements suivants sont possibles :

- le dimère dihydrure est entouré de deux sites vides (010) (figure 2.7.a) ;
- le dimère dihydrure est entouré d’un site rempli et un site vide (011 ou 110) (figure 2.7.b) ;

¹Les reconstructions autres que les dimères dihydrures sont considérées comme des dimères monohydrures.

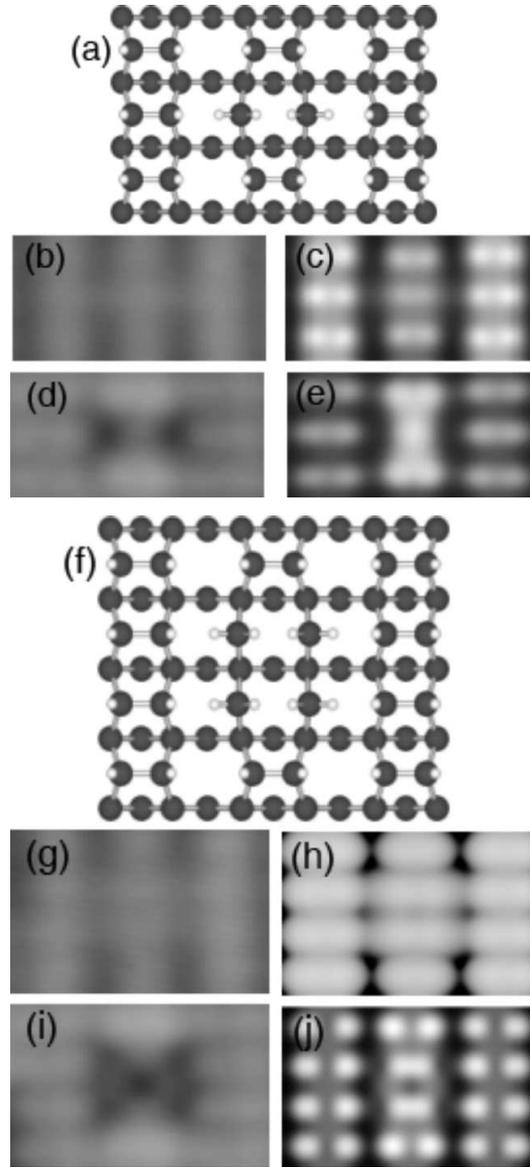


FIG. 2.6: Présentation des motifs “bow-tie” de longueur $L=1$ (de (a) à (e)) et $L=2$ (de (f) à (j)). (a) et (f) Structures relaxées des trois couches supérieures de la surface; (b), (d), (g) et (i) Topographies STM de la surface $Si(100):H$ de type n, (b) : $V_S=-1,7V$, $I=69pA$ ($2,3 \times 1,2 nm^2$), (d) : $V_S=1,7V$, $I=69pA$ ($2,3 \times 1,2 nm^2$), (g) : $V_S=-1,7V$, $I=69pA$ ($2,3 \times 1,6 nm^2$), (i) : $V_S=1,7V$, $I=69pA$ ($2,3 \times 1,6 nm^2$); (c), (e), (h) et (j) LDOS calculées pour les différentes structures pour une tension de surface négative (c) et (h) et une tension de surface positive (e) et (j).

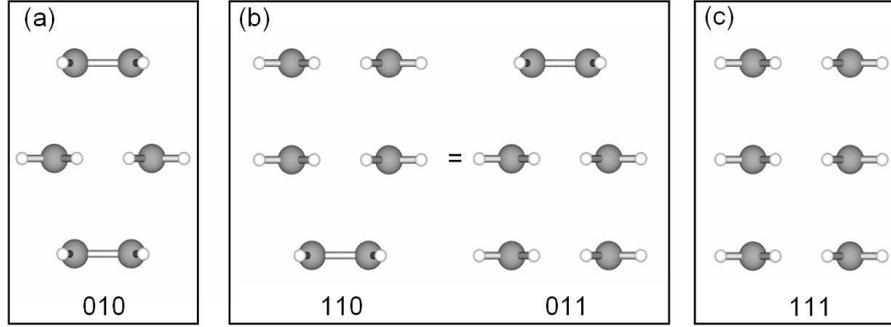


FIG. 2.7: Schémas des différents cas pour la distribution aléatoire. (a) Le dimère dihydrure est entouré de deux dimères monohydrures (010) (b) Le dimère dihydrure est entouré d'un dimère dihydrure et un dimère monohydrure (110=011) et (c) le dimère dihydrure est entouré de deux dimères dihydrures (111).

– le dimère dihydrure est entouré de deux sites remplis (111) (figure 2.7.c).

Par exemple, pour un motif “bow-tie” de longueur $L=5$, 2 dimères dihydrures sont dans l'environnement 011 ou 110 et 3 dimères dihydrures dans l'environnement 111.

Pour une distribution purement aléatoire des dimères dihydrures sur la surface, il est possible d'évaluer les proportions qui devraient être obtenues, pour chacun des cas, par les formules données dans le tableau 2.3 [11]. Ce tableau compare, pour chaque cas, les proportions mesurées expérimentalement avec celles calculées par le modèle purement aléatoire. Il apparaît clairement que les dimères dihydrures ne sont pas répartis aléatoirement le long des rangées de dimères. Plus précisément, expérimentalement, la probabilité de trouver deux dimères dihydrures côte à côte est supérieure à 50% (cas 011 ou 110 et cas 111) alors que le modèle aléatoire donne une probabilité de l'ordre de 10%. Cela démontre qu'il existe une certaine attraction entre les dimères dihydrures. Il est probable que pendant l'hydrogénation la présence d'un dimère dihydrure sur un site favorise l'adsorption d'une molécule de H_2 sur un dimère adjacent le long de la rangée. Des calculs *ab initio* confirmant cette tendance sont présentés dans l'article [10].

type		L=1	L=2	L=3	L=4	L=5	L=6
n	exp.	61,0±4,2%	23,5±3,6%	9,6±2,5%	3,7±1,6%	1,5±1,0%	0,7±0,7%
	P_L	94,7%	5,0%	0,3%	0,0%	0,0%	0,0%
p	exp.	70,1±3,0%	19,0±2,6%	7,4±1,7%	2,2±1,0%	0,4±0,4%	0,9±0,6%
	P_L	96,0%	3,8%	0,2%	0,0%	0,0%	0,0%

TAB. 2.4: Distribution de la longueur (L) des motifs “bow-tie”. Les données expérimentales (exp.) sont comparées à une distribution aléatoire des dimères dihydrures (P_L).

De manière équivalente, le tableau 2.4 compare la distribution expérimentale des longueurs (L) des motifs avec un modèle purement aléatoire. Pour une distribution aléatoire, la probabilité P_L de trouver un motif “bow-tie” de longueur L est donnée par :

$$P_L = (1 - p)p^{L-1} \quad (2.1)$$

où p est la proportion de dimères dihydrures sur la surface [11]. La comparaison entre les probabilités expérimentales et calculées amène aux mêmes conclusions que l'étude des premiers voisins. Il peut sembler étonnant que les motifs qui sont majoritairement observés aient une longueur $L=1$, alors que le rapprochement entre les dimères dihydrures est favorisé. Ceci est dû à la faible proportion p de dimères dihydrures sur la surface. Si celle-ci était plus importante, plus de motifs de longueurs $L \geq 2$ seraient observés.

Jusqu'à présent nous nous sommes concentrés sur les distributions des dimères dihydrures le long des rangées de dimères. Il est aussi intéressant de regarder leur répartition dans la direction perpendiculaire aux rangées de dimères.

Tous les motifs "bow-tie" observés sont entourés par des dimères monohydrures; en d'autres termes, perpendiculairement aux rangées de dimères, jamais deux dimères dihydrures n'ont été observés côte à côte sur nos échantillons. Ceci s'interprète par la présence d'une répulsion forte entre les premiers voisins perpendiculairement aux rangées de dimères. Cette hypothèse est renforcée par des calculs reportés, dans la littérature, qui montrent que les atomes d'hydrogène ont tendance à se repousser [12]. C'est aussi cette raison qui explique le fait que la surface de Si:H reconstruite 1×1 est peu stable et difficile à imager [2].

Afin de voir si cette répulsion est toujours ressentie à plus longue distance, il est possible de s'intéresser à la nature des deuxièmes voisins d'un dimère dihydrure donné. Pour utiliser le modèle aléatoire décrit précédemment, les sites considérés doivent être composés de deux dimères voisins. Ainsi, le dimère dihydrure considéré est associé à l'un de ses premiers voisins, qui est un dimère monohhydrure, pour composer le site rempli à partir duquel la distribution est mesurée et calculée. Les sites voisins sont eux aussi composés de deux dimères qui contiennent les deuxièmes voisins du dimère dihydrure considéré. En gardant la notation précédente, où 1 représente un dimère dihydrure et 0 un dimère monohhydrure, un site rempli sera représenté par (10) et un site vide par (00). Une fois encore, trois cas principaux sont possibles :

- le site considéré est entouré de 2 sites vides (00)(10)(00) (figure 2.8.a) ;
- le site considéré est entouré de 1 site rempli et 1 site vide (10)(10)(00) ou (00)(10)(10) (figure 2.8.b) ;
- le site considéré est entouré de 2 sites remplis (10)(10)(10) (figure 2.8.c).

Le fait de considérer des sites composés par deux dimères ajoute des cas plus complexes, comme les cas (10)(10)(01) ou (00)(10)(01). Pour ces deux exemples, le dimère dihydrure du dernier site se trouve être un troisième voisin du dimère dihydrure considéré. Ainsi, ces deux cas seront comptés respectivement comme (10)(10)(00) et (00)(10)(00) car seuls les deuxièmes voisins nous intéressent². Par ailleurs, le fait que la taille des sites soit doublée entraîne que la proportion p' de sites remplis sur la surface est égale à la proportion de dimères dihydrures multipliée par 2 (soit $p'=0,106$ pour l'échantillon de type n et $p'=0,078$ pour l'échantillon de type p). Les différentes probabilités mesurées et calculées sont reportées dans le tableau 2.5. Il en ressort qu'il existe un bon accord entre les mesures et le modèle aléatoire. Ainsi, les deuxièmes voisins sont répartis de manière aléatoire sur la surface perpendiculairement aux rangées de dimères.

²La probabilité mesurée pour ces cas complexes est très faible.

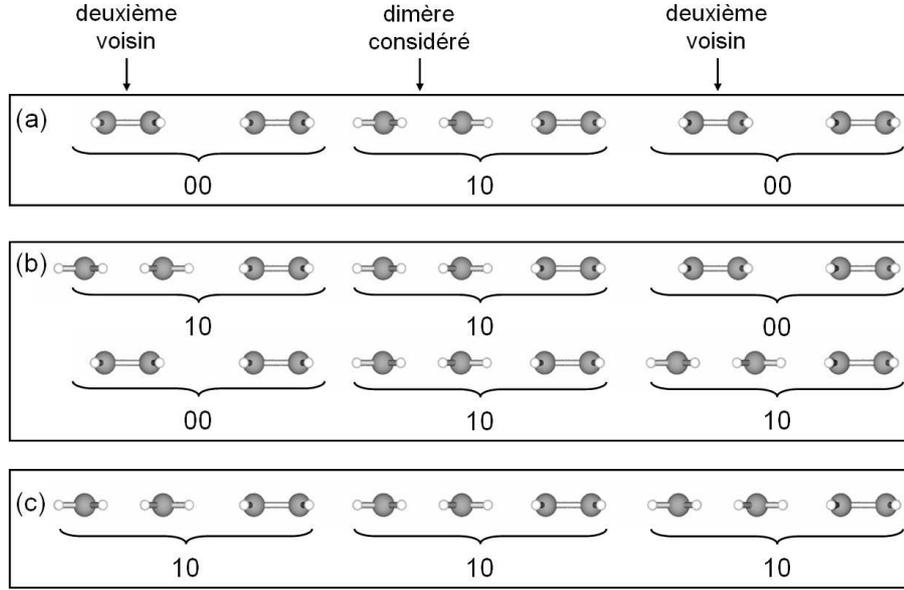


FIG. 2.8: Schémas des différents cas pour la distribution aléatoire des deuxièmes voisins perpendiculairement aux rangées de dimères. (a) Le dimère dihydrure a pour deuxièmes voisins deux dimères monohydrures ((00)(10)(00)) (b) Le dimère dihydrure a pour deuxièmes voisins un dimère dihydrure et un dimère monohydrure ((10)(10)(00)=(00)(10)(10)) et (c) le dimère dihydrure a pour deuxièmes voisins deux dimères dihydrures ((10)(10)(10)).

Échantillon	Cas	Mesure	Modèle	Calcul
type n	(00)(10)(00)	88,3±2,2%	$(1 - p')^2$	79,9%
(p'=0,106)	(10)(10)(00) ou (00)(10)(10)	11,7±2,2%	$2p'(1 - p')$	19,0%
	(10)(10)(10)	0,0±0,0%	p'^2	1,1%
type p	(00)(10)(00)	85,2±2,0%	$(1 - p')^2$	84,9%
(p'=0,078)	(10)(10)(00) ou (00)(10)(10)	13,3±1,9%	$2p'(1 - p')$	14,5%
	(10)(10)(10)	1,5±0,7%	p'^2	0,6%

TAB. 2.5: Probabilités, mesurées et calculées, pour les trois environnements possibles perpendiculairement aux rangées de dimères en fonction de la nature des deuxièmes voisins d'un dimère dihydrure donné. 1 symbolise un dimère dihydrure et 0 un dimère monohydrure, p' est la proportion des sites remplis sur la surface.

2.1.d Conclusions

La surface hydrogénée de Si(100) présente des motifs très visibles dans les images topographiques enregistrées à des tensions de surface positives. Par une étude de la topographie et de la répartition de ces motifs sur la surface, nous avons montré qu'ils correspondaient à des dimères dihydrures. Plus particulièrement, les motifs de longueur $L=1$, précédemment attribués à des paires d'atomes dopants [5], sont en fait des dimères de silicium dihydrures uniques. Par ailleurs, le long des rangées de dimères, il existe une certaine attraction entre les dimères dihydrures. Alors qu'au contraire, perpendiculairement aux rangées de

dimères, il existe une répulsion forte entre les premiers voisins qui n'est plus ressentie par les deuxièmes voisins.

Plusieurs paramètres peuvent être à l'origine du fait que nous avons observé ces structures "bow-tie". En effet, il est étonnant que Suwa *et al.* n'observent que des motifs "bow-tie" de longueur $L=1$. Toutefois sur leurs surfaces, il semble aussi que les zones en reconstruction 3×1 soient moins importantes que sur nos échantillons. Peut-être les paramètres utilisés pendant l'hydrogénation diffèrent-ils sensiblement et la proportion des motifs "bow-tie" dépend-elle de celle de la phase 3×1 .

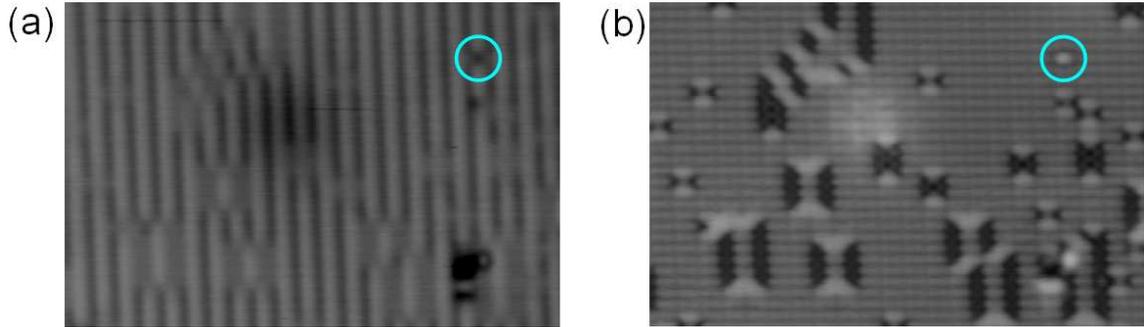


FIG. 2.9: Topographies STM ($17,2 \times 11,4 \text{ nm}^2$) des états occupés et inoccupés du Si(100):H de type p. Les "dimères séparés" sont encerclés. (a) $V_S = -3V$; $I = 110 \text{ pA}$ (b) $V_S = 1,8V$; $I = 110 \text{ pA}$.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que des "dimères séparés", comme ceux présentés sur la figure 2.4.a, sont visibles dans nos topographies STM aussi bien sur des échantillons de type n ou de type p (figure 2.9). Ils co-existent avec les motifs "bow-tie" mais sont très peu présents - il y a environ un "dimère séparé" pour vingt motifs "bow-tie" de longueur $L=1$. Les expériences de Buehler *et al.* ont montré qu'après avoir imagé à forte tension une zone contenant des "dimères séparés" il est possible de retrouver la surface de Si(100) sans défaut [4]. Ainsi, les "dimères séparés" semblent formés par des dimères de silicium sur lesquels seraient adsorbés d'autres espèces. De plus, ces dernières peuvent être facilement désorbées par une forte tension de surface. Il est donc possible que le "dimère séparé" soit une espèce hydrogénée autre qu'un dimère monohydrure ou un dimère dihydrure. La figure 2.10.a présente une structure qui peut être envisagée pour le "dimère séparé". Dans cette structure, chaque atome de silicium porte un atome d'hydrogène, la liaison Si-Si est brisée, et le troisième atome d'hydrogène fait le pont entre les deux atomes de silicium.

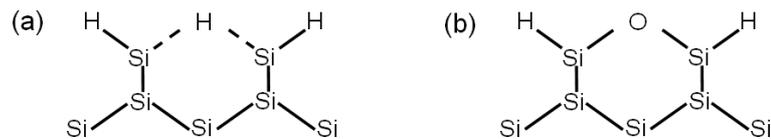


FIG. 2.10: Schémas de structures probables pour le "dimère séparé" : (a) schéma d'une structure hydrogénée où un atome d'hydrogène fait un pont entre deux atomes de silicium ; (b) schéma d'une structure oxydée où un atome d'oxygène fait un pont entre deux atomes de silicium.

Néanmoins, cette structure semble peu probable car l'atome d'hydrogène peut difficilement faire deux liaisons. Une autre structure pour le "dimère séparé" est présentée sur la figure 2.10.b. C'est alors un atome d'oxygène qui ferait un pont entre les atomes de silicium du dimère. L'étude sur l'adsorption d'oxygène sur la surface de $Si(100)$ montrent que l'atome d'oxygène qui fait le pont entre deux atomes de silicium a une intensité plus importante sur le centre du dimère [13]. Cette étude semble aller dans le sens de la structure 2.10.b.

2.2 Structures électroniques par spectroscopie tunnel

Cette partie est consacrée à la structure électronique des surfaces de $Si(100)$ et $Si(100):H$ ainsi qu'à celle des structures créées par désorption sélective d'atomes d'hydrogène.

2.2.a Spectroscopie tunnel de la surface de $Si(100)$

Afin de comprendre la manière dont l'adsorption d'hydrogène modifie les états de surface de $Si(100)$ propre, concentrons nous d'abord sur la spectroscopie de cette surface. Bien que, dans la littérature, plusieurs travaux soient reportés, la spectroscopie tunnel de la surface de $Si(100)$ reste mal connue. Ceci est dû au fait que la position des états de surface dépend beaucoup de la reconstruction de la surface [14] et de la température à laquelle sont enregistrées les courbes. La figure 2.11 présente les courbes obtenues expérimentalement et théoriquement par Dubois *et al.* dans le cas de la reconstruction $c(4 \times 2)$ de la surface de $Si(100)$ [15]. Les courbes expérimentales ont été enregistrées à 77K pour la surface de type n (figure 2.11.c) et à 5K pour celle de type p (figure 2.11.b). En comparant la courbe théorique aux courbes expérimentales, il apparaît que les pics sont décalés en énergie. En particulier, l'orbitale π^* , qui apparaît sous la forme d'un pic positionné à 0,2eV dans la courbe théorique, est élargie et décalée en énergie dans les courbes expérimentales. Le dédoublement est attribué par les auteurs à l'influence des états de la pointe. Par ailleurs, entre les courbes enregistrées sur la surface de type n et de type p un décalage de 0,3eV apparaît entre les différents pics.

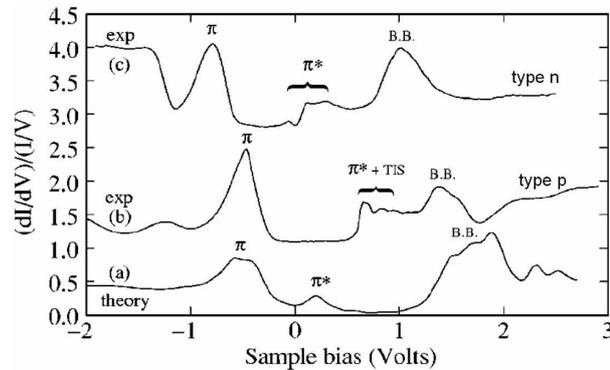


FIG. 2.11: Spectroscopie tunnel de la surface $Si(100)$ pour la reconstruction $c(4 \times 1)$: (a) spectre théorique ; (b) spectre enregistré à 5K pour une surface de type p ; (c) spectre enregistré à 77K pour une surface de type n. TIS (tip induced states) indique les états de surface dus à la pointe et B.B. (back-bond) ceux dus aux liaisons arrière (Figure issue de [15]).

La figure 2.12 présente les courbes de spectroscopie tunnel que nous avons obtenues à basse température (5K) pour une surface Si(100)-2×1 avec un dopage de type n (atomes dopants : As) ou de type p (atomes dopants : B). L'attribution des pics, proposée sur la figure 2.12, a été établie avec l'aide des articles [14–16].

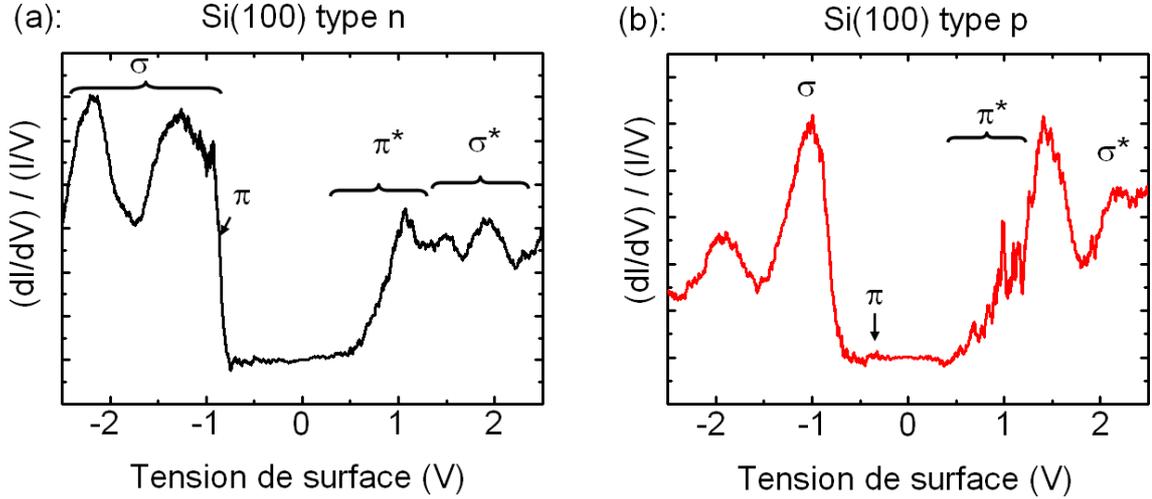


FIG. 2.12: Spectroscopie tunnel à 5K sur une surface de Si(100) avec un dopage (a) de type n et (b) de type p.

La bande interdite de la surface, de l'ordre de 1eV (la bande interdite du volume est de 1,2eV pour le cristal de Si), apparaît sur les courbes. Selon le dopage elle est décalée vers les tensions de surface négatives pour le type n - le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction -, et vers les tensions de surface positives pour le type p - le niveau de Fermi est proche de bande de valence.

La reconstruction 2×1 de la surface, entraîne l'apparition d'états de surface spécifiques. Ainsi, la spectroscopie tunnel est sensible aux liaisons simples (σ) et aux liaisons doubles (π) qui assurent la cohésion des dimères de silicium. Elle est aussi sensible aux liaisons σ entre les atomes de silicium de la subsurface, et en particulier aux liaisons arrière qui relie les atomes de silicium de la surface à ceux de la deuxième couche. Par ailleurs, sur la surface de Si(100)-2×1, les deux atomes de silicium d'un dimère ne sont pas toujours au même niveau (phénomène de "buckling"). À température ambiante, l'énergie thermique fournie à la surface est suffisante pour faire bouger les dimères de manière continue et rapide. La topographie STM montre donc la position moyenne des atomes. De même, la spectroscopie tunnel montre un unique pic pour les orbitales π (il en va de même pour π^*). Dans le cas de la basse température, le mouvement des atomes de silicium sur les dimères est figé. Les orbitales π (et π^*) peuvent apparaître dédoublées car elles sont sensibles à l'orientation des dimères voisins [17]. De plus, il existe des couplages entre les dimères (en particulier le long des rangées de dimères) qui peuvent modifier les orbitales π et π^* . Ainsi, pour la courbe correspondant au dopage de type n (figure 2.12) les orbitales π^* , situées entre 0,2 et 1,2eV [15, 16], sont présentes sous la forme d'un épaulement et d'un pic bien marqué à 1eV. L'orbitale π qui se situe à une énergie de -0,8eV [15, 16] se trouve dans la bande interdite de notre surface. Elle est donc peu couplée avec le volume et la conductivité de surface. Il n'est donc pas possible de conduire à travers elle. Sur notre courbe, seule la queue de l'orbitale est visible (épaulement) car elle est à une énergie proche

de celle de la bande de valence, et il lui est alors possible de se coupler avec cette dernière, permettant l'ouverture d'un canal de conduction. Pour la surface de type p, les orbitales π^* apparaissent sous la forme de petites fluctuations (entre 0,5 et 1,3eV). Le pic qui se situe à 1,4eV n'est pas clairement attribué. D'après les travaux de Perdigão *et al.* et de Dubois *et al.* [14, 15], ce pic correspondrait à une orbitale σ^* due aux liaisons arrière. Les courbes de spectroscopie tunnel sur la surface de Si:H et le dimère déshydrogéné montrent, comme nous le verrons par la suite, qu'une autre interprétation est possible.

La comparaison entre la surface de Si(100) de type n et celle de type p met en avant un décalage en énergie entre les différentes orbitales d'environ 0,3eV. Néanmoins, les deux courbes ne sont pas exactement superposables.

2.2.b Spectroscopie tunnel de la surface de Si(100):H

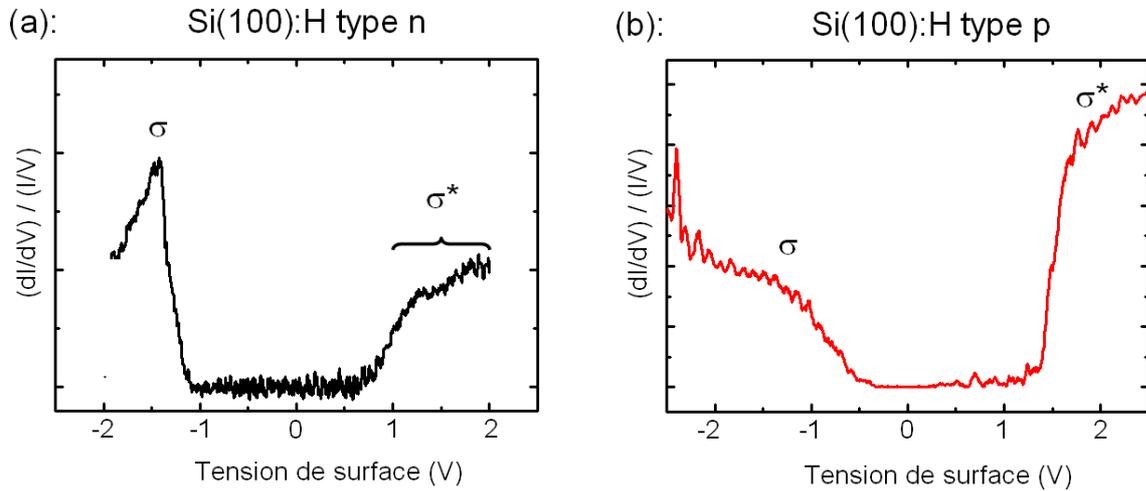


FIG. 2.13: Spectroscopie tunnel à 5K sur une surface de Si:H pour un dopage (a) de type n et (b) de type p.

Lors de l'adsorption d'une monocouche d'atomes d'hydrogène, les doubles liaisons des dimères de silicium sont détruites pour permettre la création des liaisons Si-H de type σ . Ainsi, comme le montrent les courbes de spectroscopie acquises sur le Si:H (figure 2.13), les pics correspondant aux orbitales π et π^* ont disparu. De plus, pour les deux types de dopage, la bande interdite en surface est légèrement augmentée : elle est de l'ordre de 1,5eV. À nouveau, elle est décalée vers les énergies négatives pour le dopage de type n et vers les énergies positives pour le dopage de type p.

Des mesures de spectroscopie tunnel comparatives ont été effectuées entre les motifs "bow-tie", le Si:H- 2×1 et le Si:H- 3×1 . Les courbes obtenues ne montrent pas de différence entre ces trois types d'espèces. Cela a tendance à montrer que dans les différents cas les états de surface sont passivés. Ainsi, il semble peu probable que les motifs "bow-tie" soient composés d'atomes de dopants.

Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'il est possible de désorber complètement les atomes d'hydrogène sur une zone en l'imageant à une tension de surface de 6V. La zone ainsi obtenue, qui a une taille moyenne de 20×20 nm², est appelée zone déshydrogénée et présente des caractéristiques semblables à celles de la surface de Si(100). Ainsi sur les

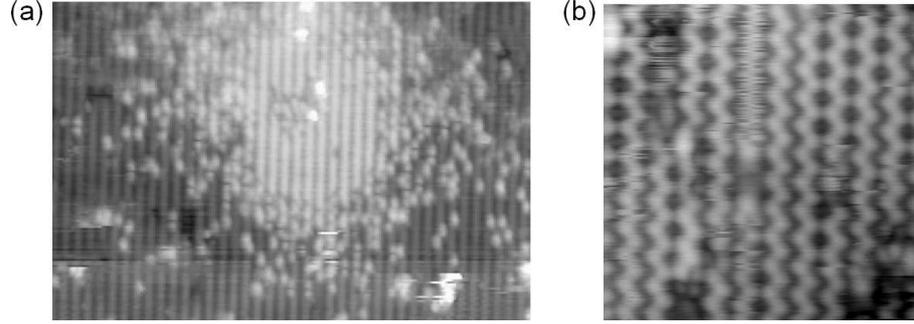


FIG. 2.14: Topographies STM d'une zone où la totalité des atomes d'hydrogène a été désorbée (zone déshydrogénée). (a) $V_S = -2,5V$; $I = 62pA$; $31,7 \times 21,3 \text{ nm}^2$ (b) $V_S = 1,5V$; $I = 62pA$; $8,6 \times 8,6 \text{ nm}^2$.

images topographiques, la zone déshydrogénée a une hauteur apparente plus importante que le Si:H, ce qui traduit la réapparition des états de surface du Si(100). De plus, le phénomène de “flickering” (figure 2.14.b) est observable. Enfin, la spectroscopie tunnel montre la réapparition des orbitales moléculaires π et π^* .

2.2.c Structure électronique d'un dimère déshydrogéné

Un dimère de silicium qui ne porte plus d'atomes d'hydrogène est appelé dimère déshydrogéné. Sur la topographique STM enregistrée pour une tension de surface négative, ce type de dimères apparaît comme une protubérance claire centrée sur la rangée de dimère. L'imagerie des états inoccupés présente deux lobes brillants séparés par un trait plus sombre. Cette image est caractéristique de l'orbitale résultant du recouvrement orbitalaire des liaisons pendantes des atomes de silicium du dimère. L'imagerie du dimère déshydrogéné est la même que le substrat ait un dopage de type n ou de type p pour les gammes de tensions de surface qui ont été explorées (entre -3,5V et -1,7V pour les tensions de surface négatives et entre 1,7V et 3V pour les tensions de surface positives).

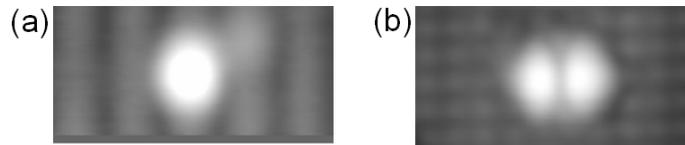


FIG. 2.15: Topographies STM d'un dimère déshydrogéné sur la surface de Si(100):H de type p. (a) $V_S = -3V$; $I = 110pA$ ($3,9 \times 2,0 \text{ nm}^2$) (b) $V_S = 1,8V$; $I = 110pA$ ($3,9 \times 2,0 \text{ nm}^2$).

Comme le montrent les courbes de spectroscopie présentées sur la figure 2.16, des états de surface réapparaissent (pic à 0,8eV pour la surface de type n et pic à 1,5eV pour la surface de type p). Pour la surface de type n, le pic supplémentaire enregistré correspond bien à l'orbitale π^* qui est formée entre les atomes de silicium du dimère. Pour la surface de type p, l'attribution du pic à 1,5eV est ambiguë et deux hypothèses sont possibles.

- Par comparaison aux courbes de spectroscopie tunnel enregistrées sur la surface Si(100) et aux travaux de Perdigão *et al.* et de Dubois *et al.* [14, 15], ce pic correspondrait à l'orbitale σ^* due aux liaisons arrière. Cette hypothèse est renforcée par

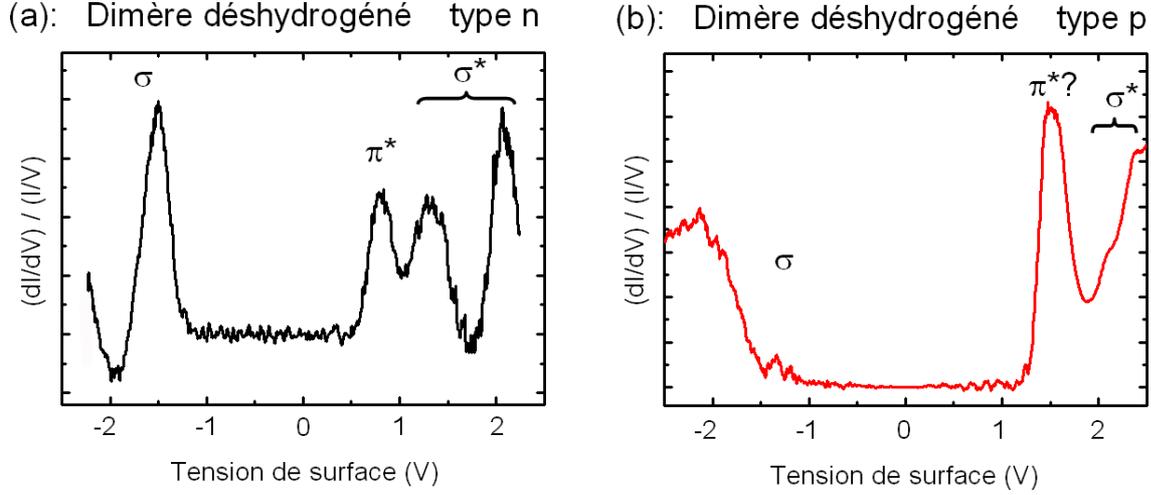


FIG. 2.16: Spectroscopie tunnel à 5K sur un dimère déshydrogéné sur la surface de $\text{Si}(100):\text{H}$ pour un dopage de type n (courbe de gauche) et un dopage de type p (courbe de droite).

les décalages en énergie de l'ordre de 0,3eV entre la surface de type n et celle de type p. En effet, si le pic qui se situe vers 1,2-1,3eV pour la surface de type n correspond à une orbitale σ^* , alors sur la surface de type p il doit se situer vers 1,5-1,6eV. Cette attribution suppose que l'orbitale σ^* a une intensité beaucoup moins forte sur la surface de $\text{Si}:\text{H}$ que sur la surface de $\text{Si}(100)$ et sur le dimère déshydrogéné. La présence d'hydrogène affecterait donc les orbitales σ et σ^* .

- Si l'on considère que seuls les états π, π^* peuvent réapparaître lors de la création d'un dimère déshydrogéné, alors le pic à 1,5eV doit correspondre à l'orbitale π^* . En effet, aucun pic n'est visible à cette énergie dans le spectre de la surface de $\text{Si}:\text{H}$.

L'attribution de ce pic reste donc incertaine.

En revanche, de même que pour la spectroscopie de la surface de $\text{Si}(100)$, l'orbitale π n'est pas visible car elle est peu couplée au volume et aux états de surface. Ainsi, toute conduction est impossible.

2.2.d Structure électronique d'une liaison pendante

Cette partie est consacrée à l'étude de la liaison pendante de silicium pour la surface $\text{Si}(100):\text{H}$ de type n. Un chapitre entier (chapitre 4) est dédié à la liaison pendante du silicium pour des substrats de type p qui présente des effets étonnants.

Le fait de briser une liaison $\text{Si}-\text{H}$ par la désorption d'un unique atome d'hydrogène implique la création d'une liaison pendante sur l'atome de silicium (une explication plus détaillée est donnée dans le chapitre 3). Le schéma sur la figure 2.17 présente la surface de $\text{Si}:\text{H}$ vue de dessus avec une liaison pendante sur le dimère central. L'imagerie pour des tensions de surface négatives (figures 2.18.a et 2.18.b) est caractérisée par une protubérance blanche positionnée sur l'un des côtés de la rangée de dimères. Sur la figure 2.18.a, la liaison pendante est située sur la droite de la rangée de dimères. Si la tension de surface est inférieure à -2,2V, l'atome d'hydrogène restant sur le dimère peut basculer de gauche à droite et de droite à gauche [18, 19]. Ainsi, pour une image enregistrée à une tension de

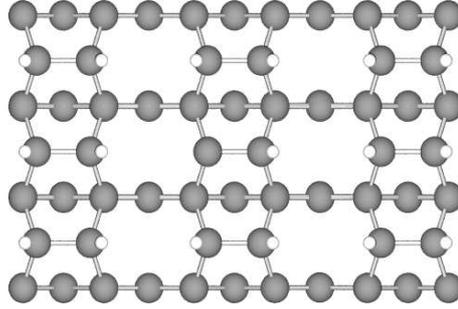


FIG. 2.17: Schéma de la surface de $Si(100):H$ vue de dessus avec une liaison pendante.



FIG. 2.18: Topographies STM (a)-(b) des états occupés et (c) des états inoccupés d'une liaison pendante sur la surface $Si(100):H$ de type n. (a) $V_S = -1,7V$; $I = 69pA$; $3,8 \times 2,0nm^2$ (b) $V_S = -2,5V$; $I = 69pA$; $3,8 \times 2,0nm^2$ (c) $V_S = 1,7V$; $I = 69pA$; $3,8 \times 2,0nm^2$.

surface de $-2,5V$, la liaison pendante bascule d'un côté à l'autre du dimère. Sur la figure 2.18.b, elle se trouve initialement sur la gauche du dimère et elle bascule trois fois pendant l'imagerie. Ce mouvement est caractéristique des liaisons pendantes, ce qui permet de les identifier avec certitude.

Pour des tensions de surface entre $1,5V$ et $2V$, la liaison pendante apparaît comme une petite protubérance blanche positionnée sur un côté du dimère (sur la droite du dimère sur l'image de la figure 2.18.c) entourée par un halo noir. Cette image caractéristique est due à la présence d'une charge négative portée par la liaison pendante [20]. En effet, la liaison pendante de silicium, créée après la désorption d'un atome d'hydrogène, correspond à une orbitale atomique $3p_z$ contenant un seul électron (espèce neutre). Or, l'utilisation d'un substrat avec un dopage de type n implique la présence d'un excédent d'électrons dans le volume. Ainsi, la liaison pendante de silicium peut en capturer un second afin de se stabiliser, ce qui implique qu'elle se charge négativement. Afin de rétablir une électro-neutralité, le défaut ponctuel négativement chargé est entouré d'un écran de charges positives. Quand la tension de surface est modifiée, l'imagerie de la liaison pendante change. La protubérance claire entourée par un halo noir à $2V$ évolue vers une tâche très sombre à $2,5V$. Cette dernière, dont la taille se réduit, est entourée d'un halo blanc à $3V$. Puis à $3,5V$, c'est une tâche blanche très diffuse qui est imagée. Les profils présentés sur la figure 2.19 mettent bien en évidence cette évolution.

Dans l'article de Liu *et al.* [20], une évolution similaire de l'imagerie est observée à température ambiante. Comme il existe un défaut ponctuel chargé, des oscillations de Friedel (diffraction des électrons sur le défaut chargé) peuvent être imagées dans certaines conditions particulières : pour que les oscillations aient lieu, il faut que la longueur d'écran soit inférieure à la longueur d'onde de Fermi des électrons. Dans leur article, Liu *et al.* ont observé ce phénomène pour une tension de surface de $3V$. Leur image topographique de

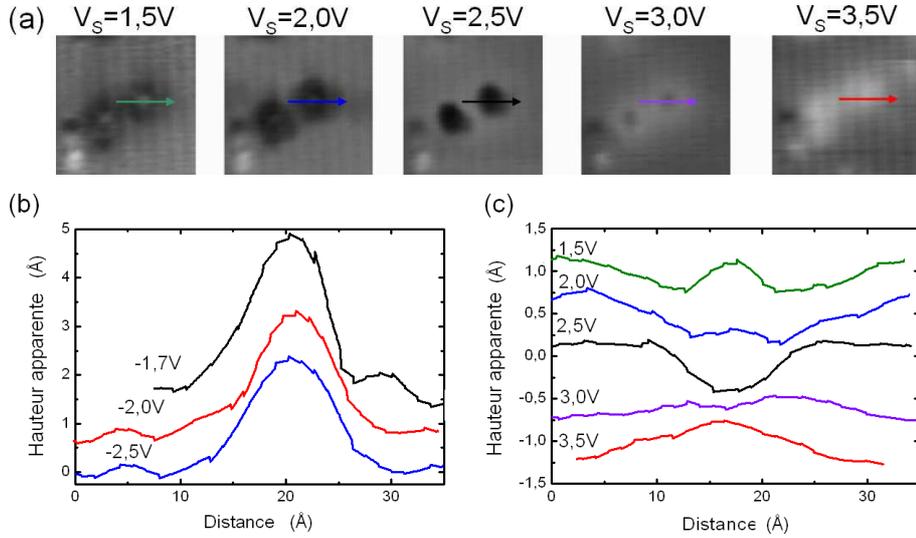


FIG. 2.19: Topographies STM et profils. (a) Imagerie en positif de la liaison pendante à des tensions de surface de $V_S = 1,5V$; $2,0V$; $2,5V$; $3,0V$; $3,5V$ et à un courant tunnel de $69pA$ ($6,5 \times 6,5 nm^2$); (b) profils de la liaison pendante pour des tensions de surface négatives; et (c) profils de la liaison pendante pour des tensions de surface positives (les flèches sur les images (a) indiquent la localisation des profils).

la liaison pendante montre une protubérance blanche entourée de deux anneaux concentriques, l'un sombre avec un diamètre de 8\AA et l'autre blanc avec un diamètre de 34\AA . L'estimation de la longueur d'écran, faite par Liu *et al.*, dépend, entre autres, de la densité de dopants à la surface. Quoique la densité de dopants du substrat ne soit pas précisée, leur calcul est effectué à $1,1V$ pour une densité de trous à la surface de $2,5 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ (cette valeur tient compte de la courbure de bande induite par la pointe).

Dans notre cas, bien que nos images soient similaires à celles présentées dans l'article de Liu *et al.* [20], un décalage en énergie est observé. En effet, les images que nous avons obtenues entre $1,5V$ et $2V$ sont à rapprocher de celles obtenues à $1,1V$ par Liu *et al.*. De plus, nous n'avons pas observé d'image où la liaison pendante apparaît sous la forme d'une protubérance blanche entourée de deux cercles concentriques - un noir et un blanc - qui est caractéristique des oscillations de Friedel. Ceci peut être dû au fait que nous avons utilisé des échantillons avec une forte densité de porteurs ($\rho \sim 10^{19} cm^{-3}$). Comme la longueur d'écran dépend de la densité de porteurs, il est possible que le décalage en énergie que nous observons soit dû à la différence de densités de porteurs entre nos échantillons et ceux utilisés dans le travail de Liu *et al.*.

De manière surprenante, alors que la présence d'une liaison pendante modifie l'allure des topographies STM, les courbes de spectroscopie tunnel, présentées sur la figure 2.20, ne montrent pas une signature nette de la liaison pendante. Il est possible que l'épaule observé à $-1V$ sur le pic correspondant aux liaisons σ soit dû au pied de la bande de la liaison pendante.

Des calculs effectués sur les densités d'état projetées (PDOS) par le groupe de Philippe Sonnet montrent que l'état correspondant à la liaison pendante se situe $0,3eV$ sous le niveau de Fermi (chapitre 3, paragraphe 3.3.b). Il ne serait pas assez couplé avec le volume ou les états de la surface pour être clairement visible dans une courbe de spectroscopie tunnel.

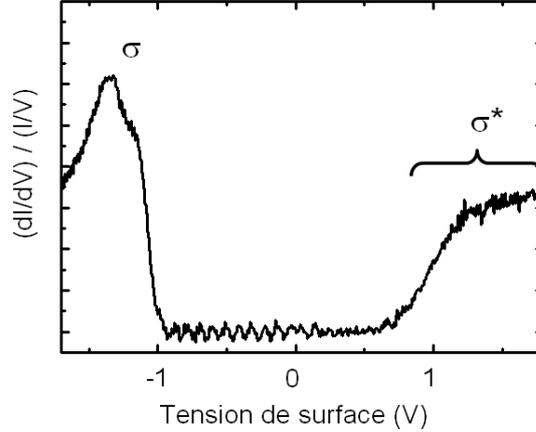


FIG. 2.20: Spectroscopie tunnel à 5K de la liaison pendante sur la surface de $Si(100):H$ de type n .

Nos résultats sont assez surprenants au vu des travaux répertoriés dans la littérature. En effet, à température ambiante, Boland trouve deux états situés à $-0,5$ et $0,5$ eV qu'il attribue aux états de la liaison pendante [21]. De même, Hitosugi *et al.* ont effectué de la spectroscopie tunnel à température ambiante sur des lignes déshydrogénées qui contiennent différentes espèces (liaisons pendantes, dimères déshydrogénés...) [22]. Dans leurs courbes, ils ont attribué les pics situés à $-0,4$ et $0,2$ eV aux états de la liaison pendante seule. Il est possible qu'à température ambiante, la liaison pendante puisse se coupler à des canaux de conduction, alors qu'à 5K, elle resterait isolée et elle serait alors peu visible dans les courbes de spectroscopie tunnel.

2.2.e Couplage entre les liaisons pendantes

Ce paragraphe est consacré au couplage qui existe entre deux liaisons pendantes alors qu'elles ne sont pas adjacentes. Dans la littérature, des travaux envisagent de désorber des atomes d'hydrogène pour former des lignes conductrices [22, 23] puis des circuits [24]. Dans ces cas, les liaisons pendantes sont adjacentes. Ici, nous avons cherché à obtenir un couplage entre des liaisons pendantes par la création de nouvelles orbitales électroniques. Le couplage qui existe dans l'état fondamental entre deux liaisons pendantes séparées devrait permettre la délocalisation d'électrons d'une liaison à l'autre.

Les figures 2.21 et 2.22 présentent différentes topographies STM de deux liaisons pendantes séparées par des dimères monohydrures. Sur la figure 2.21, les deux liaisons pendantes considérées sont positionnées sur la même rangée de dimères et sont séparées soit par deux dimères monohydrures (figure 2.21.a) soit par un dimère monohydrure (figure 2.21.b). Les topographies des états occupés montrent deux lobes brillants correspondant à deux liaisons pendantes isolées. D'ailleurs, à $-2,5V$, il est bien vérifié que l'atome d'hydrogène restant sur le dimère bascule d'un côté à l'autre du dimère. En revanche, les topographies des états inoccupés présentent un lobe supplémentaire entre les deux protubérances blanches correspondant aux liaisons pendantes. Ce lobe supplémentaire apparaît dès que les liaisons pendantes sont séparées par deux dimères monohydrures (soit une distance de $11,7\text{\AA}$) (figure 2.21.a). Les profils topographiques enregistrés parallèlement aux rangées de dimères mettent en évidence l'importance qu'à ce lobe supplémentaire. Dans le cas

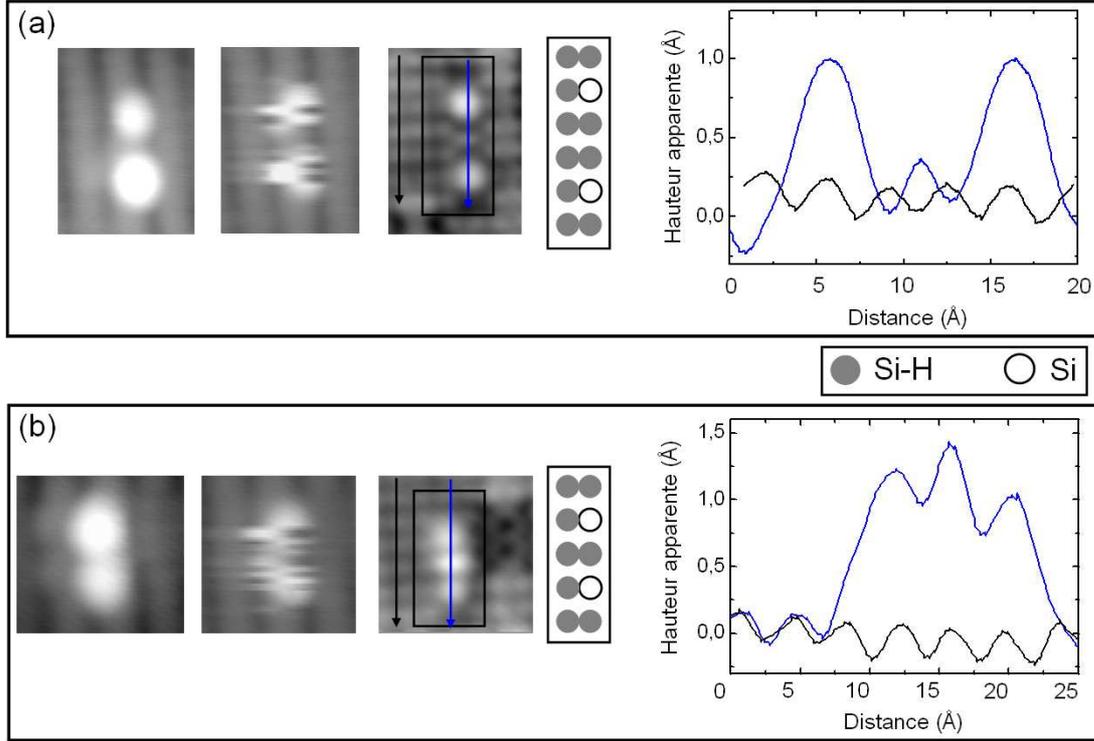


FIG. 2.21: Images et profils topographiques de deux liaisons pendantes séparées sur la surface $Si(100):H$ de type n. (a) Les liaisons pendantes sont séparées par deux dimères monohydrures (de gauche à droite : $V_S = -2V$; $-2,5V$ et $1,7V$ avec $I = 69pA$; $2,4 \times 2,4 nm^2$) ; (b) les liaisons pendantes sont séparées par un dimère monohydure (de gauche à droite : $V_S = -2V$; $-2,5V$ et $1,7V$ avec $I = 69pA$; $2,4 \times 3,3 nm^2$). Sur les schémas, les positions des liaisons pendantes de silicium sont représentées en blanc, celles des atomes d'hydrogène en gris.

où deux dimères monohydrures séparent les liaisons pendantes, le lobe supplémentaire a une hauteur apparente inférieure à celle des liaisons pendantes ; de plus, il est positionné entre les dimères monohydrures. En revanche, quand c'est un unique dimère monohydure qui sépare les liaisons pendantes (soit une distance de $7,8 \text{ \AA}$) (figure 2.21.b), le lobe supplémentaire est celui qui a la hauteur apparente la plus importante. Il est à noter que les hauteurs apparentes des liaisons pendantes restent les mêmes.

Ce couplage peut aussi être obtenu entre des liaisons pendantes positionnées sur des rangées de dimères adjacentes. La figure 2.22 montre comment évolue ce couplage selon la distance qui sépare les liaisons pendantes. Sur la première ligne de la figure 2.22, la topographie STM des liaisons pendantes, qui sont séparées par une distance de $12,3 \text{ \AA}$, est semblable à l'imagerie de deux liaisons pendantes isolées. En particulier, à $V_S = 1,7V$, chacune d'elles apparaît comme une protubérance claire avec un halo noir. En revanche, quand elles sont rapprochées l'une de l'autre, un lobe supplémentaire apparaît pour des tensions de surface positives. Pour une distance de $8,7 \text{ \AA}$ (deuxième ligne de la figure 2.22), ce lobe est très fin et moins intense que les protubérances correspondant aux liaisons pendantes, comme le montre le profil topographique présenté sur la figure 2.22. Une fois que la distance est réduite à $5,5 \text{ \AA}$, le lobe devient plus important aussi bien en taille qu'en

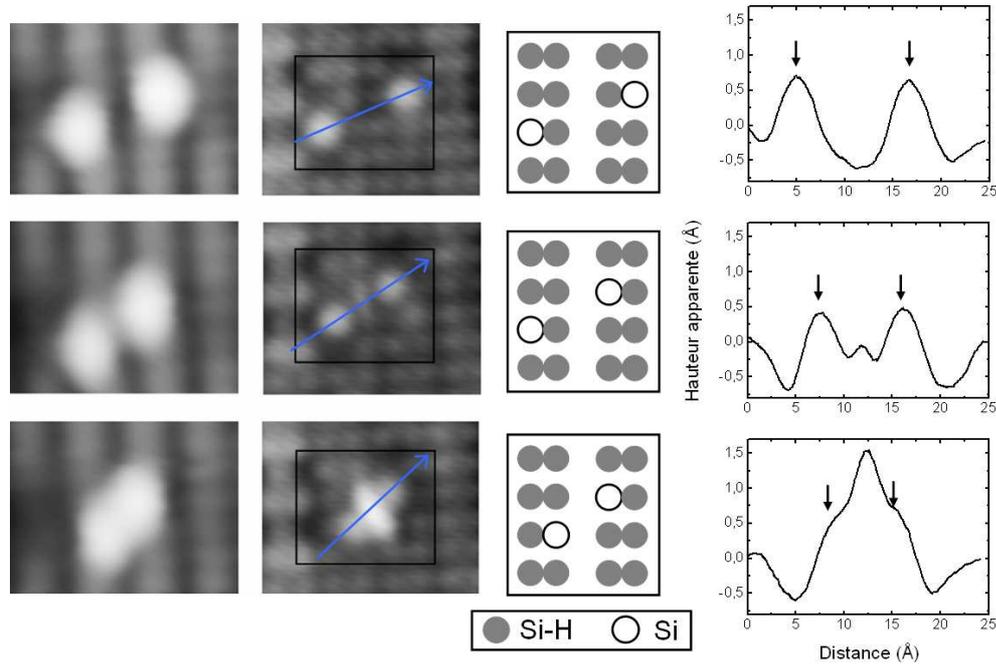


FIG. 2.22: Topographies STM de deux liaisons pendantes en fonction de la distance les séparant sur la surface de Si:H de type n. 1ère colonne : topographies STM à $V_S = -1,7V$ et $I = 69pA$ ($3,1 \times 2,5 \text{ nm}^2$); 2ème colonne : topographies STM à $V_S = 1,7V$ et $I = 69pA$ ($3,1 \times 2,5 \text{ nm}^2$); 3ème colonne : schémas indiquant les positions des liaisons pendantes (disques blancs) et des atomes d'hydrogène (disques gris); et 4ème colonne : profils selon l'axe défini par les deux liaisons pendantes (flèches sur les images de la 2ème colonne), sur les profils les petites flèches indiquent les positions des liaisons pendantes.

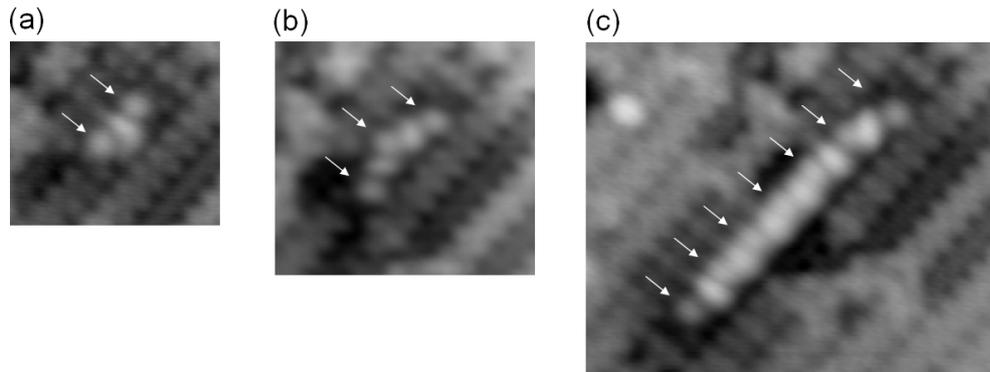


FIG. 2.23: Topographies STM des états inoccupés ($V_S = 1,7V$; $I = 75pA$) d'une ligne composée de (a) ($3,6 \times 3,1 \text{ nm}^2$) deux, (b) ($4,4 \times 4,0 \text{ nm}^2$) trois et (c) ($6,8 \times 5,6 \text{ nm}^2$) sept liaisons pendantes (flèches blanches) séparées par des dimères monohydrures sur la surface de Si(100):H de type n.

intensité. Une fois encore dans les trois cas, les hauteurs apparentes des liaisons pendantes sont équivalentes.

Ce couplage est une nouvelle fois illustré par la figure 2.23 qui montre la création

d'une ligne par désorptions successives. Dans un premier temps, elle est composée de deux (figure 2.23.a), puis trois (figure 2.23.b) et enfin sept liaisons pendantes (figure 2.23.c). Sur la figure 2.23, les liaisons pendantes, dont les positions sont repérées par les flèches blanches, sont séparées les unes des autres par un dimère monohydrure.

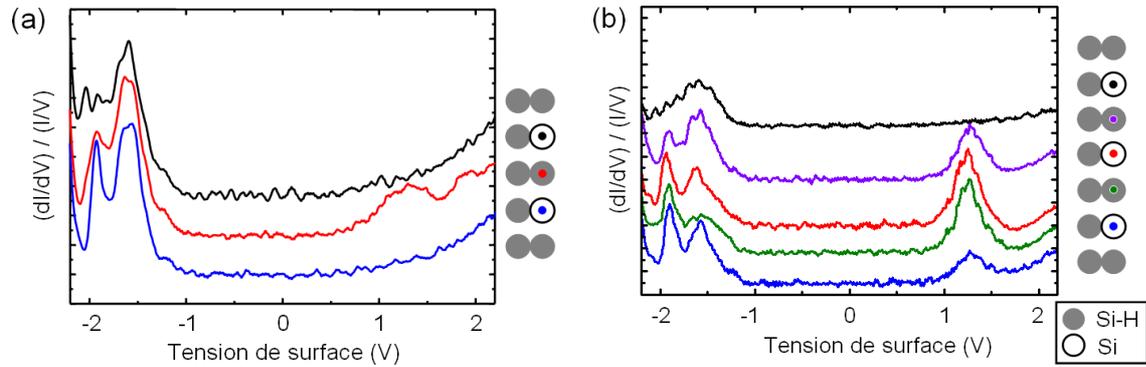


FIG. 2.24: Spectroscopie tunnel à 5K (a) sur une ligne de deux liaisons pendantes séparées par un dimère monohydrure (cas de la figure 2.23.a) et (b) sur une ligne de trois liaisons pendantes séparées par des dimères monohydrures (cas de la figure 2.23.b) sur la surface de $Si(100):H$ de type n. Sur les schémas, les liaisons pendantes sont représentées par des disques blancs, les atomes d'hydrogène par des disques gris. Les points de couleur indiquent les endroits où les courbes de spectroscopie tunnel ont été enregistrées.

Le couplage entre les liaisons pendantes se traduit aussi par l'apparition d'un pic vers 1,3-1,4 V dans les courbes de spectroscopie tunnel. Pour deux liaisons pendantes séparées par un dimère monohydrure, ce pic supplémentaire est enregistré quand la pointe est localisée sur le dimère monohydrure séparateur (courbe rouge de la figure 2.24.a). Pour une ligne de trois liaisons pendantes séparées chacune par un dimère monohydrure, le pic supplémentaire est une fois de plus visible lorsque la pointe est localisée sur les dimères séparateurs (courbes violette et verte de la figure 2.24.b), mais il est aussi visible lorsque la pointe se trouve sur la liaison pendante centrale (courbe rouge de la figure 2.24.b).

Ce couplage, qui n'est visible que sur les topographies des états inoccupés, ne semble pas dû exclusivement au recouvrement des orbitales atomiques correspondant aux liaisons pendantes. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.2.c, les topographies STM obtenues pour un dimère déshydrogéné ne sont pas semblables à celles obtenues pour deux liaisons pendantes séparées. De plus, le pic caractéristique de l'orbitale π^* à 0,8eV (figure 2.16.a), qui apparaît dans les courbes de spectroscopie du dimère déshydrogéné, n'a pas la même énergie que celui obtenu sur les lignes décrites dans ce paragraphe (1,3-1,4eV). Le lobe supplémentaire tient plus sûrement son origine du recouvrement orbitalaire qui existe entre l'orbitale σ^* de la liaison Si-H et les orbitales atomiques portées par les liaisons pendantes. Pour que ce recouvrement ait lieu, il faut que les trois orbitales mises en jeu aient des énergies comparables.

Le couplage qui existe entre les liaisons pendantes à distance permet d'avoir dans l'état fondamental une délocalisation des électrons de l'état anti-liant à 1,3-1,4eV. Ainsi, si une charge de cette énergie est injectée localement sur l'une des liaisons pendantes, elle devrait pouvoir se délocaliser instantanément sur l'ensemble du système (liaisons pendantes et dimères monohydrures les séparant).

2.2.f Lignes de liaisons pendantes adjacentes

Nous allons maintenant nous intéresser au cas où les liaisons pendantes sont adjacentes et définissent alors une ligne de taille atomique. Ce type de ligne peut être construit par la désorption locale et successive des atomes d'hydrogène.

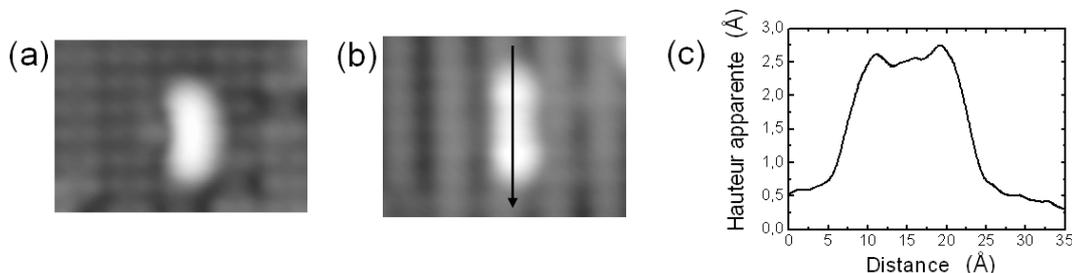


FIG. 2.25: Topographies STM d'une ligne de trois liaisons pendantes adjacentes. (a) $V_S=1,7V$; $I=69pA$; $3,9 \times 2,7 \text{ nm}^2$ (b) $V_S=-1,7V$; $I=69pA$; $3,9 \times 2,7 \text{ nm}^2$ (c) profil le long de la ligne pour l'imagerie des états occupés.

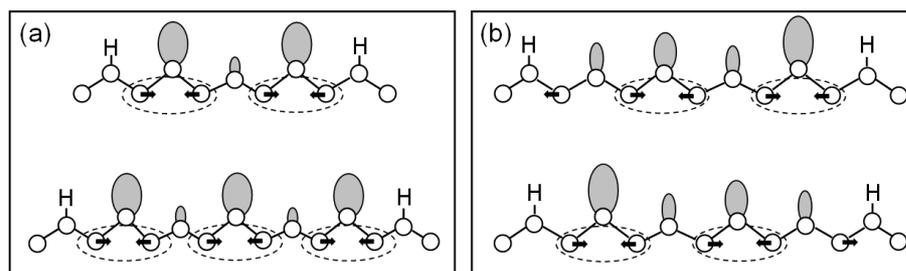


FIG. 2.26: Schémas des deux premières couches illustrant les distorsions Jahn-Teller (a) pour une ligne de 3 et de 5 liaisons pendantes, et (b) pour une ligne de 4 liaisons pendantes (2 configurations possibles). Les disques blancs correspondent aux atomes de Si, les parties grises indiquent schématiquement la quantité de charge portée par les différentes liaisons pendantes (Figures issues de la référence [25]).

Dans le cas d'une ligne de trois liaisons pendantes, sur les images topographiques des états occupés et inoccupés, il devient difficile de distinguer les différentes liaisons pendantes. En effet, l'imagerie d'une ligne de liaisons pendantes adjacentes est caractérisée, pour des tensions de surface positives, par une protubérance unique et brillante (figure 2.25). Pour des tensions de surface négatives, les différentes liaisons pendantes forment un motif continu brillant. En revanche, les intensités des différentes liaisons pendantes qui composent la ligne ne sont pas les mêmes. Cela est dû aux instabilités de Peierls présentes sur une ligne à une dimension. En effet, une ligne infinie de liaisons pendantes qui est une structure périodique unidimensionnelle est instable. Les instabilités de Peierls qui ont alors lieu permet une stabilisation de la ligne par une redistribution des charges le long de la ligne [26]. Cette redistribution s'accompagne d'un réarrangement des atomes de silicium de la deuxième couche par l'intermédiaire d'une distorsion Jahn-Teller³ [25]. En effet, comme le montrent les schémas de la figure 2.26, les atomes de silicium de la deuxième couche

³La distorsion Jahn-Teller est calculée sur une pseudo-molécule artificielle. Dans le cas d'une ligne de

se regroupent par paires. Expérimentalement, l'imagerie des états occupés des lignes de liaisons pendantes dépend du nombre de liaisons pendantes qui composent la ligne. Pour un nombre impair de liaisons pendantes, celles qui sont situées aux extrémités de la ligne apparaissent plus brillantes à cause des relaxations de contraintes et/ou de la répulsion coulombienne entre les liaisons pendantes. Les liaisons pendantes qui composent l'intérieur de la ligne, apparaissent avec des intensités différentes : elles auront alternativement une intensité plus ou moins importante (figure 2.26.a). Nos images montrent bien que pour les états occupés d'une ligne de trois liaisons pendantes, les bords sont très brillants, alors que la liaison pendante centrale a une intensité plus faible. Le profil le long de la ligne (figure 2.25) donne une différence de hauteur apparente de l'ordre de 1Å , ce qui est cohérent avec les valeurs mesurées par Hitosugi *et al.* [25]. Pour un nombre pair de liaisons pendantes, les atomes de silicium de la deuxième couche ont deux manières équivalentes de se regrouper par paires (schémas de droite sur la figure 2.26). L'image enregistrée pour ce type de ligne est donc une moyenne entre les deux positions possibles. Les liaisons pendantes aux extrémités seront plus brillantes par rapport à celles du centre; en revanche, celles du centre auront des intensités similaires.

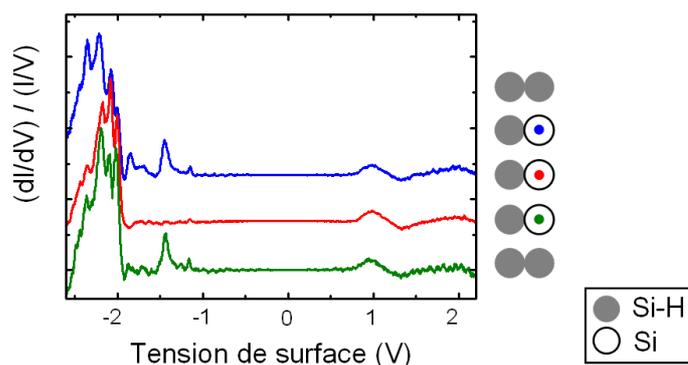


FIG. 2.27: Spectroscopie tunnel à 5K le long d'une ligne composée de trois liaisons pendantes adjacentes sur le $\text{Si}(100):\text{H}$ de type n . Le schéma indique les positions où ont été enregistrées les courbes de spectroscopie tunnel.

La figure 2.27 présente les courbes de spectroscopie tunnel enregistrées le long d'une ligne de trois liaisons pendantes. La première constatation est que les états σ^* qui ont des énergies supérieures à $1,2\text{eV}$ ont une intensité très faible par rapport à celle des états σ situés entre -2 et $-2,6\text{V}$. Par ailleurs, un pic à $0,9\text{V}$ apparaît. Ce dernier a une énergie comparable à celle des orbitales π^* présentes sur la surface $\text{Si}(100)$ et sur le dimère déshydrogéné. Ainsi, il semblerait qu'il soit possible de recréer des orbitales de type π^* parallèlement aux rangées de dimères.

Ce type de ligne de taille atomique sera utile dans la suite de cette thèse afin de tester la possibilité de transférer des charges à l'échelle atomique (chapitre 3). Comme les orbitales σ semblent ressortir plus particulièrement sur ce type de ligne, nous avons cherché par la suite à arracher des électrons de la surface à des énergies de $-2,5\text{V}$ et à voir si le transfert pouvait avoir lieu par les états de surface situés entre -2V et $-2,6\text{V}$.

trois liaisons pendantes adjacentes, cette pseudo-molécule est composée des trois atomes de Si en surface portant les liaisons pendantes et des quatre atomes de Si de la deuxième couche qui leur sont reliés.

2.2.g Conclusions

Cette partie nous a permis d'avoir une vue globale des caractéristiques principales à 5K (topographies et courbes de spectroscopie tunnel) de la surface de Si(100) et Si(100):H, ainsi que celles d'espèces déshydrogénées obtenues par la désorption locale d'atomes d'hydrogène. Ces caractérisations nous seront particulièrement utiles par la suite pour savoir quels types d'espèces sont imagés ou quelles énergies sont mises en jeu lors d'excitation électronique par la pointe STM.

Bibliographie

- [1] BOLAND J. J. *Scanning-Tunneling-Microscopy of the interaction of hydrogen with silicon surfaces*. Advances in Physics **42**, 129–171 (1993).
- [2] BOLAND J. J. *Structure of the H-saturated $Si(100)$ surface*. Physical Review Letters **65**, 3325–3328 (1990).
- [3] QIN X. R. *et* NORTON P. R. *Scanning tunneling microscopy of the phase transition between $H/Si(100)-(2 \times 1)$ and $H/Si(100)-(3 \times 1)$* . Physical Review B **53**, 11100–11107 (1996).
- [4] BUEHLER E. J. *et* BOLAND J. J. *Identification and characterization of a novel silicon hydride species on the $Si(100)$ surface*. Surface Science **425**, L363 – L368 (1999).
- [5] SUWA Y. *et al.* *Dopant-Pair Structures Segregated on a Hydrogen-Terminated $Si(100)$ Surface*. Physical Review Letters **90**, 156101 (2003).
- [6] MAYNE A. J., RIEDEL D., COMTET G. *et* DUJARDIN G. *Atomic-scale studies of hydrogenated semiconductor surfaces*. Progress in Surface Science **81**, 1–51 (2006).
- [7] LIU L. Q., YU J. X. *et* LYDING J. W. *Subsurface dopant-induced features on the $Si(100) 2 \times 1 : H$ surface : Fundamental study and applications*. IEEE Transactions on Nanotechnology **1** (4), 176–183 (2002).
- [8] RAMAMOORTHY M., BRIGGS E. L. *et* BERNHOLC J. *Chemical Trends in Impurity Incorporation into $Si(100)$* . Physical Review Letters **81**, 1642–1645 (1998).
- [9] TERSOFF J. *et* HAMANN D. R. *Theory of the scanning tunneling microscope*. Physical Review B **31**, 805–813 (1985).
- [10] BELLEC A., RIEDEL D., DUJARDIN G., ROMPOTIS N. *et* KANTOROVICH L. N. *Dihydride dimer structures on the $Si(100):H$ surface studied by low-temperature scanning tunneling microscopy*. accepté à Physical Review B (2008).
- [11] MAYNE A. J., GORINGE C. M., SMITH C. W. *et* BRIGGS G. A. D. *Statistical analysis of adsorbates*. Surface Science **348**, 209–225 (1996).
- [12] NORTHRUP J. E. *Structure of $Si(100)H$: Dependence on the H chemical potential*. Physical Review B **44**, 1419–1422 (1991).
- [13] UCHIYAMA T. *et* TSUKADA M. *Scanning-tunneling-microscopy images of oxygen adsorption on the $Si(001)$ surface*. Physical Review B **55**, 9356–9359 (1997).
- [14] PERDIGÃO L. *et al.* *Semiconducting Surface Reconstructions of p-Type $Si(100)$ Substrates at 5 K*. Physical Review Letters **92**, 216101 (2004).
- [15] DUBOIS M. *et al.* *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of reconstructed $Si(100)$ surfaces*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **71**, 165322 (2005).
- [16] OKADA H., FUJIMOTO Y., ENDO K., HIROSE K. *et* MORI Y. *Detailed analysis of scanning tunneling microscopy images of the $Si(001)$ reconstructed surface with buckled dimers*. Physical Review B **63**, 195324 (2001).
- [17] RIEDEL D., LASTAPIS M., MARTIN M. G. *et* DUJARDIN G. *Influence of tip-surface interactions and surface defects on $Si(100)$ surface structures by low-temperature (5 K) scanning tunneling microscopy*. Physical Review B **69**, 121301(R) (2004).
- [18] QUADE U. J., STOKBRO K., THIRSTRUP C. *et* GREY F. *Mechanism of single atom switch on silicon*. Surface Science **415** (3), L1037–L1045 (1998).

-
- [19] STOKBRO K., QUADE U. J., LIN R., THIRSTRUP C. *et* GREY F. *Electronic mechanism of STM-induced diffusion of hydrogen on Si(100)*. Faraday Discussions **117**, 231–240 (2000).
- [20] LIU L., YU J. *et* LYDING J. W. *Scanning tunneling microscopy observation of single dangling bonds on the Si(100) 2×1 :H surface*. Materials Research Society Symposium Proceedings **705**, Y6.6.1–Y6.6.6 (2002).
- [21] BOLAND J. J. *Scanning tunneling microscopy study of the adsorption and recombinative desorption of hydrogen from the Si(100)- 2×1 surface*. Journal of Vacuum Science and Technology A **4**, 2458–2464 (1992).
- [22] HITOSUGI T. *et al.* *Scanning tunneling microscopy/spectroscopy of dangling-bond wires fabricated on the Si(100)- 2×1 -H surface*. Applied Surface Science **130-132**, 340–345 (1998).
- [23] DOUMERGUE P., PIZZAGALLI L., JOACHIM C., ALTIBELLI A. *et* BARATOFF A. *Conductance of a finite missing hydrogen atomic line on Si(001)-(2×1)-H*. Physical Review B **59**, 15910–15916 (1999).
- [24] SOUKIASSIAN L., MAYNE A. J., CARBONE M. *et* DUJARDIN G. *Atomic wire fabrication by STM induced hydrogen desorption*. Surface Science **528**, 121–126 (2003). Proceedings of the Ninth International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions.
- [25] HITOSUGI T. *et al.* *Jahn-Teller distortion in dangling-bond linear chains fabricated on a hydrogen-terminated Si(100)- 2×1 surface*. Physical Review Letters **82 (20)**, 4034–4037 (1999).
- [26] WATANABE S., ONO Y. A., HASHIZUME T. *et* WADA Y. *Theoretical study of atomic and electronic structures of atomic wires on an H-terminated Si(100) 2×1 surface*. Physical Review B **54 (24)**, 17308–17311 (1996).

Chapitre 3

Mesure du transfert de charges sur la surface Si(100):H-2×1 à 5K par activation d'un bistable atomique à distance

3.1 Introduction

Dans le cadre de l'électronique mono-moléculaire, l'un des verrous technologiques à lever est la connection entre une molécule individuelle et l'appareillage macroscopique environnant. Cette connexion ne peut être envisagée que par un passage graduel de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique. À cette échelle, il faut à la fois comprendre les processus physiques qui régissent le transfert d'information sous la forme d'énergie, de charges et à la fois maîtriser avec précision la connexion entre la molécule et la ligne atomique permettant l'apport d'information. Les travaux présentés dans ce chapitre se concentrent sur la possibilité de contrôler le transfert de charges à l'échelle atomique en utilisant la surface de Si(100):H-2×1.

Cette surface est particulièrement adaptée à cette étude puisqu'elle est déjà structurée en rangées de dimères. Pour une reconstruction 2×1, ce sont des rangées de dimères monohydrures, composés de deux atomes de silicium portant chacun un atome d'hydrogène, qui sont obtenues. Par ailleurs, il est possible de désorber de manière sélective des atomes d'hydrogène permettant la réalisation de lignes ou de circuits composés de liaisons pendantes.

Des travaux théoriques [1] se sont intéressés à la transmission, entre deux électrodes en or, de lignes atomiques fabriquées sur la surface de Si:H. Ces calculs ont montré que pour des électrons ayant une énergie proche de celle du niveau de Fermi :

- sur la surface hydrogénée, une conduction par effet tunnel peut être obtenue ;
- sur une ligne idéale de liaisons pendantes adjacentes, c'est-à-dire sans déformation de la géométrie de la surface, le transport des électrons est de type balistique ;
- sur une ligne de liaisons pendantes adjacentes, en prenant en compte la distorsion de Peierls (ouverture d'une bande interdite de l'ordre de 0,2eV), c'est à nouveau une conduction par effet tunnel qui est obtenue.

Néanmoins, il est actuellement impossible de réaliser expérimentalement ce type de dispo-

sitif. Une alternative s'offre à nous pour étudier le transfert de charges sur la surface de Si:H en utilisant la pointe STM comme une source ponctuelle de charges. Nous avons donc mis au point une méthode de mesure où la pointe STM permet l'injection locale de charges à un endroit précis de la surface et où une sonde à deux niveaux, située à une distance variable du point d'injection, change d'état quand une charge est transférée jusqu'à elle.

La sonde que nous avons utilisée est un bistable atomique composé d'un dimère de silicium possédant un unique atome d'hydrogène. Ce dernier peut basculer de manière réversible d'un atome de silicium du dimère à l'autre. Ce bistable atomique modèle est ensuite relié à des lignes de taille atomique. Dans notre cas, nous avons défini des lignes de silicium hydrogénées et des lignes composées de liaisons pendantes adjacentes.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude détaillée du bistable atomique servant de sonde. Dans la seconde partie, ce sont les mesures du transfert de charges au travers de lignes qui sont présentées. Comme nous le verrons, nos mesures ont démontré que le transfert de charges est possible et qu'il peut être quantifié sur la surface de Si:H.

Ces travaux ont été effectués à 5K sur des échantillons de silicium fortement dopé à l'arsenic (type n).

3.2 Étude d'un bistable atomique : basculement d'un atome d'hydrogène sur un dimère

3.2.a Présentation du bistable atomique

La sonde que nous avons utilisée est constituée d'un dimère de silicium portant un seul atome d'hydrogène (figure 3.1). Elle est fabriquée à partir d'un dimère monohydrure sur lequel un atome d'hydrogène est désorbé. Pour cela, le STM est un outil privilégié car il permet de structurer les surfaces. En particulier sur la surface de silicium hydrogénée, il est possible de faire de la lithographie à l'échelle atomique [2, 3]. En effet, la pointe STM peut être positionnée avec précision au-dessus de l'atome d'hydrogène à désorber, puis une impulsion de tension de +2,5V est appliquée à la surface afin de provoquer cette désorption (la boucle de rétro-action est ouverte lors de cette impulsion). Le modèle proposé pour expliquer le mécanisme de désorption fait appel à un processus impliquant l'interaction de deux électrons inélastiques avec la liaison Si-H [3]. Plus précisément, c'est l'excitation électronique résonante de l'orbitale $6\sigma^*$ de cette liaison Si-H qui conduit à l'excitation "cohérente" de plusieurs quanta de vibration de la liaison Si-H entraînant sa rupture [3]. Il est donc possible de désorber un seul atome d'hydrogène sur un dimère monohydrure, ce qui nous permet d'avoir un dimère de silicium portant un seul atome d'hydrogène. Ce système possède deux configurations stables :

- l'atome d'hydrogène est sur la droite du dimère (figure 3.1.a) ;
- l'atome d'hydrogène est sur la gauche du dimère (figure 3.1.b).

Ce système constitue un *bistable* puisqu'il possède deux états stables. Le basculement du bistable d'un état à l'autre peut être obtenu de deux manières :

- soit en imageant le système à une tension de surface inférieure à -2,2V ; sur l'image obtenue, la protubérance blanche correspondant à la liaison pendante bouge d'un côté à l'autre du dimère (figure 3.2.a) ;
- soit par une impulsion de tension appliquée à la surface en positionnant la pointe au-dessus de la liaison pendante ou au-dessus de l'atome d'hydrogène.

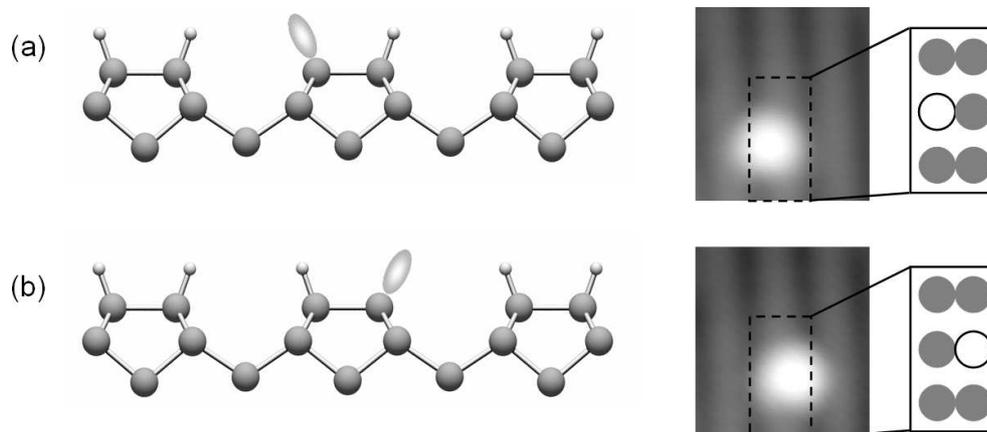


FIG. 3.1: Schémas et topographies STM du bistable atomique. (a) L'atome d'hydrogène est sur la droite du dimère : schéma en coupe, topographie STM des états occupés ($V_S = -1,7V$; $I = 69pA$; $2,3 \times 2,6nm^2$), schéma vue de dessus. (b) L'atome d'hydrogène est sur la gauche du dimère : schéma en coupe, topographie STM des états occupés ($V_S = -1,7V$; $I = 69pA$; $2,3 \times 2,6nm^2$), schéma vue de dessus.

Les images, obtenues pour des tensions de surface négatives, montrent que le basculement du bistable est *réversible*.

Afin de pouvoir utiliser ce bistable atomique comme une sonde, son basculement doit être caractérisé avec précision. Pour cela, nous nous sommes d'abord intéressés aux images topographiques enregistrées à différentes tensions de surface, puis nous avons ensuite cherché à induire le basculement de manière locale sur le bistable par l'intermédiaire d'impulsions de tension.

3.2.b Basculement de l'atome d'hydrogène en fonction de l'énergie

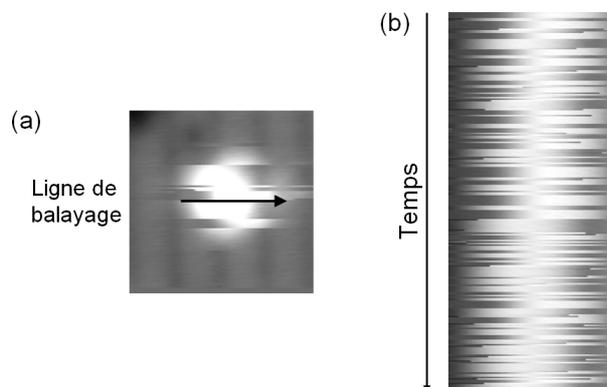


FIG. 3.2: Topographies STM des états occupés (a) d'une liaison pendante ($V_S = -3V$; $I = 69pA$; $3,1 \times 3,1nm^2$) et (b) d'une liaison pendante imagée continûment sur une seule ligne (selon l'axe de la liaison Si-Si matérialisé par la flèche sur l'image (a)) pendant 3 minutes ($V_S = -3V$; $I = 69pA$; $1,5nm$).

Dans un premier temps, nous avons cherché à connaître l'énergie la plus favorable pour

induire le basculement de l'atome d'hydrogène. Le simple fait d'imager une liaison pendante à une tension de surface négative inférieure à -2,2V permet d'induire le basculement de l'atome d'hydrogène (chapitre 2). Une manière rapide de déterminer la tension de surface optimale pour que le basculement soit le plus probable est de définir une ligne unique traversant la liaison pendante selon l'axe de la liaison Si-Si et de l'imager continûment pendant plusieurs minutes à plusieurs tensions de surface. La figure 3.2 présente un exemple de ce type d'imagerie. Sur cet exemple, l'atome d'hydrogène a basculé sept fois sur l'image complète du bistable (figure 3.2.a), et quatre-vingt-onze fois sur l'image selon une ligne unique (figure 3.2.b). Ainsi, pour des conditions expérimentales identiques (longueur de la ligne, vitesse de balayage, durée d'imagerie), il est possible de comparer le nombre de basculements ayant lieu pendant le temps de l'imagerie en fonction de la tension de surface appliquée.

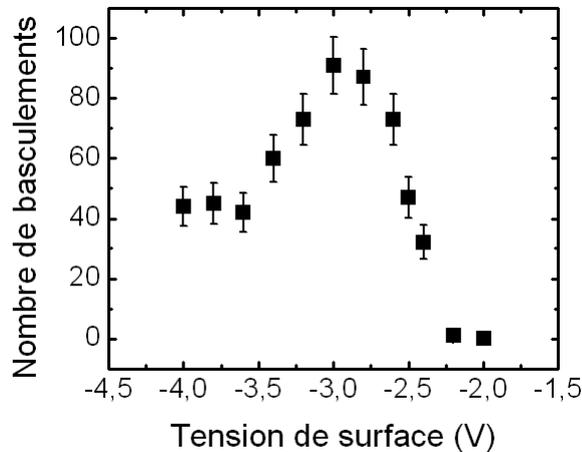


FIG. 3.3: *Nombre de basculements de l'atome d'hydrogène en fonction de la tension de la surface.*

La courbe 3.3, représentant le nombre de basculements mesuré par image en fonction de la tension de surface, montre clairement que la probabilité d'obtenir le mouvement du bistable est maximal pour une tension de surface comprise entre -2,9V et -3,0V. Pour des tensions de surface supérieures à -2,2V aucun basculement n'est enregistré; et, pour des tensions de surface inférieures à -3,5V, la probabilité du basculement reste constante. Dans le premier cas ($V_S > -2,2V$), l'énergie des électrons n'est pas suffisante pour induire le basculement du bistable. Dans le second cas ($V_S < -3,5V$), la probabilité d'induire un changement n'est pas nulle car une partie des électrons émis dans la jonction a une énergie proche de -2,9V. Cependant, pour les tensions inférieures à -3,5V, le processus de basculement est en compétition avec le processus de désorption de l'atome d'hydrogène du bistable. Ainsi, explorer cette gamme de tensions est délicat voire destructeur [4].

La tension de surface permettant d'avoir un nombre de basculements maximum varie selon les dimères sondes considérés, mais elle reste comprise entre -2,7V et -3V.

Des études à température ambiante sur le basculement de l'atome d'hydrogène ont déjà été reportées dans la littérature [4, 5]. De manière comparable à la méthode mise en œuvre ici, le rendement par électron est mesuré à partir du nombre de basculements de l'atome d'hydrogène observés sur des images complètes du bistable (comme l'image présentée sur la figure 3.2.a). Ces travaux montrent que la tension de surface optimale

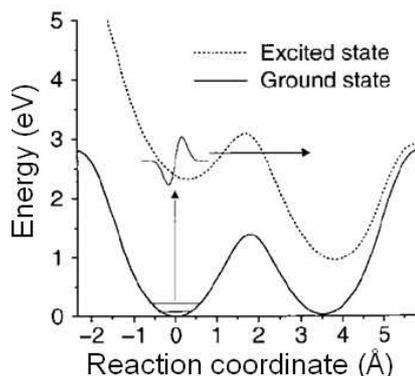


FIG. 3.4: Diagramme d'énergie en fonction des coordonnées de réaction. La courbe en traits pleins correspond au potentiel de l'état fondamental, la courbe en traits pointillés représente le potentiel de l'état excité. Dans ce modèle, la barrière de potentiel entre les deux configurations du bistable est abaissée dans l'état excité ce qui permet à l'atome d'hydrogène de la traverser par effet tunnel (Figure issue de la référence [4]).

pour induire le basculement est égale à $-2,7\text{V}$, ce qui est similaire à la valeur que nous avons trouvé à basse température. D'après leurs travaux [4, 5], le mécanisme mis en jeu est un processus électronique résonant impliquant l'excitation par un trou d'un état de surface centré sur le dimère de silicium. Le diagramme d'énergie du mécanisme d'excitation proposé dans ces travaux est reporté sur la figure 3.4 (figure issue de la référence [4]). Bien que la surface de potentiel de l'état excité présente toujours une barrière de potentiel pour l'atome d'hydrogène, elle est moins élevée que dans l'état fondamental et l'atome d'hydrogène peut la franchir par effet tunnel. Ce processus est d'autant plus efficace que l'atome d'hydrogène est initialement dans un état de vibration excité (ce qui n'est pas possible à 5K).

Ainsi, malgré les similitudes entre nos travaux et ceux de Stokbro *et al.* [4], le modèle expliquant le mécanisme du basculement à température ambiante est à considérer avec précaution car il prévoit qu'il existe une énergie d'activation de l'ordre de $0,1\text{eV}$ et donc que le basculement ne puisse pas avoir lieu à basse température. Or nos résultats prouvent le contraire.

3.2.c Excitation locale du basculement : principe de la mesure

Afin de l'étudier plus précisément, le basculement du bistable a été induit localement par des impulsions de tension appliquées à la surface. Pour cela, la pointe STM est positionnée de manière fixe soit au-dessus de l'atome d'hydrogène, soit au-dessus de la liaison pendante de silicium. Une fois qu'elle est à l'endroit souhaité, la boucle de rétro-action sur le courant tunnel est ouverte et une impulsion de tension est appliquée à la surface pendant une durée donnée, alors que le courant tunnel est enregistré en fonction du temps. Les chronogrammes de courant obtenus sont de la forme de celui présenté sur la figure 3.5. Sur cet exemple, la pointe a été initialement positionnée au-dessus de l'atome d'hydrogène. Quand celui-ci bascule de l'autre côté du dimère, c'est la liaison pendante qui se trouve sous la pointe. La valeur absolue du courant augmente donc brusquement car la densité électronique de la liaison pendante est beaucoup plus importante que celle de l'atome

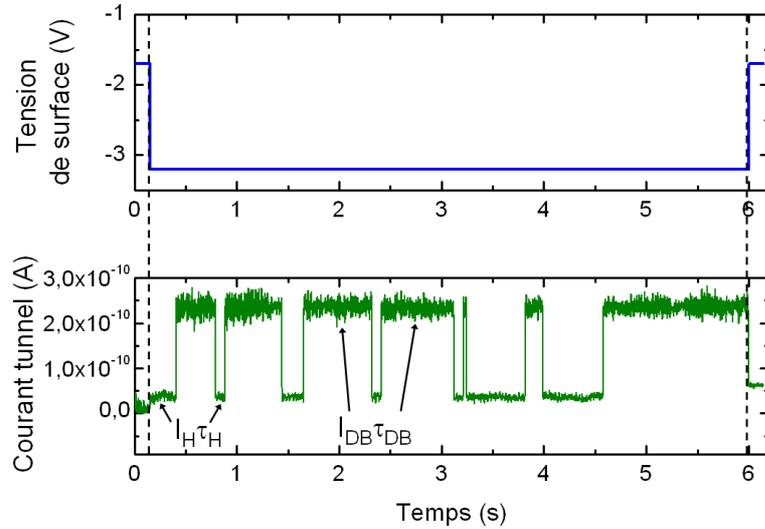


FIG. 3.5: Impulsion de tension de $-3,2V$ appliquée à la surface et chronogramme du courant tunnel enregistré. Initialement la pointe est située au-dessus de l'atome d'hydrogène. Les lignes pointillées marquent le début et la fin de l'impulsion de tension de $-3,2V$ appliquée à la surface. Les plateaux qui ont une valeur de courant de $0,4 \cdot 10^{-11} A$ sont dénommés $I_H \tau_H$ et sont pris en compte pour le calcul de Y_H ; ceux qui ont une valeur de courant de $2,4 \cdot 10^{-10} A$ sont dénommés $I_{DB} \tau_{DB}$ et sont pris en compte pour le calcul de Y_{DB} .

d'hydrogène. Ainsi, les changements brusques du courant détectés dans les chronogrammes sont la signature du changement d'état du bistable. Sur le chronogramme présenté sur la figure 3.5, l'atome d'hydrogène a basculé douze fois pendant l'impulsion de tension de 6s à $V_S = -3,2V$.

La mesure de la durée (τ) et de la valeur du courant (I) de chaque plateau permet de calculer un rendement par électron pour le processus de basculement. Le nombre moyen d'électrons nécessaires pour induire le basculement est donné par $\frac{\langle I \times \tau \rangle}{e}$ où e est la charge d'un électron. L'inverse de ce rapport donne le rendement par électron du basculement. Autrement dit, la probabilité pour que l'extraction d'un électron de la surface puisse induire le basculement. Pour avoir une mesure précise du rendement, la moyenne du nombre d'électrons nécessaires pour induire le basculement est effectuée sur un grand nombre d'impulsions de tension (et de plateaux présents dans les chronogrammes enregistrés). La méthode de l'historique [6] a été utilisée pour mesurer les rendements.

Dans le cas de la figure 3.5, le chronogramme de courant présente des rebonds, c'est-à-dire que plusieurs basculements ont eu lieu. Deux rendements distincts peuvent alors être mesurés :

- Y_H (associé à τ_H et I_H) : la pointe est initialement au-dessus de l'atome d'hydrogène, après le basculement c'est la liaison pendante qui se trouve sous la pointe. Sur le chronogramme de la figure 3.5, les plateaux dénommés $I_H \tau_H$ (avec $I_H = 0,4 \cdot 10^{-10} A$) sont pris en compte pour le calcul du rendement Y_H .
- Y_{DB} (associé à τ_{DB} et I_{DB}) : la pointe est initialement au-dessus de la liaison pendante, après le basculement c'est l'atome d'hydrogène qui est sous la pointe. Sur le chronogramme de la figure 3.5, les plateaux dénommés $I_{DB} \tau_{DB}$ (avec $I_{DB} = 2,4 \cdot 10^{-10} A$) sont pris en compte pour le calcul du rendement Y_{DB} .

De manière plus générale, Y_H est mesuré à partir des plateaux dont la valeur du courant est la plus faible, et Y_{DB} à partir des plateaux dont la valeur du courant est la plus élevée.

3.2.d Résultats : localisation de l'excitation

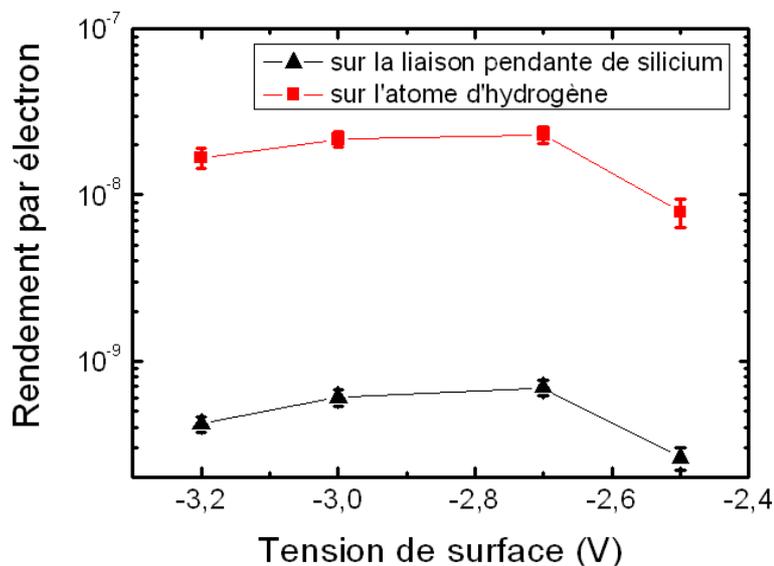


FIG. 3.6: Rendements par électron Y_H et Y_{DB} en fonction de la tension de surface.

Les résultats obtenus pour les rendements Y_H et Y_{DB} en fonction de la tension de surface¹ sont présentés sur la figure 3.6. Comme l'avaient montré les tests rapides du paragraphe 2.b, les deux courbes présentent un maximum entre -2,7V et -3V. Mais les mesures de rendements par l'intermédiaire d'impulsions de tension donnent une information supplémentaire sur la localisation de l'excitation. En effet, les valeurs du rendement Y_H sont un ordre de grandeur supérieures à celles du rendement Y_{DB} . Ceci illustre bien la précision spatiale qui peut être atteinte par cette méthode d'excitation. En effet, sur le bistable, les deux positions de la pointe, au-dessus de la liaison pendante et au-dessus de l'atome d'hydrogène, sont séparés d'environ 4Å. Il est à noter que cette distance est supérieure à la distance entre les deux atomes de silicium du dimère, qui est de 2,5Å [7]. Avant de commenter plus avant ce résultat, nous avons cherché à obtenir plus d'informations sur le processus mis en jeu pour le basculement du bistable (est-ce le même processus ou non que celui décrit dans la littérature [4, 5] ?).

3.2.e Basculement par un champ électrostatique ou par une excitation électronique ?

Les rendements par électron mesurés donnent des informations sur le type de mécanisme qui peut être à l'origine du basculement. En effet, la manipulation de molécules ou d'atomes par la pointe d'un STM peut être induite par :

- une force exercée par la pointe sur l'objet [8, 9] ;

¹La hauteur de la pointe est constante pendant les impulsions de tension, et elle est la même pour les mesures des rendements Y_H et Y_{DB} quelque soit la tension de surface appliquée pendant l'impulsion.

- le champ électrostatique existant dans la jonction tunnel [10] ;
- une excitation électronique par un ou plusieurs électrons [11] ;
- un processus inélastique impliquant l'excitation de niveaux vibrationnels.

A priori d'après les études reportées dans la littérature [4, 5], le processus mis en jeu pour le basculement de l'atome d'hydrogène serait une excitation électronique à un électron. Néanmoins, nous nous sommes attachés à vérifier que c'était le cas et que le champ électrostatique ne joue pas un rôle primordial.

Dans un premier temps, nous avons estimé de manière simple l'évolution du champ électrostatique en fonction de la tension de la surface pour savoir quel rôle il peut jouer dans le mécanisme de basculement. La valeur du champ électrostatique E est donné approximativement par $E = \frac{|V_S|}{d}$ où V_S est la tension appliquée à la surface, et d la distance pointe-surface. Les conditions expérimentales, dans lesquelles nous nous sommes placés, sont telles que la distance pointe-surface est déterminée par les paramètres de l'image précédant l'impulsion de tension. En effet, pendant l'impulsion de tension, la boucle de rétro-action sur le courant est ouverte et la pointe reste à la hauteur déterminée par les conditions d'imagerie. Ainsi, quelque soit la tension appliquée à la surface pendant les impulsions, la distance pointe-surface est la même sur toutes les mesures que nous avons effectuées. Dans la littérature, pour la surface de Si:H à température ambiante, avec comme consignes $V_S=2,5V$ et $I=6nA$, la distance pointe-surface a été évaluée à 5\AA [12]. Nous avons donc pris une valeur de $d=5\text{\AA}$ pour estimer le champ électrostatique dans la jonction tunnel. L'évolution de ce champ est présentée dans le tableau 3.1, où elle est comparée avec les rendements mesurés pour chaque tension de surface. La valeur du champ électrique augmente avec la valeur absolue de la tension de surface. En revanche, le rendement par électron Y_H a un comportement différent : il augmente entre $-2,5V$ et $-2,7V$ puis il diminue pour $-3V$ et $-3,2V$. Cette comparaison montre que le champ électrostatique ne semble pas être à l'origine du basculement de l'atome d'hydrogène. De plus, aucun basculement du bistable n'est observé lorsque le bistable n'est pas imagé (dans ce cas, la tension de surface est toujours appliquée mais aucun courant ne passe dans la jonction).

tension de surface	champ électrique estimé	rendement par électron mesuré (Y_H)
-2,5V	$0,50 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$	$0,79\cdot 10^{-8} \pm 0,06\cdot 10^{-8}$
-2,7V	$0,54 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$	$2,30\cdot 10^{-8} \pm 0,30\cdot 10^{-8}$
-3,0V	$0,60 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$	$2,16\cdot 10^{-8} \pm 0,32\cdot 10^{-8}$
-3,2V	$0,64 \text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$	$1,68\cdot 10^{-8} \pm 0,27\cdot 10^{-8}$

TAB. 3.1: Comparaison du champ électrique estimé avec le rendement par électron mesuré pour plusieurs tensions de surface.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution du rendement par électron en fonction du courant tunnel, comme présenté sur le graphique de la figure 3.7 pour les rendements Y_H . Il apparaît que le rendement par électron, compris entre $6\cdot 10^{-9}$ et $8\cdot 10^{-9}$, est constant en fonction du courant sur un ordre de grandeur puis qu'il semble diminuer pour une valeur de $\langle I \rangle = 1,5\cdot 10^{-10}A$. Pour un processus dû à un champ électrostatique, le rendement par électron augmente avec le courant (c'est-à-dire quand la distance pointe-surface diminue). Ce graphique montre donc que le champ électrostatique n'est pas à l'origine du basculement.

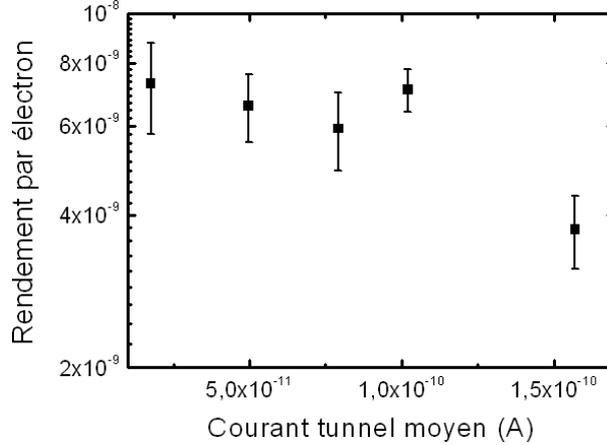


FIG. 3.7: Rendements (Y_H) par électron du basculement pour différents courants. La tension appliquée à la surface pendant l'impulsion de tension est de $-2,5V$.

Par ailleurs, il nous permet d'estimer le nombre d'électrons mis en jeu dans le processus électronique. Pour un processus impliquant α électrons, le rendement par électron évolue proportionnellement à $I^{\alpha-1}$. Ainsi, pour un processus à un électron, le produit $I\tau$ et le rendement par électron sont constants en fonction du courant. Il est donc possible de considérer que le processus mis en jeu pour le basculement du bistable est un *processus électronique impliquant un seul électron*. La chute du rendement, pour un courant moyen de $\langle I \rangle = 1,5 \cdot 10^{-10} A$, peut s'expliquer par le fait que, lorsque la pointe est rapprochée de la surface, elle risque d'interagir plus fortement avec le bistable et de nouveaux canaux de conduction s'ouvrent, ce qui entraîne une diminution des rendements par électron mesurés.

Nos résultats semblent donc cohérents avec le processus à un électron proposé dans la littérature [4, 5]. Ceci étant acquis, il est intéressant de revenir sur la différence qui existe entre les mesures de Y_H et Y_{DB} . Le fait que Y_{DB} est plus faible que Y_H implique qu'il est plus difficile d'extraire des électrons de l'orbitale Si-Si du bistable lorsque la liaison pendante est sous la pointe. Cela peut être expliqué par le fait que la présence d'une orbitale atomique p_z sur l'atome de silicium ouvre de nouveaux canaux de conduction. Le courant tunnel passe principalement par ces canaux et la probabilité d'exciter la liaison Si-Si est diminuée. Ainsi, le rendement par électron du basculement est fortement diminué quand la pointe est sur la liaison pendante par rapport à celui mesuré lorsque la pointe est sur l'atome d'hydrogène.

3.2.f Dispersion des résultats

Par ailleurs, il est intéressant de voir comment varie le rendement par électron selon les différents sites bistables étudiés. La figure 3.8 présente la dispersion des rendements Y_H par électron mesurés sur différents bistables pour différentes pointes microscopiques (changement de l'apex de la pointe) et macroscopiques (changement complet de la pointe et du porte-pointe) et différents échantillons.

Nos mesures présentent une dispersion sur un ordre de grandeur. Une fois encore, les rendements par électron semblent diminuer à partir d'une valeur de courant de $\langle I \rangle = 1 \cdot 10^{-10} A$. Idéalement, le mieux est d'avoir une série complète de mesures (c'est-à-dire un grand nombre d'impulsions à différentes tensions de surface) sur un même bistable avec une

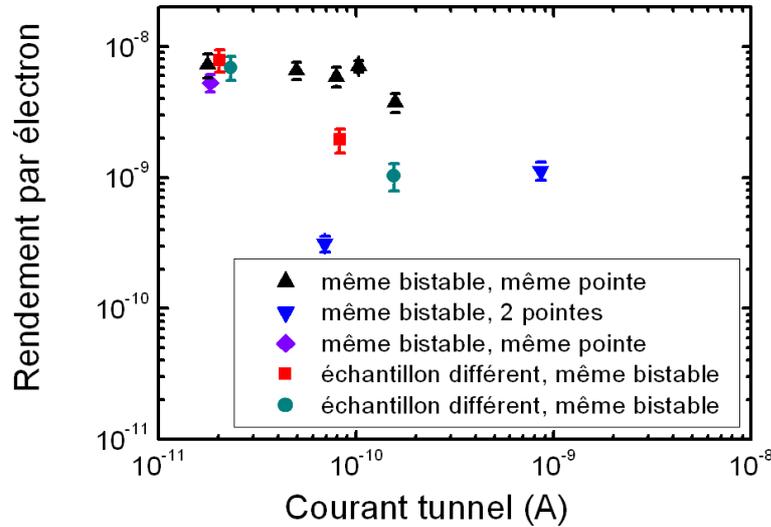


FIG. 3.8: Dispersion des mesures de rendement par électron Y_H en fonction du courant pour des impulsions de tension de $-2,5V$.

pointe microscopique unique. Cette mesure est rendue délicate car la modification de l'apex de la pointe peut intervenir lors du basculement du bistable et influencer le rendement par électron mesuré. Par ailleurs, il est arrivé que la liaison pendante soit réhydrogénée, ou au contraire que l'atome d'hydrogène restant sur le bistable soit arraché (création d'un dimère deshydrogéné). Dans ces deux cas, il a fallu reprendre les mesures sur un nouveau bistable.

3.2.g Asymétrie du bistable

Lors des manipulations effectuées sur le bistable, nous nous sommes attachés à avoir une pointe "correcte" pour qu'elle puisse être considérée comme une source unique et ponctuelle de charges. Pour cela, il faut pouvoir évaluer la forme de l'apex de la pointe. Ceci est rendu possible par l'intermédiaire de la résolution et de la symétrie des images topographiques enregistrées. Ainsi, avec une pointe idéale l'image du bistable lorsque l'atome d'hydrogène est à droite (figure 3.1.a) doit être la symétrique par rapport à l'axe des rangées de dimères de l'image du bistable lorsque l'atome d'hydrogène est sur la gauche (figure 3.1.b). De même, il est attendu que les rendements par électron mesurés lorsque la pointe est positionnée sur le côté droit du bistable soient les mêmes que lorsque la pointe est positionnée sur le côté gauche du bistable.

Néanmoins, il est apparu que, pour toutes les séries de mesures effectuées, les rendements par électron mesurés ne sont pas équivalents lorsque la pointe est sur le côté droit ou le côté gauche du bistable².

Afin de mieux comprendre ce comportement, une série de tests a été effectuée sur un même bistable. Le basculement a été induit en positionnant la pointe au-dessus de l'atome d'hydrogène, et le rendement par électron en fonction de la tension de surface ($-2,5V$; $-2,7V$; $-3V$ et $-3,2V$) a été mesuré selon la position de la pointe (sur la droite ou sur la

²Sur les images topographiques associées à ces séries de mesures, le bistable apparaît symétrique et les rangées de dimères sont bien résolues.

3.2. ÉTUDE D'UN BISTABLE ATOMIQUE : BASCULEMENT D'UN ATOME D'HYDROGÈNE SUR UN DIMÈRE

gauche du bistable). Plus d'une vingtaine d'impulsions de tension ont été enregistrées pour chaque tension de surface et pour la position - droite ou gauche - de la pointe (soit plus de 400 impulsions de tension au total). Par la présence de rebonds dans les chronogrammes, nous avons pu effectuer une moyenne sur un nombre de plateaux variant de 50 à 350 selon la tension de surface appliquée pendant l'impulsion.

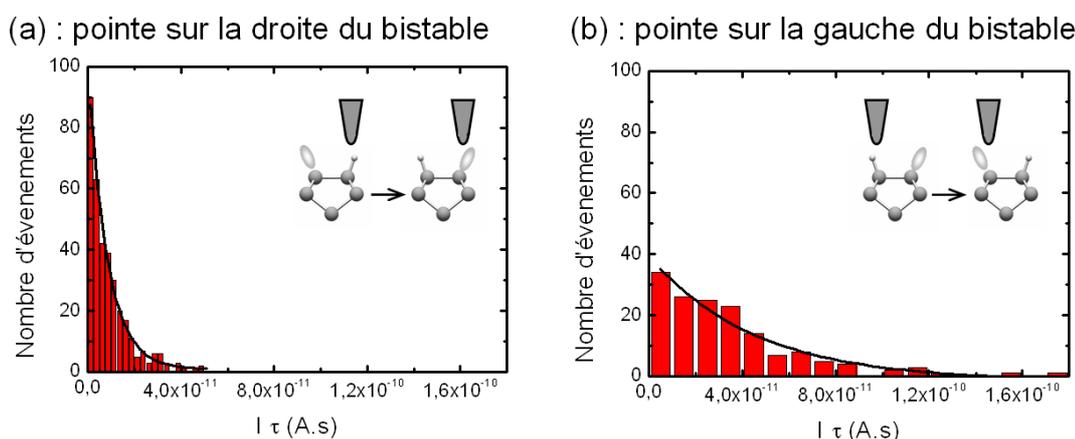


FIG. 3.9: Distributions des produits ($I_H \tau_H$) pour les impulsions de tension de $-3,2V$ appliquée à la surface en fonction de la position de la pointe. (a) La pointe est sur la droite du bistable ($\langle I_H \rangle = 2.10^{-10} A$ et $\langle \tau_H \rangle = 0,05s$ mesurés sur 349 plateaux). (b) La pointe est sur la gauche du bistable ($\langle I_H \rangle = 1.10^{-10} A$ et $\langle \tau_H \rangle = 0,29s$ mesurés sur 154 plateaux).

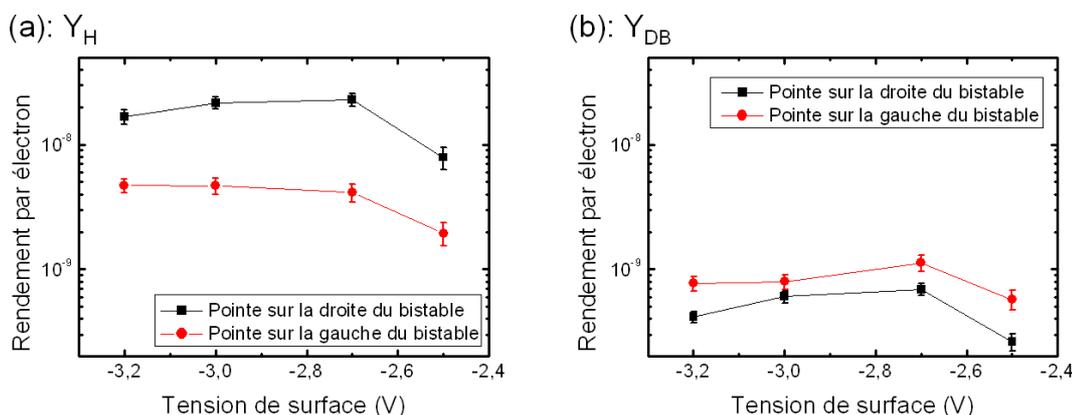


FIG. 3.10: Rendements par électron du basculement en fonction de la position de la pointe. (a) Rendement Y_H (b) Rendement Y_{DB} . Pour les courbes noires (carrés), la pointe est sur la droite du bistable; pour les courbes rouges (ronds), elle est sur la gauche.

La première différence remarquable est le nombre de plateaux qui sont présents dans les chronogrammes de courant. Plus la valeur absolue de la tension de surface est élevée, plus le nombre de plateaux est important, reflétant une augmentation du rendement par électron. Néanmoins, pour une tension de surface donnée, le nombre de plateaux n'est pas le même selon que la pointe est située sur la droite ou sur la gauche du bistable. En effet, pour une tension de $-3,2V$, le nombre moyen de plateaux lorsque la pointe est à droite

est de 30 contre 11 lorsque la pointe est à gauche. Donc, alors que le courant (I_H) reste constant ($\langle I_H \rangle = 2.10^{-10} \text{A}$ quand la pointe est à droite et $\langle I_H \rangle = 1.10^{-10} \text{A}$ quand elle est à gauche), les durées (τ_H) des plateaux mesurées sont plus petites quand la pointe est située sur la droite ($\langle \tau_H \rangle = 0,05 \text{s}$) que lorsqu'elle est située sur la gauche ($\langle \tau_H \rangle = 0,29 \text{s}$). Les distributions du produit $I_H \tau_H$ sont présentées sur la figure 3.9. Les deux diagrammes présentés sur la figure 3.9 ont été mis à la même échelle ce qui explique qu'ils semblent écrasés vers la gauche pour le diagramme 3.9.a et sur le bas pour le diagramme 3.9.b. La même constatation a été faite pour les trois autres tensions testées (-2,5V, -2,7V et -3V). Face à ces distributions qui sont très différentes, on s'attend à ce que les rendements par électron ne soient pas les mêmes. Comme le montre la figure 3.10.a les rendements par électron Y_H mesurés sur la droite du bistable sont beaucoup plus importants que ceux mesurés que la gauche. Le même effet est observé sur les rendements par électron Y_{DB} - la liaison pendante est sous la pointe avant le basculement (figure 3.10.b). En revanche, le rendement le plus important est cette fois mesuré quand la pointe est sur la gauche du bistable.

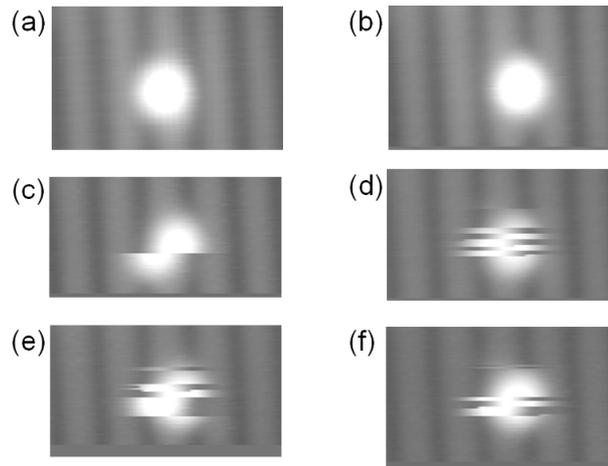


FIG. 3.11: *Topographies du bistable à différentes tensions de surface (a) atome d'hydrogène sur la droite du bistable $V_S = -1,7 \text{V}$; $I = 69 \text{pA}$; $3,9 \times 2,4 \text{nm}^2$ (b) atome d'hydrogène sur la gauche du bistable $V_S = -1,7 \text{V}$; $I = 69 \text{pA}$; $3,9 \times 2,4 \text{nm}^2$ (c) $V_S = -2,5 \text{V}$; $I = 69 \text{pA}$; $3,9 \times 2,0 \text{nm}^2$ (d) $V_S = -2,7 \text{V}$; $I = 69 \text{pA}$; $3,9 \times 2,2 \text{nm}^2$ (e) $V_S = -3,0 \text{V}$; $I = 69 \text{pA}$; $3,9 \times 2,2 \text{nm}^2$ (f) $V_S = -3,2 \text{V}$; $I = 69 \text{pA}$; $3,9 \times 2,4 \text{nm}^2$.*

Pour comprendre l'origine de cette différence, nous avons étudié plus précisément les images topographiques du bistable selon la tension de surface. Il apparaît, sur les topographies présentées sur la figure 3.11, que le bistable n'est pas à proximité de défauts de reconstruction (3×1 , dimères dihydrures...). Ainsi ce n'est pas une différence d'environnement au voisinage du bistable qui peut expliquer la variation du rendement selon la position de la pointe. De plus, sur la figure 3.11, les images obtenues quand la liaison pendante est sur la gauche du bistable (figure 3.11.a) ou sur la droite (figure 3.11.b) semblent symétriques l'une de l'autre par rapport à l'axe de la rangée de dimères sur laquelle se trouve le bistable. Ceci est vérifié pour les autres tensions de surface (figures 3.11.c-f). En observant ces images, nous avons considéré que la pointe était "correcte" pour travailler car aucune asymétrie flagrante, déformation ou tâche parasite ne sont visibles. Malgré cela, les

3.2. ÉTUDE D'UN BISTABLE ATOMIQUE : BASCULEMENT D'UN ATOME D'HYDROGÈNE SUR UN DIMÈRE

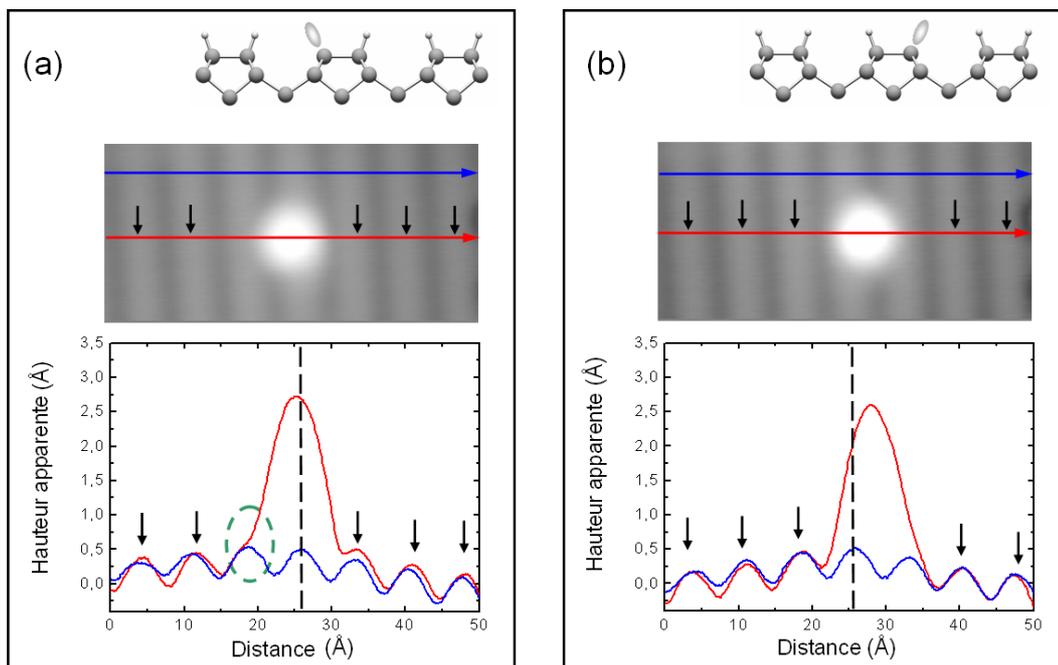


FIG. 3.12: Schémas, topographies STM ($V_S = -1,7V$; $I = 69pA$; $5,5 \times 2,6nm^2$) et profils du bistable avec (a) la liaison pendante sur la gauche et (b) la liaison pendante sur la droite. Les courbes bleues indiquent les profils effectués sur la surface propre et les courbes rouges les profils sur la liaison pendante. Les flèches noires indiquent la position du centre des rangées de dimères et la ligne pointillée indique l'axe de symétrie miroir qui doit exister entre les deux configurations du bistable.

mesures de rendements présentées précédemment montrent bien qu'il existe une asymétrie. En regardant de plus près les profils topographiques effectués selon l'axe de la liaison Si-Si du bistable (figure 3.12), il apparaît que la liaison pendante n'est pas positionnée de la même manière selon qu'elle est sur le côté droit ou gauche du bistable. Les deux profils présentés sur la figure 3.12 devraient être les symétriques l'un de l'autre par rapport à l'axe des dimères (ligne pointillée noire). Or le pic le plus haut, qui correspond à la liaison pendante, ne se situe pas à la même distance du centre du bistable (ligne pointillée noire). De plus, lorsque la liaison pendante est positionnée sur la droite du bistable (figure 3.12.b), sa densité électronique s'étale sur le dimère voisin de droite qu'elle masque complètement. Au contraire, lorsque la liaison pendante est positionnée sur la gauche du bistable (figure 3.12.a), elle ne recouvre que partiellement le dimère voisin de gauche (début d'épaulement indiqué par le cercle vert sur la figure 3.12.a). Malgré ce que les topographies laissent à penser à première vue, il existe bien une asymétrie topographique entre les deux états (liaison pendante à droite ou à gauche) du bistable.

Cette asymétrie peut être due au fait que la pointe n'a pas une symétrie de révolution parfaite. Néanmoins, expérimentalement, il est difficile d'obtenir une pointe meilleure que celle que nous avons eu pendant la série de mesures présentée dans ce paragraphe (figures 3.9 à 3.12).

Une autre explication peut venir de l'environnement du bistable, par exemple de la géométrie relative du bistable et des dimères voisins. Quand la liaison pendante est chargée

négativement, le dimère bistable est asymétrique, c'est-à-dire que l'atome de silicium qui porte la liaison pendante est plus haut que celui qui porte l'atome d'hydrogène. L'asymétrie du dimère bistable doit entraîner une asymétrie (plus faible) sur les dimères qui l'entourent. Le basculement du bistable implique donc une inversion des niveaux des atomes de silicium sur le bistable. Il est possible que, lorsque le basculement a lieu, les dimères voisins n'aient pas l'énergie suffisante pour modifier leur géométrie, ce qui implique que le bistable ne soit plus dans le même environnement. Par exemple, perpendiculairement aux rangées de dimères, il est envisageable que selon la position de la liaison pendante, le dimère bistable soit alternativement dans un environnement où il a une orientation opposée à celle de ses voisins (figure 3.13.a) ou dans un environnement où il a la même orientation que ses voisins (figure 3.13.b). Pour être validée, cette hypothèse devrait être accompagnée par des calculs déterminant la reconstruction la plus stable et l'énergie nécessaire aux dimères voisins du bistable pour inverser leur asymétrie.

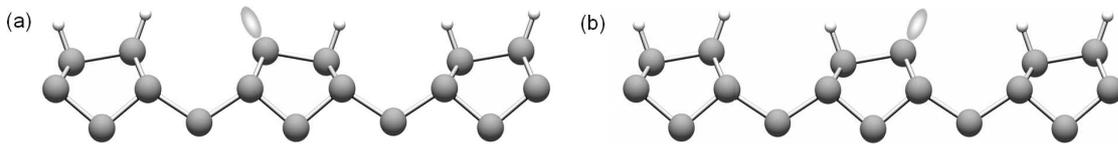


FIG. 3.13: Schémas du bistable dans un environnement (a) où il a une orientation opposée à ses voisins et (b) où il a la même orientation que ses voisins.

3.3 Étude du transfert de charges

3.3.a Méthode expérimentale pour mesurer le transfert de charges

Principe de la mesure

Afin de tester le transfert de charges au travers de lignes atomiques composées de dimères monohydrures ou de liaisons pendantes adjacentes, nous avons cherché à induire le basculement du bistable “à distance”.

Le principe de cette mesure est illustré sur la figure 3.14. Les mesures que nous avons effectuées consistent à déterminer si le basculement de l'atome d'hydrogène sur le bistable peut être induit lorsque l'impulsion de tension est appliquée au bout d'une ligne. Pour cela, la pointe STM est positionnée à la fin d'une ligne de taille atomique reliée au bistable. Sur la figure 3.14, les lignes considérées ont une orientation perpendiculaire aux rangées de dimères et une longueur de trois dimères. Dans le cas de lignes Si:H (figure 3.14.a), la pointe est localisée au-dessus d'un atome d'hydrogène ; dans le cas de lignes déshydrogénées, elle est localisée au-dessus d'une liaison pendante de silicium. Puis l'impulsion de tension est appliquée à la surface. Pendant l'impulsion de tension, la surface sous la pointe (point d'impulsion) n'est pas modifiée. Ainsi, la densité électronique sous la pointe ne varie pas et aucune information ne peut être retirée du chronogramme de courant enregistré pendant l'impulsion de tension.

Afin de mesurer le transfert de charges, nous avons donc procédé de la manière suivante :

- tout d'abord, la zone ciblée (le bistable et la ligne atomique considérée) est imagée pour savoir quel est l'état initial du bistable, c'est-à-dire quelle est la position de

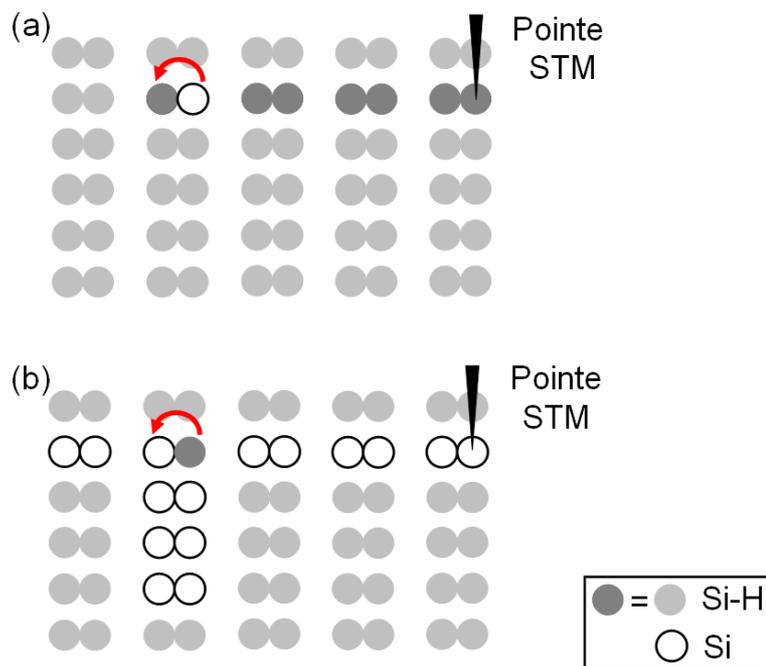


FIG. 3.14: Schémas de principe pour tester le transfert de charges au travers de lignes atomiques. (a) Les lignes considérées sont composées d'atomes de silicium portant un atome d'hydrogène ou (b) de liaisons pendantes adjacentes. Les disques gris représentent les atomes de silicium hydrogénés et les disques blancs les liaisons pendantes de silicium (DB). La flèche rouge indique le basculement possible du bistable utilisé comme sonde.

l'atome d'hydrogène sur le bistable ;

- ensuite, une impulsion de tension est appliquée à un endroit correspondant au bout de la ligne testée (la distance de la pointe au bistable détermine la longueur de la ligne) ;
- enfin, la zone complète est à nouveau imagée afin de savoir si le basculement a eu lieu (réussite) ou non (échec) et afin de vérifier qu'aucune autre modification de la surface ou de la pointe n'a eu lieu (réactions parasites, changement de l'apex de la pointe...).

Par cette méthode, le résultat expérimental obtenu est une probabilité de réussite. Dans un premier temps, pour des impulsions de tension identiques (durée d'impulsion et valeur de la tension de surface appliquée), il est possible de comparer les différentes probabilités obtenues selon la localisation de la pointe.

Nomenclature

Avant d'explicitier comment il est possible d'évaluer un rendement par électron à partir des probabilités mesurées, il est important de revenir sur la nomenclature qui sera utilisée par la suite dans le texte.

Quand le basculement de l'atome d'hydrogène est induit en positionnant la pointe au-dessus du bistable, deux cas ont été distingués qui correspondent à :

- La pointe est initialement au-dessus de l'atome d'hydrogène, ce dernier s'en écarte quand le basculement a lieu. Cette réaction est reliée au rendement Y_H .
- La pointe est initialement au-dessus de la liaison pendante de silicium et l'atome

d'hydrogène passe sous la pointe quand le basculement a lieu. Cette réaction est reliée au rendement Y_{DB} .

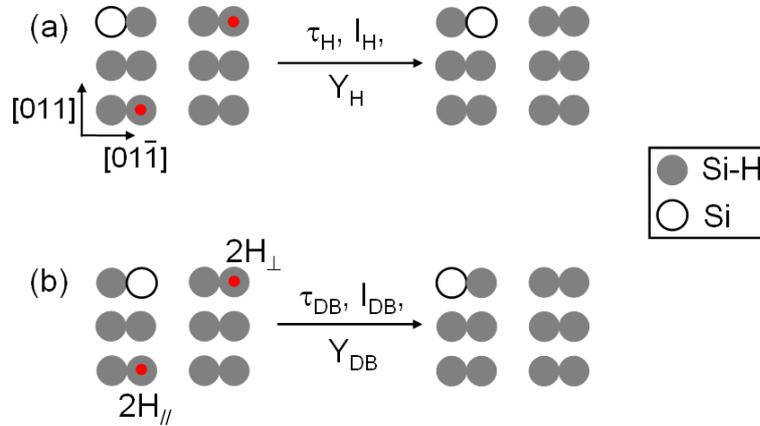


FIG. 3.15: Schéma indiquant les deux conditions initiales possibles : (a) l'atome d'hydrogène du bistable est initialement proche de la pointe, (b) la liaison pendante du bistable est initialement proche de la pointe. La nomenclature utilisée pour repérer les différents sites excités est indiquée. Les points rouges indiquent la position de la pointe pendant l'impulsion de tension, les disques gris correspondent aux atomes d'hydrogène et les blancs aux liaisons pendantes de silicium (DB).

De manière identique, lorsque le basculement est induit à distance, deux conditions initiales sont possibles :

- La pointe est initialement proche de l'atome d'hydrogène du bistable, ce dernier s'éloigne de la pointe quand le basculement a lieu (figure 3.15.a). Toutes les caractéristiques de cette réaction sont repérées par un indice H (τ_H, I_H et Y_H)
- La pointe est initialement proche de la liaison pendante de silicium du bistable et l'atome d'hydrogène s'approche de la pointe quand le basculement a lieu (figure 3.15.b). Les caractéristiques portent l'indice DB (τ_{DB}, I_{DB} et Y_{DB}).

Pour référencer les positions des différents sites excités, nous avons considéré la distance, évaluée en nombre d'atomes de silicium hydrogéné, qui sépare la pointe du bistable. Ainsi un site situé à deux atomes de silicium hydrogéné du dimère sonde sera appelé 2H, autrement dit, la ligne atomique a une longueur équivalente à deux atomes de silicium hydrogéné dans la reconstruction de surface 2×1 , soit $7,8\text{\AA}^3$.

Une précision est ajoutée pour connaître la direction de la ligne de taille atomique considérée. Sur la surface de Si(100):H, l'orientation des lignes de dimères (directions [011] et [011̄] du cristal de silicium) détermine deux directions privilégiées sur la surface. Si la ligne est parallèle aux rangées de dimères, elle portera l'indice //; si la ligne est perpendiculaire aux rangées de dimères, elle portera l'indice \perp . Ainsi sur la figure 3.15.b, les deux sites présentés sont repérés par $2H_{//}$ et $2H_{\perp}$. Ces deux sites sont à la même distance du bistable mais dans deux directions différentes.

³Pour convertir la nomenclature établie en unités de distance, il faut considérer que 2H correspond à un dimère et donc à une distance de $7,8\text{\AA}$.

Évaluation du rendement par électron

Comme expliqué précédemment, le résultat de notre mesure est une probabilité de réussite (ou d'échec). Il nous faut maintenant la relier à un rendement par électron. Celui-ci est particulièrement important car il permet de caractériser le processus mis en jeu en s'affranchissant de certains paramètres expérimentaux (durée des impulsions, courant). En particulier, la durée T des impulsions de tension influence beaucoup la mesure de la probabilité du basculement du bistable.

Pour une réaction régie par un processus électronique à un électron, chaque électron a une probabilité Y d'induire la réaction. Les temps auxquels la réaction se produit suivent une distribution exponentielle, comme illustré sur les courbes de la figure 3.9, avec une constante de temps $\tau = \frac{e}{IY}$. Expérimentalement, cette distribution est mesurée par l'intermédiaire d'impulsions de tension. Or, la durée des impulsions influence cette mesure. Dans le cas idéal où une seule réaction peut se produire pendant une impulsion, des durées d'impulsion trop courtes permettraient d'accéder uniquement aux temps de réaction courts. La distribution des temps mesurée serait donc faussée. Idéalement, ce sont des impulsions de durée infinie, ou avec une durée telle que $T \gg \tau$, qui permettent d'accéder à l'ensemble de la distribution exponentielle des temps nécessaires au basculement. La moyenne de ces temps permet alors d'obtenir une mesure vraie du temps caractéristique τ de la réaction.

Dans le cadre de nos expériences sur le transfert de charges, la mesure de τ ⁴ est rendue plus délicate car, en plus du fait que les temps nécessaires au basculement ne peuvent être mesurés directement, il est possible que le système retourne à son état initial. Ainsi, les cas "aucun basculement n'a lieu" et "un nombre pair de basculements a lieu" se traduisent par la mesure d'un échec. De même, un nombre impair de basculements entraîne la mesure d'une réussite.

Afin de pouvoir estimer le rendement par électron quand la pointe est loin du bistable, deux aspects doivent être pris en compte. D'une part, la probabilité mesurée dépend fortement de la durée de l'impulsion ; d'autre part, la présence de rebonds ne permet pas de déduire une relation simple entre la probabilité et la durée des impulsions. Les formules visant à relier la probabilité au rendement par électron, présentées dans le paragraphe suivant, se basent sur l'hypothèse que le basculement induit à distance est dû à un processus électronique mettant en jeu un unique électron comme cela est le cas pour l'excitation directe du bistable (partie 2 de ce chapitre).

Courtes durées d'impulsion ($T \ll \tau$) : Pour des durées T d'impulsion de tension beaucoup plus petites que le temps caractéristique τ du basculement ($T \ll \tau$), la mesure d'une réussite correspond à un unique basculement (les rebonds sont alors très peu probables). En contrepartie, beaucoup d'échecs correspondant à "aucun événement n'a eu lieu" seront enregistrés. La figure 3.16.a représente les chronogrammes de courant qu'il serait possible d'enregistrer si la pointe se trouvait au-dessus du bistable.

Si un unique basculement a lieu pendant T , il est possible d'estimer le temps caractéristique τ à partir du nombre d'échecs enregistrés. En effet, la probabilité d'échecs p_{ech} est donnée par :

$$p_{ech} = \frac{N_{ech}}{N_{tot}} = \int_T^{\infty} \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} dt = e^{-\frac{T}{\tau}} \quad (3.1)$$

où N_{ech} est le nombre d'échecs mesuré sur un nombre N_{tot} d'impulsions de tension.

⁴Dans la suite du paragraphe, la notation τ sera utilisée pour regrouper τ_H et τ_{DB} .

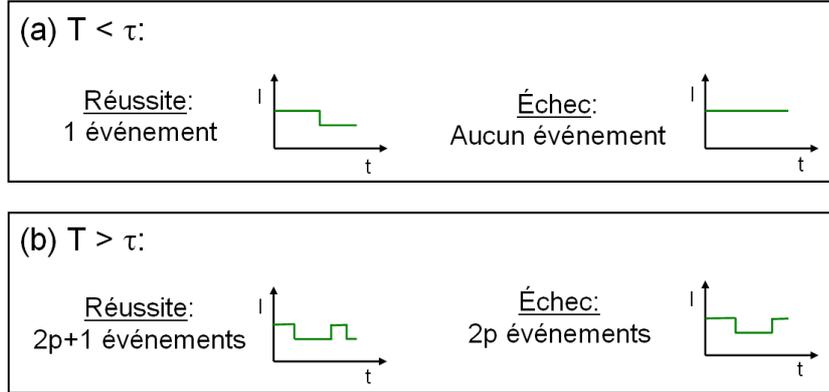


FIG. 3.16: Schéma des chronogrammes de courant qui auraient été enregistrés si la pointe se situait au-dessus du dimère sonde dans les conditions où (a) $T \ll \tau$ et (b) $T \gg \tau$.

Ainsi τ peut être déterminé par la relation :

$$\tau = -\frac{T}{\ln(p_{ech})} \quad (3.2)$$

Ainsi, si initialement l'atome d'hydrogène est proche de la pointe (figure 3.15.a), cette méthode nous permet d'estimer τ_H qui est le temps caractéristique pour que l'atome d'hydrogène s'éloigne de la pointe. De la même manière, si c'est la liaison pendante qui est initialement proche de la pointe, τ_{DB} peut être estimé.

Longues durées d'impulsion ($T \gg \tau$) : Pour la condition $T \gg \tau$, il peut y avoir des rebonds. De manière intuitive, la probabilité de réussite doit atteindre une valeur asymptotique qui dépend uniquement des temps caractéristiques τ de chaque niveau (τ_H et τ_{DB}), qui peuvent alors être vus comme les "durées de vie" des configurations "H" (atome d'hydrogène proche de la pointe) et "DB" (liaison pendante proche de la pointe). Quand l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe, c'est-à-dire dans l'état "H", la probabilité d'obtenir une réussite (respectivement un échec) est liée à la probabilité que le système soit dans l'état "DB" (respectivement "H") au temps T (fin de l'impulsion de tension). Pour la condition initiale "l'atome d'hydrogène est proche de la pointe", les probabilités de réussite p_{reu} et d'échec p_{ech} sont donc données par :

$$p_{reu} = \frac{\tau_{DB}}{\tau_H + \tau_{DB}} \quad (3.3)$$

$$p_{ech} = \frac{\tau_H}{\tau_H + \tau_{DB}} \quad (3.4)$$

Ces relations vérifient bien la condition $p_{reu} + p_{ech} = 1$.

Dans ce cas, τ_H et τ_{DB} sont reliés par la relation :

$$\tau_{DB} = \tau_H \frac{p_{reu}}{1 - p_{reu}} = \tau_H \frac{p_{reu}}{p_{ech}} \quad (3.5)$$

Par cette méthode, l'une des deux valeurs doit être connue pour pouvoir estimer l'autre. Une unique série de mesures pour de longues durées d'impulsion ne permet donc pas d'estimer τ_H et τ_{DB} simultanément.

Expérimentalement, comme τ n'est pas connu *a priori*, il est nécessaire d'étudier les différents cas de figures (courtes et longues durées d'impulsion).

3.3.b Transfert de charges sur la surface Si(100):H-2×1

Mesures des probabilités de basculement du bistable pour une excitation à -2,5V

Probabilités mesurées pour les différents sites

Afin d'obtenir un résultat significatif pour les différentes lignes (ou sites excités) testées, la mesure doit être effectuée un grand nombre de fois pour un même bistable et une même pointe microscopique (un apex de pointe donné). Ceci permet de comparer les résultats pour les différents sites en s'affranchissant des problèmes de dispersion des résultats. La reproductibilité des résultats doit être vérifiée en recommençant les manipulations pour plusieurs bistables, plusieurs échantillons et pointes macroscopiques différents. À la tension de surface de -2,5V, 14 bistables différents ont été utilisés comme sonde, pour un total de 3669 impulsions de tension de diverses durées réparties sur les différents sites d'injection de charges.

Parallèle aux rangées de dimères				
T	2H _{//}	3H _{//}	4H _{//}	6H _{//}
0,8s	42,9 ± 7,6%		11,9 ± 5,0%	16,4 ± 6,9%
6,0s	71,2 ± 3,1%	42,7 ± 6,0%	30,1 ± 2,8%	40,0 ± 6,9%
Perpendiculaire aux rangées de dimères				
T	2H _⊥	3H _⊥	4H _⊥	6H _⊥
0,8s	19,0 ± 3,9%		30,0 ± 4,6%	12,0 ± 1,8%
6,0s	16,8 ± 2,1%		50,0 ± 2,3%	37,4 ± 4,7%

TAB. 3.2: Probabilités de basculement du bistable mesurées pour des impulsions de tension de surface de -2,5V avec des durées de $T=0,8s$ et $T=6s$ pour différents sites d'injection de charges. Pour ces mesures, l'atome d'hydrogène se trouve initialement proche de la pointe.

Le tableau 3.2 présente les probabilités mesurées pour différents sites d'injection de charges. Les impulsions de tension ont une durée de 0,8s ou 6s, et initialement l'atome d'hydrogène se trouve proche de la pointe (figure 3.15.a). Ce tableau révèle une variation assez étonnante des probabilités selon les différents sites. Parallèlement à la rangée de dimères, la probabilité diminue jusqu'à la distance de 4 atomes d'hydrogène (4H_{//}). Ce comportement semble raisonnable car plus la ligne sera longue plus les fuites de la charge vers le volume seront importantes. En revanche, la probabilité augmente légèrement à une distance de 6 atomes d'hydrogène (6H_{//}). De manière similaire, perpendiculairement aux rangées de dimères, le site qui se situe à 4 atomes d'hydrogène du bistable (4H_⊥) présente une probabilité plus importante que le site qui se trouve à 2 atomes d'hydrogène (2H_⊥). En revanche, la probabilité diminue de nouveau à une distance de 6 atomes d'hydrogène (6H_⊥).

Avant de commenter plus avant ces résultats, nous allons d'abord nous attacher à vérifier que ni le champ électrique présent dans la jonction tunnel ni une forme particulière de pointe ne jouent un rôle dans les valeurs étonnantes des probabilités mesurées. En particulier, il s'agit de vérifier que la différence de probabilité entre le site 2H_⊥ et le site 4H_⊥ n'est pas due à une forme de pointe particulière.

Rôle du champ électrique et de la forme de la pointe

Il est possible de supposer que le mécanisme de basculement est le même lorsque l'excitation est induite sur le bistable ou à distance. Ainsi comme nous l'avons discuté auparavant, c'est un processus électronique à un électron qui est mis en jeu. Nous nous sommes néanmoins attachés à vérifier que le champ électrostatique ou la forme de la pointe ne jouent pas de rôle dans le basculement quand il est induit à distance.

Le premier argument est que, pour des distances "pointe-bistable" égales, les probabilités ne sont pas les mêmes selon que le site excité est situé sur la ligne parallèle ou sur la ligne perpendiculaire aux rangées de dimères. Ceci est illustré en particulier par la différence entre les probabilités mesurées sur les sites $2H_{//}$ et $2H_{\perp}$ (tableau 3.2). Or dans le cas d'une pointe "parfaite", l'apex qui est de symétrie sphérique doit créer un champ électrostatique isotrope. Ainsi comme nos résultats présentent une forte anisotropie, il est peu probable que le champ électrique joue un rôle important dans le basculement du bistable.

Néanmoins, il est possible de considérer une pointe avec une forme asymétrique qui posséderait une pointe secondaire permettant d'induire plus facilement le basculement sur certains sites. En particulier, on pourrait imaginer à l'échelle microscopique une pointe secondaire qui se situerait à environ 16Å de la pointe principale, ce qui expliquerait que la probabilité du basculement soit fortement augmentée pour le site $4H_{\perp}$. Pour vérifier que ce n'est pas le cas, nous avons créé deux bistables sur deux terrasses perpendiculaires de la surface de Si:H. Ceux-ci sont représentés de manière schématique sur la figure 3.17.

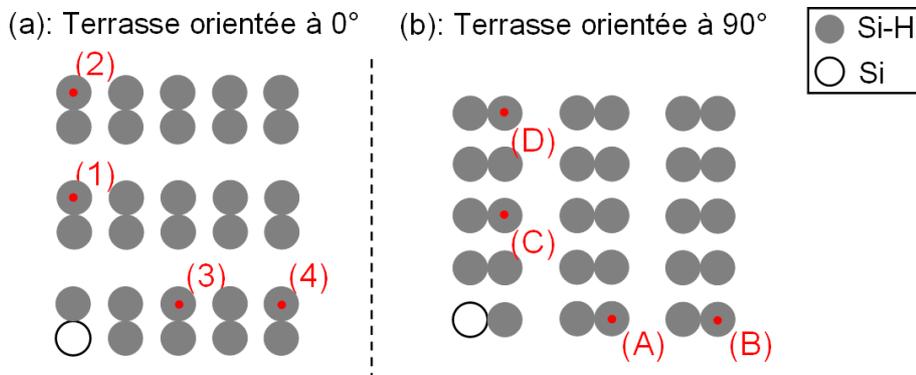


FIG. 3.17: Schémas représentant les deux bistables créés sur deux terrasses perpendiculaires avec les différents sites d'injection de charges testés (les points rouges indiquent la position de la pointe pendant l'impulsion). (a) Terrasse orientée à 0° (b) Terrasse orientée à 90° .

Si les différences observées dans les probabilités des tableaux 3.2 et 3.3 sont dues à la forme de la pointe, la probabilité mesurée au site (A) doit être similaire à celle mesurée au site (3) car la distance "pointe-bistable" est la même et la pointe est orientée de la même manière⁵. Il en est de même pour les couples (B)-(4), (C)-(1) et (D)-(2). En revanche, si la variation des probabilités d'un site à l'autre est due à un effet de transfert de charges à travers les états de surface, les probabilités mesurées sont similaires pour les couples de

⁵Si pour une image enregistrée sur une terrasse orientée à 0° la pointe est double perpendiculairement aux rangées de dimères, elle sera double parallèlement aux rangées de dimères pour une terrasse orientée à 90° .

sites à 0°	p_{reu}	sites à 90°	p_{reu}
1 (2H _⊥)	16,7 ± 4,2%	A (2H _⊥)	15,5 ± 4,2%
2 (4H _⊥)	47,2 ± 5,6%	B (4H _⊥)	41,7 ± 5,6%
3 (2H _{//})	73,6 ± 5,6%	C (2H _{//})	81,9 ± 4,2%
4 (4H _{//})	29,1 ± 5,6%	D (4H _{//})	26,4 ± 5,6%

TAB. 3.3: Probabilités de réussite p_{reu} obtenues pour des impulsions de tension de surface de -2,5V ($T=6s$) par site d'injection de charges pour deux bistables situés sur des terrasses perpendiculaires. Les sites 1, 2, A et B se situent sur la ligne perpendiculaire aux rangées de dimères ; les sites 3, 4, C et D se situent sur la ligne parallèle aux rangées de dimères.

sites (A)-(1) à 2H_⊥, (B)-(2) à 4H_⊥, (C)-(3) à 2H_{//}, et (D)-(4) à 4H_{//}.

Les mesures ont été faites sur un total de 72 impulsions par site d'injection de charges pour des durées d'impulsion de 6s. Les probabilités mesurées sur chacun des sites sont présentées dans le tableau 3.3. Il apparaît clairement que les probabilités sont semblables sur les couples de sites (A)-(1), (B)-(2), (C)-(3), et (D)-(4). Ainsi, les probabilités mesurées pour chaque site dépendent uniquement de leur position sur la surface du Si:H et non de la forme de la pointe. De plus, les résultats présentés, en particulier l'augmentation de la probabilité sur le site 4H_⊥, ont été confirmés par les mesures réalisées sur un autre échantillon de Si(100):H-2×1 avec une nouvelle pointe.

Évolution de la probabilité en fonction de la durée d'impulsion

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.3.a, la durée de l'impulsion joue un rôle important sur la probabilité mesurée. Les courbes de la figure 3.18 présentent l'évolution de la probabilité selon la durée des impulsions de tension ($T=0,04s$; $0,16s$; $0,8s$; $6s$). Pour les quatre sites (2H_{//}; 4H_{//}; 2H_⊥ et 4H_⊥) représentés sur la figure 3.18, la probabilité d'avoir une réussite augmente avec la durée de l'impulsion. Cette augmentation semble plus importante entre $T=0s$ et $T=1s$ que pour $T > 1s$. Ceci va dans le sens où la probabilité atteint une valeur asymptotique pour les longues durées d'impulsion. Les courbes rouges mettent en avant cette évolution mais le comportement de la probabilité pour $T < \tau$ et $T > \tau$ est vraisemblablement plus complexe.

Comparaison entre les rendements évalués et les rendements mesurés

Ce paragraphe a pour but de vérifier à partir de valeurs expérimentales la validité des formules 3.2 et 3.5 permettant l'évaluation du rendement par électron.

Dans un premier temps ces formules sont appliquées aux mesures obtenues en plaçant la pointe STM directement sur le bistable, pour lesquelles les valeurs de τ_H et τ_{DB} sont mesurées directement à partir des chronogrammes de courant. Ces mesures peuvent servir de test pour valider la formule 3.5 pour les longues durées d'impulsion. Ainsi pour des impulsions de tension de surface de -2,5V, les temps caractéristiques mesurés sont $\tau_H = 0,212 \pm 0,031$ s et $\tau_{DB} = 1,570 \pm 0,169$ s. La formule 3.5 donne une probabilité de réussite de $88,1 \pm 2,7\%$, alors que celle qui est mesurée est de $83,3 \pm 7,6\%$. Les mesures sur le bistable valident donc les formules que nous avons établies pour l'évaluation des temps caractéristiques pour des impulsions de longue durée.

Par ailleurs, certaines pointes possèdent une forme particulière qui permet la visualisation de variations très faibles du courant tunnel dans les chronogrammes enregistrés

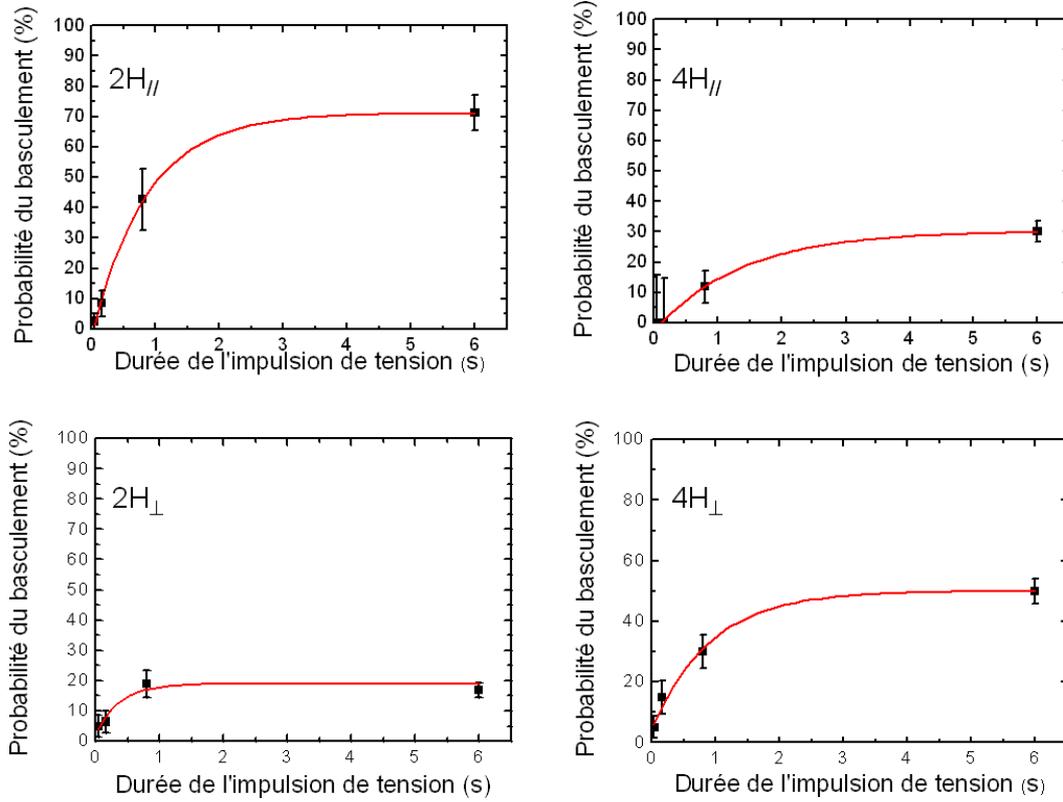


FIG. 3.18: Évolution de la probabilité du basculement du bistable en fonction de la durée de l'impulsion de tension ($T=0,04s$; $0,16s$; $0,8s$; $6s$) pour différentes localisations de la pointe.

pour des sites d'injection de charges proches du bistable (à moins de 2 atomes d'hydrogène du bistable). Ces changements dans le courant tunnel, bien que très faibles (de $0,5 \cdot 10^{-11}$ à $2 \cdot 10^{-11}$ A), sont cohérents avec le basculement du bistable, c'est-à-dire que si l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe, lorsque il s'éloigne le courant tunnel augmente. Pour ces formes spéciales, la pointe est assez "large" pour détecter les variations de courant dues au basculement de l'atome d'hydrogène. Néanmoins, ces variations de courant ne sont pas présentes pour chaque basculement effectif.

Pour une série d'impulsions de courte durée effectuées sur le site $2H_{//}$, une probabilité de réussite de $16,7 \pm 5,8\%$ a été mesurée. La forme de la pointe nous a permis sur cette série de mesurer un temps caractéristique τ_H de $3,135 \pm 0,673$ s. Comme nous sommes dans le cas $T \ll \tau$, le τ_H mesuré peut être injecté dans la formule 3.2 pour des courtes durées, ce qui donne une probabilité de réussite de 22,0%. À l'inverse, à partir de la probabilité de réussite mesurée, il est possible d'évaluer le temps caractéristique du basculement qui est alors de $4,278 \pm 1,619$ s. Compte tenu des barres d'erreur sur les mesures, la formule 3.2 permettant l'évaluation du rendement à partir d'impulsions de courte durée est cohérente avec le temps caractéristique qui pourrait être mesuré.

De manière similaire, sur une série d'impulsions de longue durée, il a été possible de mesurer les deux temps caractéristiques τ_H et τ_{DB} . En injectant ces deux valeurs mesurées (respectivement $2,96 \pm 0,44$ s et $0,53 \pm 0,06$ s) dans la formule 3.5 des longues durées d'impulsions, une probabilité de réussite de 15,2% est estimée, alors que la probabilité de

réussite mesurée est de $15,0 \pm 5,6\%$. Bien que les mesures des variations du courant soient délicates sur cette série, la formule mise en place pour les impulsions de longue durée est vérifiée.

Ces pointes particulières nous ont donc permis de vérifier la cohérence entre le temps caractéristique mesuré et le temps caractéristique évalué à partir des probabilités.

Comparaison entre les rendements Y_{DB} évalués par des impulsions de courte durée et ceux évalués par des impulsions de longue durée

Si le paragraphe précédent a permis de montrer la cohérence des deux formules 3.2 et 3.5 indépendamment l'une de l'autre, ce paragraphe a pour objectif de comparer les valeurs obtenues pour un site unique par les deux méthodes. En effet, il est possible de comparer le temps caractéristique τ_{DB} obtenu directement par la formule 3.2 pour des durées d'impulsion courte avec celui obtenu indirectement (car il est nécessaire de connaître τ_H) pour des durées d'impulsion longue (équation 3.5). Considérons les deux sites $2H_{\perp}$ et $4H_{\perp}$, le tableau 3.4 donne les probabilités pour des impulsions de courte durée quand la liaison pendante est initialement proche de la pointe (mesure directe de τ_{DB} par $\tau_{DB} = -T/\ln(p_{ech})$) et pour des impulsions de longue durée quand l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe (mesure indirecte de τ_{DB} par $\tau_{DB} = \tau_H p_{reu}/p_{ech}$, où τ_H est connu).

durée de l'impulsion	probabilité à $2H_{\perp}$	probabilité à $4H_{\perp}$
0,8 s	$19,0 \pm 4,9\%$	$30,0 \pm 4,6\%$
6,0 s	$16,8 \pm 2,2\%$	$50,0 \pm 2,3\%$

TAB. 3.4: Probabilités de basculement du bistable mesurées pour des impulsions de courte durée et de longue durée sur les sites $2H_{\perp}$ et $4H_{\perp}$. Les conditions initiales ne sont pas les mêmes : pour les impulsions courtes la liaison pendante est initialement proche de la pointe, pour les impulsions longues l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe.

Les probabilités mesurées pour les impulsions de 0,8 s donnent :

- pour le site $2H_{\perp}$: $\tau_{DB} = 0,891 \pm 0,123$ s et $Y_{DB} = 2,6 \cdot 10^{-9} \pm 0,4 \cdot 10^{-9}$;
- pour le site $4H_{\perp}$: $\tau_{DB} = 2,554 \pm 0,811$ s et $Y_{DB} = 7,2 \cdot 10^{-10} \pm 2,3 \cdot 10^{-10}$.

Connaissant la valeur de τ_H , il est possible de déduire une valeur pour τ_{DB} et Y_{DB} à partir des impulsions longues. Cette méthode donne :

- pour le site $2H_{\perp}$: $\tau_{DB} = 0,746 \pm 0,289$ s et $Y_{DB} = 3,3 \cdot 10^{-9} \pm 1,3 \cdot 10^{-9}$;
- pour le site $4H_{\perp}$: $\tau_{DB} = 2,187 \pm 0,459$ s et $Y_{DB} = 7,3 \cdot 10^{-10} \pm 1,5 \cdot 10^{-10}$.

Les temps caractéristiques et rendements par électron obtenus par les deux méthodes sont comparables et montrent la cohérence des deux formules entre elles.

Rendements par électron quand l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe.

Quand l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe, les rendements par électron pour les différents sites sont évalués par la formule 3.2 pour des impulsions de courte durée ($T \sim 0,8$ s). Le nombre d'échecs mesuré étant important, il est possible de considérer que $T \ll \tau$.

Les rendements par électron sont représentés selon la direction et la longueur (distance pointe-bistable) des lignes sur la figure 3.19. Le point à 0Å correspond à la mesure de Y_H qui est faite sur le bistable. Les rendements par électron à distance (sites 2H, 4H et 6H) sont tous inférieurs à celui mesuré au-dessus du bistable.

Afin de mieux rendre compte de l'évolution du rendement par électron, ces derniers sont normalisés par rapport à la valeur maximale obtenue quand la pointe se trouve sur l'atome d'hydrogène du bistable. La valeur de ces rendements normalisés est indiquée sur la figure 3.19.

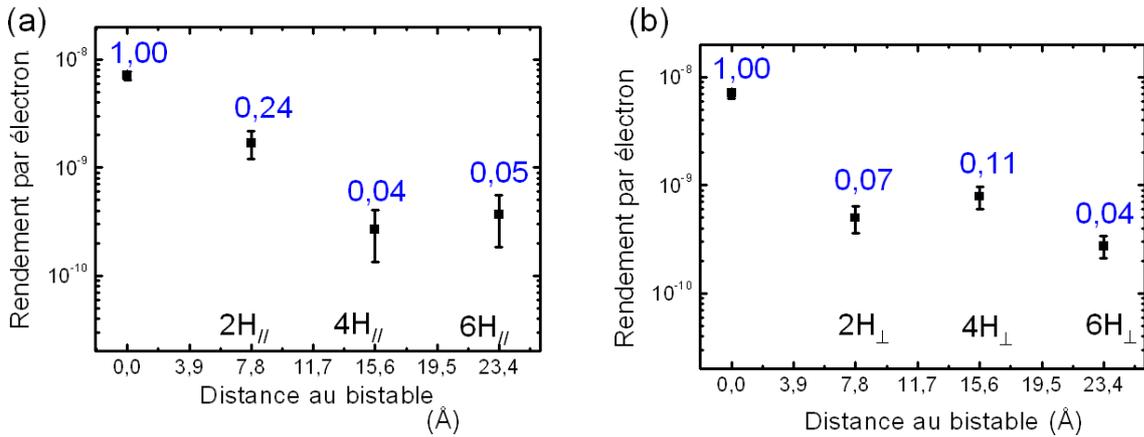


FIG. 3.19: Rendements par électron évalués pour les différents sites (a) parallèlement et (b) perpendiculairement aux rangées de dimères lorsque l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe. Les rendements normalisés sont indiqués pour chaque site d'injection de charges.

Rendements par électron quand la liaison pendante est initialement proche de la pointe

Quand la liaison pendante est initialement proche de la pointe, les rendements par électron pour les différents sites sont évalués par la formule 3.2 pour des impulsions de courte durée ($T \sim 0,8s$) pour les sites à 2H et 4H; et, indirectement par la formule 3.5 pour des impulsions de longue durée ($T \sim 6s$) pour les sites à 6H. Dans ce dernier cas, le τ_H évalué pour les impulsions de courte durée est injecté dans la formule de l'asymptote.

Les rendements obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 3.20. Le point à 0Å correspond à la mesure de Y_{DB} faite sur le bistable. Pour cette condition initiale, les rendements par électron à distance (sites 2H, 4H et 6H) sont tous supérieurs à celui mesuré au-dessus du bistable. Une fois encore, les rendements normalisés sont indiqués sur la figure 3.20.

Discussion des résultats

Les rendements par électron, présentés sur les figures 3.19 et 3.20, suivent le même comportement que les probabilités mesurées pour les différents sites.

Il est intéressant de comparer les rendements par électron Y_H et Y_{DB} mesurés sur le bistable à ceux évalués à distance. Il apparaît que, lorsque l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe, le rendement Y_H sur le bistable est beaucoup plus important que ceux évalués à distance. Au contraire, quand la liaison pendante est initialement proche

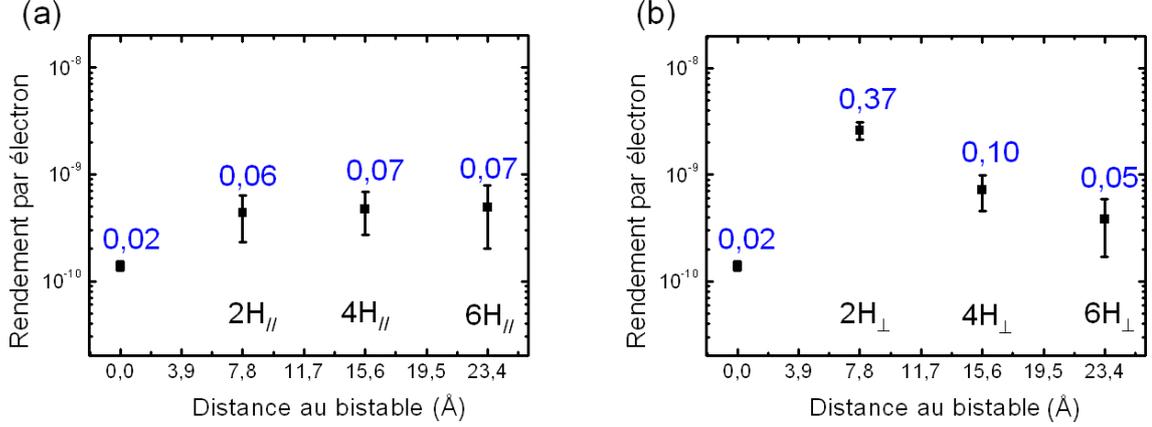


FIG. 3.20: Rendements par électron évalués pour les différents sites (a) parallèlement et (b) perpendiculairement aux rangées de dimères lorsque la pointe est initialement proche de la liaison pendante. (Pour les sites 2H et 4H, l'évaluation est faite par la formule 3.2; pour les sites 6H, elle est faite par la formule 3.5 en connaissant τ_H). Les rendements normalisés sont indiqués pour chaque site d'injection de charges.

de la pointe, le rendement Y_{DB} sur le bistable est inférieur à ceux mesurés à distance. Cette remarque illustre, une fois encore, le fait que sur la liaison pendante de nouveaux canaux de conduction sont ouverts. Les électrons ne sont donc pas aussi efficaces pour activer le basculement du bistable. Cela diminue considérablement le rendement sur la liaison pendante par rapport aux autres sites d'injection de charges.

Il est intéressant de regarder l'influence de la condition initiale du bistable et de l'endroit d'injection des charges (2H, 4H et 6H) sur les rendements par électron. Il apparaît que pour les sites à 4H et 6H, les rendements par électron sont équivalents (entre $3 \cdot 10^{-10}$ et $5 \cdot 10^{-10}$) quelque soit la condition initiale du bistable et la localisation du site d'injection des charges (en particulier l'orientation des lignes). Au contraire, les rendements pour les sites à 2H dépendent fortement de ces paramètres. En effet, nous avons :

- pour la condition initiale du bistable :
 $Y_H(2H_{\parallel}) > Y_{DB}(2H_{\parallel})$ et $Y_H(2H_{\perp}) < Y_{DB}(2H_{\perp})$;
- pour la localisation du site d'injection des charges :
 $Y_H(2H_{\parallel}) > Y_H(2H_{\perp})$ et $Y_{DB}(2H_{\parallel}) < Y_{DB}(2H_{\perp})$.

Il est alors possible de définir deux zones :

- la zone de connexion entre le bistable et les lignes (sites à 2H) ;
- la ligne à proprement parler le long de laquelle le rendement par électron varie peu (4H et 6H).

Zone de connexion : Le rendement par électron a un comportement très particulier dans cette zone. En effet, les rendements parallèlement aux rangées de dimères varient de la même manière que sur le bistable selon la condition initiale. Ainsi, $Y_H(2H_{\parallel})$ est supérieur à $Y_{DB}(2H_{\parallel})$. Au contraire, perpendiculairement aux rangées de dimères, $Y_H(2H_{\parallel})$ est inférieur à $Y_{DB}(2H_{\parallel})$. Afin de mieux rendre compte de ces résultats, les rendements d'activation du bistable normalisés sont présentés sur la figure 3.21. Les variations importantes de la probabilité d'activer le bistable à 2H démontrent la complexité des couplages à l'échelle atomique entre un bistable atomique et les états de surface.

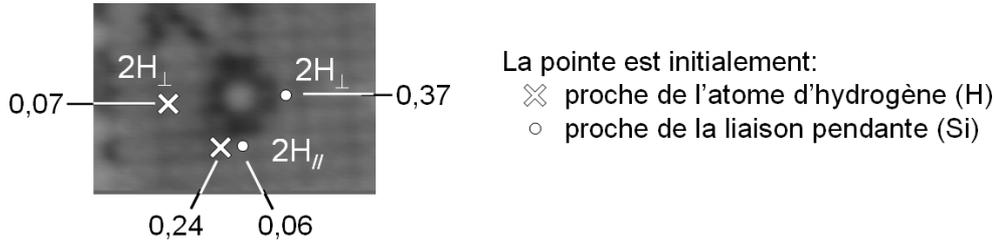


FIG. 3.21: Topographie STM ($V_S=1,7V$; $I=69pA$; $4,5\times 3,1\text{ nm}^2$) montrant les positions de la pointe pour les sites à $2H$ quand la pointe est proche de l'atome d'hydrogène (croix blanches) et quand la pointe est proche de la liaison pendante (points blancs). Les rendements normalisés à la valeur maximale mesurée sur l'atome d'hydrogène du bistable sont indiqués pour chaque site.

Loin du bistable : Comme les rendements sont équivalents pour les différents sites à $4H$ et $6H$ quelle que soit la condition initiale du bistable, il est probable que le transfert de charges soit moyenné sur un grand nombre de canaux de transfert. En s'éloignant du bistable il y a donc une perte de sélectivité.

Calculs des densités électroniques

Afin d'aller plus loin dans la compréhension du transfert de charges, nos données expérimentales sont complétées par des calculs effectués par le groupe de Philippe Sonnet (Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Électronique, Muhlouse).

La cellule élémentaire utilisée pour ces calculs a une taille de 6×6 atomes de silicium, soit trois rangées d'une longueur de six dimères, et une épaisseur de quatre couches atomiques. Dans le but d'obtenir des densités d'état électronique fidèles à la réalité, les calculs effectués prennent en compte le dopage de la surface : un atome de silicium est remplacé par un atome d'arsenic dans la structure de la surface de Si:H. La prise en compte du dopant conduit à un transfert de charge entre l'atome d'arsenic et la liaison pendante qui est donc chargée négativement.

Dans un premier temps, nous avons cherché à connaître les densités de charge dans l'état fondamental sur le bistable et son voisinage. La figure 3.22 présente ces densités de charge intégrées soit de 0 à -3 eV (figure 3.22.a) soit de -2 à -3 eV (figures 3.22.b, 3.22.c et 3.22.d) pour une ligne parallèle ou perpendiculaire aux rangées de dimères. Pour chaque ligne, les densités de charge sont calculées selon trois hauteurs : au-dessus des atomes d'hydrogène, au travers de la liaison Si-H, et sous les atomes de silicium.

Comme le montre la figure 3.22.a, il y a une augmentation de la densité de charge proche de la liaison pendante (courbe rouge) qui s'étend sur trois dimères. Cette extension spatiale est cohérente avec celle qui est obtenue sur les topographies STM des états occupés (chapitre 2, paragraphe 2.2.d). Par ailleurs, il est intéressant de comparer les résultats obtenus selon la tranche d'énergie utilisée pour l'intégration (de 0 à -3eV pour la figure 3.22.a ou de -2 à -3eV pour la figure 3.22.b). Il apparaît que les densités de charge calculées sont similaires dans les deux cas excepté sur le dimère bistable. À cette position, proche de la liaison pendante, la densité de charge s'écroule complètement pour l'intégration entre -2 et -3eV. Or, les orbitales Si-Si, dont l'excitation permet d'activer le bistable, ont une énergie qui se trouve dans cette gamme (figure 3.23). La diminution de la densité de charge

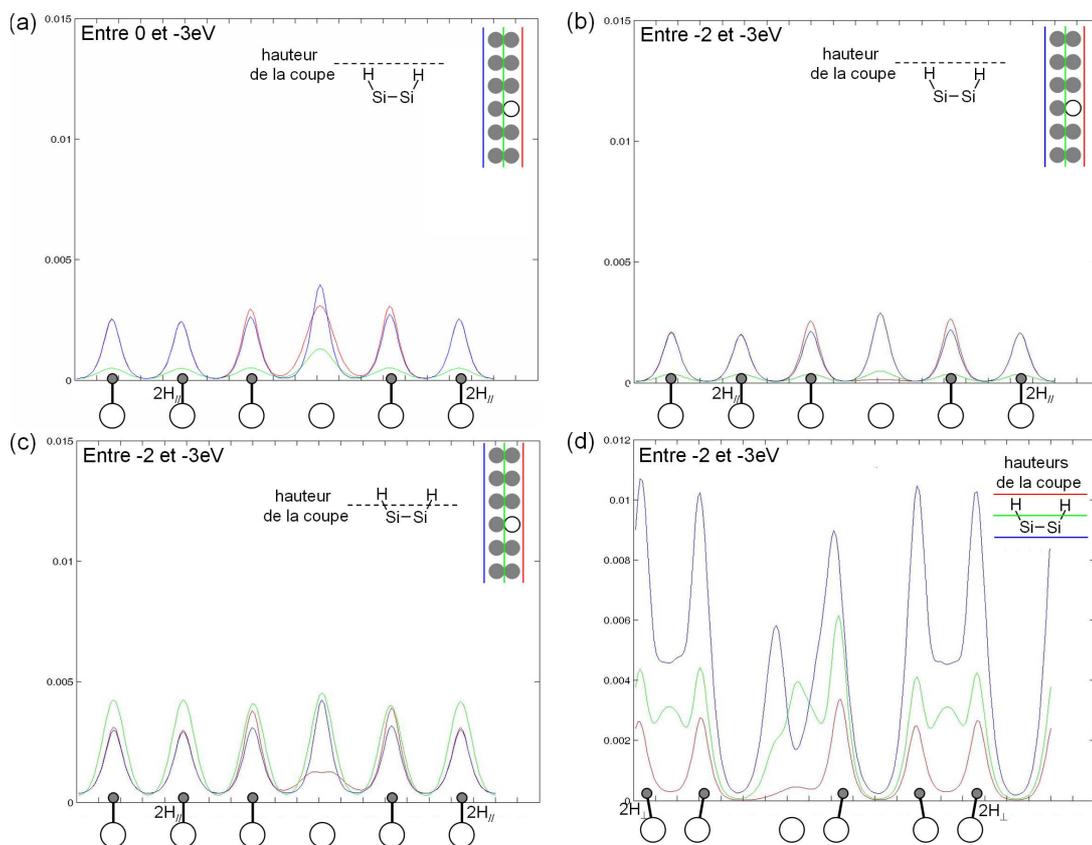


FIG. 3.22: Densités de charge le long des lignes (a) à (c) parallèlement et (d) perpendiculairement aux rangées de dimères. L'intégration est faite (a) entre 0 et -3eV et (b) à (d) entre -2 et -3eV . Plusieurs hauteurs de coupe sont testées : (a), (b) et (d) au-dessus des atomes d'hydrogène, (b) et (d) au travers de la liaison Si-H, (d) sous les atomes de silicium.

à l'endroit de la liaison pendante permet d'expliquer pourquoi l'activation du bistable est si peu efficace lorsque la pointe est au-dessus de la liaison pendante (paragraphe 3.2.d).

Finalement, il est intéressant de noter que, parallèlement aux rangées de dimères et à distance du bistable, la densité de charge est légèrement plus importante proche de la liaison pendante (courbes rouges des figures 3.22.a, 3.22.b et 3.22.c) que proche de l'atome d'hydrogène (courbes bleues des figures 3.22.a, 3.22.b et 3.22.c). La même constatation est faite perpendiculairement aux rangées de dimères (courbes rouges et vertes de la figure 3.22.d). Cependant, ces observations ne permettent pas de rendre compte des variations obtenues expérimentalement sur les rendements d'activation du bistable à 2H (figures 3.19, 3.20 et 3.21). Pour en rendre compte, il faudrait considérer la dynamique de l'état excité obtenu après l'injection locale d'une charge positive.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux densités d'état projetées (PDOS) sur un volume défini par les atomes de silicium et d'hydrogène d'un dimère⁶ selon sa position par rapport à la liaison pendante. La figure 3.23 présente les résultats parallèlement aux rangées de dimères et la figure 3.24 ceux perpendiculairement aux rangées de dimères.

⁶Les PDOS prennent donc en compte les atomes ainsi que les liaisons Si-H, la liaison Si-Si qui forme le dimère et une partie des liaisons arrière.

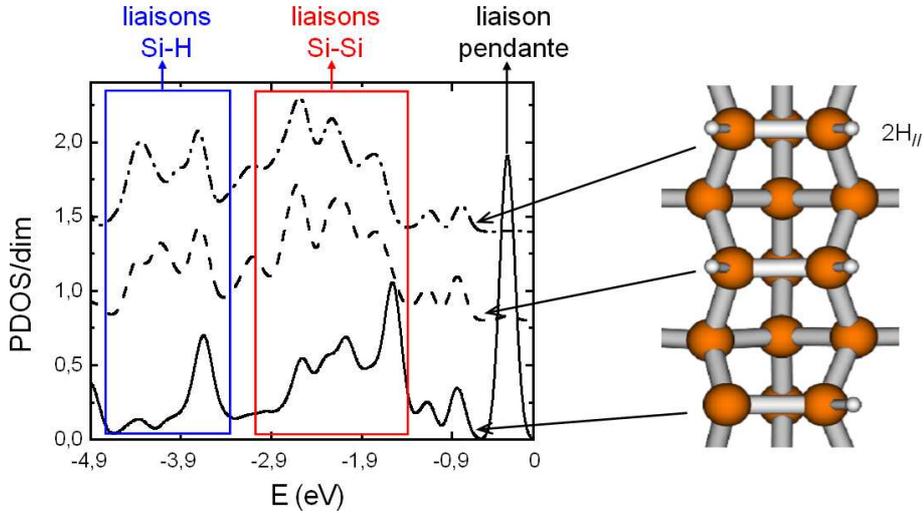


FIG. 3.23: Densités d'état projetées (PDOS) sur les dimères d'une ligne parallèle aux rangées de dimères. La courbe solide correspond aux PDOS sur le bistable, la courbe en trait aux PDOS du dimère à 1H et la courbe en trait-pointillé aux PDOS du dimère à 2H.

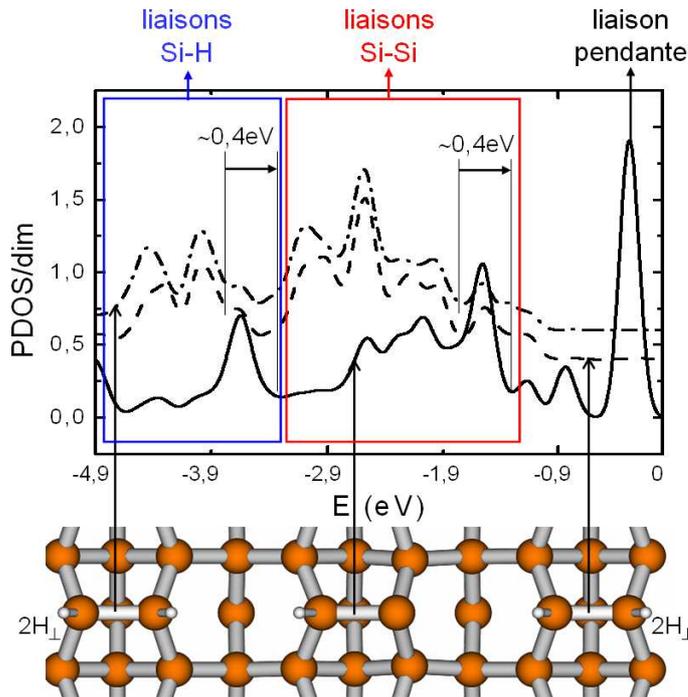


FIG. 3.24: Densités d'état projetées (PDOS) sur les dimères d'une ligne perpendiculaire aux rangées de dimères. La courbe solide correspond aux PDOS sur le bistable, la courbe en trait aux PDOS du dimère proche de la liaison pendante et la courbe trait-pointillé aux PDOS du dimère proche de l'atome d'hydrogène.

La première information qui ressort de ces courbes est que l'état électronique correspondant à la liaison pendante est positionné 0,3eV sous le niveau de Fermi. Comme nous l'avons vu au chapitre 2 (figure 2.20), cet état n'est pas visible dans les courbes de

spectroscopie tunnel car il se trouve dans la bande interdite de la surface et du volume du Si(100):H. Par ailleurs, les états correspondant aux liaisons Si-Si (celle du dimère et une partie des liaisons arrière) se trouvent entre 1,5 et 3eV sous le niveau de Fermi et ceux correspondant aux liaisons Si-H entre 3,5 et 5eV sous le niveau de Fermi. Ces calculs montrent que les énergies des liaisons Si-Si et Si-H sont décalées vers le niveau de Fermi pour le dimère qui porte la liaison pendante. Il est intéressant de noter que le décalage en énergie n'est pas le même selon la direction de la ligne, ce qui fait ressortir l'anisotropie de la surface. Ce décalage est certainement dû à la charge portée par la liaison pendante puisqu'en effectuant ce même calcul sans prendre en compte le dopage les courbes obtenues sont superposables. Ainsi, dans un état stationnaire, si un trou est injecté à 2H dans les orbitales Si-Si avec une énergie de 2,5eV, le transfert de ce trou à l'orbitale Si-Si du bistable est favorable d'un point de vue énergétique car le trou gagne de l'énergie.

Encore une fois, ces calculs apportent des renseignements précieux sur la structure électronique de la surface dans l'état fondamental. Malheureusement, il n'est pas possible d'avoir accès à la dynamique du transfert de charges. Comme à plus grande distance les rendements mesurés sont indépendants de la position de la pointe et de la condition initiale du bistable, il est probable que ce soit l'excitation d'un état de surface en 2D, qui pourrait correspondre au réseau des liaisons arrière, qui soit le support du transfert de charges.

Résultats du transfert de charges en fonction de la tension

Nous avons cherché à mesurer le transfert de charges pour différentes tensions de surface afin de vérifier si la résonance observée pour l'activation du bistable (figures 3.3 et 3.6) se retrouve dans les mesures du transfert de charges. Cette expérience est très contraignante à réaliser puisqu'il s'agit de répéter un nombre significatif d'impulsions sur différents sites pour différentes tensions avec un unique bistable et idéalement une forme de pointe microscopique unique⁷. Dans ce cas, seules des impulsions de courte durée avec l'atome d'hydrogène qui se situe initialement proche de la pointe ont été effectuées. Les rendements par électron Y_H obtenus sont présentés sur la figure 3.25.

Bien que les statistiques ne soient pas aussi bonnes pour les mesures en fonction de la tension (figure 3.25) que pour l'étude menée à -2,5V (figure 3.6), les résultats sont compatibles avec le processus de basculement décrit dans la littérature [4,5]. En particulier, pour tous les sites d'injection de charges, on note une augmentation du rendement par électron lorsque la tension de surface est diminuée de -2,5V à -3V. Ainsi, c'est bien le transfert d'un trou qui permet l'excitation électronique de la liaison Si-Si, entraînant le basculement du bistable.

3.3.c Transfert de charges par une ligne de liaisons pendantes adjacentes

Nous avons ensuite cherché à reproduire l'expérience de transfert de charges, mais pour des lignes composées de liaisons pendantes adjacentes au lieu de lignes hydrogénées (Si-H).

En désorbant sélectivement des atomes d'hydrogène, il est possible de créer des lignes de liaisons pendantes. La méthode généralement employée dans la littérature [12–14] consiste en l'application d'une forte tension de surface et d'un fort courant tunnel ($V_S = -3V$ et $I = 5nA$ pour la référence [14]) pendant que la pointe balaye une ligne. Elle permet la

⁷Pratiquement, les impulsions sont effectuées aléatoirement sur les différents sites et pour les différentes tensions de surface.

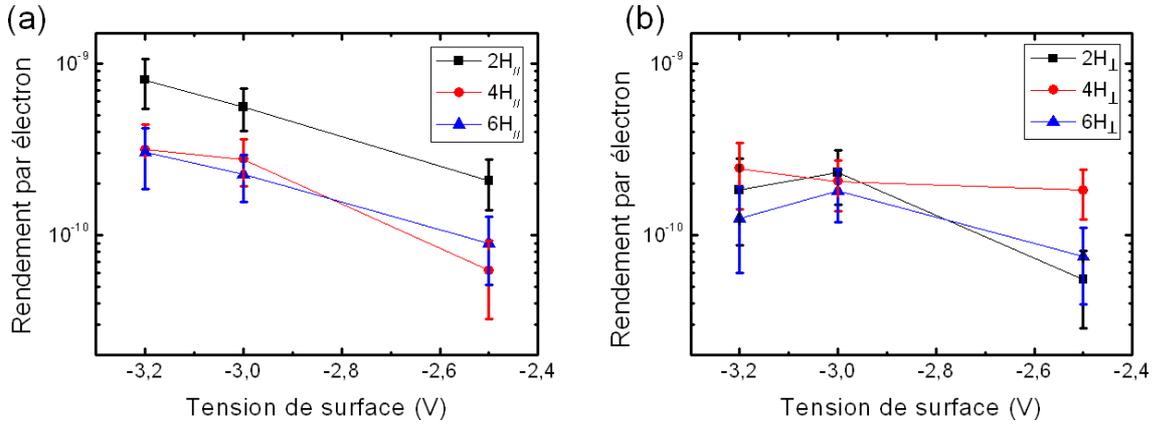


FIG. 3.25: Rendements par électron en fonction de la tension de surface pendant l'impulsion évalués pour les différents sites d'injection de charges (a) parallèlement et (b) perpendiculairement aux rangées de dimères.

création de “longues” lignes de liaisons pendantes dont la structure est hélas peu contrôlée. En effet, bien que ces lignes soient composées majoritairement de dimères qui ne portent qu'un seul atome d'hydrogène, certains des dimères gardent leurs deux atomes d'hydrogène alors que d'autres perdent leurs deux atomes d'hydrogène (création d'un dimère déshydrogéné). Dans notre cas, la création de la ligne a été délicate car nous voulions que les liaisons pendantes de silicium soient situées sur des dimères adjacents. Pour ces raisons, les lignes que nous avons créées ont été obtenues par désorption sélective des atomes d'hydrogène les uns après les autres. Il a été difficile de construire des lignes de liaisons pendantes adjacentes stables car les liaisons pendantes avaient tendance à se réhydrogéner. Nous n'avons donc pu tester que le site à $2H_{//}$ avec les deux conditions initiales possibles, comme présenté sur la figure 3.26.

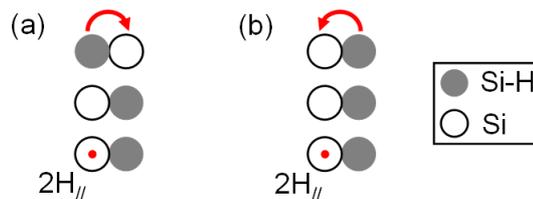


FIG. 3.26: Schémas pour la mesure du transfert de charges pour des lignes de liaisons pendantes adjacentes. Les deux conditions initiales sont testées : (a) l'atome d'hydrogène du bistable est initialement proche de la pointe ; (b) la liaison pendante du bistable est initialement proche de la pointe.

La figure 3.27 présente deux topographies STM illustrant la possibilité de faire basculer le bistable par un transfert de charges au travers d'une ligne de liaisons pendantes dans le cas où l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe. Comme décrit dans le chapitre 2, la liaison pendante du centre a une intensité plus faible du fait des instabilités de Peierls [12, 15].

Sur un total de 215 impulsions de tension à -2,5V ($T \sim 2s$), le basculement du bistable a été peu observé. Ainsi, il semble raisonnable de considérer qu'il n'y a pas de rebond. Les

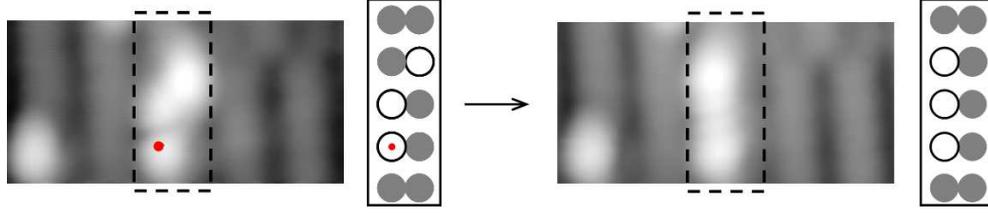


FIG. 3.27: Basculement du bistable dans le cas où l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe (figure 3.26.a). Les topographies ($3,9 \times 1,8 \text{ nm}^2$) sont acquises à $V_S = -1,7 \text{ V}$ et $I = 69 \text{ pA}$. Le basculement du bistable est obtenu par une impulsion de tension (à l'endroit du point rouge) de $-2,5 \text{ V}$ appliquée à la surface pendant 2 s .

rendements par électron peuvent donc être évalués à partir de la formule 3.2 obtenue pour les impulsions de courte durée. Les probabilités mesurées et les rendements par électron Y_H et Y_{DB} sont donnés dans le tableau 3.5 où ils sont comparés aux rendements obtenus pour des lignes hydrogénées de même longueur.

Condition initiale	Probabilité mesurée	Rendement par électron estimé	Comparaison avec les lignes Si:H
cas 1 (Y_H)	$7,1 \pm 2,7\%$	$7,5 \cdot 10^{-11} \pm 2,7 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-9} \pm 0,5 \cdot 10^{-9}$
cas 2 (Y_{DB})	0,0%	$< 10^{-13}$	$4,3 \cdot 10^{-10} \pm 2,0 \cdot 10^{-10}$

TAB. 3.5: Probabilités et rendements par électron pour le transfert de charges au travers d'une ligne de liaisons pendantes comparés à une ligne de même taille sur le Si:H (site $2H_{||}$). Condition initiale : cas 1, l'atome d'hydrogène est initialement proche de la pointe (figure 3.26.a); cas 2, la liaison pendante est initialement proche de la pointe (figure 3.26.b).

Comme les courbes de spectroscopie tunnel obtenues sur une ligne de trois liaisons pendantes adjacentes (figure 2.21 du chapitre 2) présentent un pic à $-2,4 \text{ V}$ qui correspond probablement à une exaltation de l'orbitale Si-Si, on peut penser que le transfert de charges doit se faire de manière privilégiée au travers de ces lignes. Or, les résultats du tableau 3.5 montrent des rendements faibles. Ceci est probablement dû au faible rendement d'injection de trous lorsque la pointe est au-dessus d'une liaison pendante (discussion du paragraphe 3.2.e) dont la présence implique l'ouverture de canaux de conduction. Il n'est donc pas possible de conclure sur l'efficacité du transfert de charges à travers ces lignes de liaisons pendantes.

Par ailleurs, des réactions "parasites" ont été observées. Ces dernières, qui sont observées dans $22,1 \pm 3,4\%$ des cas, sont schématisées sur la figure 3.28. Il est intéressant de noter que dans les cas (a) et (b) deux atomes d'hydrogène basculent. Nos expériences ne permettent pas de dire si les deux mouvements se font simultanément ou indépendamment l'un de l'autre. Néanmoins, si l'on s'intéresse spécifiquement au mouvement de la liaison pendante excitée (cas (a) et (b)) on s'aperçoit qu'elle bascule dans $17,2 \pm 3,1\%$ des cas. Ces réactions parasites ont été écartées de la mesure du transfert. En particulier le mouvement du bistable dans le cas (b) n'est pas pris en compte, car il n'est pas évident de savoir s'il est lié ou non au mouvement de la liaison pendante centrale.

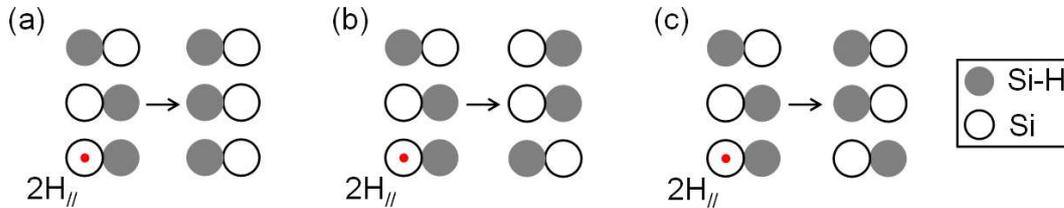


FIG. 3.28: Schémas des réactions “parasites” observées : (a) mouvement de la liaison pendante excitée et de la liaison pendante centrale (b) mouvement de la liaison pendante excitée et du bistable (c) mouvement de la liaison pendante centrale. Le point rouge indique la position de la pointe pour l’injection de charges.

3.3.d Comparaison entre les surfaces de Si:H avec un dopage de type n et de type p

Nous avons vu que, sur la surface de Si(100):H de type n (figure 3.21), les rendements sont réduits sur les liaisons pendantes. En plus de l’ouverture de canaux de conduction, la liaison pendante possède une charge négative qui peut influencer les transferts de charges entre le bistable et les états de surface. Il est légitime de penser que le transfert de charges sera modifié pour une surface de type p. En effet, sur ce type de surface, à température ambiante les liaisons pendantes n’ont pas de charge fixe (elles sont globalement neutres) [16]. Pour cette raison, nous avons cherché à étudier le transfert de charges sur une surface de type p dopée avec des atomes de bore.

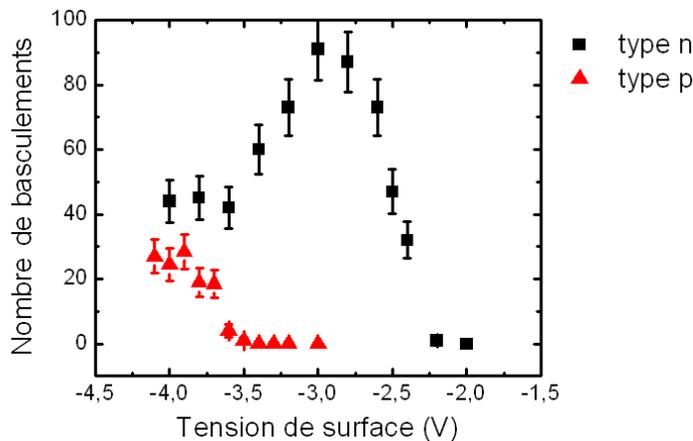


FIG. 3.29: Nombre de basculements de l’atome d’hydrogène en fonction de la tension de surface. La courbe rouge (triangles) correspond à une surface de Si:H de type p et la courbe noire (carrés) à une surface de Si:H de type n.

Dans un premier temps, il faut vérifier que la sonde utilisée est toujours valable. Pour cela, le basculement de l’atome d’hydrogène a été testé en imageant le bistable sur une unique ligne (mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le paragraphe 3.2.b). La figure 3.29 présente le nombre de basculements du bistable en fonction de la tension de surface. Il apparaît que le basculement n’est pas efficace sur les mêmes gammes de tension que pour la surface de type n. Pour des tensions de surface inférieures à -3,5V,

le basculement peut avoir lieu sur la surface de type p. Néanmoins, il est peu efficace et pour ces tensions il y a un risque plus important de modifier aussi bien la structure de la pointe que le bistable lui-même (désorption d'atomes d'hydrogène des dimères voisins, dépôt d'impuretés provenant de la pointe). Il n'a donc pas été possible d'étudier le transfert de charges sur la surface de type p car le basculement du bistable ne peut pas être utilisé comme sonde. La structure électronique de la liaison pendante, en particulier la charge négative de la liaison pendante sur la surface de Si:H de type n, semble donc jouer un rôle important dans le mécanisme du mouvement du bistable.

De plus, l'imagerie de la liaison pendante sur la surface de type p a montré des effets de charge étonnants qui sont présentés dans le chapitre suivant.

3.4 Conclusions du chapitre

Ce chapitre regroupe les résultats obtenus sur l'activation à distance d'un bistable atomique sur la surface de Si:H. Ce bistable "modèle" est constitué d'un dimère de silicium portant un unique atome d'hydrogène qui peut basculer d'un côté à l'autre du dimère. Le mouvement du bistable atomique a été étudié en détail par STM à 5K.

Dans un premier temps, nous avons montré que l'activation du bistable est possible à basse température (5K) et que le mécanisme de basculement semble être le même que celui décrit dans la littérature à température ambiante [4, 5]. Ainsi, c'est un processus à un électron impliquant l'excitation par un trou de l'orbitale Si-Si du dimère qui permet le changement de configuration du bistable. Nos mesures ont aussi montré que le basculement peut être induit de manière très locale. En effet, les rendements par électron mesurés quand la pointe est positionnée au-dessus de l'atome d'hydrogène sont beaucoup plus grands que ceux mesurés quand la pointe est au-dessus de la liaison pendante. Ceci est dû au fait qu'au-dessus de la liaison pendante des canaux de conduction supplémentaires sont ouverts, réduisant le rendement d'activation du bistable. La localisation de l'excitation est aussi expliquée par la diminution de la densité de charge calculée sur le bistable proche de la liaison pendante.

Dans un second temps, nous avons mis en évidence le transfert de charges sur la surface de Si:H en activant le mouvement du bistable à distance. La méthode employée pour ces mesures consiste à injecter une charge à l'extrémité d'une ligne de taille atomique et à vérifier que la charge est bien transférée en utilisant une sonde qui change d'état, ici, le basculement du bistable. Cette méthode peut être étendue à n'importe quel autre mouvement (changement de configuration, diffusion...) ou encore émission de lumière. Néanmoins, elle reste limitée à l'énergie nécessaire pour induire le changement d'état de la sonde.

Nos résultats montrent que le transfert de charges est possible par des lignes hydrogénées ou par des lignes composées de liaisons pendantes adjacentes. Par ailleurs, les résultats obtenus sur les lignes hydrogénées permettent de définir une zone de connexion, où l'état initial de la liaison pendante sur le bistable et la position du site d'injection de charges ont une influence sur le transfert de charges, et une zone à plus longue distance, pour laquelle le rendement par électron ne dépend plus de ces deux conditions. L'excitation d'un état de surface en deux dimensions doit servir de support au transfert de charges. En revanche, dans la zone de connexion, le couplage entre le bistable et les états de surface joue un rôle important sur l'activation du bistable.

Par ailleurs, l'étude du basculement du bistable montre aussi l'importance qu'a le dopage de la surface. En effet, le basculement du bistable est très efficace entre -2,7V et

*CHAPITRE 3. MESURE DU TRANSFERT DE CHARGES SUR LA SURFACE
SI(100):H-2×1 À 5K PAR ACTIVATION D'UN BISTABLE ATOMIQUE À DISTANCE*

-3V sur la surface de type n alors qu'il est très peu probable à ces tensions de surface sur un substrat de type p.

Ces résultats apportent une vision nouvelle du contact électronique avec un nano-objet et de l'activation de son mouvement à distance sur une surface de semi-conducteur (Si(100):H).

Bibliographie

- [1] DOUMERGUE P., PIZZAGALLI L., JOACHIM C., ALTIBELLI A. *et* BARATOFF A. *Conductance of a finite missing hydrogen atomic line on Si(001)-(2 × 1)-H*. Physical Review B **59**, 15910–15916 (1999).
- [2] LYDING J. W. *et al.* *Ultrahigh vacuum-scanning tunneling microscopy nanofabrication and hydrogen/deuterium desorption from silicon surfaces : implications for complementary metal oxide semiconductor technology*. Applied Surface Science **132**, 221–230 (1998).
- [3] SOUKIASSIAN L., MAYNE A. J., CARBONE M. *et* DUJARDIN G. *Atomic-scale desorption of H atoms from the Si(100)–2 × 1 : H surface : Inelastic electron interactions*. Physical Review B **68**, 035303 (2003).
- [4] STOKBRO K., QUADE U. J., LIN R., THIRSTRUP C. *et* GREY F. *Electronic mechanism of STM-induced diffusion of hydrogen on Si(100)*. Faraday Discussions **117**, 231–240 (2000).
- [5] QUADE U. J., STOKBRO K., THIRSTRUP C. *et* GREY F. *Mechanism of single atom switch on silicon*. Surface Science **415 (3)**, L1037–L1045 (1998).
- [6] CRANNEY M. *Activation électronique de la dynamique de molécules organiques individuelles sur des semi-conducteurs*. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud XI (2007).
- [7] AMPLE F. *et* JOACHIM C. *The chemisorption of polyaromatic hydrocarbons on Si(100) : H dangling bonds*. Surface Science **602**, 1563–1571 (2008).
- [8] EIGLER D. M. *et* SCHWEIZER E. K. *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*. Nature **344**, 524–526 (1990).
- [9] CHIARAVALLIOTI F. *et al.* *A rack-and-pinion device at the molecular scale*. Nature Materials **6**, 30–33 (2007).
- [10] ALEMANI M. *et al.* *Electric field-induced isomerization of azobenzene by STM*. Journal of American Chemical Society **128**, 14446–14447 (2006).
- [11] LASTAPIS M. *et al.* *Picometer-scale electronic control of molecular dynamics inside a single molecule*. Science **308**, 1000–1003 (2005).
- [12] SOUKIASSIAN L., MAYNE A. J., CARBONE M. *et* DUJARDIN G. *Atomic wire fabrication by STM induced hydrogen desorption*. Surface Science **528**, 121–126 (2003). Proceedings of the Ninth International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions.
- [13] HERSAM M. C., GUISSINGER N. P., LEE J., CHENG K. G. *et* LYDING J. W. *Variable temperature study of the passivation of dangling bonds at Si(100)-2 × 1 reconstructed surfaces with H and D*. Applied Physics Letters **80 (2)**, 201–203 (2002).
- [14] HITOSUGI T. *et al.* *Scanning tunneling microscopy/spectroscopy of dangling-bond wires fabricated on the Si(100)-2 × 1-H surface*. Applied Surface Science **130-132**, 340–345 (1998).
- [15] HITOSUGI T. *et al.* *Jahn-Teller distortion in dangling-bond linear chains fabricated on a hydrogen-terminated Si(100)-2 × 1 surface*. Physical Review Letters **82 (20)**, 4034–4037 (1999).

- [16] LIU L. Q., YU J. X. *et* LYDING J. W. *Subsurface dopant-induced features on the Si(100) 2 × 1 : H surface : Fundamental study and applications*. IEEE Transactions on Nanotechnology **1** (4), 176–183 (2002).

Chapitre 4

Charge et décharge d'une liaison pendante individuelle sur la surface de Si(100):H de type p à 5K

Sur la surface de Si:H de type n, il semble acquis que la liaison pendante¹ possède une charge négative, qui peut être stabilisée grâce à l'excédent d'électrons dans le substrat, aussi bien à température ambiante [1] qu'à basse température (chapitre 2). En revanche, sur la surface de type p, l'état de charge de la liaison pendante change car le substrat est déficitaire en électrons. Les travaux effectués à *température ambiante* par Liu *et al.* montrent que les topographies des états inoccupés sont modifiées selon la charge portée par la liaison pendante [1]. Ainsi, sur la surface de type n, la liaison pendante apparaît comme une petite protubérance blanche entourée par un halo noir car la liaison pendante, chargée négativement, est entourée par un écran de charges positives. Au contraire, sur la surface de Si:H de type p, la liaison pendante apparaît simplement comme une importante protubérance blanche car elle n'a pas de charge fixe. Ce chapitre se concentre autour des images topographiques obtenues par STM à 5K pour la liaison pendante sur la surface de Si(100):H de type p. En effet, à *basse température (5K)*, des phénomènes nouveaux apparaissent sur cette surface : la topographie des états inoccupés peut être modifiée selon l'historique des tensions de surface appliquées pour l'imagerie de la liaison pendante.

Les deux premières parties de ce chapitre décrivent les topographies STM de la liaison pendante sur la surface de Si:H de type p et le phénomène de charge et de décharge observé sur les topographies STM. La troisième partie tente d'apporter des explications à ce phénomène.

¹La liaison pendante correspond à une orbitale atomique de type p_z de l'atome de silicium. Cette orbitale, qui était engagée dans une liaison Si-H, est à moitié remplie (un seul électron) après la désorption de l'atome d'hydrogène.

4.1 Topographies STM et phénomène de blanchiment de la liaison pendante à 5K

4.1.a États occupés de la liaison pendante

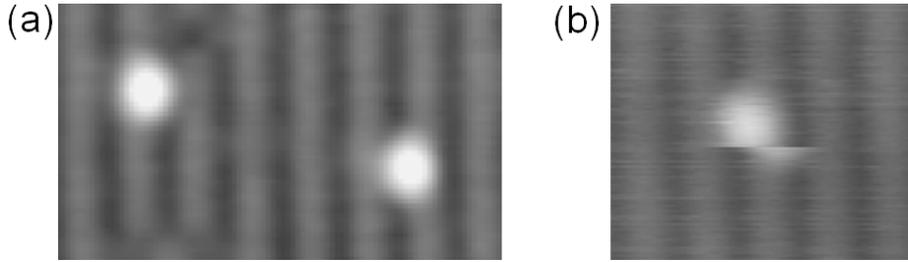


FIG. 4.1: Topographies STM des états occupés de la liaison pendante sur la surface de Si(100):H de type p. (a) $V_S = -2,5V$; $I = 120pA$; $6,2 \times 3,6nm^2$ (b) $V_S = -3,7V$; $I = 110pA$; $3,9 \times 3,3nm^2$.

Pour des tensions de surface négatives (imagerie entre -2 et -3,7V), la liaison pendante apparaît comme une protubérance brillante décentrée par rapport à la rangée de dimères. Les topographies STM, présentées sur la figure 4.1, montrent des images tout à fait semblables à celles observées pour une liaison pendante sur une surface de Si(100):H de type n (chapitre 2). L'extension spatiale de la protubérance diminue lorsque la tension de surface est diminuée. De plus, sur le dimère de silicium qui porte la liaison pendante, l'atome d'hydrogène restant peut basculer d'un côté à l'autre (mouvement du bistable décrit dans le chapitre précédent). Sur les topographies STM, le basculement de l'atome d'hydrogène est visualisé par le changement de côté de la liaison pendante. En revanche, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, dans le cas de la surface de Si:H de type p, le basculement, qui a lieu pour des tensions de surface inférieures à -3,5V (contre -2,2V pour la surface de Si:H de type n), est peu efficace comparé aux résultats obtenus sur la surface de type n (chapitre 3, paragraphe 3.3.d).

4.1.b États inoccupés de la liaison pendante

Liaison pendante blanche

De manière générale lorsqu'une topographie STM des états inoccupés est enregistrée à des tensions de surface positives (1,7² à 2,5V), la liaison pendante apparaît comme une protubérance blanche comme le montrent les images présentées sur la figure 4.2. Là encore, l'extension spatiale de la liaison pendante varie selon la tension de surface utilisée, mais cette fois-ci elle diminue quand la tension augmente. Ceci est en accord avec ce qui est observé à température ambiante par Liu *et al.* [1]. La liaison pendante ne serait donc pas chargée puisqu'aucun phénomène d'écrantage, semblable à ce qui est observé sur la surface de Si:H de type n, n'est visible (chapitre 2, paragraphe 2.2.d).

Pourtant, l'imagerie de la liaison pendante, obtenue pour des tensions de surface comprises entre 1,7V et 2V, varie selon la tension à laquelle l'image précédente a été effectuée. Deux procédures d'imagerie sont définies :

²1,7V est la tension de surface positive minimale à laquelle il a été possible d'imager notre surface.

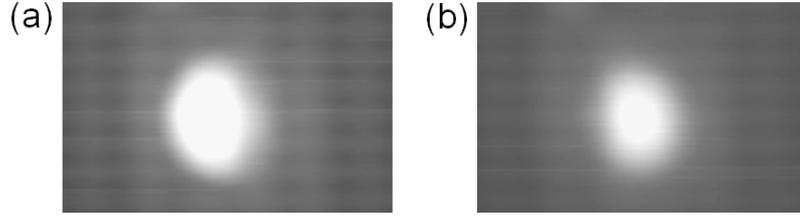


FIG. 4.2: Topographies STM des états inoccupés de la liaison pendante sur la surface de $Si(100):H$ de type p (a) $V_S=1,7V$; $I=110pA$; $4,7 \times 3,0 nm^2$ (b) $V_S=2,1V$; $I=110pA$; $4,7 \times 3,0 nm^2$.

- la première image est enregistrée pour une tension de surface positive, l'image suivante est acquise à une tension de surface positive où la liaison pendante apparaît blanche;
- la première image est enregistrée pour une tension de surface négative (typiquement $-2,5V$), l'image suivante est acquise à une tension de surface positive où la liaison pendante peut apparaître comme une petite protubérance blanche entourée par un halo noir (état noir) ou comme une protubérance striée blanche et noire (état strié). Ces deux états sont décrits dans les paragraphes suivants.

Liaison pendante noire

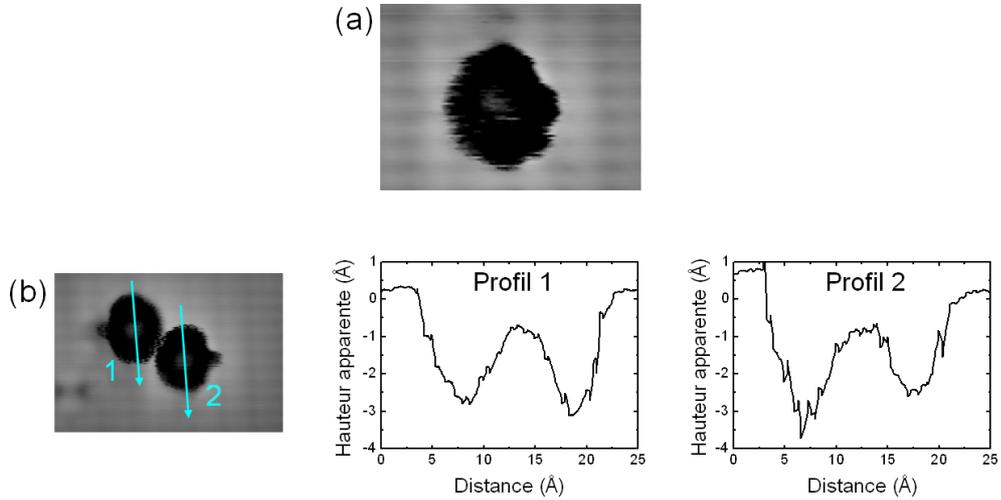


FIG. 4.3: Topographies STM des états inoccupés de deux liaisons pendantes sur la surface de $Si(100):H$ de type p . (a) $V_S=1,7V$; $I=110pA$; $3,9 \times 2,8 nm^2$ (image obtenue après une image de la liaison pendante à $V_S=-3,7V$) (b) $V_S=1,7V$; $I=120pA$; $5,9 \times 4,1 nm^2$ (image obtenue après une image de la liaison pendante à $V_S=-3,5V$) et profils topographiques.

La liaison pendante apparaît comme une petite protubérance blanche, qui a une intensité inférieure à celle des dimères dihydrides (figure 4.3.b), entourée par un halo noir. Le halo noir possède une extension spatiale de l'ordre de 16\AA parallèlement aux rangées de dimères et de 13\AA perpendiculairement. Il s'étend donc sur quatre à cinq dimères le long des rangées, et sur deux dimères perpendiculairement aux rangées. Ces images où la

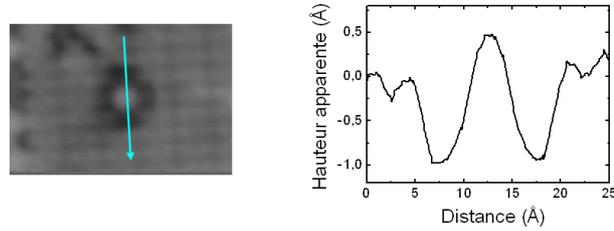


FIG. 4.4: Image et profil topographique des états inoccupés de la liaison pendante sur la surface de Si(100):H de type n ($V_S=1,7V$; $I=69pA$; $4,5 \times 3,1nm^2$).

liaison pendante apparaît noire font penser à celles qui sont obtenues sur la surface de Si:H de type n, comme rappelé sur la figure 4.4. Ainsi, il est probable que la liaison pendante apparaisse noire car elle est chargée négativement.

Ce type de topographie ne peut être obtenu que si la liaison pendante a été préalablement imagée à une tension de surface négative.

Liaison pendante striée

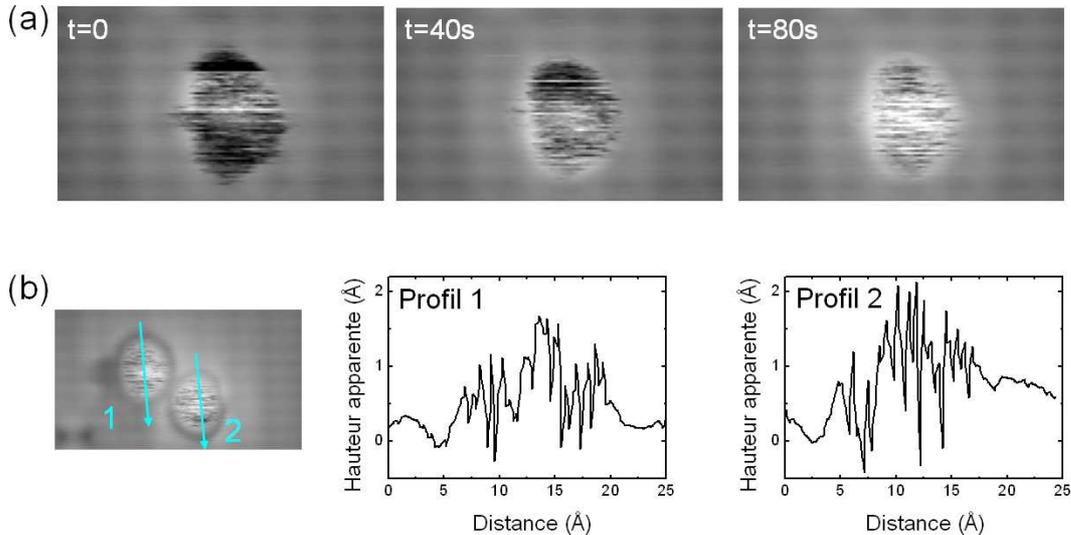


FIG. 4.5: Topographies STM des états inoccupés de deux liaisons pendantes sur la surface de Si(100):H de type p. (a) Succession d'images topographiques à $V_S = 1,8V$; $I=110pA$; $4,6 \times 2,8nm^2$ (séquence d'images obtenue après une image de la liaison pendante à $V_S = -3,7V$). 40s sont nécessaires pour l'enregistrement d'une image. (b) $V_S = 1,7V$; $I=120pA$; $5,9 \times 3,3nm^2$ (image obtenue après une image de la liaison pendante à $V_S = 1,7V$, image de la figure 4.3.b) et profils topographiques

La liaison pendante peut aussi apparaître striée avec un contour bien délimité (figure 4.5). Des instabilités de conduction sont observées sur toute la zone correspondant à la liaison pendante (intérieur du contour). En revanche, à l'extérieur du contour, les dimères de la surface de Si:H sont résolus, ce qui prouve que ces instabilités ne sont pas dues à une structure de la pointe. Ces variations rapides du courant, qui ne semblent pas avoir de structure particulière, sont nettement visibles sur les profils topographiques

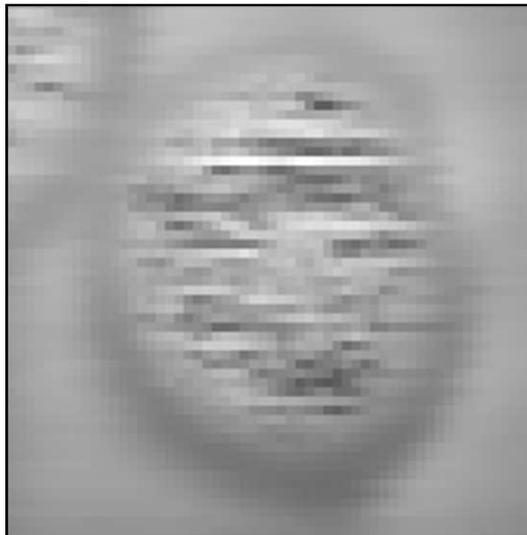


FIG. 4.6: Zoom sur une liaison pendante striée de la figure 4.5.b ($V_S=1,7V$; $I=120pA$; $1,5 \times 1,5nm^2$)

présentés sur la figure 4.5.b et sur le zoom de la figure 4.6. L'extension spatiale est toujours aussi importante que dans le cas de la liaison pendante noire. Par ailleurs, la liaison pendante peut apparaître avec une intensité moyenne plus ou moins foncée. Ainsi, sur l'image de gauche de la figure 4.5.a la liaison pendante semble plus sombre que sur l'image de droite de la figure 4.5.a.

Ce type de topographie peut être obtenu soit directement après une image enregistrée à une tension de surface négative (exemple de la figure 4.5.a qui est obtenu après une image à $V_S=-3,7V$), soit après une image topographique des états inoccupés où la liaison pendante apparaît noire (exemple de la figure 4.5.b qui est obtenu après une image à $V_S=1,7V$).

4.1.c Spectroscopie

Des courbes de spectroscopie tunnel ont été enregistrées sur des liaisons pendantes dans les différents états. De manière similaire aux courbes acquises sur des liaisons pendantes pour des substrats de type n (chapitre 2), aucune signature particulière à la liaison pendante n'est visible sur les courbes. La figure 4.7 rappelle la courbe de spectroscopie tunnel enregistrée sur la surface de Si:H de type p.

De manière générale, pour enregistrer les courbes de spectroscopie tunnel, nous commençons par imager la zone qui nous intéresse, ici à $V_S=-3,2V$ (figure 4.8.c). La consigne utilisée pour cette image donne alors la hauteur initiale de la pointe. Pendant l'enregistrement des courbes $I(V)$ et $dI(V)/dV$, la boucle de rétro-action est ouverte et la hauteur de la pointe peut être modifiée par rapport à la hauteur de consigne. Pour chaque courbe, la gamme des tensions de surface explorées est balayée deux fois : une fois pour des tensions de surface croissantes (aller, courbes noires) et une fois pour des tensions de surface décroissantes (retour, courbes rouges). À la fin de la mesure, la zone est ré-imagée (figure 4.8.d) afin de vérifier que la pointe n'a pas été modifiée pendant l'enregistrement des courbes de spectroscopie. C'est par cette méthode que les courbes $I(V)$ et $dI(V)/dV$ des figures 4.8.a et 4.8.b ont été enregistrées. Avant et après l'acquisition de ces courbes, la

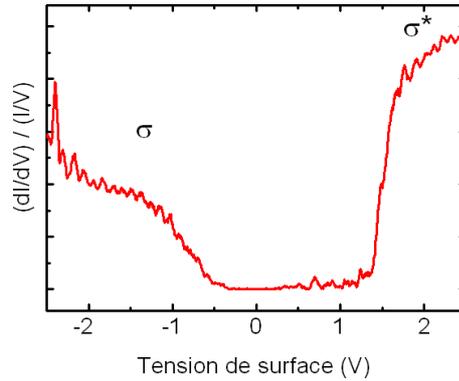


FIG. 4.7: Courbe de spectroscopie normalisée enregistrée sur la surface Si:H de type p.

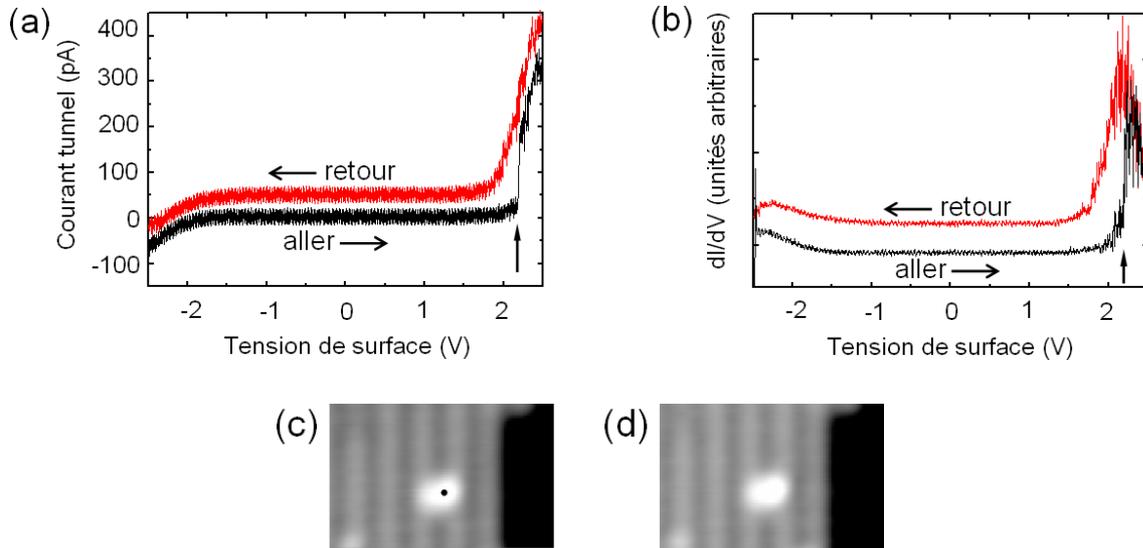


FIG. 4.8: Courbes de spectroscopie $I(V)$ et $dI(V)/dV$ enregistrées au-dessus d'une liaison pendante préalablement imagée à une tension de surface négative. Les courbes noires sont enregistrées en balayant la gamme des tensions de surface des valeurs négatives vers les valeurs positives (aller), les courbes rouges sont enregistrées en balayant la gamme des tensions de surface des valeurs positives vers les valeurs négatives (retour) (a) Courbes $I(V)$, (b) Courbes $dI(V)/dV$. La flèche indique un décroché brusque dans le courant. (c)-(d) Topographies STM des états occupés de la liaison pendante (c) avant et (d) après les mesures de spectroscopie tunnel ($V_S = -3,2V$; $I = 75pA$; $3,6 \times 9,1nm^2$). Le point noir indique la position de la pointe pendant l'acquisition des courbes de spectroscopie.

liaison pendante a été imagée à une tension de surface de $-3,2V$ (figures 4.8.c et 4.8.d), ce qui ne nous permet pas de connaître l'état (noir, strié ou blanc) dans lequel elle est. Il est néanmoins raisonnable de supposer qu'elle est dans un état noir ou strié au début de l'enregistrement des courbes de spectroscopie tunnel. Un phénomène intéressant, qui a été observé sur plusieurs mesures, se produit pendant la mesure de spectroscopie reportée sur la figure 4.8 : un changement brusque du courant a lieu pendant le balayage "aller" des tensions de surface (flèches sur les courbes de la figure 4.8). Comme cela est visible

sur la courbe $I(V)$ (figure 4.8.a), le courant “aller” (courbe noir) augmente brutalement pour rattraper la courbe rouge qui correspond au courant “retour”. Le même phénomène est observé sur la courbe dI/dV (figure 4.8.b). Comme l’image acquise après l’enregistrement des courbes $I(V)$ et $dI(V)/dV$ (figure 4.8.d) est semblable à celle enregistrée avant les mesures spectroscopiques (figure 4.8.c), le changement brusque n’est donc pas dû à une modification de l’apex de la pointe. Ainsi, bien que les états initial et final ne sont pas connus (images enregistrées à des tensions de surface négatives), la variation brusque du courant, pendant le balayage “aller”, peut être interprétée comme un changement d’état de la liaison pendante. Par comparaison avec les courbes de spectroscopie enregistrées sur les surfaces de Si(100) et de Si(100):H de type p, le pic à +2V correspond aux états σ^* . Ainsi, le changement d’état de la liaison pendante s’accompagnerait d’une modification de la conductance des orbitales σ^* .

Il est étonnant qu’aucun état correspondant à la liaison pendante ne soit visible dans les courbes de conductance alors que la topographie STM varie beaucoup entre les différents états noir, strié et blanc. Il est probable que la charge de la liaison pendante (négative dans l’état noir et neutre dans l’état blanc) modifie la conduction par l’orbitale σ^* . Ceci semble confirmé par la modification de la conduction de l’orbitale σ^* sur les courbes de spectroscopie reportées sur la figure 4.8. Il est donc probable que lors de la mesure la liaison pendante soit passée d’un état noir chargé négativement, où l’écran de charges positives modifie la conduction au travers de l’orbitale σ^* , à un état blanc.

4.2 Phénomène de charge-décharge

Nous avons détaillé plus haut les trois états (blanc, noir et strié) de la liaison pendante qui sont visibles sur les topographies STM des états inoccupés. Pour observer l’état noir chargé négativement, il est nécessaire de préparer le système préalablement en imageant la liaison pendante à une tension de surface négative (par exemple -3V). Quant à l’état strié, il est obtenu soit après une image en tension négative soit après une image en tension positive où la liaison pendante est dans un état noir.

Il est maintenant intéressant de voir comment la topographie d’une liaison pendante, qui est dans un état noir ou strié, évolue dans le temps quand elle est imagée continûment à une tension de surface positive, typiquement 1,7V. Dans ces conditions, nous avons observé qu’une liaison pendante préalablement préparée dans un état noir passe dans un état strié puis dans un état blanc, qui est l’état qui semble le plus stable. Nous appellerons ce phénomène, qui correspond à la décharge de la liaison pendante, *blanchiment de la liaison pendante*. Une fois dans l’état blanc, la topographie des états inoccupés de la liaison pendante reste stable tant qu’aucune image en tension de surface négative n’est effectuée.

4.2.a Gamme de tension pour laquelle le phénomène de blanchiment peut avoir lieu

Le premier point à éclaircir concerne les conditions nécessaires pour préparer et observer la liaison pendante dans un ‘état noir’ ou un ‘état strié’, états préalables nécessaires pour que le phénomène de blanchiment ait lieu. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la topographie des états occupés (seconde image) obtenue juste après l’acquisition d’une image en tension de surface négative (première image). Plus précisément, nous avons ef-

fectué une statistique sur l'état de la liaison pendante (noir, strié ou blanc) lors de l'acquisition de la seconde image. Le pourcentage des liaisons pendantes dans les états noir et strié est présenté sur le graphique de la figure 4.9 en fonction de la tension de surface de la seconde image. Par exemple, pour une image enregistrée à une tension de surface de +2V (après une première image acquise à une tension de surface négative), 53% des liaisons pendantes sont observées dans un état noir ou strié. Le cas échéant, elles sont dans un état blanc. La quantité, présentée sur le graphique de la figure 4.9, peut être vue comme un taux de réussite de la préparation des liaisons pendantes dans un état noir ou strié. Sa valeur est comprise entre 40 et 60% pour des tensions de surface variant de 1,7V à 2,1V. La valeur de 1,7V correspond à la tension de surface la plus basse employée pour l'imagerie. Au-delà de 2,1V, la liaison pendante apparaît toujours comme une protubérance blanche. *Le phénomène de blanchiment est donc observable uniquement pour des tensions de surface comprises entre 1,7 et 2,1V.*

Pour la première image, des tensions de surface de -2,5V, -3V, -3,5V et -3,7V ont été utilisées. Il est apparu que cette valeur ne joue pas de rôle sur l'efficacité de la préparation de la liaison pendante dans un état noir ou un état strié. C'est pourquoi, le graphique 4.9 regroupe les données pour ces quatre tensions.

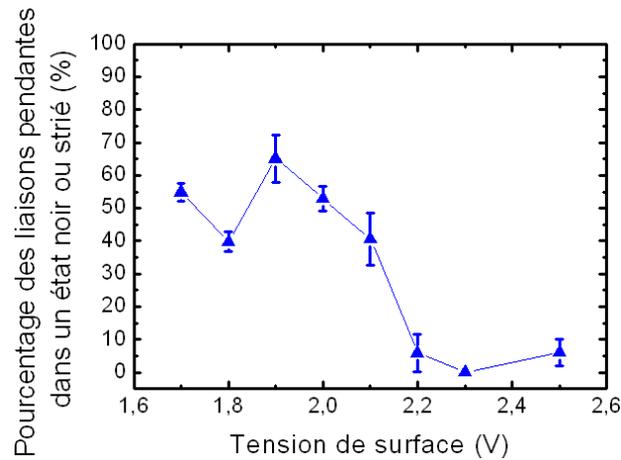


FIG. 4.9: Pourcentage des liaisons pendantes observées dans l'état noir ou strié en fonction de la valeur de la tension de surface. Ce pourcentage est mesuré sur les topographies des états inoccupés acquises après une image effectuée à une tension de surface négative (-2,5 V; -3 V; -3,5 V ou -3,7 V).

4.2.b Description du phénomène de blanchiment

Le phénomène de blanchiment observable entre 1,7V et 2,1V correspond donc à l'évolution de la liaison pendante de l'état noir à l'état strié puis à l'état blanc. Une fois que la liaison pendante est dans l'état blanc, elle ne change plus d'aspect tant qu'elle est imagée à des tensions de surface positives. Pour que le phénomène de blanchiment soit observé, il faut que la liaison pendante soit préparée dans un état noir ou strié en effectuant une image à une tension de surface négative. Deux exemples du phénomène de blanchiment sont présentés sur la figure 4.10. La première liaison pendante (figure 4.10.a) est préparée par une image à $V_S = -3,5V$ dans un état strié qui évolue rapidement vers un état blanc

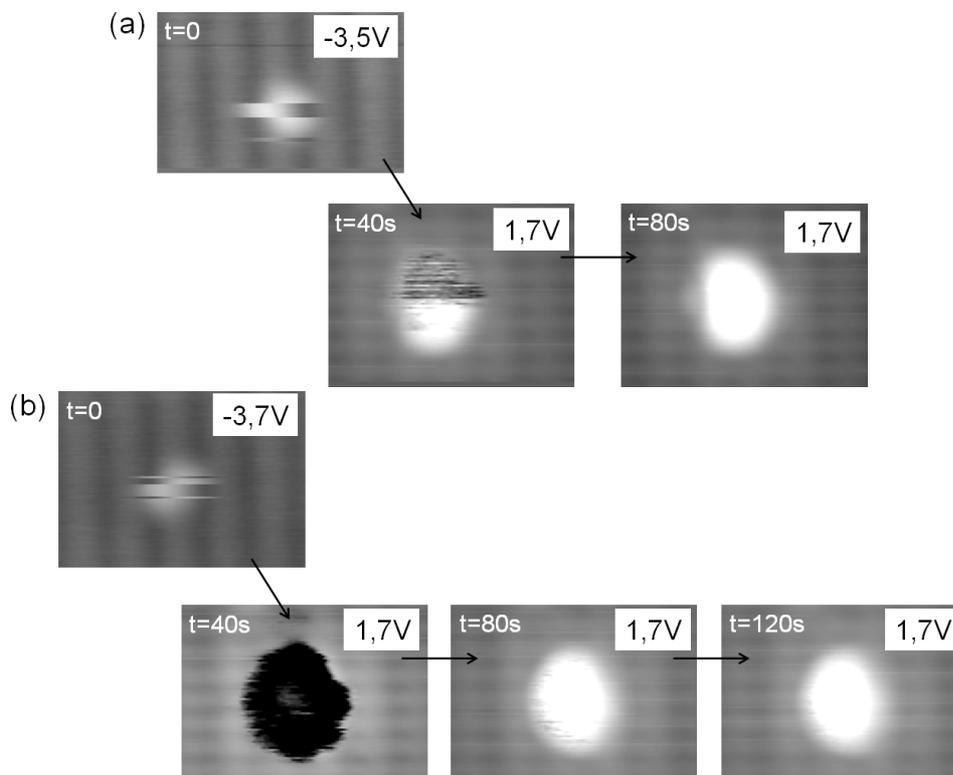


FIG. 4.10: Topographies STM enregistrées de manière successive de deux liaisons pendantes. Les images sont acquises en 40s. (a) $V_S = -3,5V$ puis $V_S = 1,7V$; $I = 110pA$; $3,9 \times 2,6nm^2$ (b) $V_S = -3,7V$ puis $V_S = 1,7V$; $I = 110pA$; $3,9 \times 2,8nm^2$.

(les images sont acquises en 40s). Pour la deuxième liaison pendante (figure 4.10.b), l'état noir est obtenu après une image à $V_S = -3,7V$. L'état noir évolue vers un état strié très brillant puis un état blanc. Il est intéressant, à ce stade, de noter que le temps nécessaire pour qu'une liaison pendante redevienne blanche n'est pas toujours le même, et il semble ne dépendre ni de la tension de surface négative de l'image de préparation, ni de l'état initial (noir ou strié).

Dans un premier temps, nous avons cherché à évaluer l'influence du sens de balayage (du haut vers le bas ou du bas vers le haut) de la pointe sur le phénomène de blanchiment. Autrement dit, nous avons cherché à estimer l'influence du temps écoulé entre le début du balayage et le moment où la pointe est sur la liaison pendante. Pour cela, nous avons imagé de grandes zones, comme celle présentée sur la figure 4.11, contenant plusieurs liaisons pendantes du haut vers le bas (figure 4.11.a) et du bas vers le haut (figure 4.11.b). Il apparaît, que quelque soit le sens du balayage, ce sont toujours les liaisons pendantes qui sont imagées les premières qui apparaissent noires et celles qui sont imagées en dernières qui apparaissent blanches. 85s ont été nécessaires pour accumuler les images présentées sur la figure 4.11. Plusieurs hypothèses peuvent alors être émises sur le phénomène de blanchiment selon le rôle que joue le champ électrostatique ou les conditions d'imagerie :

- Le phénomène de blanchiment peut être induit uniquement par le champ électrostatique. Dans ce cas, il suffit d'appliquer une tension positive à la surface pour que le champ existe dans la jonction tunnel et que la liaison pendante évolue de l'état

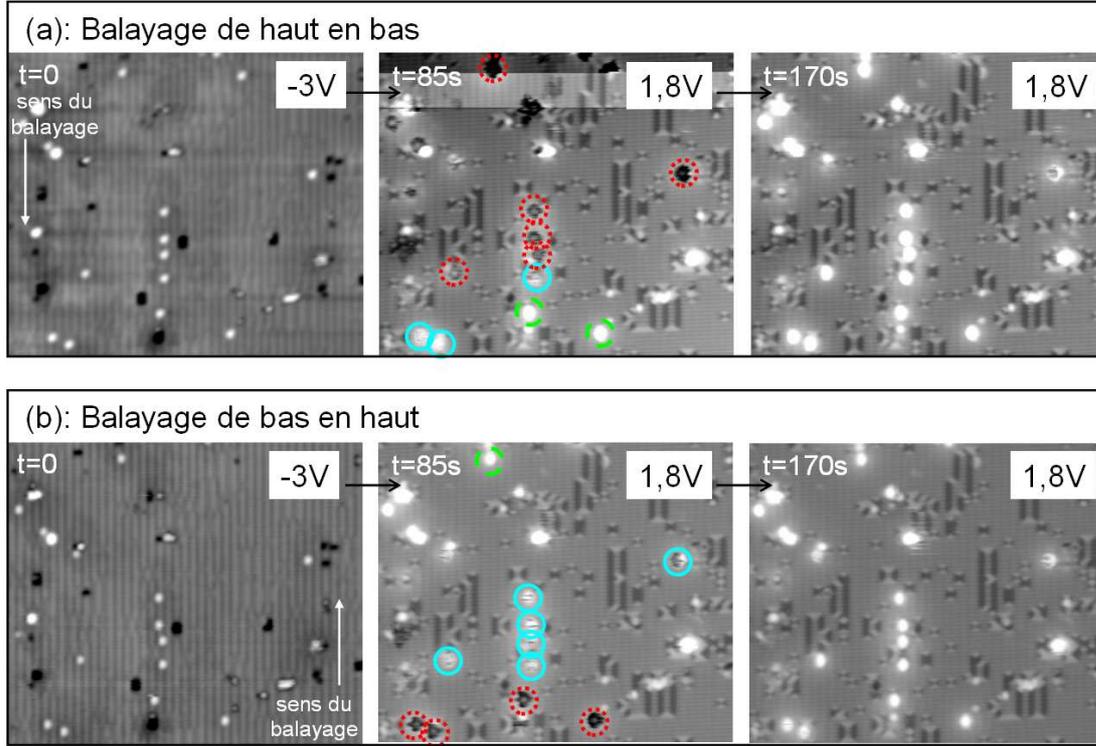


FIG. 4.11: Topographies STM d'une grande zone présentant plusieurs liaisons pendantes. Les images sont acquises en 85s. (a) Zone balayée de haut en bas $V_S = -3V$ puis $1,8V$; $I = 120pA$; $31,7 \times 27,3nm^2$ (b) Zone balayée de bas en haut $V_S = -3V$ puis $1,8V$; $I = 120pA$; $31,7 \times 27,3nm^2$. Sur les images centrales, les cercles pointillés rouges présentent les liaisons pendantes qui sont dans un état noir, les cercles pleins bleus présentent les celles qui sont dans un état strié, et les cercles en trait verts celles qui sont blanches après le changement de signe de la tension de surface du négatif au positif.

noir vers l'état blanc.

- Le courant tunnel influence le blanchiment, il faut donc être dans des conditions d'imagerie ($V_S > 0$ et $I \neq 0$) pour que le changement d'état de la liaison pendante ait lieu. Selon cette hypothèse, la conduction en surface des charges permettrait la décharge de la liaison pendante alors que la pointe est encore à distance de la liaison pendante.
- La liaison pendante peut évoluer spontanément dans le temps sans que l'application d'une tension de surface soit nécessaire.

Nos expériences ne permettent pas de savoir laquelle de ces hypothèses est la plus probable.

Par ailleurs, le sens du balayage sur une ligne (de droite à gauche ou de gauche à droite) n'a pas d'influence sur les images.

4.2.c Quantification du phénomène de blanchiment

Nous avons cherché à quantifier le phénomène de blanchiment pour savoir combien de temps est nécessaire pour que la liaison pendante devienne blanche ou s'il est possible de contrôler le changement d'état.

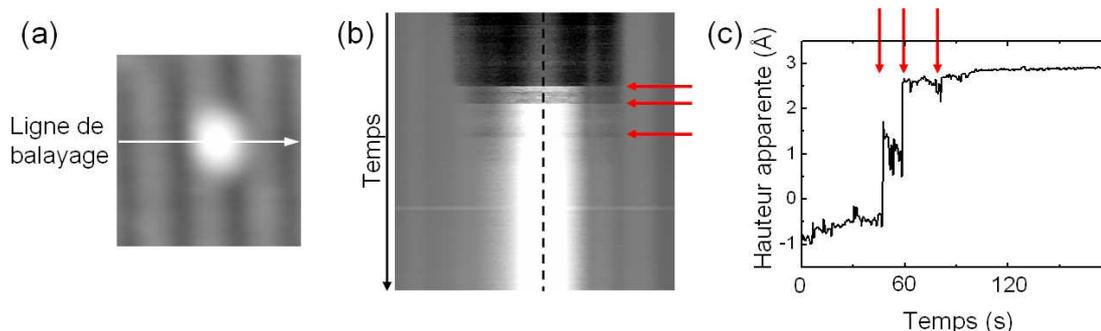


FIG. 4.12: Topographies STM sur une seule ligne afin d'évaluer le temps nécessaire au phénomène de blanchiment (a) Topographie des états occupés afin de préparer la liaison pendante dans un état noir ($V_S = -3V$; $I = 110pA$; $2,3 \times 2,4nm^2$) (b) Topographie des états inoccupés suivant une seule ligne en fonction du temps ($V_S = 1,7V$; $I = 110pA$; $2,3nm$ en largeur) (c) Profil topographique le long de la ligne en pointillée sur l'image (b).

Pour évaluer le temps nécessaire au blanchiment, la liaison pendante est préparée, par une image en tension de surface négative (figure 4.12.a), dans un état noir ou strié puis elle est imagée selon une ligne un grand nombre de fois de manière successive (figure 4.12.b). La durée nécessaire pour accumuler une image telle que celle présentée sur la figure 4.12.b, est de 168s. Ce type d'image permet de mettre en évidence plusieurs aspects. Comme illustré par le profil effectué selon la ligne pointillée de la figure 4.12.b, la transition entre deux états se fait par des changements brusques d'intensité et non de manière progressive. Par ailleurs, le temps nécessaire au blanchiment est de l'ordre de la minute. Néanmoins, ce temps n'est pas le même selon la liaison pendante étudiée, et il semble varier selon l'historique des tensions appliquées à la surface pendant l'imagerie. Il n'est donc pas évident de lui donner une valeur exacte.

Ces expériences mettent aussi en avant le fait que trois états distincts (noir, strié et blanc) sont impliqués dans le blanchiment. Comme les états noir et blanc sont reliés à des états de charge particuliers il est probable que le blanchiment soit une modification de la charge portée par la liaison pendante.

4.2.d Activation et vieillissement du phénomène de blanchiment

Le temps nécessaire pour avoir un blanchiment efficace de la liaison pendante est d'autant plus difficile à quantifier qu'il semble que le phénomène doit être activé et qu'ensuite il vieillit.

En effet, quand une nouvelle zone est imagée, il arrive que sur les premières images il ne soit pas possible d'obtenir les états noir et strié de la liaison pendante, malgré plusieurs images effectuées à des tensions de surface négatives. Puis après une vingtaine d'images à différentes tensions de surface positive ou négative, le phénomène de blanchiment devient observable. Ceci peut être vu comme la nécessité d'*activer la zone*. À l'inverse, il arrive qu'au bout d'un certain nombre de balayages, la liaison pendante se fige dans un état noir ou strié sans qu'il ne soit plus possible de la faire blanchir. Cela peut être considéré comme le *vieillissement* de la zone. Ce vieillissement est durable comme l'ont illustré des images enregistrées sur une zone où les liaisons pendantes se sont figées dans un état noir. Après plus de 12h, pendant lesquelles aucune image n'a été effectuée, le phénomène de

blanchiment était toujours bloqué et la zone inactive.

L'activation et le vieillissement du phénomène de blanchiment laissent à penser que pendant l'imagerie une modification durable de l'environnement de la liaison pendante a lieu permettant d'abord d'observer les états noir ou strié puis de les figer. Il est possible d'imaginer une modification de la sous-surface due à la migration d'atomes dopants ou à une diffusion d'hydrogène qui entraîne la formation de complexes B-H rendant l'atome dopant inactif [2, 3].

4.3 Interprétation des résultats expérimentaux

4.3.a Nature des liaisons pendantes

Afin d'essayer de comprendre le(s) processus physique(s) sous-jacent(s) au phénomène de blanchiment, il est important de bien comprendre les propriétés physiques des liaisons pendantes.

Ces dernières sont créées par la désorption locale d'un atome d'hydrogène. Après que la liaison Si-H est brisée, l'atome de silicium porte une orbitale atomique de type $3p_z$ avec un unique électron³.

Cette orbitale atomique possède trois états de charge possibles :

- la liaison pendante peut rester avec un unique électron, elle est neutre ;
- la liaison pendante peut perdre son électron, elle possède alors une charge positive ;
- la liaison pendante peut capturer un deuxième électron, elle possède alors une charge négative - ce qui est le cas sur le substrat de type n.

Par ailleurs, le fait d'enlever un atome d'hydrogène sur un dimère monohydrure entraîne une déformation géométrique du dimère. Les dimères monohydrures sont symétriques et les deux atomes de silicium se trouvent au même niveau. Dans la littérature, des calculs effectués par la méthode DFT, ont montré que la désorption d'un atome d'hydrogène implique une asymétrie du dimère. Ainsi, l'atome de silicium qui porte la liaison pendante est $0,1\text{Å}$ plus bas que celui qui porte l'hydrogène [4]. Néanmoins, ce calcul ne prend pas en compte l'effet du dopant et la charge possible de la liaison pendante.

Pour appréhender la façon dont la charge peut jouer un rôle sur l'asymétrie du dimère, il est intéressant de regarder les travaux effectués par Reusch *et al.* sur les hétérodimères P-Si sur la surface de Si(100) [5]. Dans leurs travaux, des molécules de phosphine (PH_3) sont déposées sur la surface de Si(100). Après un recuit les atomes de phosphore diffusent dans la surface et créent, en brisant la liaison π des dimères de silicium, des hétérodimères P-Si, qui remplacent les dimères Si-Si en surface. Dans ce dimère, l'atome de phosphore, qui possède un doublet d'électrons, est engagé dans trois liaisons P-Si (deux avec des atomes de silicium de la deuxième couche et une avec l'atome de silicium de la surface pour former le dimère). L'atome de silicium du dimère est donc lui aussi uniquement engagé dans trois liaisons (deux liaisons Si-Si et une Si-P) et porte une liaison pendante qui, de manière similaire à celle de notre bistable, possède trois états de charge possible. Les travaux de Reusch *et al.* montrent que l'imagerie STM de l'hétérodimère est modifiée selon la charge de la liaison pendante. Des calculs ont été effectués pour simuler ces images en prenant en compte l'état de charge et la géométrie de l'hétérodimère. Ainsi, quand la liaison pendante est neutre, l'atome de silicium se trouve légèrement en-dessous de l'atome

³Comme le silicium a une hybridation sp^3 dans le volume, il est probable que l'orbitale atomique sur la liaison pendante ait un caractère intermédiaire entre une orbitale p_z et une orbitale sp^3 .

de phosphore (l'angle formé par la liaison Si-P avec la surface est de l'ordre de $3,2^\circ$). Dans ce cas, le dimère est pratiquement plat. En revanche, lorsque la liaison pendante est chargée positivement, l'atome de silicium est beaucoup plus bas que l'atome de phosphore (l'angle formé par la liaison Si-P avec la surface est de l'ordre de 16°). De manière inverse, quand la liaison pendante est chargée négativement, l'atome de silicium est plus haut que celui de phosphore (angle de l'ordre de -6°).

Au vu des calculs effectués par Watanabe *et al.* sur la surface de Si:H [4] et des résultats obtenus sur les hétérodimères P-Si [5], il est raisonnable de considérer que la charge portée par la liaison pendante modifie la géométrie du dimère. Les schémas de la figure 4.13 sont une proposition pour la géométrie de notre bistable en fonction de la charge de la liaison pendante.

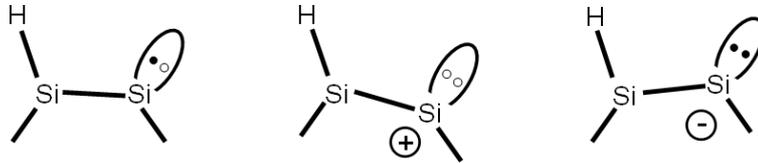


FIG. 4.13: Schémas illustrant la différence de niveau qui existe entre les atomes de silicium d'un dimère en fonction de la charge portée par la liaison pendante.

En résumé, il existe pour la liaison pendante *trois états de charge associés à une géométrie particulière du dimère.*

Il faut maintenant relier les différentes topographies STM observées aux différents états de charge de la liaison pendante possible. Comme l'état noir ressemble beaucoup aux images qui sont observées sur la surface de type n, il semble raisonnable de considérer qu'il correspond à une liaison pendante chargée négativement. Pourtant sur la surface de type p, la charge négative portée par la liaison pendante doit être peu stable car le substrat est déficitaire en électrons. Ceci expliquerait pourquoi l'état noir est peu stable et qu'il évolue vers l'état blanc. Ce dernier, par comparaison à ce qui est observé à température ambiante [1], correspondrait lui à une liaison pendante neutre. L'état strié, quant à lui, correspondrait à un état autre, par exemple, un état neutre ou chargé négativement associé à une géométrie autre que celle proposée sur les schémas 4.13.

4.3.b Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel

Afin de comprendre comment se fait la conduction au travers de la liaison pendante, nous nous sommes intéressés aux diagrammes énergétiques de la jonction tunnel. La difficulté de ces représentations est que l'énergie de l'état correspondant à la liaison pendante n'est pas connu expérimentalement, car rien n'est visible dans les courbes de spectroscopie tunnel. Ceci laisse à penser que l'état de la liaison pendante se trouve dans la bande interdite de la surface.

Dans un premier temps, intéressons nous à la surface de type n. D'après les calculs effectués par le groupe de Philippe Sonnet (chapitre 3, paragraphe 3.3.b), où le dopage de la surface est pris en compte, l'état correspondant à la liaison pendante se trouve 0,3eV sous le niveau de Fermi. Cet état est donc complètement rempli. La figure 4.14 présente les diagrammes énergétiques de la jonction tunnel tracés en fonction de la localisation de la pointe. Au-dessus de la protubérance centrale blanche, où est localisée la charge négative,

la conduction a lieu sans être altérée. Au-dessus du halo noir qui correspond à l'écran de charges positives entourant le défaut ponctuel chargé, la courbure de bande est importante, ce qui doit diminuer la conduction des électrons dans la jonction.

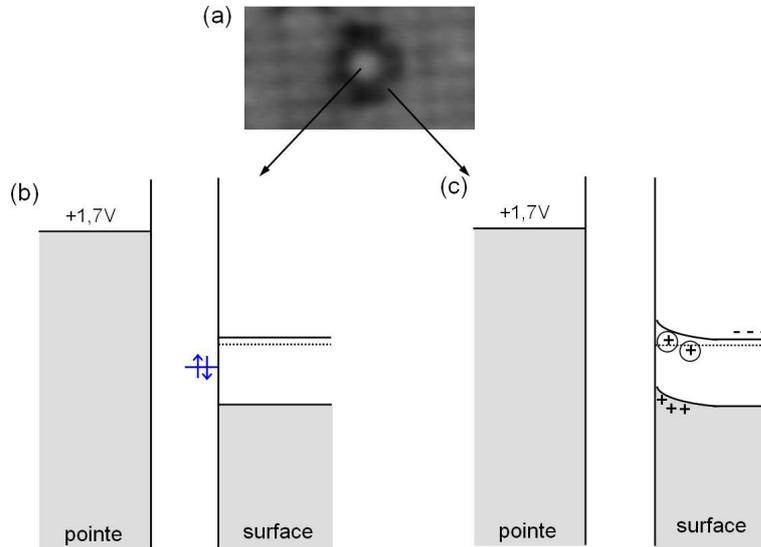


FIG. 4.14: Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel en fonction de la position de la pointe au-dessus de la liaison pendante sur une surface de Si:H de type n. (a) Topographie STM de la liaison pendante ($V_S=1,7V$; $I=69pA$; $3,8 \times 2,0nm^2$) (b) diagramme énergétique au-dessus de la protubérance blanche et (c) diagramme énergétique au-dessus du halo noir.

Dans le cas de la surface de Si:H de type p, l'état correspondant à la liaison pendante doit changer d'énergie selon la charge de la liaison pendante. Quand elle est négative, l'état doit avoir une énergie qui se situe sous le niveau de Fermi ; alors que, quand la liaison pendante est neutre, l'énergie de l'état doit être proche du niveau de Fermi. Les diagrammes de la figure 4.15 proposent un positionnement possible de l'état correspondant à la liaison pendante en fonction de la charge de cette dernière. Il est aussi possible d'imaginer que, lorsque la liaison pendante est chargée négativement, elle est dans un état métastable situé au-dessus du niveau de Fermi. Dans ces conditions, pour que l'état reste chargé, il est nécessaire que la liaison pendante soit isolée de la surface, ce qui peut être le cas si son énergie se trouve dans la bande interdite de la surface.

Nos observations sur la liaison pendante peuvent être rapprochées des travaux menés sur la charge d'un atome d'or [6] ou d'un atome d'argent [7] sur la surface de NaCl/Cu. Ces travaux ont montré qu'il est possible de maîtriser la charge d'un atome par l'intermédiaire d'impulsions de tension. Dans le cas de l'atome d'or, ce dernier peut avoir deux états de charge : neutre ou chargé négativement. Des impulsions de tension positive appliquées à la surface, qui impliquent une injection d'électrons, permettent à l'atome d'or de passer d'un état neutre à un état chargé négativement. La réaction inverse est obtenue par l'intermédiaire d'impulsions de tension négative appliquées à la surface (extraction d'électrons). Les expériences STM de Repp *et al.* sont associées à des calculs de densités des états électroniques [6]. Il apparaît que l'état électronique correspondant à l'atome d'or change d'énergie quand la charge est modifiée. En effet, une fois que l'atome d'or est chargé négativement, l'énergie de l'état électronique associé diminue de l'ordre d'un eV. La charge

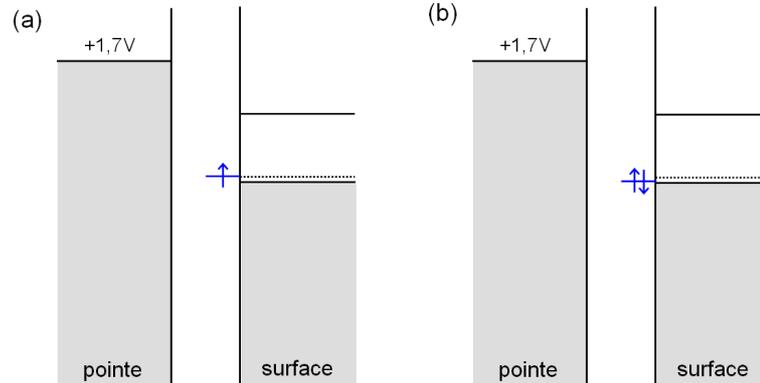


FIG. 4.15: Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel dans le cas d'une surface de Si:H de type p selon l'état de la liaison pendante. (a) Diagramme lorsque la liaison pendante est neutre (état blanc) (b) Diagramme lorsque la liaison pendante est chargée négativement (état noir).

de l'atome est accompagnée par une relaxation durable de la surface. Les processus d'acquisition d'une charge et de relaxation de la surface se font sur des échelles de temps très différentes (la relaxation étant le processus le plus lent). Mais, dans le cas d'une surface isolante (NaCl/Cu), la charge peut être fixée assez longtemps sur l'atome d'or pour que les atomes de Na et Cl de la surface aient le temps de relaxer.

Notre cas semble plus complexe puisque la liaison pendante se charge lorsqu'elle est imagée à une tension de surface négative (extraction d'électrons de la surface). Inversement, la décharge est observée en imageant la liaison pendante à une tension de surface positive (injection d'électrons dans la surface).

En revanche, de manière similaire à ce qui est observé pour l'atome d'or sur NaCl/Cu [6], il semble raisonnable de considérer que la charge et la décharge de la liaison pendante s'accompagnent d'un changement de géométrie, comme indiqué sur le schéma de la figure 4.13. Par ailleurs, pendant le processus de blanchiment, la liaison pendante passe par un troisième état : l'état strié. Ce dernier correspond certainement à une géométrie et une charge différentes des cas présentés sur la figure 4.13. Il est possible que la liaison pendante qui vient de perdre sa charge négative soit neutre mais avec une géométrie telle que l'atome de silicium portant la liaison pendante soit le plus haut (géométrie associée à la charge négative, figure 4.13). À l'inverse, elle peut conserver sa charge négative avec une géométrie où l'atome de silicium qui porte la liaison pendante est plus bas (géométrie associée à l'état neutre, figure 4.13).

À ce stade, les processus sous-jacents au phénomène de charge et de décharge ne sont pas connus avec certitude. Néanmoins, nous pouvons supposer que la charge de la liaison pendante est possible grâce à la courbure de bande créée par le champ électrostatique. Ainsi, en imageant la liaison pendante à une tension de surface négative, l'état qui lui est associé voit son énergie diminuée sous l'effet de la courbure de bande. Il passe alors sous le niveau de Fermi et la liaison pendante peut acquérir une charge. La géométrie et l'énergie de la liaison pendante sont alors modifiées. Quant à la décharge de la liaison pendante, elle pourrait être due à des effets de champ électrostatique ou à des processus tunnel inélastiques. Dans ce dernier cas, la perte d'énergie des électrons tunnel entraînerait une vibration des liaisons Si-Si proche de la liaison pendante, ce qui lui permettrait de

changer sa géométrie et son état de charge.

Afin de vérifier nos hypothèses, des calculs sont en cours dans l'équipe de Philippe Sonnet. Il s'agit de savoir, de manière théorique, quels sont les états de charge de la liaison pendante ainsi que la géométrie associée. Le calcul des densités d'état permettra d'accéder à l'énergie des niveaux de la liaison pendante en fonction de sa charge.

4.4 Conclusion

Sur la surface de silicium hydrogénée de type p, à basse température (5K), la liaison pendante peut être dans différents états de charge. L'état qui semble le plus stable correspond à la liaison pendante neutre. Elle apparaît alors blanche sur les topographies STM des états inoccupés. En revanche, elle peut acquérir une charge négative après avoir été imagée à une tension de surface négative. Cette charge est évacuée progressivement lorsque la liaison pendante est imagée continûment à une tension de surface positive. Chaque état de charge est probablement associé à une géométrie particulière du dimère de silicium. Le phénomène de décharge de la liaison pendante peut mettre en jeu des effets de champ électrostatique ou des processus inélastiques. Ces hypothèses doivent cependant être vérifiées par le calcul.

Bibliographie

- [1] LIU L., YU J. *et* LYDING J. W. *Scanning tunneling microscopy observation of single dangling bonds on the Si(100) 2×1 :H surface*. Materials Research Society Symposium Proceedings **705**, Y6.6.1–Y6.6.6 (2002).
- [2] HERRERO C. P., STUTZMANN M. *et* BREITSCHWERDT A. *Boron-hydrogen complexes in crystalline silicon*. Physical Review B **43**, 1555–1575 (1991).
- [3] HUANG L. J., LAU W. M., SIMPSON P. J. *et* SCHULTZ P. J. *Depth profiling of hydrogen passivation of boron in Si(100)*. Physical Review B **46**, 4086–4091 (1992).
- [4] WATANABE S., ONO Y. A., HASHIZUME T. *et* WADA Y. *Theoretical study of atomic and electronic structures of atomic wires on an H-terminated Si(100) 2×1 surface*. Physical Review B **54** (**24**), 17308–17311 (1996).
- [5] REUSCH T. C. G. *et al.* *Single Phosphorus Atoms in Si(001) : Doping-Induced Charge Transfer into Isolated Si Dangling Bonds*. Journal of Physical Chemistry C **111**, 6428–6433 (2007).
- [6] REPP J., MEYER G., OLSSON F. E. *et* PERSSON M. *Controlling the Charge State of Individual Gold Adatoms*. Science **305**, 493–495 (2004).
- [7] OLSSON F. E., PAAVILAINEN S., PERSSON M., REPP J. *et* MEYER G. *Multiple Charge States of Ag Atoms on Ultrathin NaCl Films*. Physical Review Letters **98**, 176803 (2007).

*CHAPITRE 4. CHARGE ET DÉCHARGE D'UNE LIAISON PENDANTE
INDIVIDUELLE SUR LA SURFACE DE SI(100):H DE TYPE P À 5K*

Chapitre 5

Molécules sur Si(100):H à basse température (5K)

La surface Si(100):H est un support particulièrement intéressant pour le dépôt de molécules, car elle permet l'isolation électronique des molécules. En effet, toutes les liaisons pendantes présentes sur la surface de Si(100) sont saturées par les atomes d'hydrogène, ce qui empêche la création de liaisons covalentes entre les molécules et la surface. Par ailleurs, il est possible de structurer la surface afin d'ancrer des molécules de manière contrôlée. Ceci peut être réalisé par la création de moules avant le dépôt des molécules [1], par l'arrachage sélectif d'atomes d'hydrogène [2] ou, comme nous le verrons dans l'introduction de ce chapitre, par l'éventuelle formation de fils moléculaires lors du dépôt des molécules [3].

5.1 Introduction : Choix des molécules à déposer

5.1.a Bilan sur les molécules déposées sur Si:H

Dans la littérature, les études publiées à ce jour sur le dépôt de molécules de petite taille¹ sur la surface de Si(100):H-2×1 ont conduit à leur chimisorption sur les liaisons pendantes ou les dimères déshydrogénés. Ainsi, l'ensemble des travaux sur les molécules de styrène² et leurs dérivées [3–5] montrent qu'il est possible de fabriquer des lignes moléculaires par réaction radicalaire en chaîne. Lors de l'adsorption, la double liaison de la molécule s'ouvre pour créer une liaison C-Si avec une liaison pendante de l'atome de silicium, laissant ainsi un électron célibataire sur la molécule. Ce dernier réagit très rapidement avec un atome d'hydrogène de la surface, créant simultanément une liaison C-H sur la molécule et une nouvelle liaison pendante sur le dimère voisin du site d'adsorption. Cette nouvelle liaison pendante permet l'adsorption d'une autre molécule. Les lignes moléculaires créées sont composées de cycles benzéniques qui se font face. Les calculs, effectués par DFT, montrent que dans une telle configuration il existe un recouvrement

¹Les études menées par Terada *et al.* sur le dépôt de polymères sur Si:H sont détaillées dans le chapitre 6.

²Formule développée de la molécule de styrène :



orbitaire entre les cycles benzéniques qui se font face, ce qui permet l'ouverture de nouveaux canaux de conduction [6, 7].

Les études réalisées jusqu'à présent n'ont donc pas tiré parti de la possibilité d'avoir des molécules physisorbées sur la surface de Si(100):H, qui seraient alors électroniquement isolées de la surface. Comme l'hydrogénation de la surface de Si(100) permet la saturation des liaisons pendantes de silicium, une molécule adsorbée ne pourra pas créer de liaisons covalentes avec les atomes de silicium, à moins qu'ils ne soient pas liés à des atomes d'hydrogène (liaisons pendantes résiduelles). Ainsi, sur la surface de Si:H, une molécule physisorbée devrait conserver ses propriétés électroniques. Afin de réduire la chimisorption des molécules sur les défauts déshydrogénés, les molécules doivent posséder soit des liaisons C-C saturées, soit des liaisons insaturées (double ou triple) fortement engagées dans l'aromaticité ou la conjugaison de la molécule (elles sont alors plus difficiles à briser)³.

5.1.b Système souhaité pour un transfert de charges

Le travail effectué au cours de cette thèse concernant le dépôt de molécules sur Si:H à basse température s'inscrit, lui aussi, dans la problématique du transfert de charges. L'objectif est donc d'adsorber deux espèces moléculaires différentes, puis de les manipuler de manière contrôlée grâce à la pointe STM afin de les rapprocher l'une de l'autre, et enfin, d'étudier les transferts de charge entre les deux molécules. Afin de choisir un système approprié, nous avons concentré notre attention sur les travaux menés sur les dispositifs organiques où la dissociation d'excitons, la recombinaison d'électron-trou et le transport de charges sont importants.

Dans les cellules solaires, afin de dissocier l'exciton créé par l'absorption de lumière, il est nécessaire d'avoir un composant qui peut capter les trous (donneur d'électrons, type p) et un autre pour capter les électrons (accepteur d'électrons, type n). Par la suite, le transport des porteurs de charge doit être assuré par les matériaux organiques jusqu'aux électrodes. Dans leur article, Pandey *et al.* ont étudié un système composé de molécules de pentacène, qui sont de type p, et de molécules de perylène, qui sont de type n [8]. Dans ce système pentacène/perylène, les énergies des niveaux HOMO et LUMO, qui sont des propriétés intrinsèques aux molécules, sont positionnées de sorte que les trous se trouvent de manière privilégiée sur les molécules de pentacène alors que les électrons se trouvent sur celles de perylène, comme le montre le schéma de niveaux de la figure 5.1. Alors que la dissociation des excitons est assurée par les propriétés intrinsèques des molécules, le transport de charge est fortement modifié par la structure des cristaux moléculaires. En effet, la mobilité des porteurs de charge est augmentée lorsque les électrons π peuvent se délocaliser sur de grandes distances, ce qui suppose que le recouvrement des orbitales π soit efficace.

Ce qui importe dans l'étude du transfert de charges entre deux molécules individuelles, ce sont leurs propriétés intrinsèques, et plus précisément les positions relatives des niveaux énergétiques des HOMO et des LUMO. En se fondant sur les problèmes posés par la dissociation d'excitons dans le domaine des cellules solaires, il est intéressant d'envisager l'étude

³Dans le cas de la surface Si(100), la molécule de benzène peut très facilement se chimisorber dans une configuration butterfly (formation de deux liaisons C-Si sur un dimère de Si-Si) qui implique les électrons du cycle aromatique. Mais dans le cas d'une surface de Si(100):H ce type d'adsorption ne sera possible que sur des dimères déshydrogénés. De plus, les études sur le styrène montrent que ce n'est pas l'une des doubles liaisons du cycle benzénique mais celle du groupement alcène qui réagit avec la liaison pendante. Ceci montre que les liaisons engagées dans l'aromaticité de la molécule semblent moins disponibles.

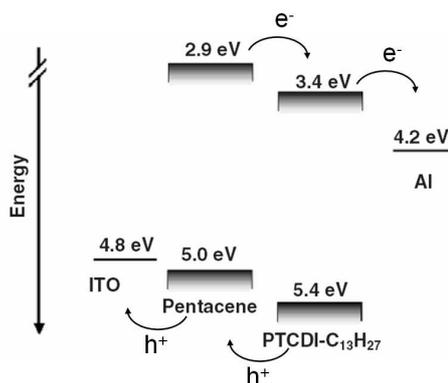


FIG. 5.1: Schéma de niveau des orbitales moléculaires du pentacène et du pérylène, sous forme de cristaux, face aux niveaux des électrodes (ITO et Al) dans le cas d'une cellule solaire. Les flèches indiquent le mouvement des électrons (e^-) et des trous (h^+). Schéma issu de la référence [8].

de molécules individuelles co-adsorbées sur une surface dont l'une est de type donneur et l'autre de type accepteur. La question est de savoir si, lorsque l'une des molécules est excitée, le porteur de charge créé peut être transféré à une molécule voisine. En d'autres termes, si, par l'intermédiaire de la pointe STM, des électrons sont injectés dans une molécule de type donneur, sera-t-il possible de transférer ces charges à une molécule de type accepteur (figure 5.2.a), et inversement (figure 5.2.b)? L'intérêt de ces études STM sur les molécules individuelles est de pouvoir explorer en détail le transfert de charges en fonction du positionnement précis de chaque molécule.

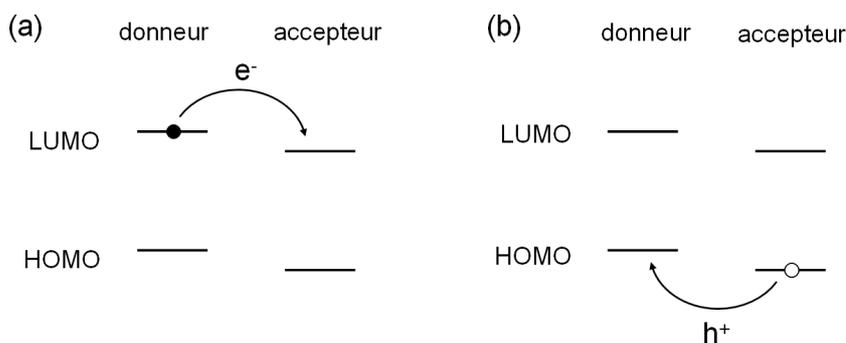


FIG. 5.2: (a) Schéma illustrant le transfert entre le donneur excité (charge négative) et l'accepteur. (b) Schéma illustrant le transfert entre l'accepteur excité (charge positive) et le donneur. Les flèches indiquent le mouvement des électrons (e^-) et des trous (h^+).

Nous avons donc décidé d'étudier un système composé de molécules de pentacène (type p) et de molécules de PTCDI (Perylene-tetra-carboxylic-di-imide) qui appartiennent à la famille des pérylènes (type n) adsorbées sur la surface de Si(100):H (figure 5.3). La physisorption de ces molécules permettra de conserver leurs propriétés électroniques, rendant ainsi possible le transfert de charges. Avant de pouvoir effectuer ce type d'expériences, il est important d'étudier les deux molécules de manière séparée afin de les caractériser indépendamment l'une de l'autre de manière précise. La suite du chapitre présente les

travaux menés sur la molécule de pentacène.

Les molécules de PTCDI, qui ont été synthétisées à Toulouse par le groupe d'André Gourdon, sont encore en cours d'étude. Dans le cadre de cette thèse, une température de sublimation de 780K a été mesurée à l'aide d'une balance à quartz. Mais l'imagerie des échantillons préparés avec cette température de sublimation n'a donné aucun résultat probant. Par ailleurs, les paramètres de dépôt sont à revoir car ces mêmes molécules ont été déposées sur une surface d'or pour une température de four de 600K [9].

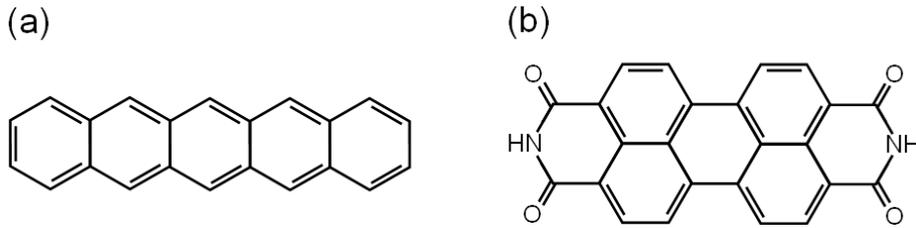


FIG. 5.3: Schémas des molécules de (a) pentacène et (b) PTCDI.

5.2 Pentacène

5.2.a Historique des études menées par STM sur le pentacène

Actuellement, les cristaux de pentacène trouvent leur place, entre autres, dans les cellules solaires et les transistors organiques. Or, le transport de charges dans un film de pentacène peut être fortement modifié par les défauts cristallins ou les impuretés. Ainsi, la plupart des études menées sur le pentacène par STM se sont intéressées à la manière dont les molécules s'organisent sur différents types de surface. De manière non exhaustive, les surfaces qui ont été utilisées pour faire croître des couches minces de pentacène sont aussi diversifiées que la surface de $Bi(100)/Si(111)$ [10, 11], celle de $Ga/Si(111)$ [12], la surface vicinale de $Cu(119)$ [13, 14], les surfaces d' $Au(100)$ [15] et d' $Au(111)$ [16, 17], ou enfin celle de HOPG [18].

La molécule de pentacène a aussi été étudiée par STM en tant que molécule individuelle sur les surfaces de $Cu(111)$ [20], de $Si(100)-2\times 1$ [19] ainsi que sur celle de $NaCl(100)/Cu(111)$ [21].

Dans le cas de la surface $Si(100)-2\times 1$, le pentacène est chimisorbé, et différentes configurations de la molécule sont observées selon la manière dont les liaisons covalentes C-Si sont créées entre le pentacène et la surface. Les 4 configurations (A_1 , IB, B_1 et B_2), qui sont représentées sur la figure 5.4, sont majoritairement observées. Chacune d'elles présente des images caractéristiques des recombinaisons orbitales dues aux nouvelles liaisons covalentes. Suzuki *et al.* [19] comparent les topographies STM qu'ils ont obtenues expérimentalement à des images STM calculées, et réactualisent les résultats obtenus jusqu'alors [22, 23].

Dans le cas de la surface de $NaCl(100)/Cu(111)$ [21], le mince film de NaCl permet de découpler électroniquement la molécule de pentacène du substrat. Ainsi, Repp *et al.* ont été les premiers à reporter l'observation d'orbitales moléculaires. La spectroscopie tunnel

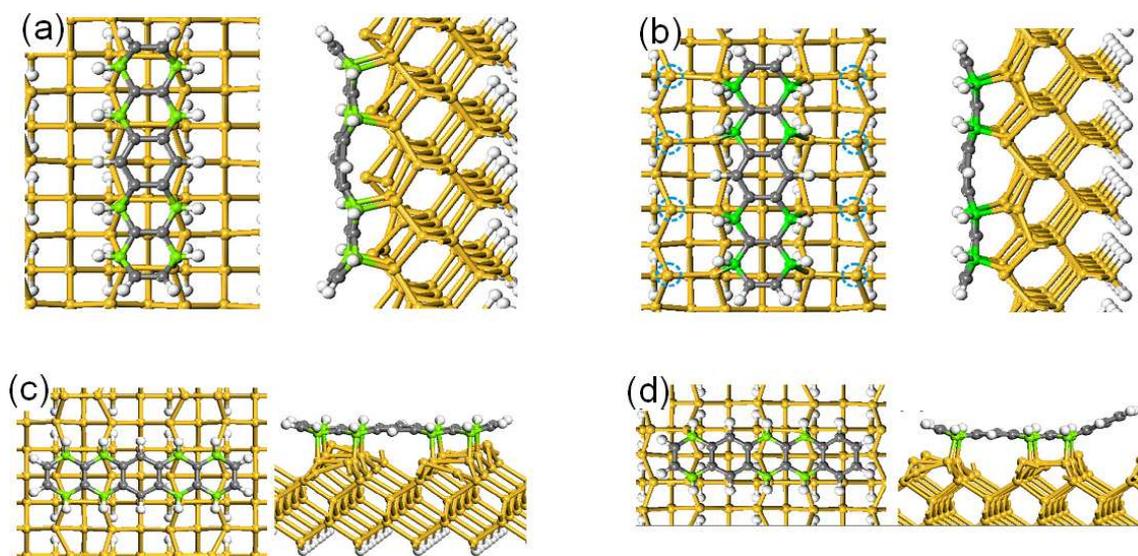


FIG. 5.4: Configurations majoritaires observées sur la surface de $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$: (a) configuration A_1 : pentacène parallèle aux rangées de dimères et centré sur une rangée (b) configuration IB : pentacène parallèle aux rangées de dimères et centré entre 2 rangées (c) configuration B_1 : pentacène perpendiculaire aux rangées de dimères (d) configuration B_2 : pentacène perpendiculaire aux rangées de dimères. Figures issues de la référence [19].

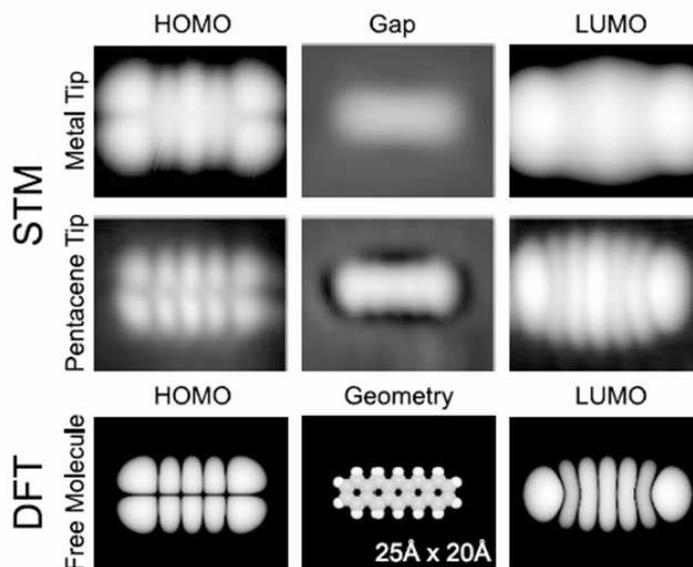


FIG. 5.5: Topographies STM du pentacène sur la surface $\text{NaCl}(100)/\text{Cu}(111)$: image-ries avec une pointe métallique, avec une pointe sous laquelle se trouve une molécule de pentacène, et calculs DFT des orbitales. Figure issue de la référence [21].

effectuée sur la molécule présente deux pics bien marqués à $-2,4\text{V}$ et $1,7\text{V}$, qui sont caractéristiques respectivement de l'orbitale HOMO et de l'orbitale LUMO du pentacène. L'imagerie de la molécule, présentée sur la figure 5.5, est en accord avec cette spectro-

scopie puisque pour une tension de surface de l'ordre de -2,4V, c'est l'orbitale HOMO qui est imagée alors que pour une tension de surface de l'ordre de 1,7V c'est l'orbitale LUMO qui est observable. De plus, pour des tensions situées dans la bande interdite de la molécule ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$), la topographie STM du pentacène ne présente aucune forme particulière (figure 5.5).

Néanmoins, il est connu, que dans le cas de couches minces de sel, un moment dipolaire de surface existe et qu'il peut influencer l'imagerie des molécules physisorbées. L'étude par STM de la molécule d'indigo sur NaCl(2ML)/Cu(111) illustre clairement cet effet [24]. Sur une même image, alors qu'aucun changement de pointe n'a lieu et que les différentes molécules sont physisorbées - ce qui suppose, dans le cas de l'indigo, une unique conformation de la molécule sur la surface -, elles apparaissent sous différentes formes (avec ou sans l'aspect d'orbitales moléculaires). Ceci signifie que selon l'environnement des molécules, l'énergie des orbitales peut être décalée. La surface de Si(100):H ne présente pas un moment dipolaire de surface aussi important que celui des couches minces de sel. Ainsi, les décalages en énergie dus à l'interaction entre le moment dipolaire et la molécule seront réduits, et la molécule sera d'autant mieux découplée électroniquement de la surface.

5.2.b Dépôt de la molécule de pentacène

Température du substrat (K)	Température du creuset (K)	Temps d'exposition (s)	Nombre de monocouches (ML) ⁴
5K	428K	1 s	0,02ML
5K	428K	8 s	0,15ML
320K	428K	30 s	0,50ML

TAB. 5.1: Conditions de dépôt du pentacène sur la surface de Si(100):H de type *n*.

Le dépôt de la molécule de pentacène sur la surface de Si(100):H a été effectué par évaporation. La température de sublimation de 428K a été déterminée grâce à la microbalance à quartz située sur l'enceinte de préparation du LT-STM. Trois échantillons, dont les conditions de préparation sont précisées dans le tableau 5.1, ont été observés par STM. L'un des risques lors des dépôts sur la surface de Si:H est que les molécules aient assez d'énergie pour s'adsorber sur les liaisons pendantes de Si présentes sur la surface. Ainsi, la quantité de molécules déposées a été estimée pour être supérieure à la densité de liaisons pendantes⁵. Pour le dernier dépôt, le temps d'exposition et la température du substrat ont été augmentés afin que les molécules puissent diffuser et s'organiser sur la surface.

5.2.c Imagerie et spectroscopie tunnel du pentacène sur Si:H à 5K

Sur les trois échantillons étudiés par STM, il a été possible d'observer des molécules individuelles de pentacène. Néanmoins, ces dernières étant physisorbées, l'interaction entre les molécules et la surface est très faible et les molécules sont systématiquement "balayées"

⁴Le nombre de monocouches est estimé en supposant un coefficient de collage de la molécule sur la surface égal à 1.

⁵À 5K, les surfaces de Si:H que nous avons préparées présentent un nombre de liaisons pendantes inférieur à 0,3 pour 100 atomes de Si, soit un taux de couverture de 3.10^{-3} ML.

par la pointe STM. Souvent, la présence de la molécule n'est détectée que par l'observation de stries sur l'image, comme illustré par la figure 5.6. Les seuls endroits où il est

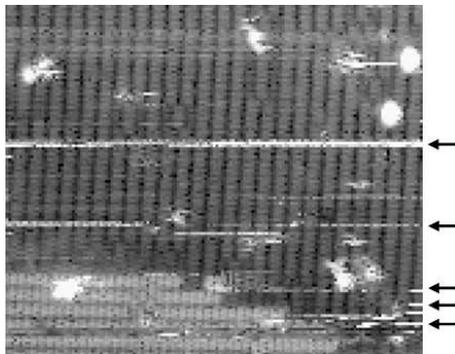


FIG. 5.6: Topographie STM de la surface $Si(100):H$ après le dépôt de molécules de pentacène ($V_S = -2,3V$; $I = 6pA$; $19,5 \times 16,6 \text{ nm}^2$). Les stries blanches, indiquées par des flèches, sont la signature de la présence de molécules de pentacène qui sont déplacées par la pointe sur la surface.

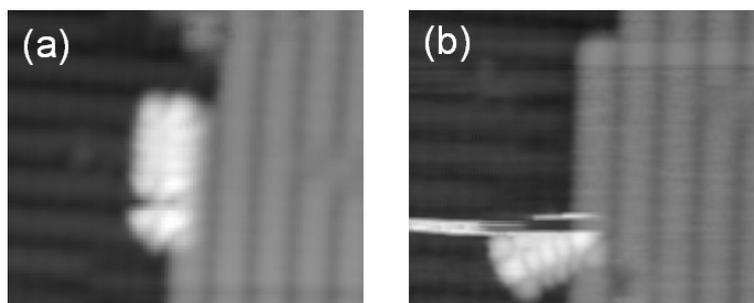


FIG. 5.7: Topographies STM du pentacène à $V_S = -3,0V$ et $I = 27pA$ ($6,5 \times 5,5 \text{ nm}^2$) : (a) translation le long d'une marche, (b) rotation. Pour l'acquisition de ces deux images, la pointe balaie la surface de haut en bas.

possible d'imager les molécules sont les bords de marche de type S_A ⁶ (sur 9 molécules imagées près d'une marche, 1 seule se positionnait sur une marche de type S_B). Sur l'ensemble des topographies STM, la molécule est "à cheval" sur la marche ; elle est orientée parallèlement aux rangées de dimères de la marche supérieure et perpendiculairement aux rangées de dimères de la marche inférieure. Hélas, comme illustré sur la figure 5.7, pendant l'acquisition de l'image en mode courant constant, la molécule est très souvent déplacée par la pointe soit selon un mouvement de translation le long de la marche (figure 5.7.a), soit selon un mouvement de rotation (figure 5.7.b).

Lorsque la molécule de pentacène tourne, elle prend une orientation originale qui ne correspond pas aux directions privilégiées de la surface ($[011]$ ou $[0\bar{1}\bar{1}]$). Les images où une orientation particulière est observée sont présentées sur la figure 5.8. Il ressort que l'angle

⁶Les marches de type S_A sont formées par le bord d'une rangée de dimères comme les marches imagées sur la figure 5.7. Au contraire, les marches de type S_B sont constituées par le bout des rangées de dimères (elles apparaissent alors comme des doigts).

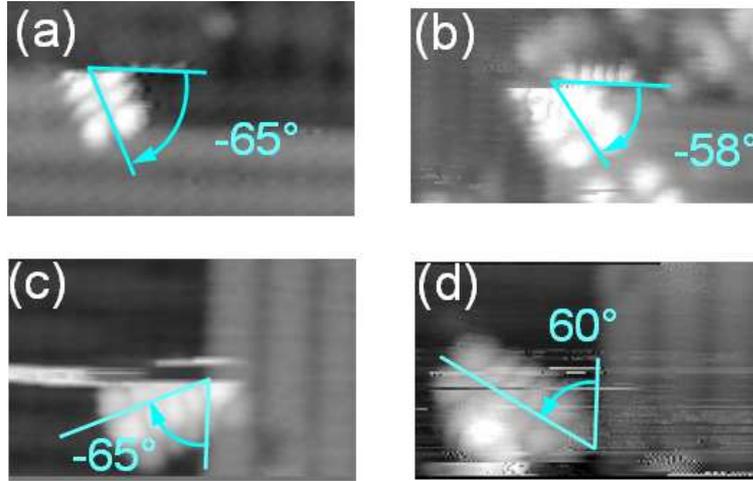


FIG. 5.8: Topographies STM où le pentacène présente une orientation particulière. (a) $V_S = -2,3V$; $I=7,4pA$ ($5,0 \times 3,2 \text{ nm}^2$) (b) $V_S = -3,0V$; $I=34pA$ ($5,0 \times 2,8 \text{ nm}^2$) (c) $V_S = -3,0V$; $I=27pA$ ($5,0 \times 3,2 \text{ nm}^2$) (d) $V_S = -3,0V$; $I=27pA$ ($5,0 \times 3,2 \text{ nm}^2$).

effectué par l'axe longitudinal de la molécule lors de la rotation a une valeur d'environ 60° . Malheureusement, le nombre d'images sur lesquelles une rotation est observée, n'est pas suffisant pour avoir une statistique significative.

Pour réduire au maximum le mouvement de la molécule pendant l'imagerie, il est nécessaire d'augmenter la distance pointe-surface afin que la pointe influence le moins possible la molécule. Ceci peut être effectué de deux manières. En mode courant constant, le courant de consigne doit être réduit au minimum accessible. Actuellement, pour le LT-STM, le courant minimal qui peut être atteint est défini par la sensibilité du pré-amplificateur et la résistance des fils reliant le STM au pré-amplificateur. Ceci conduit à un courant minimal de l'ordre de quelques pA. L'autre méthode consiste à enregistrer les images en mode hauteur constante. Dans ce cas, une image significative peut être obtenue alors que la pointe est rétractée de plus de 4Å par rapport à la hauteur de pointe qui serait utilisée en mode courant constant.

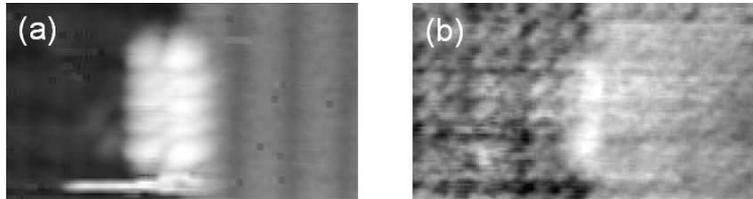


FIG. 5.9: Topographies STM de la molécule de pentacène sur une marche atomique ($4,9 \times 2,7 \text{ nm}^2$) pour différentes tensions de surface (a) $V_S = -3,0V$; $I=27pA$ et (b) $V_S = 2,5V$; $I=27pA$.

Intéressons-nous maintenant aux topographiques de la molécule de pentacène. Pour une tension de surface négative, l'imagerie des états occupés présente deux rangées de cinq lobes qui constitue un motif semblable à l'orbitale HOMO du pentacène calculée par DFT (figure 5.5). Ainsi, comme sur la surface de NaCl/Cu(111), il est possible d'imager la

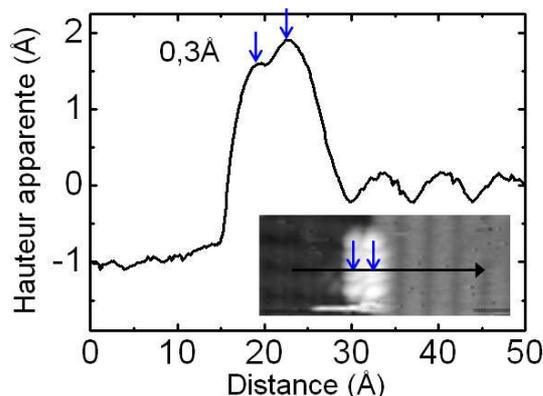


FIG. 5.10: Profil sur l'image topographique de la figure 5.9.a perpendiculairement à la marche.

HOMO de la molécule sur Si(100):H car elle est peu perturbée par la présence de la surface. Une analyse plus approfondie des molécules sur le bord des marches montre que les lobes sur la marche inférieure sont plus bas que ceux sur la marche supérieure. La différence de hauteur apparente est de l'ordre de $0,3 \text{ \AA}$, comme le montre le profil sur la figure 5.10. En revanche, à l'inverse de ce qui est observé sur la surface de NaCl/Cu(111), il n'a pas été possible d'observer la LUMO. L'article de Ample *et al.* explique cette observation par le fait que l'énergie de la LUMO se trouve dans la bande interdite du silicium [25]. Ainsi comme la LUMO n'est pas couplée avec le volume, il n'est pas possible de faire passer un courant au travers de cette orbitale.

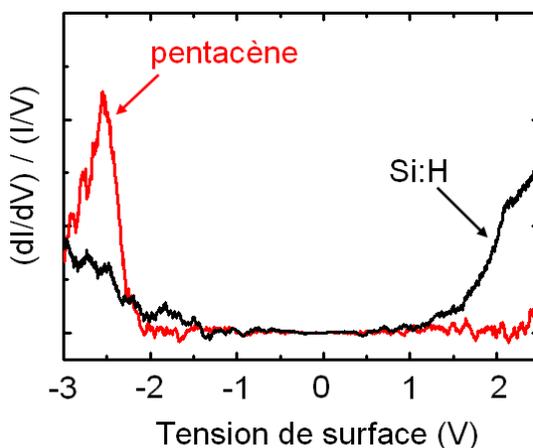


FIG. 5.11: Spectroscopie tunnel de la molécule de pentacène comparée à celle acquise sur la surface de Si:H.

Des mesures de spectroscopie tunnel, présentées sur la figure 5.11, ont été effectuées afin de visualiser la position en énergie des différents états de surface. La courbe enregistrée au-dessus de la molécule montre un unique pic à $-2,5 \text{ V}$ correspondant à l'énergie de la HOMO. Ainsi, pour toutes les tensions de surface qui sont supérieures à -2 V , la molécule apparaît sous la forme d'un bâtonnet qui ne présente pas de motif particulier. Ces images en forme de bâtonnet sont à rapprocher de celles obtenues par Repp *et al.* lorsque la tension

de surface a une valeur qui se situe dans la bande interdite de la molécule.

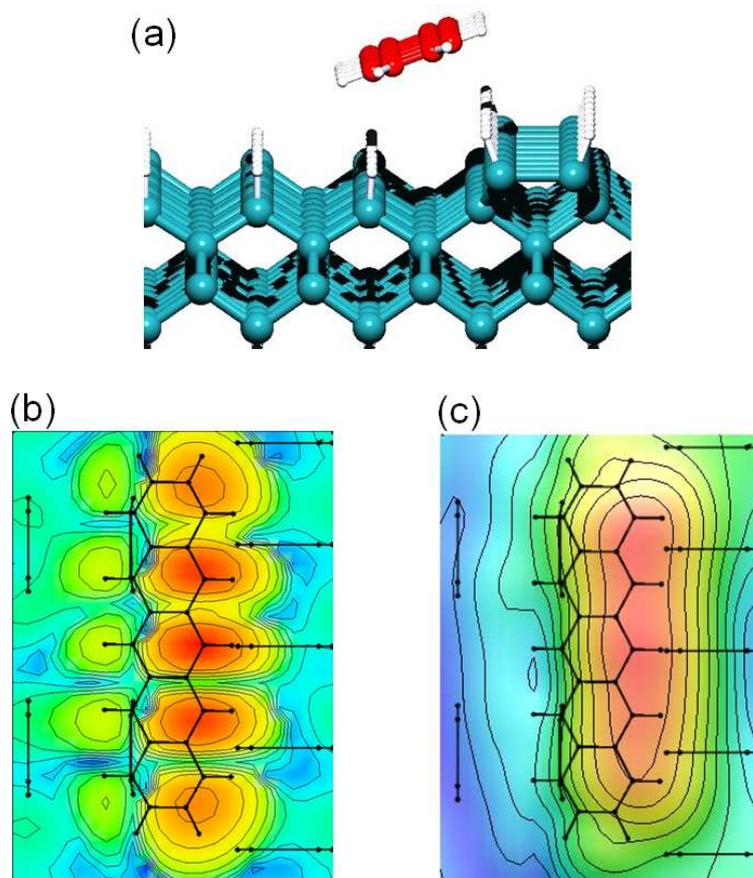


FIG. 5.12: (a) Conformation d'adsorption de la molécule de pentacène sur une marche de la surface de $Si:H$. (b) et (c) Images calculées en courant constant de la (b) HOMO et de la (c) LUMO de la molécule de pentacène.

Nos résultats expérimentaux sont complétés par des calculs d'images effectués par F. Ample et Ch. Joachim au CEMES (Toulouse). La conformation du pentacène sur une marche de la surface de $Si:H$, présentée sur la figure 5.12.a, est obtenue par la méthode ASSED+ (Atom superposition and electronic delocalization) décrite dans l'article [25]. Puis, les images STM sont calculées par la technique ESQC (Electron Scattering Quantum Chemistry) [26]. Les images obtenues sont présentées sur la figure 5.12.b et 5.12.c. Ces calculs confirment que la molécule de pentacène est bien physisorbée, et que la LUMO se trouve dans la bande interdite de la surface.

Il est intéressant de revenir sur les images acquises pour des tensions de surface négatives. En effet, comme illustré sur la figure 5.13, il arrive que l'imagerie des états occupés présente un motif qui ressemble à une image déformée d'orbitale. Cette déformation peut provenir de l'interaction qui existe soit entre la molécule et la surface, soit entre la molécule et la pointe. En effet, l'image topographique peut être sensible à l'environnement de la molécule (défauts de surface, reconstructions différentes...). Toutefois, cette hypothèse semble peu probable car la molécule se trouve 3\AA au-dessus de la surface [25]. La déformation est donc plus probablement due à l'interaction entre les états de la pointe

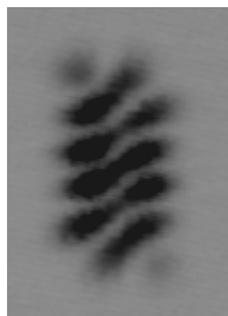


FIG. 5.13: Topographie STM des états occupés de la molécule de pentacène enregistrée en mode hauteur constante $V_S = -3,2V$ $\Delta z = -3,2\text{\AA}$ ($1,8 \times 2,5 \text{ nm}^2$). L'échelle correspond à la valeur relative du courant, le noir correspond donc aux courants négatifs les plus importants en valeur absolue.

et ceux de la molécule.



FIG. 5.14: Topographie STM comportant des îlots entre lesquels des zones de Si:H sont visibles ($V_S = -3,0V$; $I = 44 \text{ pA}$; $62 \times 40 \text{ nm}^2$).

Pour le troisième échantillon, préparé à une température de surface de 320K et avec un temps d'exposition de 30s, nous pensions pouvoir obtenir des structures organisées des molécules de pentacène. Hélas, les images topographiques de cet échantillon présentent essentiellement des îlots non structurés entre lesquels des zones de Si:H sont visibles (figure 5.14). En revanche, sur ces dernières, des molécules individuelles de pentacène ont pu être imagées certifiant ainsi que le dépôt a bien eu lieu.

De manière surprenante, l'adsorption de molécule sur une (des) liaison(s) pendante(s) de silicium n'a pas été observée. Elle n'a eu lieu ni lors du dépôt (même quand le substrat est chauffé pendant le dépôt) ni pendant l'imagerie. Théoriquement, il a été calculé que l'adsorption sur une liaison pendante unique était peu favorable [25]. Cet aspect est vérifié expérimentalement par l'imagerie répétée plusieurs fois de suite d'une zone contenant des liaisons pendantes. Sur le centre de cette zone, une partie striée correspondant au déplacement d'une molécule par la pointe est imagée plusieurs fois de suite avant de disparaître. La disparition des stries s'explique par le fait que la molécule a diffusé à l'extérieur de la zone imagée. Ainsi, bien que la molécule ait été traînée par la pointe

au-dessus de liaisons pendantes de silicium, elle n'a pas pu s'adsorber sur celles-ci. En revanche, les calculs montrent qu'il est probable que la molécule puisse s'accrocher sur un dimère déshydrogéné qui est plus réactif qu'une liaison pendante unique [25]. Ce type d'adsorption serait particulièrement favorable lors du dépôt. Néanmoins, elle n'a pas été vérifiée sur nos échantillons car, après l'hydrogénation, ils contiennent peu de dimères déshydrogénés.

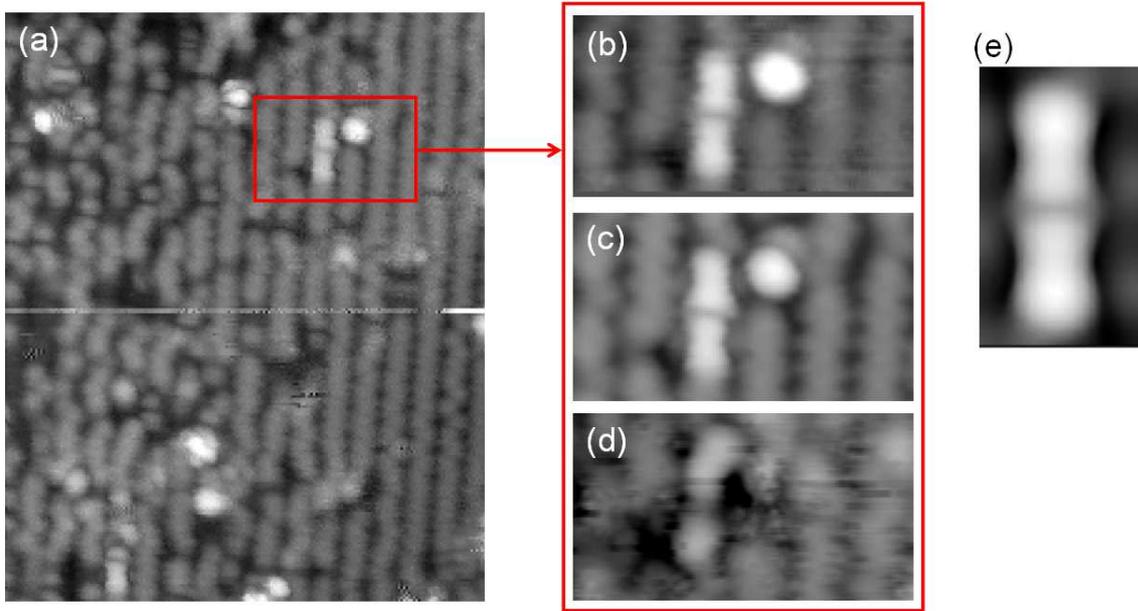


FIG. 5.15: Topographies STM (a) d'une zone déshydrogénée ($V=-3,0V$; $I=30pA$; $13,2 \times 16,3 \text{ nm}^2$) avec (b) à (d) des zooms sur une molécule de pentacène adsorbée en configuration A-1 en fonction de la tension de surface ((b) $V=-3V$; $I=30pA$; $4,7 \times 2,5 \text{ nm}^2$ (c) $V = -2,5V$; $I=30pA$; $4,7 \times 2,5 \text{ nm}^2$ (d) $V=2,5V$; $I=30pA$; $4,7 \times 2,5 \text{ nm}^2$). (e) Image simulée des états occupés de la configuration A-1 (Figure issue de la référence [19]).

Au contraire, sur une zone déshydrogénée (figure 5.15.a), obtenue en imageant une zone à une tension de surface de 6V et un courant de consigne de 200pA, l'adsorption de molécules de pentacène est rendue possible. En effet, le fait de désorber les atomes d'hydrogène sur une zone assez large (de l'ordre de $20 \times 20 \text{ nm}^2$) permet de retrouver une surface de Si(100)- 2×1 et d'augmenter la réactivité des atomes de silicium par rapport à la molécule. Ainsi, si une molécule de pentacène diffuse à proximité de cette zone, elle pourra facilement s'y adsorber. Par ailleurs, la molécule peut aussi avoir été déposée par la pointe. Sur la figure 5.15, il est possible de distinguer une molécule adsorbée dans la conformation A-1 (voir figure 5.4). Comme reporté dans l'article [19], le pentacène fait huit liaisons covalentes avec quatre dimères de silicium. L'imagerie de cette configuration est détaillée dans les figures 5.15.b, 5.15.c et 5.15.d en fonction de la tension de surface. Les topographies des états occupés sont en bon accord avec les simulations (figures 5.15.e) qui ont été effectuées par Suzuki *et al.* [19] (les états inoccupés n'ont pas été simulés).

5.3 Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la surface de Si(100):H permet de découpler électroniquement des molécules organiques du substrat. Il a ainsi été possible d'imager la HOMO de la molécule de pentacène. En revanche, la LUMO dont l'énergie se trouve dans la bande interdite du silicium n'a pas pu être observée. Par ailleurs, dans nos conditions expérimentales actuelles, la molécule de pentacène est trop mobile sur la surface pour être manipulée de manière contrôlée et donc pour être utilisée lors d'expériences de transfert de charges entre molécules.

Bibliographie

- [1] MAYNE A. J., SOUKIASSIAN L., COMMAUX N., COMTET G. *et* DUJARDIN G. *Molecular molds*. Applied Physics Letters **85**, 5379–5381 (2004).
- [2] HERSAM M. C., GUISENGER N. P. *et* LYDING J. W. *Silicon-based molecular nanotechnology*. Nanotechnology **11**, 70–76 (2000).
- [3] PIVA P. G. *et al.* *Field regulation of single-molecule conductivity by a charged surface atom*. Nature **435**, 658–661 (2005).
- [4] HOSSAIN M. Z., KATO H. S. *et* KAWAI M. *Fabrication of Interconnected 1D Molecular Lines along and across the Dimer Rows on the Si(100)-(2×1)-H Surface through the Radical Chain Reaction*. Journal of Physical Chemistry B **109**, 23129–23133 (2005).
- [5] HOSSAIN M. Z., KATO H. S. *et* KAWAI M. *Competing Forward and Reversed Chain Reactions in One-Dimensional Molecular Line Growth on the Si(100)-(2×1)-H Surface*. Journal of the American Chemical Society **129**, 3328–3332 (2007).
- [6] CHO J.-H., OH D.-H. *et* KLEINMAN L. *One-dimensional molecular wire on hydrogenated Si(001)*. Physical Review B **65**, 081310 (2002).
- [7] CHOI J.-H. *et* CHO J.-H. *Enhanced Stability of 1D Molecular Lines on the H-Terminated Si(001) Surface*. Physical Review Letters **98**, 246101 (2007).
- [8] PANDEY A. K., UNNI K. N. N. *et* NUNZI J.-M. *Pentacene/perylene co-deposited solar cells*. Thin Solid Films **511-512**, 529–532 (2006).
- [9] LINDEROTH T. R. *Adsorption and organisation of molecular moulds on Au(111)*. In *Pico-Inside Meeting* (2008).
- [10] AL-MAHBOOB A. *et al.* *Epitaxial structures of self-organized, standing-up pentacene thin films studied by LEEM and STM*. Surface Science **601**, 1304–1310 (2007).
- [11] SADOWSKI J. T. *et al.* *Thin bismuth film as a template for pentacene growth*. Applied Physics Letters **86**, 073109 (2005).
- [12] WANG J.-Z. *et al.* *Structural transition of pentacene monolayer on Ga bilayer : From brick-wall structure to herringbone pattern of molecular dimers*. Surface Science **579**, 80–88 (2005).
- [13] FANETTI M., GAVIOLI L., SANCROTTI M. *et* BETTI M. G. *Morphology of pentacene films deposited on Cu(119) vicinal surface*. Applied Surface Science **252**, 5568–5571 (2006).
- [14] GAVIOLI L., FANETTI M., SANCROTTI M. *et* BETTI M. G. *Long-range-ordered pentacene chains assembled on the Cu(119) vicinal surface*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **72**, 035458 (2005).
- [15] McDONALD O., CAFOLLA A. A., CARTY D., SHEERIN G. *et* HUGHES G. *Photoemission, NEXAFS and STM studies of pentacene thin films on Au(100)*. Surface Science **600**, 3217–3225 (2006).
- [16] FICHOU D., CHARRA F. *et* GUSEV A. O. *Nanoscale STM Detection of Photocurrents in Organic Semiconductors*. Advanced Materials **13**, 555–558 (2001).
- [17] RUPPEL L. *et al.* *A defect-free thin film pentacene diode : Interplay between transport and scanning tunneling microscope tip tunneling injection*. Journal of Applied Physics **102**, 033708 (2007).

-
- [18] PARISSÉ P., PASSACANTANDO M. *et* OTTAVIANO L. *Morphological and electronic properties of the thin film phase of pentacene investigated by AFM and STM/STS*. Applied Surface Science **252**, 7469–7472 (2006).
- [19] SUZUKI T., SORESCU D. C. *et* YATES JR. J. T. *The chemisorption of pentacene on Si(001)-2×1*. Surface Science **600**, 5092–5103 (2006).
- [20] LAGOUTE J., KANISAWA K. *et* FÖLSCH S. *Manipulation and adsorption-site mapping of single pentacene molecules on Cu(111)*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **70**, 245415 (2004).
- [21] REPP J., MEYER G., STOJKOVIĆ S. M., GOURDON A. *et* JOACHIM C. *Molecules on Insulating Films : Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals*. Physical Review Letters **94**, 026803 (2005).
- [22] KASAYA M., TABATA H. *et* KAWAI T. *Scanning tunneling microscopy and molecular orbital calculation of pentacene molecules adsorbed on the Si(100)2×1 surface*. Surface Science **400**, 367–374 (1998).
- [23] CHOUDHARY D., CLANCY P. *et* BOWLER D. *Adsorption of pentacene on a silicon surface*. Surface Science **578**, 20–26 (2005).
- [24] GUILLERMET O., VILLAGOMEZ C. J., ZAMBELLI T., COUDRET C. *et* GAUTHIER S. *STM et orbitales moléculaires*. In *Forum Microscopies à sonde locale* (2008).
- [25] AMPLE F. *et* JOACHIM C. *The chemisorption of polyaromatic hydrocarbons on Si(100) :H dangling bonds*. Surface Science **602**, 1563–1571 (2008).
- [26] SAUTET P. *et* JOACHIM C. *Interpretation of STM images : copper-phthalocyanine on copper*. Surface Science **271**, 387–394 (1992).

Chapitre 6

Conception de nano-machines moléculaires multi-fonctions

Le travail présenté dans ce chapitre s'inscrit dans le cadre du projet ANR "Nano-Machines Moléculaires Multi-fonctions", qui regroupe quatre laboratoires. Le but de ce projet est de concevoir et de démontrer la synthèse, la mise en forme et le fonctionnement d'un premier prototype de nano-machine moléculaire multi-fonctions. Il s'agit de concevoir une molécule unique qui comporte plusieurs groupements possédant chacun des fonctions particulières comme la fluorescence ou le changement de conformation. Ces différentes fonctions doivent pouvoir être contrôlées de manière sélective.

Ce chapitre se concentre sur la synthèse et l'étude de polymères multi-fonctions. Les polymères du type des polyfluorènes sont linéaires et fortement conjugués. De plus ils présentent une fluorescence importante. Il est donc probable que ce type de molécules puisse être excité électroniquement par l'intermédiaire d'une pointe STM. Comme présenté sur la figure 6.1, il est alors possible d'envisager de greffer sur ce type de polymères des groupements fonctionnels comme des molécules de diaryléthène, qui changent de conformation, ou des nano-cristaux de CdSe, qui peuvent fluorescer ; puis de voir si le transfert d'excitation électronique peut avoir lieu entre le polymère et les groupements actifs. Cependant, avant de réaliser l'ensemble du dispositif, il est important de caractériser les polymères et les groupements fonctionnels séparément.

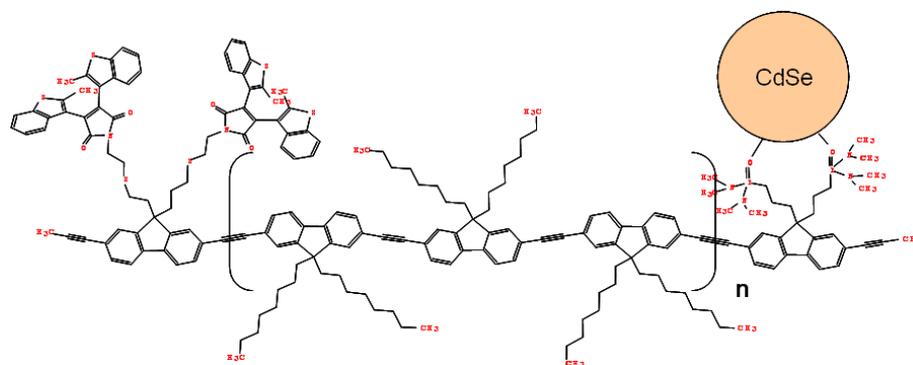


FIG. 6.1: Schéma d'une nano-machine composée d'un polymère conducteur et des fonctions "changement de configuration", assurées par des molécules de diaryléthène, et "fluorescence" assurée par un nano-cristal de CdSe.

Ainsi, la première partie de ce chapitre s'intéresse à l'étude par STM des molécules de CMTE qui appartiennent à la famille des diaryléthènes et qui peuvent être employées comme groupement fonctionnel. Ces molécules ont été caractérisées sur la surface de Si(100) à température ambiante. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de polyfluorènes. Nous nous sommes alors intéressés à leur synthèse et à leur dépôt sous ultra-vide.

6.1 Étude des diaryléthènes sur Si(100)

6.1.a Interêt des diaryléthènes

Les molécules de diaryléthène sont des molécules existant sous la forme de deux isomères dont les propriétés physiques et chimiques (spectres d'absorption, indices de réfraction, potentiel d'oxydoréduction, structures géométriques, constantes diélectriques) diffèrent. La transformation d'un isomère à l'autre se fait, de manière réversible, par irradiation lumineuse : c'est le phénomène de photochromisme. Ce phénomène a été reporté pour la première fois en 1952 par Fischer dans des analogues moléculaires des spiropyranes (figure 6.2) [1]. Les molécules photochromes sont susceptibles de trouver des applications pour la réalisation de matériaux permettant la modulation de la lumière ou de mémoires optiques.

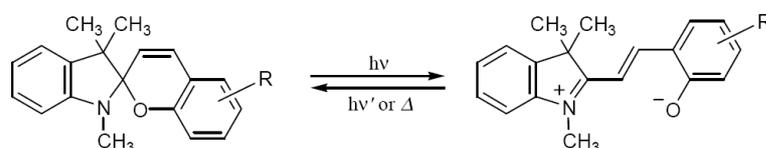


FIG. 6.2: Réaction de cyclisation d'analogues de spiropyranes.

La réaction d'isomérisation des diaryléthènes consiste en l'ouverture et la fermeture d'un cycle aromatique par 6π -électrocyclisation/rérocyclisation. La molécule de stilbène (figure 6.3) est la première pour laquelle cette réaction de cyclisation a été observée [2]. En effet, en plus de son isomérisation cis-trans, le stilbène dans la conformation cis peut être transformé en dihydrophénanthrène par irradiation lumineuse (figure 6.3). Néanmoins, ce produit n'est pas stable et se transforme de manière irréversible en phénanthrène par élimination de deux atomes d'hydrogène. La substitution des atomes d'hydrogène en po-

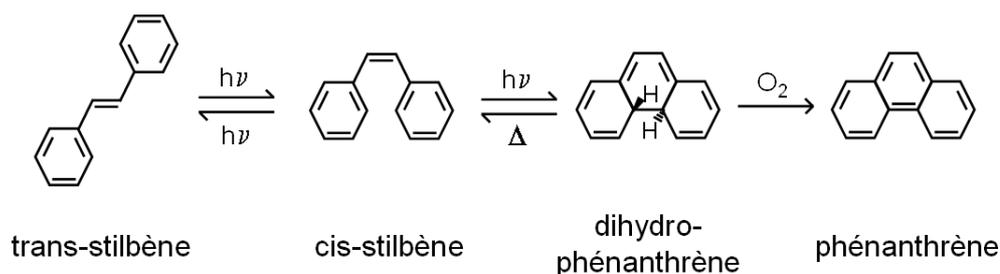


FIG. 6.3: Réactions photochimiques impliquant le stilbène.

sition 2 et 6 par des groupements méthyles empêche la réaction d'élimination créant ainsi

une réaction photochrome réversible. C'est à partir de cette constatation que la conception des diaryléthènes et leur synthèse ont été développées en particulier par Irie [2]. De manière générale, les diaryléthènes présentent un cycle robuste (plus de 10^4 cyclisations sans altération des propriétés des isomères) et des temps de réponse de l'ordre de la picoseconde.

Nous allons présenter ici plusieurs travaux montrant diverses utilisations des molécules de diaryléthène.

Kobatake *et al.* ont étudié des cristaux de diaryléthène qui, en plus de leur changement de couleur, se déforment sous l'effet de la lumière [3]. Ainsi, la déformation d'un cristal de forme rectangulaire peut entraîner le déplacement d'une particule d'or 90 fois plus lourde que le cristal (figure 6.4). Le temps de réponse de leurs cristaux est de l'ordre de 10ps, ce qui est un temps de réponse 10^5 fois plus important que celui d'un système composé de polymères et comparable à celui de céramiques piézo-électriques.

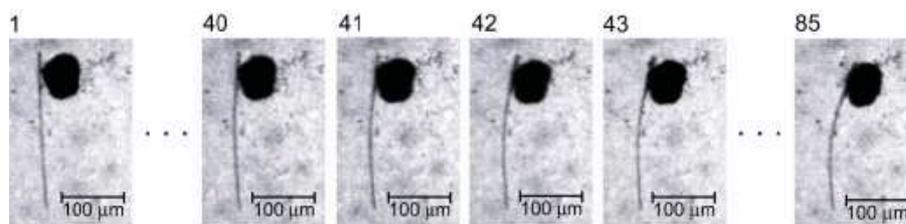


FIG. 6.4: Déplacement d'une particule d'or par un cristal de diaryléthène en forme de bâtonnet irradié par une lumière UV (365 nm) (Figure issue de la référence [3]).

Intégrées dans des matrices de polymères, les molécules de diaryléthène peuvent jouer le rôle de dopant. Par cette méthode, il est possible de moduler les propriétés des films de polymères, en particulier leurs propriétés de fluorescence et de conductivité électrique [4,5]. Les diaryléthènes peuvent être incorporés dans la matrice sans former de liaison chimique avec les polymères [5–7] ou être inclus dans le motif de répétition des polymères [4, 8]. Dans le cas des travaux de Li *et al.*, les molécules de diaryléthène sont greffées sur certaines des unités fluorène qui composent le polymère [8]. La cyclisation a toujours lieu bien que la réaction s'épuise plus rapidement (80 cyclisations sans dégradation contre 10^4 pour les molécules de diaryléthène seules). Il apparaît que la fluorescence du fluorène diminue lorsque les diaryléthènes sont dans la conformation fermée, prouvant que le transfert d'énergie entre les unités fluorène et les diaryléthènes est très efficace.

Les travaux de Tsujioka *et al.* se concentrent sur la réalisation de mémoires à base de diaryléthènes qui contiennent un groupement donneur et un groupement accepteur de part et d'autre du cycle [9–11]. Le dispositif expérimental, utilisé pour réaliser une mémoire, comprend une cathode et une anode entre lesquelles se situe un film de diaryléthène. Les molécules se trouvent initialement dans la conformation fermée. L'action d'écriture s'effectue sous l'effet d'un fort champ électrique. Les molécules passent alors dans la conformation ouverte, dont les niveaux d'énergie sont différents de ceux de la conformation fermée. L'opération de lecture s'effectue en appliquant un faible champ électrique. Si les molécules sont dans la conformation fermée, un courant passe au travers du dispositif, sinon les porteurs de charges sont bloqués. Pour effacer la mémoire, le dispositif doit être irradié par un rayonnement ultra-violet. En plus du dispositif de mémoire qu'ils présentent, ces travaux montrent qu'il est possible d'induire la réaction d'isomérisation par un champ électrique.

Il est donc vraisemblable que le changement de configuration de la molécule puisse être induit par la pointe d'un STM soit par injection locale de charge, soit sous l'effet du champ électrique.

Dans la littérature, les études STM effectuées sur les diaryléthènes présentent essentiellement des travaux effectués sur des couches auto-assemblées. Les molécules de diaryléthène "clignotent" pendant l'imagerie ce qui correspond à la réaction d'isomérisation [12]. Face à ce phénomène, van der Molen *et al.* ont cherché à séparer les isomérisations dues à un processus stochastique de celles dues à l'éclairement de la surface [13]. Ils ont montré que l'équilibre entre la forme fermée et la forme ouverte de leurs molécules se déplace selon la tension appliquée entre la pointe STM et la surface.

Le travail présenté ci-après s'inscrit dans le cadre de la conception de nano-machines complexes composées d'un corps conducteur sur lequel seront greffées des fonctions spécifiques (changement de conformation, fluorescence...). Les molécules de diaryléthène, qui pourraient remplir la fonction "changement de configuration" une fois greffées sur le corps conducteur, doivent donc répondre à un cahier des charges précis.

- Premièrement, la molécule doit comporter deux formes (ouverte et fermée) facilement reconnaissables sur la surface.
- La molécule étudiée doit pouvoir être facilement greffée sur le corps conducteur de la nano-machine (groupement spécifique) sans que le changement de conformation en soit affecté.
- Le spectre d'absorption de la molécule de diaryléthène utilisée doit recouvrir (au moins en partie) le spectre d'émission du corps conducteur pour que le transfert d'excitation puisse avoir lieu par un processus de type Förster¹ [14]. Ce type de transfert entre une molécule de diaryléthène et un polymère est illustré par la référence [8].
- Un point, non négligeable, doit être pris en compte : la synthèse de ces molécules. Développée par Irie, elle est difficile à réaliser et les rendements sont faibles. Le nombre de types de diaryléthènes disponibles dans le commerce est limité, d'autant que plus que certains comportent des atomes de fluor qui peuvent réagir vivement avec la surface de silicium.
- Finalement, il faut que la molécule possède un groupement chimique qui permettra le greffage de la molécule de diaryléthène sur le polymère.

Face à ces contraintes, notre choix s'est tourné vers les molécules de CMTE, dont le nom complet est *cis*-1,2-diCyano-1,2-bis(2,4,5-triMéthyl-3-Thienyl)Éthène. Cette molécule, qui est facilement disponible, nous permettra de faire une étude préliminaire par STM du phénomène de photochromisme.

6.1.b Caractérisation des molécules de CMTE

Les molécules de CMTE ont été achetées auprès de TCI America (ref. B1536). Leur formule brute est $C_{18}H_{18}N_2S_2$, et leur poids moléculaire 326. La réaction d'isomérisation

¹Dans le cadre d'un transfert d'excitons entre deux molécules, le processus de Förster se fait par un couplage dipôle-dipôle. La relaxation de la molécule donneuse entraîne l'excitation de la molécule réceptrice. C'est pourquoi les spectres d'émission de la molécule donneuse et d'absorption de la molécule réceptrice doivent se recouvrir. Ce processus ne peut s'effectuer qu'entre des états singulets, et la distance entre les molécules doit être entre 30 et 100 Å pour que le processus puisse avoir lieu. Un processus de type Dexter implique lui un échange de charges entre les deux molécules séparées de 6 à 20 Å. Ce type de transfert a lieu entre les états singulets ou les états triplets des deux molécules.

est présentée sur la figure 6.5.

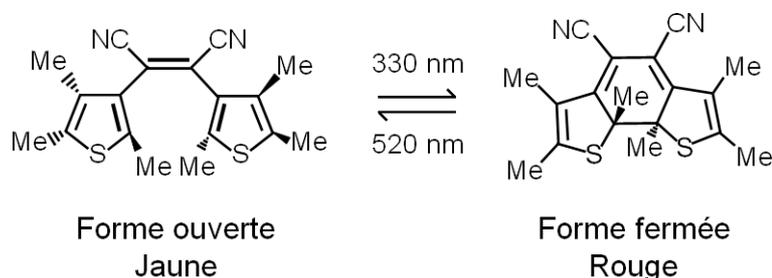


FIG. 6.5: Réaction photochrome d'isomérisation des CMTE.

La fiche technique donne une pureté de 98%. Afin de vérifier la pureté du produit et la stabilité des molécules quand elles sont chauffées, nous avons réalisé une étude de spectroscopie vibrationnelle (infra-rouge, IR).

Pour les spectres IR, une pastille à base de KBr contenant les CMTE a été fabriquée. Le changement de conformation est toujours possible car la pastille peut passer de manière réversible du jaune au rouge (figure 6.6). Le spectre IR de la conformation rouge (courbe de la figure 6.7.a) contient un pic à 1540 cm^{-1} , qui correspond à une vibration C = C conjuguée. Ce pic n'est pas présent dans le spectre de la conformation ouverte (courbe de la figure 6.7.a). Il correspond donc à la vibration de la liaison créée pour la cyclisation. Le chauffage de la pastille à 120°C entraîne la disparition des pics à 1630 et 3420 cm^{-1} (figure 6.7.b) qui correspondent aux vibrations de l'eau. En-dehors de l'élargissement des pics, les spectres des deux conformations sont semblables. La molécule est donc stable à cette température. Ainsi, un dépôt à chaud peut être envisagé sans craindre de dénaturer les molécules de CMTE.

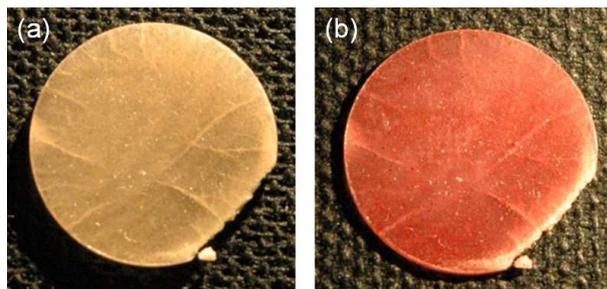


FIG. 6.6: Pastilles de CMTE et KBr utilisées pour la spectroscopie infra-rouge. L'illumination à la lampe UV a permis le changement de couleur de la pastille du (a) jaune au (b) rouge.

Dans le but de connaître les formes isomériques (ouverte ou fermée) présentes dans la solution avant le dépôt, nous avons procédé à la caractérisation du phénomène de photochromisme par spectroscopie d'absorption UV-visible. Ainsi, la solution de CMTE dans le pentane a été caractérisée en fonction de sa couleur et donc des concentrations relatives des conformations ouvertes et fermées. La solution jaune est préparée directement à partir de la poudre jaune commerciale qui correspond à la forme ouverte, qui est thermodynamiquement la plus stable [15]. Afin d'avoir le moins de changement de conformation

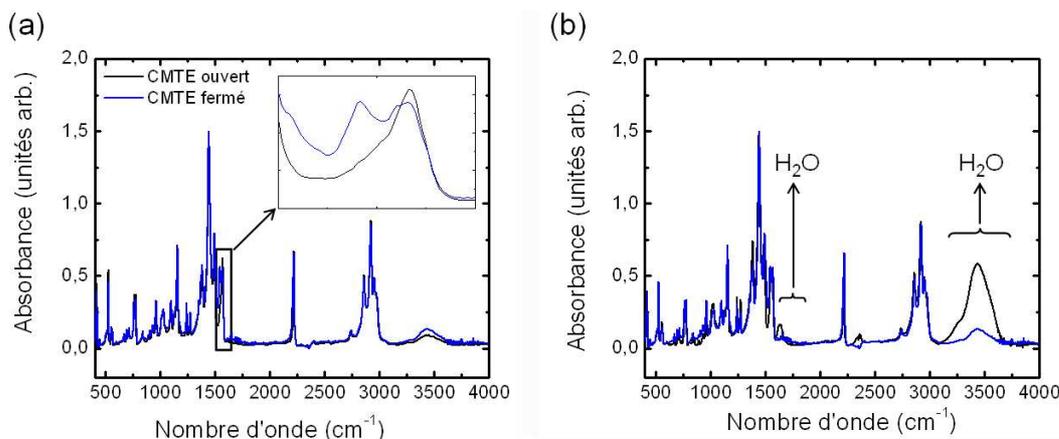


FIG. 6.7: Spectres de vibration infra-rouge. (a) Comparaison des spectres IR pour les conformations ouverte (courbe noire) et fermée (courbe bleue); (b) comparaison des spectres IR avant (courbe noire) et après (courbe bleue) un chauffage de la pastille à 120° C.

possible, la solution est préparée dans la pénombre (en particulier sans la lumière des néons, source d'UV) puis elle est conservée dans le noir. La solution rouge est obtenue en irradiant une solution de CMTE avec une lampe UV à 365 nm. Elle est elle aussi conservée dans le noir après sa préparation.

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions jaune et rouge sont totalement différents :

- le spectre de la solution jaune (courbe noire de la figure 6.8) présente deux pics caractéristiques à 314 et 359 nm ;
- le spectre de la solution rouge (courbe rouge de la figure 6.8) présente un groupe de trois pics à 317, 334 et 353 nm et un pic au-delà de 500 nm².

Les spectres d'absorption que nous avons enregistrés sont cohérents avec les spectres d'absorption obtenus pour des molécules de CMTE en phase amorphe [16] et pour des matrices de Poly(Méthyl MéthAcrylate) (PMMA) dopées avec des CMTE [17].

La courbe bleue de la figure 6.8 a été obtenue pour une solution initialement rouge qui est restée une heure dans la pénombre. Le spectre d'absorption enregistré est très proche de celui obtenu pour la solution rouge. Le temps pendant lequel la solution est restée dans la pénombre correspond au temps nécessaire pour effectuer le dépôt de la molécule sur la surface comme décrit dans le chapitre 1. Donc, bien que la solution déposée ne contienne pas 100 % de molécules dans la conformation fermée, c'est cette dernière qui est majoritairement présente.

La courbe verte de la figure 6.8 a été obtenue en laissant la solution rouge à la lumière du jour. Le spectre enregistré est identique à celui de la solution jaune. La lumière du jour permet donc l'isomérisation des CMTE et leur stabilisation dans la conformation ouverte.

Ces spectres d'absorption peuvent être comparés aux spectres d'émission des polymères polyfluorène (PFE) qui sont de bons candidats pour former le corps conducteur des nano-machines. Les spectres d'émission des PFE sont présentés plus loin dans ce chapitre (figure 6.15). Comme les spectres d'émission des monomères et des oligomères de PFE (les chaînes

²Le spectre n'a pas été effectué au-delà de 500 nm par crainte que la solution ne change de couleur pendant l'enregistrement du spectre.

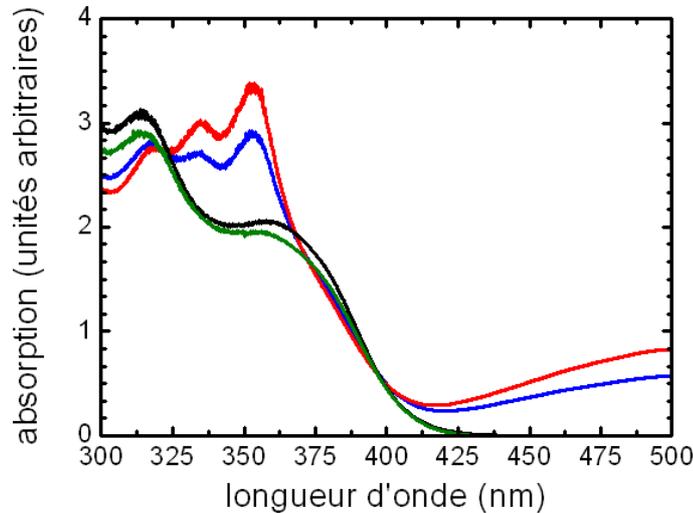


FIG. 6.8: Spectres d'absorption UV-visible de différentes solutions de CMTE. La courbe noire correspond à la solution jaune (conformation ouverte); la courbe rouge à la solution rouge (conformation fermée); la courbe bleue a été obtenue en laissant la solution rouge dans la pénombre pendant une heure; et, la courbe verte a été obtenue en laissant la solution rouge à la lumière du jour.

les plus courtes) et les spectres d'absorption des CMTE (quelle que soit leur configuration) se recouvrent, des transferts d'énergie de type Förster entre les PFE et les CMTE sont envisageables.

6.1.c Dépôt des CMTE sous ultra-vide

Comme pour toute nouvelle molécule la question du dépôt sous ultra-vide s'est posée pour les CMTE. Les méthodes de dépôt par vanne de fuite et par sublimation ont été testées dans une enceinte sous une pression de 10^{-8} Torr [18]. Mais ces méthodes n'ont pas produits de résultats satisfaisants. Finalement, le dépôt, effectué à température ambiante, a été possible en utilisant un filament de tungstène (sans le chauffer) par la méthode décrite dans le chapitre 1.

Les molécules de CMTE ont été déposées sur une surface de Si(100) dopée à l'arsenic (dopage de type n) avec une résistance de $\rho = 5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$.

6.1.d Observation et identification des CMTE sur la surface de Si(100)

Topographies STM des CMTE

Après le dépôt des CMTE, l'imagerie de l'échantillon est possible mais pas aisée : souvent, la résolution de la surface était satisfaisante, mais les molécules ayant une hauteur apparente plus grande imageaient la pointe. Néanmoins, il a été possible de repérer des sites particuliers.

Sites d'absorption d'eau

Dans un premier temps, il est intéressant de noter que le nombre de défauts de type-C sur la surface de Si(100) est plus important que ce qui est habituellement observé.

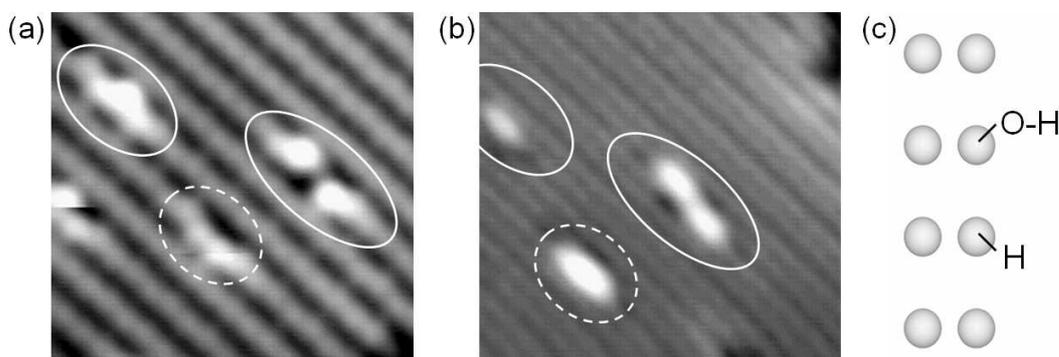


FIG. 6.9: Topographies STM de défauts de type-C (adsorption de molécules d'eau). (a) $V_S = -2V$; $I = 0,5nA$; $7,1 \times 7,3nm^2$. Dans le cercle en pointillé la molécule d'eau apparaît noire et se situe sur la droite de la rangée de dimères. (b) $V_S = 2V$; $I = 0,5nA$; $7,1 \times 7,3nm^2$ (c) Schéma d'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface de Si(100) (Les disques gris représentent les atomes de silicium).

La figure 6.9 présente la topographie STM de ce type de défauts pour des tensions de surface négative (figure 6.9.a) et positive (figure 6.9.b). Les défauts de type-C sont caractérisés aussi bien dans les états occupés et inoccupés par un lobe noir qui s'étend sur un atome de silicium perpendiculairement aux rangées de dimères, et sur deux dimères parallèlement aux rangées de dimères. La présence des défauts de type-C implique que les atomes de silicium voisins apparaissent plus brillants ; ce phénomène est plus marqué pour les images enregistrées à des tensions de surface négatives que pour des tensions de surface positives³. De plus, selon la structure atomique de l'extrémité de la pointe, les atomes de silicium voisins peuvent être plus ou moins brillants. Il est admis que les défauts de type-C correspondent à l'adsorption de molécules d'eau. La molécule d'eau est dissociée de telle sorte que le groupement OH est adsorbé sur un atome de silicium et que l'atome d'hydrogène est adsorbé sur l'atome de silicium voisin (figure 6.9.c) [19].

Le fait que des molécules d'eau soit adsorbées en proportion plus importante qu'habituellement est dû à la méthode de dépôt que nous avons utilisée. En effet, cette dernière implique que le filament ne soit pas dégazé après que les molécules de CMTE y ont été déposées dessus.

Sites d'absorption des CMTE

La figure 6.10 présente une image de la surface de Si(100) enregistrée après le dépôt des CMTE. Les molécules de CMTE apparaissent comme des protubérances qui ont une hauteur apparente de 1 à 2,5Å (image 6.10). Une étude attentive des images nous a permis d'identifier deux types de sites différents. Les zooms (figures 6.10.b et 6.10.c) effectués sur les molécules de l'image 6.10.a permettent de mettre en avant les différences de relief entre les deux sites. L'un des sites apparaît comme un triangle avec un pic unique (forme "triangle"), l'autre apparaît comme trois lobes avec deux lobes qui ont des hauteurs apparentes plus importantes que le troisième (forme "trois-lobes").

On sait que lorsque la molécule est dans la conformation ouverte, la molécule présente trois zones de forte densité électronique : sur les deux groupements thiophènes et la double

³En tension positive, le centre des lignes de dimères apparaît comme une ligne noire (nœud de l'orbitale π).

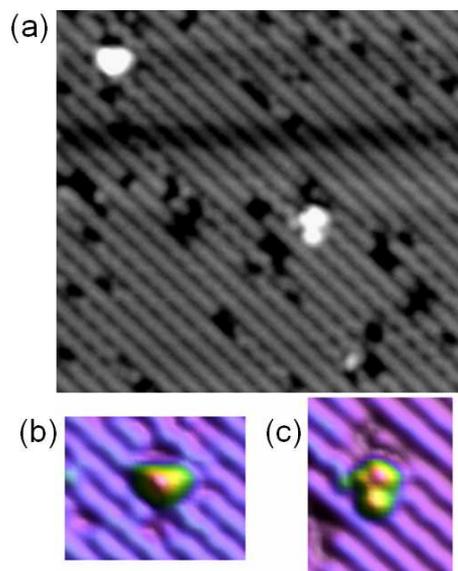


FIG. 6.10: (a) Topographies STM ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) de la surface de Si(100) avec deux molécules de CMTE ($V_S = -2\text{V}$; $I = 0,5\text{nA}$) (b) et (c) zooms en 3 dimensions mettant en avant les reliefs des sites d'adsorption des molécules.

liaison avec ses groupements CN. Le passage à la conformation fermée permet d'avoir une délocalisation sur la totalité de la molécule avec un unique système π -conjugué. À ce stade, il est possible de suggérer que la conformation ouverte correspondrait à la forme “trois-lobes” (L), et la conformation fermée à la forme “triangle” (T).

Différents dépôts

type de solution	forme L	forme T
jaune	$67\% \pm 8\%$	$33\% \pm 8\%$
orange	$58\% \pm 8\%$	$42\% \pm 8\%$
rouge	$41\% \pm 10\%$	$59\% \pm 10\%$

TAB. 6.1: Proportions des sites de type “trois-lobes” (L) et de type “triangle” (T) sur la surface de Si(100). La solution orange est obtenue sans précaution particulière ; la solution jaune est conservée dans le noir après avoir été préparée ; la solution rouge est obtenue après irradiation aux rayons UV puis elle est conservée dans le noir.

Afin de valider l'hypothèse précédente, nous avons déposé les molécules de CMTE préférentiellement dans la conformation ouverte ou dans la conformation fermée en estimant la proportion relative de l'une des conformations par rapport à l'autre par la couleur de la solution de CMTE dans le pentane. Avant d'être déposée sur le filament, la solution est maintenue dans le noir ; une fois dans l'enceinte UHV, tous les transferts et le dépôt sur la surface sont effectués avec les jauges de pression et les néons de la pièce éteints. Ainsi, comme le montrent les spectres d'absorption (courbes verte et bleue de la figure 6.8), peu de molécules changent de conformation avant d'atteindre la surface. Le tableau 6.1 présente

les proportions des molécules dans les formes L et T sur la surface en fonction de la couleur de la solution. La solution jaune (molécules dans la conformation ouverte) donne lieu à un dépôt qui présente une majorité de sites de type L. De même, la solution rouge (molécules dans la conformation fermée) conduit sur la surface à une proportion plus importante de sites de type T. La solution orange, qui contient un mélange des conformations ouverte et fermée, entraîne un mélange en proportions proches des formes L et T. Ce résultat semble montrer qu'effectivement la forme L correspond à la conformation ouverte et la forme T à la conformation fermée.

Un phénomène étonnant est observé, si la solution jaune contient une majorité de molécules en conformation ouverte, il est surprenant de trouver autant de molécules dans la forme T. Ce phénomène est encore plus marqué pour la solution rouge pour laquelle la proportion de sites de type L est quasiment égale à la proportion de sites de type T. Ceci a déjà été observé dans des travaux sur la molécule de stilbène déposée sur la surface de Si(100) et étudiée par STM à basse température (5K) [20]. Ces travaux ont montré qu'une partie des molécules de stilbène s'isomérisent lors de l'adsorption sur la surface. De la même manière, une partie des molécules de CMTE doivent changer de conformation au moment de l'adsorption sur la surface. La forme L est celle qui est la plus observée. Ainsi la forme L doit être la plus stable une fois déposée sur la surface. Ceci concorde avec le fait que la conformation ouverte des CMTE est celle qui est thermodynamiquement la plus stable.

Profils des différents sites

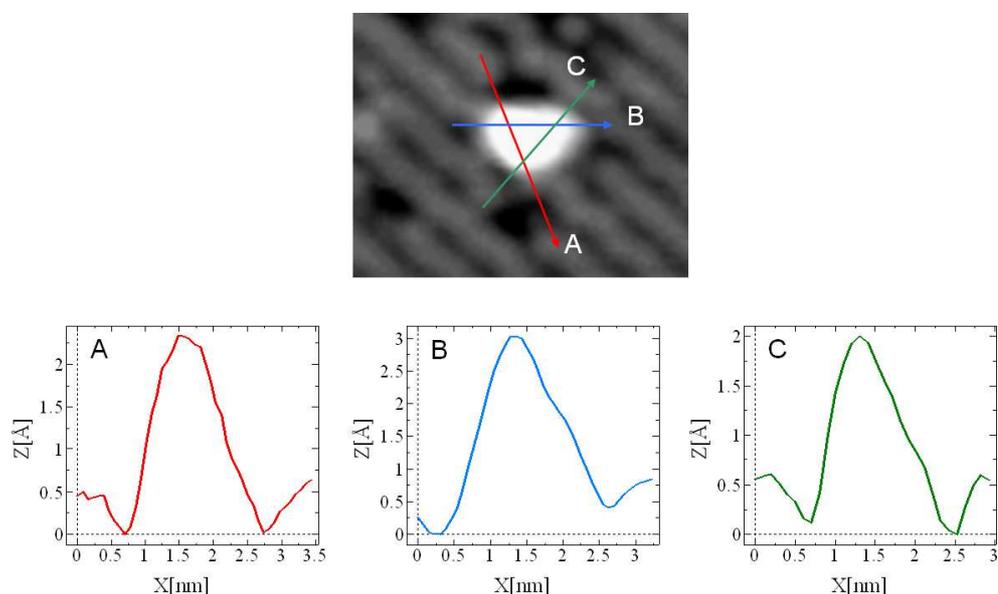


FIG. 6.11: Topographie STM ($V_S = -2V$; $I = 0,5nA$; $6,2 \times 5,1nm^2$) et profils selon trois directions de la molécule de CMTE dans la forme T

Des profils selon plusieurs directions ont été effectués afin de mieux comprendre les variations de la hauteur apparente.

La figure 6.11 présente les profils obtenus sur les sites T le long des trois côtés du triangle. Tous présentent un unique pic avec une hauteur apparente de 2\AA à $3,5\text{\AA}$.

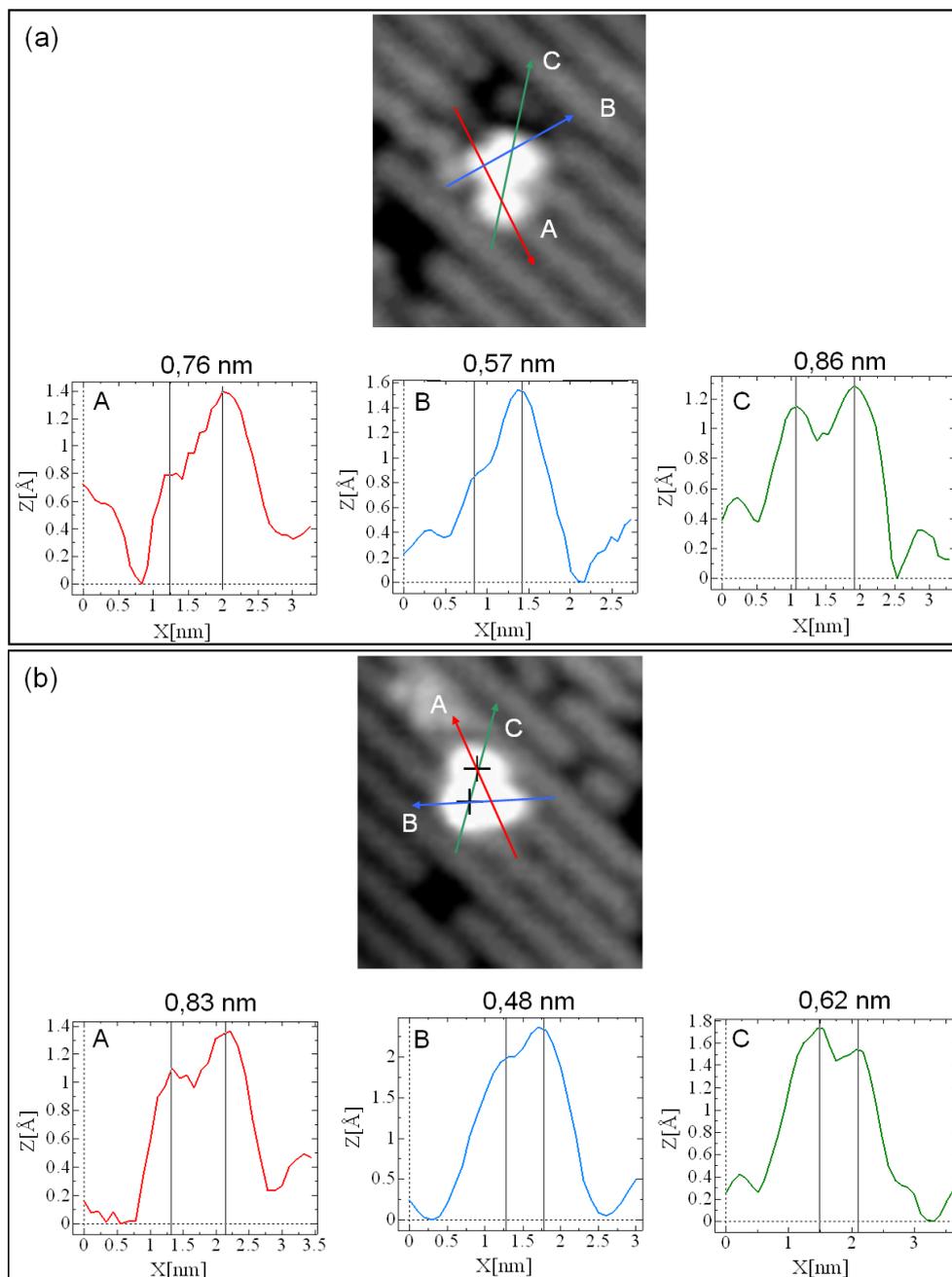


FIG. 6.12: Topographies STM et profils selon trois directions de deux molécules de CMTE dans la forme L. (a) $V_S = -2 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$; $4,3 \times 4,8 \text{ nm}^2$ (b) $V_S = -2 \text{ V}$; $I = 0,5 \text{ nA}$; $6,1 \times 6,7 \text{ nm}^2$ (les croix indiquent les lobes les plus brillants).

La figure 6.12 présente les profils pour deux sites L selon les trois directions définies par les sommets des lobes. Les hauteurs apparentes (de $1,2 \text{ \AA}$ à 2 \AA) sont plus petites que celles mesurées sur les sites T. Les distances mesurées entre les trois maxima sont différentes. La représentation schématique des molécules en conformation ouverte donne deux distances égales entre l'ensemble composé de la double liaison et des groupements CN et chaque cycle thiophène (d'après la minimisation de ChemSketch la distance entre

un atome de soufre et l'atome de carbone de la double liaison le plus proche est d'environ $3,7\text{\AA}$). Néanmoins, le dépôt sur la surface force la molécule à se "tordre" entraînant une différenciation des deux distances séparant la double liaison des deux cycles thiophènes. La comparaison entre les deux molécules dans la forme L donne des distances équivalentes (écart inférieur à 1\AA) selon les directions rouge et bleue (distance entre le petit lobe et les lobes les plus brillants). En revanche, selon la direction verte (entre les deux lobes les plus brillants), l'écart des distances est de plus de 2\AA . Ces changements dans les longueurs d'une molécule à l'autre peuvent être expliqués par la manière dont la molécule s'adsorbe sur la surface. Dans un milieu gazeux, les cycles thiophènes peuvent tourner les uns par rapport aux autres avec une distance S-S qui peut varier de $4,9\text{\AA}$ à $5,9\text{\AA}$. Ainsi en arrivant proche d'une surface, les rotations peuvent entraîner des modifications dans les distances entre les cycles thiophènes. Si la direction verte peut sembler le mieux correspondre à la direction entre les deux cycles thiophènes, il n'est pas possible de le prouver à partir de nos images.

Discussion sur les configurations d'adsorption des molécules de CMTE sur la surface

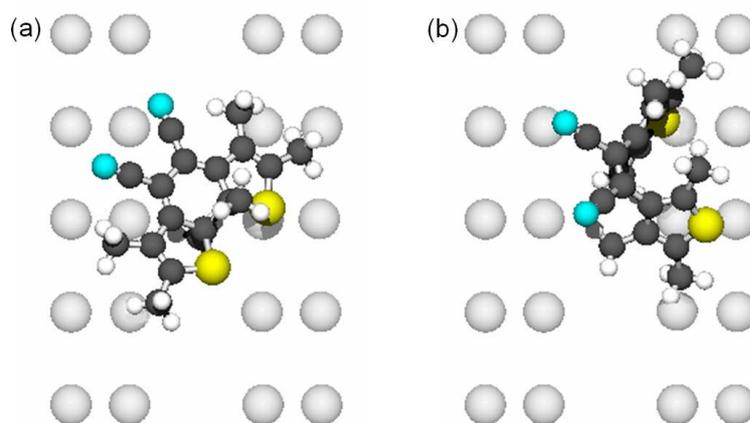


FIG. 6.13: Propositions du positionnement des CMTE dans (a) la conformation fermée et (b) la conformation ouverte sur la surface $\text{Si}(100)$. Les atomes de carbone sont représentés en gris foncé, les atomes d'hydrogène en blanc, ceux de soufre en jaune, ceux d'azote en bleu et ceux de la surface (Si) en gris clair.

Les CMTE présentent plusieurs groupements qui peuvent permettre l'ancrage de la molécule sur la surface : les groupements CN, les groupements méthyles et les atomes de soufre des cycles thiophènes. En particulier, on peut imaginer que l'un des atomes de soufre engage l'un de ses doublets d'électrons non-liants dans une liaison avec l'un des atomes de silicium de la surface. Pour pouvoir suggérer la manière dont les molécules s'adsorbent, il faut prendre en compte leur structure géométrique en solution.

La conformation fermée a une structure plane. Il est donc facilement imaginable que la molécule soit allongée sur la surface. La figure 6.13.a présente une molécule dans la conformation fermée sur la surface positionnée de telle sorte que la formation d'une liaison Si-S soit possible.

Au contraire de la conformation fermée, les deux cycles thiophènes de la conformation ouverte se trouvent dans des plans différents à cause des gênes stériques entre les groupements méthyles. L'adsorption est alors plus délicate à envisager. L'adsorption par les atomes de soufre pourrait obliger la molécule à se dresser sur la surface. Néanmoins, dans ce cas, la hauteur apparente des sites L devrait être plus importante que celles que nous avons mesurées. Si la molécule arrive à "s'aplatir" sur la surface, la question du positionnement des cycles thiophènes reste ouverte. Ces cycles correspondent-ils aux lobes les plus brillants comme semblent l'indiquer les profils ? Ou l'un des cycles thiophènes correspond-il au lobe le moins brillant ? Il peut aussi être envisagé que la molécule en conformation ouverte puisse s'adsorber de différentes manières impliquant que l'attribution des pics varie d'un site L à l'autre. La figure 6.13.b présente une proposition d'adsorption de la conformation ouverte sur la surface. Mais ce schéma reste une suggestion sachant que la molécule y est représentée sous sa forme stable en phase gazeuse, et non pas déformée par son adsorption.

À ce stade, seuls des calculs d'images STM pourraient apporter des informations supplémentaires sur la manière dont les CMTE s'adsorbent aussi bien dans la conformation ouverte que fermée.

6.1.e Conclusions

Lors de ce travail, nous avons été capables de distinguer les deux conformations des CMTE sur la surface de Si(100), malgré les difficultés que nous avons rencontrées pour le dépôt ainsi que l'imagerie des molécules.

Néanmoins, les CMTE ne sont pas très adaptées pour la fabrication de nano-machines. Bien que les molécules de CMTE répondent en partie au cahier des charges (spectre d'absorption qui recouvre celui des monomères et oligomères de PFE, pas d'atomes de fluor), il a fallu une étude attentive pour distinguer deux sites d'adsorption dont l'attribution n'est pas aisée. De plus, en raison des difficultés d'imagerie nous n'avons pas pu prouver que le changement de conformation puisse être induit par l'injection de charge par la pointe STM.

Cependant, les molécules de diaryléthène restent de bons candidats pour accomplir la fonction "changement de conformation". Il faudrait imaginer des molécules qui possèdent trois systèmes π -conjugués bien distincts afin de pouvoir facilement distinguer les conformations ouverte et fermée. Ceci pourrait être envisagé avec des diaryléthènes qui contiendraient des groupements ferrocènes qui "captent les électrons". Par ailleurs, il est important d'étudier des diaryléthènes avec des fonctions autorisant un greffage sur les polymères.

6.2 PolyFluorèneÉthynylènes (PFE)

6.2.a Présentation des PFE utilisés

Les molécules de PFE (PolyFluorèneÉthynylènes) sont particulièrement intéressantes car elles sont conjuguées, stables chimiques et que leur synthèse peut facilement être effectuée par métathèse d'alcynes. Elles peuvent donc être utilisées comme conducteurs de charge ou d'énergie. Par ailleurs, les molécules de PFE offrent une grande diversité de paramètres sur lesquels il est possible de jouer afin d'en modifier les propriétés physiques

et chimiques. Deux paramètres principaux peuvent être pris en compte : la nature des groupements alcanes greffés sur le noyau fluorène, et la longueur des molécules. Le fait de pouvoir obtenir différentes tailles de molécules permet d'envisager des études comparatives du transfert de charges ou d'énergie selon la longueur de la molécule.

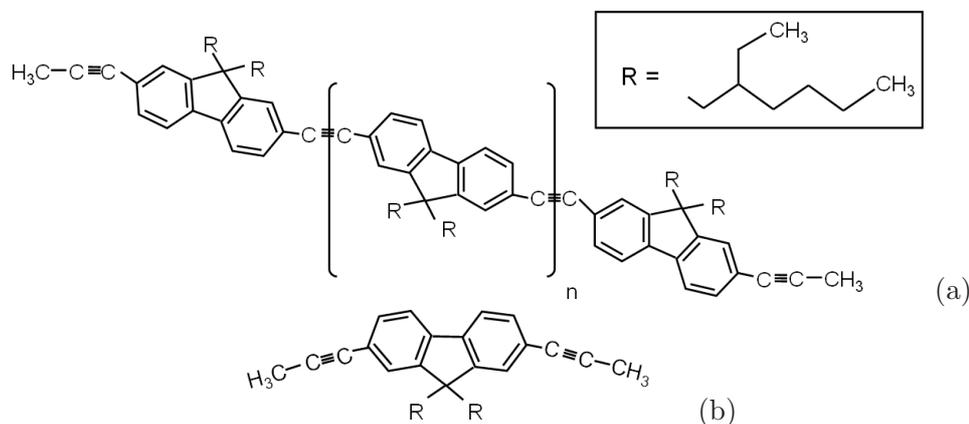


FIG. 6.14: Schéma des molécules de PFE choisies. (a) Polymère ou oligomère à $n+2$ unités fluorène (partie entre crochets), (b) Monomère.

Les molécules PFE qui ont été étudiées dans le cadre de cette thèse possèdent des groupements alcanes composés d'une chaîne ramifiée de 8 atomes de carbone (voir figure 6.14). Ce type de chaîne permet aux molécules de PFE d'avoir une bonne solubilité dans différents types de solvants organiques, tels que le dichlorométhane ou le pentane.

Quant à la longueur des chaînes, il est possible de se procurer commercialement des *monomères*, composés d'un unique motif, ou des *polymères*, composés d'une cinquantaine de motifs [21]. Nous avons cherché à obtenir des molécules de taille intermédiaire. Dans le cadre du projet ANR "Nano-Machines Multifonctions", il a été possible de profiter de la collaboration avec V. Huc (ICMO, Orsay) pour synthétiser par réaction de métathèse des *oligomères* (molécules contenant moins de 10 motifs) à partir des monomères commerciaux.

Les spectres d'absorption et de photoluminescence, présentés sur la figure 6.15 et enregistrés pour les trois types de molécules (monomères, oligomères et polymères) illustrent bien l'influence de la longueur de la chaîne. Ces spectres sont particulièrement utiles car ils permettent d'avoir accès à la valeur de la bande interdite des molécules (différence d'énergie entre l'orbitale LUMO et l'orbitale HOMO).

Le spectre d'absorption d'une espèce révèle les transitions possibles entre l'état fondamental et les niveaux électroniques et vibrationnels excités. Le schéma de la figure 6.16 montre quelles sont les différentes transitions entre états singulets possibles, chacune d'elles correspondant à un pic du spectre enregistré. L'absorption a lieu avec un temps caractéristique de l'ordre de 10^{-15} seconde. Le spectre de photoluminescence est la combinaison des phénomènes de fluorescence (relaxation d'états singulets) et de phosphorescence (relaxation d'états triplets). Les raies dues au phénomène de fluorescence correspondent à la relaxation du premier état singulet excité (S_1) vers les différents états vibrationnels de l'état électronique fondamental. En effet, des processus de conversion interne permettent la relaxation sans émission de lumière des états les plus hauts en énergie vers le niveau excité S_1 . Le spectre obtenu pour le phénomène de fluorescence est le symétrique du spectre

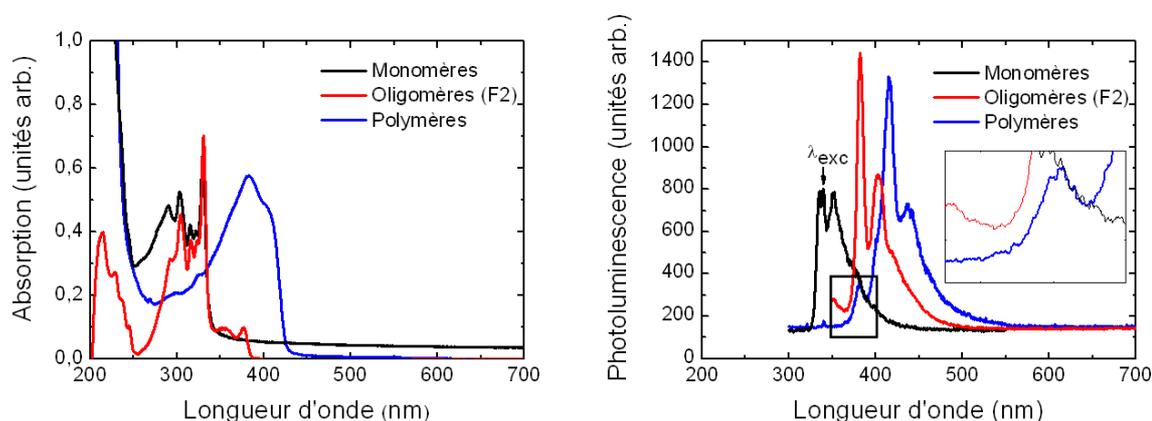


FIG. 6.15: Spectres d'absorption et de photoluminescence (avec un zoom sur la courbe enregistrée pour les polymères entre 350 et 400nm) pour les différentes molécules de PFE diluées dans le pentane.

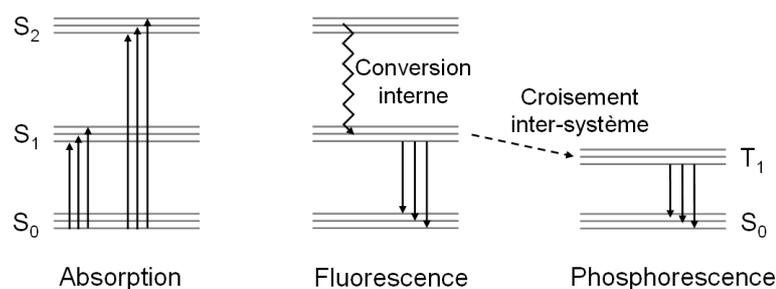


FIG. 6.16: Schéma de principe montrant les différentes transitions possibles lors de l'enregistrement d'un spectre d'absorption et d'un spectre de photoluminescence (phénomènes de fluorescence et de phosphorescence).

d'absorption décalé vers les grandes longueurs d'onde. Le phénomène de phosphorescence peut avoir lieu uniquement si un couplage entre les états singulet et triplet est possible. La phosphorescence est caractérisée par des temps de l'ordre de 1 à 10^{-3} seconde, alors que les temps de relaxation pour la fluorescence sont beaucoup plus courts (de 10^{-7} à 10^{-9} seconde). Souvent, en raison des processus de conversion interne, le spectre de photoluminescence comporte un unique pic correspondant à la transition HOMO-LUMO.

Plusieurs paramètres peuvent modifier la forme des spectres d'absorption et de photoluminescence : le solvant utilisé, la formation d'agrégats dans la solution et la longueur des chaînes. En effet, l'énergie de solvation des espèces dépend de la polarité du solvant utilisé. Ces variations vont se traduire par un changement des énergies de l'état excité et de l'état fondamental, ce qui modifie l'énergie de transition de l'un vers l'autre. En ce qui concerne les polymères, l'utilisation d'un mauvais solvant implique qu'ils sont mal solvatés et se trouvent sous forme d'agrégats, alors que, dans un bon solvant, ils sont sous forme individuelle. L'action du mauvais solvant se traduit sur les spectres par un élargissement des pics et un décalage en longueur d'onde. Enfin, de manière générale pour les polymères conducteurs, la position des différents pics dans les spectres de photoluminescence dépend de la longueur de conjugaison effective. Plus la longueur de conjugaison est grande, plus

l'écart entre les orbitales HOMO et LUMO est diminué, ce qui implique un décalage du pic correspondant vers le rouge. De même, pour une longueur de chaîne donnée, la position d'un pic particulier peut varier selon l'importance du désordre structural du squelette du polymère qui limite la délocalisation et entraîne un élargissement des pics du spectre [22].

Dans un premier temps, il est intéressant de comparer les spectres d'absorption des monomères et des polymères dilués dans du pentane⁴ (figure 6.15). Ces spectres montrent un massif composé de pics qui sont fins et bien définis pour le spectre des monomères, alors qu'ils sont plus élargis dans le spectre des polymères. De plus, la position du massif de pics dans le spectre des polymères est décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celle du massif présent dans le spectre des monomères. Ces deux aspects s'expliquent par l'augmentation de la longueur de la chaîne. D'une part, le désordre de la chaîne est plus important, ce qui se traduit par un élargissement des pics. D'autre part, la longueur de conjugaison de la molécule est augmentée entraînant une diminution du gap HOMO-LUMO, ce qui explique le décalage vers le rouge.

Dans le cas des PFE, les spectres de photoluminescence comportent trois pics distincts, qui évoluent selon la longueur de la chaîne (figure 6.15). D'après les temps caractéristiques des phénomènes mis en jeu, le spectre de photoluminescence est uniquement dû aux phénomènes de fluorescence des molécules de PFE [23]. Par ailleurs, par comparaison avec des polymères similaires⁵, les pics présents dans les spectres de photoluminescence correspondent très probablement à différents états vibrationnels des doubles liaisons C=C [22, 24]. Comme pour les spectres d'absorption, la comparaison des spectres de photoluminescence des monomères et des polymères met en évidence un décalage des pics vers le rouge. De plus, les intensités relatives des pics s'inversent selon la longueur de la chaîne des molécules. Par exemple, pour le monomère, le premier pic du spectre, qui se trouve vers 340 nm, est celui qui a l'intensité la plus importante ; alors qu'au contraire, pour le polymère, le premier pic, qui se trouve vers 390 nm, est celui qui a l'intensité la plus faible. Ceci peut être expliqué par des transitions plus ou moins permises selon la longueur de la molécule.

Quant aux oligomères que nous avons synthétisés (voir paragraphe suivant), leurs spectres d'absorption et de photoluminescence sont intermédiaires entre les spectres des monomères et des polymères. En particulier, le spectre de photoluminescence présente déjà un décalage vers les grandes longueurs d'onde, ainsi qu'une inversion des intensités relatives des pics.

Les spectres de photoluminescence permettent d'évaluer la valeur de la bande interdite HOMO-LUMO pour les différentes longueurs de chaînes. Ainsi, le monomère présente une bande interdite en énergie de 3,27 eV (pic à 379 nm), l'oligomère une bande interdite de 2,95 eV (pic à 420 nm) et le polymère une bande interdite de 2,84 eV (pic à 437 nm). L'augmentation de la longueur de conjugaison des électrons le long des chaînes entraîne une diminution de la bande interdite HOMO-LUMO.

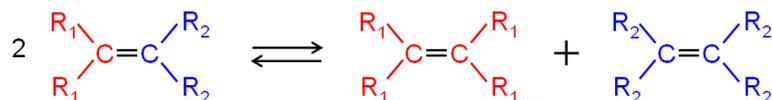
⁴Ce solvant a été choisi car il est le solvant habituellement utilisé pour les dépôts par vanne pulsée. Ceci sera discuté plus en détail dans la suite du texte.

⁵Le poly(9,9-dioctylfluorene), qui est un polymère conjugué, comporte les mêmes unités fluorène que les PFE ; toutefois, ces dernières sont reliées entre elles par des simples liaisons et non des triples liaisons.

6.2.b Oligomères de PFE

Synthèse des oligomères par métathèse

Historique et présentation des réactions de métathèse Les réactions de métathèse⁶ pour les alcènes ont été découvertes dans les années 50 lors de travaux sur la réaction de polymérisation de l'éthylène. Ces réactions correspondent formellement à une redistribution des atomes de carbone de la double liaison C=C selon la réaction :



Ces réactions sont possibles grâce à l'emploi de catalyseurs métalliques. Les travaux menés par Y. Chauvin décrivent les réarrangements qui ont lieu dans la sphère de coordination du catalyseur, expliquant ainsi le mécanisme de la réaction. Ces travaux lui ont valu le prix Nobel de chimie en 2005, qu'il partage avec R. R. Schrock et R. H. Grubbs. Ces derniers ont développé des catalyseurs facilement utilisables à base de molybdène, tungstène ou ruthénium (ce dernier est celui qui est le plus pratique et, donc, le plus couramment utilisé).

De manière équivalente, la réaction de métathèse peut être appliquée pour des alcynes en utilisant un catalyseur à base de molybdène [25]. Le principe de la réaction est illustrée par l'équation bilan ci-dessous où un équilibre entre les réactifs et les produits est obtenu.



Cet équilibre peut être déplacé vers la droite en jouant sur la volatilité des produits obtenus. En effet, si l'un des produits s'évapore régulièrement, la réaction inverse sera supprimée et ainsi le second produit sera présent de manière majoritaire. Dans notre cas, du diméthylacétylène (ou 2-butyne) est produit, comme le montre la réaction bilan présentée sur la figure 6.17.

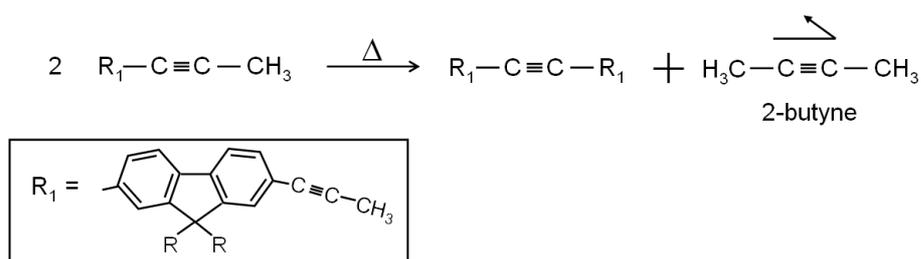


FIG. 6.17: Équation bilan de la réaction de métathèse mise en œuvre.

Cette molécule volatile est éliminée du milieu réactionnel grâce à un flux constant d'argon. La caractéristique principale de la réaction mise en œuvre est la préparation *in situ* du catalyseur [25, 26]. Après cette première étape, la réaction de métathèse peut être commencée. Pour qu'elle ait lieu le milieu réactionnel doit être chauffé à 50°C. Cette température, correspondant à celle à partir de laquelle le catalyseur devient actif, permet

⁶métathèse vient du grec : méta=changement et thèse=position

d'avoir un meilleur contrôle sur la longueur des chaînes qui seront produites. Pour des températures supérieures, la réaction aura lieu de manière très rapide et il sera difficile d'obtenir de petites chaînes. Le catalyseur à base de Mo que nous avons utilisé, est l'un des seuls à pouvoir être préparé *in situ* et à posséder une température d'activation contrôlable. Au cours de la synthèse, différentes techniques sont mises en œuvre pour vérifier la formation du catalyseur et la taille des oligomères produits. Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel doit être purifié afin d'isoler les oligomères. Les différentes étapes de la synthèse sont détaillées dans les paragraphes suivants.

Préparation du catalyseur Les espèces catalytiquement actives pour la réaction de métathèse d'alcynes comportent une triple liaison métal-carbone ($\text{Mo} \equiv \text{C}-$). La formation de ces catalyseurs s'effectue en deux étapes. Au cours de la première étape, un pré-catalyseur (**2** sur la figure 6.18) est préparé par réaction entre le $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et le chlorophénol. Cette réaction correspond formellement à une élimination des groupements $-\text{C} \equiv \text{O}$ autour du molybdène et à leur remplacement par des groupements chlorophénoxy. Ceci se fait avec l'oxydation du Mo au degré III (Mo^{III}), ainsi que sa dimérisation. L'équation bilan de l'activation du pré-catalyseur est présentée sur la figure 6.18. L'espèce **2** est la forme la plus probable du pré-catalyseur [26].

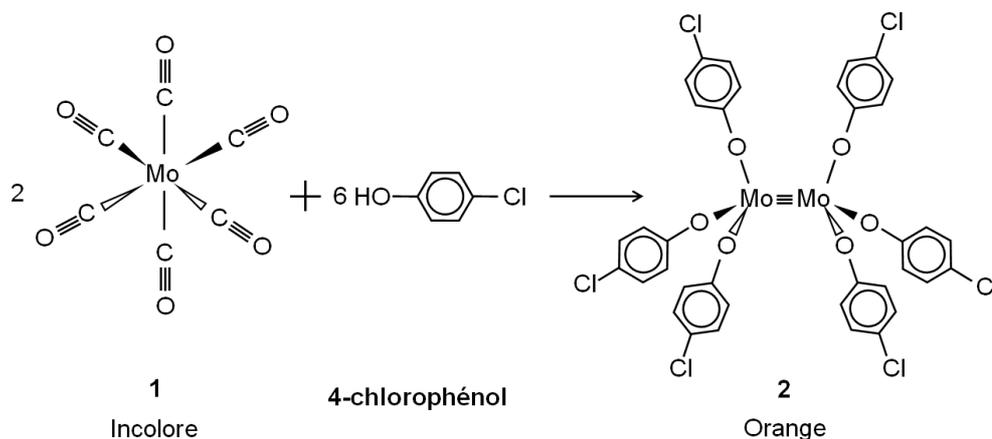


FIG. 6.18: Équation bilan de formation du catalyseur - **1** : précurseur, **2** : pré-catalyseur (intermédiaire le plus probable).

Notre milieu réactionnel est composé de 6,5mL de chlorobenzène, 0,386g de 4-chlorophénol, 0,052g d'anisole et 1,54 g de tamis moléculaires. Puis, 0,134g de précurseur $\text{Mo}(\text{CO})_6$ est ajouté au milieu réactionnel maintenu à 150°C .

Dans notre cas, le chlorobenzène joue le rôle de solvant. Comme les espèces contenant du molybdène sont sensibles à l'eau et à l'oxygène, des tamis moléculaires sont introduits dans le milieu réactionnel afin de l'assécher, et la réaction est effectuée sous un flux d'argon. L'anisole⁷ permet de faciliter la décarbonylation du Mo tout en empêchant la formation d'agrégats de Mo inactifs. En prenant la place de groupement carbonyle, l'anisole permet de compléter la coordination du Mo et de stabiliser le complexe. La présence de l'anisole

⁷L'efficacité de la réaction peut être augmentée par l'utilisation d'un diester (comme le diphénoxyéthane) qui est un ligand bidendate. L'utilisation de ce dernier permet l'augmentation du rendement ainsi que la réduction du temps réactionnel.

permet aussi l'accélération de la réaction de métathèse. La labilité de l'anisole étant importante, l'entrée des triples liaisons C≡C du substrat dans la sphère de coordination du molybdène est facilitée.

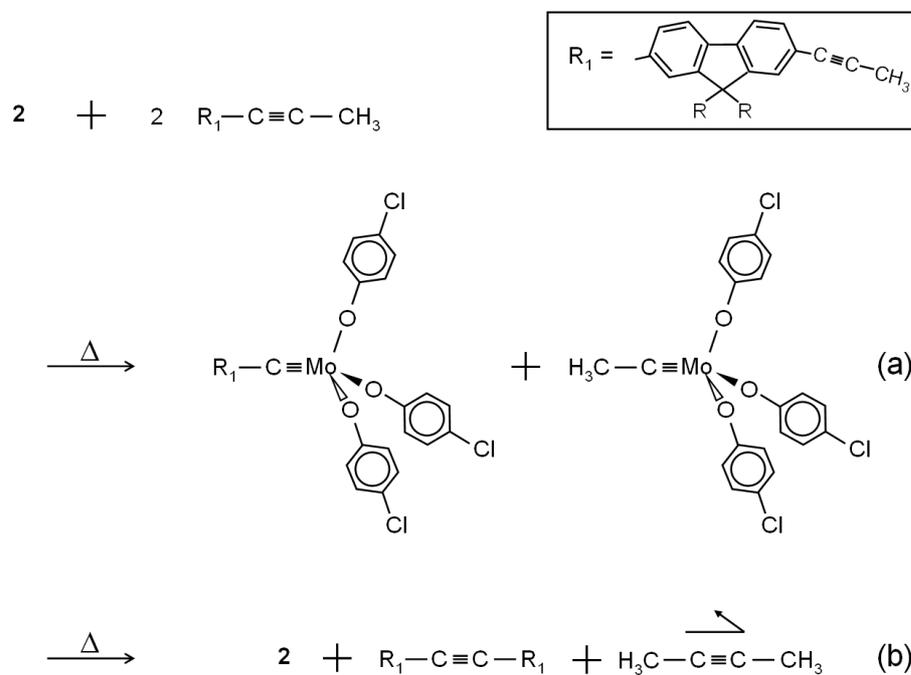


FIG. 6.19: Équation bilan de la réaction de métathèse - **2** : pré-catalyseur, R_1 contient au moins une unité fluorène.

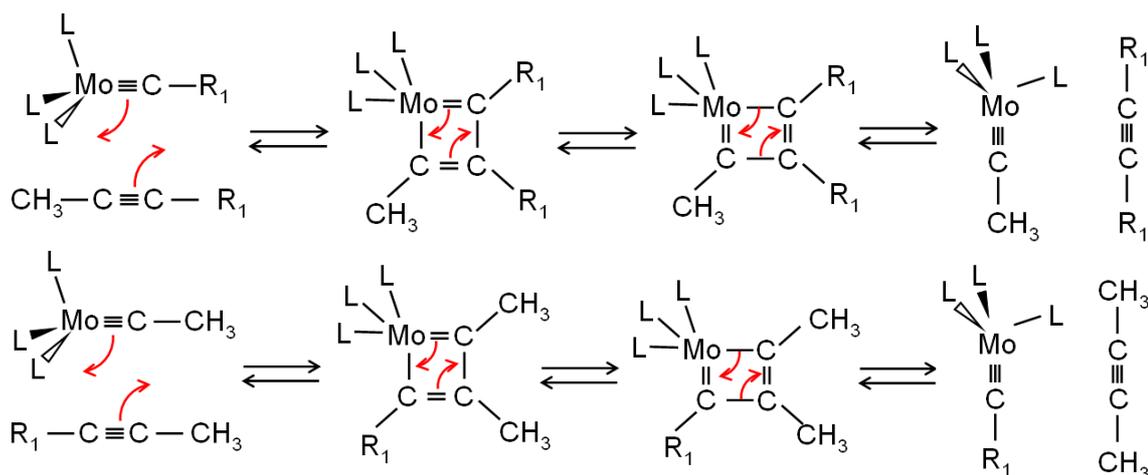


FIG. 6.20: Mécanisme de la réaction de métathèse montrant la formation des oligomères et du butyne avec la régénération du catalyseur. L correspond au ligand chlorophénol et R_1 correspond au noyau fluorène, comme présenté sur la figure 6.19.

Après la formation du pré-catalyseur, 1g de monomères de PFE (figure 6.14.b) est introduit dans le milieu réactionnel. Cet ajout a pour première conséquence de scinder

la triple liaison $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ pour permettre la création de deux nouveaux complexes portant des triples liaisons $\text{Mo}\equiv\text{C}$ (figure 6.19). Ce sont ces deux nouvelles espèces qui sont catalytiquement actives pour induire la réaction de métathèse (figure 6.19). Le mécanisme réactionnel, présenté sur la figure 6.20, met en jeu la formation d'un cycle à 4 atomes. L'utilisation comme ligand du 4-chlorophénol, qui a un encombrement stérique important, empêche alors la formation de produits parasites (polymères différents des PFE souhaités). De plus, le 4-chlorophénol est fortement attracteur d'électrons, ce qui favorise les réactions de métathèse. Lors de la réaction de métathèse, le milieu est maintenu à 50°C sous un flux d'argon. La figure 6.21 présente le montage expérimental en récapitulant les différents réactifs.

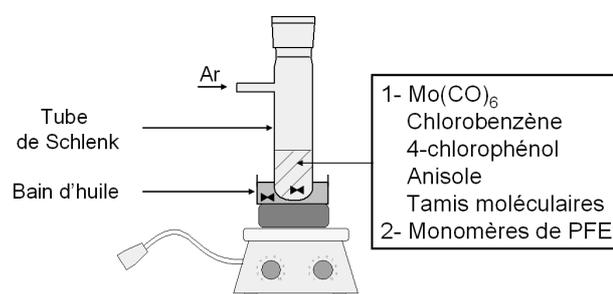


FIG. 6.21: Schéma du montage expérimental pour la synthèse des oligomères.

Mesure de l'avancement de la réaction Les différentes étapes de ce processus doivent être suivies avec précision. Dans un premier temps, il faut savoir quand le pré-catalyseur est formé pour pouvoir introduire les monomères de PFE. Dans un second temps, il faut être capable d'évaluer la longueur des oligomères produits. Si les oligomères possèdent la longueur désirée, la réaction peut être arrêtée simplement en coupant le chauffage du milieu réactionnel. Différentes techniques sont mises en œuvre pour mesurer l'avancement de la réaction.

Le premier indicateur est la couleur du milieu réactionnel. À l'introduction du réactif $\text{Mo}(\text{CO})_6$, qui est une poudre blanche, le milieu réactionnel est incolore. Une fois que la décarbonylation a eu lieu, le milieu prend une couleur orange qui est caractéristique du complexe de Mo intermédiaire (figure 6.18).

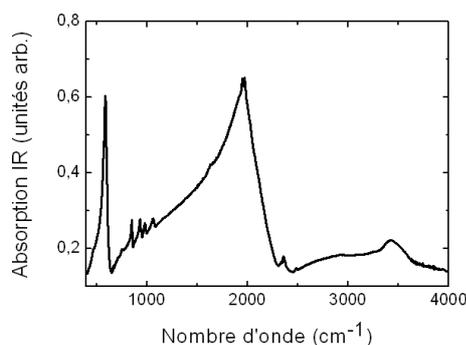


FIG. 6.22: Spectre IR du précurseur à base de Mo à l'état solide.

Les indications de couleur ne sont pas suffisantes pour savoir à quel moment le pré-curseur est complètement consommé et le pré-catalyseur totalement formé. La spectroscopie infra-rouge (IR) régulière du milieu réactionnel nous permet de savoir plus précisément si le précurseur est toujours présent. Le spectre IR du précurseur à l'état solide est initialement enregistré pour servir de référence. Il présente (voir figure 6.22) un pic élargi double (1969 et 1952cm^{-1}) caractéristique de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{O}$. L'élargissement est dû au fait que le précurseur est à l'état solide. Différents spectres IR du milieu réactionnel sont effectués après l'introduction de $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de décarbonylation, le double pic disparaît avec la formation du catalyseur actif qui ne contient pas de triple liaison $\text{C}\equiv\text{O}$. Une fois que le pic a totalement disparu, le monomère de PFE peut être introduit dans le milieu réactionnel à plus basse température ($<50^\circ\text{C}$).

L'avancement de la polymérisation est testé par chromatographie sur couche mince (ccm). Avant la ccm, les prélèvements du milieu réactionnel sont grossièrement purifiés. Ils sont d'abord filtrés sur une colonne de silice, puis lavés 2 fois au tétrahydrofurone (THF). À cette étape, les produits issus de la dégradation du catalyseur (produits de couleur brune) ainsi que les tamis moléculaires restent fixés sur la silice. La solution filtrée contient alors les oligomères synthétisés dont on cherche à évaluer la longueur, des monomères, du chlorobenzène, du p-chlorophénol ainsi que du THF. La solution est évaporée grâce à un rotavapor pour éliminer les solvants (en particulier le THF et le chlorobenzène). Elle est ensuite mise sous un vide primaire afin d'éliminer au maximum les traces de chlorobenzène. La ccm est ensuite effectuée sur une plaque de silice en utilisant comme éluant un mélange de pentane et de dichlorométhane (8/1 en volume)⁸. Le monomère commercial et le p-chlorophénol sont aussi déposés sur la plaque de silice afin de servir de référence. Une fois que l'éluant est monté, la plaque est observée sous lampe UV. Les différentes tâches qui contiennent des oligomères sont fluorescentes, contrairement aux tâches correspondant au p-chlorophénol. Comme le montre la photographie de la plaque de silice sur la figure 6.23, les oligomères sont séparés selon leur taille en autant de tâches que de longueurs de chaînes présentes. La réaction de polymérisation a été arrêtée lorsque quatre tâches distinctes ont été observées. La réaction s'est déroulée pendant environ 3 jours à une température de 50°C après l'introduction du monomère.

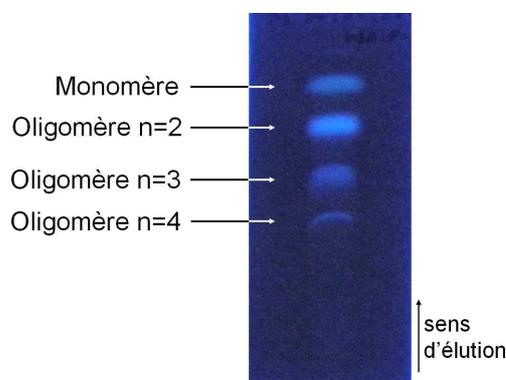


FIG. 6.23: Photographie sous lumière UV (365nm) de la plaque de silice sur laquelle a été effectuée la ccm du prélèvement.

⁸La polarité de l'éluant est contrôlée par la proportion de dichlorométhane ajoutée.

Purification du milieu réactionnel et récupération des oligomères Le milieu réactionnel doit être purifié afin d'obtenir un produit qui ne contient que les oligomères⁹. Les espèces présentes dans le milieu réactionnel qui doivent être éliminées sont : les tamis moléculaires, le catalyseur et ses dérivés, et le p-chlorophénol.

La première étape de la purification est une étape de filtration qui permet d'éliminer les tamis moléculaires, et une partie du catalyseur et ses dérivés. La filtration est effectuée sous vide à l'aide d'un filtre fritté recouvert de célite, qui, en retenant les tamis moléculaires, permet d'éviter que le filtre ne se bouche. Pour effectuer cette opération, le milieu réactionnel est repris dans le THF, qui est un bon solvant pour les polymères. Le filtrat obtenu ne contient *a priori* plus de catalyseur actif. Le THF du filtrat est évaporé d'abord grâce à un rotavapor, puis sous un vide primaire. La solution obtenue est d'aspect visqueux et de couleur marron.

La deuxième étape de purification qui permet l'élimination du p-chlorophénol est un rinçage à l'eau basique. Le filtrat évaporé est repris avec environ 150mL de dichlorométhane. Cette phase organique est introduite dans une ampoule à décanter, et 100mL d'une solution aqueuse de soude à une concentration de 1mol.L^{-1} est ajoutés. Par réaction acido-basique, le p-chlorophénol est transformé en p-chlorophénate et passe ainsi de la phase organique à la phase aqueuse. Après décantation, la phase organique est séchée par du sulfate de sodium afin d'éliminer les dernières gouttelettes d'eau. Le solvant de la phase organique qui contient les oligomères est ensuite évaporé.

La dernière étape de la purification est une chromatographie sur colonne de silice, qui permet de séparer les oligomères et les restes de catalyseur. L'éluant utilisé pour cette chromatographie est le même mélange que pour la ccm (8 volumes de pentane pour 1 volume de dichlorométhane). L'évolution de la séparation des produits peut être suivie par la fluorescence des oligomères. Le haut de la colonne prend rapidement une couleur marron, caractéristique des produits de dégradation du catalyseur, alors que le bas de la colonne sous lampe UV émet une fluorescence bleue caractéristique des PFE. Les oligomères les plus courts sont les produits qui traversent le plus rapidement la colonne, alors que les produits issus de la dégradation du catalyseur sont retenus. Sur la synthèse effectuée, quatre fractions (F1 à F4) sont recueillies. Elles sont caractérisées par ccm dont la photo de la plaque de silice est présentée sur la figure 6.24. Cette chromatographie nous permet d'évaluer les tailles des oligomères contenus dans chacune d'elles. Les trois premières fractions (F1 à F3), qui sont toutes très fluorescentes (la fluorescence est visible à l'oeil nu), contiennent des oligomères de différentes tailles. F1 contient les oligomères les plus courts et en particulier les monomères qui n'ont pas été consommés (tâche la plus haute sur la photographie de la figure 6.24), alors que F3 contient les oligomères les plus longs. La fraction F4 qui a été obtenue en utilisant un éluant plus polaire (mélange de 8 volumes de pentane pour 2 volumes de dichlorométhane) contient peu d'oligomères et elle n'est pas conservée. Par ailleurs, étant donné que les tâches sont bien distinctes sur la plaque de silice, il serait possible d'isoler chaque taille d'oligomères. Nous n'avons pas cherché à le faire car nous voulions obtenir différentes tailles de molécules sur la surface afin de les comparer. Enfin, il est intéressant de noter que la réaction que nous avons mis en œuvre est quantitative.

Au vu des ccm, la fraction F2 semble être la plus intéressante car les oligomères

⁹Les espèces déposées sur une surface afin d'être caractérisées par STM doivent être aussi pures que possible. Néanmoins, dans notre cas, nous avons cherché à obtenir un mélange d'oligomères de différentes tailles.

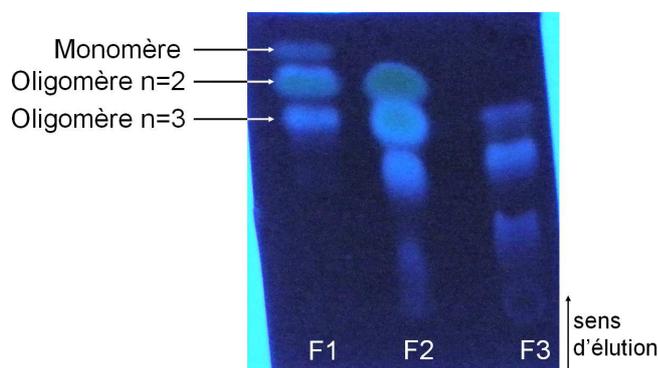


FIG. 6.24: Photographie sous lampe UV (365nm) de la plaque de silice sur laquelle a été effectuée la ccm des différentes fractions F1, F2, et F3.

synthétisés ont des tailles qui se répartissent majoritairement entre 2 et 4 unités¹⁰. Une fois le solvant évaporé, la fraction F2 a un aspect visqueux et une couleur jaune ; elle présente aussi une fluorescence importante dans le bleu (photographies de la figure 6.25). Il est peu probable que cette fraction contienne des produits ou des réactifs parasites, puisque la fluorescence bleue est caractéristique des PFE. Par ailleurs, bien que le rendement de fluorescence n'ait pas été mesuré de manière précise, nous nous attendons qu'il soit au minimum de l'ordre de 40% puisque la fluorescence est visible à l'œil. Ce rendement est suffisant pour envisager des expériences de détection de la fluorescence de ces oligomères sur une surface.



FIG. 6.25: Photographies de la fraction F2 sous la lumière du jour à gauche (couleur jaune) et sous lumière UV (fluorescence bleue).

Les trois fractions (F1 à F3) sont étudiées par spectroscopie d'absorption et de photoluminescence (figure 6.26). Le décalage en longueur d'onde, dû à l'augmentation de la longueur de chaîne, n'est pas encore sensible entre les différentes fractions. En revanche, pour la fraction F3, les pics du spectre d'absorption s'élargissent ; et, entre 350 et 400nm, ils ont une intensité plus importante que ceux présents à ces longueurs d'onde dans les spectres des fractions F1 et F2. Dans les spectres de photoluminescence, les intensités relatives des pics ne sont pas les mêmes selon les trois fractions. Le premier pic à 380nm est

¹⁰Le spectre de masse de la fraction F2 (obtenu en injection direct par ionisation) montre que cette fraction contient des monomères et des dimères. Hélas, le spectromètre à notre disposition est limité aux masses 1000 ce qui ne nous a pas permis de vérifier la présence des oligomères de taille supérieure.

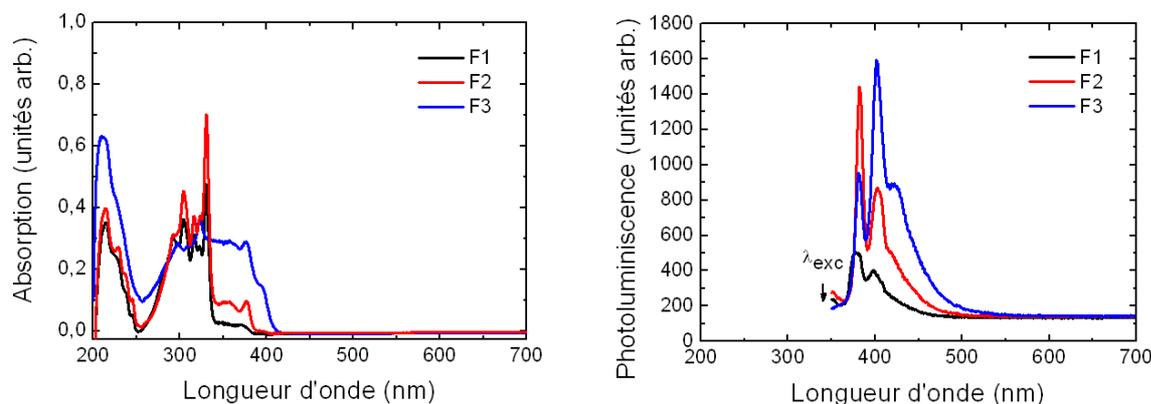


FIG. 6.26: Spectres d'absorption et de photoluminescence (excitation à 340 nm) des trois fractions F1, F2 et F3.

le pic principal dans les spectres de F1 et F2, alors qu'il devient secondaire dans celui de F3; et, le troisième pic vers 440nm est bien défini dans le spectre de F3 alors qu'il n'apparaît que sous la forme d'un épaulement dans ceux de F1 et F2. Ces spectres, qui sont comparables à ceux obtenus pour les monomères et pour les polymères, confirment que les trois fractions contiennent des oligomères de PFE de tailles différentes. Les molécules les plus longues se trouvent dans la fraction F3 (celle qui a été recueillie en dernier), alors que le monomère non réagi est contenu dans la fraction F1. Les spectres confirment que la fraction F2 contient les longueurs de chaînes les plus intéressantes et ils montrent que la purification a été efficace (aucun pic parasite correspondant aux oligomères les plus longs et/ou aux polymères n'est présent dans les spectres).

Essais de dépôt des oligomères par évaporation

Afin de connaître la température de sublimation des oligomères de la fraction F2, des tests d'évaporation à l'aide d'une balance à quartz ont été mis en œuvre. Ces tests ont été menés dans une enceinte ultra-vide sous une pression variant de 5.10^{-9} à 9.10^{-9} Torr. Le cristal de quartz "Maxtek" utilisé a un diamètre de 1,4 cm et une fréquence propre de vibration de 6MHz. Lorsque des molécules sont déposées sur le cristal, sa fréquence de vibration est modifiée en fonction de la quantité déposée. Le creuset contenant les oligomères de la fraction F2 se trouve à 5 cm de la balance à quartz; il est chauffé par effet Joule, et un clapet mécanique permet d'obstruer la sortie du four pour pouvoir mieux contrôler le dépôt des molécules. À une température de creuset donnée, le clapet est ouvert pendant une durée déterminée et la variation de fréquence de vibration du quartz est enregistrée. Cette dernière est reliée à l'épaisseur Δe du film moléculaire déposé sur la microbalance à quartz par :

$$\Delta e = \Delta f \frac{\rho_q}{\rho_{mol}} \frac{d_q^2}{N}$$

où

Δf est la variation de fréquence de vibration du cristal de quartz;

ρ_q est la densité volumique du quartz ($2,65 \text{ g.cm}^{-3}$);

ρ_{mol} est la densité volumique des molécules déposées ($0,99 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le monomère de PFE);

d_q est l'épaisseur du cristal de quartz (0,3 mm) ;
 N est la constante de vibration du quartz ($1,67 \cdot 10^6$ Hz.mm).

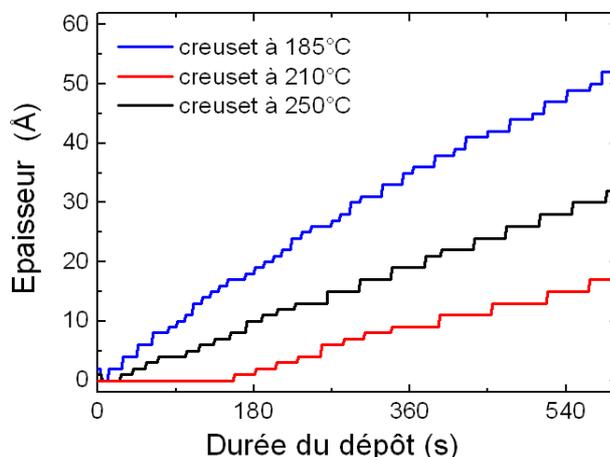


FIG. 6.27: Épaisseur du film moléculaire mesurée pour différentes températures en fonction de la durée de dépôt. Les courbes ont été enregistrées de manière successive (185°C, puis 210°C et enfin 250°C) avec une remise à zéro de la balance au début de chaque dépôt.

La mesure sur la balance à quartz est effectuée de la manière suivante :

- le creuset est chauffé à une température donnée ;
- quand la température est bien stabilisée, la balance est remise à zéro, puis le clapet est ouvert pendant 10 minutes¹¹ (période d'enregistrement de la courbe) ;
- le clapet est refermé et le four est chauffé à une température supérieure.

La figure 6.27 présente les mesures qui ont été effectuées de manière successive à des températures de 185°C, 210°C et 250°C. Dès 185°C, une variation d'épaisseur est mesurée. Quand la température du creuset est augmentée, l'épaisseur totale d'oligomères déposés varie de manière étonnante : comme le montre la figure 6.27, elle est moins importante à la température de 210°C ($\Delta e \sim 15\text{Å}$) et de 250°C ($\Delta e \sim 31\text{Å}$) qu'à celle de 185°C ($\Delta e \sim 51\text{Å}$). Ceci peut être expliqué par la dispersion en taille des oligomères. En effet, la fraction F2 contient majoritairement des molécules composées de 2 à 4 unités (soit des masses molaires qui varient de 934 à 2335 g.mol⁻¹) avec une température de sublimation propre à chaque longueur de chaîne. Ainsi une première espèce correspondant aux chaînes les plus courtes est évaporée à environ 185°C, alors que les espèces qui contiennent une unité supplémentaire dans leur chaîne sont évaporées vers 250°C. Par ailleurs, la figure 6.24 montre que les proportions des différents oligomères dans la fraction F₂ n'est pas la même en fonction de leur taille. En particulier, la proportion des oligomères les plus courts (2 unités) est nettement plus importante que les autres. Ceci peut expliquer le fait que l'épaisseur de film mesurée à 185°C soit celle qui est la plus élevée. Un autre aspect à prendre en compte est que la quantité de produit contenue dans le creuset est limitée. Ceci explique pourquoi il a été difficile de reproduire de manière systématique les tests de dépôts sur la balance à quartz. En effet, à la température de 185°C, sur le premier test une épaisseur de 51Å a été enregistrée alors que par la suite, les épaisseurs mesurées (dans

¹¹Les expériences ont montré que le clapet remplit correctement son rôle : lorsqu'il est fermé, aucune variation de la fréquence de vibration du cristal n'est enregistrée, quelle que soit la température du four.

les mêmes conditions) étaient plus faibles, voire nulles. Ceci est dû au fait que toutes les molécules aux chaînes les plus courtes ont été complètement évaporées lors du premier test.

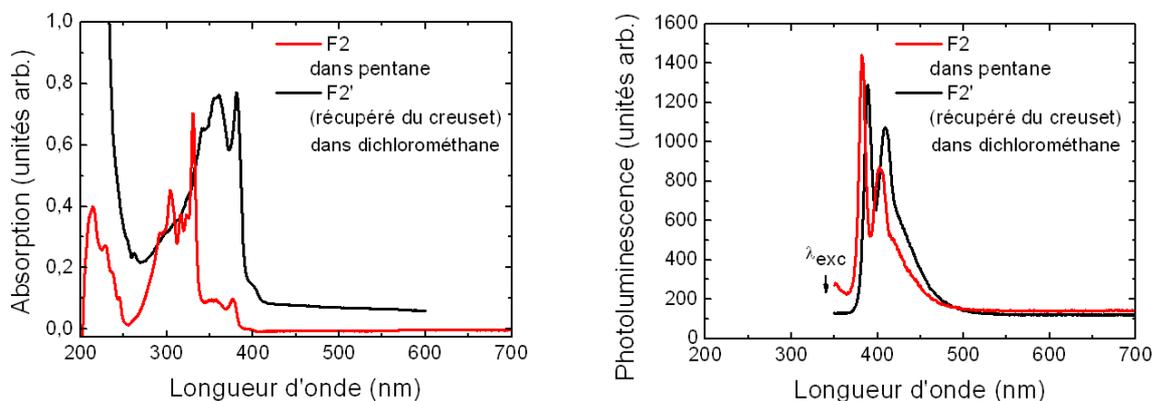


FIG. 6.28: Spectres d'absorption et de photoluminescence (excitation à 340 nm) de la fraction F2 avant l'introduction sous UHV pour les tests de dépôt et de la solution récupérée en rinçant le creuset au dichlorométhane après les tests de dépôt.

À la sortie de l'enceinte UHV, le creuset ne contenait plus de produit mais ses parois étaient colorées. Le creuset a été nettoyé au dichlorométhane (bon solvant pour les polymères) afin de pouvoir re-dissoudre les produits éventuellement restés sur les parois. La solution récupérée (F'2) a été analysée par spectroscopie d'absorption et de photoluminescence et les spectres obtenus sont comparés avec ceux de la fraction F2. Dans les spectres d'absorption, le massif de pics observé entre 300 et 350nm dans le spectre de F2 disparaît dans celui de F'2, alors qu'au contraire le massif entre 350 et 400nm est à une intensité plus importante dans le spectre de F'2 que dans celui de F2. Ceci montre que la solution F'2 ne contient plus de molécules de petite taille. Dans les spectres de photoluminescence, le changement des intensités relatives des pics dans les spectres de photoluminescence confirme que la solution récupérée ne contient que les molécules les plus longues de F2.

Ces résultats sont complétés par l'acquisition de spectres de masse de la fraction F₂. Cette dernière, contenue dans un creuset, est chauffée progressivement de 50°C à 450°C sous un vide de 0,1mbar. La quantité de produit sublimée pour une masse donnée est mesurée en fonction du temps (et donc de la température). Il apparaît que les masses correspondant au monomère sont obtenues à partir de 200°C alors que celles correspondant au dimère sont obtenues à partir de 400°C. Cette technique nous permet de confirmer qu'il existe une sélection en taille selon la température de sublimation. En revanche, les valeurs obtenues pour les températures de sublimation ne sont pas directement transposables pour un dépôt sous ultra-vide.

Conclusions sur les oligomères

L'ensemble des expériences décrites ci-dessus montre qu'il est possible de synthétiser des oligomères de PFE en contrôlant la taille. De plus, une sélection en taille peut être obtenue en jouant sur la température de dépôt. Néanmoins, le caractère visqueux des produits de synthèse obtenus rend les différentes fractions difficilement utilisables. En effet, actuellement l'évaporateur sur la chambre de préparation du RT-STM est positionné

horizontalement. Ainsi, si lors d'un étuvage une poudre reste dans le creuset, nos fractions visqueuses s'écoulent et sortent du creuset. Afin de s'affranchir de cet aspect visqueux, il est possible d'utiliser des groupements alcanes linéaires (au lieu de groupements alcanes ramifiés) qui permettraient de diminuer la solubilité des produits et de les obtenir sous la forme d'une poudre plus facile à manipuler. Ce changement d'état est déjà observé pour les monomères. D'après les fiches Aldrich, pour des chaînes alcanes composées de 8 atomes de carbone, le monomère avec des chaînes linéaires se présente sous la forme d'une poudre blanche¹², contrairement au monomère avec des chaînes ramifiées qui a un aspect visqueux.

6.2.c Polymères de PFE

Dépôt par vanne pulsée sur C(100):H et Si(100):H

Les polymères, qui sont des objets de taille "importante", ne peuvent pas être déposés par évaporation. En effet, leur température d'évaporation étant trop élevée, il serait difficile de les déposer par cette méthode sans les dénaturer. La solution pour ce type d'objets fragiles est d'utiliser une vanne pulsée. Cette technique a déjà permis le dépôt sous ultra-vide de nano-cristaux [27] sur la surface de Si(100):H ou de polymères de polythiophène aussi bien sur la surface de Cu(111) [28] que sur celle de Si(100):H [29,30]. Cette technique nécessite l'utilisation d'une surface passivée et d'un solvant peu réactif et purifié afin qu'il ne s'adsorbe pas, ni ne pollue la surface.

Les polymères de PFE dilués dans du pentane purifié ont donc été déposés par l'intermédiaire d'une vanne pulsée sur les surfaces de diamant et de silicium hydrogénées. Ces échantillons ont été dans un premier temps caractérisés par STM. Comme les polymères ont des longueurs de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres, les échantillons ont été regardés à une plus grande échelle afin de connaître la répartition des polymères sur la surface. Pour cela, un microscope à force atomique (AFM) à l'air a été utilisé.

Observations des polymères par STM et AFM

Surface de diamant hydrogénée - C(100):H

STM : Une fois les polymères déposés sur la surface de C(100):H, l'échantillon est observé par STM. Il a alors été possible d'obtenir des images avec une résolution suffisante de la surface (voir figure 6.29). En revanche, il n'a pas été possible d'identifier la présence de polymères. Afin "d'ancrer" les polymères et d'éliminer les traces éventuelles de solvant, un recuit de l'échantillon a été effectué à 150°C-200°C pendant 40 minutes. Hélas, ceci n'a pas permis l'observation des molécules. Au contraire, les images de l'échantillon, devenues plus difficiles à réaliser, présentent un relief étonnant et beaucoup de stries (voir figure 6.29). Nous avons alors émis l'hypothèse suivante : avant le recuit, les polymères ont eu tendance à "glisser" systématiquement sous la pointe ; le recuit leur a donné assez d'énergie pour diffuser et former une sorte de couche sur la surface de diamant qui empêche l'observation de la surface de C(100):H.

AFM : L'échantillon, après recuit, a été observé à l'aide d'un AFM à l'air en mode "contact intermittent" et en mode "contact".

¹²Comme nous désirons déposer des oligomères de différentes tailles, il est possible que le mélange ne soit pas solide.

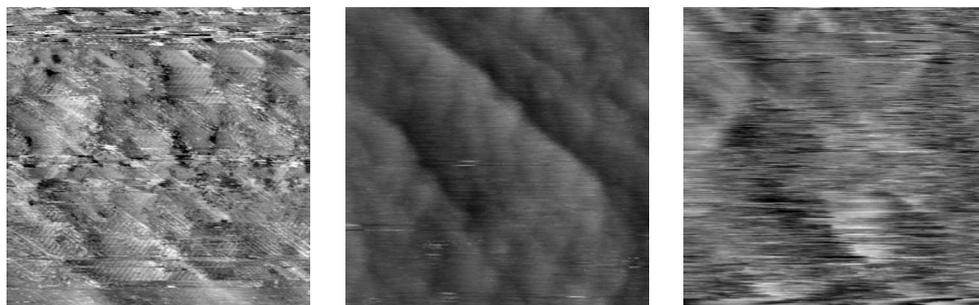


FIG. 6.29: Topographies STM ($40 \times 40 \text{nm}^2$) de l'échantillon "C:H + PFE" avant (image de gauche : $V_S = -2,5 \text{V}$ et $I = 0,2 \text{nA}$) et après le recuit (image centrale : $V_S = -3 \text{V}$ et $I = 0,2 \text{nA}$ et image de droite : $V_S = -4 \text{V}$ et $I = 0,2 \text{nA}$).

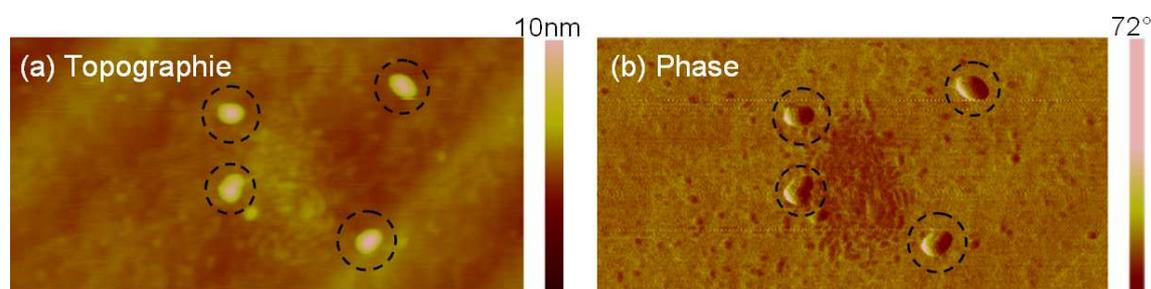


FIG. 6.30: Images (a) topographique et (b) en contraste de phase par AFM en mode "contact intermittent" ($500 \times 250 \text{nm}^2$) de l'échantillon "C(100):H + PFE" après recuit. Les cercles indiquent les nanostructures correspondant aux amas de polymères.

La figure 6.30 présente les images AFM de notre échantillon en mode "contact intermittent". Celles-ci révèlent la présence de deux types de nanostructures. Les plus grosses (encadrées sur la figure 6.30) ont des tailles comprises entre 20 et 30 nm avec des hauteurs de 4 à 6 nm. Leur densité sur la surface, qui varie d'une zone imagée à l'autre, est en moyenne de 40 nanostructures par μm^2 . D'autres structures beaucoup plus petites (environ 1 nm de hauteur) sont présentes sur la surface.

Ces images AFM de l'échantillon "C(100):H + PFE" sont comparées avec celles obtenues pour la surface de diamant hydrogénée propre et pour cette même surface sur laquelle des nanocristaux de CdSe ont été déposés par l'intermédiaire d'une vanne pulsée¹³. Tout d'abord il apparaît que la rugosité¹⁴ de l'échantillon "C(100):H + PFE", qui est de 0,9 nm, est plus importante que celle de la surface de diamant hydrogénée propre, qui est de 0,5 nm. De plus, aucune des nanostructures observées sur cet échantillon ne sont visibles sur la surface de diamant hydrogénée propre. En revanche, les plus petites structures sont présentes sur l'échantillon "C(100):H + nanocristaux". Ainsi, ces dernières semblent dues au reste de pentane sur la surface. Quant aux structures les plus grandes, leur présence est corrélée à celle des polymères.

Nous avons alors cherché à savoir si leur taille correspondait à un polymère unique ou à

¹³Pour le dépôt, les nanocristaux sont dissous dans le pentane distillé.

¹⁴Dans ce cas, la rugosité est définie comme la moyenne quadratique des hauteurs (z_i) mesurées sur n points de l'image : $\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2}{n}}$

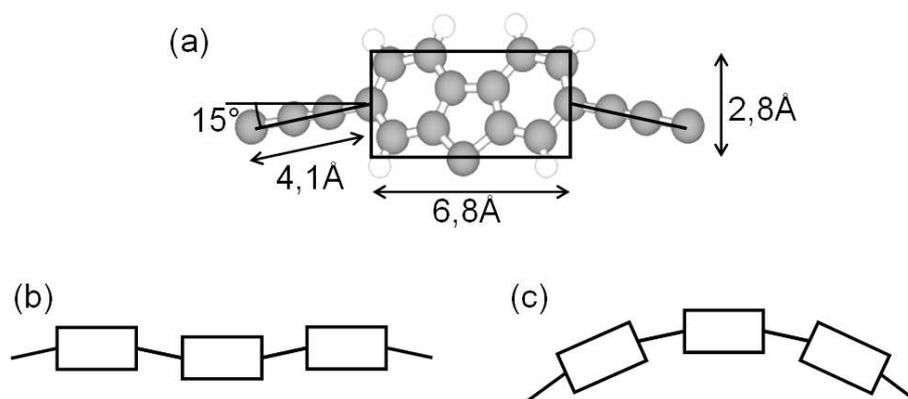


FIG. 6.31: Modèles pour estimer la taille des polymères. (a) Approximation d'une unité fluorène par un rectangle et un segment (b) Modèle pour un polymère déplié (c) Modèle pour un polymère replié sur lui-même.

un amas de polymères. Aussi, la taille des polymères a-t-elle été estimée grossièrement en considérant, comme présenté sur la figure 6.31.a, que les unités fluorène sont des rectangles plans d'une longueur de 6,8 Å et d'une largeur de 2,8 Å, reliés entre eux par des segments de 4,1 Å de long. La seule contrainte imposée est l'angle de 15° formé entre le segment et le rectangle. Cette estimation donne, pour un polymère qui serait complètement déplié et où les unités fluorènes sont positionnées les unes à côté des autres, comme présenté sur la figure 6.31.b, une longueur de l'ordre de 50 nm avec une largeur de 5 Å et une hauteur de l'ordre d'un atome (environ 1 Å). Par la même estimation, un polymère qui serait replié sur lui-même, c'est-à-dire que les unités fluorène tournent les unes par rapport aux autres pour former des anneaux, comme indiqué par le schéma de la figure 6.31.c, peut s'apparenter à un cylindre de 2 nm de diamètre et de 1,5 nm de longueur. Dans ces deux cas, le polymère a une taille bien inférieure à celle des nanostructures observées sur l'échantillon. Ainsi, ces dernières correspondent vraisemblablement à des amas de polymères et non à des polymères individuels.

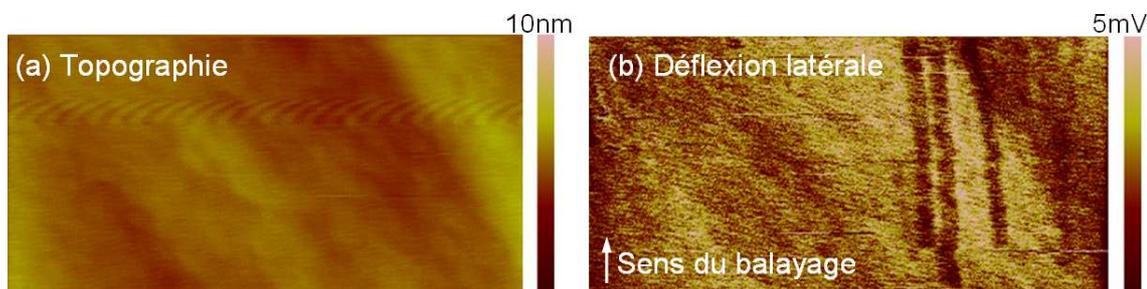


FIG. 6.32: Images (a) de la topographie et (b) de la déflexion latérale par AFM en mode "contact" ($500 \times 250 \text{ nm}^2$) de l'échantillon "C(100):H + PFE".

En mode "contact", aucune nanostructure n'est visible sur les images topographiques (figure 6.32.a). De plus, la rugosité de la surface est diminuée. En revanche, sur les images de la déflexion latérale de la pointe (figure 6.32.b), des rides sont observées. Ces dernières suivent le sens du balayage de la pointe et doivent correspondre au déplacement d'objets

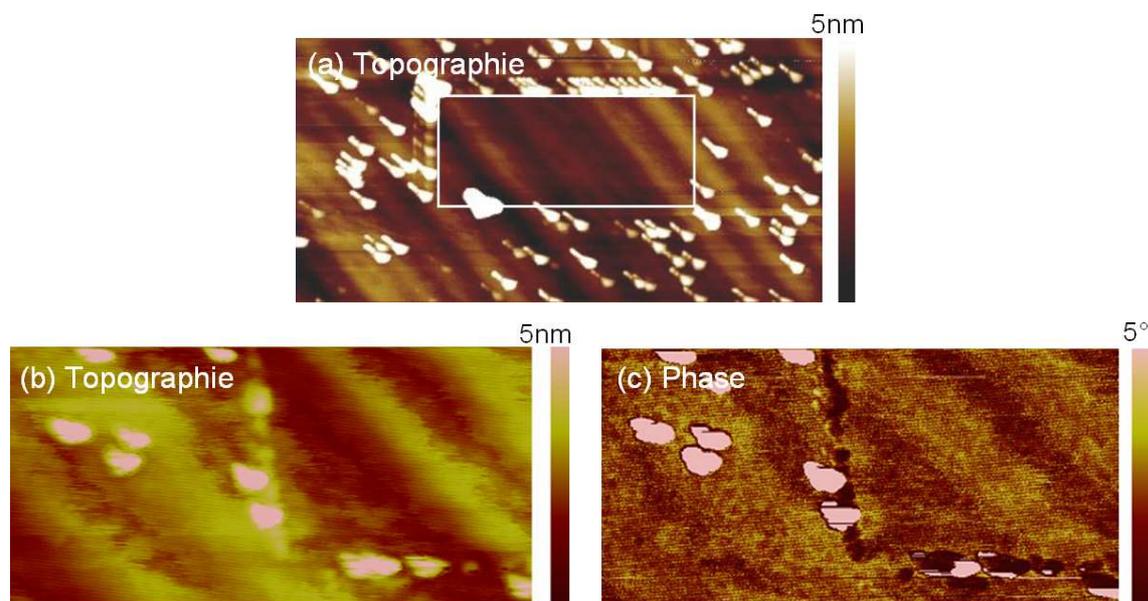


FIG. 6.33: Images (a) et (b) de la topographie et (c) en contraste de phase par AFM en mode “contact intermittent” de l'échantillon “C(100):H + PFE”. (a) Le rectangle blanc indique la zone qui a précédemment été imagée en mode “contact” ($2 \times 1 \mu\text{m}^2$). Sur les images (b) et (c), le coin supérieur droite correspond à une partie de la zone précédemment imagée en mode “contact” ($500 \times 250 \text{ nm}^2$).

de leur position initiale vers l'extérieur de l'image. La figure 6.33 montre des images enregistrées en mode “contact intermittent” qui contiennent une zone préalablement imagée en mode “contact”. Cette dernière ressort clairement car elle est délimitée par les amas de polymères qui ont été repoussés sur les bords pendant le balayage en mode “contact”. De plus, l'image en contraste de phase montre un bord qui correspondrait au déplacement du fond continu plus rugueux.

Ces mesures effectuées par AFM montrent que les polymères de PFE ont bien été déposés sur la surface, sur laquelle ils sont présents sous la forme d'amas et sous la forme d'un fond continu. L'hypothèse selon laquelle les polymères ont diffusé sur la surface pendant le recuit pour former un fond continu semble confirmée.

Surface de silicium hydrogénée - Si(100):H

STM : Plusieurs échantillons de Si(100):H, sur lesquels les polymères ont été déposés à l'aide d'une vanne pulsée, ont été préparés et observés. Malheureusement, sur cette surface il n'a pas été possible d'observer les polymères de manière individuelle. De plus, une fois le dépôt effectué, la surface a été difficile à imager : comme le montre la topographie STM présentée sur la figure 6.34.a, beaucoup de stries sont observées et la résolution de la surface n'est pas évidente à obtenir. Nous avons vérifié que le pentane n'est pas à l'origine d'une pollution en le déposant seul sur la surface de Si:H. Les images des échantillons “Si:H + pentane” présentent une bonne résolution de la surface prouvant que le pentane n'est pas une source de pollution et que la surface n'est pas dégradée lors du dépôt. Ainsi, il semblerait que, dans ce cas encore, les polymères glissent sur la surface, ce qui induit la présence de nombreuses stries dans les images STM.

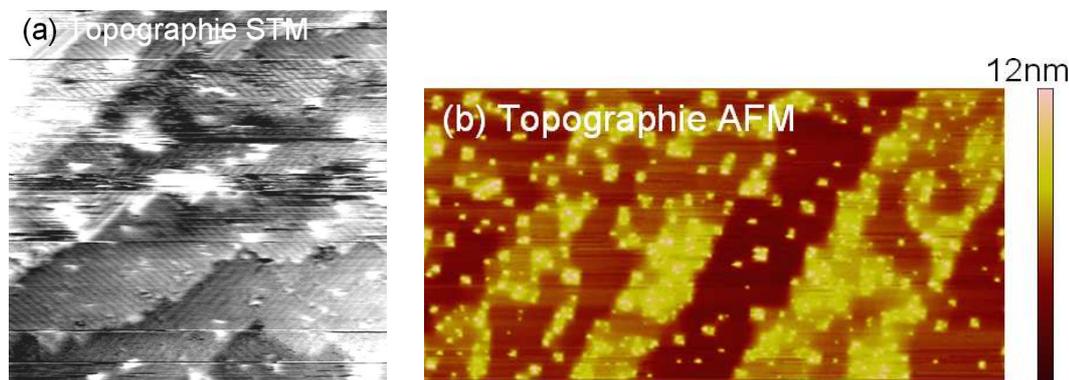


FIG. 6.34: Images de la topographie (a) par STM ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_S = -2 \text{ V}$, $I = 0,3 \text{ nA}$) et (b) par AFM en mode “contact intermittent” ($4 \times 2 \mu\text{m}^2$) de l'échantillon “Si:H + PFE”.

AFM : L'imagerie AFM en mode “contact intermittent” de nos échantillons n'a rien révélé. Les images obtenues pour les échantillons “Si:H + polymères” (voir figure 6.34.b) sont semblables à celles enregistrées pour les échantillons “Si:H + pentane” et Si:H propre.

Conclusions sur les polymères

Lors de ces observations STM et AFM, les polymères de PFE n'ont pas pu être imagés que sous la forme d'agrégats sur le C(100) :H. Ceci pose, entre autres, la question de l'utilisation du pentane comme solvant.

Lors de tests de solubilité du polymère de PFE dans le pentane, la solution obtenue présentait une fluorescence bleue très marquée, ce qui prouve que le polymère est dissout, au moins partiellement, dans le pentane. Néanmoins, des agrégats marron, dont la taille a diminué après 24h, restaient au fond de la solution. Ainsi, bien qu'il soit possible de dissoudre les polymères de PFE dans le pentane, ce n'est pas un bon solvant car les polymères restent certainement sous la forme d'agrégats. En revanche, dans le dichlorométhane, les polymères de PFE sont immédiatement dissous. Ce solvant semble donc plus adapté pour que les polymères soient sous forme isolée. Pour remédier à la formation d'agrégats dans la solution déposée, deux options s'offrent à nous. La première consiste à utiliser des PFE avec des groupements alcanes plus ramifiés et plus longs qui permettent une meilleure solubilité des polymères dans des solvants apolaires. Toutefois, cet effet risque d'être limité. Une autre méthode, consiste à utiliser le dichlorométhane comme solvant pour un dépôt à l'aide d'une vanne pulsée. Dans leurs travaux [29, 30], Terada *et al.* ont utilisé comme solvant du chloroforme pour déposer par l'intermédiaire d'une vanne pulsée des polymères de poly(3-hexylthiophène) sur la surface de Si(100):H. Afin de s'affranchir du solvant sur la surface, ils chauffent cette dernière à 570K pendant 15 minutes. Ces travaux n'ayant pas montré une dégradation de la surface due à utilisation du chloroforme, il serait envisageable d'utiliser du dichlorométhane purifié pour les dépôts par injection pulsée.

Nos expériences ont aussi montré la difficulté qui existe à ancrer suffisamment les PFE sur la surface afin de pouvoir les imager. Différents travaux effectués sur la surface de HOPG (High Oriented Pyrolytic Graphite) montrent l'importance de la longueur des chaînes alcanes pour que les molécules puissent être imagées sans glisser. Dans des couches auto-assemblées [31, 32], les interactions entre les chaînes alcanes et la commen-

surabilité du réseau créé avec la maille du HOPG permet la stabilisation de la couche auto-organisée. Une étude sur l'orientation de nano-bâtonnets de CdSe sur les surfaces de HOPG et SiH montre que ce sont les ligands autour des nano-bâtonnets qui se placent selon les directions privilégiées de la surface et imposent une orientation particulière aux nano-bâtonnets [27]. Ainsi, pour améliorer l'ancrage des polymères, l'usage de longs groupements alcanes linéaires qui pourront interagir avec la surface semble préférable. Le schéma présenté sur la figure 6.35 montre une possible orientation des PFE¹⁵ avec des chaînes alcanes linéaires sur la surface de Si(100):H. L'une des chaînes alcanes du motif de base est parfaitement orientée selon les rangées de dimères du Si:H, alors que la deuxième sort du plan. Pour cette dernière, si les carbones proches de l'unité fluorène sont dans une conformation gauche (moins stable en phase gazeuse à cause des répulsions stériques), la seconde chaîne doit pouvoir s'aligner sur la surface.

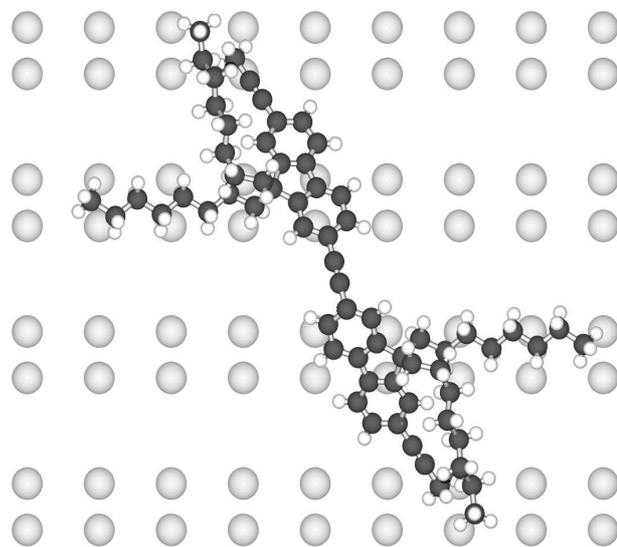


FIG. 6.35: Schéma de deux unités de PFE orientées sur la surface de Si:H. Les atomes de carbone sont représentés en noir, ceux d'hydrogène en blanc. La surface est représentée en gris clair.

¹⁵La représentation en phase gazeuse du PFE a été obtenue par ChemSketch.

Bibliographie

- [1] FISCHER E. *et* HIRSHBERG Y. J. Chem. Soc. 4522–4524 (1952).
- [2] IRIE M. *Diarylethenes for Memories and Switches*. Chemical Reviews **100**, 1685–1716 (2000).
- [3] KOBATAKE S., TAKAMI S., MUTO H., ISHIKAWA T. *et* IRIE M. *Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation*. Nature **446**, 778–781 (2007).
- [4] KAWAI T., NAKASHIMA Y., KUNITAKE T. *et* IRIE M. *Photon-mode modulation of fluorescence and electrical current with a photochromic conducting polymer*. Current Applied Physics **5**, 139–142 (2005).
- [5] CHEN Y. *et* XIE N. *Modulation of a fluorescent switch based on a controllable photochromic diarylethene shutter*. Journal of Materials Chemistry **15**, 3229–3232 (2005).
- [6] MIZOKURO T. *et al.* *Selective Doping of Photochromic Dye into Nanostructures of Diblock Copolymer Films by Vaporization in a Vacuum*. Chemistry of Materials **16**, 3469–3475 (2004).
- [7] MIZOKURO T., MOCHIZUKI H., MO X., TANIGAKI N. *et* HIRAGA T. *Molecular doping of photochromic dye into polymer substrates by the “vapor transportation method” and their photochromic behavior*. Thin Solid Films **499**, 114 – 118 (2006).
- [8] LI X. *et* TIAN H. *High-Content Pendant Photochromic Copolymer with Dithienylethene/Fluorene 2 :1 Mole Ratio*. Macromolecular Chemistry and Physics **206**, 1769–1777 (2005).
- [9] TSUJIOKA T. *et* MASUDA K. *Electrical carrier-injection and transport characteristics of photochromic diarylethene films*. Applied Physics Letters **83**, 4978–4980 (2003).
- [10] TSUJIOKA T. *et* KONDO H. *Organic bistable molecular memory using photochromic diarylethene*. Applied Physics Letters **83**, 937–939 (2003).
- [11] TSUJIOKA T., MASUI K. *et* OTOSHI F. *Photocurrent detection from photochromic diarylethene film*. Applied Physics Letters **85**, 3128–3130 (2004).
- [12] COUDRET C. *et al.* *“Electrical” behavior of photochromic compounds*. Molecular Crystals and Liquid Crystals **431**, 501–508 (2005).
- [13] VAN DER MOLEN S. J. *et al.* *Stochastic and photochromic switching of diarylethenes studied by scanning tunnelling microscopy*. Nanotechnology **17**, 310–314 (2006).
- [14] CAMPBELL I. H. *et al.* *Excitation transfer processes in a phosphor-doped poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diode*. Physical Review B **65**, 085210 (2002).
- [15] KOSHIDO T., KAWAI T. *et* YOSHINO Y. *Novel Photomemory Effect in an Amorphous Photochromic Dye*. Japanese Journal of Applied Physics **34**, L389–L392 (1995).
- [16] KAWAI T., KOSHIDO T., KANEUCHI Y. *et* YOSHINO K. *Photomemory effects in electrical and optical properties of photochromic dye in the non-crystalline solid state*. Thin Solid Films **273**, 195–198 (1996).
- [17] ISHITOBI H., SEKKAT Z., IRIE M. *et* KAWATA S. *The Photoorientation Movement of a Diarylethene-Type Chromophore*. Journal of the American Chemical Society **122**, 12802–12805 (2000).
- [18] CHALOPIN Y. *Adsorption de molécules organiques d'intérêt technologique sur des surfaces de semiconducteurs*. Tech. Rep., Laboratoire de Photophysique Moléculaire (2005).

- [19] HAMERS R. J., TROMP R. M. *et* DEMUTH J. E. *Scanning tunneling microscopy of Si(001)*. Physical Review B **34**, 5343–5357 (1986).
- [20] CRANNEY M. *Activation électronique de la dynamique de molécules organiques individuelles sur des semi-conducteurs*. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud XI (2007).
- [21] PSCHIRER N. G. *et* BUNZ U. H. F. *Poly(fluorenyleneethynylene)s by Alkyne Metathesis : Optical Properties and Aggregation Behavior*. Macromolecules **33**, 3961–3963 (2000).
- [22] ASADA K., KOBAYASHI T. *et* NAITO H. *Temperature dependence of photoluminescence in polyfluorene thin films—Huang-Rhys factors of as-coated, annealed and crystallized thin films*. Thin Solid Films **499**, 192–195 (2006).
- [23] ZHAN X. *et al.* *Synthesis and electroluminescence of poly(aryleneethynylene)s based on fluorene containing hole-transport units*. Journal of Materials Chemistry **11**, 1606 – 1611 (2001).
- [24] WOHLGENANT M. *et* VALY VARDENY Z. *Photophysics properties of blue-emitting polymers*. Synthetic Metals **125**, 55–63 (2002).
- [25] KLOPPENBURG L., SONG D. *et* BUNZ U. *Alkyne Metathesis with Simple Catalyst Systems : Poly(p-phenyleneethynylene)s*. Journal of the American Chemical Society **120**, 7973–7974 (1998).
- [26] HUC V. *et al.* *Ether-induced rate enhancement of Mo-catalyzed alkyne metathesis under mild conditions*. New Journal of Chemistry **27**, 1412–1414 (2003).
- [27] BERNARD R. *et al.* *Molecular ligands guide individual nanocrystals to a soft-landing alignment on surfaces*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **75**, 045420 (2007).
- [28] KASAI H. *et al.* *STM observation of single molecular chains of pi-conjugated polymers*. Chemistry Letters **7**, 696–697 (2002).
- [29] TERADA Y., CHOI B.-K., HEIKE S., FUJIMORI M. *et* HASHIZUME T. *Placing Conducting Polymers onto a H-Terminated Si(100) Surface via a Pulse Valve*. Nano Letters **3**, 527–531 (2003).
- [30] TERADA Y. *et al.* *Electronic structure of a polymer nanowire on H-terminated Si(100)*. Journal of Applied Physics **97**, 124302 (2005).
- [31] SCHULL G. *et al.* *Single-Molecule Dynamics in a Self-Assembled 2D Molecular Sieve*. Nano Letters **6**, 1360–1363 (2006).
- [32] LINARES M. *et al.* *Two-Dimensional Self-Assemblies of Thiophene-Fluorenone Conjugated Oligomers on Graphite : A Joint STM and Molecular Modeling Study*. Journal of Physical Chemistry C **112**, 6850–6859 (2008).

Conclusion

Lors de cette thèse, nous avons exploré différents moyens de réaliser un transfert de charges ou d'énergie à l'échelle atomique à l'aide d'un microscope à effet tunnel. Pour cela, nous avons principalement utilisé la surface de Si(100):H-2×1 que nous avons étudiée à basse température (5K). Plusieurs résultats surprenants ont été observés.

Nous nous sommes d'abord concentrés sur la caractérisation de cette surface à basse température (5K). Nous avons mis en évidence la présence de nouvelles structures, principalement des dimères dihydrides. Puis, nous avons mené une étude détaillée par spectroscopie tunnel des structures électroniques des surfaces de Si(100) et Si(100):H de type n et de type p ainsi que de différentes espèces déshydrogénées (liaisons pendantes, dimères déshydrogénés...), qu'il est possible de créer par la désorption localisée d'atomes d'hydrogène. Ces études ont, entre autres, révélé l'existence de couplage électronique entre des liaisons pendantes non-adjacentes sur la surface de Si:H. Ce couplage permet d'envisager la fabrication contrôlée d'orbitales électroniques.

Les connaissances acquises sur les structures électroniques de la surface de Si:H et des espèces déshydrogénées nous ont été utiles pour l'étude du transfert de charges sur la surface de Si:H de type n par l'activation à distance d'un bistable atomique. Le basculement du bistable, constitué par un dimère de silicium portant un unique atome d'hydrogène (et donc une liaison pendante), peut être activé en injectant des charges par l'intermédiaire de la pointe STM positionnée au-dessus de l'atome d'hydrogène ou au-dessus de la liaison pendante. Le processus sous-jacent au basculement est une excitation électronique à un électron. L'extraction résonante d'un électron de l'orbitale Si-Si du dimère fait passer le système dans un état excité qui permet d'activer le mouvement de l'atome d'hydrogène. Par la suite, nous avons induit le basculement du bistable à distance. Les rendements mesurés pour les différents sites d'injection de charges permettent de définir deux zones : la zone de connexion, où se fait le contact entre le bistable et les lignes atomiques, et une zone à plus longue distance. Les résultats expérimentaux obtenus sur des lignes hydrogénées sont complétés par une étude théorique menée par l'équipe de Philippe Sonnet. Pour la zone à longue distance, le transfert de charges et l'activation du bistable atomique ne dépendent pas ni de la condition initiale du bistable ni de la position des sites d'injection de charges. Ainsi, le processus de transfert se ferait dans un état excité et par l'intermédiaire d'un état de surface à deux dimensions. En revanche, dans la zone de contact, la localisation du site d'injection de charges et la condition initiale du bistable influencent fortement l'activation du bistable atomique. La connexion est définie par les couplages électroniques qui existent entre la sonde (ici le bistable atomique) et les états électroniques de la surface. Ces couplages permettent d'avoir une connexion définie de manière précise.

Par ailleurs, nous avons étudié les états de charge de la liaison pendante en fonction de la nature des atomes dopants sur la surface de Si(100):H à 5K. En effet, sur la surface

de type n, la liaison pendante du bistable est chargée négativement comme le montre nos images et les calculs des densités d'état. En revanche, sur la surface de Si:H de type p, la liaison pendante peut être chargée puis déchargée en jouant sur le sens du courant tunnel. Ainsi, il est possible de faire passer la liaison pendante d'un état de charge neutre à un état négativement chargé et inversement. Ces résultats posent de nouvelles questions sur l'influence des atomes dopants sur l'état de charge des liaisons pendantes, sur les processus physiques qui régissent la charge et la décharge de la liaison pendante ainsi que sur les transferts de charges qui peuvent exister entre la liaison pendante et les états de surface.

Nous avons ensuite abordé la problématique de la communication entre deux molécules. Pour ces travaux, nous avons travaillé sur la surface de silicium hydrogénée afin d'avoir un découplage électronique molécule-substrat efficace. Les études réalisées sur la molécule de pentacène montrent qu'il est possible d'imager sa HOMO ce qui prouve que la molécule est bien physisorbée et peu influencée par la surface. Les images calculées par l'équipe de Christian Joachim confirment que les orbitales moléculaires sont bien découplées des états de surface du Si(100):H. Dans les conditions d'imagerie que nous avons employées, la pointe du STM a un effet trop "intrusif" pour pouvoir observer la molécule sans qu'elle ne diffuse. Afin d'étudier le transfert de charges entre le pentacène et une autre molécule, il faut soit avoir une interaction plus forte entre la surface et la molécule au risque de modifier ses propriétés électroniques, soit trouver des conditions d'imagerie moins intrusives par exemple en réduisant au minimum détectable la valeur du courant tunnel de consigne. Ces travaux confirment l'intérêt de la surface de Si:H pour l'électronique mono-moléculaire.

Nous nous sommes aussi intéressés à l'utilisation de fils moléculaires pour transmettre une information sous forme de charges ou d'énergie au sein d'une nano-machine moléculaire. Dans cette approche, la connexion entre les différentes parties (corps conducteur et groupements fonctionnels) de la nano-machine serait faite *ex situ* par synthèse chimique. L'étude menée, à température ambiante, au cours de cette thèse se décompose en deux axes de recherches : (i) l'étude d'une nouvelle fonction et (ii) l'étude des méthodes de synthèse et de dépôt de fils moléculaires conducteurs. La première étape a donc consisté à caractériser une nouvelle fonction moléculaire qui est la cyclisation de molécules. Il est apparu que les molécules de diaryléthènes (CMTE) que nous avons employées sont difficiles à déposer sur une surface sous ultra-vide et par la suite, il a été difficile d'identifier les différentes configurations (ouverte/fermée) de cette molécule sur la surface. Afin d'améliorer cette fonction de cyclisation, il serait intéressant de se pencher sur des molécules possédant à la fois des groupements plus lourds pour faciliter le dépôt, et à la fois deux formes (ouverte et fermée) avec des conjugaisons très différentes afin de pouvoir les discriminer aisément sur une surface. Quant aux molécules de PFE, nous avons montré qu'il est possible de synthétiser des oligomères avec une longueur de chaînes contrôlée (de 2 à 5 unités fluorène). Les tests de dépôt par sublimation semblent indiquer qu'une sélection en taille serait alors possible du fait des températures de sublimation différentes. Par ailleurs, le dépôt des polymères de PFE sur une surface par vanne pulsée nécessite l'utilisation d'un meilleur solvant comme le dichlorométhane. De manière générale, quel que soit la longueur des chaînes, l'ancrage de PFE sur la surface de silicium hydrogénée doit être possible à condition de choisir avec précaution les groupements alcanes. Des chaînes linéaires devraient pouvoir s'arranger de manière commensurable avec les rangées de dimères. Cela permettrait d'augmenter les forces de Van der Waals qui existent entre les chaînes et la surface, et ainsi de faciliter l'ancrage des molécules. Cette dernière partie est donc une partie plus exploratoire qui

indique le chemin encore important à parcourir avant de pouvoir synthétiser et déposer de manière contrôlée des architectures moléculaires fonctionnalisées complexes.

Résumé

Dans le cadre des études sur le contrôle électronique de molécules individuelles pour l'électronique mono-moléculaire, ce travail de thèse aborde la problématique du transfert de charges à l'échelle atomique. Les études, utilisant un microscope à effet tunnel (STM), ont été menées de manière privilégiée sur la surface de silicium (100) hydrogénée à basse température (5K).

Ce travail démontre la possibilité d'activer à distance un bistable atomique, composé d'un dimère de silicium portant un unique atome d'hydrogène. La manipulation atomique s'effectue grâce à un transfert de charges au travers des états de surface du Si:H (dopage de type n). Ces résultats montrent l'importance d'un contrôle à l'échelle atomique de la zone de contact entre les lignes atomiques considérées et le bistable. Par ailleurs, il a été observé que suivant la nature du dopage le bistable atomique présente différents états de charge. En particulier, sur un substrat de type p, il est possible de modifier l'état de charge de la liaison pendante d'un état neutre à un état chargé négativement et ce de manière réversible.

D'autre part, cette thèse présente des résultats préliminaires sur des systèmes qui permettront d'étudier le transfert de charges entre deux molécules. Ce processus peut être envisagé de deux façons : soit en rapprochant deux molécules de sorte que la charge injectée par l'intermédiaire d'une pointe STM dans l'une des molécules puisse être transférée à une molécule voisine ; soit en utilisant un polymère conducteur comme support au transfert de charges afin de permettre l'activation d'une fonction moléculaire chimiquement liée au polymère.

Abstract

In context of studies on the electronic control of individual molecules for the molecular electronics, this thesis focuses on charge transfert at the atomic scale. These studies, using a scanning tunneling microscope (STM), were performed mainly on the H terminated Si(100) surface at low temperature (5K).

This work demonstrates the possibility to activate at a distance a bistable system, composed of a single H atom linked to a silicon dimer. The manipulation process involves a charge transfer through the surface states of the Si:H surface (n-type dopage). These results show the importance of controlling the contact zone between an atomic line and the bistable system at the atomic scale. Besides, the type of doping influences the charge state of the bistable system. More precisely, for a p-type substrat, it is possible to modify the charge state of the dangling bond from a neutral state to a negatively charged state and vice versa.

This thesis also presents preliminary results on systems which could allow the charge transfer between two molecules to be studied. This transfer can be realized in two ways : either by bringing two molecules close to each other so that the charge injected by means of the STM tip in one of the molecules can be transferred to the other ; or by using a conducting polymer to sustain the charge transfer allowing the activation of a molecular fonction chemically linked to the polymer.