



**HAL**  
open science

**Maîtrise des processus opto-électroniques  
d'architectures moléculaires  $\pi$ -conjuguées :  
auto-assemblage et sonde locale.**

Amandine Bocheux

► **To cite this version:**

Amandine Bocheux. Maîtrise des processus opto-électroniques d'architectures moléculaires  $\pi$ -conjuguées : auto-assemblage et sonde locale.. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT: . tel-00748715

**HAL Id: tel-00748715**

**<https://theses.hal.science/tel-00748715>**

Submitted on 5 Nov 2012

**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.

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie**

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Amandine BOCHEUX

Sujet de la thèse :

**MAITRISE DES PROCESSUS OPTOELECTRONIQUES  
D'ARCHITECTURES MOLECULAIRES  $\pi$ -CONJUGUEES :  
AUTO-ASSEMBLAGES ET SONDE LOCALE**

Soutenue le 23 novembre 2011 devant le jury composé de :

M. Philippe Dumas	Examineur
M. Sébastien Gauthier	Rapporteur
M. Philippe Leclère	Examineur
Mme Agnès Maître	Examinatrice
M. Paolo Samori	Rapporteur
M. André-Jean Attias	Directeur de thèse
M. Fabrice Charra	Co-encadrant







*A mes grands-parents paternels,  
A mon grand-père maternel,*

*A mes parents,*

*“Science sans conscience n’est que ruine de l’âme.”  
François Rabelais.*

*“Science has failed our Mother Earth”.  
System of A Down.*







<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I.....</b>	<b>5</b>
<b>Electronique et photonique moléculaires .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Naissance et expansion de l'électronique moléculaire .....</b>	<b>7</b>
1.1 Pourquoi l'électronique moléculaire ? .....	7
1.2 Historique de l'électronique moléculaire .....	8
<b>2. Intérêt du STM pour la conception de jonctions moléculaires et pour l'étude de phénomènes de transport.....</b>	<b>14</b>
2.1 Etude de molécules uniques contrôlée par STM.....	14
2.2 Phénomènes de transfert au sein d'une jonction moléculaire .....	18
2.3 L'émission de photons localisée sous pointe STM.....	23
<b>Chapitre II.....</b>	<b>41</b>
<b>Dispositifs expérimentaux et méthodes .....</b>	<b>41</b>
<b>1. Le microscope à effet tunnel.....</b>	<b>43</b>
1.1 L'effet tunnel .....	43
1.2 Principe de la microscopie à effet tunnel .....	44
1.3 Le courant tunnel .....	47
1.4 Principe général du dispositif expérimental.....	48
<b>2. Le STM à l'interface liquide/solide.....</b>	<b>49</b>
2.1 Intérêts et conditions .....	49
2.2 La pointe .....	51
2.3 Le substrat .....	52
2.4 Le solvant.....	57
2.5 Le dispositif expérimental.....	59
2.6 Balayage synchrone à deux tensions différentes.....	63
2.7 Délicatesse de la conduite d'expériences STM et de leur interprétation .....	65
<b>3. Les auto-assemblages : interactions et forces .....</b>	<b>68</b>
3.1 Forces mises en jeu .....	68
3.2 Les auto-assemblages bi-dimensionnels .....	70
3.3 Les systèmes hôte – invité .....	72
<b>4. Le STM sous vide .....</b>	<b>74</b>
4.1 Avantages et différences par rapport à l'interface liquide/solide .....	74

4.2	La pointe .....	75
4.3	Le dispositif expérimental.....	77
4.4	La réalisation des dépôts : méthodes.....	80
<b>5.</b>	<b>Le STM / AFM (Microscope à Force Atomique).....</b>	<b>82</b>
5.1	Intérêts et principe de fonctionnement.....	82
5.2	Préparation des pointes .....	83
5.3	Préparation des échantillons .....	84
<b>Chapitre III .....</b>		<b>87</b>
<b>Auto-assemblages tridimensionnels :.....</b>		<b>87</b>
<b>Clip moléculaire et fonctionnalisation.....</b>		<b>87</b>
<b>1.</b>	<b>Auto-assemblage bidimensionnel et influence de plusieurs paramètres sur sa structure .....</b>	<b>91</b>
1.1	Influence de la concentration en soluté.....	91
1.2	Insertion de molécules invitées .....	94
1.3	Influence de paramètres structuraux : longueur des chaînes alkyles et du cœur conjugué .....	101
<b>2.</b>	<b>Auto-assemblages tridimensionnels de dérivés à pilier cyclophane et à un étage</b>	<b>103</b>
2.1	Influence topographique de la présence de soufre au sein du pilier .....	105
2.2	Influence topographique de la localisation des points d'ancrage du pilier .....	106
2.3	Influence électronique de la présence du pilier.....	107
<b>3.</b>	<b>Influence de la présence d'un fluorophore à l'étage .....</b>	<b>108</b>
<b>4.</b>	<b>Auto-assemblages tridimensionnels de dérivés à pilier cyclophane et à deux étages .....</b>	<b>121</b>
<b>Chapitre IV.....</b>		<b>131</b>
<b>Couches auto-assemblées sur graphite et or .....</b>		<b>131</b>
<b>1.</b>	<b>Molécules conjuguées discotiques .....</b>	<b>133</b>
1.1	Auto-assemblage sur HOPG .....	134
1.2	Auto-assemblage sur Au (111) .....	137
1.3	Utilisation du Coronene-BZ en tant que couche isolante .....	140
<b>2.</b>	<b>Optimisation de l'interdigitation : le clip minimal.....</b>	<b>141</b>
2.1	Concept du clip minimal.....	141
2.2	Auto-assemblage sur HOPG .....	143
2.3	Auto-assemblage sur Au (111) .....	144

2.4	Utilisation du TAS en tant que couche isolante .....	146
<b>3.</b>	<b>Validation du concept du clip minimal sur des oligomères .....</b>	<b>149</b>
3.1	Auto-assemblage sur HOPG .....	149
3.2	Auto-assemblage sur Au (111) .....	152
<b>4.</b>	<b>Les polymères : poly(3-alkylthiophènes) et poly(3-(<math>\omega</math>-bromoalkyl)thiophènes) .</b>	<b>154</b>
4.1	Structure des polymères étudiés et organisation de la première couche .....	155
4.2	Organisation de la seconde couche .....	159
4.3	Différenciation électronique des deux couches de polythiophènes .....	162
4.4	Transfert des poly(3-alkylthiophènes) et des poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophènes) sur Au (111).....	164
<b>Chapitre V .....</b>		<b>171</b>
<b>Couche isolante chimisorbée et polymères fluorescents .....</b>		<b>171</b>
<b>1.</b>	<b>Thiols : étude sur Au (111) et choix pour l'émission de photons .....</b>	<b>173</b>
1.1	Les benzenedimethanethiols .....	174
1.2	Le dècanethiol, les mercaptoalcools et le 11-bromo-1-undècanethiol.....	176
1.3	L'acide 11-mercaptoundècanoïque et le 11-amino-1-undècanethiol hydrochloride .....	178
1.4	Mélange de thiols : le 11-amino-1-undècanethiol hydrochloride associé au dodècanethiol.....	180
1.5	Thiol choisi pour les expériences d'émission de photons.....	184
<b>2.</b>	<b>Optimisation des conditions de dépôt et d'imagerie de polymères fluorescents fixés sur un réseau de thiols .....</b>	<b>185</b>
2.1	Dépôt des polymères ex-situ .....	187
2.2	Dépôt des polymères in-situ : la vanne pulsée .....	191
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>		<b>203</b>
<b>Récapitulatif des molécules étudiées .....</b>		<b>207</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>213</b>
<b>Remerciements .....</b>		<b>229</b>







# Introduction générale

La nanotechnologie concerne toute technologie réalisée à l'échelle nanométrique (0,1-100 nm) qui présenterait des applications dans le monde qui nous entoure. Elle comprend la fabrication et la mise en œuvre de systèmes physiques, chimiques ou biologiques à des échelles allant de l'atome aux molécules submicroniques, aussi bien que l'intégration de ces nanostructures dans des systèmes plus grands. Ces domaines de recherche laissent entrevoir de considérables avancées par leur impact dans de nombreux domaines tels que les matériaux, la nanoélectronique, la médecine, l'énergie, les biotechnologies ou encore les technologies de l'information.

Depuis cinquante ans, la réduction de la taille des composants a été le véritable moteur de l'ensemble des domaines de recherches des nanotechnologies. Deux voies principales et radicalement opposées ont ainsi été développées. La première, descendante (« top-down »), repose sur la réduction de la taille d'objets micro-et macroscopiques ce qui constitue un énorme défi dès lors que la taille des objets fabriqués requiert une précision subnanométrique. En contraste avec cette voie de fabrication physique, il est possible de connecter de petits composants moléculaires afin de former de plus grands objets en utilisant des stratégies chimiques ascendantes (« bottom-up »).

Cette thèse s'inscrit dans cette démarche visant à réaliser des composants à base de molécules organiques. Les diodes organiques électroluminescentes (OLED) constituent la source de lumière la plus aisément miniaturisable en opto-électronique mais les limites physiques d'un tel composant électronique à l'échelle la plus réduite qui soit n'ont, à l'heure actuelle, pas été appréhendées.

Dans cette visée, une OLED de dimensions ultimes devrait n'être composée que d'un faible nombre d'atomes, le plus réduit possible. Nous avons travaillé avec divers systèmes moléculaires afin de déterminer la faisabilité d'une telle source de photons, en déterminant les critères que doit remplir une molécule afin de pouvoir être utilisée comme telle :

- ✓ Sa structure : la molécule doit avoir une architecture rigide et robuste. Elle est soumise à des conditions d'utilisation extrêmes pour pouvoir émettre et doit donc être structurellement stable. Son positionnement doit aussi être contrôlable et ses propriétés d'organisation maîtrisées.
- ✓ Sa capacité d'excitation : la molécule doit avoir des états énergétiques accessibles et excitables aux énergies usuelles en optique, c'est-à-dire, inférieures à 3 eV. Elle doit pouvoir être excitée par des électrons provenant des électrodes et donc répondre à des caractéristiques physiques permettant leur injection (positionnement des niveaux énergétiques par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes).

- ✓ Sa capacité d'émission : la molécule doit présenter une forte probabilité de recombinaison radiative, en particulier elle doit interagir de manière optimale avec les champs électromagnétiques de l'optique.

Dans ce travail, nous avons choisi des molécules organiques  $\pi$ -conjuguées pouvant s'auto-assembler sur une surface. Nous avons également choisi de travailler avec un Microscope à Effet Tunnel. Le passage de la pointe sur le substrat recouvert des molécules permet le positionnement à l'angström près des électrodes qu'ils constituent tous deux. Enfin, selon la nature du substrat et de la pointe, il sera possible d'obtenir un effet d'antenne plasmonique qui pourra favoriser l'émission de photons.

Le premier chapitre de ce manuscrit situe, plus particulièrement, cette étude au sein de l'électronique organique. Il reprend en détail les enjeux liés à l'émission de photons cités ci-dessus à partir de molécules uniques sous pointe STM et présente l'état de l'art, issu de la littérature.

Le deuxième chapitre présente les méthodes utilisées. Il décrit le principe du STM, celui de l'auto-assemblage indispensable pour l'organisation des molécules ainsi que les techniques particulières que nous avons mises en œuvre et parfois développées pour notre étude.

Dans le troisième chapitre, nous étudions la manière dont l'organisation de tectons tridimensionnels peut être guidée sur graphite. Ces tectons présentent, au sein d'une même entité moléculaire, l'ensemble des fonctions requises pour obtenir une émission : celles d'organisation structurée par les interactions avec le substrat et celles d'opto-électronique.

Le quatrième chapitre présente le changement du substrat de graphite par celui d'or, mieux adapté pour l'exaltation par les plasmons. En changeant de substrat, nous avons adopté une autre stratégie quant à l'organisation des molécules qui repose sur une modification de leur nature et de leur longueur. Leur stabilité sous pointe est également un paramètre qui est étudié afin d'être améliorée sur or.

La stabilité des molécules étant le paramètre clef pour l'émission de photons, nous avons, dans le cinquième et dernier chapitre, développé une troisième voie afin de consolider l'ensemble de l'édifice moléculaire. Des molécules chimisorbées sont déposées sur or et des molécules plus importantes en taille, des polymères fluorescents, s'y superposent par création d'une liaison électrostatique.





# Chapitre I

## Electronique et photonique moléculaires

Ce chapitre est consacré à l'électronique moléculaire, domaine de recherche dans lequel se situe ce travail de thèse. De sa définition actuelle à ses applications, elle nous permettra de situer l'objet de nos études que constitue l'émission de photons sous pointe de Microscope à Effet Tunnel.



*Thinker*, woodcut by Maurits Cornelis Escher (1898–1972), Dutch artist and friend of Arthur von Hippel and the Laboratory for Insulation Research.



## **1. Naissance et expansion de l'électronique moléculaire**

Les progrès réalisés ces vingt à trente dernières années concernant les techniques de nanofabrication ainsi que l'avancée considérable dans la compréhension du transport électronique, d'un point de vue quantique (aussi bien théorique qu'expérimental), permettent désormais d'explorer et de comprendre les propriétés de circuits électroniques simples au sein desquels les molécules sont utilisées en tant que briques élémentaires de construction.

Pour la réalisation de composants, il est clair que ces progrès permettraient de promouvoir l'approche ascendante (bottom-up) par rapport à la descendante (top-down) au sein de la course à la miniaturisation de tout composant électronique<sup>1</sup>.

L'usage du terme d'« électronique moléculaire » diffère, dans l'usage, de celui d'« électronique organique » au sein de laquelle les matériaux moléculaires sont utilisés à des fins macroscopiques, l'un des exemples les plus parlants étant la réalisation de cellules photovoltaïques organiques (OPV). L'échelle à laquelle se situe notre intérêt est celui des circuits moléculaires (ne considérant bien souvent qu'une seule molécule soit quelques nanomètres), ce qui classe l'électronique moléculaire comme étant une sous-partie des nanosciences et nanotechnologies.

### **1.1 Pourquoi l'électronique moléculaire ?**

Argument numéro un : développer et promouvoir l'approche bottom-up. Ensuite, d'un point de vue plus personnel, il est fort probable que si l'on pose cette question à un chercheur, sa réponse sera fonction de son inclination personnelle soit vers la science fondamentale soit vers les applications technologiques. S'il appartient plutôt à la première de ces deux catégories, il pourra expliquer son vif enthousiasme à l'idée d'avoir la possibilité d'étudier des phénomènes de transport et/ou thermiques à l'échelle la plus petite qui soit, à savoir celle où seules les lois de la physique quantique valent. Aimer travailler dans ce domaine, ne vous isole cependant pas de la réalité (le contraire est d'ailleurs plutôt valable) dans la mesure où tout progrès en électronique moléculaire entraîne systématiquement de nombreuses répercussions dans les domaines qui lui sont classiquement reliés comme la chimie et la biologie.

D'un point de vue technologique, cette fois-ci, il existe plusieurs arguments valables permettant de prôner l'utilisation de molécules comme éléments électroniques actifs, par comparaison avec la technologie reposant sur l'utilisation unique de silicium. Voici cinq des principaux arguments utilisables présentant les avantages des molécules uniques :

- *La taille* : la taille réduite des molécules (1-10 nm) permet d'améliorer la densité des arrangements moléculaires et apporte donc un fort gain de coût, d'efficacité mais aussi une plus faible consommation de puissance par composant.

---

<sup>1</sup> J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern. Engineering Atomic and Molecular Nanostructures at Surfaces. *Nature* **437**, 671 (2005).

- *La vitesse* : malgré leur tendance naturelle à être peu conductrices, elles permettent de réduire le temps de transit au sein des transistors classiques ( $10^{-14}$  s) et donc le temps nécessaire à chaque opération.
- *La capacité d'assemblage et de reconnaissance* : les interactions spécifiques intermoléculaires peuvent être exploitées afin de former des structures voulues, au travers de leur capacité à s'auto-assembler. La reconnaissance moléculaire peut aussi être utilisée afin de modifier le comportement électronique de la molécule et donc d'en tirer certaines propriétés nouvelles de captation ou de détection.
- *Les nouvelles fonctionnalités* : certaines propriétés propres aux molécules, telles que l'existence simultanée de diverses structures géométriques ou d'isomères pourrait permettre le développement de nouvelles fonctionnalités, ce qui n'est pas possible à l'échelle des dispositifs macroscopiques.
- *La flexibilité de synthèse* : pouvoir choisir la composition ainsi que la géométrie (ingénierie moléculaire) de la molécule permet, en conséquence, d'en modifier les propriétés de transport, de liaisons, optiques etc.

L'utilisation de molécules présente, en toute honnêteté, certains inconvénients, liés à leur fragilité ainsi qu'à l'échelle imposée à laquelle il faut travailler. Elles ne sont, en effet, pas stables à certaines températures extrêmement élevées et la fabrication de dispositifs à cette échelle est gourmande en temps ainsi qu'en moyens. Cependant, les arguments présentés ci-dessus sont suffisamment convaincants pour passer outre à cette mise en œuvre plus que délicate.

### **1.2 Historique de l'électronique moléculaire**

Il est toujours difficile de retracer clairement et de manière exhaustive l'historique d'un domaine émergent, quel qu'il soit, en quelques pages. Au risque de commettre quelques oublis, cette partie s'inspire largement d'un article de vulgarisation de Choi et Mody paru en 2009<sup>1</sup> ainsi que d'un livre paru récemment de Cuevas et Scheer<sup>2</sup>.

L'épopée de l'électronique moléculaire commence dans les années 50, après la révolution en électronique apportée par l'invention du transistor et par son corollaire le plus logique que constitue l'apparition des circuits intégrés. Dans ce contexte et en prévision des difficultés à venir quant à la miniaturisation des composants, Arthur von Hippel, un physicien allemand travaillant au MIT, formula en 1956 les bases de ce que l'on désigne maintenant comme étant l'approche bottom-up<sup>3,4</sup>. Ce premier concept d'ingénierie moléculaire mena à la toute première notion d'électronique moléculaire qui donna naissance à une collaboration entre Westinghouse et l'US Air Force à la fin des années 50. Cette dernière organisa une conférence en invitant des membres des communautés militaire et privée, scientifiques et

---

<sup>1</sup> H. Choi, C. C. M. Mody. The Long History of Molecular Electronics: Microelectronics Origins of Nanotechnology. *Social Studies of Science* **29**, 11 (2009).

<sup>2</sup> J. C. Cuevas, E. Scheer. Molecular Electronics: an Introduction to Theory and Experiment. *World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology\_Vol.1*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2010.

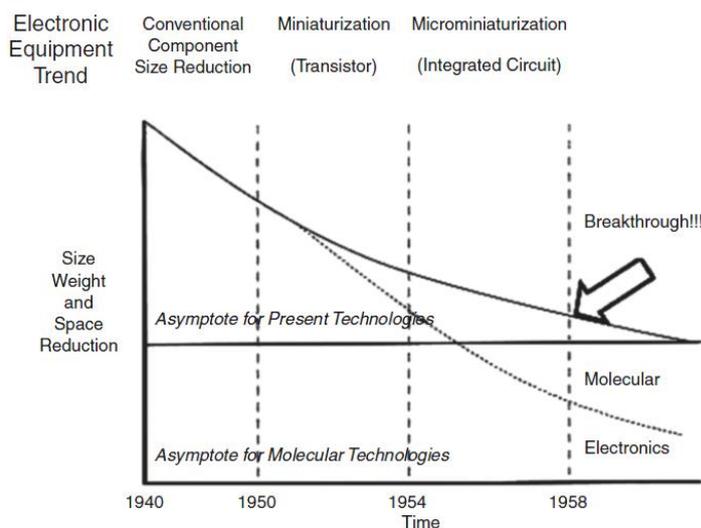
<sup>3</sup> A. R. von Hippel. *Molecular Engineering*. *Science* **123**, 315 (1956).

<sup>4</sup> A. R. von Hippel (ed). *Molecular Science and Molecular Engineering*. Technology Press of MIT, Cambridge, USA et Wiley, New York, USA (1959).

ingénieurs, au cours de laquelle le colonel C. H. Lewis, directeur du département Electronique au sein de l' « Air Research and Development Command » exprima le besoin d'une grande avancée en électronique sous ces termes (en version originale) :

*Instead of taking known materials which will perform explicit electronic functions, and reducing them in size, we should build materials which due to their inherent molecular structure will exhibit certain electronic property phenomena. We should synthesize, that is, tailor materials with predetermined electronic characteristic. Once we can correlate electronic property phenomena with the chemical, physical, structural, and molecular properties of matter, we should be able to tailor materials with predetermined characteristics. We could design and create materials to perform desired functions. Inherent dependability might eventually result. We call this more exact process of constructing materials with predetermined electrical characteristics MOLECULAR ELECTRONICS.*

Il s'agit certainement du premier usage du terme d'électronique moléculaire, même si la façon dont on y fait ici référence n'a plus grand-chose à voir avec l'utilisation actuelle relative à l'emploi de molécules individuelles en tant qu'éléments électroniquement actifs.



**Figure 1.1** : Graphe présenté par Lewis à la première conférence sur l'électronique moléculaire en novembre 1958. On peut y voir la miniaturisation intense au cours des années 40-50 et l'avancée que constitue l'électronique moléculaire dont parle Lewis à la fin des années 50. Figure reproduite d'après [1].

D'un point de vue, cette fois, plus scientifique, on peut considérer que l'électronique moléculaire, correspondant à la définition qu'on lui attribue aujourd'hui, a vu le jour à la fin des années 60 - début des années 70. A cette époque, différents groupes ont commencé à étudier le transport électronique, de manière expérimentale, au sein de monocouches moléculaires. On peut, par exemple, citer Hans Kuhn, un chimiste suisse travaillant à

<sup>1</sup> H. Choi, C. C. M. Mody. The Long History of Molecular Electronics: Microelectronics Origins of Nanotechnology. *Social Studies of Science* **29**, 11 (2009).

l'Université de Göttingen et ses collaborateurs qui, à cette époque, tentaient de mettre au point de nouvelles voies de formation de films de Langmuir-Blodgett (LB). [Un film de LB contient une à plusieurs monocouches d'un matériau organique déposées sur un solide par immersion dans un liquide dont la surface présente ledit matériau. Une monocouche s'adsorbe de manière homogène à chaque immersion ce qui implique que d'épais films peuvent être formés.] Ils parvinrent donc, non seulement, à maîtriser cette technique de dépôt mais aussi à coincer ces films moléculaires entre deux électrodes métalliques et ainsi à en mesurer la conductivité électrique<sup>1</sup>. Ils montrèrent qu'elle décroît de manière exponentielle avec la longueur des molécules considérées ce qui constitue, encore aujourd'hui, un important sujet de recherche. Ce type d'expériences peut être considéré comme le point de départ de l'électronique moléculaire en tant que domaine scientifique moderne.

De manière parallèle, au début des années 70, aux Etats-Unis, cette idée d'électronique moléculaire était portée, au sein d'IBM, par l'enthousiasme d'un chimiste de synthèse, Ari Aviram. Bien que son travail repose sur la synthèse de nouveaux types de sels à transfert de charges, il commença à étudier la théorie du transport électronique au sein de molécules organiques uniques, en étroite collaboration avec Mark Ratner dont il était le doctorant. En 1974, ils publièrent un papier qui fait maintenant référence concernant les redresseurs moléculaires (« molecular rectifiers »)<sup>2</sup>, dans lequel ils présentent de quelle manière un sel à transfert de charge modifié peut se comporter comme une diode classique au sein d'un circuit électrique (une diode ou un redresseur est un composant qui permet le passage du courant électrique dans un sens et qui le bloque dans l'autre). Il s'agit probablement de la première proposition d'utilisation d'une molécule en tant que composant électronique. A l'époque, leur travail ne fut considéré que comme une curiosité théorique, impossible à mettre en œuvre et qui n'eut donc que très peu d'impact au sein de la communauté scientifique.

A la fin des années 70 et au début des années 80, d'autres scientifiques reprirent l'idée d'Aviram et Ratner. On peut notamment citer le nom de Forrest Carter, chimiste au Laboratoire de la Recherche Navale, qui fut plus qu'inspiré par le célèbre discours de Feynman en 1959 « Room at the Bottom »<sup>3</sup>. Il tenta d'introduire les notions d'informatique moléculaire ou encore d'automate cellulaire, en n'utilisant, une fois encore, que des molécules individuelles. Mais ces propositions stagnèrent à l'état d'idées farfelues théoriques et ne motivèrent pas les initiés. On peut tout de même lui attribuer l'organisation de nombreuses conférences auxquelles Robert Metzger, Mark Reed et d'autres participèrent et donc d'être finalement à l'origine de la première communauté relative à l'électronique moléculaire.

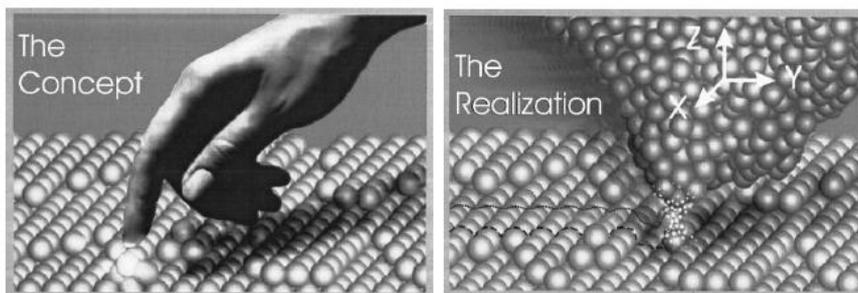
En 1981, vint la découverte du Microscope à Effet Tunnel (STM), principal outil utilisé dans les travaux ici présentés et dont le détail est donné dans le chapitre suivant. Inventé par G. Binnig et H. Rohrer, il permit pour la première fois de voir, toucher et manipuler la matière à l'échelle atomique.

---

<sup>1</sup> B. Mann, H. Kuhn. Tunneling Through Fatty Acid Salt Monolayers. *J. Appl. Phys.* **42**, 4398 (1971).

<sup>2</sup> A. Aviram, M. Ratner. Molecular Rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).

<sup>3</sup> R. P. Feynman. There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science* **43**, 22 (1960).



**Figure 1.2** : Principe d'une sonde locale, comme le STM. Dans le cas idéal, seuls les atomes les plus proches de la pointe d'une part et de la surface d'autre part sont capables de se « ressentir » mutuellement. Figures reproduites d'après [1].

En partant de l'expérience de Kuhn et al<sup>2</sup>, de nombreux autres groupes étudièrent la conductivité électrique au sein de multicouches de LB et même de monocouches. Fujihira et al démontrèrent la possibilité de créer une photodiode dès 1985, ce qui constitue très certainement le premier exemple de dispositif électronique unimoléculaire<sup>3</sup>.

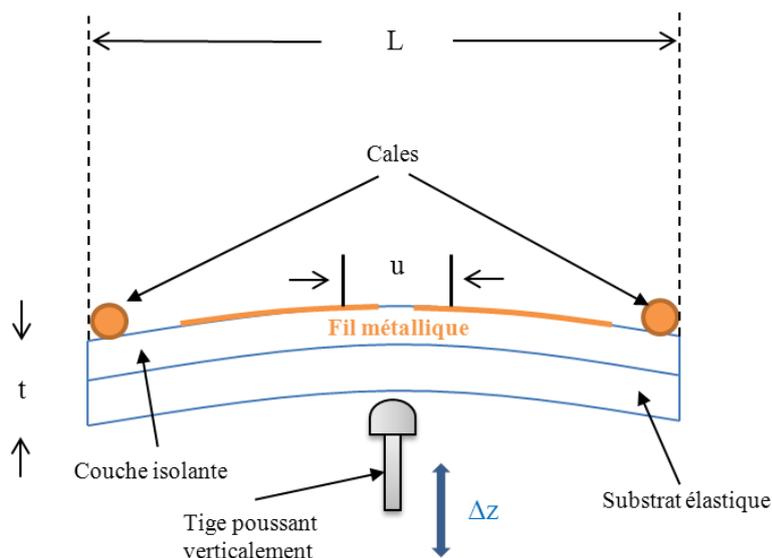
A la fin des années 80 - début des années 90, l'apparition de contacts métalliques à l'échelle atomique eut un impact majeur dans la communauté des nanosciences. Plusieurs groupes montrèrent que le STM et les toutes récemment introduites « jonctions à cassure contrôlées mécaniquement » (Mechanically Controllable Break-Junctions, MCBJ) pouvaient être utilisées afin de créer des fils métalliques de dimensions atomiques<sup>4</sup>. En effet, en utilisant le STM, il est possible de venir indenter la surface avec la pointe (c'est-à-dire de créer une légère dépression en venant délicatement enfoncer cette dernière) et de la retirer très lentement et progressivement afin d'obtenir un atome unique entre les deux électrodes que constituent donc la pointe et la surface. Pour ce qui est des MCBJ, leur principe est représenté sur la figure qui suit.

<sup>1</sup> G. Binnig, H. Rohrer. In Touch with Atoms. *Rev. Mod. Phys.* **71**, S324 (1999).

<sup>2</sup> E.E. Polymeropoulos, D. Möbius, H. Kuhn. Monolayer Assemblies with Functional Units of Sensitizing and Conducting Molecular Components: Photovoltage, Dark Conduction and Photoconduction in Systems with Aluminium and Barium Electrodes. *Thin Solid Films* **68**, 173 (1980).

<sup>3</sup> M. Fujihira, K. Nishiyama, H. Yamada. Photoelectrochemical Responses of Optically Transparent Electrodes Modified with Langmuir-Blodgett Films Consisting of Surfactant Derivatives of Electron Donor, Acceptor, and Sensitizer Molecules. *Thin Solid Films* **132**, 77 (1985).

<sup>4</sup> N. Agrait, A. Levy Yeyati, J. M. van Ruitenbeek. Quantum Properties of Atomic-Sized Conductors. *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).



**Figure 1.3** : Principe d'une MCBJ.

Un fil métallique légèrement surélevé est fixé sur un substrat flexible, lui-même monté sur un mécanisme à trois points d'ancrage. Deux cales, situées de part et d'autres du fil, permettent de bloquer le substrat sur lequel est déposée une couche isolante tandis qu'une tige placée sous le système permet d'exercer une pression par le dessous et donc de briser le fil métallique. La position de cette tige par rapport aux cales est contrôlée en permanence par un moteur et/ou des piézoélectriques.

D'autres techniques existent pour créer et étudier ces jonctions à molécule unique mais ne seront pas détaillées ici<sup>1,2</sup>. Par rapport à celle reposant sur l'utilisation du STM, les MCBJ présentent une faible vitesse de formation à laquelle s'ajoute le fait que les zones proches des points de contact (cales) ne soient pas facilement imageables.

Depuis leur développement, ces nanofils demeurent une source intarissable d'étude de nouveaux phénomènes physiques et ont joué un rôle de premier ordre dans le développement de la physique mésoscopique et de la nanoélectronique. Non seulement, ils permettent de contacter des molécules individuelles à des dimensions inférieures à quelques nanomètres (ce qui n'est pas atteignable par les techniques de lithographie classiques) mais, en plus, les contacts à l'échelle atomique permettent de grouper les propriétés quantiques des atomes aux propriétés électriques macroscopiques des circuits au sein desquels ils sont embarqués. Il s'agit là d'un aspect extrêmement important pour l'électronique moléculaire.

En 1997, la publication de la première expérience de transport au sein d'une jonction à molécule unique parut suite à la collaboration de Mark Reed (physicien de l'Université de

<sup>1</sup> H.S.J. van der Zant, Y.-V. Kervennic, M. Poot, K. O'Neill, Z. de Groot, J. M. Thijssen, H. B. Heersche, N. Stuhr-Hansen, T. Bjørnholm, D. Vanmaekelbergh, C.A. van Walree, L. W. Jenneskens. Molecular Three-Terminal Devices: Fabrication and Experiment. *Faraday Discuss.* **131**, 347 (2006).

<sup>2</sup> Z.M. Wu, M. Steinacher, R. Huber, M. Calame, S.J. van der Molen, C. Schönenberger. Feedback Controlled Electromigration in Four-Terminal Nano-Junctions. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053118 (2007).

Yale) et James Tour (un chimiste organicien de l'Université de Caroline du Sud)<sup>1</sup>. Il s'agit là de la première publication concernant une structure symétrique qui pourrait donc être intégrée à des circuits plus complexes. Ils ont utilisés la technique des MCBJ pour contacter une molécule de benzenedithiol à des électrodes en or. Cette expérience est à l'origine de beaucoup d'études qui suivirent dans le même esprit.

A la fin des années 90, de nouvelles techniques expérimentales apparurent et d'autres résultats montrant que les molécules pouvaient mimer le comportement de certains composants micro-électroniques en découlèrent. Le groupe de Reed implémenta la technique des nanopores pour former des hétérojonctions métalliques auto-assemblées<sup>2</sup>. A partir de cette technique, il fut prouvé que certaines molécules pouvaient avoir un comportement de redresseur<sup>3</sup> ou encore créer des Résistance Différentielle Négative (RDN)<sup>4</sup>. James Heath et Fraser Stoddart montrèrent que les jonctions à base de rotaxanes et de catenanes pouvaient être de bons commutateurs réversibles<sup>5,6</sup>.

Dans les années 2000, d'autres techniques comme l'électromigration furent spécialement conçues pour permettre le contact de molécules uniques<sup>7</sup>. Elles permirent d'intégrer une grille au sein de jonction à molécule unique et donc de mimer les mesures faites dans les dispositifs classiques comme les transistors ou dans les nanostructures comme les quantum dots. Il fut possible de montrer que ces jonctions à molécule unique pouvaient se comporter comme une nouvelle sorte de transistors à électron unique<sup>8</sup> ou qu'elles pouvaient présenter certains phénomènes physiques déjà connus comme le blocage de Coulomb ou l'effet Kondo<sup>9,10</sup>.

Tous ces résultats, obtenus dans des laboratoires académiques, commencèrent à attirer l'attention de grands noms du domaine de la technologie de l'information, comme HP ou encore IBM, qui décidèrent de former leur propres groupes de recherche sur l'électronique moléculaire. On peut, dans un esprit de proximité, citer la collaboration entre Motorola et le CEA, née en 2001, qui a permis la création de l'actuel Laboratoire d'Electronique

<sup>1</sup> M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T.P. Burgin, J. M. Tour. Conductance of a Molecular Junction. *Science* **278**, 252 (1997).

<sup>2</sup> W. Wang, T. Lee, M. A. Reed. Mechanism of Electron Conduction in Self-Assembled Alkanethiol Monolayer Devices. *Phys. Rev. B* **68**, 035416 (2003).

<sup>3</sup> C. Zhou, M.R. Deshpande, M.A. Reed, J.M. Tour. Fabrication of Nanoscale Metal/Self-Assembled Monolayer/Metal Heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 611 (1997).

<sup>4</sup> J. Chen, M.A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour. Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device. *Science* **286**, 1550 (1999).

<sup>5</sup> C. P. Collier, E. Wong, M. Belohradsky, F. Raymo, J.F. Stoddart, P. J. Kuekes, R.S. Williams, J.R. Heath. Electronically Configurable Molecular-Based Logic Gates. *Science* **285**, 391 (1999).

<sup>6</sup> C. P. Collier, G. Mattersteig, Y. Li, E.W. Wong, K. Beverly, J. Sampaio, F. Raymo, J.F. Stoddart, J.R. Heath. A [2]-Catenane Based Solid-State Electronically Reconfigurable Switch. *Science* **289**, 1172 (2000).

<sup>7</sup> H. Park, A.K.L. Lim, A.P. Alivisatos, J. Park, P.L. McEuen. Fabrication of Metallic Electrodes with Nanometer Separation by Electromigration. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 301 (1999).

<sup>8</sup> H. Park, J. Park, A.K.L. Lim, E.H. Anderson, A.P. Alivisatos. P.L. McEuen. Nanomechanical Oscillations in a Single-C<sub>60</sub> Transistor. *Nature* **407**, 57 (2000).

<sup>9</sup> J. Park, A.N. Pasupathy, J.I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J.R. Petta, M. Rinkoski, J.P. Sethna, H. D. Abruña, P.L. McEuen, D.C. Ralph. Coulomb Blockade and the Kondo Effect in Single-Atom Transistors. *Nature* **417**, 722 (2002).

<sup>10</sup> W. Liang, M.P. Shores, M. Bockrath, J.R. Long, H. Park. Kondo Resonance in a Single-Molecule Transistor. *Nature* **417**, 725 (2002).

Moléculaire. Ceci permet de développer des domaines scientifiques entiers qui présentaient d'énormes lacunes comme, par exemple, de nouvelles stratégies pour relier les dispositifs moléculaires les uns aux autres mais aussi à des systèmes complètement externes. On peut citer, à titre d'exemple, les circuits reposant sur une architecture en croix présentés par Stanley Williams et al du laboratoire de HP à Palo Alto<sup>1,2</sup>. Le principe repose ici sur la faculté de certaines molécules comme les rotaxanes à commuter entre deux états métastables suite à l'application d'un potentiel externe. Cette propriété a également été montrée dans la cadre d'une stimulation par impulsion laser en 2001 et aurait pu être fortement encourageante pour leur utilisation<sup>3</sup>. Cependant, l'origine de ce phénomène est encore sujette à caution puisque certaines études tendent à montrer que ce sont les électrodes qui sont à l'origine de cette propriété plutôt que les molécules en elles-mêmes<sup>4</sup>. Ce type d'interrogations, aussi bien sur ce résultat en particulier que sur les précédemment introduits, a conduit à une grave remise en question de l'électronique moléculaire à peine fut-elle sortie de l'œuf<sup>5</sup>. Cependant, plus récemment, un circuit comportant la mémoire la plus dense jamais produite ( $10^{11}$  bits.cm<sup>-2</sup>) a été créé à partir d'une monocouche de molécules de [2]rotaxanes bistable<sup>6</sup>. Malgré les nombreux défis scientifiques et de mise en œuvre que soulèvent encore ces dispositifs, de tels résultats montrent de façon indéniable le haut potentiel qu'ils possèdent.

## **2. Intérêt du STM pour la conception de jonctions moléculaires et pour l'étude de phénomènes de transport**

Bien que largement compris dans leur fonctionnement, les contacts atomiques métalliques possèdent une conductance peu flexible. En effet, elle ne peut être modulée que difficilement, leurs courbes en courant-tension se contentant d'être linéaires. Il semble alors naturel de se tourner vers l'usage de molécules comme éléments de circuits à l'échelle nanométrique.

### **2.1 Etude de molécules uniques contrôlée par STM**

D'un point de vue conceptuel, la manière la plus simple de contacter une molécule unique à une pointe fine est de déposer cette molécule sur un substrat métallique et ensuite d'approcher la pointe de façon à ce qu'un ou plusieurs atomes de la molécule viennent se

---

<sup>1</sup> J.R. Heath, P.J. Kuekes, G. Snider, R.S. Williams. A Defect Tolerant Computer Architecture: Opportunities for Nanotechnology. *Science* **280**, 1716 (1998).

<sup>2</sup> Y. Chen, G.-Y. Jung, D.A.A. Ohlberg, X. Li, D.R. Stewart, J.O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, R.S. Williams. Nanoscale Molecular-Switch Crossbar Circuits. *Nanotechnology* **14**, 462 (2003).

<sup>3</sup> A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Wurpel. Photoinduction of Fast, Reversible Translational Motion in a Hydrogen-Bonded Molecular Shuttle. *Science* **291**, 2124 (2001).

<sup>4</sup> D.R. Stewart, D.A.A. Ohlberg, P.A. Beck, Y. Chen, R.S. Williams, J.O. Jeppesen, K.A. Nielsen, J. F. Stoddart. Molecule-Independent Electrical Switching in Pt/Organic Monolayer/Ti Devices. *Nanolett.* **4**, 133 (2004).

<sup>5</sup> R.F. Service, Molecular Electronics: Next-Generation Technology Hits an Early Midlife Crisis. *Science* **302**, 556 (2003).

<sup>6</sup> J.E. Green, J.W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B.A. Sheriff, K. Xu, Y.S. Shin, H.-R. Tseng, J.F. Stoddart, J.R. Heath. A 160-Kilobit Molecular Electronic Memory Patterned at  $10^{11}$  Bits per Square Centimetre. *Nature* **445**, 414 (2007).

chimisorber sur elle. Cette méthode n'est pourtant pas aussi simple qu'elle n'y paraît et ne convient pas à toutes les sortes de molécules. En cas de réussite du procédé d'ancrage, il reste cependant difficile d'interpréter les spectres de conductance puisque le signal électronique issu d'un STM est mélangé avec les informations topographiques. Ces dernières résultent, en effet, de la mesure du courant tunnel passant entre la pointe et les molécules, ou plus exactement du recouvrement de leurs fonctions d'onde ce qui correspond, en réalité, à l'observation des densités d'état locales des molécules. Le mélange avec les informations relatives à la topographie relève donc plutôt d'une subtilité fondamentale qu'instrumentale. De plus, la présence de la pointe peut perturber et même détruire certaines molécules (ce qui peut être vérifié en comparant les informations topographiques et spectroscopiques). Les techniques utilisant le STM sont cependant particulièrement adaptées en vue de récupérer une quantité importante (statistique) d'informations puisqu'un grand nombre de contacts peuvent être étudiés en des temps raisonnables. Le prix de cette grande flexibilité est donc la faible stabilité et, en général, le faible temps de vie des jonctions étudiées (de l'ordre de quelques secondes et même moins)<sup>1</sup>.

### Le contact direct

Pour les molécules stables, comme le fullerène C<sub>60</sub>, la préparation d'une monocouche peut être réalisée par évaporation<sup>2,3</sup>. La surface est ensuite balayée et une molécule utilisable choisie, soit isolée soit plutôt dans un agrégat. D'un point de vue électronique, cette méthode donne des contacts asymétriques, prouvant que la molécule est mieux liée au substrat qu'à la pointe. Ce point est extrêmement important dans l'éventuelle interprétation de propriétés de transport. Bien souvent, l'interaction avec le substrat est dans le régime dit de couplage fort tandis que les électrons doivent tunneler de la molécule vers la pointe et vice-versa, dans le régime dit de couplage faible. C'est pourquoi cette méthode n'est pas forcément adaptée pour les molécules qui sont faiblement liées au substrat.

### Le contact de molécules planes et/ou linéaires

Ces molécules ont tendance à se mettre à plat sur la surface. Le courant ne peut alors pas les traverser longitudinalement mais seulement de manière perpendiculaire. Etant en contact direct avec le substrat, les molécules vont s'hybrider avec celui-ci et leur observation ainsi que leur étude seront donc « parasitées » par les états électroniques du substrat. La première méthode pour imager les orbitales moléculaires, mais aussi pour réaliser des mesures spectroscopiques, est de déposer une monocouche d'isolant sur la surface préalablement

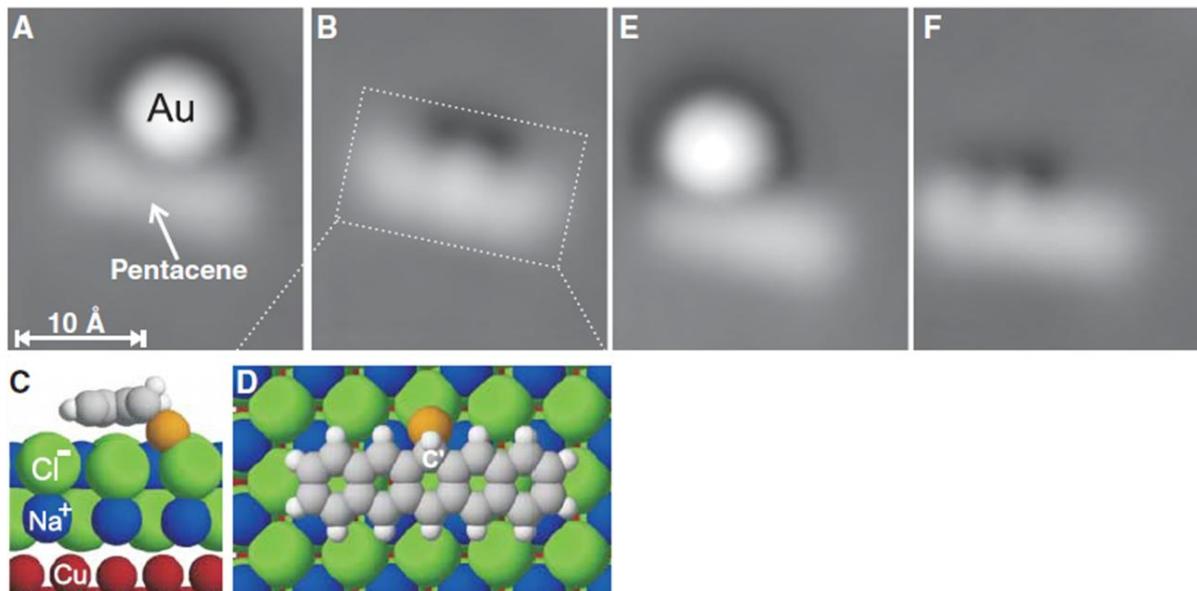
---

<sup>1</sup> Z. Huang, F. Chen, P. A. Bennett, N. Tao. Single Molecule Junctions Formed via Au-Thiol Contact: Stability and Breakdown Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13225 (2007).

<sup>2</sup> C. Joachim, J.K. Gimzewski, R.R. Schlittler, C. Chavy. Electronic Transparency of a Single C<sub>60</sub> Molecule. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2102 (1995).

<sup>3</sup> N. Néel, J. Kröger, L. Limot, T. Frederiksen, M. Brandbyge, R. Berndt. Controlled Contact to a C<sub>60</sub> Molecule. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 065501 (2007).

nettoyée et de venir y déposer les molécules par évaporation<sup>1</sup>. La couche d'isolant joue alors le rôle de barrière tunnel entre la surface et les molécules.



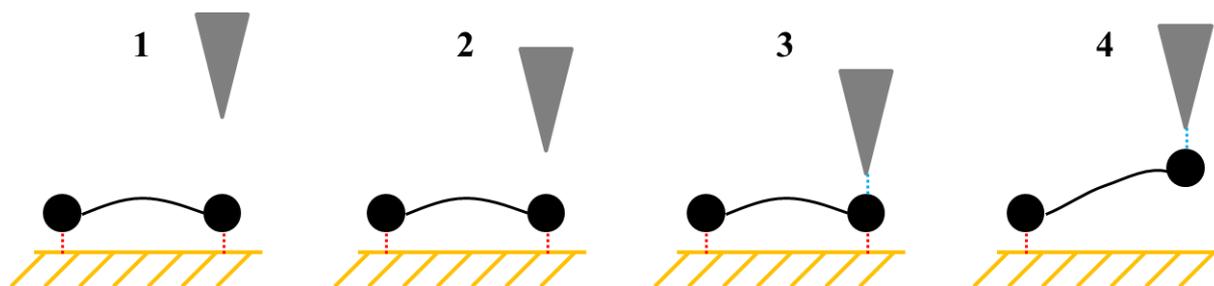
**Figure 1.4** : Création et destruction d'une liaison chimique entre une molécule isolée de pentacène et un atome d'or sur une bicouche de NaCl déposée sur un substrat Cu(100). A) Image STM montrant l'atome d'or et le pentacène avant création de la liaison. B) Image montrant le complexe molécule-métal (6-or-pentacène) après un effet tunnel résonnant (ce point sera détaillé dans la partie qui suit) au travers de la LUMO de la molécule de pentacène. Les modèles (C) et (D) montrent une coupe latérale et une vue de dessus du complexe formé. L'atome de métal peut être détaché E) puis attaché à nouveau F) en une position différente, formant un autre isomère de structure du complexe (5-or-pentacène). Les images représentent  $22 \times 26 \text{ \AA}^2$  et ont été prises à  $+0,34 \text{ V}$ . Figures reproduites d'après [1].

Une autre possibilité est de déposer les molécules directement sur le métal mais en ayant, préalablement, élaboré la molécule de sorte qu'elle présente des atomes à sa périphérie qui puissent réagir préférentiellement avec la pointe. Celle-ci est ensuite approchée près de l'un de ces atomes réactifs jusqu'à ce qu'une liaison chimique se crée avec une molécule. En la retirant ensuite progressivement, la molécule se détache de la surface comme le montre le schéma en Figure 1.5. Pendant cette phase de décrochage, certaines mesures spectroscopiques peuvent être réalisées afin d'identifier les mécanismes de transport de charge ainsi que pour quantifier la force de couplage<sup>2,3</sup>.

<sup>1</sup> J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F.E. Olsson, M. Persson. Imaging Bond Formation between a Gold Atom and Pentacene on an Insulating Surface. *Science* **312**, 1196 (2006).

<sup>2</sup> F. Pump, R. Temirov, O. Neucheva, S. Soubatch, F.S. Tautz, M. Rohlfiing, G. Cuniberti. Quantum Transport through STM-Lifted Single PTCDA Molecules. *App. Phys. A* **93**, 335 (2008).

<sup>3</sup> R. Temirov, A.C. Lassise, F.B. Anders, F.S. Tautz. Kondo Effect by Controlled Cleavage of a Single-Molecule Contact. *Nanotechnology* **19**, 065401 (2008).



**Figure 1.5 :** Représentation schématique de la formation d'un contact d'une jonction moléculaire à l'aide d'un STM. Les étapes 1 - 2 montrent la phase d'approche et les 3 – 4 celle de retrait. L'étape 3 est celle pendant laquelle l'interaction préférentielle entre la pointe et l'atome réactif de la molécule se forme, simultanément avec la rupture de l'interaction entre la molécule et la surface<sup>1</sup>.

La résolution spatiale peut être améliorée par la fonctionnalisation de la pointe STM, par exemple avec des molécules d'hydrogène<sup>1</sup>. Il a été prouvé que la résolution pouvait également être optimisée sur un Microscope à Force Atomique, en fonctionnalisant la pointe par des molécules de monoxyde de carbone<sup>2,3</sup>.

Finalement, une manière élégante de contacter ces molécules planes est de les caler au sein d'une matrice d'autres molécules non-conductrices, de manière à ce que le squelette de la molécule soit perpendiculaire à la surface. On peut ici penser à des thiols alkyles possédant un groupement fonctionnel à l'une de leur extrémité pouvant réagir avec l'or. Ces thiols se placent perpendiculairement à la surface et leur organisation possède certains défauts qui permettent à la molécule d'intérêt de venir s'y insérer. En passant avec la pointe du STM au-dessus de l'échantillon, les molécules conductrices peuvent alors être repérées et étudiées<sup>4</sup>. Une variante de cette technique est d'utiliser des thiols possédant un groupe fonctionnalisé à l'autre extrémité. Ceci permettrait à des nanoparticules métalliques de venir s'y accrocher, ce qui a le grand avantage de créer des dispositifs ayant une meilleure stabilité mécanique, et donc de nombreuses mesures. Par contre, la préparation de ce type d'échantillons reste un problème puisque l'insertion de molécules au sein d'une matrice n'est pas d'une grande facilité<sup>5,6</sup>.

<sup>1</sup> R. Temirov, S. Soubatch, O. Neucheva, A. C. Lassise, F.S. Tautz. A Novel Method Achieving Ultra-High Geometrical Resolution in Scanning Tunneling Microscopy. *New J. Phys.* **10**, 053012 (2008).

<sup>2</sup> L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F.J. Giessibl, G. Meyer. Measuring the Charge State of an Adatom with Noncontact Atomic Force Microscopy. *Science* **324**, 1428 (2009).

<sup>3</sup> L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer. The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science* **325**, 1110 (2009).

<sup>4</sup> L.A. Bumm, J.J. Arnold, M.T. Cygan, T.D. Dunbar, T.P. Burgin, L. Jones, D.L. Allara, J.M. Tour, P.S. Weiss. Are Single Molecular Wires Conducting? *Science* **271**, 1705 (1996).

<sup>5</sup> R.P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J.I. Henderson, C.P. Kubiak, W. Mahoney, R.G. Osifchin, R. Reifenberger. "Coulomb Staircase" at Room Temperature in a Self-Assembled Molecular Nanostructure. *Science* **272**, 1323 (1996).

<sup>6</sup> X.D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O.F. Sankey, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, G. Harris, S.M. Lindsay. Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity. *Science* **294**, 571 (2001).

### Le STM à l'interface liquide/solide

Comme il sera décrit plus en détail dans la partie suivante, le STM à l'interface liquide/solide constitue un outil de choix pour la mise en place de jonctions moléculaires. La pointe et le substrat sont préparés de manière rapide (en comparaison avec le vide, par exemple) puis sont immergés dans un solvant qui contient les molécules d'intérêt dissoutes. La pointe peut d'abord être affinée et recouverte par des atomes présents sur la surface par une série d'indentation. Les molécules sont ensuite ajoutées à la solution et après un temps d'incubation nécessaire à l'accroche chimique de ces molécules sur la surface (toujours dans le cas de la création d'une jonction moléculaire, ici appliqué à l'utilisation du STM dans les jonctions à cassure), la pointe est progressivement approchée puis retirée du substrat. Les mesures de conductance se font au cours de ces cycles d'approche-retrait. Il est alors possible d'obtenir une jonction à plusieurs molécules. En retirant la pointe, les molécules perdent le contact avec les électrodes, non pas de manière abrupte mais par palier. Une courbe décroissante de conductance en escalier (« step-like ») par rapport à la distance peut alors être obtenue, courbe qui varie de cycle en cycle. Ceci s'explique par le fait que la variation de la polarisation entraîne un mouvement des niveaux énergétiques, au sein de la jonction. Des niveaux ne participant pas, dans un premier temps, au transport se retrouvent à y participer ce qui ouvre donc un chemin supplémentaire de transport et entraîne alors une augmentation rapide du courant d'une certaine valeur (une « step » ou « marche »). La hauteur de chaque marche dépend de la valeur de la polarisation appliquée. Après avoir perdu le contact avec la dernière molécule, une nouvelle jonction peut ensuite être formée puisque les molécules restant collées soit sur la pointe soit sur la surface sont remplacées par celles diffusant dans la solution. Cette méthode permet d'obtenir de nombreuses informations statistiques, puisque les mesures peuvent être répétées à différents endroits. Cependant, ce type de jonction n'est généralement pas assez reproductible pour permettre d'effectuer des mesures spectroscopiques<sup>1,2</sup>.

### **2.2 Phénomènes de transfert au sein d'une jonction moléculaire**

Dans cette partie, on s'intéressera plus particulièrement aux phénomènes cohérents de transport d'électrons au travers de jonctions moléculaires. Par transport cohérent, également appelé transport par effet tunnel, nous entendons tout régime de transport au cours duquel l'information sur la phase des fonctions d'onde des électrons de conduction est conservée au sein des contacts molécule-substrat et molécule-pointe.

---

<sup>1</sup> N.J. Tao. Electron Transport in Molecular Junctions. *Nature Nanotech.* **1**, 173 (2006).

<sup>2</sup> L. Venkataraman, J.E. Klare, I.W. Tam, C. Nuckolls, M.S. Hybertsen, M.L. Steigerwald. Single-Molecule Circuits with Well-Defined Molecular Conductance. *Nano Lett.* **6**, 458 (2006).

Les différents types de mécanismes de conduction

En se basant sur le travail de Reed et al, les différents types de mécanismes de conduction sont reportés dans le tableau présenté en Figure 1.6<sup>1,2</sup>.

Mécanisme de conduction	Comportement	Dépendance en température	Dépendance en tension
Effet tunnel direct	$J \sim V \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m\Phi}\right)$	$\emptyset$	$J \sim V$
Effet tunnel de type Fowler-Nordheim	$J \sim V^2 \exp\left(-\frac{4d\sqrt{2m}\Phi^{3/2}}{3q\hbar V}\right)$	$\emptyset$	$\ln\left(\frac{J}{V^2}\right) \sim \frac{1}{V}$
Emission thermo-ionique	$J \sim T^2 \exp\left(-\frac{\Phi - q\sqrt{qV/4\pi\epsilon d}}{k_B T}\right)$	$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) \sim \frac{1}{T}$	$\ln(J) \sim V^{1/2}$
Conduction par sauts	$J \sim V \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right)$	$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \sim \frac{1}{T}$	$J \sim V$

**Figure 1.6** : Les types de conduction possibles.  $J$  est la densité de courant ;  $V$ , la polarisation ;  $\Phi$ , la hauteur de la barrière ;  $d$ , sa largeur et  $T$ , la température. Les équations correspondant au cas de l'effet tunnel direct ne sont valables que dans le cas du régime à faible polarisation<sup>1</sup>.

Cette liste n'est pas exhaustive mais constitue un bon point de départ pour notre étude. De plus, elle résume les mécanismes étudiés dans le contexte des jonctions tunnel et des dispositifs à base de semi-conducteurs.

Les deux premiers types de mécanismes, l'effet tunnel direct et de type Fowler-Nordheim, sont des phénomènes de transport cohérent au travers d'une barrière de potentiel. Le premier, l'effet tunnel direct, se rapporte aux polarisations faibles, c'est-à-dire aux polarisations dont la valeur reste inférieure à la hauteur de la barrière. La seconde, en opposition, se rapporte au cas où la valeur de la polarisation lui est largement supérieure ce qui se rapproche alors du phénomène d'émission de champ qui est, lui aussi, un effet tunnel mais vers les états non liés du vide. Les courbes I-V de ces deux régimes sont insensibles aux variations de température et ne diffèrent qu'au niveau de leur dépendance en tension.

Le troisième mécanisme, l'émission thermo-ionique, est le procédé qui correspond au passage des électrons par-dessus la barrière tunnel. Il est clairement dépendant de la température et peut devenir prédominant lorsque la hauteur de la barrière est basse.

La conduction par sauts est un mécanisme pour lequel les électrons sont localisés à différents endroits au sein de la molécule, points entre lesquels ils peuvent alors « sauter ».

<sup>1</sup> W. Wang, T. Lee, M. A. Reed. Mechanism of Electron Conduction in Self-Assembled Alkanethiol Monolayer Devices. *Phys. Rev. B* **68**, 035416 (2003).

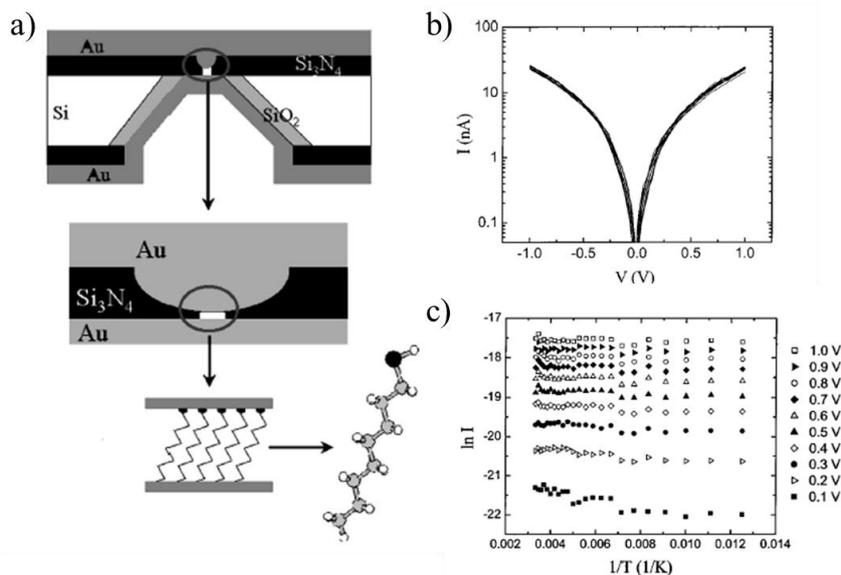
<sup>2</sup> S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices. 2<sup>nd</sup> Ed. (Wiley, New York, USA, 1981).

Ces charges se localisent elles-mêmes (« self-trapping ») au sein des molécules, plus particulièrement au sein des longues molécules (polymères), ce qui n'est pas possible dans les semi-conducteurs qui n'ont, eux, pas la capacité de se déformer (excepté dans le cas des semi-conducteurs amorphes). Il s'agit également d'un procédé activé thermiquement qui prédomine dans les propriétés de transport de longues molécules, le cas des nanotubes de carbone étant à mettre à part.

### Un exemple d'étude d'une monocouche d'alcanethiol

Les alcanes thiols ont été étudiés au cours de ce travail et il paraît intéressant de s'attarder sur le mécanisme de transport de charges au sein de ces molécules, utilisées dans notre étude pour leur capacité de découplage.

Toujours dans la publication de Reed et al, les auteurs ont étudié des alcanethiols de différentes longueurs en utilisant la technique des nanopores<sup>1</sup>. Comme on peut le voir sur la Figure 1.7 b) et c), le courant reste insensible aux variations de température ce qui indique un mécanisme de conduction par effet tunnel direct et donc cohérent. La question d'un transfert de type Nordheim-Fowler ne se pose pas ici puisque la valeur absolue maximale atteint par la tension est de 1 V.



**Figure 1.7 :** a) Représentation schématique du dispositif étudié. b) Courbes I-V du dodecanethiol à différentes températures (de 300 à 80 K). c) Courbes d'Arrhénius issues des données obtenues en b) à des polarisations variant de 0,1 V à 1V avec des pas de 0,1 V. Figures reproduites d'après [2].

<sup>1</sup> W. Wang, T. Lee, M. A. Reed. Mechanism of Electron Conduction in Self-Assembled Alkanethiol Monolayer Devices. *Phys. Rev. B* **68**, 035416 (2003).

<sup>2</sup> W. Wang, T. Lee, M. A. Reed. Mechanism of Electron Conduction in Self-Assembled Alkanethiol Monolayer Devices. *Phys. Rev. B* **68**, 035416 (2003).

Le modèle de Simmons (décrit dans la partie 1.2 du chapitre II) peut alors être utilisé pour comprendre la forme des courbes I-V et, ce faisant, ils arrivent à la conclusion que la hauteur de la barrière est plus faible que ce qui était attendu. Cette hauteur représente la distance entre l'énergie du niveau de Fermi des électrodes et le niveau d'énergie le plus proche de la molécule. Dans le cas des alcanes et d'un contact en or, la valeur attendue se situe entre 4 et 5 eV<sup>1</sup> tandis que la valeur trouvée pour différents dispositifs et différentes longueurs de chaînes oscille entre 1,34 et 1,46 eV. Une explication pour un tel écart a été donnée par Akkerman et al qui ont montré que lors de la modélisation du mécanisme de transport au sein de ces molécules, il fallait tenir compte de l'effet des charges images<sup>2</sup>. En effet, pendant un effet tunnel sous vide (ou au travers d'un isolant, ici les chaînes alkyles), il faut considérer qu'une fois les électrons présents dans la barrière tunnel, de nombreuses charges images se forment dans les électrodes. Cet effet modifie la forme de la barrière en réduisant sa hauteur et donc en augmentant la probabilité de transmission des électrons<sup>3</sup>. En apportant cette précision, ils ont donc pu décrire de façon plus claire le mécanisme de transport et trouver des hauteurs de barrières de l'ordre de 4-5 eV ce qui est plus en accord avec les prédictions des calculs théoriques.

Le modèle de Simmons a largement été utilisé au sein de l'électronique moléculaire pour l'interprétation de courbes I-V et un autre travail réalisé sur des thiols  $\pi$ -conjugués montre que le régime de transport passe de l'effet tunnel direct à l'émission de champ<sup>3</sup>.

Les modèles relatifs à l'effet tunnel, empruntés au domaine des jonctions tunnel métalliques ainsi qu'aux dispositifs à base de semi-conducteurs, continuent d'avoir un rôle prépondérant dans l'interprétation des processus intervenant dans le domaine de l'électronique moléculaire mais leur usage est toujours soumis à caution. En effet, certains prétendent qu'un modèle comportant une double barrière devrait leur être préféré puisque deux interfaces sont considérées au sein d'une jonction métal-molécule-métal. Il est ici à prendre en considération que les états liés d'un modèle à double barrière ne correspondent pas forcément à la véritable configuration des états électroniques de la molécule (hybridation avec les états de l'électrode).

### Positionnement des orbitales moléculaires au sein d'une jonction tunnel

Pour parler du transport cohérent d'un contact métal-molécule-métal, il faut d'abord définir clairement les orbitales moléculaires impliquées dans le mécanisme. Ces orbitales sont occupées jusqu'à un certain niveau qui est donc le plus haut occupé, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), qui, pour une molécule, peut atteindre la valeur de -7 eV. Cette valeur doit être mise en parallèle avec celle du niveau de Fermi du métal qui vaut

---

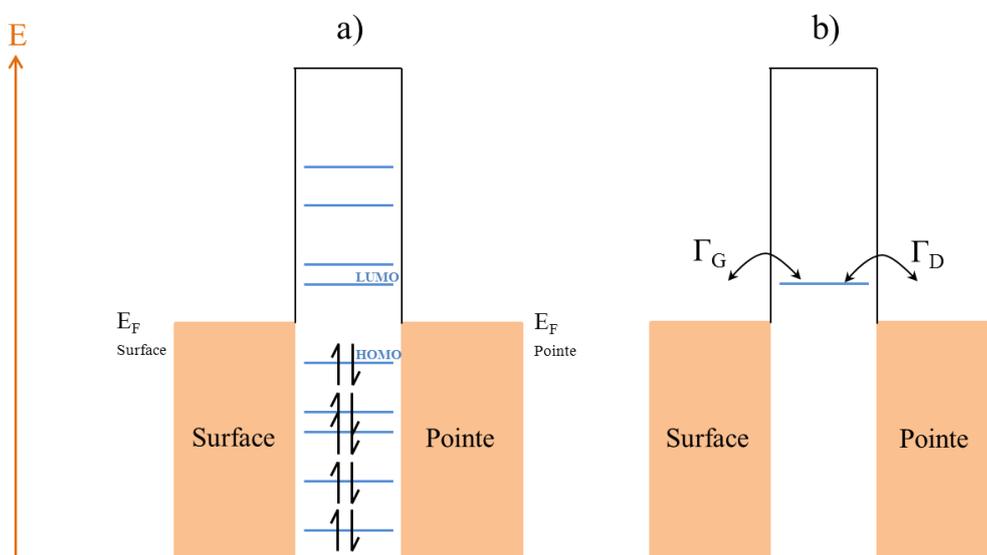
<sup>1</sup> J. K. Tomfohr, O. F. Sankey. Complex Band Structure, Decay Lengths, and Fermi Level Alignment in Simple Molecular Electronic Systems. *Phys. Rev. B* **65**, 245105 (2002).

<sup>2</sup> H. B. Akkerman, R.C.G. Naber, B. Jongbloed, P.A. van Hal, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, B. de Boer. Electron Tunneling Through Alkanedithiol Self-Assembled Monolayers in Large-Area Molecular Junctions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104**, 11161 (2007).

<sup>3</sup> J.G. Simmons. Generalized Formula for The Electric Tunnel Effect Between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).

approximativement -5 eV. Elles sont données par rapport au niveau du vide qui est défini à 0 eV. Comme certaines interactions ont lieu entre la molécule et les électrodes métalliques, il faut tenir compte des possibles transferts électroniques mais aussi des réorganisations géométriques.

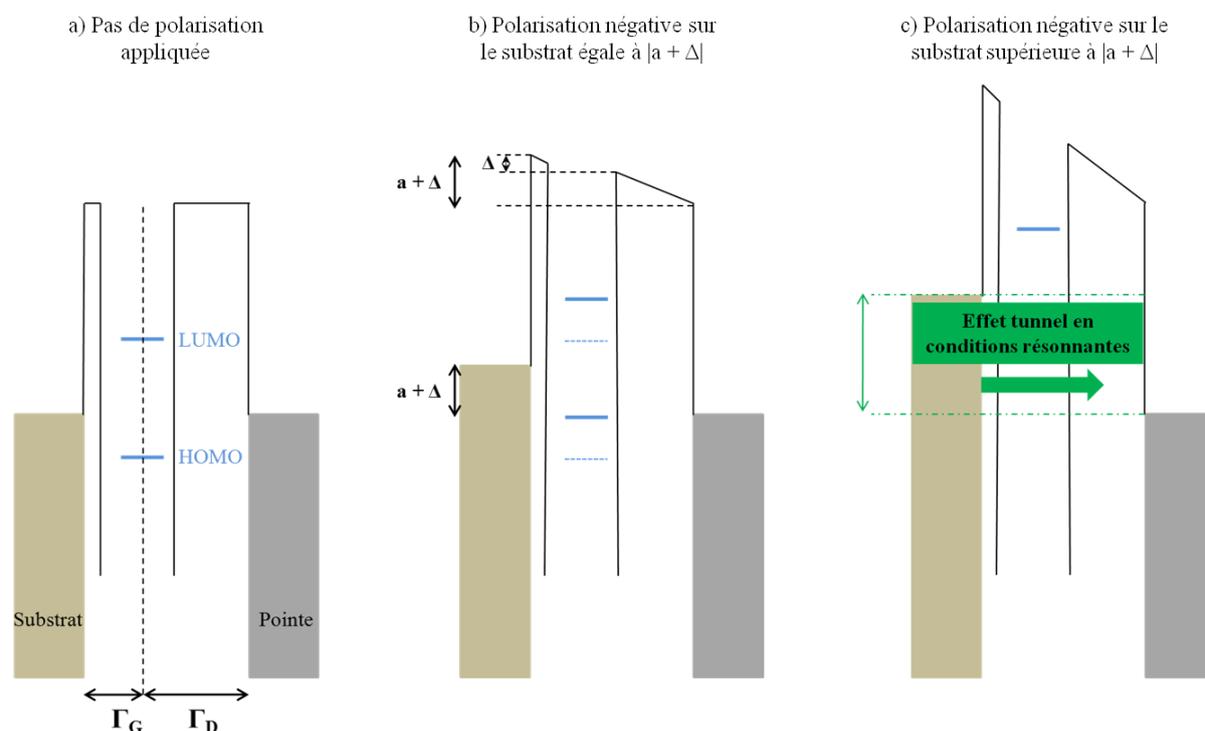
Le niveau de Fermi des électrodes se trouve quelque part au sein du gap de la molécule c'est-à-dire entre la HOMO et la LUMO (Lowest Unoccupied molecular Orbital), la première orbitale vide. En fonction du degré d'hybridation entre les orbitales de la molécule et celles des électrodes (dans le cas du STM, uniquement avec celles du substrat), les niveaux HOMO et LUMO peuvent s'élargir proportionnellement à l'intensité du couplage substrat-molécule. En principe, différentes orbitales moléculaires peuvent participer au transport des électrons mais, dans la majeure partie des cas, l'un des niveaux (HOMO ou LUMO) est localisé très près du niveau de Fermi de l'électrode et domine donc le phénomène de transport sur une certaine plage de polarisation (Figure 1.8).



**Figure 1.8** : Schéma énergétique d'une jonction moléculaire. a) La molécule présente une série de niveaux correspondant à ses différentes orbitales moléculaires tandis que les électrodes métalliques possèdent un continuum d'états rempli jusqu'au niveau de Fermi du métal. b) Schéma énergétique identique à la situation a) dans laquelle un seul niveau domine le transport.

Dans le modèle présenté en Figure 1.8 b), le niveau dominant le transport correspond à la LUMO. En fonction de la polarisation imposée à l'une ou l'autre des électrodes et donc de la position de tous les niveaux au sein de la jonction, un niveau différent pourrait être impliqué. Les paramètres  $\Gamma_G$  et  $\Gamma_D$  (Figures 1.8 et 1.9) décrivent la façon dont se répartit la charge électrostatique des deux électrodes sur la molécule. Leur valeur, comprise entre 0 et 1, demeure la même pour tous les niveaux de la molécule et est déterminée par la géométrie de la jonction. Si la molécule interagit de manière symétrique avec les deux électrodes, ce qui n'est que rarement le cas, elles seront toutes deux égales à 0,5. Les deux valeurs extrêmes traduisent un couplage préférentiel avec l'une ou l'autre des électrodes. Dans le cadre de ce travail, des molécules physisorbées et chimisorbées ont été étudiées. Elles ont, dans les deux

cas, une tendance à être en interaction plus forte avec le substrat qu'avec la pointe et les niveaux énergétiques de la molécule sont donc, au sein de la jonction, situés plus près du substrat que de la pointe. Il est à noter que ce paramètre,  $\Gamma$ , est directement lié à la constante diélectrique des solvants utilisés dans le cadre d'une étude en liquide/solide. Il devient donc possible de jouer sur le couplage des orbitales avec les électrodes simplement en variant la nature du solvant utilisé, ce qui n'a pas été réalisé dans notre cas.

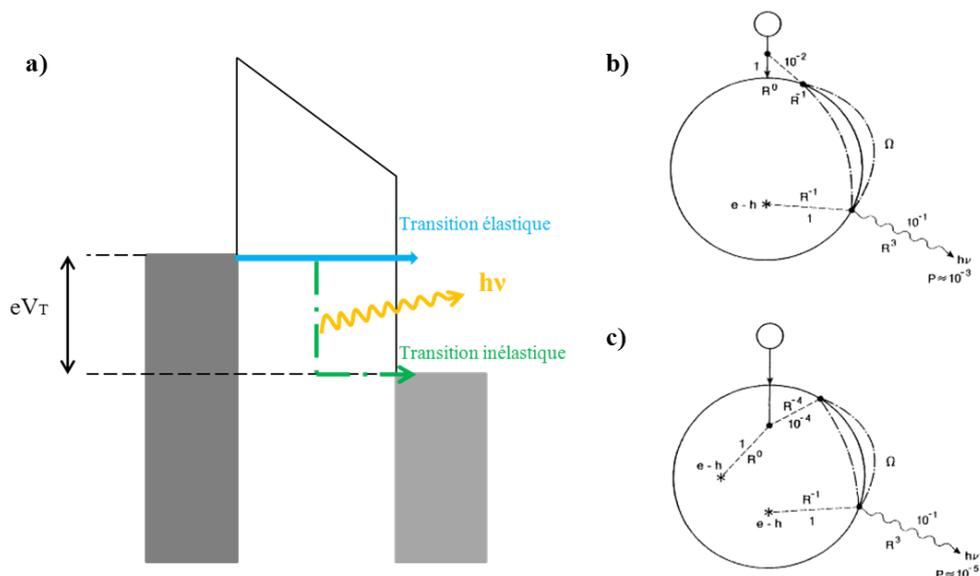


**Figure 1.9** : Schémas énergétiques explicitant l'effet tunnel en conditions résonnantes [adapté de T. Böhme et al. *Chem. Eur. J.* **13**, 7349 (2007)].

### 2.3 L'émission de photons localisée sous pointe STM

L'émission de lumière sous pointe STM sur surfaces métalliques a été étudiée ces vingt dernières années. Il semble maintenant établi que les caractéristiques spectrales de la lumière ainsi obtenue dépendent fortement de la structure de l'apex de la pointe, à l'échelle nanométrique, de sa nature mais aussi de ses propriétés diélectriques ainsi que celle de la surface. Son origine est connue et provient de la désexcitation radiative d'un plasmon de surface localisé, lui-même excité par effet tunnel inélastique dans la région séparant la pointe de la surface (le « gap » pointe-surface). Il est ici à préciser que l'émission peut également être causée par excitation des plasmons par électrons chauds, excitation qui est alors élastique. Les électrons chauds ont une énergie supérieure au niveau de Fermi et sont appelés ainsi par analogie à l'effet que leur induit une augmentation de température. Etant situés à une énergie plus élevée, ils peuvent ensuite se désexciter de manière radiative. L'excitation par transition inélastique est, dans la majorité des cas, favorisée par rapport à celle par électrons chauds. En

effet, la probabilité d'exciter un plasmon par cette voie est de  $10^{-2}$ , contre  $10^{-4}$  par transition élastique, et celle de la désexcitation radiative du plasmon de  $10^{-1}$  soit, respectivement, une efficacité globale<sup>1</sup> de  $10^{-3}$  et de  $10^{-5}$ . Ces ordres de grandeur sont ici estimés dans les conditions électroniques et géométriques d'un STM.



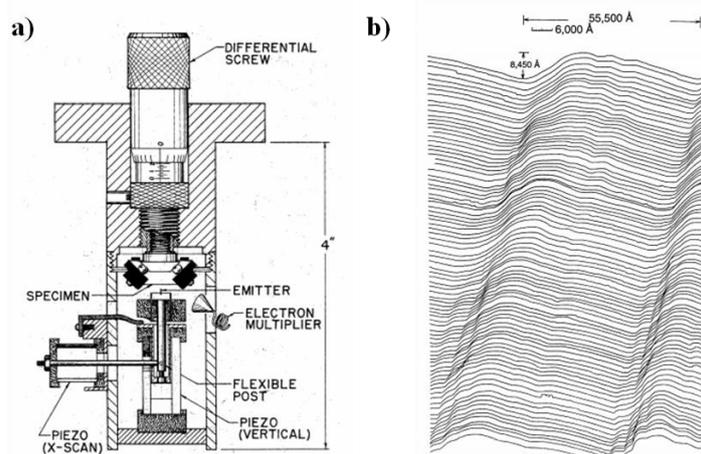
**Figure 1.10** : Emission sous pointe STM. a) Schéma énergétique illustrant le mécanisme. Les plasmons entre la pointe et la surface se désexcitent radiativement après avoir été excités par une transition tunnel inélastique, de manière majoritaire. Les photons émis sont ensuite détectables dans le champ lointain. b) Probabilité d'émission par excitation inélastique d'une particule métallique en fonction de son rayon  $R$  (ici,  $R = 200 \text{ \AA}$ ). c) Probabilité d'émission par excitation élastique ie par électrons chauds de cette même particule. Figures b) et c) reproduites d'après [1].

### L'historique de sa découverte en l'absence de molécules sur la surface

En 1972, Russell Young, John Ward et Fredric Scire publièrent leur premier article sur le Topografiner dont le principe de fonctionnement et la première image obtenue sont présentés en Figure<sup>2</sup> 1.11. Lors de l'attribution du Prix Nobel à Binnig et Rohrer pour l'invention du STM, l'Académie Royale Suédoise des Sciences y fit d'ailleurs référence en tant que premier inventeur d'un appareil à balayage utilisant l'émission de champ (régime de type Fowler-Nordheim). Young et al évoquèrent la possibilité d'émettre des photons dès l'invention de leur appareil.

<sup>1</sup> B. N. J. Persson, A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3224 (1992).

<sup>2</sup> R. Young, J. Ward, F. Scire. The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 999 (1972).



**Figure 1.11** : Le Topografiner. a) Schéma de son principe. b) Topographie d'un réseau de diffraction optique obtenu. Figure reproduite d'après [1].

En 1976, J. Lambe et S. L. McCarthy rapportèrent la découverte d'une nouvelle méthode de génération de lumière<sup>2</sup>. Il s'agissait d'une jonction métal/isolant(oxyde)/métal constituée d'une électrode plane en aluminium de 50 nm d'épaisseur, oxydée sur quelques nanomètres de profondeur, et d'une contre-électrode métallique de 20 à 30 nm d'épaisseur dont la face externe avait été rendue rugueuse par attaque chimique. En polarisant la jonction, celle-ci émet une intense lumière dont la longueur d'onde varie en fonction de la valeur de la polarisation appliquée mais pas de son signe. Le mécanisme d'émission a été interprété par un effet tunnel inélastique (transition entre deux niveaux énergétiques situés à des énergies différentes, en opposition aux transitions élastiques qui ont lieu entre deux niveaux d'énergie semblable, Figure 1.10 a)) excitant des modes de plasmon de surface de la jonction.

Dans les années qui suivirent, plusieurs groupes entreprirent une étude théorique du phénomène et vinrent infirmer ou confirmer cette hypothèse. Les travaux de Rendell et al ainsi que de Laks et Mills allèrent tout d'abord dans le même sens, avant que la théorie de ces derniers ne soit transposée à des surfaces mieux définies et ne soit plus capable d'expliquer des rendements assez élevés ni la décroissance de l'émission avec l'épaisseur de la contre-électrode<sup>3,4,5,6</sup>. Kirtley et al proposèrent alors une autre explication reposant sur un transfert

<sup>1</sup> R. Young, J. Ward, F. Scire. The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 999 (1972).

<sup>2</sup> J. Lambe, S.L. McCarthy. Light Emission from Inelastic Electron Tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 923 (1976).

<sup>3</sup> R.W. Rendell, D.J. Scalapino, B. Müllschlegel. Role of Local Plasmon Modes in Light Emission from Small-Particle Tunnel Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1746 (1978).

<sup>4</sup> R.W. Rendell, D.J. Scalapino. Surface Plasmon Confined by Microstructures on Tunnel Junctions. *Phys. Rev. B* **24**, 3276 (1981).

<sup>5</sup> B. Laks, D.L. Mills. Photon Emission from Slightly Roughened Tunnel Junctions. *Phys. Rev. B* **20**, 4962 (1979).

<sup>6</sup> B. Laks, D.L. Mills. Roughness and the Mean Free Path of Surface Polaritons in Tunnel-Junction Structures. *Phys. Rev. B* **21**, 5175 (1980).

(élastique) d'électrons chauds<sup>1</sup>. A l'époque, l'impossibilité de parfaitement caractériser les jonctions ou de faire varier certains paramètres clefs (épaisseur de la jonction) empêcha d'affiner les modèles théoriques et donc de mettre un terme à la controverse.

A l'invention du STM, ces études purent être reprises et affinées grâce à la meilleure maîtrise des dépôts et des conditions d'observation. En 1988, J.K. Gimzewski et al mirent en évidence la première émission de photons dans l'ultra-violet par ce biais<sup>2</sup>. Ils utilisèrent un substrat semi-conducteur de Si (111) mais aussi métallique (tantale polycristallin). Ils observèrent ensuite une émission dans le visible avec de l'argent rugueux<sup>3</sup>. Ils démontrèrent également la possibilité d'effectuer différents types de mesure telle que la spectroscopie isochromatique en fonction de  $V_T$  (mesure du nombre de photons à une longueur d'onde donnée en faisant varier  $V_T$  c'est-à-dire l'énergie des électrons), la spectroscopie de luminescence (analyse en longueur d'onde, donc en énergie, de la lumière émise en gardant  $V_T$  constante) et la capture de carte de photons (enregistrement simultané des variations de hauteur de la pointe et du nombre de photons émis).

### Quelques notions de plasmonique

De nombreuses propriétés des plasmons peuvent être comprises qualitativement en utilisant un modèle semi-empirique. Dans un premier temps, sera présenté le cas de l'exaltation de plasmon d'une nanoparticule métallique sphérique. Ce choix est délibérément proche de la géométrie de l'apex d'une pointe idéale entrant en jeu lors des expériences.

Le diamètre d'une nanoparticule est de l'ordre de la profondeur de pénétration des ondes électromagnétiques dans un métal. Le champ créé par un faisceau incident au sein de la sphère entraîne un décalage collectif des électrons de conduction par rapport aux charges positives fixes du réseau ionique. Les électrons déplacés vont alors induire une charge négative localisée à l'un des bords de la particule. L'attraction qui apparaît entre les électrons d'un côté et les charges positives placées en opposition crée, à son tour, un champ de rappel vers les positions d'équilibre.

Si la fréquence de l'onde électromagnétique incidente se trouve en résonance avec la fréquence propre de l'oscillateur harmonique ainsi créé, les champs vont alors être exaltés. L'amplitude de ces oscillations sera fonction des forces d'amortissement qui peuvent être à l'origine de pertes radiatives (émission d'un photon) ou non-radiatives (transition électronique intra ou inter bande). Leur fréquence de résonance est principalement liée à celle du champ créé par le déplacement des charges négatives et positives qui dépend, lui, de la polarisabilité de la particule, du milieu dans lequel elle se trouve et aussi de celle des électrons de cœur.

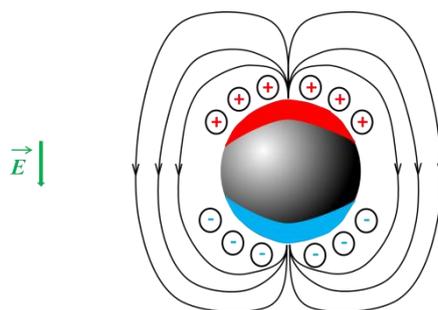
---

<sup>1</sup> J.R. Kirtley, T.N. Theis, J.C. Tsang, D. J. DiMaria. Hot-Electron Picture of Light Emission from Tunnel Junctions. *Phys. Rev. B* **27**, 4601 (1983).

<sup>2</sup> J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.H. Coombs, R.R. Schlittler. Photon Emission with the Scanning Tunneling Microscope. *Z. Phys. B – Condensed Matter* **72**, 497 (1988).

<sup>3</sup> J.H. Coombs, J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.K. Sass, R.R. Schlittler. Photon Emission Experiments with the Scanning Tunneling Microscope. *J. Microscopy* **152**, 325 (1988).

Ce mouvement de charges surfaciques forme donc un dipôle oscillant capable d'émettre des ondes électromagnétiques et peut être qualifié d'antenne optique.



**Figure 1.12** : Représentation schématique de l'excitation d'une oscillation plasmonique relative à une nanoparticule métallique placée dans un champ électrique.

### Les plasmons de surface localisés entre deux sphères métalliques

Le couplage entre les modes de plasmons de particules voisines, au-delà de l'émission qui nous intéresse, a suscité un fort intérêt depuis de nombreuses années. Plus précisément, il s'est focalisé sur le cas de deux sphères voisines<sup>1,2,3</sup>. Pour une description détaillée, il est possible de se référer à la revue de F.J. García de Abajo<sup>4</sup>.

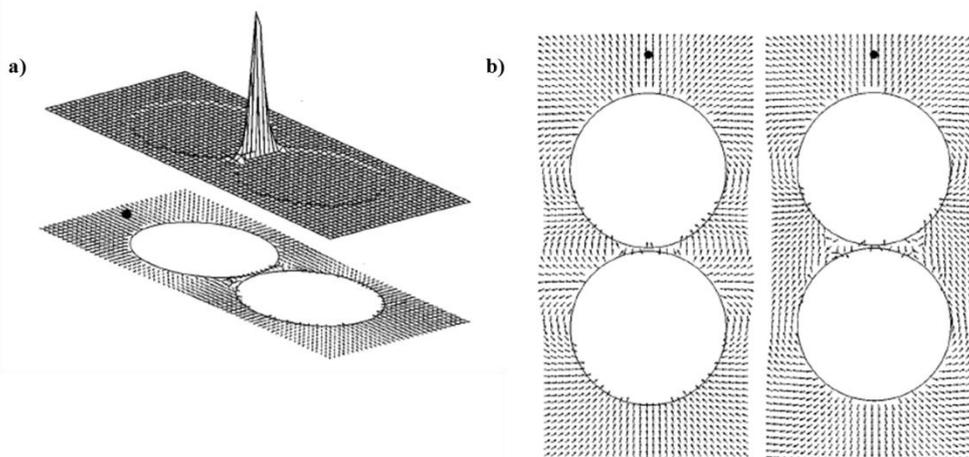
Si on place deux sphères métalliques à une très faible distance l'une de l'autre, le phénomène précédemment décrit aura toujours lieu pour chacune des sphères et leur interaction pourra mener à une exaltation encore plus intense des modes de plasmons localisés entre elles. Selon la direction suivie par les champs créés par le déplacement des charges, pour chacune des sphères, différentes combinaisons vont être possibles. Une de ces combinaisons donnera un mode de plasmon dont l'amplitude sera extrêmement forte à la jonction entre les deux sphères et c'est alors ce mode de plasmon qui sera excité du fait de son couplage au moment dipolaire issu de transitions électroniques inélastiques provoquant une émission de photons au niveau de la jonction moléculaire.

<sup>1</sup> R. Ruppin. Surface Modes of Two Spheres. *Phys. Rev B* **26**, 3440 (1982).

<sup>2</sup> M. Schmeits, L. Dambly. Fast-Electron Scattering by Bispherical Surface-Plasmon Modes. *Phys. Rev. B* **44**, 12706 (1991).

<sup>3</sup> N. Zabala, A. Rivacoba, P. M. Echenique. Coupling Effects in the Excitations by an External Beam Near Close Particles. *Phys. Rev. B* **56**, 7623 (1997).

<sup>4</sup> F.J. García de Abajo. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 209 (2010).



**Figure 1.13** : Champ électromagnétique créé par le couplage de plasmons de gap entre deux nanoparticules d'argent de rayon,  $r = 2$  nm, et avec un ratio  $x = r/d = 0,49$  avec  $d$ , la distance entre les sphères. Le résultat est ici donné dans le plan  $x = 0$ . La position de l'électron (on est dans le cas d'un faisceau d'électrons incident) est repérée par le point noir et les énergies d'excitations sont de 5,4 eV en a) et 8,4 eV (gauche) et 9,1 eV (droite) en b). Figures reproduites d'après [1].

La longueur de propagation des plasmons est directement liée aux pertes du métal sur lequel ils se propagent. Pour un métal relativement absorbant, comme l'aluminium, la longueur de propagation est de l'ordre  $2 \mu\text{m}$  à une longueur d'onde de 500 nm. Pour un métal présentant moins de pertes, comme l'argent, cette longueur monte jusqu'à  $20 \mu\text{m}$ .

Enfin, pour être complet dans cette partie consacrée à l'exaltation de l'émission de photons sous pointe STM par les plasmons, il faut évoquer ce que l'on appelle l'effet Purcell<sup>2</sup>. Il s'agit d'une exaltation exacerbée à certaines fréquences des modes propres des plasmons. Ce phénomène est dû au fait que la représentation des ondes électromagnétiques a longtemps été assimilée à celle d'une onde libre, ce qui est plutôt éloigné des véritables conditions expérimentales. Purcell a donc lancé l'idée d'avoir une exaltation encore augmentée par rapport à un milieu uniforme (coefficient  $A$  d'Einstein) par le fait que ces ondes se propagent au sein d'une cavité et plus précisément d'une nano-cavité.

### Influence de la nature et de la forme de la pointe

En utilisant un modèle sphère-plan, Johansson et al montrèrent qu'avec un rayon de pointe plus large et une séparation pointe-surface plus réduite, il était possible d'obtenir une résonance plus décalée vers le rouge et une meilleure efficacité quantique<sup>3,4</sup>. En 2000,

<sup>1</sup> N. Zabala, A. Rivacoba, P. M. Echenique. Coupling Effects in the Excitations by an External Beam Near Close Particles. *Phys. Rev. B* **56**, 7623 (1997).

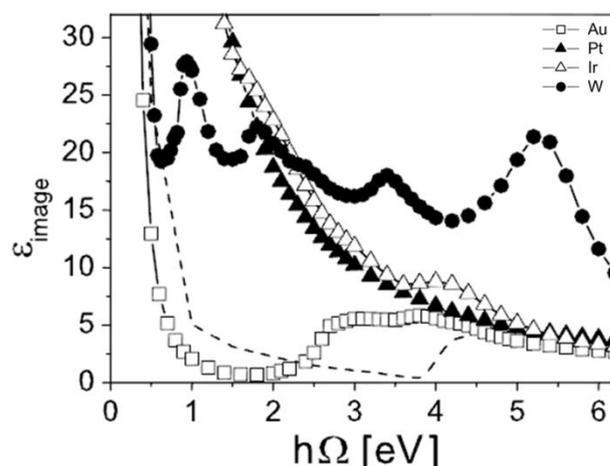
<sup>2</sup> E.M. Purcell. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. *Proc. Am. Phys. Soc.* **69**, 681 (1946).

<sup>3</sup> P. Johansson, R. Monreal, P. Apell. Theory of Light Emission from a Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B*, **42**, 9210 (1990).

<sup>4</sup> P. Johansson. Light Emission from a Scanning Tunneling Microscope: Fully Retarded Calculation. *Phys. Rev. B*, **58**, 10823 (1998).

Aizpurua et al firent des calculs identiques mais avec une géométrie plus proche de la réalité en considérant une pointe hyperbolique<sup>1</sup>. Le demi-angle au sommet de la pointe fut alors identifié comme ayant une large influence quant à la position des pics du spectre d'émission et le rayon de courbure plutôt sur l'intensité de ces pics. Les calculs portant sur des jonctions Ag-Ag et Au-Au montrent qu'une augmentation de ce demi-angle au sommet mène à un décalage vers le bleu des spectres et qu'une pointe plus étroite augmente l'efficacité et la résolution spatiale.

En vue de maximiser l'intensité des photons émis, le matériau de la pointe doit posséder une partie imaginaire de sa fonction diélectrique extrêmement basse dans la région du spectre correspondant à la fréquence du plasmon visé<sup>2</sup>. Dans la région du spectre correspondant au rouge (620 nm, 2 eV), le meilleur matériau semble être l'or. Une intensité d'émission dix fois plus élevée que pour les pointes en tungstène est généralement reportée pour les pointes en or, ce qui est dû à un amortissement interne plus important<sup>3,4</sup>. Pour les métaux nobles, les plasmons se désexcitent de manière radiative avec une efficacité quantique de l'ordre de  $10^{-4}$  photons par électron<sup>5,6,7,8</sup>.



**Figure 1.14** : Influence de la partie imaginaire de différents matériaux pour la pointe. Elle doit être la plus basse dans la région du spectre correspondant à la fréquence du plasmon visé. Figure reproduite d'après [2].

<sup>1</sup> J. Aizpurua, S. P. Apell, R. Berndt. Role of Tip Shape in Light Emission from the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B*, **62**, 2065 (2000).

<sup>2</sup> P. Fojtik, K. Perronet, I. Pelant, J. Chval, and F. Charra. Photon Emission from Polycrystalline Ag Induced by Scanning Tunneling Microscopy: Comparison of Different Tip Materials. *Surf. Sci.*, **531**, 113 (2003).

<sup>3</sup> R. Berndt, J. K. Gimzewski, P. Johansson. Electromagnetic-Interactions of Metallic Objects in Nanometer Proximity. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3493 (1993).

<sup>4</sup> Y. Suzuki, H. Minoda, N. Yamamoto. STM Light Emission from Ag/Si(111). *Surf. Sci.*, **438**, 297 (1999).

<sup>5</sup> R. Berndt, J. K. Gimzewski, P. Johansson. Inelastic Tunneling Excitation of Tip-Induced Plasmon Modes on Noble-Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3796 (1991).

<sup>6</sup> K. Meguro, K. Sakamoto, R. Arafune, M. Satoh, S. Ushioda. Origin of Multiple Peaks in the Light Emission Spectra of a Au(111) Surface Induced by the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B*, **65**, 165405 (2002).

<sup>7</sup> F.J. García de Abajo. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 209 (2010).

<sup>8</sup> E.M. Purcell. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. *Proc. Am. Phys. Soc.* **69**, 681 (1946).

### L'historique de l'émission sous pointe STM avec des molécules présentes sur la surface

Bien que, pour l'instant, peu nombreux, les articles traitant de l'émission de molécules adsorbées sous pointe peuvent être classés en trois principales catégories selon le type de dépôt des molécules présentes sur la surface. Les molécules peuvent être sous forme de mono ou multicouches, de nanocristaux ou encore de molécules uniques.

#### Les mono ou multi-couches

En 1993, R. Berndt et al. ont étudié des monocouches de  $C_{60}$  déposées sur Au (110)<sup>1</sup>. Ils ont obtenu une émission par transfert inélastique provenant du métal exaltée par les plasmons de surface. Ils ont également observé une émission moins intense lors du passage de la pointe au-dessus d'un îlot de molécules en comparaison du passage par-dessus une molécule isolée. Ceci s'explique simplement par le fait que dans le cas de l'îlot, la distance pointe-surface soit augmentée et le couplage électromagnétique soit donc plus faible (ce qui est en accord avec de précédents résultats et calculs théoriques). Pour ce qui est des molécules isolées, leur première hypothèse fut que le  $C_{60}$  servait juste d'espaceur géométrique passif qui, lui aussi, permettait de faire varier la distance pointe-substrat. Cette hypothèse n'était pourtant pas satisfaisante dans la mesure où le contraste obtenu de façon routinière avec l'or seul n'était pas observé mais aussi parce que l'émission était moins intense dans les régions intermoléculaires, régions pour lesquelles la pointe est plus proche de la surface. Ces deux arguments ont donc fait pencher les auteurs en faveur d'un véritable rôle joué par le fullerène, d'un point de vue électronique.

Bien qu'en l'absence de molécules, il est à noter qu'en 2000, F. Silly et al. ont étudié une monocouche de nanoparticules d'Ag déposée sur un substrat d'Au (111) préalablement bombardé à l'argon puis recuit<sup>2</sup>. En analysant les variations de l'émission en fonction de la polarisation, ils ont montré l'existence de plusieurs modes de plasmons couplés, à différentes fréquences et avec différentes distributions spatiales. En comparant au modèle bisphérique, il semble que les sphères soient suffisamment proches les unes des autres pour que le couplage entre deux modes de plasmons non perturbés entraîne l'apparition de nouveaux modes couplés possédant des énergies différentes et des distributions de champ électrique délocalisées.

En 2001, D. Fujita et al. ont, eux, travaillé sur des porphyrines à cœur cuivre chimisorbées sous forme de monocouche quasi-complète (80%)<sup>3</sup>. Deux phénomènes à effet tunnel inélastique et radiatif sont ici à la base de l'émission : de la fluorescence moléculaire et de la décroissance de plasmons de surfaces locaux. L'efficacité quantique de ce dernier phénomène

---

<sup>1</sup> R. Berndt, R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R.R. Schlittler, W. D. Schneider, M. Tschudy. Photon Emission at Molecular Resolution Induced by a Scanning Tunneling Microscope. *Science* **262**, 1425 (1993).

<sup>2</sup> F. Silly, A. O. Gusev, A. Taleb, F. Charra, M.-P. Pileni. Coupled Plasmon Modes in an Ordered Hexagonal Monolayer of Metal Nanoparticles: A Direct Observation. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5840 (2000).

<sup>3</sup> D. Fujita, T. Ohgi, W.-L. Deng, K. Ishige, T. Okamoto, S. Yokoyama, T. Kamikado, S. Mashiko. Photon Emission Induced by Tunneling Electrons from a Cu (100) Surface Covered with Porphyrin Molecules. *Surface Science* **493**, 702 (2001).

est atteinte pour  $V_{\text{échantillon}} = + 4,5 \text{ V}$  et donne environ  $8.10^{-6}$  photons par électron tunnel contre  $3.10^{-6}$  à  $+ 3\text{V}$  pour le premier. Les éventuels phénomènes de quenching (Dexter et Förster) sont apparemment bloqués par les groupements latéraux des molécules qui permettent de les surélever et donc de les séparer géométriquement du substrat de Cu (100) sur lequel elles sont chimisorbées.

En 2002, R. Berndt et al., à nouveau, ont étudié l'émission d'hexa-*tert*-butyl-decacyclene sur différents substrats : Au (111), Ag (111) et Cu (111)<sup>1</sup>. Le rôle des molécules est resté peu clair à l'époque et un processus de fluorescence moléculaire a été proposé. Il semble, qu'une fois de plus, les plasmons de surface interviennent et que la molécule, dans le cas présent, serve véritablement d'espaceur, se contentant de faire varier la distance pointe-échantillon et donc l'intensité de l'émission.

En 2004, Z.-C. Dong et al. ont déposé une monocouche de porphyrine ( $\text{H}_2\text{TBPP}$ ) sur des multicouches d'une seconde porphyrine ( $\text{PtTBPP}$ ) elles-mêmes sur un substrat de Cu (100)<sup>2</sup>. Ils ont prouvé que les  $\text{PtTBPP}$  ne fluoresçaient pas (dépôt trop épais) et qu'elles agissaient bien comme un acteur améliorant le nécessaire découplage pour les  $\text{H}_2\text{TBPP}$  en vue de leur émission sous pointe. Cette dernière a été rendue possible au travers de la probable injection d'électrons chauds suivie d'une désexcitation radiative *via* des transitions de type Franck-Condon. En 2005, ils poursuivent en déposant cette fois la  $\text{H}_2\text{TBPP}$  sur de l' Au (100) et de la  $\text{ZnTBP}$  sur Cu (100), toutes deux sous forme de multicouches relativement épaisses (six monocouches) ce qui leur permet, à nouveau, d'être découplées de leurs substrats et donc de luminescer<sup>3</sup>. En 2010, ils poursuivent toujours leurs investigations sur une porphyrine encore différente, la  $\text{TPP}$  déposée sous forme de multicouches (cinq) sur Au (111)<sup>4</sup>. Ils ont ici étudié le rôle joué par les plasmons présents au sein de la nanocavité (les Nano-Cavity Plasmons, NCP) et ont montré que ces NCP permettaient de peupler les états vibrationnels les plus élevés au travers de plusieurs étapes de transfert inélastique, offrant alors la possibilité à certaines transitions originales de prendre place. Il semble que ce soit la première publication attestant de fluorescence moléculaire de résonance sur une aussi large gamme de fréquence, notamment grâce au fait que l'énergie de certains photons émis soit supérieure à celle des électrons injectés.

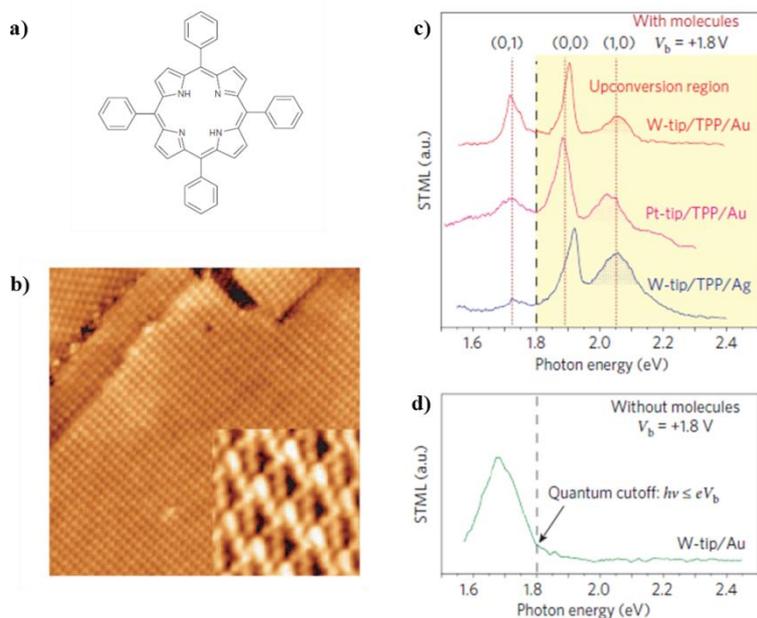
---

<sup>1</sup> G. Hoffmann, L. Libioulle, R. Berndt. Tunneling-Induced Luminescence from Adsorbed Organic Molecules with Submolecular Lateral Resolution. *Phys. Rev. B*, **65**, 212107-1 (2002).

<sup>2</sup> X.-L. Guo, Z.-C. Dong, A. S. Trifonov, K. Miki, Y. Wakayama, D. Fujita, K. Kimura, S. Yokoyama, S. Mashiko. Nanoscale Organic Electroluminescence from Tunnel Junctions. *Phys. Rev. B* **70**, 233204 (2004).

<sup>3</sup> X.-L. Guo, Z.-C. Dong, A. S. Trifonov, K. Miki, K. Kimura, S. Mashiko. STM-Induced Molecular Fluorescence from Porphyrin Molecules on Metal Substrates. *Appl. Phys. A* **81**, 367 (2005).

<sup>4</sup> Z. C. Dong, X. L. Zhang, H. Y. Gao, Y. Luo, C. Zhang, L. G. Chen, R. Zhang, X. Tao, Y. Zhang, J. L. Yang, J. G. Hou. Generation of Molecular Hot Electroluminescence by Resonant Nanocavity Plasmons. *Nature Photonics* **4**, 50 (2010).



**Figure 1.15** : a) Structure de la porphyrine TPP étudiée. b) Image STM montrant l'organisation de cinq monocouches de TPP sur Au (111) ;  $I_T = 2 \text{ pA} / V_T = +2,5 \text{ mV} / 55 \times 55 \text{ nm}^2$ . L'encart en bas à droite montre une image à haute résolution sur laquelle chaque molécule est visible sous la forme d'un lobe clair et de plusieurs autres relativement sombres  $I_T = 2 \text{ pA} / V_T = +2,5 \text{ mV} / 6 \times 6 \text{ nm}^2$ . c) Spectres de luminescence sous pointe STM acquis sur un échantillon tel que celui montré en b) excité à +1,8 V et à 400 pA pour différentes combinaisons de matériaux de pointe. Les photons de deux bandes d'émission se trouvant dans la zone jaune ont une énergie supérieure à celle des électrons d'excitation (1,8 eV), montrant l'existence d'un phénomène d'électroluminescence par conversion vers le bleu (upconversion). d) Spectre de luminescence sous pointe STM d'une surface métallique (pointe en tungstène/Au, jonction excitée à +1,8 V et à 400 pA) montrant le profil d'un NCP ainsi que l'énergie de coupure en dessous de laquelle des photons peuvent être émis. Figures reproduites d'après [1].

### Les nanocristaux

En 2005, W.-D. Schneider et al. reviennent sur un substrat d'Au (111) pour y déposer une couche isolante de NaCl recouverte de molécules de fullerènes<sup>2</sup> C<sub>60</sub>. Ils y montrent un processus d'émission reposant sur un transport d'électrons chauds entraînant de la fluorescence (transition singulet-singulet) et de la phosphorescence (transition triplet-singulet). Il s'agit là de transitions purement électroniques incluant des transitions vibroniques induites par des couplages de types Jahn-Teller et Herzberg-Teller.

En 2010, ce même groupe avec, cette fois, les travaux de F. Rossel et al., étudie les propriétés optiques d'un co-dépôt de molécules de C<sub>60</sub> et de C<sub>70</sub> formant des nanocristaux sur

<sup>1</sup> Z. C. Dong, X. L. Zhang, H. Y. Gao, Y. Luo, C. Zhang, L. G. Chen, R. Zhang, X. Tao, Y. Zhang, J. L. Yang, J. G. Hou. Generation of Molecular Hot Electroluminescence by Resonant Nanocavity Plasmons. *Nature Photonics* **4**, 50 (2010).

<sup>2</sup> E. Ávar, M.-C. Blüm, M. Pivetta, F. Patthey, M. Chergui, W.-D. Schneider. Fluorescence and Phosphorescence from Individual C<sub>60</sub> Molecules Excited by Local Electron Tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 196102 (2005).

une surface d' Au (111) recouverte de NaCl<sup>1,2</sup>. Ces molécules émettent toutes deux pour des valeurs de polarisation négatives et supérieures à -2,1 V ce qui s'explique par le positionnement relativement bas de leur HOMO par rapport au niveau de Fermi du métal. L'une des autres conclusions tirées est que les deux types de molécules ne peuvent être distinctement différenciées par l'étude de leurs spectres d'émission sous pointe STM et que les paramètres de dépôt doivent être encore améliorés afin d'obtenir des îlots de molécules de l'ordre d'une monocouche d'épaisseur, ce qui doit être tenté à l'heure à laquelle ce manuscrit est rédigé. Le but de ces expériences serait d'affiner les interactions entre molécules puisqu'un transfert d'énergie non radiatif est possible entre molécules voisines ayant pour conséquence directe de faire luminescer une zone différente de la zone initialement excitée.

Enfin, en 2008, X. Guo et al. ont fait émettre des porphyrines sur Au (100) en déposant plusieurs monocouches (au minimum trois), par un mécanisme incluant des électrons chauds<sup>3</sup>.

### Les molécules uniques

En 2003 est paru l'article ayant vraiment fait référence en matière d'émission sous pointe STM et utilisant des molécules, par le groupe de W. Ho<sup>4</sup>. Le système étudié est une porphyrine à cœur zinc déposée sur une couche d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) elle-même couvrant un substrat de NiAl (110). La haute résolution du STM utilisé a permis de démontrer certaines variations dans les spectres d'émission selon l'endroit sondé de la molécule, montrant, une fois pour toutes, le grand intérêt à intégrer une spectroscopie optique à des techniques à sonde locale permettant d'étudier les molécules uniques. Les deux procédés expliquant l'émission sont un transfert d'électrons inélastique et de la fluorescence (Figure 1.16).

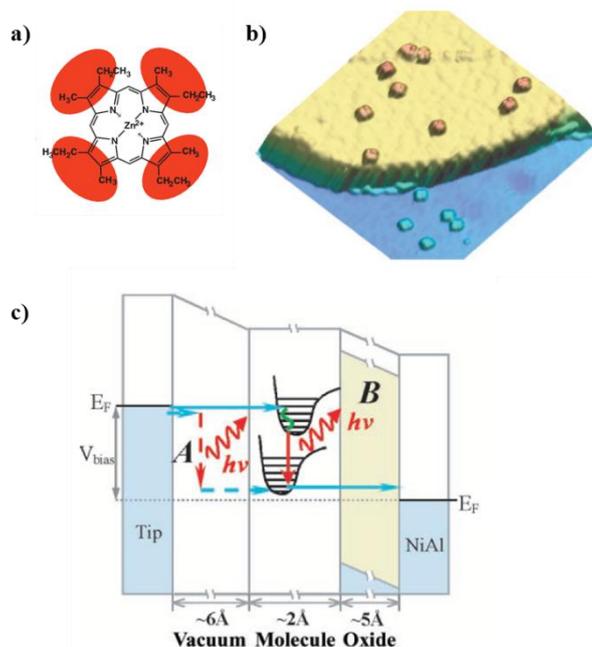
---

<sup>1</sup> F. Rossel, M. Pivetta, W.-D. Schneider. Luminescence Experiments on Supported Molecules with the Scanning Tunneling Microscope. *Surf. Sci. Reports* **65**, 129 (2010).

<sup>2</sup> F. Rossel, M. Pivetta, F. Patthey, W.-D. Schneider. Plasmon Enhanced Luminescence from Fullerene Molecules Excited by Local Electron Tunneling. *Optics Express* **17**, 2714 (2009).

<sup>3</sup> X. Guo, Z. Dong, D. Fujita. Deposition and STM Characterization of Luminescent Organic Molecules on Metal Substrates. *Thin Solid Films* **516**, 2407 (2008).

<sup>4</sup> X. H. Qiu, G. V. Nazin, W. Ho. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. *Science* **299**, 542 (2003).



**Figure 1.16** : a) Structure moléculaire de la porphyrine étudiée. b) Image topographique de l'échantillon étudié montrant le NiAl (110) partiellement oxydé (en bleu) sur lequel se trouve une couche de 5 Å d'alumine (en jaune) puis les molécules de porphyrine. Ces dernières se déposent soit directement sur l'alumine (en marron) ou sur le NiAl (en bleu clair). c) Diagramme énergétique montrant les deux principaux mécanismes à l'origine de l'émission de photons sous pointe STM avec ce système. Dans le processus A, reposant sur un transfert tunnel inélastique, un électron tunnelle donc inélastiquement du niveau de Fermi de la pointe vers une orbitale moléculaire vide, et ce, de manière simultanée avec l'excitation d'un mode de plasmon. Dans le processus B, reposant sur la fluorescence, un électron tunnelle vers un niveau vacant de la molécule (supérieur ou équivalent à LUMO). La molécule ainsi chargée relaxe vers un niveau vibrationnel plus bas du même niveau électronique entraînant une transition radiative (couplée également à l'excitation d'un plasmon) vers ce niveau électronique plus bas. L'étape finale concerne cet électron qui finit par tunneler vers le substrat. Figures reproduites d'après [1].

Ce même groupe a continué ses efforts en étudiant une autre molécule, une phthalocyanine à cœur cuivre, toujours sur alumine sur NiAl (110)<sup>2</sup>. Ici, également, il est question de mécanismes vibroniques, qui se traduisent par une série de pics sur les spectres  $d^2I/dV^2$ , auxquels s'ajoute le fait de créer une molécule excitée qui finit par relaxer radiativement.

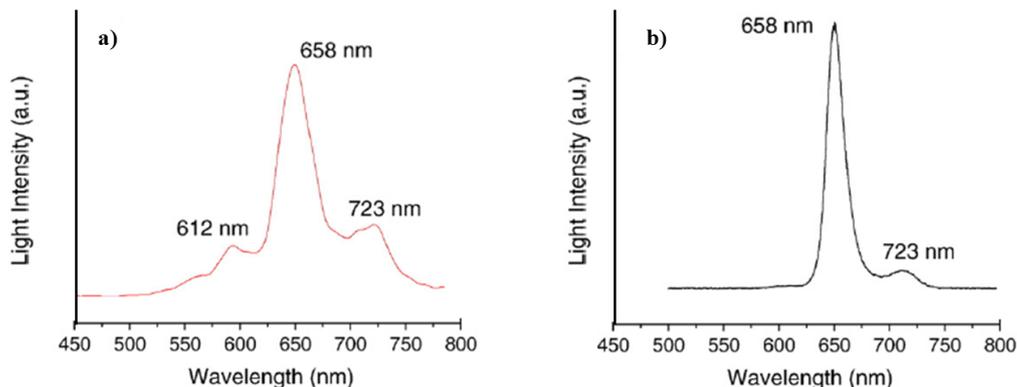
En 2008, ils continuent à obtenir des résultats avec un système de MgP (Magnesium Porphine) sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur NiAl (110)<sup>3</sup>. Les mécanismes mis en jeu sont les mêmes que ceux dépeints en Figure 1.16. Il est à noter que l'émission est plus forte lorsque le niveau de Fermi

<sup>1</sup> X. H. Qiu, G. V. Nazin, W. Ho. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. *Science* **299**, 542 (2003).

<sup>2</sup> X. H. Qiu, G. V. Nazin, W. Ho. Vibronic States in Single Molecule Electron Transport. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 206102-1 (2004).

<sup>3</sup> S. W. Wu, G. V. Nazin, W. Ho. Intramolecular Photon Emission from a Single Molecule in a Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B* **77**, 205430 (2008).

de la pointe est résonnant avec l'état moléculaire de la surface tel que l'injection d'électrons dans la LUMO+1 soit plus efficace.



**Figure 1.17** : a) Spectre de photons émis sous pointe STM par la surface d'au (100) recouverte de trois monocouches de H<sub>2</sub>TBPP à -2,3 V et 1 nA. b) Spectre de photoluminescence d'échantillons de H<sub>2</sub>TBPP excités par laser He-Cd. Figures reproduites d'après [1].

On peut également citer, à titre d'exemples d'applications de cette émission sous pointe STM, les travaux de F. Touhari et al. en 2001 et de T. Uemura et al. en 2007<sup>2,3</sup>.

D'un point de vue théorique cette fois, peuvent être évoqués les travaux de J. S. Seldenthuis et al., en 2010, qui mettent leurs résultats en parallèle direct avec ceux de Qiu et al. mais aussi avec ceux de Dong et al.<sup>4</sup>.

Un second travail théorique, celui de G. Tian et al. en 2011 propose un mécanisme inédit quant à l'émission des photons<sup>5</sup>, qui est à mettre en parallèle avec les expériences de Dong et al. de 2009 précédemment présentées. Ils expliquent que puisque l'état vibrationnel excité a un temps de vie extrêmement court, le système va d'abord relaxer vers le niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité ( $S_1$ ) avant d'émettre un photon en accord avec la règle de Kasha. Dans ce processus d'émission de photons assisté par les plasmons, un plasmon est d'abord généré par une transition tunnel inélastique des électrons de la pointe vers le substrat. Le plasmon, se comportant alors comme une source électromagnétique cohérente, peut ensuite venir exciter la molécule de manière résonnante vers des niveaux vibrationnels plus élevés (de  $S_1$ ) desquels elle va ensuite relaxer radiativement. Cette dernière prend la forme d'une

<sup>1</sup> S. W. Wu, G. V. Nazin, W. Ho. Intramolecular Photon Emission from a Single Molecule in a Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B* **77**, 205430 (2008).

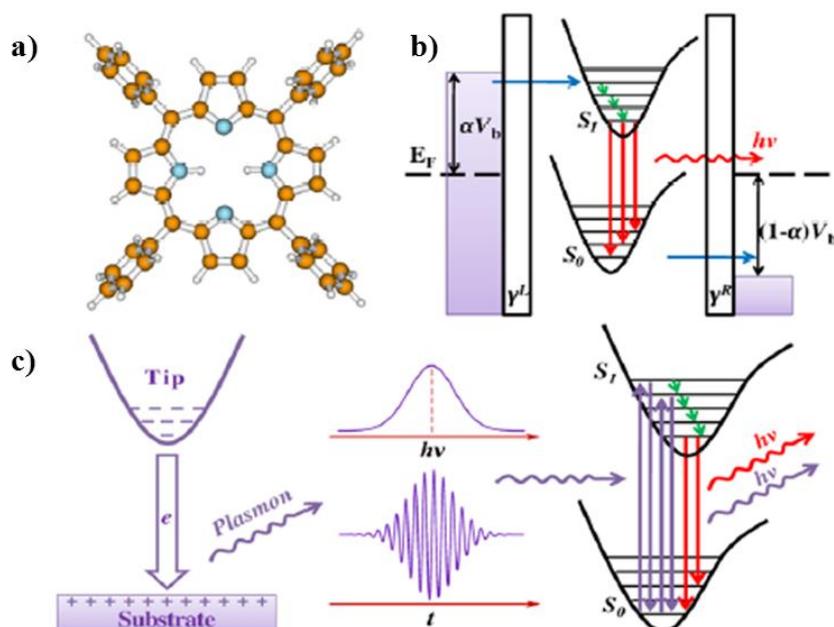
<sup>2</sup> F. Touhari, E.J.A.J. Stoffels, J. W. Gerritsen, H. van Kempen, P. Callant. Molecular Spectroscopy of Dye Aggregates by Scanning-Tunneling-Microscope-Induced Light Emission. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 527 (2001).

<sup>3</sup> T. Uemura, M. Furumoto, T. Nakano, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono, Y. Kuwahara. Local-Plasmon-Enhanced Up-Conversion Fluorescence from Copper Phthalocyanine. *Chem. Phys. Lett.* **448**, 232 (2007).

<sup>4</sup> J. S. Seldenthuis, H. S. J. van der Zant, M. A. Ratner, J. M. Thijssen. Electroluminescence Spectra in Weakly Coupled Single-Molecule Junctions. *Phys. Rev. B* **81**, 205430 (2010).

<sup>5</sup> G. Tian, J.-C. Liu, Y. Luo. Density-Matrix Approach for Electroluminescence of Molecules in a Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 177401 (2011).

émission stimulée qui peut simultanément être accompagnée d'une émission spontanée issue du niveau vibrationnel le plus bas de  $S_1$ .



**Figure 1.18** : a) Structure de la porphyrine étudiée, identique à celle présentée en Figure 1.15 a). b) Emission de photons provoquée par effet tunnel tenant compte de la relaxation interne. c) Procédé reposant sur les plasmons. Figures reproduites d'après [1].

Pour finir, une catégorie d'émission singulière puisque ne présentant pas de molécules immobilisées au sein de la jonction mais possédant sa part d'originalité. Il s'agit de l'émission de photons sous pointe STM en milieu liquide. Dans le travail de Perronet et al., il a été montré, pour la première fois, que l'émission de photons d'une jonction immergée dans un liquide était possible<sup>2</sup>. Le seuil d'émission ne semble pas modifié mais, par contre, les spectres d'émission subissent un décalage vers le rouge probablement lié à l'indice de réfraction du liquide.

<sup>1</sup> G. Tian, J.-C. Liu, Y. Luo. Density-Matrix Approach for Electroluminescence of Molecules in a Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 177401 (2011).

<sup>2</sup> K. Perronet, F. Charra. STM-Induced Photon Emission at the Solid-Liquid Interface. *Phys. Rev. B* **67**, 153402 (2003).

## **Positionnement du sujet**

En ce qui concerne l'étude présentée dans ce manuscrit, le STM a, dans un premier temps, été utilisé comme « simple » technique d'observation topographique. Par la suite, il a permis d'étudier différents systèmes candidats à l'émission de photons. Cette approche correspond à ce qui vient d'être décrit dans la mesure où les systèmes étudiés reposent sur le même principe. A l'interface liquide/solide, des couches auto-assemblées ont été créées sans utiliser de couche isolante mais, volontairement, en utilisant des molécules tridimensionnelles physisorbées sur le substrat puis excitées par l'injection d'électrons par la pointe. Sous vide, des molécules plus résistantes (polymères) aux conditions extrêmes de tension et de courant requises pour l'émission de photons ont été déposées sur une couche de thiols chimisorbés, organisés de manière quasi-cristalline et perpendiculaire à la surface.

Ayant posé le contexte dans lequel cette étude a été réalisée et introduit les différentes étapes nécessaires à la réalisation d'un dispositif susceptible d'émettre des photons, il est maintenant indispensable de décrire l'équipement utilisé. Nous nous attarderons donc, dans le chapitre suivant, sur la définition exacte de l'effet tunnel et sur les deux techniques utilisées : le STM à l'interface liquide/solide et le STM sous vide à température ambiante. Sera également évoquée une technique couplant AFM et STM sous vide, reposant sur l'utilisation d'une sonde particulière, le diapason.







# Chapitre II

## Dispositifs expérimentaux et méthodes

Pour nos études, nous avons principalement utilisé le Microscope à Effet Tunnel. Son principe de fonctionnement sera ici décrit ainsi que ses caractéristiques à l'interface liquide/solide, sous vide et couplé à un Microscope à Force Atomique.





La capacité du microscope à effet tunnel à imager des surfaces à l'échelle atomique, c'est-à-dire à très haute résolution, repose sur un phénomène d'exploration extrêmement localisé. Un courant nommé *courant tunnel* s'établit de l'atome terminal d'une pointe vers l'échantillon qu'elle parcourt.

Depuis son invention, en 1981, il a montré sa propension à être un instrument polyvalent. Ses domaines d'application vont de la caractérisation de rugosité de surface à la visualisation de reconstructions atomiques et ses objets d'étude des semi-conducteurs dopés aux membranes cellulaires. Il peut être utilisé sous ultra-haut vide, à l'air, dans des gaz réactifs, dans des solutions corrosives ou encore à des températures cryogéniques. Ce chapitre introduira les bases du STM, et notamment la théorie de l'effet tunnel, ainsi que les différents dispositifs utilisés au sein de ce travail de thèse.

### **1. Le microscope à effet tunnel**

Un microscope à effet tunnel est un microscope qui peut atteindre une résolution latérale de l'ordre de quelques angströms et de moins d'un angström (Å) dans la direction perpendiculaire à la surface étudiée. Une pointe balaye un échantillon et permet de l'imager, la condition *sine qua non* pour l'échantillon étant d'être conducteur. Le STM procure alors, non seulement des informations tridimensionnelles sur la topographie, mais également sur les propriétés spectroscopiques telles que les variations locales de travaux de sortie.

Le premier microscope à effet tunnel fut développé par deux chercheurs d'IBM, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, travail pour lequel ils furent récompensés par le Prix Nobel de Physique en 1986<sup>1,2,3</sup>. Le principe de base de cette technique à sonde locale est d'utiliser la forte dépendance du courant tunnel avec la distance séparant les deux électrodes entre lesquelles il transite<sup>4</sup>.

#### **1.1 L'effet tunnel**

Un électron présent à la surface d'un métal ressent une marche de potentiel qui le maintient à l'intérieur de ce métal. La hauteur de la marche correspond à l'énergie nécessaire pour arracher cet électron du métal, une quantité nommée travail de sortie (généralement

---

<sup>1</sup> G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).

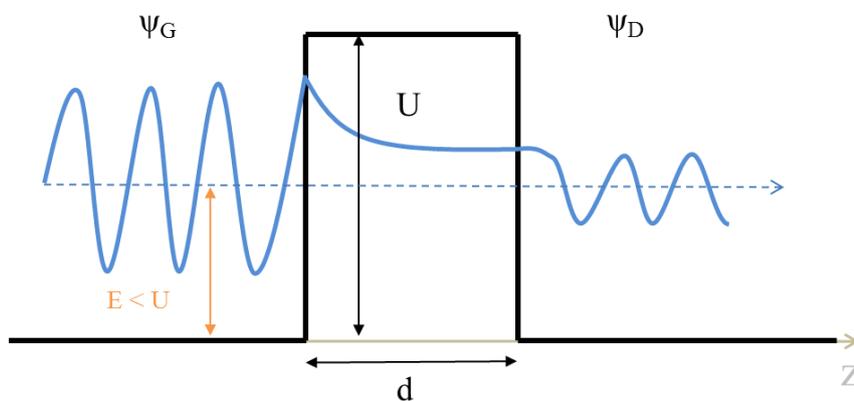
<sup>2</sup> G. Binnig, H. Rohrer. Scanning Tunneling Microscopy. *Helv. Phys. Acta.* **55**, 726 (1982).

<sup>3</sup> G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. 7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).

<sup>4</sup> G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. Tunneling through a Controllable Vacuum Gap. *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).

notée  $\Phi$ ). Une valeur typique de ce travail de sortie est de l'ordre de quelques électron-volts (eV).

Entre deux surfaces métalliques mises face-à-face, deux marches de potentiel se combinent pour ne plus former qu'une seule barrière au travers de laquelle les électrons ne peuvent, selon la mécanique classique, ni passer ni résider. Ils restent alors de part et d'autre de cette barrière. Par contre, du point de vue de la mécanique quantique, ces électrons sont décrits comme des ondes qui ne s'annulent pas totalement de manière abrupte au niveau de la barrière, mais qui s'atténuent en son sein, exponentiellement pour une barrière assez large. Quand les extensions des fonctions d'onde (solutions de l'équation de Schrödinger, notées  $\psi$ ) provenant de chacun des métaux se recouvrent, les électrons peuvent alors traverser la barrière selon un processus appelé effet tunnel.



**Figure 2.1** : Barrière de potentiel rectangulaire et unidimensionnelle.

Pour un électron se déplaçant de gauche à droite, d'énergie  $E$ , auquel est associée une onde  $\Psi_G$ , et une barrière de potentiel  $U(z)$  de largeur  $d$  et de hauteur  $U$ , on démontre alors que le coefficient de transmission  $T(E)$  de l'électron s'écrit :

$$T(E) = \left| \frac{\Psi_D}{\Psi_G} \right|^2 \propto \frac{16E(U-E)}{U^2} \exp\left(-2 \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} d\right)$$

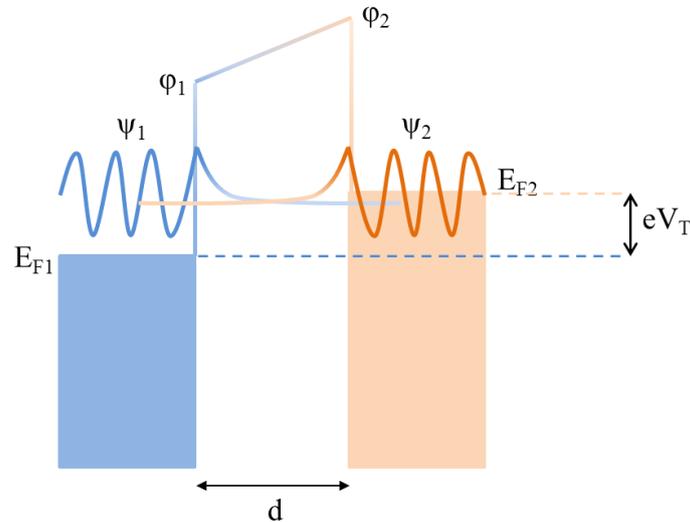
avec  $m$ , la masse de l'électron ( $9,109 \cdot 10^{-31}$  kg).

A titre d'illustration dans le cas du STM, une augmentation d'un angström de l'épaisseur de la barrière induit une variation d'un ordre de grandeur du coefficient de transmission.

## **1.2 Principe de la microscopie à effet tunnel**

Si l'on approche deux solides à une distance de quelques angströms l'un de l'autre, les surfaces sont alors suffisamment proches pour que les fonctions d'onde des deux électrodes, qui décroissent de manière exponentielle dans la barrière de potentiel du vide, se recouvrent au sein de la barrière et atteignent le puits de potentiel opposé, comme cela est schématisé sur

la Figure 2.2, et dont l'hamiltonien a été décrit par Bardeen<sup>1</sup>. Un courant d'électrons peut alors traverser la barrière de potentiel séparant les deux électrodes lorsqu'une différence de potentiel  $V_T$  est appliquée entre elles.



**Figure 2.2** : Principe de l'effet tunnel dans une jonction métal-vide-métal. Les électrons participant au processus tunnel se situent entre les niveaux d'énergie  $E_{F2}$  et  $E_{F2}-eV_T$ .

Au sein du STM, la pointe effilée est métallique et le substrat conducteur. En l'absence de toute tension de polarisation, lorsqu'ils entrent en interaction tunnel (pour une distance les séparant de l'ordre de quelques angströms), l'écart « naturel » entre leurs travaux de sortie donne naissance à un courant d'électrons qui disparaît lors du réajustement relatif des niveaux de Fermi de part et d'autre de la barrière de potentiel. Lorsque l'on vient appliquer une tension de l'ordre de quelques volts à l'une des deux électrodes, la jonction toute entière se trouve polarisée et donc à nouveau dissymétrique (la valeur de cette tension est choisie de manière à ne pas dépasser les travaux de sortie des matériaux étudiés). Les électrons vont alors passer d'une électrode à l'autre et la mesure du courant ainsi créé va donner de précieuses informations sur l'échantillon balayé puisqu'il reproduit sa topographie. Une première approximation de ce courant tunnel peut ici être donnée et correspond à l'expression déduite par Simmons en 1963 concernant un système unidimensionnel<sup>2</sup> :

$$I_T \propto V_T \exp(-2Kd)$$

avec  $K = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$  et  $\hbar$ , la constante réduite de Planck

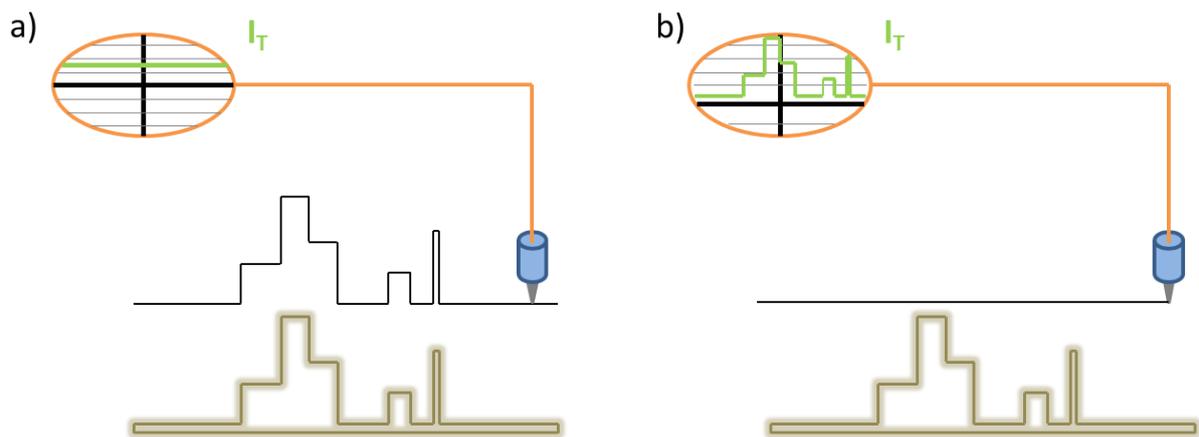
<sup>1</sup> J. Bardeen. Tunneling from a Many-Particle Point of View. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).

<sup>2</sup> J. Simmons. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).

Avant de rentrer plus en détails dans le formalisme donnant l'expression du courant tunnel en fonction de divers paramètres relatifs à la jonction, les deux modes d'imagerie utilisés en routine lors d'expériences STM peuvent, dès à présent, être exposés.

- Le mode *courant constant* : comme son nom l'indique, lors du balayage de l'échantillon, le courant est maintenu constant ce qui, si l'on se réfère à l'expression précédente induit que la distance pointe-surface est maintenue constante. Ceci est rendu possible grâce à une boucle de régulation et le déplacement vertical de la pointe traduit alors les variations de sa topographie (Figure 2.3 (a)).
- Le mode *hauteur constante* : à l'opposé du précédent, ce mode maintient la hauteur absolue de la pointe à une valeur constante, en interrompant la boucle de régulation. Les variations du courant tunnel sont mesurées et rendent compte de l'évolution de la topographie de l'échantillon. La régulation étant coupée, il devient possible de travailler à des vitesses de balayage plus élevées qu'en mode courant constant. Le tracé du courant permet alors d'obtenir une image de la surface (Figure 2.3 (b)). Travailler dans ce mode présente un risque notoire d'écrasement de la pointe et le précédent est généralement préféré.

La majorité des images présentées dans ce manuscrit a été acquise en mode courant constant.



**Figure 2.3** : Modes de balayage d'un STM. a) Mode courant constant : la distance pointe-surface est invariante. b) Mode hauteur constante : la hauteur de la pointe ne varie pas et les variations du courant tunnel permettent de récupérer le profil de la surface.

### 1.3 Le courant tunnel

L'expression de Simmons, si pratique pour comprendre la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance entre pointe et surface, n'est pourtant pas adaptée à la véritable configuration d'un STM. Elle considère une géométrie unidimensionnelle et ne tient pas compte des densités d'états, tenant les électrons pour libres. Ce dernier point peut être particulièrement inexact dans les cas de surfaces semi-conductrices.

Tersoff et Hamann ont été les premiers à considérer, dans la théorie de Bardeen, une géométrie tridimensionnelle et la pointe comme étant de symétrie sphérique<sup>1</sup>. En s'appuyant sur leur formalisme, une expression plus complète du courant tunnel a pu alors être donnée, pour des températures et des tensions de polarisation faibles devant la hauteur de la barrière tunnel ( $kT \ll |e|V \ll \Phi$ ) et pour  $Kd > 1$ . Trois approximations sont également nécessaires :

- La surface est considérée comme un plan infini.
- La pointe est modélisée par un puits de potentiel sphérique de rayon de courbure  $R$  centré en  $r_0$ .
- Les travaux de sortie des électrons provenant de la pointe ou de la surface sont considérés comme équivalents.

$$I_T = \frac{32 \pi^3 \hbar^3 e^2}{(2m_e)^2} V_T \exp(-2KR) D_p(E_F) \rho_S(r_0, E_F)$$

Avec :  $D_p$ , la densité locale électronique de la pointe

$\rho_S(r_0, E_F)$ , la densité locale électronique de la surface au point  $r_0$  et à l'énergie de Fermi  $E_F$

$m_e$  et  $e$ , la masse et la charge de l'électron

Il vient alors que les images obtenues par STM ne sont pas de simples images topographiques (la notion même de topographie de la surface à l'échelle subatomique étant d'ailleurs difficile à définir) mais plutôt une recombinaison électronique dépendant de la répartition spatiale des états de la pointe couplés à une surface d'isodensité électronique<sup>2</sup>.

De manière plus générale, c'est-à-dire sans les conditions basses de tension et de température, on obtient la formule :

<sup>1</sup> a) J. Tersoff, D. R. Hamann. Theory and Application of the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983). b) J. Tersoff, D. R. Hamann. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B.* **31**, 805 (1985).

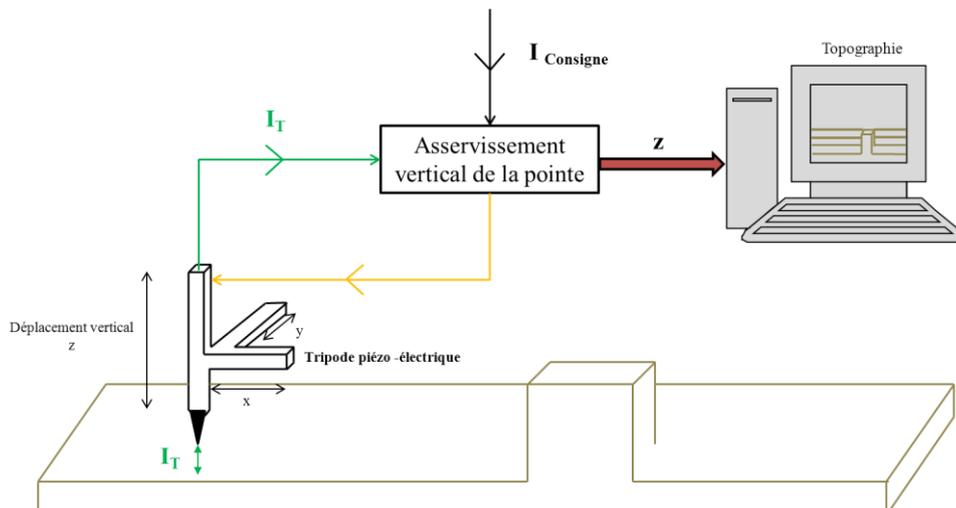
<sup>2</sup> K. Miyake, H. Shigekawa, R. Yoshizaki. Electronic Structure of Si(111)-7x7 Phase Boundary Studied by Scanning Tunneling Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3468 (1995).

$$I_T \propto \int_{E_F - eV_T}^{E_F} D_p(E + eV_T) \rho_S(r_0, E) T(E, V_T) dE$$

retrouvant alors  $T(E, V_T)$ , le facteur de transmission de la barrière tunnel. Enfin, il apparaît clairement que toute variation de la valeur de  $V_T$  permet d'accéder à différents niveaux énergétiques.

### 1.4 Principe général du dispositif expérimental

Le principe général d'une expérience STM est relativement simple à exposer et est représenté en Figure 2.4. Pour obtenir une image de la surface qu'on désire observer, la pointe est déplacée au-dessus de l'échantillon dans le plan  $(x,y)$ , au moyen de céramiques piézo-électriques. Ces déplacements se font sur quelques micromètres avec une résolution pouvant aller jusqu'à une fraction d'angström. Le balayage s'effectue tout en maintenant le courant constant ce qui est rendu possible par un dispositif de régulation. Ce dernier compare à des intervalles de temps donnés, la différence entre le signal de consigne et le signal instantané qui est collecté au niveau de la jonction tunnel. La pointe du STM est alors déplacée verticalement de manière à réduire la différence entre ces deux signaux ce qui permet d'obtenir la topographie. Elle continue ensuite son déplacement dans le plan  $(x,y)$ . Le lecteur pourra se référer à l'annexe A pour de plus amples informations concernant cet asservissement. Les logiciels utilisés pour l'acquisition et l'exploitation des images y sont également explicités.

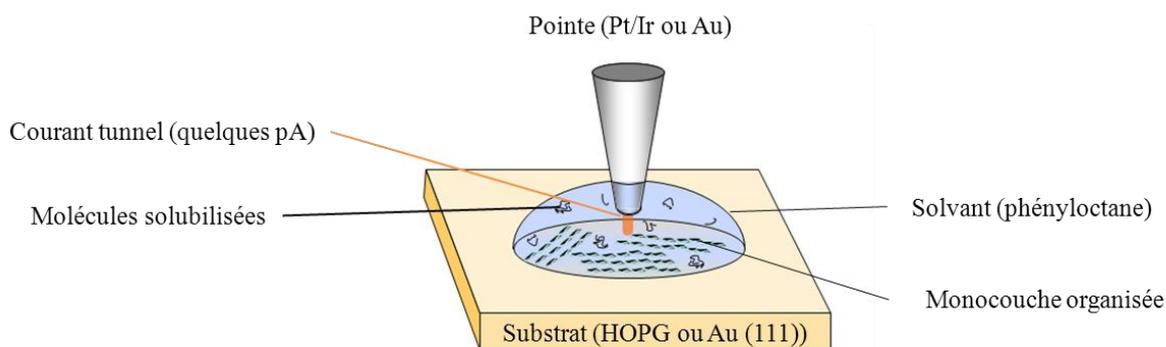


**Figure 2.4 :** Schéma de principe d'un STM permettant l'enregistrement de la topographie de la surface d'un échantillon (balayage de la pointe dans le plan  $(x,y)$  et déflexion selon  $z$  commandée par le signal de régulation).

## 2. Le STM à l'interface liquide/solide

### 2.1 Intérêts et conditions

L'interface solide/liquide présente certains attraits fortement intéressants pour mener des expériences d'observation d'auto-assemblages par STM, organisations qui seront présentées plus tard en tant qu'outils dans ce travail.



**Figure 2.5 :** Schéma d'un STM à l'interface liquide/solide précisant les natures de la pointe et du solvant utilisés au cours de cette étude.

Par comparaison avec la technique d'observation sous ultra-haut vide (UHV), l'interface liquide/solide possède de nombreux avantages, comme il le fut montré pour la première fois dans les années 1990<sup>1</sup> :

- Malgré le fait qu'un environnement sous UHV permette un excellent contrôle menant à de hautes résolutions<sup>2,3,4,5,6</sup>, toutes les molécules ne lui sont pas adaptables telles que celles possédant une faible stabilité thermique ou encore une masse molaire trop élevée. A l'interface liquide/solide, les restrictions expérimentales sont plus légères (taille et fonctionnalité).

<sup>1</sup> G.C. McGonigal, R. H. Bernhardt, D. J. Thomson. Imaging Alkane Layers at the Liquid/Graphite Interface with the Scanning Tunneling Microscope. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 28 (1990).

<sup>2</sup> T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko. Selective Assembly on a Surface of Supramolecular Aggregates with Controlled Size and Shape. *Nature* **413**, 619 (2001).

<sup>3</sup> M. Böhlinger, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita, R. Car. Two-Dimensional Self-Assembly of Supramolecular Clusters and Chains. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 324 (1999).

<sup>4</sup> J. Weckesser, A. De Vita, J. V. Barth, C. Cai, K. Kern. Mesoscopic Correlation of Supramolecular Chirality in One-Dimensional Hydrogen-Bonded Assemblies. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 6101 (2001).

<sup>5</sup> A. Dmitriev, N. Lin, J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern. Supramolecular Assemblies of Trimesic Acid on a Cu(110) Surface. *J. Phys. Chem. B* **106**, 6907 (2002).

<sup>6</sup> M. O. Lorenzo, C. J. Baddeley, C. Muryn, R. Raval. Extended Surface Chirality from Supramolecular Assemblies of Adsorbed Chiral Molecules. *Nature* **404**, 376 (2000).

- Un choix parmi une large gamme de solvants permet de s'adapter aux caractéristiques des solutés et des substrats. De manière générale, le solvant utilisé possède une faible pression de vapeur (évaporation lente permettant de protéger durablement la jonction), est non-conducteur (inerte électrochimiquement) et présente une affinité plus faible pour le substrat que pour le soluté.
- L'échange dynamique constant de molécules entre la surface et la solution permet de combler les éventuels défauts présents au sein des monocouches. En conséquence, l'observation STM à l'interface liquide/solide est devenue une technique de premier ordre pour provoquer et observer les phénomènes d'auto-assemblages de surfaces<sup>1,2,3,4</sup>. Elle permet notamment d'observer les premières phases de croissance de monocouches, souvent d'une seule, parfois de deux et rarement de plus. Signalons qu'en laissant le solvant s'évaporer, il devient possible d'obtenir des dépôts organiques plus épais<sup>5</sup>.
- Un contrôle supplémentaire de la formation de ces couches peut être obtenu sous certaines conditions électrochimiques en milieu aqueux. Les interactions adsorbat-substrat peuvent être modulées par la densité de charge surfacique, ce qui est ajustable par certains environnements électrochimiques qui permettent de jouer sur la charge de la surface tout en permettant une imagerie au moyen d'un STM dit « électrochimique » (EC-STM)<sup>6,7,8,9</sup>.
- Pour finir, un avantage certain est la simplicité de la mise en œuvre expérimentale : la préparation des échantillons et la mise en place de la pointe ne prennent pas plus de quelques minutes.

Dans le cadre de notre étude, le STM à l'interface liquide/solide a, plus particulièrement, été choisi pour son adéquation avec les conditions dans lesquelles les applications visées par

---

<sup>1</sup> J. Frommer. Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy in Organic-Chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 1298 (1992).

<sup>2</sup> D. M. Cyr, B. Venkataraman, G. W. Flynn. STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid-Solid Interface. *Chem. Mater.* **8**, 1600 (1996).

<sup>3</sup> L. C. Giancarlo, G. W. Flynn. Scanning Tunneling and Atomic Force Microscopy Probes of Self-Assembled, Physisorbed Monolayers: Peeking at the Peaks. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 297 (1998).

<sup>4</sup> S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Müllen. Scanning Tunneling Microscopy: A Unique Tool in the Study of Chirality, Dynamics, and Reactivity in Physisorbed Organic Monolayers. *Acc. Chem. Res.* **33**, 520 (2000).

<sup>5</sup> E. Lacaze, M. Alba, J. Barre, A. Braslau, M. Goldmann, J. Serreau. Organic Monolayers: Interface between 8CB Liquid Crystals and MoS<sub>2</sub> Monocrystal. *Physica B.* **248**, 246 (1998).

<sup>6</sup> M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina, K. Itaya, K. Structure and Dynamic Formation Processes of Porphyrin Adlayers on Iodine-Modified Au(111) in Solution: In Situ STM Study. *Langmuir* **13**, 1607 (1997).

<sup>7</sup> Y. He, T. Ye, E. Borguet. Porphyrin Self-Assembly at Electrochemical Interfaces: Role of Potential Modulated Surface Mobility. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11964 (2002).

<sup>8</sup> S. Yoshimoto, N. Higa, K. Itaya. Two-Dimensional Supramolecular Organization of Copper Octaethylporphyrin and Cobalt Phthalocyanine on Au(111): Molecular Assembly Control at an Electrochemical Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8540 (2004).

<sup>9</sup> C. Safarowsky, L. Merz, A. Rang, P. Broekmann, B. A. Hermann, C. A. Schalley. Second-Order Templation: Ordered Deposition of Supramolecular Squares on a Chloride-Covered Cu (100) Surface. *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 1291 (2004).

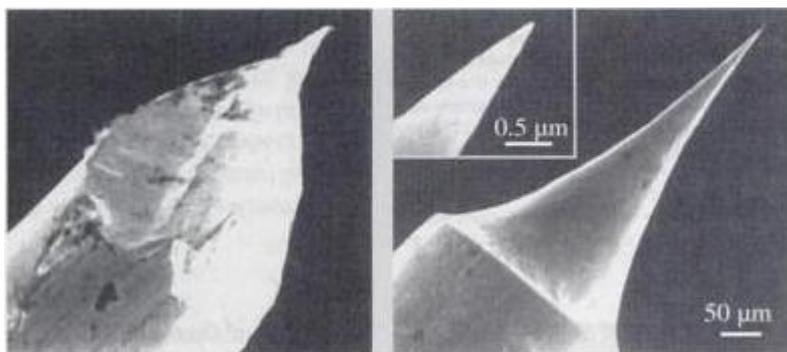
cette étude (création de nano-sources de lumière) pourraient être mises en œuvre. Ces conditions se veulent proches de la réalité, en milieu (liquide ou air), en température (toutes deux à l'ambiante) et en pression. Malgré ce point de vue « terre à terre », certaines incompatibilités entre les résultats espérés et la tenue des molécules aux conditions utilisées ont parfois mené à poursuivre l'étude sous des conditions moins standards, notamment en plaçant les systèmes étudiés dans une enceinte sous vide. Ce choix a principalement été fait pour des raisons de manque de stabilité des molécules aux conditions extrêmes nécessaires à l'émission sous pointe STM (courant et tension tunnel élevés).

### **2.2 La pointe**

La difficulté majeure rencontrée face à des images de microscopie à sonde locale réside dans leur interprétation. La géométrie exacte de l'extrémité de la pointe utilisée pour sonder les molécules n'est jamais exactement connue et est, généralement, considérée comme un petit amas d'atomes. Il est d'usage d'estimer que 90% du courant tunnel circule entre l'atome final de la pointe et l'échantillon.

Pour les résolutions à l'échelle atomique, l'image obtenue peut être assimilée au produit de convolution des profils électroniques de la pointe et de la surface. La résolution latérale des images est dictée par le diamètre de l'extrémité de la pointe ce qui implique de porter un intérêt tout particulier à sa préparation. Selon la valeur de ce diamètre, on peut donc atteindre des résolutions latérales variant entre 1 et 20 Å qui dépendent également de la distance de travail, de l'extension de la fonction d'onde de la surface et du travail de sortie. La résolution normale à la surface est de l'ordre du dixième d'angström et dépend, quant à elle, de la stabilité et de la précision du mouvement en z et de la mesure du courant tunnel.

Les pointes utilisées, pour les expériences à l'interface liquide/solide aussi bien que sous vide, sont en or (99,99 %) ou en platine (Pt/Ir à 90:10). Il existe différentes techniques de fabrication dont celle choisie pour le liquide/solide est une formation par arrachage. Il s'agit simplement de sectionner un fil de 250 µm de diamètre à l'aide d'une pince coupante. Pouvant paraître rudimentaire, cette technique de fabrication donne de très bons résultats et demande une mise en œuvre extrêmement simplifiée par rapport à la seconde technique, l'attaque électrochimique, qui sera décrite plus loin dans ce manuscrit. Après une courte période d'apprentissage, un certain savoir-faire a pu être acquis et une façon de couper la pointe semble avoir mieux fonctionné que les autres. La coupure du fil doit se faire de manière nette et l'extrémité sectionnée doit « jaillir » loin du fil. Cette technique a été préférée à un arrachage long du fil par étirement qui ne permet pas d'accéder à des résolutions aussi élevées.



**Figure 2.6** : A gauche, une pointe coupée mécaniquement ; à droite, une pointe fabriquée par voie électrochimique. Figures reproduites d'après [1].

Malgré cette précaution, il est toujours possible que la pointe ne réponde pas aux critères de résolution escomptés, liés également à son état chimique. A l'interface liquide/solide, il est, plus particulièrement, possible qu'une molécule s'y adsorbe. Il est cependant permis de la modifier en temps réel, au cours du balayage. Il s'agit d'effectuer un certain nombre d'impulsions de tension (typiquement 3 V pendant 100  $\mu$ s) ou encore de venir heurter la pointe contre la surface. Ces deux modes opératoires peuvent porter leurs fruits, comme lorsqu'il s'agit de supprimer un effet de double pointe, mais peuvent également mener à une nette dégradation de la qualité de l'image. En conclusion, chacun sa pointe, chacun sa façon de l'améliorer de manière plus ou moins réussie... Tout dépend de l'expérience de l'opérateur mais présente aussi un indéniable facteur chance !

### 2.3 Le substrat

De manière générale, le substrat doit être conducteur et atomiquement plan, sur de larges surfaces (de l'ordre du  $\mu\text{m}^2$ ). Pour ce qui est des expériences à l'interface liquide/solide, il doit également être chimiquement inerte pour éviter toute réaction parasite et donc contaminante avec l'environnement extérieur. Les deux substrats ici utilisés sont le graphite HOPG et l'au (111). En ajoutant le  $\text{MoS}_2$ , on obtient la liste exhaustive des substrats utilisés à l'air.

#### Les échantillons de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)

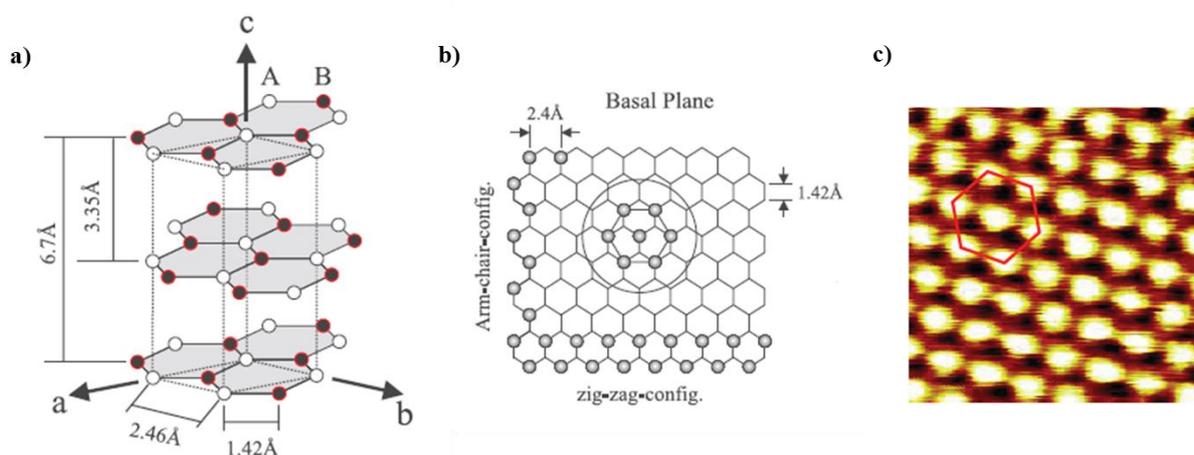
Les échantillons utilisés sont des carrés de 10 mm de côté et de 2 mm d'épaisseur achetés chez Goodfellow. Ils sont rincés à l'éthanol, séchés et clivés de manière systématique avant

---

<sup>1</sup> A. Stemmer, A. Hefti, U. Aebi, A. Engel. Scanning Tunneling and Transmission Microscopy on Identical Areas of Biological Specimens. *Ultramicroscopy* **30**, 263 (1989).

chaque expérience<sup>1</sup>. Cette dernière étape permet, sans souci particulier, de travailler sur des terrasses atomiques de l'ordre du  $\mu\text{m}^2$ .

Tout comme le mica, les échantillons de HOPG sont constitués de couches polycristallines de symétrie hexagonale, maintenues entre elles par des forces de van der Waals. La structure STM observée est hexagonale centrée alors qu'elle devrait être hexagonale simple. Ceci est dû au fait que le STM est un outil permettant l'obtention d'images à partir de surfaces d'isodensité électronique. Le décalage entre les feuillets, en réalité une translation de  $1,4 \text{ \AA}$ , est à l'origine de l'observation de deux types distincts d'atomes. Les premiers notés A sont ceux qui se trouvent à l'aplomb d'un atome du feuillet inférieur à l'inverse de ceux notés B qui ne se superposent pas à un atome sous-jacent (Figure 2.7.a)). La distance séparant deux atomes du même type (A ou B) vaut  $2,46 \text{ \AA}$ . Le fait que les atomes B présentent une densité d'états au niveau de Fermi plus importante que les A puisque leurs électrons  $\pi$  n'interagissent pas avec ceux de la couche du dessous, permet de considérer les atomes B comme étant ceux observés (Figure 2.7 b) et c)). Ce phénomène peut parfois s'inverser en cas de contamination de la pointe. La pointe peut alors venir appuyer sur les feuillets, afin de les imager. Les atomes B, plus mobiles, vont alors avoir tendance à s'enfoncer sous l'effet des interactions répulsives pointe-échantillon, tandis que les A resteront bloqués et seront donc favorablement imagés. Il devient alors possible de trouver des conditions d'imagerie intermédiaires pour lesquelles les deux types d'atomes sont visibles.



**Figure 2.7 :** a) Représentation schématique de la structure volumique d'un cristal de graphite hexagonal (empilement ABAB) montrant les deux types non-équivalents d'atomes de carbone. Les cercles blancs entourés de noir correspondent aux atomes A possédant des voisins directement dans la couche sous-jacente. Les cercles noirs entourés de rouge correspondent aux atomes B qui se trouvent à la perpendiculaire de chaque centre d'hexagone sous-jacent et donc sans voisin direct. Les pointillés délimitent la maille élémentaire. b) Vue du dessus d'un plan de HOPG montrant les atomes observés en c). Figures reproduites d'après [2].

<sup>1</sup> H. Chang, A.J. Bard. Observation and Characterization by Scanning Tunneling Microscopy of Structures Generated by cleaving Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *Langmuir* **7**, 1143 (1991).

<sup>2</sup> F. Atamny, T.F. Fässler, A. Baiker, R. Schlögl. On the Imaging Mechanism of Monatomic Steps in Graphite. *Appl. Phys. A* **71**, 441 (2000).

Cette façon d'expliquer les images obtenues sur HOPG nu fait encore l'objet de nombreux débats. Un travail théorique récent a même proposé que les points clairs visibles correspondent, en réalité, aux alvéoles présentes entre les atomes de carbone<sup>1</sup>.

Le graphite est le substrat à partir duquel nombre des résultats qui suivent sont issus, à la suite de certains travaux précurseurs réalisés au sein de notre service dans le groupe de J. Cousty au CEA Saclay<sup>2</sup>. Ce fait repose sur un comportement largement étudié des alcanes, déposés sur cette surface, qui s'y epitaxient selon le modèle de Groszek qui sera décrit ultérieurement<sup>3</sup>.

### Les échantillons d'Au (111)

Ces échantillons sont décrits dans le manuscrit de thèse de Karen Perronet (2004).<sup>4</sup> Des surfaces d'or ont été utilisées pour ce travail dans la mesure où l'or permet une bonne propagation des plasmons de surface qui interviennent activement dans le processus d'émission de lumière sous pointe, en opposition au HOPG. Ce phénomène a été détaillé dans le chapitre I (partie 2.3) de ce manuscrit.

### Structure

Les surfaces d'or utilisées pour ce travail correspondent à la face cristalline (111) de ce métal présentant une structure surfacique hors du commun parmi les métaux puisqu'elle possède un agencement cubique face centrées (cfc) de reconstruction  $22 \times \sqrt{3}$ . Cette structure, observée tardivement par STM<sup>5</sup>, a pu être déterminée. La couche terminale est plus dense que celles du volume : elle contient en effet 4,5 % d'atomes supplémentaires entraînant une contraction uniaxiale et donc un réarrangement structural de celle-ci. La couche terminale comporte de ce fait des régions d'empilement cfc, comme dans le volume, alternant avec des régions d'empilement hexagonal compact (hc) (Figure 2.8 a)). La différence de hauteur entre les deux zones n'excède pas quelques dixièmes d'angström (cette valeur, mesurée par STM, dépend de la nature de la pointe et des conditions de balayage). Ces deux régions sont séparées par des domaines de transition où les atomes se retrouvent dans des sites de symétrie inférieure. La zone située entre deux lignes appariées correspond à un empilement hc et celle entre deux paires de lignes à un empilement cfc. On notera que les zones cfc, plus stables énergétiquement occupent logiquement la plus grande surface (Figure 2.8 b)). Les vecteurs de

---

<sup>1</sup> M. Ondráček, P. Pou, V. Rozsival, C. González, P. Jelínek, R. Pérez. Forces and Currents in Carbon Nanostructures: Are We Imaging Atoms?. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 176101 (2011).

<sup>2</sup> G. Watel, F. Thibaudau, J. Cousty. Direct Observation of Long Chain Alkane Films on Graphite by Scanning Tunneling Microscopy. *Surface Science Letters* **281**, L297 (1993).

<sup>3</sup> A. J. Groszek. Selective Adsorption at Graphite/Hydrocarbons Interfaces. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **314**, 473 (1970).

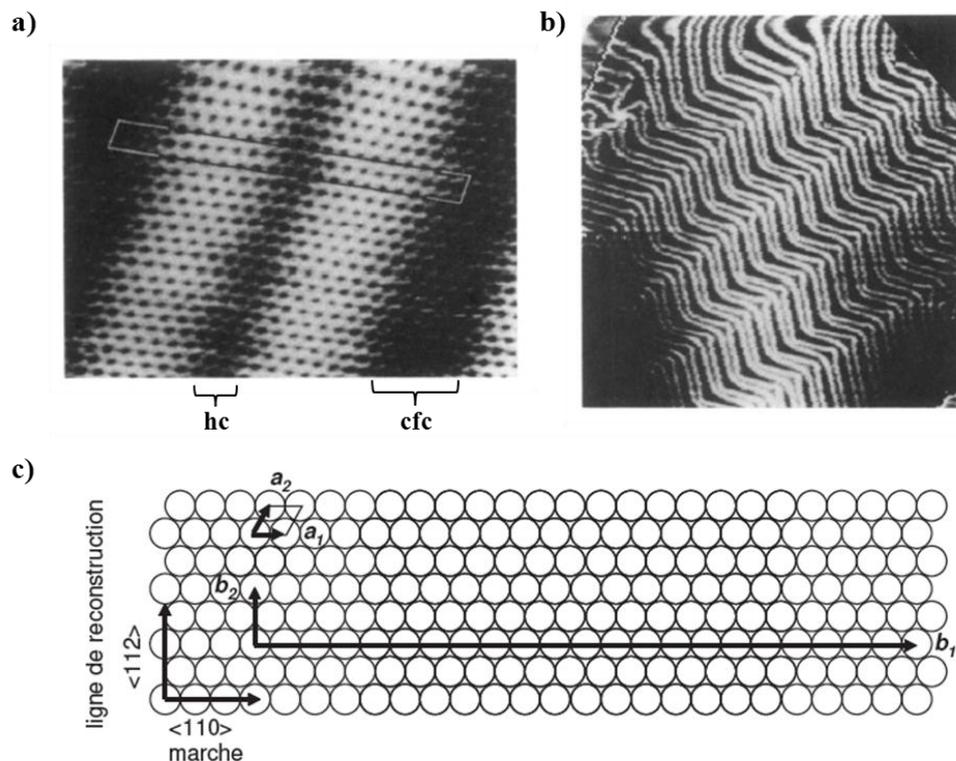
<sup>4</sup> K. Perronet. Étude par détection de photons des processus électroniques au sein d'une jonction tunnel dans un milieu moléculaire. *Ann. Phys. Fr.* **30**, 1 (2005).

<sup>5</sup> J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm. Scanning Tunneling Microscopy on the Reconstructed Au (111) Surface: Atomic Structure, Long-Range Superstructure, Rotational Domains and Surface Defects. *Phys. Rev. B.* **42**, 9307 (1990).

base  $(\mathbf{b}_1; \mathbf{b}_2)$  de la maille reconstruite s'obtiennent à partir des vecteurs de base  $(\mathbf{a}_1; \mathbf{a}_2)$  de la maille élémentaire non reconstruite par la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 22 & 0 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix}$$

On arrive ainsi à une maille rectangulaire avec des vecteurs de base de normes respectives  $22a$  et  $\sqrt{3}a$  où  $a$  est la distance entre deux atomes d'or adjacents dans le volume, d'où la notation utilisée pour nommer cette reconstruction (Figure 2.8 c)). Les marches résiduelles, de hauteur  $h = 2,5 \text{ \AA}$ , sont généralement orientées dans la direction de  $(\mathbf{a}_1)$  notée aussi  $\langle 110 \rangle$  et les lignes de reconstruction sont suivant la direction  $(\mathbf{b}_2)$  ou  $\langle 112 \rangle$ .



**Figure 2.8 :** a) Image à résolution atomique de l'Au (111) reconstruit le long de deux paires de lignes de corrugation (en blanc). La maille élémentaire y est apposée.  $I_T = 631 \text{ nA}$ ,  $V_T = -69 \text{ mV}$ ,  $57 \times 89 \text{ nm}^2$ . b) Domaine de  $123 \times 128 \text{ nm}^2$  montrant les lignes de reconstruction par paires ainsi que les coudes formés. c) Schéma d'une face (111) de l'or. Le réseau hexagonal est décrit par les vecteurs de base  $(\mathbf{a}_1; \mathbf{a}_2)$ . Les vecteurs de base  $(\mathbf{b}_1; \mathbf{b}_2)$  de la maille reconstruite sont représentés. L'orientation des marches et des lignes de reconstruction est donnée. Figures reproduites d'après [1].

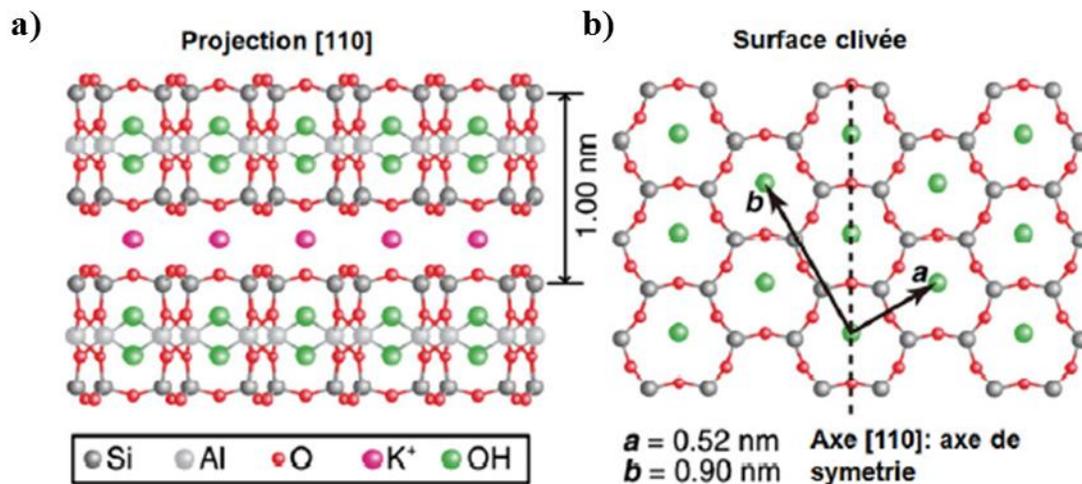
<sup>1</sup> J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm. Scanning Tunneling Microscopy on the Reconstructed Au (111) Surface: Atomic Structure, Long-Range Superstructure, Rotational Domains and Surface Defects. *Phys. Rev. B.* 42, 9307 (1990).

Les lignes sont coudées, formant des chevrons (« herringbones ») pour trouver un équilibre entre la stabilisation énergétique due à la reconstruction et les contraintes imposées par la forte densité d'atomes et la contraction uniaxiale. En effet, les coudes des différentes lignes de reconstruction, eux-mêmes alignés, sont le lieu d'une relaxation élastique et les lignes de coudes présentent une interaction répulsive entre elles. Un équilibre est atteint pour une certaine distance entre ces lignes.

### Préparation des surfaces

Les substrats d'au utilisés pour cette étude ont été fabriqués au sein de notre laboratoire, après une longue période d'optimisation par un précédent doctorant (G. Metgé).

Afin d'obtenir une surface rigoureusement plane d'au (111), nous sommes partis d'un substrat de mica muscovite  $[KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$ , lui-même parfaitement plan. Ce dernier est composé d'un empilement de feuillets, liés entre eux par des liaisons de type van der Waals. Ils peuvent être clivés selon le plan (001), le long duquel se trouve une monocouche d'ions potassium qui forment un réseau hexagonal et qui se trouvent alors répartis de manière équivalente sur les deux surfaces [110].



**Figure 2.9** : Structure cristalline du mica a) projection [110] b) surface clivée [111].

Le support de mica est placé dans l'enceinte d'évaporation et porté à haute température (350°C) pendant plusieurs jours afin de lui permettre un dégazage complet (déshydrogénation)<sup>1</sup>. La pression à l'intérieur de la chambre est alors égale à  $1 \times 10^{-7}$  mbar. Des pépites d'or ultra pur à 99,9999 % (Strem Chemicals), préalablement placées dans un creuset disposé à 200 mm de la surface de mica, sont ensuite portées à leur température de

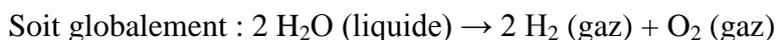
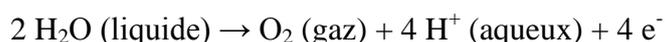
<sup>1</sup> E.H. Lee, H. Poppa, G. M. Pound. Quantitative Measurements of Nucleation and Growth Kinetics of Gold on Mica. *Thin Solid Films* **32**, 229 (1976).

fusion (1064 °C sous 1 atm). L'évaporation d'Or peut alors commencer, à une température légèrement supérieure à cette température (~1200 °C).

Le contrôle de l'épaisseur ainsi déposée se fait à l'aide d'une balance à quartz refroidie en continu par un filet circulant d'eau. Lors de l'évaporation en elle-même, la pression peut atteindre  $1 \times 10^{-6}$  mbar et la vitesse de dépôt doit être constamment surveillée et réglée sur  $3 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'épaisseur finale des échantillons obtenus peut varier de 60 à 250 nm et s'approche des 120 nm en ce qui concerne les expériences présentées dans ce manuscrit.

### Flammage des surfaces d'Or

A la sortie de l'évaporateur et après quelques jours passés à l'air, il est possible que les substrats soient contaminés par diverses substances présentes dans l'atmosphère ou que les terrasses ne présentent pas une taille optimale. Ces deux problèmes peuvent être réglés en effectuant un flammage à l'hydrogène. Ce dernier est produit à partir de l'hydrolyse de l'eau selon les réactions :



Dans sa partie bleutée, une flamme de dihydrogène peut atteindre la température de 2300 K, ce qui permet d'éliminer nombre de contaminants<sup>1</sup> et de modifier la structure surfacique de l'or en permettant aux atomes de se réarranger (obtention de terrasses plus vastes).

Lors de l'imagerie, il est possible que les marches d'Or se déforment sous l'effet du champ électrique et forment alors ce que l'on appelle des empreintes (« fingerprints »).<sup>2,3</sup>

## **2.4 Le solvant**

Travailler à l'interface liquide/solide impose de faire un choix quant à la nature du solvant utilisé. Celui-ci doit répondre à divers critères ici explicités et peut, à lui-seul, changer la nature de l'auto-assemblage observé.<sup>4</sup>

---

<sup>1</sup> M. H. Dishner, M. M. Ivey, S. Gorer, J. C. Hemminger, F. J. Feher. Preparation of Gold Thin Films by Epitaxial Growth on Mica and the Effect of Flame Annealing. *J. Vac. Sci. Technol. A*. **16**, 3295 (1998).

<sup>2</sup> F. Yin, R. E. Palmer, Q. Guo. Faceting of Nanoscale Fingers on the (111) Surface of Gold. *Surface Science* **600**, 1504 (2006).

<sup>3</sup> N. Totó, R. Ferrando, Q. Guo, R. L. Johnston. Nanofinger Growth on Au (111) Arising from Kinetic Instability. *Phys. Rev. B*. **75**, 195434 (2007).

<sup>4</sup> K. Tahara, S. Furukawa, H. Uji-I, T. Uchino, T. Ichikawa, J. Zhang, W. Mamdouh, M. Sonoda, F. C. De Schryver, S. De Feyter, Y. Tobe. Two-Dimensional Porous Molecular Networks of Dehydrobenzo[12]annulene Derivatives via Alkyl Chain Interdigitation. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16613 (2006).

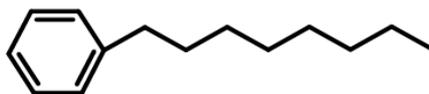
- Le solvant doit être peu ou pas polaire afin d'éviter toute solvataion d'ions et donc tout phénomène de conduction parasite au sein de la jonction. Il est possible de travailler dans des solvants polaires mais il faut, au préalable, prendre le soin de recouvrir la pointe de colle (époxy), de polymères ou encore de cire<sup>1</sup> Apiezon<sup>®</sup>. En règle générale, faire le choix d'un solvant apolaire implique une mauvaise solubilisation des molécules étudiées. Ayant besoin d'une très faible quantité de molécules solvatées, il est, malgré tout, possible d'en obtenir suffisamment en solution pour qu'elles puissent ensuite venir s'adsorber sur la surface. A titre illustratif, pour une surface de graphite de 0,25 cm<sup>2</sup> et une surface de maille élémentaire de 10 nm<sup>2</sup>, on peut considérer que le nombre de moles nécessaires à la formation d'une monocouche est de l'ordre de 5.10<sup>-12</sup>. Les solutions les plus faiblement concentrées que nous avons utilisées sont d'environ 10<sup>-6</sup> M, soit pour une goutte de 5 µL, précisément 5.10<sup>-12</sup> moles ce qui est donc suffisant pour la formation d'une monocouche.
- Le solvant doit être assez visqueux afin de ne pas s'étaler de manière trop rapide sur la surface. Il permet alors de protéger la jonction de manière plus durable.
- Il doit être peu ou pas volatil, également pour permettre de protéger correctement et plus longtemps.
- Dans certaines expériences, ce qui n'est pas le cas ici, la température du substrat est un paramètre variable. Il faut alors que le solvant reste liquide à ces températures.
- La toxicité constitue également un paramètre à prendre en considération, bien que les quantités déposées soient extrêmement faibles (<10 µL) et le solvant peu volatil, additionné au fait que l'opérateur se trouve en dehors de la pièce contenant le STM. Une bonne ventilation est à prévoir.
- Il doit, pour finir, présenter une bonne rigidité diélectrique c'est-à-dire supporter de forts champs électriques (supérieurs à 10<sup>9</sup> V.m<sup>-1</sup>).

Au sein de ce travail, le choix du solvant a rapidement été fait. En effet, les différentes études menées ne visaient pas à étudier son influence et il n'a donc été que très occasionnellement changé, notamment pour les dépôts préalablement faits à l'air puis observés sous vide. L'utilisation d'un solvant unique a ainsi permis de comparer toutes les expériences entre elles.

En liquide/solide, le solvant choisi a donc été le phényloctane.

---

<sup>1</sup> K. Itaya. *In Situ Scanning Tunneling Microscopy in Electrolyte Solutions*. *Progress in Surface Science* **58**, 121 (1998).



Viscosité en Cp à 20°C	2,60
Température de vaporisation en °C	261
Température de solidification en °C	-36
Toxicité	Faible

**Figure 2.10** : Formule semi-développée et caractéristiques physiques du phényloctane.

## **2.5 Le dispositif expérimental**

Le STM fonctionnant à l'air utilisé au cours de cette thèse est de fabrication maison, tant pour les parties mécanique et électronique que pour les logiciels utilisés.

Afin de s'affranchir de toutes les vibrations d'origine mécanique, le STM est installé sur une table à suspension à air comprimé. De plus, il a été, au cours de cette thèse, déplacé dans un laboratoire en sous-sol permettant de se retrouver dans un environnement quasi-insonore.

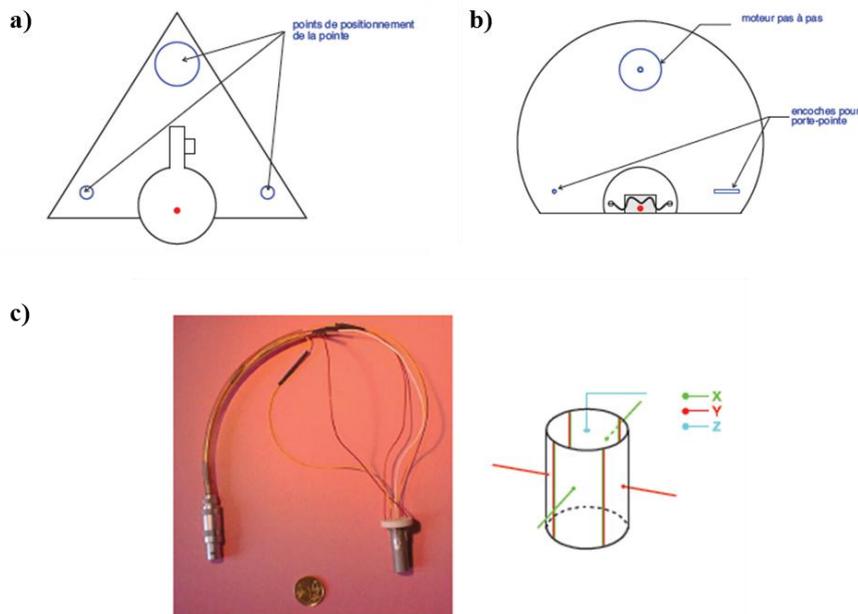
### Description du microscope

Le microscope est constitué d'une partie amovible (Figure 2.11 a)), sur laquelle la tête comportant la pointe est déposée et d'une partie fixe (Figure 2.11 b)) sur laquelle les échantillons sont fixés à l'aide d'un ressort. Dans notre système, la tension est appliquée aux échantillons par l'intermédiaire de celui-ci.

- *Le porte-pointe*

Balayant l'échantillon dans les trois directions de l'espace, la pointe se doit d'être mobile dans le plan (x,y) pour le balayage en lui-même mais aussi en z afin de moduler la distance qui la sépare de la surface. Elle est donc fixée sur une céramique piézoélectrique qui lui permet de très fins déplacements (au centième d'angström). Cette céramique est cylindrique et séparée en quatre parties reliées à des électrodes indépendantes qui, deux à deux, assurent les déplacements horizontaux de la pointe. Le centre de la céramique est relié à une cinquième électrode qui contrôle le déplacement vertical (Figure 2.11 c)).

En approchant d'abord la pointe de la surface manuellement, par l'intermédiaire de vis micrométriques, puis en utilisant un moteur pas à pas contrôlé par ordinateur, l'approche peut être réalisée en des temps raisonnables (cinq minutes au maximum, selon la précision de l'approche grossière).



**Figure 2.11** : a) Partie mobile du dispositif permettant de maintenir fermement la tête contenant la pointe. b) Partie fixe du dispositif. L'échantillon en grisé est tenu par le ressort. c) Céramique piézo-électrique permettant les déplacements fins de la pointe et les différentes sections la composant.

La calibration en (x,y) est réalisée en utilisant le paramètre de maille du HOPG et celle en z avec la hauteur des marches de l'Au (111). Ce point est véritablement crucial. Il est arrivé, au cours de ce travail, que la céramique n'effectue pas correctement les déplacements qui lui étaient demandés ayant été dépolarisée, pour des raisons qui, à ce jour, restent inexpliquées. Ce type de comportement défailant ne se repérant pas immédiatement, il est de premier ordre de vérifier régulièrement la calibration de l'instrument afin d'éviter une correction d'image trop lourde *a posteriori*.

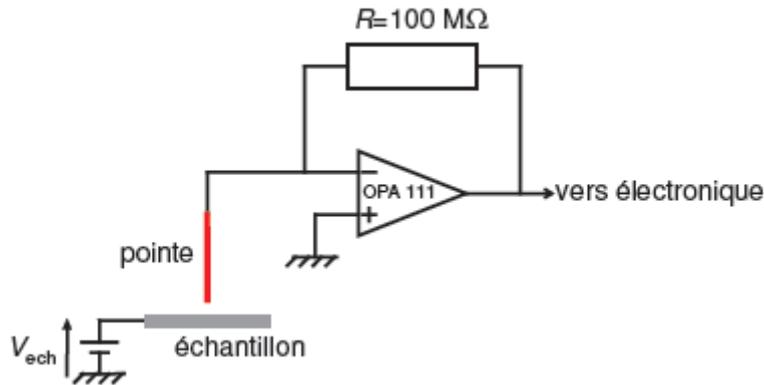
- *Le schéma électrique*

Comme il l'a précédemment été dit, la tension est appliquée à l'échantillon, tension dont la valeur est librement fixée par l'utilisateur. La pointe, isolée de la céramique piézoélectrique par une autre céramique est à la masse virtuelle d'un convertisseur courant-tension. Le tout est relié à une électronique de contrôle permettant également de fixer le courant tunnel à appliquer.

- *La mesure du courant tunnel ( $I_T$ )*

Les valeurs de courant tunnel à mesurer varient de quelques pA à plusieurs nA (dans le cas où l'émission de photons est recherchée). Un montage transimpédance est donc utilisé pour l'amplifier et pouvoir correctement le mesurer. Afin d'éliminer toutes les possibilités de

courants parasites (comme des courants de fuite de l'amplificateur opérationnel), plusieurs mesures de  $I_T$  sont effectuées puis moyennées. De plus, une boucle de régulation est utilisée afin de modifier progressivement la hauteur de la pointe permettant à  $I_T$  d'atteindre en douceur la valeur de consigne (cas d'une image à courant constant). Le nombre de mesures sur lesquelles on moyenne  $I_T$ , le nombre de pas de rétroaction et l'amplitude de déplacement en  $z$  de la pointe à chaque pas sont au choix de l'utilisateur qui doit donc établir un compromis entre la précision de la régulation et la vitesse de balayage (Annexe A).



**Figure 2.12** : Schéma électrique de la jonction tunnel et de la conversion courant-tension. La différence de potentiel appliquée entre l'échantillon et la pointe est  $V_{ech}$ , la pointe est à la masse virtuelle du montage transimpédance qui permet d'amplifier le courant tunnel afin de le mesurer.

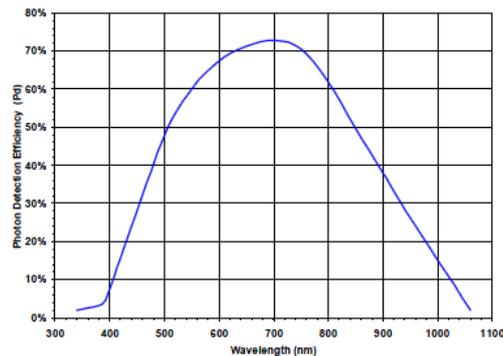
### Dispositif optique pour la détection de photons

- *Le choix du photodétecteur*

Le détecteur utilisé est une photodiode à avalanche (APD) Perkin-Elmer, de type EGG, SPCM-AQR-16, sensible sur une plage de 400 à 1050 nm, et dont le bruit d'obscurité approche les 60 coups à la seconde (pour 17 coups par seconde au commencement de son utilisation). Elle est capable de travailler en mode de comptage de photons et présente une sensibilité accrue dans le proche infrarouge. Pour cette raison, elle est particulièrement adaptée à la lumière émise par une jonction tunnel métallique. En effet, les rendements étant extrêmement faibles, seuls quelques photons par pixel sont parfois détectables. De plus, il est intéressant de travailler avec des tensions  $V_T$  peu élevées ( $< 2$  V) pour conserver des images STM de bonne qualité tout en se plaçant en mode comptage de photons.

Le fonctionnement d'une photodiode à avalanche est basé sur celui d'une photodiode classique, avec une très grande tension de polarisation inverse, permettant aux électrons traversant la zone de déplétion d'acquérir une énergie suffisante pour exciter d'autres charges par impact. Le processus de photodétection est initié par un photo-électron créé après l'absorption d'un photon dans une jonction pn polarisée en inverse. Cet électron est accéléré

dans une région fortement dopée où une avalanche de porteurs de charges est déclenchée. Dans le mode de comptage de photon unique, la tension de polarisation est telle que lorsque le processus d'avalanche est déclenché, il s'auto-entretient tant que la forte tension est appliquée. Pour éviter un endommagement thermique de la diode et pour la ramener dans un état permettant une nouvelle détection de photon, il faut "quencher" l'avalanche. Pour ce faire, on diminue la tension inverse à travers la diode pendant un certain temps. Lorsque les porteurs de charge se sont recombinaés et que la diode est donc à nouveau dans un état isolant, le cycle complet de photodétection est terminé et la diode est prête pour la détection suivante. Ce cycle dure en moyenne 100 ns, avec un écart-type d'environ 500 ps.



**Figure 2.13** : Efficacité quantique de la photodiode à avalanche SPCM-AQR-16.

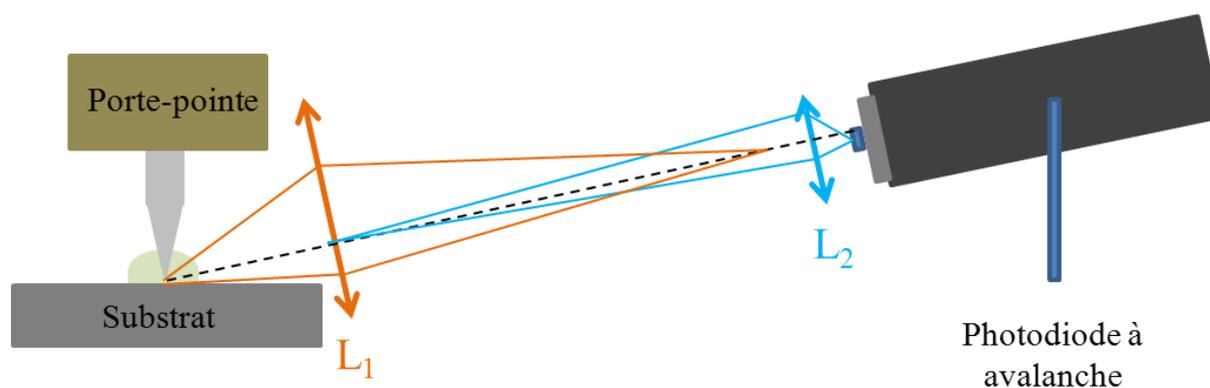
- *Le dispositif optique*

Il permet de venir collecter la lumière issue de la jonction tunnel en faisant son image sur la surface sensible du détecteur qui présente un faible diamètre (200 $\mu$ m) ce qui demande une bonne précision au niveau des réglages optiques. Le fait de travailler à l'interface liquide/solide ajoute encore une légère difficulté puisque la présence du solvant a tendance à « flouter » l'image de la jonction (Figure 2.14). Malgré cela, en faisant preuve d'un minimum de patience, les réglages peuvent être optimisés et le comptage de photons possible et efficace.



**Figure 2.14** : Photographie de la jonction à l'interface liquide/solide (le ressort tenant l'échantillon est visible sur la partie gauche).

Pour faciliter l'alignement, une lentille  $L_2$  a été ajoutée devant le détecteur. Elle a un diamètre de 2 mm et une focale de 2 mm et a été placée de façon à ce que le détecteur soit le conjugué de  $L_1$  par  $L_2$ . Il faut alors faire l'image de la jonction par  $L_1$  sur  $L_2$  et tous les rayons qui passeront par  $L_1$  seront collectés par le détecteur. En ne plaçant pas la jonction exactement au point focal de  $L_1$  (condensateur asphérique en Crown B270, diamètre de 12 mm et focale à 8 mm), il semble que le nombre de photons détectés soit augmenté. Toujours en vue d'augmenter un peu plus la quantité de lumière passant par  $L_1$ , l'axe optique du système a été légèrement incliné par rapport à l'horizontale. Le détecteur est placé à une distance de l'ordre de 10-15 cm de  $L_1$  (Figure 2.15). Le réglage de la lentille  $L_2$  se fait dans l'obscurité la plus complète. Pour cela, une enceinte reliée à un oscilloscope permet de convertir la fréquence de photons détectés en un son qui rend possible l'optimisation de son positionnement à l'oreille. La tête STM doit, au cours de cette détection, rester isolée électriquement du reste du bâti et il faut donc absolument éviter que le support (métallique) de la lentille n'entre en contact avec la pointe ou son support.



**Figure 2.15** : Schéma du montage de détection optique montrant les deux lentilles légèrement inclinées.

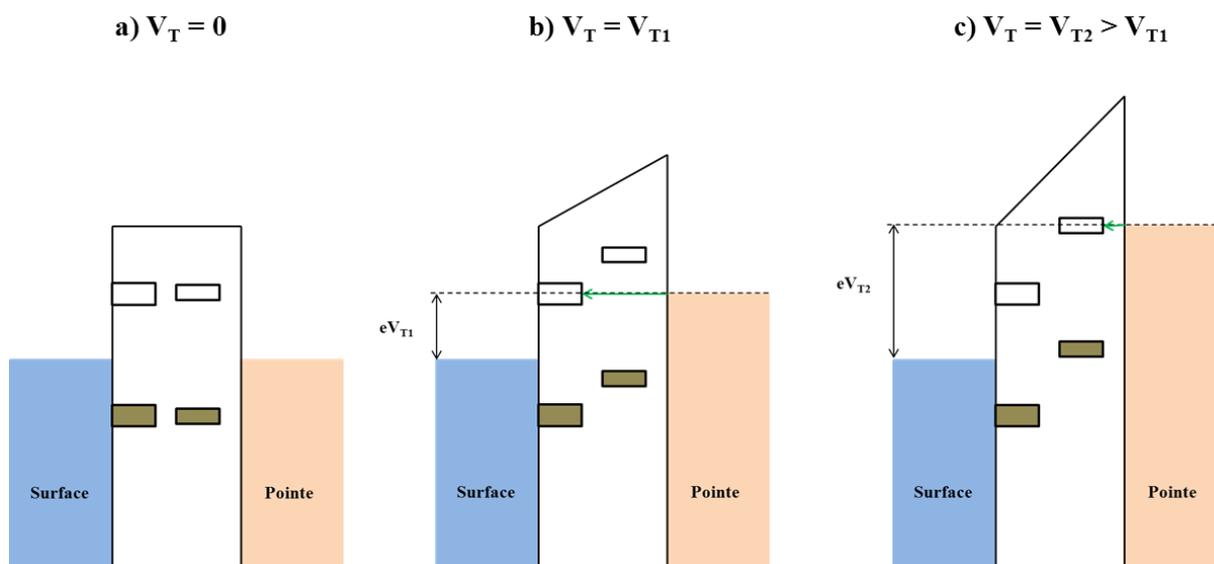
Le dispositif à l'interface liquide/solide a été ici décrit. Par un ingénieux équilibre entre le réglage optique et la capacité de synchronisation de l'électronique faite maison, il a été possible d'obtenir des informations supplémentaires quant aux divers systèmes étudiés. Comme il le sera détaillé plus loin, toutes les molécules observées n'ont pas pu donner lieu à un phénomène d'émission, les conditions dans lesquelles elles ont dû être placées pour cela étant souvent trop élevées ( $I_T \sim 1$  nA et  $V_T \sim 2,5$  V). Par ce manque de stabilité à l'air, il a alors été envisagé de se placer sous vide. Le paragraphe 4 de ce chapitre dépeint, de façon succincte, les raisons pour lesquelles le vide peut parfois être préféré et ce en quoi son utilisation diffère de ce qui a été présenté.

## **2.6 Balayage synchrone à deux tensions différentes**

Pour des raisons que l'on a attribuées à l'instabilité intrinsèque de la jonction tunnel *in situ* (polarisation du solvant, réactions électrochimiques, désorption), les mesures de spectroscopies tunnel (STS) se sont avérées très instables. C'est pourquoi, tirant profit du fait que notre électronique, tout comme notre interface, soit faite maison nous avons développé

une nouvelle technique d'acquisition dénommée « balayage synchrone à deux tensions différentes » ou « dual-bias acquisition mode », en anglais.

D'un point de vue expérimental, cette technique consiste à balayer chaque ligne de l'image successivement à deux tensions différentes c'est-à-dire à la tension  $V_{T1}$  sur l'aller de la ligne et à la tension  $V_{T2}$  sur le retour de la même ligne. La tension prend donc deux valeurs distinctes pour chaque ligne balayée. Ces valeurs peuvent être assez éloignées l'une de l'autre (typiquement, d'un volt) sans perte de stabilité de l'image. Il est cependant conseillé d'éviter de changer la polarité de la tension. Les données sont désentrelacées en fin d'acquisition pour former deux images distinctes acquises simultanément et correspondant à chacune des tensions appliquées.



**Figure 2.16 :** a) Configuration d'un système tri-dimensionnel au sein d'une jonction tunnel. Les orbitales HOMO et LUMO les plus élargies correspondent à la partie du système directement en interaction avec le substrat. Les HOMO et LUMO les plus fines sont géométriquement éloignées du substrat. b) Application d'une polarisation  $V_{T1}$  permettant d'observer uniquement le niveau en contact avec le substrat. c) Application d'une polarisation  $V_{T2}$ , supérieure à  $V_{T1}$ , permettant d'observer le niveau en contact avec le substrat et celui qui en est géométriquement éloigné.

D'un point de vue électronique, voici les phénomènes qui se produisent dans le cas de systèmes tridimensionnels pour lesquels cette technique s'avère particulièrement utile. Plaçons une molécule 3D au sein de la jonction tunnel. Si la valeur de la polarisation appliquée au substrat (dans la configuration de notre STM), est choisie de façon à ce que le niveau de Fermi de l'une des électrodes soit à une énergie située au sein du gap, aucun état ne sera en résonance. Les électrons « tunneleront » alors directement de la pointe vers le substrat et les molécules n'apparaîtront qu'avec un faible contraste. Par contre, dès qu'une valeur précise de la polarisation sera atteinte, de manière à se trouver en conditions résonnantes avec la LUMO ou la HOMO, le contraste sera beaucoup plus fort et plus net.

Dans les systèmes tridimensionnels, en présence d'une tension de polarisation entre la pointe et le substrat, le gap HOMO-LUMO apparent augmente avec la distance du système conjugué par rapport au substrat conducteur. Ceci est dû à la conjugaison de deux effets :

- Tout d'abord, un effet quantique : l'interaction d'un système 3D est plus faible avec le substrat entraînant une réduction du couplage entre les orbitales moléculaires et le continuum d'orbitales du substrat et ainsi une réduction de l'élargissement qui en résulte.

- Ensuite, un champ électrique se crée dans l'espace isolant entre le système conjugué et le substrat ; la tension de polarisation n'est que partiellement appliquée au sein de la jonction pointe-molécule et la tension molécule-substrat entraîne un déplacement énergétique des orbitales les plus éloignées du substrat (contrairement à celles situées à proximité directe du substrat qui « voient » le même potentiel électrique que ce dernier).

Cet affinement de largeur d'orbitales moléculaires ainsi que le déplacement énergétique des niveaux rend donc possible le fait de tunneler dans différentes orbitales situées à des énergies différentes, en fonction de la valeur de la polarisation appliquée. Comme on le voit sur la Figure 2.16, il est ainsi possible d'établir un effet tunnel résonnant avec l'orbitale LUMO la plus proche du substrat en appliquant une tension  $V_{T1}$ . En augmentant sa valeur jusqu'à  $V_{T2}$ , l'effet tunnel devient résonnant avec l'orbitale LUMO géométriquement éloignée du substrat. A  $V_{T1}$ , seul le système « collé » à la surface sera imagé tandis qu'à  $V_{T2}$ , le système éloigné du substrat et le système « collé » à la surface seront observables.

Au sein de l'aller et du retour d'une même image, il devient donc possible d'observer des motifs différents dès lors qu'ils sont situés à des énergies différentes.

### **2.7 Délicatesse de la conduite d'expériences STM et de leur interprétation**

Dans les chapitres qui suivent, les résultats obtenus par STM seront présentés. A de nombreuses reprises, le manque de stabilité de certaines images et la difficulté d'interprétation des images seront évoqués et nous avons choisi d'en expliciter les raisons.

#### Les conditions opératoires

Une fois l'expérience lancée en STM, il faut garder plusieurs points en tête :

- La concentration des solutions utilisées ne reflète *a priori* pas de façon rigoureuse ce qui se passe en surface. Dans le cas de l'interface liquide/solide, la manière dont la goutte déposée recouvre le substrat n'est pas forcément homogène et des gradients de concentration sont à envisager. Ceci signifie qu'une zone imagée peut refléter un comportement qui ne sera pas global, à l'échelle de l'échantillon complet. Un grand nombre de déplacements sur la surface est donc nécessaire.
- Les surface, les pointes, les solvants ainsi que tout matériel entrant en contact direct avec les objets d'étude (pinces, porte-pointe, surface sur laquelle repose l'échantillon,

ressort tenant l'échantillon) sont soigneusement nettoyés avant chaque expérience. Néanmoins, il se peut qu'un contaminant coriace soit toujours présent (exemple des thiols qui peuvent rester dans l'environnement atmosphérique) et modifie l'organisation en surface. Ainsi, certaines étrangetés sont parfois observées (organisation ou motifs différents) ou des expériences sont parfois non reproductibles.

### L'interprétation des images de topographie

Comme nous l'avons déjà dit, une image STM n'est pas une photographie de la surface :

- Les densités locales d'états électroniques sont à la source des images obtenues. Elles résultent du recouvrement des états de la pointe avec celle de l'échantillon mais aussi celles du substrat. Un effet électronique « saugrenu » peut parfois donner lieu à des interprétations hasardeuses.
- Les parties conjuguées des molécules sont préférentiellement imagées, leurs niveaux énergétiques étant les plus facilement atteignables lors du transfert des électrons tunnel puisque plus proches des niveaux de Fermi des électrodes. Le courant tunnel récolté est alors plus important que, par exemple, pour les parties alkyles dont le gap est généralement plus grand.
- La comparaison d'images entre elles est délicate. Au sein d'une même image, la valeur absolue en  $z$  reste la même et les variations de contraste, attribuées à des variations de hauteur, peuvent donc être mises en parallèle. Ceci est encore plus vérifié pour des éléments situés sur une même ligne de balayage selon l'axe rapide. Ces considérations ne sont plus valables d'une image à l'autre, cas pour lequel la pointe peut être modifiée, et surtout pas pour des expériences différentes ou tous les paramètres sont changés (dérive de la céramique piézo-électrique, surface, pointe, conditions d'imagerie).
- La qualité de l'apex, c'est-à-dire la finesse terminale de la pointe, est de la plus haute importance. Une pointe peut être double, c'est-à-dire qu'elle peut interagir en deux points différents avec le substrat. Les images sont alors dédoublées ce qui peut se repérer sur une image si ces deux points ne sont pas trop éloignés l'un de l'autre. Une pointe peut également être trop large et, être imagée par la surface, à l'inverse de ce que nous désirons.

### La stabilité des molécules

La pointe est en contact extrêmement rapproché avec les molécules ce qui entraîne certains inconvénients :

- Si elles ne sont pas fortement ancrées, c'est-à-dire, si leur organisation repose sur la physisorption et que la force de cohésion avec le substrat mais aussi entre molécules

est trop faible, elles sont alors susceptibles d'être arrachées et/ou déplacées sur l'échantillon. Sur les images, cela se traduira par des points ou des traînées très claires ou sombres puisque le passage du courant tunnel sera fortement perturbé par ce mouvement.

- Le passage d'électrons tunnel implique l'établissement d'un fort champ électrique (de l'ordre de  $10^9 \text{ V.m}^{-1}$ ) sur de très faibles surfaces. Les molécules, notamment les plus petites et ioniques ou simplement polaires, ne peuvent pas toujours supporter ces forces induites. Un désordre s'installe alors au sein de l'assemblage provoquant, par exemple, certains mouvements qui vont perturber le courant tunnel et donc les images obtenues. Des mouvements internes sont également possibles au sein des molécules, liés à leur géométrie (Chapitre III, partie 2, Figure 3.14), ce qui aura les mêmes conséquences.
- Selon le signe de la polarisation appliquée, une force électrostatique défavorable peut, encore une fois, perturber les molécules et même accentuer leur arrachage de la surface. Envisageons une tension négative appliquée à l'échantillon (ce qui est, majoritairement notre configuration, les orbitales ainsi atteintes de manière résonnante étant plus facilement imagées) sur lequel les molécules sont déposées. La pointe est donc chargée positivement. Les molécules en surface vont alors subir une force électrique qui va être perpendiculaire et dirigée vers la pointe. Les molécules, entraînées par cette force sont donc incitées à se décoller de la surface plutôt qu'à y rester. Ce phénomène sera d'autant plus présent lors de tentatives d'émission, puisque pour obtenir des photons, nous devons continuer à imager dans les conditions extrêmes nécessaires à l'injection de charges ( $\sim 1 \text{ nA}$  et  $2\text{-}3 \text{ V}$ ) éloignées des conditions usuelles pour l'imagerie STM (quelques pA et  $0,5\text{-}1,5 \text{ V}$ ). Au-delà de ce que subissent les molécules, le substrat est également souvent détérioré, de manière irréversible, après l'application de telles conditions.
- La stabilité des molécules est également mise à rude épreuve lors de la réalisation de courbes de spectroscopie tunnel. Les brusques variations d'intensité et/ou de signe sont très brutales pour elles (phénomènes électrochimiques possibles entre les molécules neutres et les molécules chargées). Ce point est développé dans l'annexe B.

Loin de devoir décourager l'expérimentateur, ces aspects sont indispensables à la conduite d'expériences fiables et à une interprétation à l'analyse accrue.

### **3. Les auto-assemblages : interactions et forces**

La capacité à s'auto-assembler des molécules a ici été utilisée comme un véritable outil, au même titre que le STM, permettant l'étude de la jonction en elle-même.

L'auto-assemblage moléculaire désigne l'association spontanée de molécules par des liaisons non-covalentes, sous certaines conditions d'équilibre, en agrégats bien définis. Ce type d'assemblages est omniprésent au sein des systèmes biologiques et permet la formation de nombre de structures complexes. Les auto-assemblages peuvent être classifiés de diverses façons et celle ici choisie repose sur le caractère « vivant » du phénomène. Explicitons. Il existe des auto-assemblages statiques qui comprennent les systèmes qui sont en équilibre local ou global et qui ne dissipent donc pas d'énergie. On peut ici citer les cristaux moléculaires ou encore les protéines globulaires. Dans les auto-assemblages statiques, la formation d'une structure ordonnée requiert de l'énergie (par exemple, par activation mécanique) mais, une fois formée, celle-ci demeure stable. Pour ce qui est des auto-assemblages dits dynamiques, les interactions permettant la formation de ces réseaux ou structures n'interviennent que si le système dissipe de l'énergie. Un exemple adapté aux résultats qui vont suivre est le fait que, lors de dépôts de molécules sur une surface, les réseaux se forment à l'issue d'une compétition entre adsorption et diffusion.

#### **3.1 Forces mises en jeu**

##### Les forces de van der Waals

C'est l'étude des gaz qui a permis la découverte des forces de van der Waals. Forces d'attractions intermoléculaires, elles visaient à expliquer l'écart de comportement des gaz par rapport aux gaz parfaits. Elles s'exercent sur de faibles distances et dérivent d'un potentiel en  $\frac{1}{r^6}$  avec  $r$ , la distance entre les moments dipolaires des molécules en interaction. Elles se subdivisent en trois forces dont voici les caractéristiques :

- Les forces de Keesom interviennent entre deux molécules polaires et sont donc de type dipôle permanent-dipôle permanent. Elles ne provoquent pas l'alignement complet des molécules (sauf pour celles possédant des dipôles très forts ou proches) et il en résulte une énergie d'interaction moyenne attractive en  $\frac{1}{r^6}$ . Dans le cas d'auto-assemblages, le mouvement des dipôles étant restreint, l'énergie de la liaison n'est plus exactement en  $\frac{1}{r^6}$  mais plutôt en  $\frac{1}{r^3}$ . L'interaction n'étant alors plus simplement attractive, on parlera d'interaction dipôle-dipôle.

## Dispositifs expérimentaux et méthodes

- Les forces de Debye interviennent entre une molécule polaire et une molécule apolaire se polarisant sous l'effet du champ généré par la molécule polaire. Elles sont donc de type « dipôle permanent-dipôle induit ».
- Les forces dispersion de London sont des forces créées par des dipôles induits. Elles représentent en général la composante la plus importante des forces de van der Waals. Elles existent du fait que la densité électronique des molécules ne soit pas équitablement répartie à travers la molécule, ce qui crée un léger moment dipolaire. Naturellement, au-delà d'interagir entre eux, ces dipôles induits peuvent également réagir avec un dipôle permanent (molécule polaire) ce qui correspond alors aux forces de Debye. De manière générale, pour des molécules polaires, les forces de London sont très faibles devant les autres forces intermoléculaires, par exemple les interactions ioniques ou les liaisons hydrogène ou les forces de Keesom entre dipôles permanents.

### La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une liaison physique non covalente, de type dipôle-dipôle. Elle est de basse intensité (vingt fois plus faible que liaison covalente classique) mais, par contre dix fois plus élevée que les forces de van der Waals. Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur et d'un accepteur de liaison hydrogène :

- le donneur est un composé acide selon la définition de Bronsted, c'est-à-dire un hétéroatome (azote, oxygène, fluor) porteur d'un ou plusieurs atomes hydrogène (comme dans les amines, alcools, thiols) pouvant être libéré (s).
- l'accepteur est composé d'un hétéroatome (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur de doublets libres.

Lorsqu'une liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance d'environ 2 Å. Elle peut être de trois types, selon la valeur de l'enthalpie de liaison : faibles (1 - 4 kJ.mol<sup>-1</sup>), modérées (4 - 15 kJ.mol<sup>-1</sup>) ou fortes (15 - 40 kJ.mol<sup>-1</sup>).

### Les interactions $\pi$ - $\pi$

Elles ont lieu entre composés organiques comportant des groupements aromatiques. Elles sont de type attractif et dues au recouvrement d'orbitales atomiques de type p au sein de systèmes  $\pi$ -conjugués. Plus le nombre d'électrons  $\pi$  mis en jeu est élevé, plus elles sont importantes.

### **3.2 Les auto-assemblages bi-dimensionnels**

A l'interface liquide-solide, plusieurs types d'interactions sont à considérer si l'on désire réellement comprendre le mécanisme de formation des auto-assemblages. On a préalablement introduit la notion d'interaction molécule-molécule, on peut y ajouter les interactions molécule-substrat ainsi que molécule-solvant. Ce dernier type peut, de manière logique, être ignoré lors d'expériences se déroulant sous vide. Pour le rôle du solvant, il faut toujours garder à l'esprit que les molécules vont préférentiellement s'adsorber ou rester en solution selon leur affinité avec celui-ci. Le choix de sa nature est donc d'une importance primordiale.

Dans le cas d'une molécule à cœur aromatique présentant des chaînes alkyles latérales, ce qui est le cas de toutes les molécules étudiées dans ce manuscrit, les trois interactions principales sont donc :

- l'adsorption de la partie conjuguée sur le substrat
- l'adsorption des chaînes alkyles sur le substrat
- l'interaction entre molécules (partie conjuguée et chaînes alkyles de chacune des molécules)

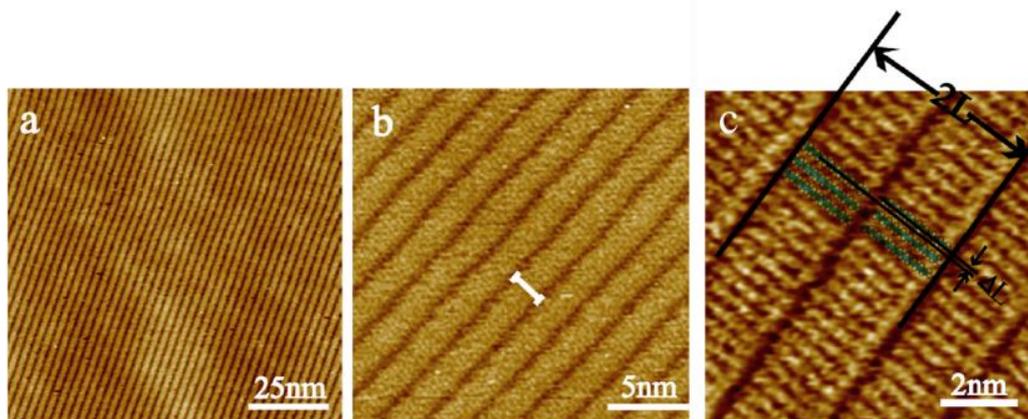
Attardons-nous à présent sur la nature du substrat. Une molécule déposée sur une surface doit, afin de pouvoir interagir avec ses consœurs, pouvoir se mouvoir en toute liberté et ne pas être entravée par la trop forte interaction qui la relie au substrat. A l'opposé, elle ne doit pas disposer d'une trop grande liberté qui empêcherait l'ensemble de cristalliser. L'un des substrats les plus utilisés ici, pour son application aisée en STM et plus particulièrement à l'interface liquide/solide, est le HOPG qui a précédemment été présenté. Il a été choisi pour permettre à un certain type de molécules de venir s'y déposer de manière contrôlée. Ces molécules, quelle que soit la nature de leurs groupements centraux, possèdent toutes des chaînes alkyles relativement longues (dix carbones) à leur périphérie. Ce concept de molécules repose sur le comportement, largement connu, d'alcane déposés sur HOPG dont l'étude poussée a mener à l'obtention d'un modèle organisationnel, le modèle de Groszek<sup>1</sup>.

#### L'adsorption d'alcane linéaires sur HOPG

Elle résulte en la formation de lamelles bidimensionnelles compactes, constituées de chaînes rectilignes orientées selon la direction  $\langle 100 \rangle$  du HOPG.

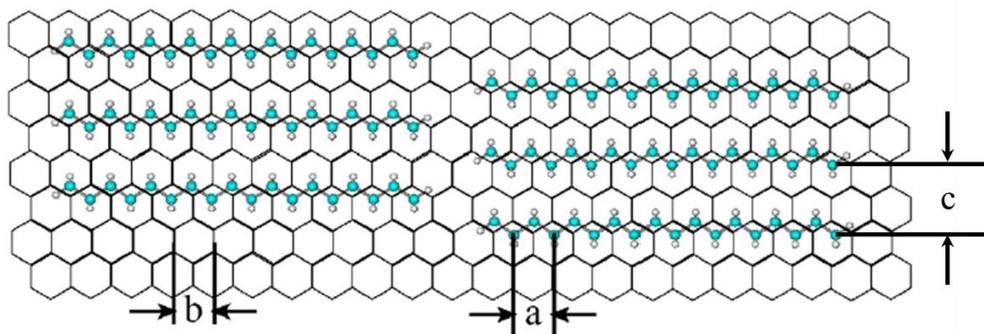
---

<sup>1</sup> A. J. Groszek. Selective Adsorption at Graphite/Hydrocarbons Interfaces. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **314**, 473 (1970).



**Figure 2.17** : a) Auto-assemblage de  $C_{14}H_{30}$  sur HOPG à large échelle avec  $I_T = 410$  pA,  $V_T = 0,74$  V b) Idem à échelle réduite avec  $I_T = 470$  pA,  $V_T = 0,88$  V. c) Auto-assemblage de  $C_{18}H_{38}$  sur HOPG avec  $I_T = 670$  pA,  $V_T = 0,80$  V. Figures reproduites d'après [1].

La correspondance entre les zigzags des méthylènes des alcanes et cette direction  $\langle 100 \rangle$ , conduisant à une énergie stabilisatrice de  $64 \text{ meV}$  <sup>(2)</sup> par groupement méthylène (adsorption épitaxiale), permet l'optimisation de l'interaction entre les alcanes et le HOPG. L'interaction propre entre chaînes est également optimisée puisque les chaînes sont parallèles les unes aux autres ce qui permet d'augmenter l'interaction attractive de van der Waals, optimale pour une distance de  $4,26 \text{ \AA}$  entre deux chaînes. L'énergie de cristallisation bidimensionnelle peut alors être évaluée à  $20\text{-}25 \text{ meV}$  par paire de groupements méthylènes se faisant face<sup>3</sup>. Pour finir, plus le nombre de  $CH_2$  est important, plus forte sera l'interaction inter-chaînes.



**Figure 2.18** : Schéma de molécules d'alcanes  $C_{18}H_{38}$  adsorbées sur HOPG. Les alcanes sont en trans avec le squelette carboné parallèle à la surface. La distance C-C-C au sein d'un zigzag  $a$  vaut  $0,251 \text{ nm}$ , le paramètre du HOPG  $b$  vaut  $0,246 \text{ nm}$  et la distance entre deux chaînes adjacentes  $c$  vaut  $0,426 \text{ nm}$ .

<sup>1</sup> Q. Chen, H.-J. Yan, C.-J. Yan, G.-B. Pan, L.-J. Wan, G.-Y. Wen, D.-Q. Zhang. STM Investigation of the Dependence of Alkane and Alkane ( $C_{18}H_{38}$ ,  $C_{19}H_{40}$ ) Derivatives Self-Assembly on Molecular Chemical Structure on HOPG Surface. *Surface Science* **602**, 1256 (2008).

<sup>2</sup> A. J. Gellman, K. R. Paserba. Kinetics and Mechanism of Oligomer Desorption from Surfaces: n-Alkanes on Graphite. *J. Phys. Chem. B* **106**, 13231 (2002).

<sup>3</sup> S. Yin, C. Wang, X. Qiu, B. Xu, C. Bai. Theoretical Study of the Effects of Intermolecular Interactions in Self-Assembled Long-Chain Alkanes Adsorbed on Graphite Surface. *Surface and Interface Analysis* **32**, 248 (2001).

### Effet de commensurabilité

Il est directement lié à la longueur des chaînes alkyles puisqu'il existe une longueur au-delà de laquelle deux structures ne peuvent plus s'ajuster de manière correcte car leurs périodicités sont différentes. En conservant les paramètres  $b$  et  $c$  décrits Figure 2.18, on peut calculer  $T$ , la période de commensurabilité telle que  $T = \frac{c \times b}{|c-b|} = 12,35 \text{ nm}$ .

L'influence de la commensurabilité a principalement été étudiée pour des alcanes adsorbés sur Au (111)<sup>1,2</sup>. Son influence pour les chaînes aliphatiques sur le graphite n'est à prendre en compte que pour des longueurs de chaînes très élevées, car la valeur de  $T$ , égale à 12,35 nm, correspond à une longueur légèrement supérieure à une chaîne comportant cinquante et un atomes de carbone. En revanche, sur Au, cette longueur est beaucoup plus faible (1,95 nm) et correspond à seize atomes. Le motif des chaînes alcanes étant plus proche du graphite que de l'or, le positionnement de ces chaînes est plus fermement imposé sur graphite que sur or, ce qui restreint tout phénomène de glissement le long des axes du graphite. Le fait que la corrugation du HOPG soit largement supérieure, en tant que semi-métal, à celle de l'or est également un facteur clef (qui est encore plus prépondérant pour les semi-conducteurs).

### **3.3 Les systèmes hôte – invité**

Il est à préciser que le système hôte peut être composé de plusieurs molécules. Une fois formé, cet auto-assemblage peut capter d'autres molécules, les molécules invitées. Il existe de nombreux types d'auto-assemblages et leur conception repose sur différents paramètres qui ne seront pas développés ici. Pour de plus amples informations sur ce point, les thèses de Guillaume Schull et de Claire Arrigoni, soutenues respectivement en novembre 2006 et en mai 2010, pourront être consultées.

Le système hôte étudié dans le chapitre III de ce mémoire concerne un certain type de molécules dont l'arrangement repose sur l'interdigitation de chaînes alkyles dépeintes ci-dessus. Il dérive de systèmes à symétrie  $C_3$  ou pseudo  $C_3$  qui ont été linéarisés et qui présentent deux clips fonctionnels en vue de créer un arrangement de chaînes 1D de molécules clippées les unes aux autres<sup>3</sup>.

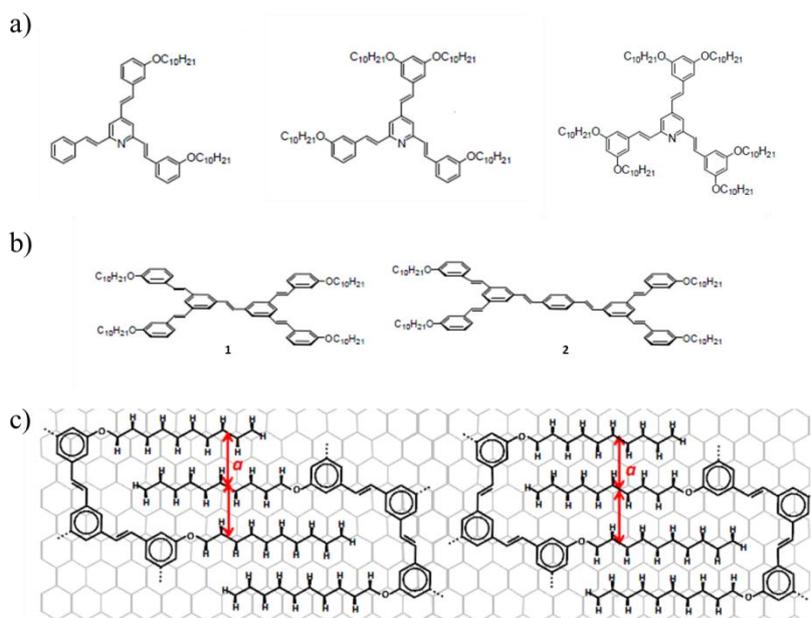
---

<sup>1</sup> O. Marchenko, J. Cousty. Molecule Length-Induced Reentrant Self-Organization of Alkanes in Monolayers Adsorbed on Au (111). *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5363 (2000).

<sup>2</sup> A. Marchenko, J. Cousty, L. Pham Van. Magic Length Effects in the Packing of n-Alkanes Adsorbed on Au (111). *Langmuir* **18**, 1171 (2002).

<sup>3</sup> D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, G. Schull, A. Huard, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. Surface Non-Covalent Bonding for Rational Design of Hierarchical Molecular Self-Assemblies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7404 (2007).

## Dispositifs expérimentaux et méthodes



**Figure 2.19** : Molécules à clips. a) Molécules à symétrie (pseudo) C<sub>3</sub> possédant un nombre différent de clips fonctionnels pouvant participer à l'auto-assemblage b) Premières molécules linéaires issues des molécules présentées en a) et molécules « mères » d'une famille entière de clips dits linéaires. c) Deux formes possibles d'interaction entre deux molécules comportant chacune un clip, dépendant de l'orientation de la double liaison centrale présente sur la partie conjuguée de la molécule. La distance  $a$ , fidèle au modèle de Groszek, vaut 4,26 Å.

Au-delà de l'aspect purement organisationnel<sup>1</sup>, les assemblages de molécules dérivées de la molécule 2 présente en Figure 2.19 b) ont également été étudiés. Le benzène central sert alors de base pour l'élaboration de molécules fonctionnalisées et se trouve surmonté d'un pilier cyclophane conservé intact ou à son tour fonctionnalisé. Les formules complètes de ces molécules seront données au chapitre III, ainsi que les différentes molécules invitées utilisées afin d'étudier l'évolution de l'organisation de l'auto-assemblage.

<sup>1</sup> D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, I. Arfaoui, G. Metgé, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. Periodic Positioning of Multilayered [2.2]Paracyclophane-Based Nanopillars. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8412 (2008).

## 4. Le STM sous vide

### 4.1 Avantages et différences par rapport à l'interface liquide/solide

Le STM utilisé au sein de ce travail est un bâti Omicron raccordé à une électronique fabriquée au laboratoire. Il permet de travailler sous vide mais uniquement à température ambiante. On peut donc lister ce en quoi il se différencie du système précédent :

- La résolution obtenue sous vide est, potentiellement, plus élevée qu'à l'interface liquide/solide. Ceci n'est pas une règle générale comme les images qui suivront le prouvent. En revanche, de manière indubitable, la dérive thermique est largement abaissée ce qui permet de retrouver plus sûrement une zone intéressante mais aussi de faire des acquisitions en des temps plus longs, ce qui s'avère indispensable lors de la collecte de photons. Pour être plus précise, cet avantage n'est pas directement lié au fait de travailler sous vide mais plutôt à la présence d'un tripode permettant le balayage et ayant une surface de couverture de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . La céramique piézoélectrique utilisée à l'air en présente une de 5  $\mu\text{m}$ .
- Sous vide, chaque manipulation est beaucoup plus gourmande en temps. En effet, le fait de rentrer pointes et échantillons requiert des temps de pompage assez longs (~30-40 min) afin d'avoir un bon équilibre des pressions de part et d'autres des vannes. Cette précaution permet, néanmoins, de travailler dans des conditions plus « propres » et trouve donc tout son intérêt. Etant limité de manière géométrique par l'encombrement des diverses pièces de l'instrument, trouver un chemin optique pour la détection s'est avéré relativement compliqué. Cette phase d'optimisation a été réalisée au cours des thèses précédentes et n'a ici été qu'exploitée à nouveau.
- Une plus grande variété de techniques de dépôt est un apport majeur des manipulations sous vide. Les techniques utilisées pour ce travail seront détaillées plus loin mais il en existe de nombreuses qui n'ont pas été choisies. On peut citer l'évaporation de molécules au sein du dispositif qui est une technique d'épithaxie par jet moléculaire (MBE) se révélant parfois fort utile. Elle peut permettre de réaliser des couches plus épaisses et/ou de déposer des molécules plus lourdes qui ne peuvent pas l'être sous forme de solution ensuite évaporée.
- Un autre avantage majeur du vide est que les surfaces ne côtoient jamais directement l'air. On évite ainsi toute sorte de pollution atmosphérique. Par dépôt d'une goutte, la surface est, dans un premier temps, protégée. Une fois placée sous vide, et donc le solvant évaporé, l'échange continu entre surface et solution est stoppé et permet de figer le système nettement.
- La préparation parfois *in situ* des échantillons permet également de protéger les surfaces et autorise donc l'utilisation de surfaces interdites pour les

expériences à l'air. On peut notamment penser au cuivre, au silicium (qui peut éventuellement être hydrogéné au préalable pour certaines expériences à l'air afin d'empêcher son oxydation<sup>1</sup>) etc.

### 4.2 La pointe

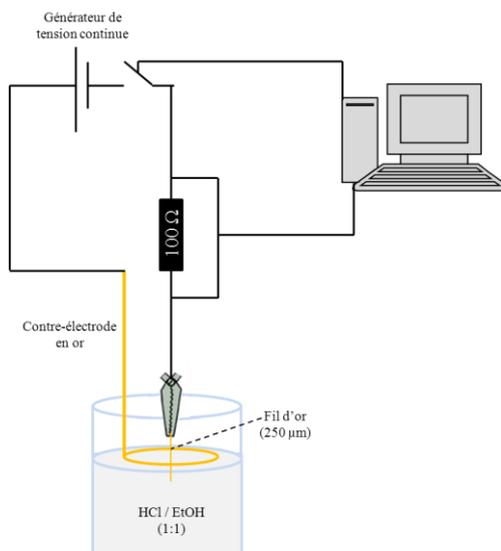
Les pointes ne diffèrent pas par leur nature de celles utilisées à l'interface liquide/solide. Certaines, en platine-iridium, ont été coupées mécaniquement et principalement utilisées pour faire de la pure cartographie. Elles ont pu servir au sein d'expériences de détection de photons mais leur ont été préférées des pointes en or fabriquées par voie électrochimique dont voici le détail du protocole de fabrication mis au point par un précédent doctorant (I. Berline). L'aspect principal d'un point de vue pratique a été d'obtenir une méthode de fabrication en une seule étape et reproductible.

L'électrolyte utilisé est un mélange 50:50 d'acide chlorhydrique fumant (HCl à 37% provenant d'Aldrich) et d'éthanol absolu (EtOH > 98% également de chez Aldrich). Le mélange est préparé quelques minutes avant la réalisation des pointes et ne peut être utilisé que pour une dizaine de pointes. Au-delà de ce chiffre, la vitesse d'attaque ralentit fortement et l'extrémité des pointes n'est plus assez fine (des pointes de 10 à 100 nm de rayons de courbure avec un angle au sommet de 20 à 30° ayant été ciblées).

La contre-électrode est un anneau d'or de 1,5 cm de diamètre réalisé à partir du même fil d'or à 99,99 % de 250 µm de diamètre. Cet anneau est placé dans la solution de manière à affleurer la surface et le fil d'or y est plongé en son centre de manière à n'immerger qu'un ou deux millimètres. La coupure se fait donc à la surface de la solution. Au fur et à mesure des attaques, un dépôt terne d'oxyde d'or se forme sur la contre-électrode ( $\text{AuCl}_4^-$  ou  $\text{AuCl}_2^-$ ) qu'il faut régulièrement enlevé en ponçant avec du papier de verre. D'autres contre-électrodes ont été testées, en graphite ou en platine, mais elles engendraient des temps d'attaque plus longs à des tensions plus élevées pour des résultats similaires au cas de l'or.

---

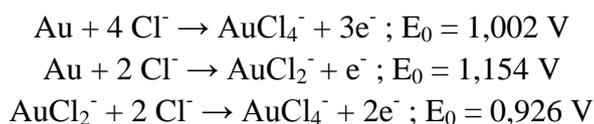
<sup>1</sup> M. C. Hersam, N. P. Guisinger, J. W. Lyding, D. S. Thompson, J. S. Moore. Atomic-Level Study of the Robustness of the Si (100)-2×1:H Surface Following Exposure to Ambient Conditions. *App. Phys. Lett.* **78**, 886 (2001).



**Figure 2.20** : Schéma du montage de fabrication des pointes en or par attaque électrochimique dans une solution HCl/EtOH.

Les pointes, préalablement nettoyées des impuretés au chalumeau à propane (flamme à H<sub>2</sub> non disponible à proximité), sont fixées à l'extrémité d'une pince crocodile reliée au générateur de tension puis immergées dans la solution. Elles doivent être placées de manière perpendiculaire à la surface de la solution afin que l'attaque électrochimique soit parfaitement symétrique. Cette précaution permet d'éviter d'avoir des pointes se terminant par un crochet.

La coupure du fil se fait selon les réactions<sup>1,2,3</sup> :



avec  $E_0$ , le potentiel standard de chaque couple.

La contre-électrode et le fil d'or sont reliés à un générateur de tension continue, piloté par ordinateur, qui délivre une tension variant de 0 à 10 V. Le courant électrochimique est mesuré aux bornes d'une résistance de 100 Ω et récupéré par un convertisseur analogique-numérique. Un programme simple en Visual Basic permet alors d'enregistrer ces variations et de couper la tension lorsque sa valeur devient inférieure à la valeur de consigne (0,1 mA). L'attaque du fil se fait essentiellement au niveau du ménisque entre électrolyte et l'air. Au bout de six à

<sup>1</sup> B. Ren, G. Picardi, B. Pettinger. Preparation of Gold Tips Suitable for Tip-Enhanced Raman Spectroscopy and Light Emission by Electrochemical Etching. *Review of Scientific Instruments*. **75**, 837 (2004).

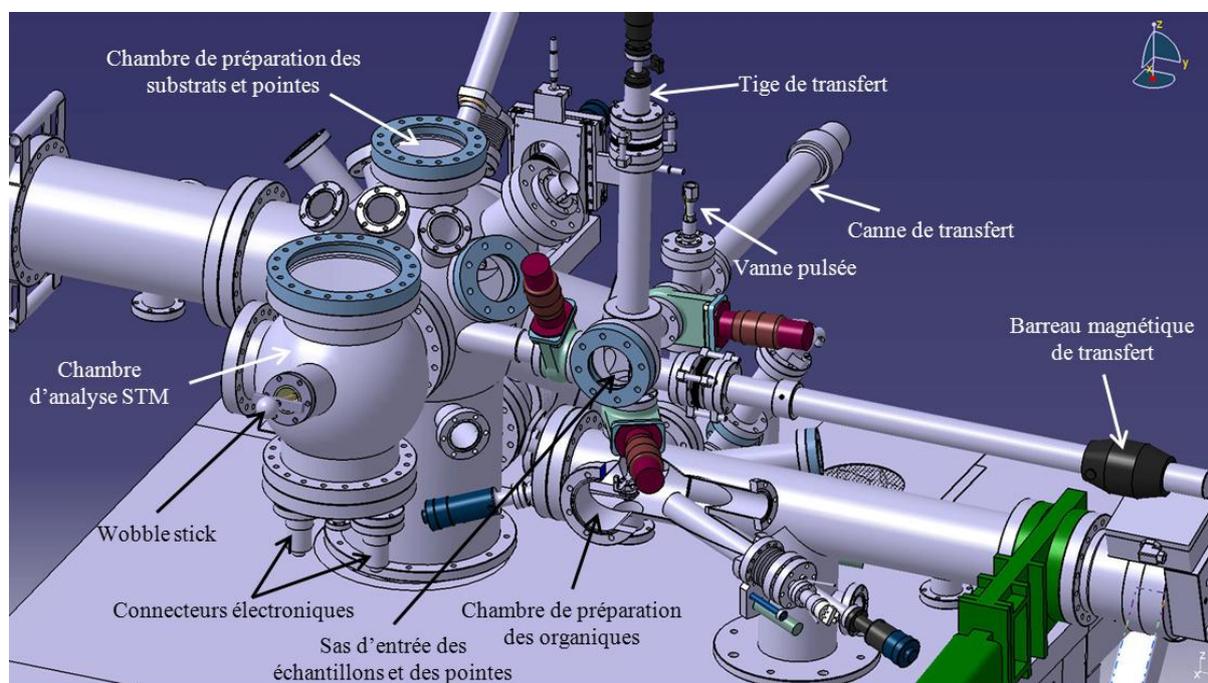
<sup>2</sup> D. G. Peters, J. J. Lingane. New Method for Determining Small Concentrations of Chloride Ion. *Analytica Chimica Acta* **26**, 75 (1962).

<sup>3</sup> S. Ye, C. Ishibashi, K. Shimazu, K. Uosaki. An *in situ* Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of the Dissolution Process of a Gold Electrode in Perchloric Acid Solution Containing Chloride Ion. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1614 (1998).

sept minutes, lorsque, le courant chute brutalement, le poids de la partie immergée devient trop lourd pour le fil et celle-ci tombe alors au fond du bécher. Les pointes sont ensuite rincées (EtOH et H<sub>2</sub>O Milli-Q), séchées sous flux d'azote et stockées tête en bas afin, l'or étant extrêmement ductile, qu'elles ne se recourbent pas sur elles-mêmes.

### 4.3 Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé a été progressivement amélioré. En voici la composition actuelle :

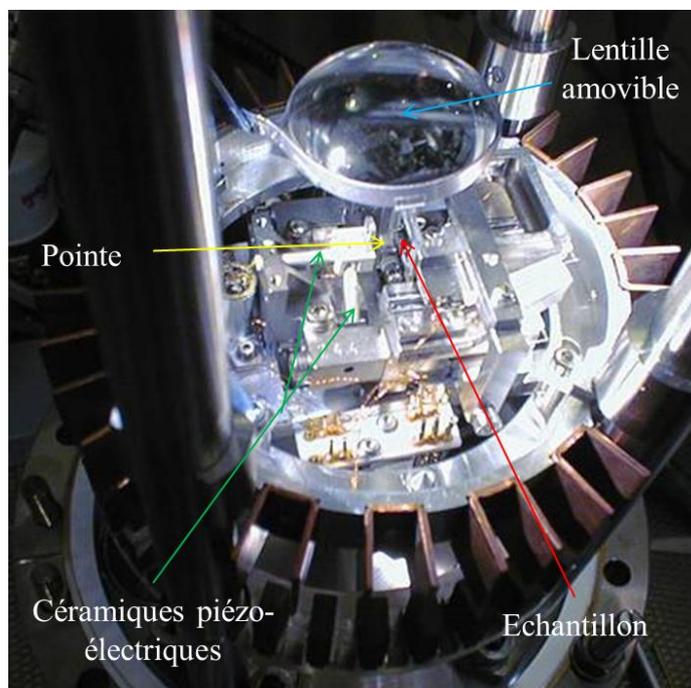


**Figure 2.21** : Schéma du STM sous ultra-haut vide.

#### Le microscope STM

Le système de déplacement est assuré par un tripode piézo-électrique observable sur la Figure 2.22. L'ensemble « pointe-substrat » est solidaire d'un bloc suspendu mécaniquement par un système de ressorts. Ce socle est ensuite stabilisé à partir de courants de Foucault afin d'éviter toutes vibrations. L'isolation acoustique est assurée par le bâti, et par le vide. L'ensemble se trouve dans la chambre d'analyse STM qui est surplombée par un hublot de grande taille afin de faciliter un accès optique tant pour des expériences d'émission de photons que d'excitation laser. Comme pour l'interface liquide-solide, l'électronique et le logiciel d'acquisition d'image ont été réalisés au laboratoire. Il est à préciser qu'avec cet

instrument, seul un balayage le long d'une ligne horizontale est possible. L'échantillon, étant la partie mobile du STM (et non la pointe comme pour l'interface liquide/solide), ne peut se déplacer de manière verticale. La tension est, à l'opposé du système à l'interface liquide/solide, appliquée à la pointe.



**Figure 2.22** : Photographie du STM fonctionnant à température ambiante.

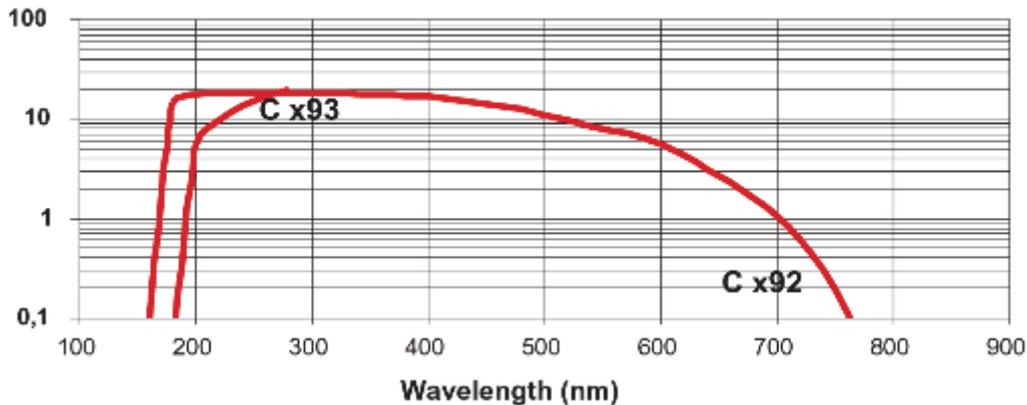
### Le système de pompage

Il est assuré de manière classique par deux ou trois étages de pompage. Les chambres d'analyse STM et de préparation des organiques possèdent des systèmes de pompage indépendants, composés d'une pompe primaire à palettes en série avec une pompe turbomoléculaire, associée à une pompe ionique. La pompe ionique, qui tourne en permanence, permet l'obtention de vide classiquement dans les  $10^{-10}$  mbar pendant la réalisation des images STM. Un évaporateur au titane est également présent et se met à fonctionner toutes les six heures de manière à piéger les dernières traces de « matière polluante » qui pourraient être présentes dans l'enceinte d'analyse. Il va de soi qu'il doit impérativement être arrêté, tout comme les jauges de pression, lors de l'acquisition des cartes de photons. Enfin, le vide dans le sas d'introduction est obtenu en faisant tourner une voire les deux pompes turbomoléculaires qui l'entourent. En ouvrant la vanne présente entre ce sas et la chambre de préparation des organiques tout comme celle entre ce sas et l'endroit où se font les dépôts par vanne pulsée, un vide relativement bon ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar) peut être atteint en plusieurs dizaines de minutes.

La vanne pulsée présente sur le montage a été ajoutée au cours de cette thèse et son fonctionnement ainsi que son utilité sont décrits dans le paragraphe suivant.

### Le photodétecteur

Le détecteur utilisé est un photomultiplicateur (CPM) 993 de chez PerkinElmer Optoelectronics.



**Figure 2.23** : Réponse spectrale du CPM utilisé.

Lorsqu'un photoélectron percute la photocathode à l'entrée du CPM, il lui arrache un électron par effet photoélectrique. Cet électron sous l'effet du champ électrique généré par l'alimentation, va être accéléré et va entrer en collision avec les parois du CPM. L'énergie lors de cette collision est telle qu'un ou plusieurs électrons identiques sont générés. Ce phénomène ressemble à l'effet photoélectrique mais avec des électrons comme particules incidentes.

Chaque électron ricoche plusieurs fois sur la paroi de façon à ce qu'à la sortie du CPM on puisse avoir une amplification de l'énergie de l'ordre de  $10^8$ . Le CPM a un temps de réponse de 3 ns pour un gain typique de  $3 \cdot 10^8$  avec un courant d'obscurité de 50 pA qui varie en fonction du gain et des longueurs d'ondes étudiées.

En compensation d'une gamme spectrale plus étroite (185-785 nm), le CPM se différencie de la photodiode à avalanche préalablement décrite par l'aire de sa surface sensible qui est beaucoup plus importante ( $1 \text{ cm}^2$ ).

Ce détecteur a été principalement utilisé sous vide mais également à l'interface liquide/solide lorsque les réglages de la photodiode se sont avérés délicats.

#### **4.4 La réalisation des dépôts : méthodes**

En vue de promouvoir une éventuelle émission sous pointe, les substrats placés sous vide ont, au plus tôt, été constitués d'or afin d'optimiser directement la propagation des plasmons (cf partie 2.3 du chapitre I). Leur méthode de préparation a été précédemment décrite et ne diffère en rien des expériences conduites à l'interface liquide/solide. Seules les méthodes de dépôt ont pu varier, en vue d'optimiser la qualité d'organisation des surfaces, et sont décrites dans la partie qui suit.

##### Le « drop-casting » et la trempe

En « drop-casting », à l'image des dépôts réalisés à l'interface liquide/solide, une goutte d'un volume variable (entre 3 et 10  $\mu\text{L}$ ) est déposée sur la surface. Cette dernière est ensuite inclinée de manière à ce que la goutte puisse totalement s'étaler puis laissée à l'air libre afin de laisser le solvant s'évaporer. Dans notre étude, le principal solvant utilisé est l'eau, solvant loin d'être idéal en ce qui concerne ses capacités d'évaporation.

Pour ce qui est de la trempe, la surface est simplement plongée dans une solution contenant la molécule d'intérêt pendant un temps variable (de 10 minutes à plusieurs heures). Etant donné les différentes concentrations utilisées pour ce procédé, la surface est généralement rincée abondamment avant d'être étudiée.

##### L'électrodépôt

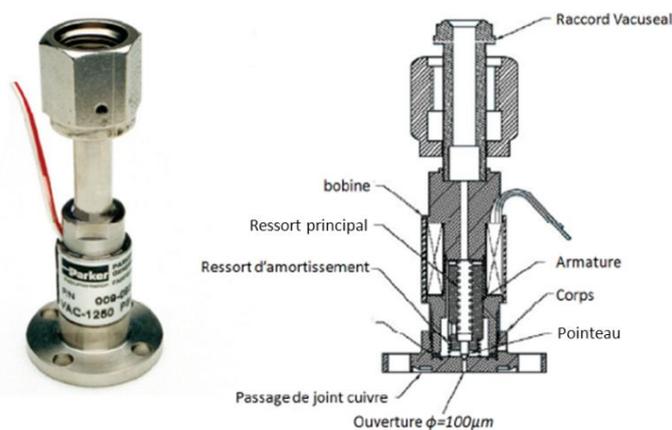
Dans cette technique, la surface est tenue par l'intermédiaire d'une pince reliée à un générateur de tension continue, qui permet donc d'appliquer un potentiel de signe et de valeur variable, tout en étant plongée dans la solution d'intérêt. Les molécules (en réalité des polymères) ayant été déposées par cette méthode étant chargées négativement, le potentiel appliqué sur la surface a donc été choisi positif. Sa valeur, qui ne doit pas être trop élevée afin d'éviter tout effet de champ au sein de la solution et à proximité de la surface, a été fixée, après différents essais, à + 180 mV. Enfin, son application dure deux minutes. Les surfaces ainsi préparées sont également rincées abondamment.

Pour les trois méthodes ici décrites, la préparation se déroule à l'air. Afin d'éviter toute contamination du bâti ultravide mais aussi pour minimiser les temps de pompage, les surfaces sont soigneusement séchées sous flux d'azote préalablement à leur introduction, contrairement à la quatrième méthode qui a été la plus utilisée et qui permet une préparation *in situ* des échantillons.

### La vanne pulsée

Il s'agit d'une technique qui a pu faire ses preuves pour le dépôt de nano-cristaux ou encore de polymères et, de manière générale, pour des objets relativement volumineux qui sont plus difficilement déposables par voie gazeuse<sup>1,2</sup>. Dans le cadre de ce travail, des polymères, dérivés de polyphénylènevinylènes (PPV) et de polyalkylthiophènes (PATs) ont ainsi été déposés.

Le principe de la vanne pulsée est simple. Le réservoir présent au sein de la vanne (Figure 2.24) contient la solution d'intérêt. A l'extrémité de ce réservoir, se situe un pointeau en téflon qui, sous l'action d'un champ magnétique, se soulève un bref instant (ajustable) afin de laisser passer une infime quantité de la solution. Se retrouvant en contact direct et très brutal avec le vide (de l'ordre de  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar), la solution se vaporise immédiatement sous la forme d'une suspension de fines gouttelettes qui viennent alors se déposer sur la surface présente en vis-à-vis (à quelques centimètres). Le solvant est supposé s'évaporer rapidement permettant uniquement aux molécules de se déposer. Ceci n'est, en réalité, jamais complètement le cas et, selon sa volatilité, une quantité plus ou moins importante de solvant se retrouve, malgré tout, déposée sur la surface. Dans les expériences ici menées, l'eau a été choisie comme solvant. Il a été vérifié que sa présence ne dégradait en rien la qualité de surface des échantillons.



**Figure 2.24** : Photographie et schéma de la vanne pulsée 099-0305-900.

La vanne utilisée est un modèle de chez Parker, la 099-0305-900. Afin de réduire au maximum les éventuelles pollutions entraînées par cette technique, la vanne a été physiquement isolée du reste du bâti, comme indiqué sur la Figure 2.21.

<sup>1</sup> L. Grill, I. Stass, K.-H. Rieder, F. Moresco. Preparation of Self-Ordered Molecular Layers by Pulse Injection. *Surface Science Letters* **600**, L143 (2006).

<sup>2</sup> Y. Tarada, H. Shigekawa, Y. Suwa, S. Heike, M. Fujimori, T. Hashizume. Electronic Structures of Individual Poly(3-hexylthiophene) Nanowires on Hydrogen-Terminated Si (110) Surfaces. *Jap. J. Appl. Phys.* **45**, 1956 (2006).

## 5. Le STM / AFM (Microscope à Force Atomique)

### 5.1 Intérêts et principe de fonctionnement

Certaines expériences de ce travail, sur une molécule précise qui sera explicitée ultérieurement, ont été menées en collaboration avec une autre équipe du SPCSI, les Laboratoires des Interfaces et Surfaces d'Oxydes. Les observations ont été menées sur un instrument récemment développé, un AFM/STM à température variable de chez Omicron<sup>1</sup> modifié pour fonctionner en mode Qplus<sup>2</sup> sous UHV et piloté par un contrôleur de chez Nanonis-SPECS<sup>3</sup>. Sur ce montage<sup>4,5</sup>, un diapason (« tuning fork ») est activé mécaniquement et sa réponse en vibration détectée au moyen d'un pré-amplificateur fait maison dont le principe repose sur le travail développé dans l'équipe de Courtois<sup>6</sup> (convertisseur courant-tension présentant un gain de  $2 \times 10^8 \Omega$ ). En fait, deux pré-amplificateurs sont utilisés ce qui permet de travailler en mode STM et en mode AFM en parallèle.

L'imagerie AFM est réalisée en mode FM-AFM c'est-à-dire en modulation de fréquence. Dans ce mode, tout comme dans le signal de phase en mode AM-AFM, la réponse en topographie est donnée par le décalage en fréquence de la pointe tandis que l'amplitude est gardée constante au travers d'une autre boucle qui adapte donc le niveau d'excitation donnant lieu au signal de « damping », appelé également signal de dissipation des forces<sup>7,8</sup>. C'est ce mode qui a pu être particulièrement intéressant dans notre étude. Il est directement lié à l'énergie dissipée par l'interaction pointe-surface.

Les informations que nous avons pu collecter à l'issue de ces expériences sont donc la topographie en mode STM, l'erreur sur le courant en STM, la modulation de fréquence en AFM ainsi que la dissipation des forces en AFM.

---

<sup>1</sup> Omicron NanoTechnology GmbH, Taunusstein, Germany.

<sup>2</sup> F. J. Giessibl. *Advances in Atomic Force Microscopy. Rev. Mod. Phys.* **75**, 949 (2003).

<sup>3</sup> SPECS Zurich GmbH, technoparkstr. 1, 8005 Zurich, Switzerland.

<sup>4</sup> J. Hayton, F. Lincker, R. Demadrille, M. Linares, M. Brun, B. Grévin. Pi-Conjugated Molecular Nanowire Stacks Investigated by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy in the qPlus Configuration. *App. Phys. Exp.* **2**, 091501 (2009).

<sup>5</sup> J. Hayton, J. Polesel-Maris, R. Demadrille, M. Brun, F. Thoyer, C. Lubin, J. Cousty, B. Grévin. Atomic Force Microscopy Imaging Using a Tip-on-Chip: Opening the Door to Integrated Near Field Nanotools. *Rev. Scient. Ins.* **81**, 093707 (2010).

<sup>6</sup> J. Senzier, P. S. Luo, H. Courtois. Combined Scanning Force Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy of an Electronic Nanocircuit at Very Low Temperature. *App. Phys. Lett.* **90**, 043114 (2007).

<sup>7</sup> R. Garcia, C. J. Gómez, N. F. Martinez, S. Patil, C. Dietz, R. Magerle. Identification of Nanoscale Dissipation Processes by Dynamic Atomic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 016103 (2006).

<sup>8</sup> H. Hölscher, B. Gotsmann, W. Allers, U. D. Schwarz, H. Fuchs, R. Wiesendanger. Measurement of Conservative and Dissipative Tip-Sample Interaction Forces with a Dynamic Force Microscope Using the Frequency Modulation Technique. *Phys. Rev. B.* **64**, 075402 (2001).

## 5.2 Préparation des pointes

Cette fabrication constitue la clef de voûte de toute expérience en AFM/STM. Elle repose sur de nombreuses et délicates étapes dont les principales sont ici succinctement résumées. La sonde repose donc sur un diapason en quartz, présent dans toutes les montres à quartz dont le rôle premier est de définir la seconde (leur fréquence de résonance typique est de 32 kHz). Ce diapason repose lui-même sur un support époxy non-conducteur qui est à son tour placé sur un porte-pointe particulier.



**Figure 2.25** : Image au microscope optique d'une sonde de tuning fork placée sur un porte-pointe modifié de VT-AFM Omicron. La flèche indique la pointe en Pt/Ir fabriquée par voie électrochimique.

Le diapason est d'abord fixé sur le support époxy à l'aide d'une colle non conductrice (HD 77) puis laissé au séchage. La pointe est, à son tour, fixée sur le diapason à l'aide d'une colle conductrice (HD 21, colle époxy à l'argent). Enfin, la pointe en Pt/Ir (90:10) est attaquée électrochimiquement dans une solution d'acétone-eau-chlorure de calcium. Elle est placée, tête en l'air dans cette solution, en présence d'une contre-électrode également en Pt. Un courant continu (16 V pic à pic, 45  $\mu$ A) est d'abord appliqué pendant une à deux minutes, afin de couper grossièrement l'extrémité de la pointe, suivi d'un courant alternatif (22 V pic à pic, 40  $\mu$ A stoppé à 20-25  $\mu$ A) pour réellement effectuer l'érosion. Un véritable phénomène de convection est visible au sein de la cellule, responsable de l'attaque. Un facteur important est de ne pas attaquer trop haut sur la pointe coupée par risque de la fragiliser au cours du balayage ce qui peut aller jusqu'à entraîner sa brisure nette. Un précipité de  $\text{PtCl}_6$  se forme au fond de la cellule. Il est à noter que le grand intérêt de ce protocole est de ne pas utiliser de produits dangereux ni toxiques. On peut donc obtenir, et ce de manière reproductible des pointes présentant un apex de 80 nm.

### **5.3 Préparation des échantillons**

A la différence d'un simple STM, cet instrument permet de travailler sur des surfaces non nécessairement conductrices. Dans notre cas, nous avons tout de même travaillé sur HOPG afin de combiner les spectroscopies tunnel en tension et en hauteur avec la spectroscopie de force de l'AFM. Un échantillon de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  a été collé avec la colle conductrice sur un porte-échantillon, nettoyé à l'éthanol puis clivé. Une goutte de solution préparée avec du toluène a ensuite été déposée et le tout placé sous pompage pendant douze heures avant d'être introduit dans l'enceinte d'analyse.





## Chapitre III

### Auto-assemblages tridimensionnels :

### Clip moléculaire et fonctionnalisation

Les molécules tridimensionnelles que nous avons étudiées ici en vue de produire une émission de photons sous pointe présentent une base avec des chaînes alkyles latérales. Nous avons vérifié si cette base leur permettait, comme à leurs analogues bidimensionnels, de s'organiser. Puis, en ajoutant une fonctionnalisation adéquate à l'étage, nous avons étudié les propriétés électroniques et optiques de ces molécules.





Les travaux les plus marquants concernant l'émission de photons par des molécules uniques sous pointe STM ont été présentés dans le chapitre I. Deux approches s'en dégagent : la première consiste à déposer ces molécules sur un substrat préalablement recouvert d'une fine couche d'isolant inorganique tandis que la seconde consiste à former une sous-couche isolante à partir de molécules organiques. Du point de vue de la synthèse chimique, nous savons qu'il est possible de surélever des molécules par l'utilisation de groupements périphériques permettant à la molécule de se « décoller » de la surface (Landers)<sup>1</sup>. La perspective de séparer les molécules géométriquement de la surface est la démarche suivie pour les travaux présentés dans ce chapitre. Nous avons, pour cela, choisi d'utiliser une famille de molécules donnée dont les points de départ sont présentés au chapitre II 3.3 en Figure 2.19 b) et c).

Partant donc d'une molécule plane (Figure 3.1 a), molécule I), conçue pour pouvoir s'organiser sur HOPG, l'idée est de s'élever dans la troisième dimension en venant greffer un pilier cyclophane sur le benzène central. Nous avons, dans la partie 1, examiné l'assemblage des molécules planes. La variation de plusieurs paramètres a été étudiée avec pour but d'en comprendre la structure et la dynamique : concentration, présence de molécules invitées, longueur des chaînes latérales ou encore du cœur conjugué.

Au sommet du pilier central, il devient alors possible d'ajouter différents groupements fonctionnels ou encore un deuxième pilier offrant donc la possibilité d'obtenir trois benzènes en vis-à-vis les uns des autres (Figure 3.1 a), molécules II et III)<sup>2,3</sup>. Plusieurs études ont déjà été réalisées sur les cyclophanes et tendent à montrer que la superposition de ces benzènes ne mène pas directement à un découplage mais, au contraire, à une délocalisation des électrons au travers de la molécule<sup>4,5</sup>. En effet, la distance entre les cycles benzéniques, valant  $3,07 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , est réduite par rapport à un  $\pi$ -stacking qui est d'environ  $3,40 \text{ \AA}$ <sup>5</sup>, ce qui peut s'avérer néfaste dans notre visée. Cependant, il semble que plus le nombre de benzènes superposés est élevé, meilleur est le découplage<sup>6</sup>, ce qui est encourageant dans la mesure où il semble possible de superposer jusqu'à six benzènes<sup>7</sup>. Nous avons donc parfois pallié cet inconvénient par deux moyens : soit, en dissymétrisant les points d'ancrage sur le deuxième niveau, soit en conservant des atomes de soufre au sein des piliers à la place des groupements

<sup>1</sup> M. Yu, N. Kalashnyk, W. Xu, R. Barattin, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, M. Hliwa, X. Bouju, A. Gourdon, C. Joachim, F. Besenbacher, T. R. Linderoth. Supramolecular Architectures on Surfaces Formed through Hydrogen Bonding Optimized in Three Dimensions *ACS Nano* **4**, 4097 (2010).

<sup>2</sup> D. Bléger, D. Kréher, F. Mathevet, A.-J. Attias, I. Arfaoui, G. Metgé, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. Periodic Positioning of Multilayered [2.2]Paracyclophanes-Based Nanopillars. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8412 (2008).

<sup>3</sup> Thèse de Doctorat de David Bléger. Université Pierre et Marie Curie (2008).

<sup>4</sup> D. S. Seferos, S. A. Trammell, G. C. Bazan, J.G. Kushmerick. Probing  $\pi$ -Coupling in Molecular Junctions. *Proc. Nat. Ac. Sci.* **102**, 8821 (2005).

<sup>5</sup> G.C. Bazan. Novel Organic Materials through Control of Multichromophore Interactions. *J. Org. Chem.* **72**, 8615 (2007).

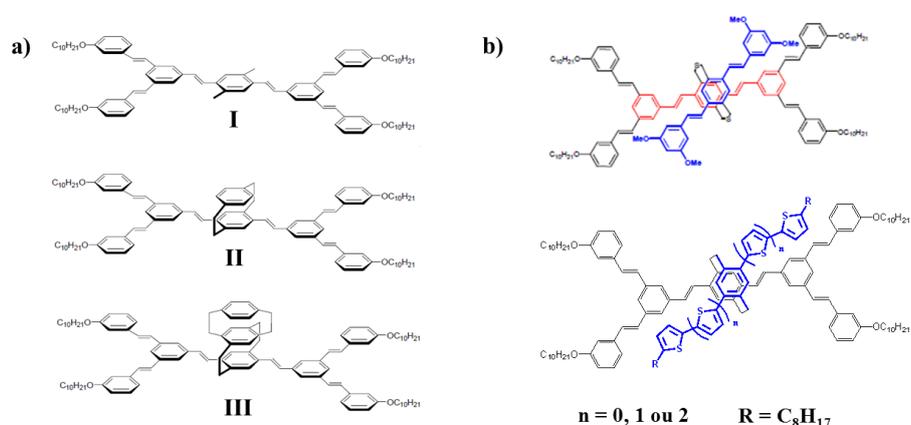
<sup>6</sup> S. T. Schneebeli, M. Kamenetska, Z. Cheng, R. Skouta, R.A. Friesner, L. Venkataraman, R. Breslow. Single-Molecule Conductance through Multiple  $\pi$ - $\pi$  Stacked Benzene Rings Determined with Direct Electrode-to-Benzene Ring Connections. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2136 (2011).

<sup>7</sup> T. Otsubo, S. Mizogami, I. Otsubo, Z. Tozuka, A. Sakagami, Y. Sakata, S. Misumi. Layered Compounds. XV. Synthesis and Properties of Multilayered Cyclophanes. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **46**, 3519 (1973).

méthylènes finaux. Ces deux modifications ont pour conséquence géométrique d'accroître la distance entre les niveaux.

L'ajout d'un étage supplémentaire a ensuite été étudié : d'un benzène dans la partie 2 (Figure 3.1 a), molécule II) ou de groupements fluorophores plus volumineux dans la partie 3 (molécules « Janus »<sup>1</sup> de la Figure 3.1 b)). Enfin, dans la partie 4, l'ajout de deux étages a été exploré (Figure 3.1 a), molécule III).

Pour toutes ces molécules, l'idée de départ a été de nous assurer que la capacité d'assemblage apportée par la base présentant les clips pouvait être conservée, malgré la croissance des molécules dans la troisième direction afin, ultimement, d'en sonder les propriétés électroniques.



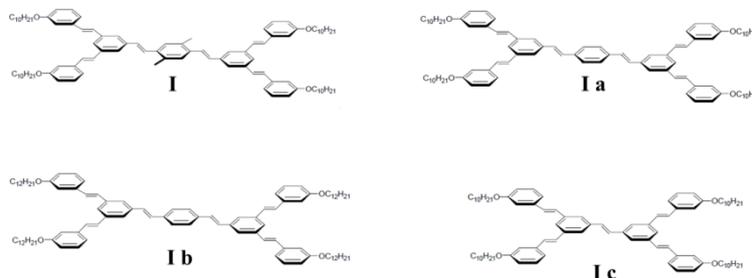
**Figure 3.1** : Famille des molécules considérées. a) Formule semi-développée de la molécule de départ I permettant d'obtenir l'auto-assemblage bidimensionnel et de ses dérivés à un (II) puis deux piliers cyclophanes (III). Pour II, seul un des deux énantiomères est ici présenté, comme pour III, qui compte trois autres diastéréoisomères. b) Formules semi-développées de molécules « Janus » portant des groupements fluorophores.

Toutes les molécules ici présentées ont été synthétisées au Laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) dans le cadre des thèses de David Bléger (2008) et, pour les composés possédant un étage dérivé d'oligothiophènes, d'Amina Bakhma (2011).

<sup>1</sup> D. Bléger, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, A. Bocheux, S. Latil, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. Janus-Like 3D Tectons: Self-Assembled 2D Arrays of Functional Units at a Defined Distance from the Substrate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6562 (2011).

## 1. Auto-assemblage bidimensionnel et influence de plusieurs paramètres sur sa structure

Ne seront abordées dans cette partie que les molécules planes c'est-à-dire très proches de la molécule **I**.



**Figure 3.2 :** Molécule **I** et ses analogues. La **I a** ne comporte pas les deux groupements méthyles centraux, la **I b** possède des chaînes alkyles à douze carbones tandis que la **I c** est diminuée d'un styrène.

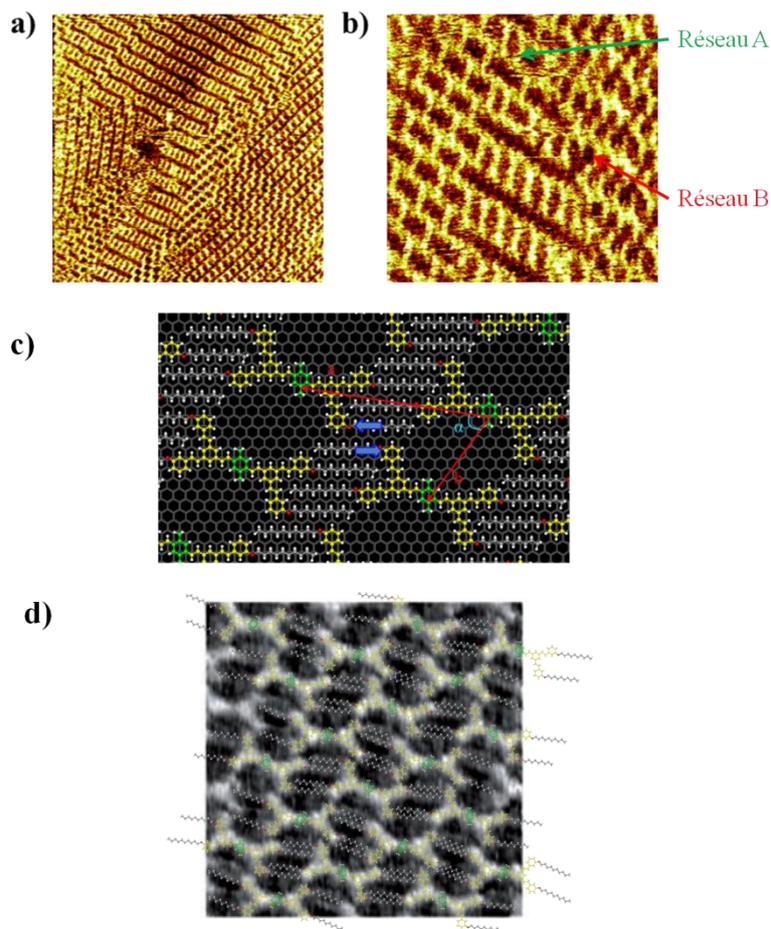
### 1.1 Influence de la concentration en soluté

Les molécules **I** et **I a** ont été déposées sur HOPG fraîchement clivé, à différentes concentrations. Les solutions mères de départ sont à  $3 \cdot 10^{-4}$  M et toutes les solutions filles en sont issues.

La molécule **I**, dont la différence avec la **I a** consiste en la présence de deux groupements méthyles sur le benzène central, a été étudiée à différentes concentrations. Deux réseaux, A et B, sont obtenus simultanément pour la solution la plus concentrée tandis que seul persiste le réseau B pour les concentrations inférieures<sup>1</sup>. Au-delà de cette co-existence de deux réseaux, il est évident que le fait d'utiliser des concentrations élevées mène à l'apparition d'un nombre important de domaines qui augmente (tandis que leur taille diminue) parallèlement à l'augmentation de la concentration de la solution utilisée<sup>2</sup>. Il est également à noter que deux orientations existent au sein du réseau A, comme le montre la Figure 3.3 d).

<sup>1</sup> D. Bléger, D. Kréher, F. Mathevet, A.-J. Attias, I. Arfaoui, G. Metgé, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. Periodic Positioning of Multilayered [2.2]Paracyclophanes-Based Nanopillars. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8412 (2008).

<sup>2</sup> A. Bellec, C. Arrigoni, G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Mathevet, D. Kréher, A.-J. Attias, F. Charra. Solution-Growth Kinetics and Thermodynamics of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers. *J. Chem. Phys.* **134**, 124702 (2011).



**Figure 3.3 :** a) et b) Images STM de la molécule **I** à la concentration mère à différentes échelles montrant la présence de deux réseaux. Le réseau A reste cependant minoritaire par rapport au B. On peut ici préciser qu'un troisième réseau est, de manière occasionnelle, visible (zone cerclée) sur l'image a)  $I_T = 40 \text{ pA} / V_T = -930 \text{ mV} / 100 \times 100 \text{ nm}^2$ . b)  $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -930 \text{ mV} / 32 \times 32 \text{ nm}^2$ . c) Modèle associé au réseau B. Figure reproduite d'après [1]. d) Superposition de molécules dont la chaîne alkyle est déviée de  $5^\circ$  sur une image du réseau A.

Le réseau B est représenté en Figure 3.3 c). Ses paramètres de maille sont  $a=3,84 \text{ nm}$ ,  $b=2,08 \text{ nm}$  et  $\alpha=64^\circ$ , en accord avec les images obtenues. Sur des images réalisées à grande échelle, certains défauts peuvent être vus et correspondent à la formation de domaines différents. Ces défauts sont dus au glissement possible des chaînes alkyles les unes par rapport aux autres sur le graphite, glissement représenté par les larges flèches bleues. Ce décalage augmente la couverture du substrat par les molécules aux dépens d'une diminution de l'interaction entre les chaînes, ce qui se retrouve aux concentrations les plus élevées.

Les  $\text{CH}_3$  centraux semblent jouer un rôle particulier. La réalisation du modèle du réseau A a été tentée, en respectant la règle de l'épitaxie des chaînes alkyles sur HOPG. Cependant, même en forçant la torsion de celles-ci par rapport à la partie conjuguée de la molécule, il n'a

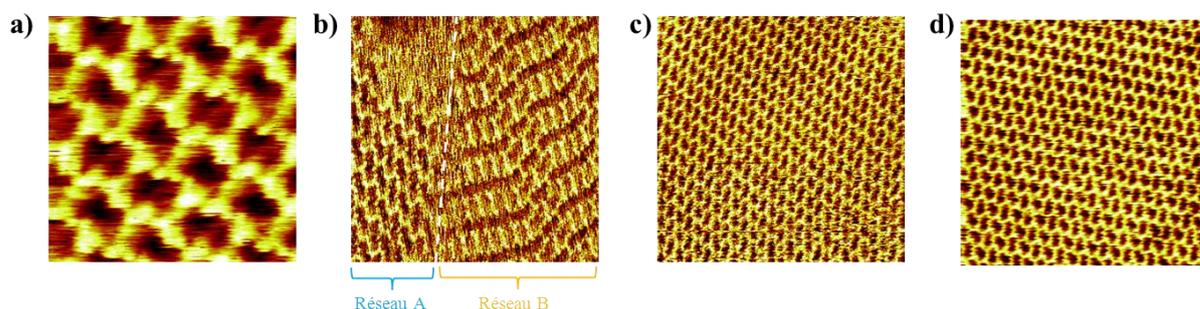
<sup>1</sup> D. Bléger, D. Kréher, F. Mathevet, A.-J. Attias, I. Arfaoui, G. Metgé, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. Periodic Positioning of Multilayered [2.2]Paracyclophanes-Based Nanopillars. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8412 (2008).

pas été possible d'élucider l'arrangement. Ce point est illustré sur la Figure 3.3 d) sur laquelle la chaîne est déviée de 5° par rapport à l'angle habituel mais ne permet cependant pas d'obtenir une épitaxie correcte sur le HOPG. On peut dire que les chaînes alkyles dans le cas du réseau A, se trouvent en décalage par rapport à celles du réseau B pour lequel elles sont alignées en colonnes (partie sombre des images). Par décalage, on entend ici que les chaînes du réseau A sont en alternance avec les parties conjuguées sur ce qui correspond aux colonnes dans le cas du réseau B. Ce point expliquerait que la molécule **I** s'organise principalement en réseau B puisque les CH<sub>3</sub>, par gêne purement stérique, défavorisent la présence des chaînes alkyles à ces endroits.

Le fait que deux orientations soient visibles pour le réseau A signifie que la moitié des molécules sont posées sur une face (orientation droite) tandis que l'autre moitié est posée sur l'autre face (orientation gauche). Pour le réseau B, une seule orientation existe. La différenciation des faces des molécules n'est possible qu'une fois les molécules adsorbées puisque de libres rotations ont lieu en solution, phase au sein de laquelle les molécules ne sont donc pas chirales.

Lors de l'utilisation de concentrations plus faibles, le nombre de défauts diminue mais les chaînes alkyles présentes à la périphérie des molécules, qui sont clippées les unes aux autres, peuvent cependant encore glisser et mener à un assemblage différent. Pour pallier ce phénomène, il est envisageable d'effectuer un co-dépôt avec des molécules dites « invitées » dont la taille et la forme, judicieusement choisies, peuvent permettre une maîtrise plus pointue de l'assemblage, comme le montre la littérature avec d'autres systèmes nanoporeux<sup>1</sup>. Ce point est développé dans le paragraphe suivant.

La molécule **I a** a été étudiée à sa concentration mère puis à des dilutions allant de 5 à 80. Pour toutes, le réseau A a été obtenu (Figure 3.4 a), c), d)), exception faite de la dilution par 20 où quelques zones d'un second réseau B ont pu être imagées (Figure 3.4 b)).

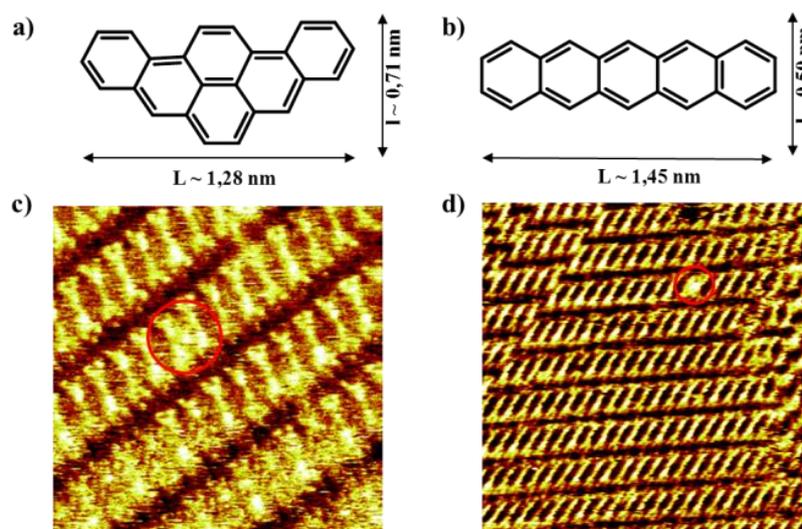


**Figure 3.4 :** Images STM de la molécule **I a** diluée par a) 10 avec obtention d'un premier type de réseau A ( $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -975 \text{ mV} / 13 \times 13 \text{ nm}^2$ ) b) 20 avec obtention du réseau A ainsi qu'un second réseau B ( $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -775 \text{ mV} / 25,5 \times 25,5 \text{ nm}^2$ ) c) et d) respectivement 40 et 50 avec obtention du seul réseau A ( $I_T = 40 \text{ pA} / V_T = -885 \text{ mV} / 50 \times 50 \text{ nm}^2$ ).

<sup>1</sup> S. Lei, M. Surin, K. Tahara, J. Adisojojoso, R. Lazzaroni, Y. Tobe, S. De Feyter. Programmable Hierarchical Three-Component 2D Assembly: Recognition, Selection, and Transformation. *Nano Lett.* **8**, 2541 (2008).

## 1.2 Insertion de molécules invitées

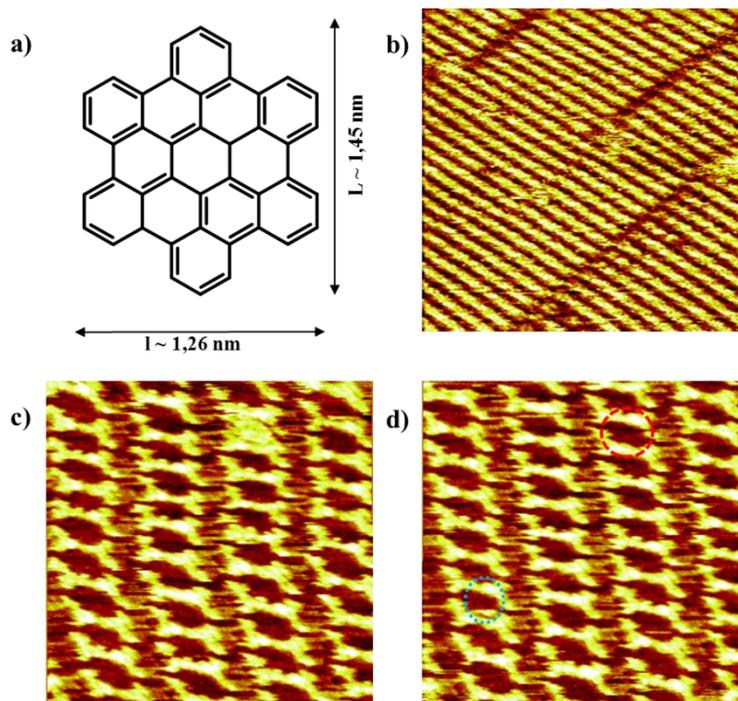
La molécule **I** a d'abord été choisie, pour y insérer trois types de molécules de tailles différentes, puisqu'elle forme préférentiellement le réseau B susceptible de les accueillir. Ces molécules invitées sont relativement grandes puisque la cavité présente au sein du réseau est assez importante.



**Figure 3.5 :** Molécules invitées de petites tailles. a) Formule du dibenzo(a,i)pyrène. b) Formule du pentacène. c) Image STM de la molécule hôte **I** avec une des rares insertions de dibenzo(a,i)pyrène ( $I_T = 25 \text{ pA} / V_T = -970 \text{ mV} / 24 \times 24 \text{ nm}^2$ ). d) Situation identique pour l'insertion de pentacène ( $I_T = 40 \text{ pA} / V_T = -1150 \text{ mV} / 40 \times 40 \text{ nm}^2$ ).

Les insertions de dibenzo(a,i)pyrène et de pentacène (respectivement, Figures 3.5 a) et b)) ont été étudiées. Toutes deux n'ont montré que de très rares insertions réussies au sein du réseau B prédominant (Figures 3.5 c) et d), corrigées de la dérive). Il semble que ces molécules soient trop petites pour être retenues au sein d'une cavité et qu'elles se limitent donc à être présentes en solution. La faible surface d'interaction qu'elles présentent avec le substrat, synonyme d'une faible enthalpie d'adsorption, et leur grande entropie pourraient justifier leur désorption favorisée par rapport à de plus volumineuses molécules.

Une molécule invitée deux fois plus large a donc été choisie pour tenter l'immobilisation au sein des cavités, il s'agit de l'hexabenzocoronène (HBC, Figure 3.6 a)).



**Figure 3.6 :** Insertion d'hexabenzocoronène. a) Formule de l'hexabenzocoronène<sup>1</sup>. b) Remplissage complet des cavités formées par la molécule **I a** par du HBC trois fois plus concentré que sur les images a) et b) ( $I_T = 25 \text{ pA} / V_T = -1425 \text{ mV} / 79 \times 79 \text{ nm}^2$ ). c) et d) « Disparition » d'une molécule de HBC au sein du réseau de molécule **I a**. ( $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -680 \text{ mV} / 28 \times 28 \text{ nm}^2$ ).

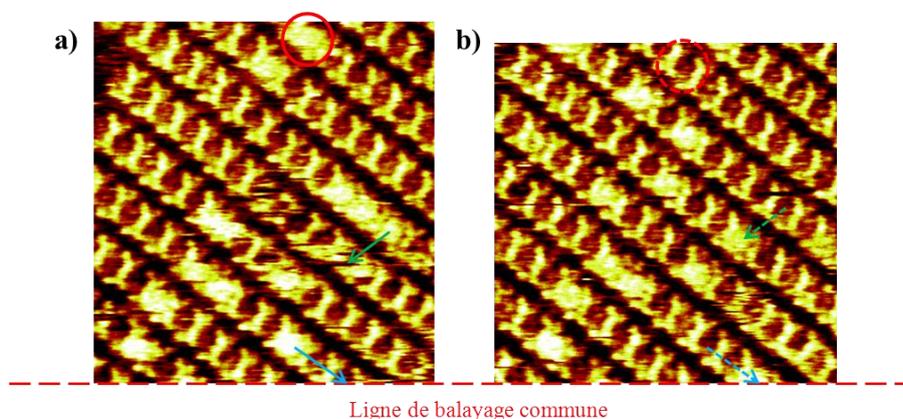
Déposé à très faible concentration, le HBC semble pouvoir s'insérer au sein des cavités d'une manière beaucoup plus nette que les deux molécules invitées précédentes. Quelques minutes après dépôt, on peut observer certaines cavités occupées par une molécule puis vides sur l'image suivante et inversement. Les Figures 3.6 c) et d) illustrent cette étape. Il s'agit de deux images successives dont la ligne commune se situe en bas de chacune d'elle. En rouge sur l'image de droite, la cavité précédemment occupée par un HBC est laissée libre. De même, dans la partie inférieure du cercle bleu, on peut voir une trace laissée par une molécule qui est passée subrepticement c'est-à-dire qui a quitté le site qu'elle occupait pendant que l'image se déroulait. Il semble donc évident que les molécules se déplacent, à faible concentration. Lorsque l'on augmente celle-ci d'un facteur trois, on obtient en des temps très courts (1h), un remplissage quasi-complet des cavités formées par les molécules hôtes, comme l'illustre l'image b). Les lignes de démarcation correspondent aux joints de grain entre domaines de molécule **I** et n'ont pas de lien direct avec la présence de la molécule invitée.

Le taux de remplissage des cavités ne varie donc pas linéairement avec la concentration en solution. Un tel comportement n'est d'ailleurs pas spécialement attendu, l'augmentation du taux de remplissage se faisant bien plus progressivement. Cependant, une augmentation d'un facteur trois ne devrait pas avoir une telle conséquence. On peut ici penser à un effet collectif

<sup>1</sup> T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, R. Staub, M. Törker, T. Fritz, Ch. Kübel, K. Müllen, K. Leo. Direct Observation of Organic-Organic Heteroepitaxy: Perylene-Tetracarboxylic-Dianhydride on Hexa-Benzocoronene on Highly Ordered Pyrolytic Graphite. *Surf. Sci.* **445**, 358 (2000).

des cavités remplies. Une cavité remplie aurait donc tendance à favoriser le remplissage des molécules voisines. Le taux de remplissage pourrait alors augmenter de façon exponentielle avec la concentration. Un autre facteur peut également jouer. Il s'agit de l'étalement de la goutte qui n'est pas si homogène qu'on pourrait le penser et qui a donc une influence directe sur la représentativité des zones imagées. Aux concentrations les plus faibles, il est possible que nous ayons imagé une zone très peu remplie, jouxtant d'autres plus remplies.

Afin d'élucider le mécanisme de déplacement du HBC au sein des cavités, des concentrations intermédiaires ont été utilisées. Certaines expériences ont même été menées à des températures inférieures à la température ambiante, couramment utilisée dans les résultats présentés dans ce manuscrit. Cependant, le gain obtenu sur le ralentissement du déplacement des molécules par cette baisse de température (additionnée à une augmentation de la vitesse de balayage) a été atténué par les difficultés d'observation liées à la formation de microgouttelettes d'eau sur la surface.



**Figure 3.7 :** Images successives de l'hexabenzocoronène placé au sein du réseau de la molécule **I**. En rouge, la désorption d'une molécule est observée, en vert, son déplacement supposé entre colonnes de molécules du réseau hôte et, en bleu, son déplacement au sein d'une unique colonne. Les images ne font pas la même taille ce qui s'explique par la correction de la forte dérive thermique effectuée sur les deux images de départ. a)  $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -1000 \text{ mV} / 23,5 \times 25 \text{ nm}^2$  et b)  $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -1000 \text{ mV} / 23,5 \times 23,5 \text{ nm}^2$ .

On observe que le HBC semble se déplacer sans direction préférentielle au sein du réseau **B**, que ce soit pour la molécule **I** ou pour la molécule **I a**, la présence des groupements méthyls centraux ne permettant pas l'immobilisation de la molécule invitée. Plusieurs hypothèses peuvent être posées quant au(x) mécanisme(s) régissant les déplacements de ces molécules invitées :

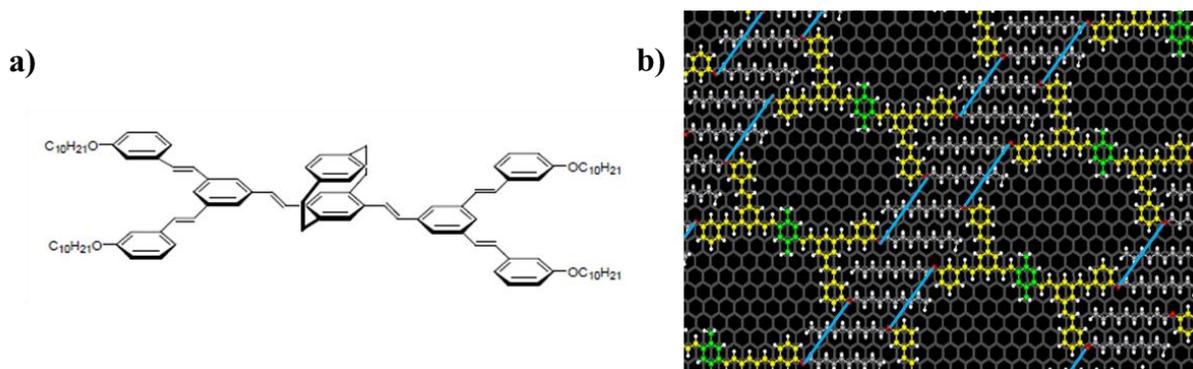
- les molécules « sautent » de cavité en cavité en passant au-dessus des parties conjuguées. On peut considérer la direction de ce mouvement comme étant perpendiculaire aux colonnes formées par les molécules hôtes.
- les molécules slaloment entre les clips formés par les chaînes alkyles, en dépit de leur grande taille.
- les clips se défont par soulèvement momentané des chaînes alkyles qui retrouvent ensuite leur position afin d'assurer la stabilité du réseau hôte.

- des phénomènes d'adsorption et de désorption se produisent régulièrement dans des cavités proches les unes des autres et donnent l'impression visuelle que les molécules se déplacent.

Sur la Figure 3.7, trois types de comportement sont discernables. Le premier est celui repéré sur les deux images par les cercles rouges. Certaines molécules s'adsorbent et se désorbent régulièrement, faisant appel au réservoir considéré comme infini que constitue la goutte de solution. Pour donner un ordre de grandeur des quantités mises en jeu, on peut dire que l'aire théorique d'une maille est de  $7 \text{ nm}^2$ . En supposant que les gouttes de  $3 \mu\text{L}$  de solution déposées s'étalent complètement sur la surface de graphite d' $1 \text{ cm}^2$ , on a donc  $1,5 \cdot 10^{13}$  cavités sur la surface. Pour une concentration initiale de  $10^{-2} \text{ M}$ , le nombre correspondant de molécules de HBC disponibles en solution est alors de  $1,8 \cdot 10^{16}$  soit trois ordres de grandeur supérieurs au nombre de cavités. Toutes les molécules invitées potentielles ne sont donc pas adsorbées, on a bien affaire à un équilibre entre la surface et la solution.

Un comportement nettement différent consiste en le déplacement de HBC d'une cavité vers une autre. Les images montrent que la disparition d'une molécule invitée s'accompagne le plus souvent d'une apparition dans un site voisin. De telles corrélations ne peuvent s'expliquer par des échanges avec la solution. Des déplacements perpendiculaires aux colonnes du réseau au réseau de molécules **I** sont observables. Ils sont représentés sur la Figure 3.7 par les flèches bleues où une molécule semble effectuer un saut de deux cavités le long d'une colonne. Simultanément, des déplacements inter-colonnes peuvent s'effectuer. Ils sont représentés par les flèches vertes sur la Figure 3.7 où trois molécules sont présentes le long d'une colonne sur la première image et disparaissent sur la suivante tandis que la colonne adjacente semble vide dans un premier temps puis contenir une molécule de HBC sur la suivante. Bien évidemment, une part d'interprétation visuelle peut être responsable de cette perception des déplacements. Il semble tout aussi probable que les trois molécules se soient désorbées en même temps et qu'une autre molécule ait pu s'adsorber indépendamment dans la colonne voisine. Il est à noter que, pour des concentrations élevées en HBC ou plus basses mais après un plus long temps d'observation, les colonnes du réseau hôte se remplissent préférentiellement par rapport aux lignes. Dans la même optique, lorsque plusieurs cavités adjacentes d'une même colonne sont remplies, elles ont tendance soit à se déplacer soit à se désorber mais toujours de manière groupée. Ce point confirme notre interprétation de la forte dépendance du taux de remplissage vis-à-vis de la concentration, mentionnée plus haut.

Pour vérifier la première des hypothèses, une molécule susceptible de bloquer le déplacement dans une des directions a été utilisée. Cette dernière sera introduite de manière plus détaillée un peu plus tard. Il est, pour ce point précis, juste à remarquer qu'elle possède un étage de plus que les molécules **I** et **I a** qui est constitué d'un benzène tenu par un pilier cyclophane (Figure 3.8 a)). On attend de ce pilier qu'il empêche le déplacement des molécules invitées dans le sens perpendiculaire aux colonnes. Tel n'est pas le cas. Lors de leur observation, le mouvement des HBC ne semble, toujours pas, être privilégié dans une direction particulière.



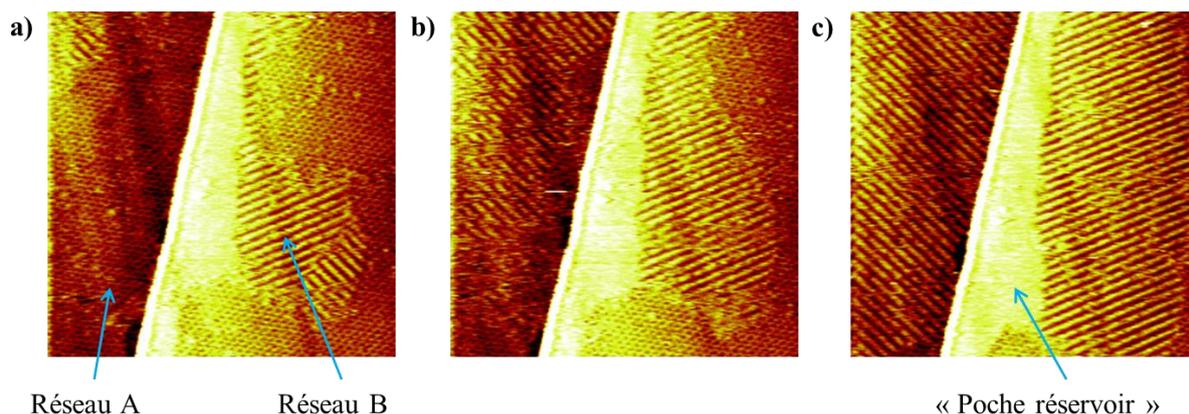
**Figure 3.8** : Blocage éventuel du déplacement au sein des cavités. a) Molécule utilisée en vue de bloquer le mouvement perpendiculaire aux molécules du réseau hôte. b) Schéma indiquant les passages (en bleu) qu'il faudrait envisager de bloquer afin de vérifier l'hypothèse d'un soulèvement des chaînes alkyles laissant libre passage aux HBC.

L'hypothèse restante est donc le slalom entre les clips et/ou le soulèvement des clips par rapport au graphite. Pour véritablement vérifier cette piste, il aurait été intéressant de bloquer ce passage éventuel entre les clips. Ceci aurait été possible en fonctionnalisant les molécules de manière à pouvoir, par exemple, réaliser une réaction de condensation en surface ou même de réticulation (Figure 3.8 b). Ce point pourra faire l'objet d'études plus approfondies dans le cadre des recherches menées sur les tamis moléculaires. Il en sera de même pour le refroidissement du système. Enfin, des études statistiques pourraient également être menées afin de quantifier les phénomènes de déplacements observés.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence du HBC sur la nature du réseau formé. Voyant que le HBC s'insère dans le réseau B, il a alors été tenté de voir s'il tel était le cas pour le réseau A. Ce point a pu être abordé en utilisant la molécule **I a** en tant que système hôte.

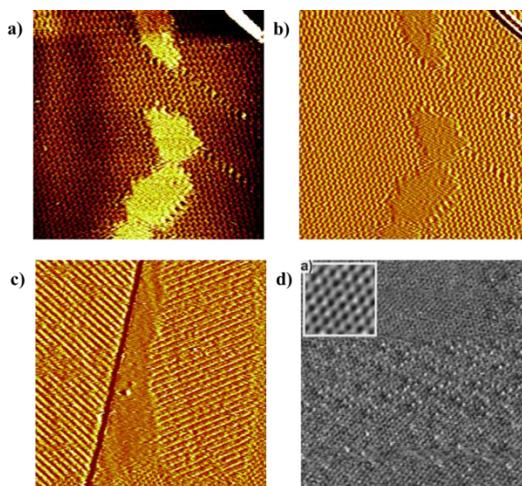
Rappelons ici que la molécule **I a** forme très majoritairement le réseau A. Le dépôt d'une seconde goutte de solvant contenant le HBC, après une première contenant la **I a**, a été réalisé après différents laps de temps allant d'un dépôt simultané à dix minutes. Dans le cas du dépôt simultané, il semble que seul le réseau B soit visible sans présence de HBC au sein des cavités. Ce point n'a, à ce jour, pas trouvé d'explication satisfaisante et demande à être approfondi.

Par contre, lors d'un dépôt du HBC décalé dans le temps, le réseau A est toujours visible. Aucun HBC n'est visible à l'intérieur de ses cavités à l'opposé du cas du réseau B, qui devient alors coexistant. Les deux réseaux sont donc observés avec une stabilité accrue (les images sont nettes, les joints de grains moins larges) pour le B qui est celui vers lequel le système évolue, de manière préférentielle. Cette évolution se fait d'ailleurs plutôt en bords de marche et, plus particulièrement, comme le montre la Figure 3.9, à proximité de zones que nous interprétons comme des « poches réservoirs de HBC ».



**Figure 3.9** : Séquence d'images prise lors du dépôt de HBC non simultané avec celui de la molécule **I a** en bordure d'une marche de HOPG. a) Les deux réseaux sont visibles ainsi qu'une masse claire sur le bord de la marche de droite, appelée « poche réservoir ». Les cavités du réseau A sont vides, ce qui n'est pas le cas du réseau B. b) Le réseau B prend de l'ampleur pour finalement occuper toute l'image en c). La forme globale de la « poche réservoir » varie légèrement en s'affinant dans sa longueur. ( $I_T = 50 \text{ pA} / V_T = -920 \text{ mV} / 120 \times 120 \text{ nm}^2$ ).

Sur la Figure 3.9, le passage du réseau A au réseau B est visible avec un remplissage des cavités de ce dernier (cf Figure 3.6 b) pour confirmer la présence du HBC). A première vue, sur les images données en Figures 3.9, aucun motif ne semble visible au sein de la poche. Cependant, en étudiant ces mêmes images en mode courant, un réseau se dessine et pourrait correspondre à l'organisation de HBC sur une surface de HOPG, comme l'indique la Figure 3.10.

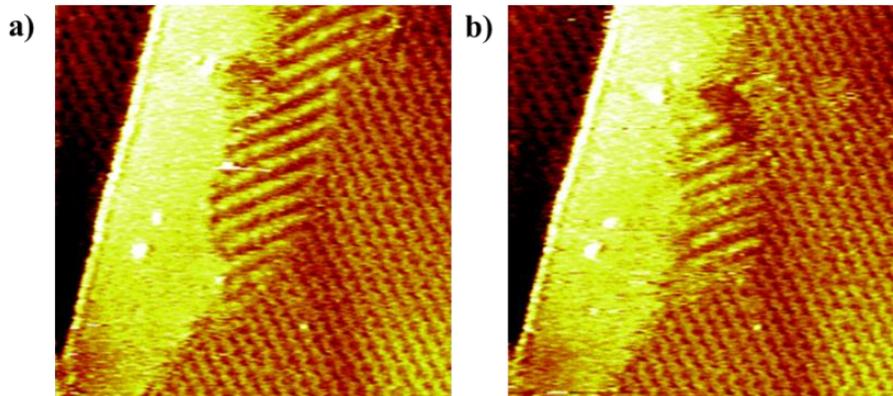


**Figure 3.10** : Organisation des poches réservoirs de HBC. a) et b) Images STM respectivement en mode hauteur et courant de la molécule **I a** en présence de HBC ( $I_T = 35 \text{ pA} / V_T = -455 \text{ mV} / 100 \times 100 \text{ nm}^2$ ). La poche est visible en hauteur et son organisation se dessine plus clairement en courant. c) Image en mode courant correspondant à l'image de la Figure 3.9 c) précédente ( $I_T = 50 \text{ pA} / V_T = -920 \text{ mV} / 120 \times 120 \text{ nm}^2$ ). Le même motif se distingue. d) Organisation du HBC sur HOPG issue de la littérature ( $I_T = 90 \text{ pA} / V_T = -1000 \text{ mV} / 20 \times 20 \text{ nm}^2$ ). L'encart montre le réseau de HOPG. Figure reproduite d'après [1].

<sup>1</sup> T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, R. Staub, M. Törker, T. Fritz, Ch. Kübel, K. Müllen, K. Leo. Direct Observation of Organic-Organic Heteroepitaxy: Perylene-Tetracarboxylic-Dianhydride on Hexa-Benzocoronene on Highly Ordered Pyrolytic Graphite. *Surf. Sci.* **445**, 358 (2000).

Ces observations nous font donc penser que les masses claires sont bien des îlots de HBC qui pourraient être organisés, par épitaxie, sur le graphite<sup>1</sup>. Les variations de volume de ces poches sont en accord avec le remplissage des cavités du réseau B.

Il reste cependant possible de rebasculer du B vers le A. Sur les deux images successives données en Figure 3.11, on voit nettement une augmentation du volume de la poche parallèle à une diminution du réseau B dont les cavités sont remplies de HBC. Un transfert des HBC contenus dans les cavités du réseau B vers la poche réservoir est alors envisageable, transfert se déroulant simultanément avec un passage du réseau B, dénué de ses invitées, au réseau A.



**Figure 3.11** : Images successives (de gauche à droite) montrant le passage possible du réseau B au réseau A. La taille de la poche réservoir ne semble pas varier. ( $I_T = 25 \text{ pA}$  /  $V_T = -1425 \text{ mV}$  /  $65 \times 65 \text{ nm}^2$ ).

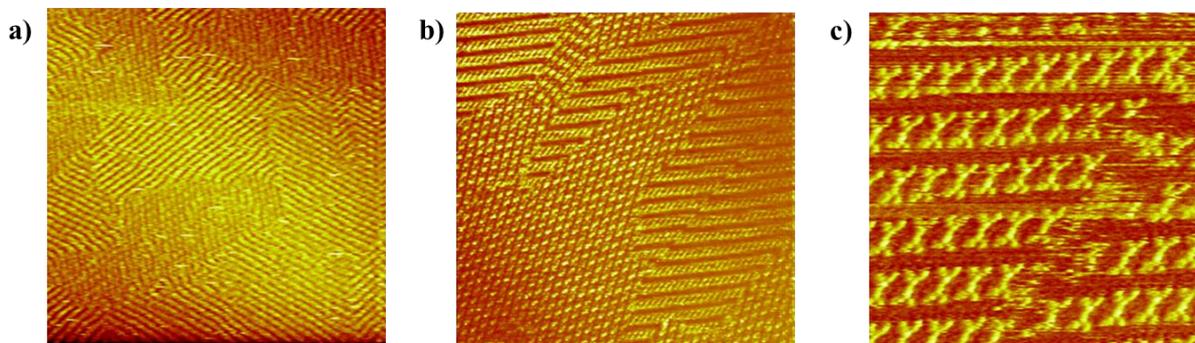
La transition du réseau A vide vers le réseau B rempli pourrait indiquer que le réseau à deux composants invité-hôte est plus stable que le réseau poreux à un seul composant constitué par la molécule hôte. Mais la transition inverse, du B rempli au A vide, indique le contraire. Il semble donc qu'un équilibre existe entre ces deux organisations et qu'elles possèdent des énergies libres équivalentes.

Nos images ont été faites sur une zone restreinte de  $65 \times 65 \text{ nm}^2$  qui n'englobe pas les domaines entiers. Ceci nous empêche de corrélérer quantitativement les croissances et décroissances des différents domaines et pourra faire l'objet d'études ultérieures. Les manipulations relatives aux dépôts de la molécule **I a** simultanément à celui de HBC demandent également à être à nouveau réalisées afin de comprendre de quelle manière un réseau différent peut être créé en l'absence des molécules invitées.

<sup>1</sup> T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, R. Staub, M. Törker, T. Fritz, Ch. Kübel, K. Müllen, K. Leo. Direct Observation of Organic-Organic Heteroepitaxy: Perylene-Tetracarboxylic-Dianhydride on Hexa-Benzocoronene on Highly Ordered Pyrolytic Graphite. *Surf. Sci.* **445**, 358 (2000).

### 1.3 Influence de paramètres structuraux : longueur des chaînes alkyles et du cœur conjugué

Les organisations obtenues pour les molécules **I b** et **I c** sont ici mises en parallèle avec celles de la molécule **I a**.



**Figure 3.12** : Organisations de molécules à longueur de chaînes ou de cœur conjugué différentes. a) Image obtenue pour la molécule **I b**. Plusieurs domaines du réseau B sont visibles ( $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -760 \text{ mV} / 90 \times 90 \text{ nm}^2$ ). b) et c) Images obtenues pour la molécule **I c**. Sur l'image b), au-delà de différents domaines observables et d'une forte dérive thermique non corrigée, on peut voir une forte déformation liée à la dépolarisation partielle de la céramique piézoélectrique permettant le balayage de l'échantillon ( $I_T = 40 \text{ pA} / V_T = -1650 \text{ mV} / 100 \times 100 \text{ nm}^2$  et  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ).

Il semble donc que le fait d'ajouter deux méthylènes dans les chaînes alkyles (molécule **I b**) mais aussi que celui de retirer un groupement styrène dans le cœur conjugué (molécule **I c**) mènent à l'obtention de deux réseaux dérivés du réseau B.

Nous avons cherché à comprendre ce pourquoi le réseau de type B était celui vers lequel les organisations évoluaient, tout d'abord en comparant les densités de chacun des réseaux sur la surface. La mesure de l'aire couverte par une maille de chaque réseau a alors été réalisée sur l'image de la Figure 3.3 b), permettant d'avoir une mesure relative, indépendante des problèmes de céramique piézoélectrique défailante ou encore de la dérive thermique. On obtient donc :

- Aire d'une maille du réseau A rapportée à une molécule =  $4,76 \text{ nm}^2$
- Aire d'une maille du réseau B rapportée à une molécule =  $6,35 \text{ nm}^2$

Le réseau A est naturellement le plus dense et celui vers lequel vont tendre les molécules lorsqu'elles sont déposées à partir d'une solution à concentration élevée<sup>1</sup>. Inversement, en diminuant la concentration de la molécule en solution, une organisation moins dense et de type B sera préférée. Pour ce dernier, l'organisation est dirigée par l'énergie d'interaction entre molécules ou, plus précisément, entre clips.

<sup>1</sup> A. Bellec, C. Arrigoni, G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Mathevet, D. Kréher, A.-J. Attias, F. Charra. Solution-Growth Kinetics and Thermodynamics of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers. *J. Chem. Phys.* **134**, 124702 (2011).

Si l'on considère  $m$ , la densité relative des deux réseaux, comme le rapport de la densité du réseau le plus dense (réseau de type A) sur celle du réseau le moins dense (réseau de type B), on peut écrire, d'après un formalisme utilisé dans plusieurs travaux<sup>1,2</sup> :

$$m M_A \leftrightarrow M_B + (m-1) M_{\text{sol}}$$

avec  $m = \frac{A_A}{A_B}$  et  $M_A$ ,  $M_B$ , les énergies par molécule relatives à chaque type de réseau et  $M_{\text{sol}}$ , l'énergie des molécules en solution.

Deux hypothèses sont faites :

1. L'entropie des molécules en solution est largement plus importante que celles des molécules adsorbées<sup>3</sup>.
2. Le nombre de molécules présentes au sein de chaque domaine est équivalent.

L'équation précédente devient alors, au moment de l'adsorption :

$$m H_A^{\text{ads}} \leftrightarrow H_B^{\text{ads}} + (m-1) S^{\text{ads}}$$

Si le nombre de molécules de chaque domaine est équivalent alors les quantités  $m$  et  $m-1$  sont approximativement égales. Cette hypothèse reste valable dans le cas de la molécule présentant des méthylènes supplémentaires ou un cœur plus court. L'entropie des molécules adsorbées est négligeable et seules les enthalpies de chaque réseau sont alors à considérer.

L'ajout de méthylènes favorise donc le type de réseau dont la formation repose majoritairement sur cette énergie de stabilisation apportée par les clips, ce qui décale l'équilibre vers le réseau de type B. La diminution de la longueur du cœur conjugué a la même conséquence puisque l'adsorption de ces molécules repose aussi majoritairement sur l'énergie d'interaction entre clips (plutôt que sur celle d'adsorption avec le graphite).

On peut ajouter que la suppression d'une partie du cœur conjugué (soit pour l'observation de la molécule **I c**) diminue la taille des cavités ce qui empêche les chaînes alkyles de venir s'y positionner, rendant encore plus difficile l'organisation sous forme de réseau A.

L'influence d'un autre paramètre structural a également été étudiée. Il s'agit de la qualité de l'interdigitation. En faisant varier la nature de la partie conjuguée et donc sa disposition, il est possible d'augmenter l'interdigitation en faisant participer d'avantage de  $\text{CH}_2$ . Ce point a été réalisé en utilisant une molécule dont la façon de se clipper est désignée par le terme « clip minimal » et sera détaillée plus loin dans ce manuscrit (Chapitre IV, Partie 2).

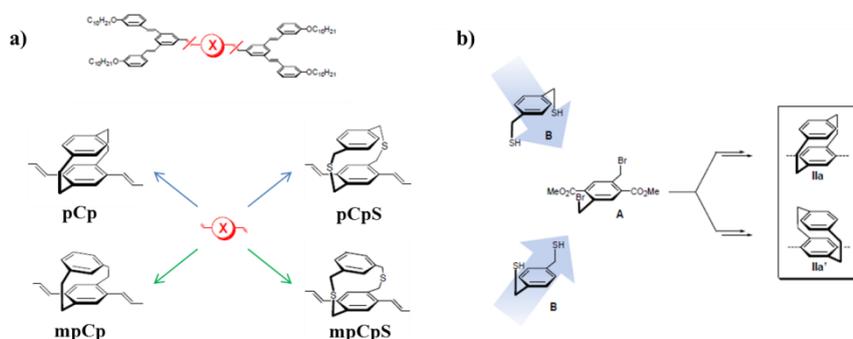
<sup>1</sup> A. Bellec, C. Arrigoni, G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Mathevet, D. Kréher, A.-J. Attias, F. Charra. Solution-Growth Kinetics and Thermodynamics of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers. *J. Chem. Phys.* **134**, 124702 (2011).

<sup>2</sup> S.B. Lei, K. Tahara, F.C. De Schryver, M. Van Der Auweraer, Y. Tobe, S. De Feyter. One Building Block, Two Different Supramolecular Surface-Confined Patterns: Concentration in Control at the Solid-Liquid Interface. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2964 (2008).

<sup>3</sup> M. Mammen, E.I. Shakhnovich, J.M. Deutch, G.M. Whitesides. Estimating the Entropy Cost of Self-Assembly of Multiparticle Hydrogen-Bonded Aggregates Based on the Cyanuric Acid-Melanine Lattice. *J. Org. Chem.* **63**, 3821 (1998).

## 2. Auto-assemblages tridimensionnels de dérivés à pilier cyclophane et à un étage

Quatre molécules directement dérivées de la molécule **I** seront abordées dans le début de cette partie. Leur concentration se situe entre  $1.10^{-3}$  et  $1.10^{-4}$  M.



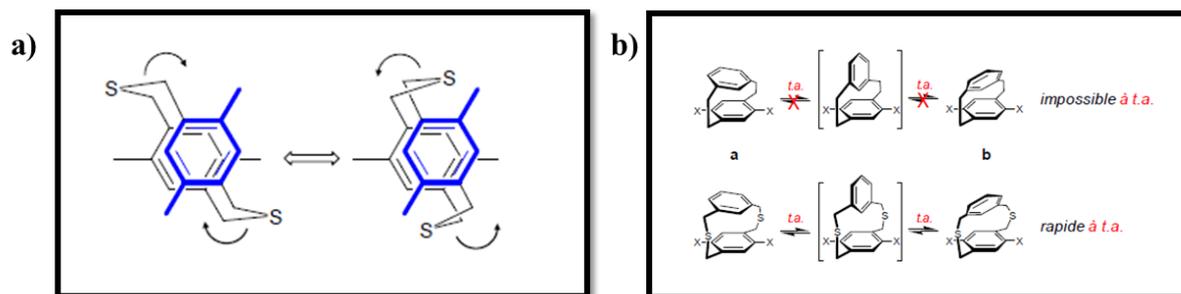
**Figure 3.13** : Molécules dérivées des clips plans comportant un pilier cyclophane. a) Leur différence repose sur la position des points d'ancrage du pilier sur le benzène supérieur et sur la présence ou l'absence d'atomes de soufre au sein du pilier. Un branchement en position para-para correspond à la notation **pCp** et celle en méta-para à **mpCp**. La présence de soufre ajoute un S à ces deux abréviations. b) Formation des énantiomères pour chacune des quatre molécules.

L'existence de deux énantiomères pour chacune des molécules résulte de la face de la molécule **A** choisie pour l'approche du dithiol **B**. Les deux approches étant équiprobables, le mélange obtenu est logiquement racémique.

La présence de l'atome de soufre dans le pilier cyclophane, pour deux des composés, modifie de façon non négligeable la géométrie mais surtout les mouvements possibles au sein des molécules (Figure 3.14 a)). Le pilier cyclophane au sein du **pCp** est extrêmement contraint (la distance entre les benzènes est inférieure à celle d'un  $\pi$ -stacking) et possède une structure rigide. Par contre, la présence du soufre offre deux degrés de liberté supplémentaires qui agissent alors comme des rotules. Une étude aux rayons X sur le pilier soufré présent au sein du **pCpS** mais, dans ce cas, substitué par deux fluorènes montre que la position des soufres est désordonnée<sup>1</sup>. Ces mouvements n'affectent cependant pas la position des benzènes l'un par rapport à l'autre et ne devraient donc pas, dans notre cas, modifier les images STM du benzène supérieur des composés soufrés par rapport aux non-soufrés. Le soufre permet également d'augmenter la distance entre les deux benzènes, ce qui pourrait permettre un meilleur découplage électronique.

Le degré de liberté apporté par les soufres affecte, de la même manière, la rigidité du **mpCpS**.

<sup>1</sup> S. A. Sherrod, R. L. da Costa, R. A. Barnes, V. Boekelheide. Study of Steric Effects in [2.2]Metaparcyclophanes-Steric Isotope Effect, Remote Substituent Effects on a Steric Barrier and Other Steric Phenomena. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1656 (1974).



**Figure 3.14** : Présence du soufre dans le pilier et branchement du pilier cyclophane en position méta-para. a) Mouvement des liaisons C-S-C au sein des piliers cyclophanes soufrés. b) Isomérisation du **mpCp** permettant un mouvement important du benzène supérieur.

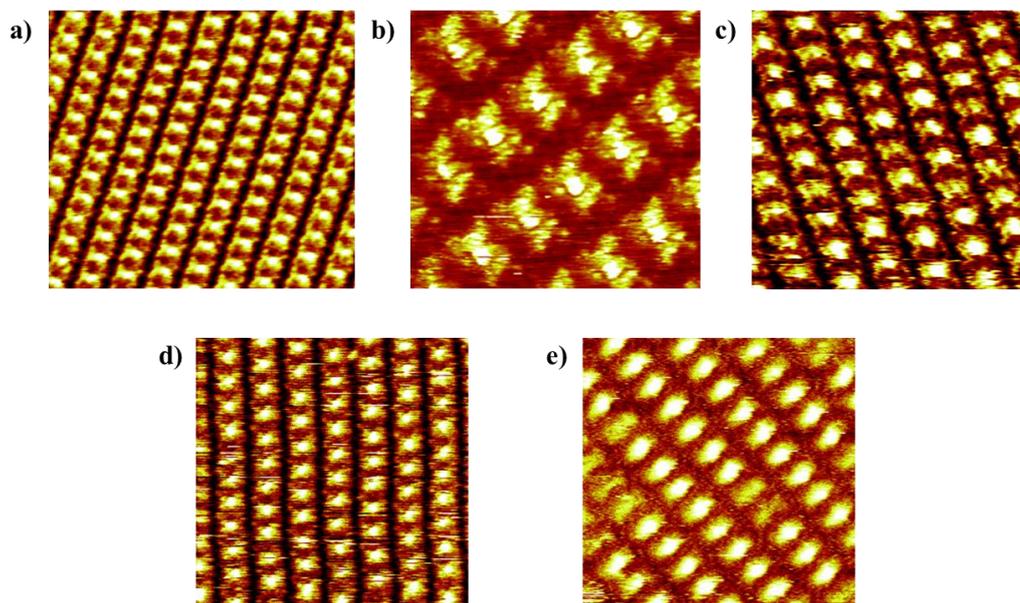
Le pilier non-soufré est capable de s'isomériser par rotation du benzène attaché en méta (Figure 3.14 b)). Néanmoins, la barrière énergétique d'isomérisation, qui varie fortement en fonction des substituants du cyclophane, n'est pas franchie à température ambiante. Des études RMN en température, menées sur les piliers méta-para et méta-para soufré, ont permis d'observer et de quantifier ce phénomène<sup>1</sup> et montrent que si les substituants X sont des méthyles,<sup>2</sup> la barrière est de 80 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est grande devant l'énergie thermique  $N_a kT$  ( $\sim 2$  kJ.mol<sup>-1</sup> à 293 K) montrant que l'isomérisation est impossible à température ambiante. Par contre, le pilier soufré reste en équilibre dynamique à cette température, rendant la capture d'images STM de qualité difficile, dans notre cas. En effet, si l'isomérisation est plus rapide que le balayage de la pointe, les images correspondront à une moyenne des deux positions.

<sup>1</sup> Y.-L. Lai, K. F. Mok, Y. Ting. Synthesis and Conformational Study of the First Dithia[3]metacyclo[3](2,4)pyrrolophane and [2]Metacyclo[2](2,4)pyrrolophane. <sup>1</sup>H NMR Spectroscopic Evidence for a Novel Hydrogen-Bonding Phenomenon. *J. Org. Chem.* **59**, 7341 (1994).

<sup>2</sup> A. Renault, C. Cohen-Addad, J. Lajzerowicz-Bonneteau. Orientational Disorder in [2.2]Metaparacyclophane and in its Charge-Transfer Complex with Tetracyanoethylene: Crystal Structures and NMR Studies in Solution. *Acta Cryst.* **B43**, 480 (1987).

## 2.1 Influence topographique de la présence de soufre au sein du pilier

La désulfuration des piliers est l'étape critique au cours des synthèses (56% de rendement). Les composés possédant les soufres ont donc été utilisés pour cette étude, la première des interrogations étant liée à leur stabilité sous pointe.



**Figure 3.15** : Présence du soufre dans le pilier. a) et b) Images STM de **pCp** ( $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -1215 \text{ mV} / 30 \times 28 \text{ nm}^2$  et  $I_T = 20 \text{ pA} / V_T = -1200 \text{ mV} / 6 \times 6 \text{ nm}^2$ ). c) Image STM d'un mélange (3:7) de **pCpS** et de **pCp** ( $I_T = 20 \text{ pA} / V_T = -1740 \text{ mV} / 17,5 \times 17,5 \text{ nm}^2$ ). d) Image STM du **mpCp** ( $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -1640 \text{ mV} / 21 \times 21 \text{ nm}^2$ ). e) Image STM d'un mélange (3:7) de **mpCpS** et de **pCp** ( $I_T = 25 \text{ pA} / V_T = -1365 \text{ mV} / 20 \times 20 \text{ nm}^2$ ).

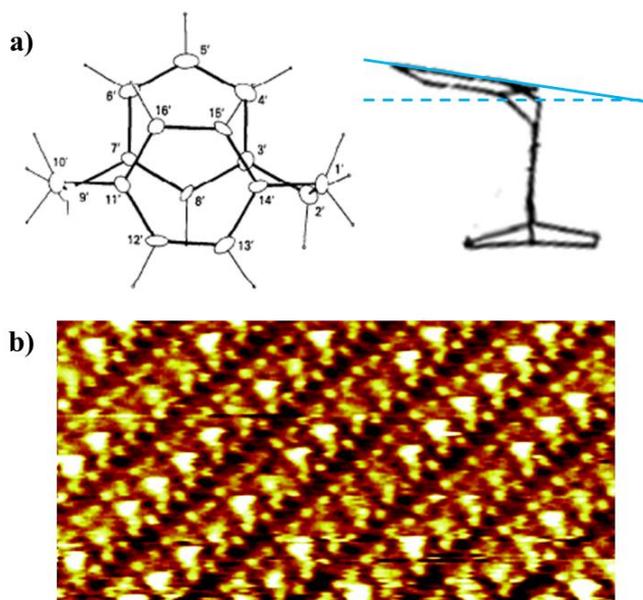
Les molécules **pCp** et **mpCp** ont pu être observées sans difficulté particulière (Figure 3.15 a), b) et d)). A l'opposé, leurs équivalents soufrés ont été délicats à voir (l'image est brouillée car les molécules sont en mouvement) et ont donc été mélangés avec une molécule non soufrée afin de les stabiliser, le fait que le rez-de-chaussée de chacune des molécules soit identique permettant leur compatibilité lors de l'assemblage. Ce point fait appel aux mouvements possibles évoqués au sein des piliers. Il confirme leur existence et montre même leur influence directe sur la faible résolution obtenue.

Les identifications de chacune des molécules sont rendues possibles par leurs proportions distinctes en solution et par le fait qu'elles ont un comportement différent sous la pointe du STM. Sur les images des Figure 3.15 c) et e), les molécules les plus claires sont en surnombre et correspondent donc à la molécule en excès, la **pCp**, choisie pour sa stabilité accrue par rapport aux autres (pas de soufre et positionnement para-para favorable, point abordé dans le paragraphe suivant). Les molécules plus sombres sont donc, respectivement, la **pCpS** et la **mpCpS**. Cette dernière, cumulant les sources d'instabilité, reste la plus difficile à imager. Cette identification repose également sur l'hypothèse qu'un excès d'une molécule en solution coïncide avec un excès en surface.

Le réseau obtenu dans le cas des molécules seules ou des mélanges est le réseau de type B. La présence du pilier et l'expansion tridimensionnelle des molécules ne modifie pas leur organisation sur HOPG.

## 2.2 Influence topographique de la localisation des points d'ancrage du pilier

Les molécules **pCp** et **mpCp** ont été imagées sous forme de mélange. (Figure 3.16 b)).



**Figure 3.16** : Structure inclinée du **mpCp**. a) Vue du **mpCp** du dessus et de profil. Les benzènes ne sont pas en vis-à-vis et le supérieur n'est plus à l'horizontale. b) Image STM d'un mélange de **mpCp** et de **pCp** (5:5) ( $I_T = 40 \text{ pA} / V_T = -1825 \text{ mV} / 23 \times 11,5 \text{ nm}^2$ ). Figures reproduites d'après [1].

Dans cette structure, les deux benzènes ne sont plus ni cofaciaux ni coplanaires (Figure 3.16 a)). L'interaction entre les deux cycles est donc diminuée, ce qui peut participer au découplage des molécules. Le cycle lié en méta dévie du plan du cycle lié en para, conférant au **mpCp** une structure intéressante. Fonctionnaliser le cycle lié en méta par un composé fonctionnel inclinerait celui-ci du même angle par rapport au HOPG. La structure RX donne un angle d'environ  $11^\circ$  pour le **mpCp** nu, mais cette valeur peut varier en fonction des substituants<sup>1</sup>.

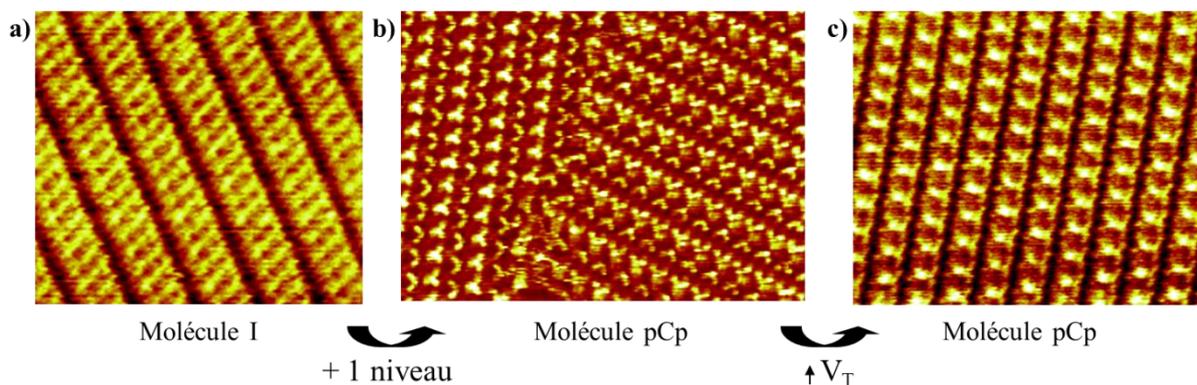
Les deux molécules sont discernables sur l'image STM. Une série d'expériences pour laquelle le mélange en solution n'était pas équimolaire montre que la molécule la plus claire

<sup>1</sup> A. Renault, C. Cohen-Addad, J. Lajzerowicz-Bonneteau. Orientational Disorder in [2.2]Metaparacyclophane and in its Charge-Transfer Complex with Tetracyanoethylene: Crystal Structures and NMR Studies in Solution. *Acta Cryst.* **B43**, 480 (1987).

correspond à la **pCp**. La position du branchement du pilier, et toutes ses conséquences géométriques, ont une influence directe sur le comportement électronique des molécules et donc sur leur rendu en STM.

### 2.3 Influence électronique de la présence du pilier

Il aurait été souhaitable, ici, de pouvoir réaliser des courbes de spectroscopie (STS) mais ceci pose plusieurs difficultés, détaillées en annexe B. Nous avons néanmoins comparé les molécules d'un point de vue qualitatif en observant l'influence des valeurs de la tension sur les images STM obtenues.



**Figure 3.17** : Effets de tension lors de l'ajout d'un étage. Image STM de a) la molécule **I** avec  $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -1000 \text{ mV} / 51 \times 46 \text{ nm}^2$  b) la molécule **pCp** avec  $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -935 \text{ mV} / 26 \times 37 \text{ nm}^2$  c) la molécule **pCp** avec  $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -1215 \text{ mV} / 34 \times 28 \text{ nm}^2$ .

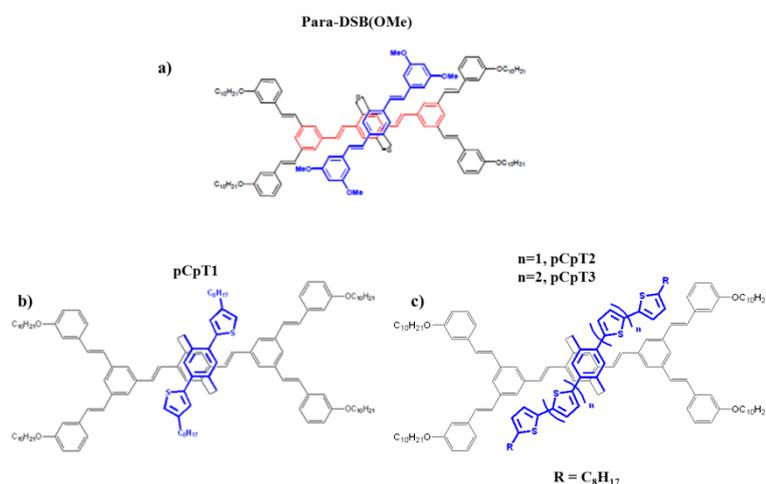
Sur la figure 3.17 a), on observe la molécule plane dans son intégralité. Dans des conditions d'imagerie similaires (mais avec une autre pointe), on peut observer que la molécule **pCp** a une réponse différente. La base reste visible mais le cœur de la partie conjuguée, correspondant à l'emplacement des deux benzènes du pilier cyclophane, est absent. En augmentant, la tension de près de 300 mV, un point central clair réapparaît à ce même emplacement.

Il semble donc que l'on ait un effet de déplétion électronique du benzène central du niveau supérieur sur celui de la base pour les orbitales moléculaires occupées de plus hautes énergies.

### 3. Influence de la présence d'un fluorophore à l'étage

Nous avons, dans les premières parties de ce manuscrit, étudié l'organisation de la base de nos molécules. Puis, possédant un rez-de-chaussée identique et donc présentant un type d'assemblage similaire, nous nous sommes intéressés aux molécules de la même famille avec un pilier cyclophane central. Nous allons maintenant passer à l'étape suivante en nous préoccupant de ce même type de molécules à pilier mais présentant un groupement fonctionnel au sommet, les molécules appelées « Janus »<sup>1</sup>. Leur concentration se situe entre  $1.10^{-3}$  et  $1.10^{-4}$  M.

Seront ici détaillés deux types de molécules. La première possède un groupement distyrylbenzene (**Para-DSB(OMe)**) à l'étage tandis que les secondes présentent des unités thiophènes greffées de part et d'autre du benzène central de l'étage (Figure 3.18). Les molécules seront respectivement notées **pCpT1'** pour  $n = 0$ , **pCpT2** pour  $n = 1$  et **pCpT3** pour  $n=2$  lorsque la chaîne alkyle est en position 2 et **pCpT1** pour  $n=0$  et lorsque la chaîne alkyle est en position 3.



**Figure 3.18** : Molécules Janus. a) Formule de la molécule **Para-DSB(OMe)**. La partie DSB(OMe) est ici en bleue. b) Formule de la molécule **pCpT1** avec l'étage également en bleu ne comprenant qu'un seul cycle thiophène de part et d'autre du benzène central et ayant les chaînes alkyles (à huit carbones) en position 3. c) Formules des molécules **pCpT2** et **pCpT3** présentant respectivement deux et trois cycles thiophènes de part et d'autre du benzène central. Les chaînes alkyles (toujours à huit carbones) sont ici en position 2.

Les spectres d'absorption et d'émission de ces quatre molécules ont été réalisés en solution et les longueurs d'onde d'absorption et d'émission maximales sont reportées dans le Tableau 1. Ces valeurs sont comparées, en annexe C, à celles correspondant aux étages thiophènes

<sup>1</sup> D. Bléger, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, A. Bocheux, S. Latil, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. Janus-Like 3D Tectons: Self-Assembled 2D Arrays of Functional Units at a Defined Distance from the Substrate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6562 (2011).

seuls. Les valeurs pour toutes les molécules planes et à pilier cyclophane y sont également indiquées à titre de comparaison.

Molécule	$\lambda_{\text{absorption}}$ (nm)	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)
Para-DSB(OMe)	326	457,5
pCpT1	324	462
pCpT2	327 / 372	480
pCpT3	327 / 390	510

**Tableau 1 :** Longueurs d'onde d'absorption et d'émission maximales des molécules Janus. Les spectres d'absorption ont été faits dans du phényloctane et ceux d'émission dans du chloroforme.

Avec ces valeurs<sup>1</sup>, il est possible de déterminer le gap optique de ces molécules ainsi que celui des étages thiophènes seuls. L'entité **DSB-(OMe)** seule n'étant pas disponible, il ne nous est pas possible de la considérer.

Il est également possible, connaissant les longueurs d'onde d'émission de déterminer la tension minimale  $V_p$  à appliquer nécessaire à l'émission de photons puisque :

$$V_p = \frac{h c}{e \lambda} = \frac{1,24 \cdot 10^{-6} [m^3 \cdot kg \cdot s^{-2} C^{-1}]}{\lambda [m]} = \frac{12412 [eV]}{\lambda \text{ \AA}}$$

On obtient alors les valeurs données dans le Tableau 2. Elles sont données à titre indicatif mais peuvent être encore supérieures car d'autres phénomènes doivent être pris en compte (transitions vibrationnelles de Franck-Condon, effets de surface).

Molécule	Gap optique (eV)	$V_p$ (eV)
I	3,8	2,8
Para-DSB(OMe)	3,8	2,7
T1	4,0	3,1
pCpT1	3,8	2,7
T2	3,4	2,6
pCpT2	3,3	2,6
T3	3,1	2,4
pCpT3	3,2	2,4

**Tableau 2 :** Evaluation des gaps optiques des molécules d'intérêt pour l'émission de photons et de la tension seuil à imposer pour engendrer une émission de photons. Les longueurs d'onde d'excitation correspondent aux maxima d'absorption des bases et des molécules entières. NB : les valeurs données pour l'étage T1 correspondent à la molécule présentant une chaîne alkyle en position 2.

La tension que nous devons appliquer se situerait donc dans cet intervalle de tension.

<sup>1</sup> I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, R. Mamy, H. Allouchi, C. Courseille, M. Cotrait, H. Bock. Crystal and Electronic Structure of Fluorescent Columnar Liquid Crystalline Electron Transport Material. *ChemPhysChem*. 7, 448 (2001).

La valeur maximale, correspondant au gap optique, est, néanmoins, à prendre avec précaution. Lors d'une excitation optique, la probabilité de transition électronique est considérée comme s'effectuant entre le niveau fondamental  $S_0$  et le niveau excité singulet  $S_1$ . La désexcitation se fait ensuite du niveau  $S_1$  relaxé vers le niveau fondamental  $S_0$ .

Dans le cas d'une transition électronique tunnel, cette transition ne déroule pas exactement de la même façon puisqu'un électron est d'abord enlevé avant qu'un nouvel électron soit ajouté à un autre niveau du système, ou l'inverse. Quoi qu'il en soit, le fait que nous soyons dans une situation électronique intermédiaire (situation assimilable à celle des LED), nous pousse à la prudence.

L'énergie maximale que nous avons à fournir devrait alors être légèrement inférieure à l'énergie relative à la transition de type Franck-Condon. Pour ce qui est des effets de surface, liés à la polarisabilité du substrat, ils devraient nous être plutôt favorables puisqu'ils ont, en règle générale, pour effet de décaler les transitions vers le rouge.

La différence de nature des étages du **Para-DSB(OMe)** et du **pCpT1** ne semble pas modifier la largeur du gap de la molécule ni la tension à atteindre pour générer une émission de photons. Par contre, l'augmentation du nombre de cycles thiophènes de part et d'autre du benzène central de l'étage modifie ces deux paramètres dans la direction que nous cherchons à atteindre pour l'émission.

#### L'étage distyrylbenzene<sup>1</sup>

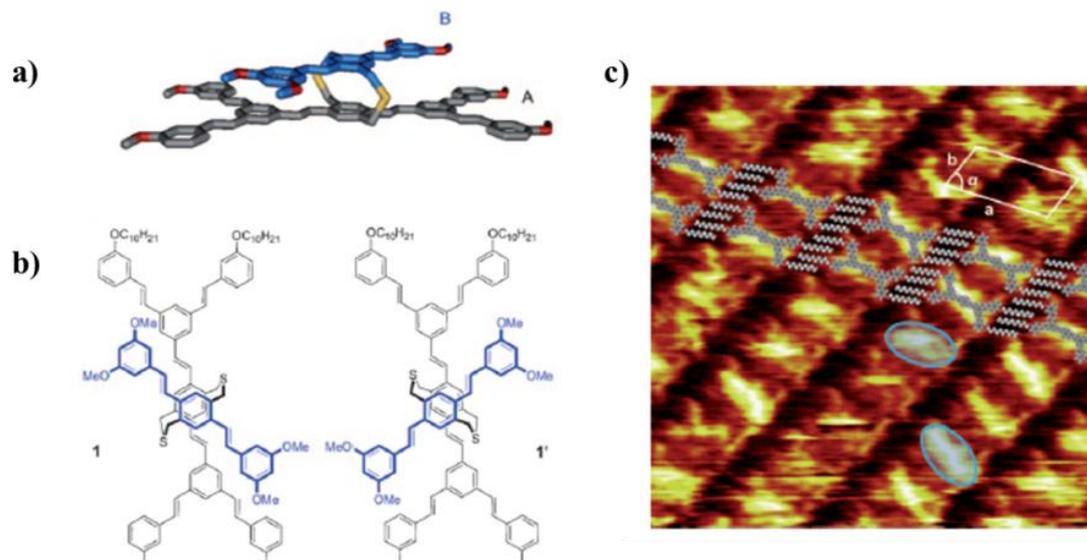
La molécule **Para-DSB(OMe)** exposée en Figure 3.19 a), est dotée de soufre, au sein du pilier, puisque le fait de les laisser permet d'atteindre des rendements plus élevés et un éventuel découplage plus important. Elle est obtenue sous forme d'un mélange racémique des énantiomères 1 et 1' montré en Figure 3.19 b). Ceci est dû à la chiralité planaire inhérente aux paracyclophanes asymétriques fonctionnalisés<sup>2,3</sup>.

---

<sup>1</sup> D. Bléger, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, A. Bocheux, S. Latil, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. Janus-Like 3D Tectons: Self-Assembled 2D Arrays of Functional Units at a Defined Distance from the Substrate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6562 (2011).

<sup>2</sup> *Modern Cyclophane Chemistry* (Eds : R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim 2004.

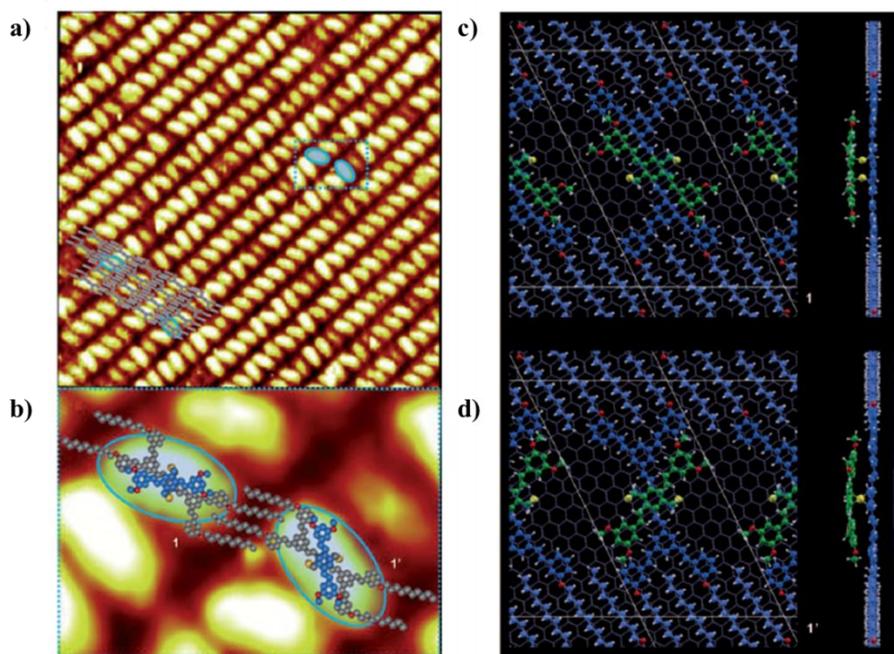
<sup>3</sup> A. Muranaka, M. Shibahara, M. Watanabe, T. Matsumoto, T. Shinmyozu, N. Kobayashi. Optical Resolution, Absolute Configuration, and Chiral Properties of Three-Layered [3.3]Paracyclophane. *J. Org. Chem.* **73**, 9125 (2008).



**Figure 3.19 : Para-DSB(OMe).** a) Structure de la molécule. La partie grise A, dont les chaînes alkyles ne sont pas ici explicitées, permet aux molécules de s'organiser sur HOPG. b) Structure des deux énantiomères 1 et 1'. Le groupement fluorescent DSB(OMe) est indiqué en bleu. c) Image STM de l'auto-assemblage de 1 et 1' à l'interface HOPG/phényloctane ( $I_T = 5 \text{ pA} / V_T = -1380 \text{ mV} / 8 \times 8 \text{ nm}^2$ ). Deux orientations sont visibles, indiquées par les ellipses bleues. Un modèle du niveau inférieur est superposé sur l'image (en gris, les atomes de carbone ; en blanc, les hydrogènes et en rouge, les oxygènes), sans l'étage par souci de clarté. Figures reproduites d'après [1].

L'image de la Figure 3.19 c) confirme le fait que, malgré la présence d'un groupement assez volumineux à l'étage, l'organisation sur le graphite est conservée avec des paramètres de maille ( $a = 3,95 \pm 0,2 \text{ nm}$  ;  $b = 1,95 \pm 0,1 \text{ nm}$  ;  $\alpha = 65 \pm 2^\circ$ ) proches de ceux obtenus pour l'organisation des molécules planes ( $a = 3,85 \text{ nm}$  ;  $b = 2,11 \text{ nm}$  ;  $\alpha = 65^\circ$ ). Deux orientations distinctes sont discernables pour l'étage de la molécule. En ce qui concerne sa base, les images des Figures 3.19 c) et Figure 3.20 a) et b) ne montrent que l'une des deux orientations possibles, qui sera désignée par R. Cette notation désigne le sens de « clippage » vers la droite (Right) des molécules qui peuvent également se clipper vers la gauche (L).

<sup>1</sup> D. Bléger, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, A. Bocheux, S. Latil, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. Janus-Like 3D Tectons: Self-Assembled 2D Arrays of Functional Units at a Defined Distance from the Substrate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6562 (2011).

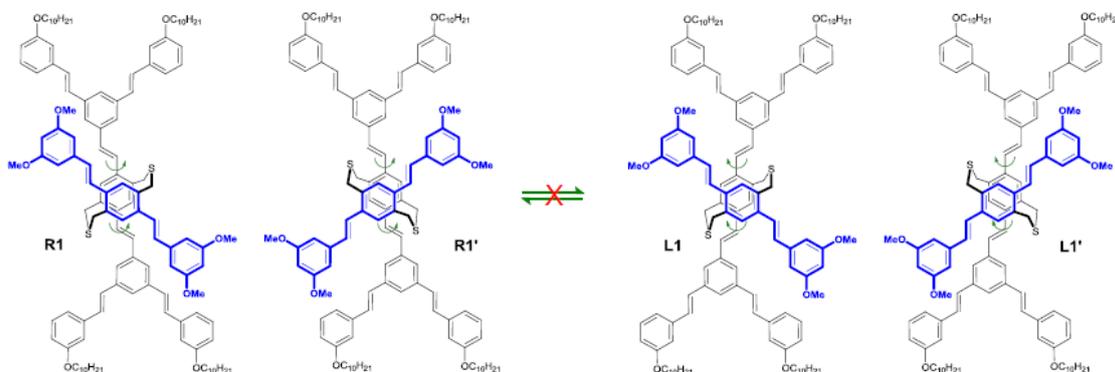


**Figure 3.20** : a) Image à grande échelle de l'organisation de la **Para-DSB(OMe)** en configuration R ( $I_T = 30$  pA /  $V_T = -1560$  mV /  $49 \times 49$  nm<sup>2</sup>). Les molécules ne présentant pas d'étage n'ont pu être identifiées. b) Zoom sur la partie entourée de bleu de l'image a) avec les modèles CPK des énantiomères superposés. c) et d) Représentation du réseau epitaxié respectivement de 1 et 1' sur HOPG lors de leur adsorption en configuration R. Dans les deux cas, une vue de profil est disposée à la droite des modèles. La maille élémentaire du réseau est tracée en blanc. Figures reproduites d'après [1].

D'un point de vue quantitatif, au sein d'un domaine d'orientation R, les énantiomères ont une distribution mesurable de l'ordre de  $75 \pm 3\%$  de 1 contre  $25 \pm 3\%$  de 1'. Ces orientations seront désignées par R1 et R1' dans la suite de ce manuscrit. Par analogie, on notera L1 et L1' leurs images dans un miroir.

Afin de comprendre cette distribution 3:1, des calculs ab-initio, reposant sur une optimisation structurale des molécules par un code DFT (Annexe D), ont été effectués sur ces molécules sur un plan de graphite (0001), Figures 3.20 c) et d). Les vues de profil montrent une importante distorsion de l'étage de 1' par rapport à 1 mettant en avant la gêne stérique présente lors de l'adsorption de 1' au sein d'un domaine R. L'optimisation montre également que la configuration R1 est favorisée par rapport à R1' (tout comme L1' est favorisée par rapport à L1) puisqu'elle présente une grande différence dans son énergie d'adsorption valant  $\Delta E = 298$  meV, soit  $6,9$  kcal.mol<sup>-1</sup>. Ce résultat est en accord avec la plus grande proportion de R1 observée sur les images STM. Cependant,  $\Delta E$  est d'un ordre de grandeur supérieure à  $kT$  indiquant donc que le ratio 3:1 entre les énantiomères au sein d'un domaine ne peut pas résulter d'un équilibre thermodynamique mais plutôt d'un blocage cinétique. En effet, au vue de cette large différence énergétique, il semble difficilement concevable que cette différenciation n'ait pas, au préalable, lieu au sein de la solution (Figure 3.21). On peut donc trouver, dans la goutte déposée sur la surface, une coexistence de ces conformères qui provient, également, de rotations bloquées au niveau des liaisons simples des substituants à

l'étage cyclophane. Cette possibilité a déjà été démontrée pour des structures similaires, y compris pour de plus petits substituants à l'étage<sup>1</sup>.



**Figure 3.21** : Structures des quatre stéréoisomères existant de la molécule **Para-DSB(OMe)**. Les molécules R1 et R1' (ainsi que L1 et L1' respectivement) sont énantiomères. Les molécules R1 et L1 (R1' et L1' respectivement) sont conformères. Figures reproduites d'après les supporting information de [2].

L'énergie de désorption d'une molécule R1 (L1), 4,8 eV, contre-indique tout phénomène de désorption d'une molécule R1' (L1') puis de ré-absorption d'une molécule énergétiquement favorisée, à température ambiante. Tout processus d'équilibre thermodynamique étant proscrit, les molécules sont donc bloquées cinétiquement sur la surface. Cette interprétation est confirmée par le fait qu'au cours de l'imagerie, aucune modification dans l'orientation des molécules ne soit observée d'une image sur l'autre. Il semble donc qu'une modification du rapport 3:1 observé pour les proportions de 1 et de 1' soit impossible et reflète directement la proportion présente initialement en solution.

D'autre part, les images permettent d'évaluer la hauteur relative des piliers cyclophanes à 4,5 Å, dans les conditions relatives à la Figure 3.19 c). Cette valeur est, d'après les mêmes calculs de DFT, sous-estimée et semble plutôt s'approcher de 7 Å. Cette hauteur, supérieure à celle utilisée dans le cas de « landers » moléculaires (3,5 - 4,5 Å), semble suffisante pour supprimer les effets de quenching par effet Dexter et aurait pu permettre d'obtenir un phénomène d'émission de photons sous pointe<sup>3</sup>. Néanmoins, le fait que le gap de l'étage **DSB(OMe)** soit très proche de celui de la base reste un obstacle que nous avons pu contourner en fonctionnalisant l'étage supérieur avec les dérivés de thiophènes présentés en Figure 3.18 b) et c) qui possèdent, eux, un gap inférieur comme indiqué sur le tableau n°2.

<sup>1</sup> W.-L. Wang, J. Xu, Z. Sun, X. Zhang, Y. Lu, Y.-H. Lai. Effect of Transannular  $\pi$ - $\pi$  Interaction on Emission Spectral Shift and Fluorescence Quenching in Dithia[3.3]paracyclophane-Fluorene Copolymers. *Macromolecules* **39**, 7277 (2006).

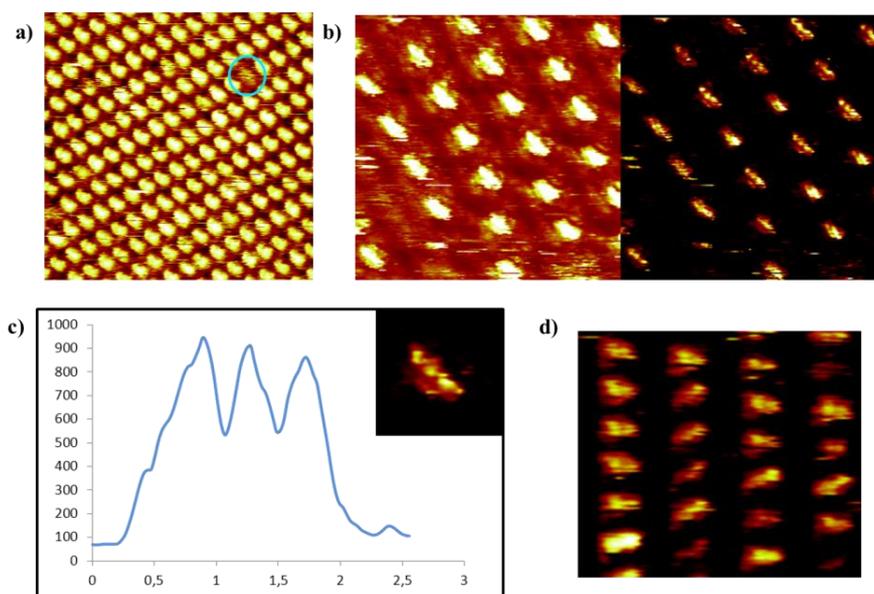
<sup>2</sup> D. Bléger, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, A. Bocheux, S. Latil, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. Janus-Like 3D Tectons: Self-Assembled 2D Arrays of Functional Units at a Defined Distance from the Substrate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6562 (2011).

<sup>3</sup> F. Moresco, L. Gross, M. Alemani, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim. Probing the Different Stages in Contacting a Single Molecular Wire. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 036601-1 (2003).

L'étage dérivé d'oligothiophènes

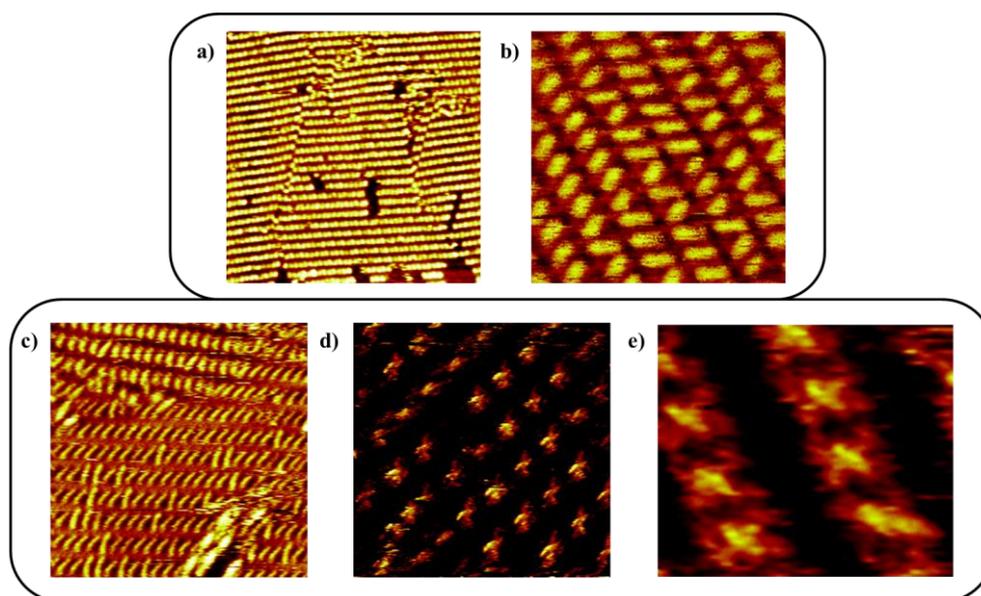
A l'étage des molécules Janus de type oligothiophènes, en allongeant la longueur des molécules et donc le nombre de cycles thiophènes présents de part et d'autre du benzène central, le gap a pu être progressivement réduit (Tableau 1).

Les molécules ont été déposées sur HOPG (Figure 3.22 et 3.23) qui, bien que n'étant pas le substrat idéal pour promouvoir l'exaltation par les plasmons, est cependant, le seul sur lequel ces molécules ont pu s'organiser selon le réseau de type B.



**Figure 3.22** : Images STM de la **pCpT1** sur HOPG. a)  $I_T = 55 \text{ pA} / V_T = +695 \text{ mV} / 37,5 \times 37,5 \text{ nm}^2$ . b) Images identiques à deux contrastes différents ( $I_T = 20 \text{ pA} / V_T = -900 \text{ mV} / 16 \times 16 \text{ nm}^2$ ). c) Sélection d'une molécule de l'image b) et profil correspondant ( $I_T = 20 \text{ pA} / V_T = -900 \text{ mV} / 3 \times 3 \text{ nm}^2$ ). L'image étant réalisée à hauteur constante, les indications relatives à la hauteur ne sont pas exploitables. d) Deux types d'orientations sont visibles ( $I_T = 20 \text{ pA} / V_T = -1830 \text{ mV} / 16 \times 14 \text{ nm}^2$ ).

La Figure 3.22 b) montre, à gauche, la base des molécules surmontée par une partie claire qui, en modifiant légèrement le contraste (à droite), laisse deviner certains détails intramoléculaires. Un zoom sur l'une des molécules a été réalisé (Figure 3.22 c)) et trois lobes correspondant à l'étage dérivé de thiophène sont visibles. Les deux lobes externes correspondent aux cycles thiophènes situés de chaque côté du benzène (lobe) central. La Figure 3.22 d) montre que la **pCpT1** peut présenter deux types d'orientations qui s'expliquent par les mêmes arguments que ceux présentés pour la **Para-DSB(OMe)** dans le paragraphe précédent (*L'étage distyrylbenzene*).



**Figure 3.23** : Images STM de **pCpT2** et de **pCpT3**. a) **pCpT2** sur HOPG à grande échelle ( $I_T = 40 \text{ pA} / V_T = -760 \text{ mV} / 107 \times 107 \text{ nm}^2$ ). L'organisation préalablement décrite est conservée. b) Deux types d'orientation pour la **pCpT2** sont visibles ( $I_T = 20 \text{ pA} / V_T = -1835 \text{ mV} / 20 \times 20 \text{ nm}^2$ ). c) et d) Images à différentes échelles de la **pCpT3** montrant également l'existence de deux orientations ( $I_T = 7 \text{ pA} / V_T = -1140 \text{ mV} / 56 \times 56 \text{ nm}^2$  et  $I_T = 10 \text{ pA} / V_T = -1210 \text{ mV} / 19 \times 19 \text{ nm}^2$ ). e) Image à échelle réduite de **pCpT3** montrant la base des molécules (partie rouge) et l'étage en orange-jaune ( $I_T = 10 \text{ pA} / V_T = -1310 \text{ mV} / 9 \times 15 \text{ nm}^2$ ).

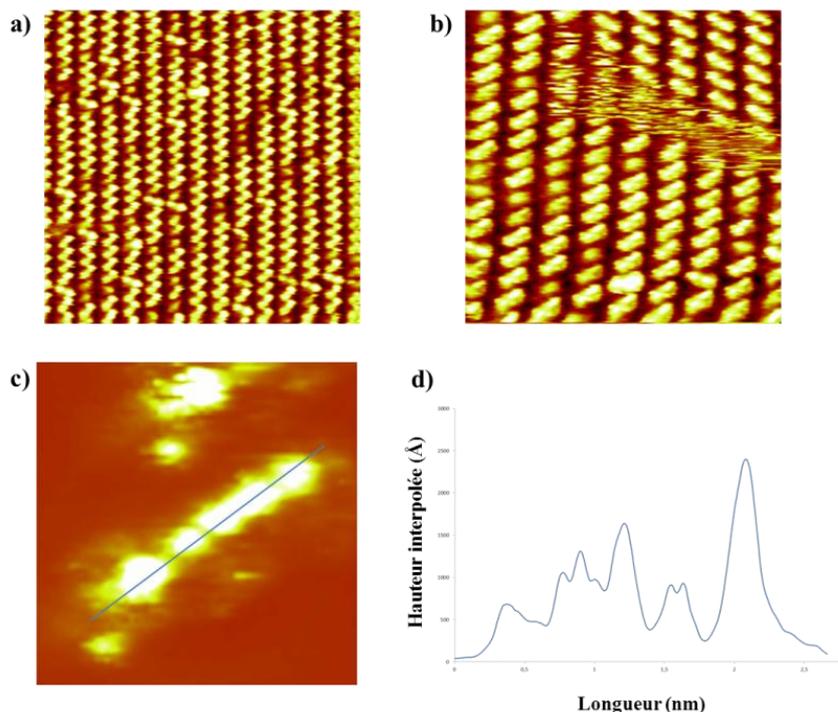
Les deux orientations possibles pour la **pCpT1** se retrouvent pour la **pCpT2** et la **pCpT3**. On peut donc dire que les trois molécules s'organisent sur HOPG.

Elles se déposent sur la face présentant le plus de chaînes alkyles et permettant l'interdigitation des clips latéraux. Certaines molécules présentent occasionnellement un contraste différent (Figure 3.22 a), cerclée de bleu) et il pourrait être envisagé de les attribuer à des molécules déposées sur l'autre face.

Les volumineux groupements à l'étage ne perturbent pas l'organisation de la face directement collée à la surface.

#### Organisation d'un mélange non stœchiométrique de **pCpTn**

Afin de comparer directement l'influence de la longueur de conjugaison sur les propriétés électroniques, nous avons préparé un mélange de **pCpT1'** et de **pCpT3**. Le changement du positionnement des chaînes alkyles à l'étage est ici négligé, par rapport à la **pCpT1**, pour ce qui est des propriétés électroniques. Un large excès de **pCpT3** a été introduit et permet donc d'identifier chaque type de molécules par la quantité qui se retrouve en solution (toujours, en faisant l'hypothèse que ces quantités sont liées, même si ce n'est pas de manière linéaire).



**Figure 3.24** : Mélange non stœchiométrique (2:8) de **pCpT1'** et de **pCpT3**. a) Image STM montrant deux types de contrastes : des molécules claires et des molécules sombres. L'excès de **pCpT3** volontairement introduit laisse penser que les molécules les plus claires sont celles présentant l'étage le plus long ( $I_T = 15 \text{ pA} / V_T = -1225 \text{ mV} / 55 \times 55 \text{ nm}^2$ ). b) Image STM montrant deux domaines à deux orientations différentes mais alignés ( $I_T = 15 \text{ pA} / V_T = -1330 \text{ mV} / 32 \times 32 \text{ nm}^2$ ). c) Agrandissement d'une image réalisée en mode courant. En réalisant le profil topographique d'une molécule claire (donné en d)), on peut voir que le nombre de lobes discernable se situe entre cinq et sept. Ce chiffre est, dans les deux cas, supérieur à trois qui est le nombre maximal de lobes qui serait discernable pour une **pCpT1'**.

Du point de vue de l'organisation, le mélange de deux molécules donne aussi un réseau de type B avec différentes orientations discernables pour les étages fonctionnalisés.

Le large excès de **pCpT3** en solution ainsi que les Figures 3.23 c) et d) permettent d'identifier les molécules claires comme étant les **pCpT3**. En effet, une molécule est majoritaire, la plus claire, dans la gamme de tensions utilisée pour la Figure 3.24 a), et le nombre de lobes qui peuvent être observés à l'étage est supérieur à celui attendu et préalablement observé pour la **pCpT1** (Figure 3.22c)).

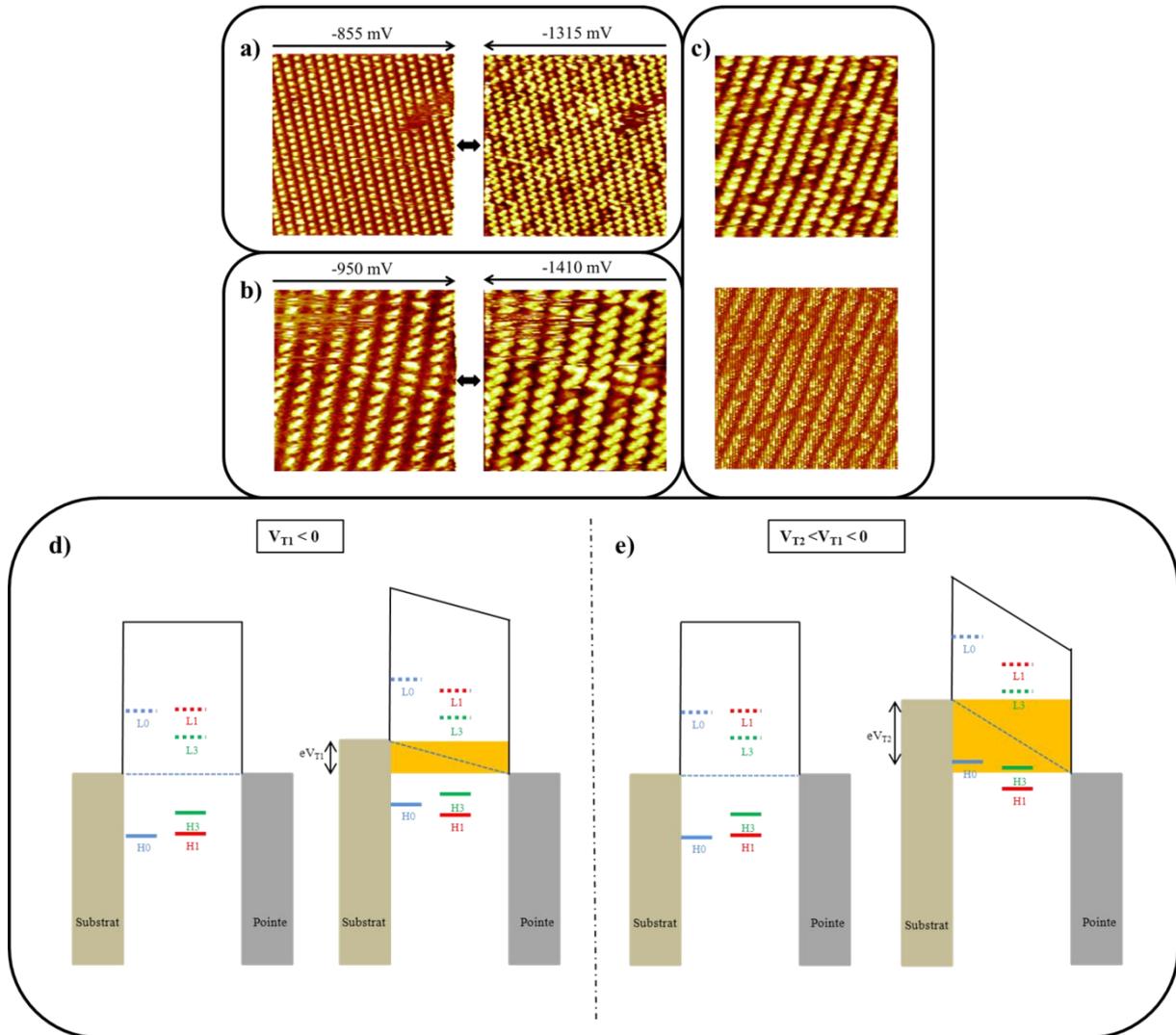
L'identification faite, on peut également dire qu'il est possible d'avoir deux molécules de **pCpT3** accolées d'orientations opposées. De plus, en haut à droite sur la Figure 3.24 b), on peut voir deux domaines alignés d'orientations opposées. Il est en fait plus probable de dire que ces deux domaines n'en forment qu'un et que la partie brouillée ne correspond pas à un joint de grain mais plutôt à une zone en train de s'organiser au moment de la capture de l'image. Les molécules ont donc plutôt tendance à s'agréger par paquets, avec au minimum deux molécules d'orientation semblable.

Les étages ne semblent donc pas non plus provoquer de gêne stérique à leur niveau : ni les parties conjuguées, ni les chaînes alkyles. Ces dernières doivent d'ailleurs être en libre mouvement au sein de la goutte dans laquelle l'observation est réalisée. Cette absence de gêne stérique permet d'avoir des orientations d'étages opposées accolées qui ne sont, malgré tout, pas les plus fréquentes.

### Propriétés électroniques d'un mélange non stœchiométrique de **pCpTn**

Le fait de mélanger deux **pCpTn** possédant deux natures d'étages nous donne un mélange de molécules dont le gap des étages est différent. D'après les données optiques, nous savons que le gap de l'étage de la **pCpT3** est plus petit que le gap de sa base ce qui n'est pas le cas pour la **pCpT1'**. Les deux molécules devraient donc présenter des propriétés électroniques différentes que nous allons inspecter sous notre pointe STM, les molécules étant maintenant identifiées. Le but est notamment de vérifier si le fait de placer le **T3** au sommet du pilier cyclophane permet un meilleur découplage par rapport à la base.

La capture d'images au cours d'une même expérience (soit dans les mêmes conditions) et le balayage synchrone à deux tensions différentes d'une même zone nous permettent ici de dépasser le handicap de ne pouvoir réaliser de courbes de spectroscopies tunnel (Annexe B).



**Figure 3.25** : Etude spectroscopique du mélange de **pCpT1'** et de **pCpT3**. a) Images STM réalisées à deux tensions de façon synchrone ( $I_T = 30 \text{ pA} / 62 \times 62 \text{ nm}^2$ ) : à gauche, à  $-855 \text{ mV}$  ; à droite, à  $-1315 \text{ mV}$ . Les molécules sont toutes visibles à basse tension, avec un contraste similaire, tandis qu'à haute tension, la **pCpT3** apparaît de façon plus claire. b) Images STM réalisées à deux tensions de façon synchrone ( $I_T = 30 \text{ pA} / 28 \times 28 \text{ nm}^2$ ) : à gauche, à  $-855 \text{ mV}$  ; à droite, à  $-1315 \text{ mV}$ . Les mêmes observations peuvent être faites. La base des molécules **pCpT1'** est ici plus facilement discernable. c) En haut, image topographique ( $I_T = 15 \text{ pA} / V_T = -1225 \text{ mV} / 38 \times 38 \text{ nm}^2$ ). En bas, « image » reconstruite à partir de rampes de tensions de quatre points, entre  $V_T = -1225 \text{ mV}$  et  $V_S = -1500 \text{ mV}$ , appliquées tous les quatre pixels de l'image soient 64 rampes de 4 pixels. On retrouve l'image topographique avec une information supplémentaire relative au courant. d) Schémas énergétiques représentant les effets tunnels dans le cas des images a) et b) aux tensions les plus faibles. En bleu, les niveaux énergétiques HOMO et LUMO de la base, commune aux deux molécules. En rouge, les niveaux de la **pCpT1'** et, en vert, les niveaux de la **pCpT3**. e) Schémas énergétiques représentant les effets tunnels dans le cas des images a) et b) aux tensions les plus élevées. Les LUMO et HOMO de la base (L0/H0) et des étages sont représentées. Celles de la **pCpT1'** sont notées respectivement L1 et H1, celles de la **pCpT3** sont notées L3 et H3. Les zones orangées correspondent à des conditions tunnel résonnantes.

Sur les Figures 3.25 a) et b), des observations identiques peuvent être faites, les valeurs de tension étant décalées de 100 mV d'un couple d'images à l'autre. Pour les valeurs de tension élevées, deux contrastes sont visibles. Comme sur les Figures 3.24 a) et b), les molécules claires correspondent à la **pCpT3**, présente majoritairement, et les molécules sombres à la **pCpT1'**. Pour les valeurs de tension faibles, un seul contraste est visible, quelle que soit la nature des molécules. Sur la Figure 3.25 c), une forte similitude se retrouve entre l'image topographique et l'« image » reconstruite spectroscopique.

Ces phénomènes peuvent être expliqués au travers des schémas présentés en Figures 3.25 d) et e). Sur ces deux schémas, les représentations de gauche sont identiques et correspondent à la configuration du STM sans application de tension. Dans notre cas, l'application d'une tension négative s'effectue sur le substrat. Nous sommes donc en présence d'un déplacement de trous plutôt que d'électrons.

Sur les schémas, les largeurs des niveaux ne sont pas représentées, par souci de clarté. La largeur des niveaux de la base est, en réalité, plus grande que celle des niveaux supérieurs, pour les deux molécules, l'hybridation avec les états électroniques de substrat étant plus importante. De plus, lors de l'application d'une tension, les niveaux de la base « bougent » moins au sein de la jonction tunnel, pour les mêmes raisons. Ceci explique que le décalage représenté des niveaux soit moins important pour les niveaux de la base que pour ceux des étages supérieurs (Chapitre II, partie 2.6).

Lors de l'application d'une tension,  $V_{T1}$ , les niveaux énergétiques des étages supérieurs des deux molécules vont se déplacer au sein de la jonction tunnel. Il en sera de même lors de l'application d'une tension  $V_{T2}$  dont la valeur absolue sera supérieure à celle de  $V_{T1}$ . Cependant, le déplacement lié à  $V_{T2}$  sera plus important que celui relatif à  $V_{T1}$  générant une configuration électronique globale du système différente d'un cas à l'autre.

Aussi, pour  $V_{T1}$ , les niveaux HOMO des deux molécules vont se décaler vers des valeurs plus hautes mais toutes les deux vont rester dans la zone d'effet tunnel non résonnant. Ceci justifie le fait que le contraste sur les images de gauche, aux plus faibles valeurs, soit identique pour les deux molécules.

Par contre, pour  $V_{T2}$ , la situation va changer. La HOMO de la **pCpT3**, H3, va entrer en conditions résonnantes, tandis que celle de la **pCpT1'**, H1, va rester en mode non-résonnant. D'où l'obtention de deux contrastes distincts pour chaque type de molécules.

Ce contraste distinct indique des HOMO situées à des niveaux énergétiques différents. On sait également que la H3 est plus haute que la H1 ce qui confirme, puisque les LUMO et HOMO sont positionnées de manière symétrique par rapport au potentiel électrostatique défini au niveau de Fermi, que le gap de l'étage de la **pCpT3** est bien inférieur à celui de la **pCpT1'**.

Cet effet se retrouve donc sur la Figure 3.25 c), pour quatre valeurs de tensions différentes. La reconstruction de l'image topographique en spectroscopie confirme l'identification de chaque molécule et cette différence énergétique des gaps puisque les molécules les plus

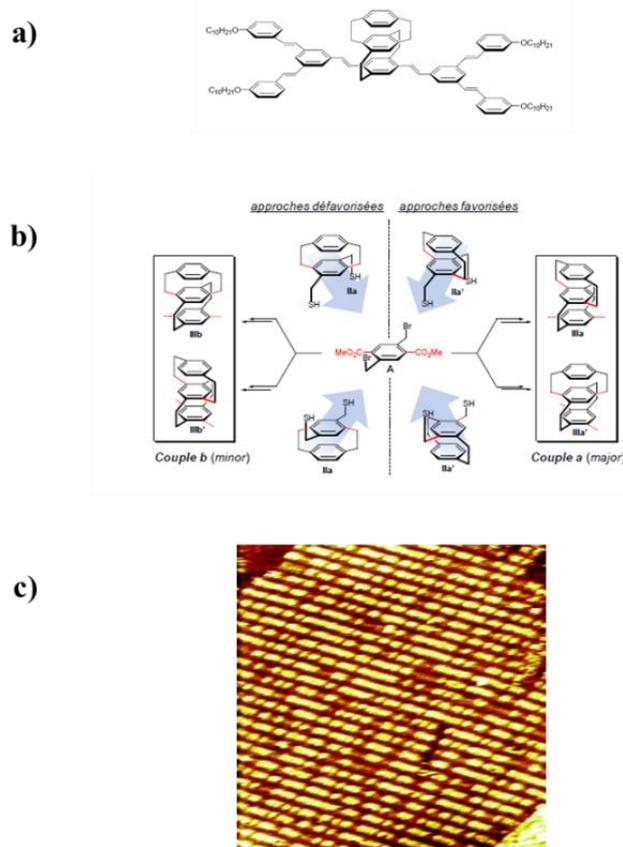
claires en topographie (donc à -1125 mV) restent les plus claires pour les valeurs absolues de tension supérieures (jusqu'à -1500 mV). Une différence de contraste encore plus importante au milieu de chaque rampe de tension est même observable puisque la différence entre les conditions résonnantes et non-résonnantes s'amplifie.

Dans notre configuration,  $\Gamma_G$  et  $\Gamma_D$ , qui décrivent la façon dont se répartit la charge électrostatique des deux électrodes sur la molécule, ont une valeur différente de 0,5 qui est le cas dans lequel la molécule interagit de manière symétrique avec les deux électrodes (voir Chapitre I, partie 2.2, *Positionnement des orbitales moléculaires au sein d'une jonction tunnel*). On pourrait envisager de travailler dans un autre solvant dont la constante diélectrique différente permettrait de faire bouger « latéralement » les niveaux énergétiques au sein de la jonction. Ce type de décalage peut aussi se faire en travaillant avec une pointe plus éloignée du substrat. L'une des conséquences pourrait être d'élargir la barrière telle que des transitions électroniques deviennent possibles avec les LUMO des étages ce qui donnerait lieu à un effet tunnel encore plus important et donc à d'autres phénomènes intéressants à étudier.

Nous avons donc, à l'aide des images STM, pu vérifier que la **pCpT3** et la **pCpT1'** ont des réponses électroniques différentes liées aux gaps de leurs étages respectifs différents. La **pCpT3** présente un étage dont le gap est inférieur à celui de la base. On a donc un système fluorescent découplé d'un autre qui permet son organisation, au sein d'une même molécule possédant un pilier cyclophane.

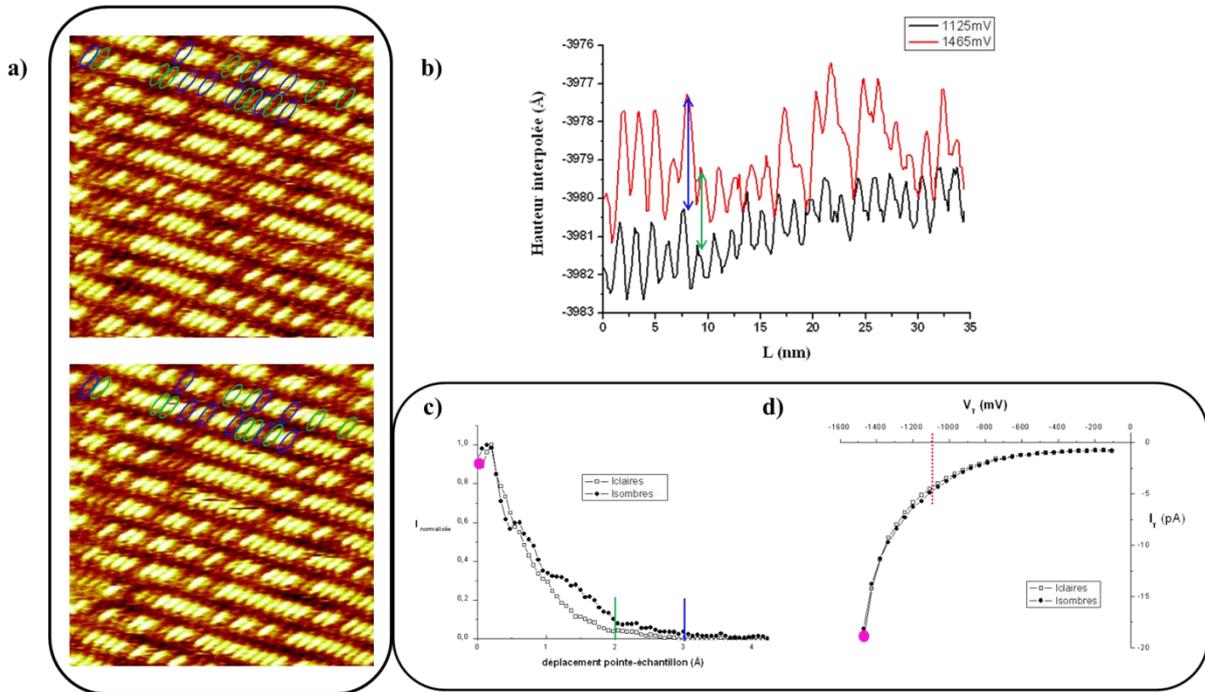
#### 4. Auto-assemblages tridimensionnels de dérivés à pilier cyclophane et à deux étages

Comme déjà précisé, le fait de superposer des piliers cyclophanes semble tendre vers un découplage potentiellement optimisé<sup>5</sup>. Il a donc été logique d'étudier la molécule **III** présentée en Figure 3.1 et sur la Figure 3.26 a).



**Figure 3.26** : a) Molécule **III** possédant trois niveaux. b) La molécule **III** se présente sous la forme de quatre diastéréoisomères résultant de l'approche des nucléophiles par l'une ou l'autre des faces de A. La situation est similaire à celle de la **Para-DSB(OMe)**. c) Déposée sur HOPG ( $I_T = 20$  pA /  $V_T = -1485$  mV /  $85 \times 85$  nm<sup>2</sup>), elle s'assemble et certaines molécules sont allumées (parties claires au sein des rangées) tandis que d'autres éteintes (parties plus sombres).

Les différentes étapes de la synthèse de **III** entraînent la formation de deux couples de diastéréoisomères. Le passage de l'un à l'autre est impossible et le couple a est majoritaire par rapport au couple b. Cette différenciation en deux familles de molécules se retrouve directement sur les images obtenues après dépôt sur HOPG (Figure 3.26 c)). Certaines molécules apparaissent comme claires et d'autres sombres. Pour les sombres, une forme proche de celle de la base, portant les clips, est même discernable. Il semble donc que ces deux types de molécules présentent deux types de comportement électronique qui pourraient permettre leur différenciation sur une image STM.



**Figure 3.27:** a) Images STM successives de **III** ( $I_T = 20$  pA /  $V_T = -1485$  mV /  $38,5 \times 38,5$  nm<sup>2</sup>). On distingue toujours deux types de comportement mais le passage d'un état (allumé ou éteint) à l'autre est également possible. Sur deux des rangées de molécules, les molécules « s'éteignant » de l'image du haut à celle du bas sont cerclées de bleu. A l'inverse, celles « s'allumant » sont cerclées de vert. b) Profils topographiques réalisés au cours d'une même expérience sur un échantillon de **III** balayés à deux tensions différentes, le long d'une même ligne de molécules. La valeur absolue en z est alors la même et les hauteurs des molécules sombres et claires aux deux tensions peuvent être corrélées. c) Courbes de spectroscopie tunnel en hauteur réalisée sur des molécules claires et des molécules sombres. d) Courbes de spectroscopie tunnel en tension (pour des valeurs négatives) réalisée sur un échantillon de **III**. Toutes ces données ont été prises à l'interface liquide-solide.

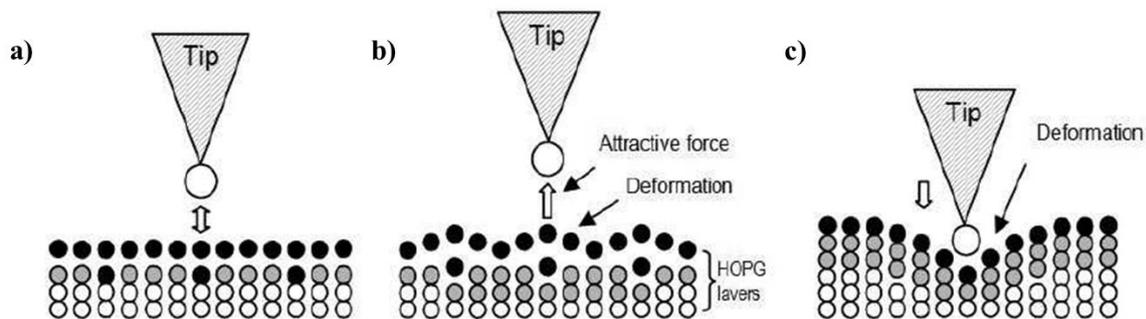
Au-delà de cette différence électronique, il est possible de voir passer les molécules d'un état à l'autre d'une image sur l'autre (Figure 3.27 a)). En des termes plus explicites, une molécule « claire » sur une image peut apparaître « sombre » sur la suivante et vice versa. Mais toutes les molécules ne changent pas d'état et encore moins simultanément.

Pour tenter d'élucider ce point, nous avons, dans un premier temps, réalisé des courbes de spectroscopie tunnel en tension. Certes, comme expliqué auparavant et en annexe B, cette technique n'est pas des plus fiables dans nos conditions mais, dans le cas de cette molécule, les données se sont avérées reproductibles et les images stables. Les courbes obtenues, uniquement pour des valeurs de tension négatives, sont en Figure 3.27 d). On peut voir que les deux types de molécules possèdent des réponses spectroscopiques similaires et que l'explication de leur imagerie STM différente provient d'autres paramètres.

Ce point peut être confirmé par d'autres mesures : un balayage synchrone à deux tensions a été réalisé sur un échantillon de **III**. Les hauteurs des molécules claires et sombres peuvent alors être mesurées et directement comparées (Figure 3.27 b)). La hauteur d'une molécule claire à  $-1465$  mV est soustraite à sa hauteur à  $-1125$  mV et donne une hauteur relative de  $3 \text{ \AA}$

(flèche bleue). De même, la hauteur d'une molécule sombre est égale à 2 Å (flèche verte). Un léger décalage est visible sur les deux courbes. Celui-ci est dû au changement de sens de balayage mais reste minime. Le point rose présent sur les Figures c) et d) correspond au point de consigne à -1485 mV (ce qui reste proche de -1465 mV). En reportant les deux valeurs de hauteur sur la courbe de spectroscopie en hauteur (Figure 3.27 c)), on voit qu'un déplacement de la pointe d'un angström vers les hautes valeurs, qui correspond donc au passage de la haute valeur de tension vers la faible valeur de tension, devrait entraîner une diminution de l'intensité du courant tunnel par un facteur deux. Ceci n'est pas vérifié sur les courbes de spectroscopies en tension de la Figure 3.27 d) et montre bien que d'autres phénomènes sont à prendre en compte.

En effet, d'un point de vue strictement géométrique, les deux couples de diastéréoisomères doivent avoir une capacité de déformation, lors du passage de la pointe, non similaire. Le couple b, minoritaire, présente des liaisons C-C superposées (en rouge, sur la Figure 3.26 b)) à l'opposé du couple a, majoritaire, dont les liaisons ne sont pas en vis-à-vis. Il est donc envisageable que, lors de son passage, la pointe vienne exercer une pression non négligeable sur les molécules et que leurs réponses soient différentes. Il est à noter qu'à cette explication peut s'ajouter le fait que le graphite ne soit pas un substrat rigide. En effet, certaines études ont déjà montré, que l'interaction entre la pointe et une surface d'HOPG pouvait mener à la déformation de ce dernier dans des proportions non négligeables (Figure 3.28b))<sup>1</sup>.

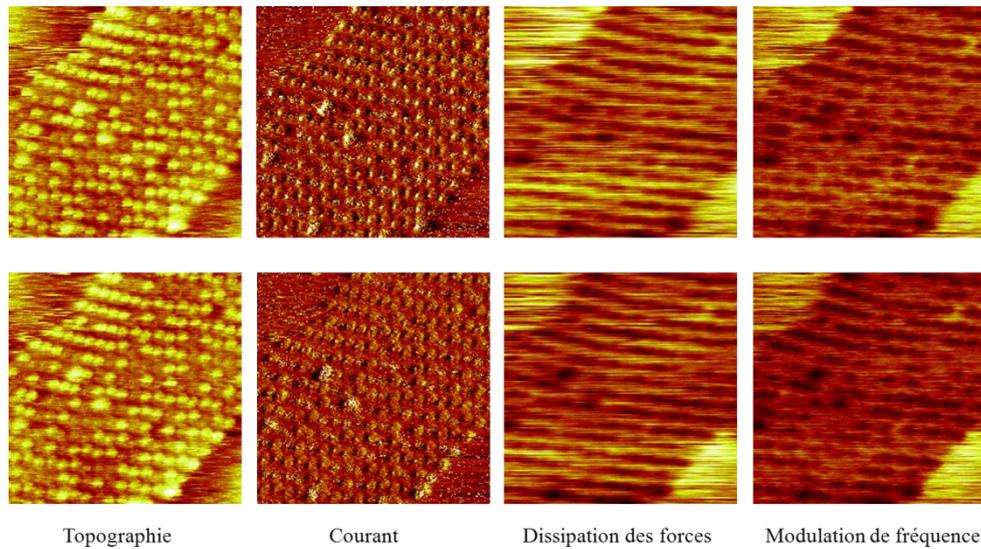


**Figure 3.28** : Illustration des interactions possibles entre la pointe et la surface d'HOPG. a) La pointe est loin de la surface : pas d'interaction. b) Force attractive entre la pointe et la surface entraînant une déformation du HOPG et c) force appliquée par la pointe lors d'une grande proximité. Figures reproduites d'après [1].

Les expériences menées sur l'AFM-STM sous vide donnent accès à d'avantage d'informations : il est possible de coupler, sur un même échantillon, des mesures de force/déformation et des mesures de courant/tension. Nous avons donc récupéré toutes ces informations sur notre système de faible dimensionnalité (Figure 3.29). Il est à préciser que l'effet de basculement, à des tensions non spécifiques, a également été observé au cours de

<sup>1</sup> H. Sarraf, L. Škarpová, P. Louda. STM Probing of the Electronic State of Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG). *Archives of Materials Science and Engineering*. **28**, 489 (2007).

ces manipulations, réalisées en collaboration avec Jérôme Polesel-Maris (Laboratoire des Interfaces et Surfaces d'Oxydes, SPCSI, IRAMIS, CEA Saclay).



**Figure 3.29** : Images aller-retour obtenues en AFM-STM sous vide : la topographie, l'erreur sur le courant, la dissipation des forces et la modulation de fréquence ( $I_T = 4,5 \text{ pA} / V_T = -1000 \text{ mV} / 50 \times 50 \text{ nm}^2 / A = 3 \text{ u.a.} / f_0 = 36\,718 \text{ Hz}$ ). Les dépôts ont été réalisés par « drop-casting » d'une solution de **III** à  $3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  dans du toluène et laissés au pompage toute une nuit avant d'être observés.

On a ici travaillé avec des amplitudes d'oscillation de la pointe extrêmement faibles ce qui a deux conséquences importantes :

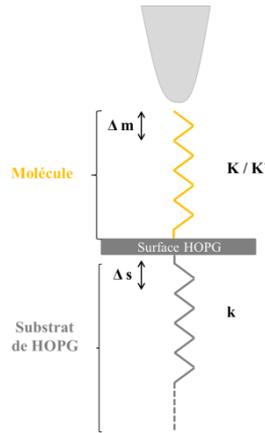
- Les courbes de résonance ne présentent pas de torsion.
- Il est possible de passer au-dessus des molécules sans les dégrader. Le passage du mode STM au mode FM-AFM permet de supprimer l'oscillation logique de la pointe lors de sa régulation permanente.

Sur la Figure 3.29, l'inversion de contraste en dissipation des forces par rapport à la topographie tend à montrer que le gradient de forces est plus faible lors du passage au-dessus des molécules plutôt qu'au-dessus du substrat.

Si l'on se concentre ensuite sur les variations de contraste entre molécules individuelles on peut voir :

- en topographie STM, certaines molécules sont toujours claires et d'autres sombres
- en dissipation de forces et en modulation de fréquence, que les molécules apparaissant claires en topographie STM sont sombres et, inversement, les molécules apparaissant sombres en topographie STM sont claires

On peut alors se référer au schéma de la Figure 3.30 représentant ce qu'il se passe lors de l'interaction de la pointe STM/AFM avec les molécules.



**Figure 3.30** : Schéma représentant l'interaction pointe-molécule dans le cas de l'AFM/STM. Le dernier feuillet de graphène du graphite interagit avec les molécules et les autres plans de graphène du bulk. Les molécules sont ici représentées par un ressort orange de constante de raideur  $K$  ( $K'$ ) pour le premier type de molécules (pour le second type de molécules). On a  $\Delta m$  ( $m'$ ), la variation de longueur du ressort  $K$  ( $K'$ ) correspondant aux molécules et  $\Delta s$ , la variation de longueur du ressort de raideur  $k$  correspondant au HOPG, considéré comme semi-infini.

On peut noter :

$$\Delta h = \Delta m + \Delta s \text{ et } \Delta h' = \Delta m' + \Delta s'$$

$\Delta h$  ( $h'$ ) est la variation de hauteur du premier (second) type de molécules lors du passage de la pointe.

Or, les forces exercées de part et d'autre de la surface sont égales :

$$F = K \Delta m = k \Delta s \text{ et } F' = K' \Delta m' = k \Delta s'$$

soit

$$\Delta h = \Delta m + \Delta s = \Delta m \left(1 + \frac{\Delta s}{\Delta m}\right) = \Delta m \left(1 + \frac{K}{k}\right)$$

et

$$\Delta h' = \Delta m' \left(1 + \frac{K'}{k}\right)$$

Puisque le courant tunnel est imposé ( $I$  consigne), on pose l'hypothèse que les déformations des deux types de molécules vont être équivalentes :  $\Delta m = \Delta m'$ .

Pour les molécules les plus claires en STM, on aura la variation totale de hauteur la plus faible. Si on attribue  $\Delta h$  aux molécules claires et  $\Delta h'$  aux molécules sombres, on a donc :  $K < K'$ .

Les molécules les plus claires en STM correspondent donc aux molécules les plus « molles » sous la pointe et donc à celles qui se déformeront le plus. Or les molécules pouvant

le plus se déformer sous la pointe auront un décalage de fréquence le plus faible ce qui donnera des molécules sombres sur l'image en modulation de fréquence.

Les molécules claires sont donc les molécules les plus déformables. Dans l'hypothèse où les plus déformables sont celles pour lesquelles les liaisons entre les benzènes ne sont pas en vis-à-vis, alors les plus claires pourraient correspondre au couple de diastéréoisomères a de la Figure 3.26 b). Le fait d'avoir une majorité de molécules claires sur les images confirmerait cette identification.

Il serait intéressant de faire à nouveau ces expériences à une autre tension pour laquelle les deux types de molécules se retrouveraient dans une situation équivalente. En effet, dans notre cas, il est possible que sous la valeur de tension choisie, la pointe soit déjà en train d'exercer une pression sur les molécules dont la capacité de déformation est alors modifiée.

## Conclusion

Les molécules à clips bidimensionnelles, et l'influence de plusieurs paramètres sur leur organisation, ont d'abord été étudiées. Deux réseaux ont pu être observés selon les conditions. Le réseau de type A, le plus dense, est favorisé pour la molécule **Ia**, quelle que soit la concentration. Le réseau de type B, le moins dense, est favorisé pour la molécule **I** lorsque la solution de départ est peu concentrée.

- ✓ L'insertion de molécules invitées, au sein de ces réseaux bidimensionnels, a ensuite été examinée. Leur taille et donc l'aire d'interaction avec la surface ainsi que leur entropie tendent vers une adsorption observable des molécules invitées les plus grandes, dans notre cas, le HBC. Ce dernier diffuse au sein du réseau de type B par un mécanisme qui n'a pas été clairement défini. Déposé après l'organisation d'un premier réseau hôte de type A, il joue un rôle prépondérant dans l'équilibre du système hôte-invité : le passage du réseau de type A avec les cavités vides au réseau de type B avec les cavités pleines de HBC est réversible.
- ✓ L'élongation des chaînes alkyles latérales favorise l'organisation de type B puisque sa formation repose principalement sur l'énergie de stabilisation des clips. La diminution de la longueur du cœur conjugué favorise aussi le type B puisque l'étroitesse des cavités du type A ne permet pas l'insertion des chaînes alkyles.

Les molécules à clips tridimensionnelles présentant un benzène à l'étage, et l'influence de plusieurs paramètres sur leur organisation, ont ensuite été étudiées. L'organisation de type B, majoritaire pour les molécules bidimensionnelles, est à chaque fois conservée, quelle que soit la nature du nano-pilier central ajouté.

- ✓ La présence de soufre au sein des piliers augmente la distance entre les deux benzènes centraux, permettant un découplage de l'étage plus important qu'en son absence.
- ✓ La localisation des points d'ancrage, en position para-méta, rend les deux benzènes centraux non coplanaires, permettant également un découplage de l'étage plus important qu'en position para-para.
- ✓ La présence du pilier, en lui-même, crée un effet de déplétion électronique du benzène à l'étage sur celui du rez-de-chaussée pour les orbitales moléculaires occupées de plus hautes énergies.

Deux types de molécules à clips tridimensionnelles présentant un fluorophore à l'étage ont ensuite été étudiés. L'organisation de type B est, dans les deux cas, également conservée.

- ✓ La **Para-DSB(OMe)** présente deux orientations observables, pour son étage, qui ne se ségrègent pas en domaines mais dont la proportion est définie. Cette proportion provient d'un blocage cinétique qui a préalablement lieu en solution et qui se retrouve ensuite en surface. Le gap de l'étage ne permet pas, ici, d'obtenir une émission de photons sous pointe STM.

- ✓ Les quatre molécules ayant un dérivé d'oligothiophène à l'étage présentent également deux types d'orientations pour cet étage. La **pCpT3**, avec un gap optique de 3,2 eV pour l'étage et de 3,8 eV pour la base est la meilleure des candidates pour l'émission en surface puisque son étage est découplé de sa base. Mais son instabilité aux conditions extrêmes d'imagerie requises pour l'émission possible de photons, liée en partie, à sa petite taille ne nous a pas permis de l'utiliser comme molécule unique émettrice sur une surface.

Enfin, une molécule à clips tridimensionnelles à deux étages, présentant donc trois benzènes superposés les uns aux autres liés par deux nano-piliers cyclophanes, a été étudiée. L'organisation de type B est conservée. La présence de deux couples de diastéréoisomères nous a permis d'étudier les propriétés mécaniques de ce « nano-ressort » moléculaire. Les points d'ancrage des deux piliers cyclophanes n'étant pas identiques pour chacun des couples, l'un des deux s'est avéré plus « mou » que l'autre sous l'effet de compression induit par le passage de la pointe STM.

Toutes les molécules étudiées dans ce chapitre s'organisent sur HOPG, pas sur Au (111). Malgré ce frein lié à la nature du substrat pour l'exaltation par plasmons de surface, l'utilisation de conditions d'imagerie extrêmes, indispensables à l'émission, a tout de même été tentée sur certaines. La perte de résolution et leur arrachage observés, liés à leur faible taille, ne leur permet pas de supporter de si forts champs. Nous avons alors choisi d'orienter notre étude vers d'autres molécules : soit susceptibles d'être plus résistantes car plus volumineuses, soit capables de s'organiser sur Au (111) et, dans l'idéal, réunissant ces deux aspects.

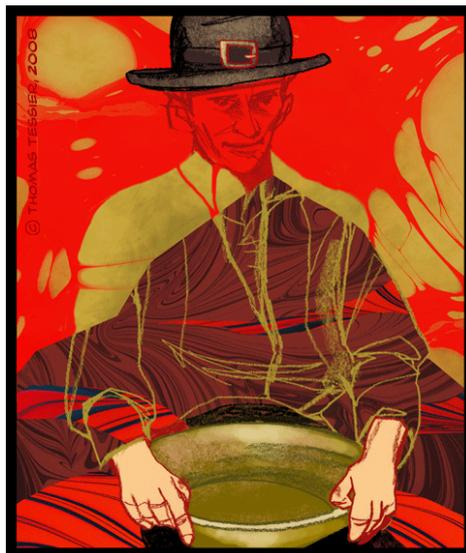




# Chapitre IV

## Couches auto-assemblées sur graphite et or

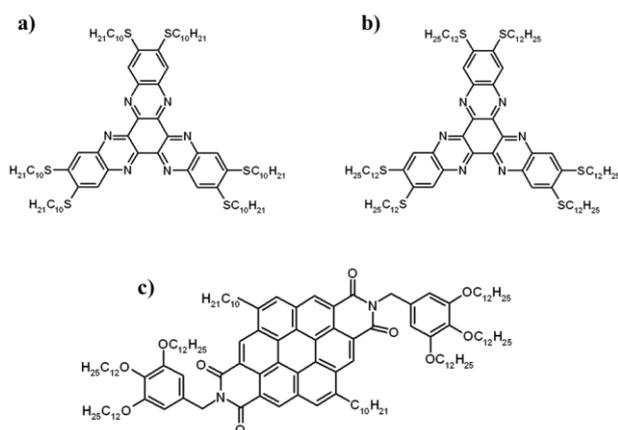
Nous avons, dans ce chapitre, choisi d'étudier des molécules potentiellement plus résistantes aux conditions extrêmes requises pour l'émission de photons sous pointe STM, pouvant émettre et ayant, dans l'idéal, la capacité de s'organiser sur Au (111). Sur ce dernier, une organisation est plus difficile à obtenir car les interactions épitaxiales présentes sur le graphite ne sont plus. Avant chaque étude sur ce second substrat les molécules ont alors, au préalable, été placées sur HOPG et leur organisation détaillée. Dans la partie 1, nous nous sommes intéressés à trois molécules discotiques. Dans la partie 2, à une molécule à clip mais dont la géométrie a été modifiée de façon à optimiser l'interdigitation. Dans la partie 3, à des oligomères et, enfin, dans la partie 4, à des polymères.





## 1. Molécules conjuguées discotiques

Les molécules discotiques peuvent former des mésophases organisées sur de longues distances et présentent des propriétés particulières liées à ce type d'organisation (électriques et optiques) et font, à ce titre, l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'électronique. Les hexabenzocoronènes présentant des chaînes alkyles fonctionnalisées sont l'un des exemples connus puisqu'elles sont capables de s'organiser en colonnes parallèles au substrat (« face-on ») mais aussi perpendiculaires (« edge-on »)<sup>1,2</sup>. La capacité de ces molécules discotiques, tout comme celle d'autres molécules volumineuses comme les porphyrines<sup>3,4,5</sup>, à s'assembler sur divers substrats de manière perpendiculaire a donc voulu être exploitée. En effet, le fait d'avoir une chaîne alkyle entre le substrat conducteur et la partie conjuguée de la molécule permet d'isoler le cœur de la surface et donc d'obtenir des photons si celui-ci présente des propriétés de fluorescence.



**Figure 4.1** : Formules des molécules discotiques. a) et b) Hexaazatrinaphthylènes avec, respectivement, des chaînes alkyles à dix et douze carbones (**HATNA-C<sub>10</sub>** et **HATNA-C<sub>12</sub>**)<sup>6</sup>. c) N,N',5,11-tetra-coronène-2,3,8,9-tetracarboxydiimides (**Coronene-BZ**) avec des chaînes 3,4,5-tri(n-dodecyloxy)phenyl en périphérie et deux chaînes alkyles à dix carbones sur le coronène central<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> A. Cristadoro, G. Lieser, H. J. Räder, K. Müllen. Field-Force Alignment of Disc-Type  $\pi$ -Systems. *ChemPhysChem*. **8**, 586 (2007).

<sup>2</sup> A. Cristadoro, M. Ai, H. J. Räder, J. P. Rabe, K. Müllen. Electrical Field-Induced Alignment of Nonpolar Hexabenzocoronene Molecules into Columnar Structures on Highly Oriented Pyrolytic Graphite Investigated by STM and SFM. *J. Phys. Chem. C* **112**, 5563 (2008).

<sup>3</sup> J. A. A. W. Elemans, M. C. Lensen, S. J. T. van Dingenen, J. W. Gerritsen, H. van Kempen, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, S. Speller. STM Studies on Nanosized Porphyrin Wheels at the Solid-Liquid Interface. *Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques: 12<sup>th</sup> International Conference*. 508 (2003).

<sup>4</sup> A. Gao, X. Miao, J. Liu, P. Zhao, J. Huang, W. Deng. Two-Dimensional Self-Assembly of a Porphyrin-Polypyridyl Ruthenium (II) Hybrid on HOPG Surface through Metal-Ligand Interactions. *ChemPhysChem* **11**, 1951 (2010).

<sup>5</sup> Y. Zhou, B. Wang, M. Zhu, J. G. Hou. Observation of Co-Existence of 'Face-on' and 'Edge-on' Stacking Styles in a Porphyrin Monolayer. *Chem. Phys. Lett.* **403**, 140 (2005).

<sup>6</sup> S. Barlow, Q. Zhang, B. R. Kaafarani, C. Risko, F. Amy, C. K. Chan, B. Domercq, Z. A. Starikova, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, B. Kippelen, J.-L. Brédas, A. Kahn, S. R. Marder. Synthesis, Ionization Potentials and Electron Affinities of Hexaazatrinaphthylene Derivatives. *Chem. Eur. J.* **13**, 3537 (2007).

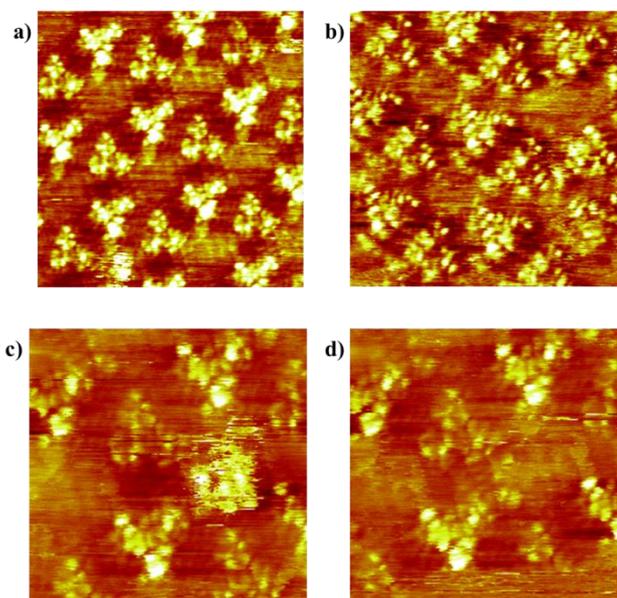
<sup>7</sup> Z. An, J. Yu, B. Domercq, S. C. Jones, S. Barlow, B. Kippelen, S. R. Marder. Room-Temperature Discotic Liquid-Crystalline Coronene Diimides Exhibiting High Charge-Carrier Mobility in Air. *J. Mater. Chem.* **19**, 6698 (2009).

Les molécules ici étudiées ont été synthétisées dans le laboratoire de Seth Marder (School of Chemistry and Biochemistry and Center for Organic Photonics and Electronics, Georgia Institute of Technology, Atlanta).

Elles ont été observées à l'interface liquide/solide sur HOPG et sur Au (111). Les images STM des sous-parties 1 et 2 ont toutes été réalisées en mode hauteur constante, à l'exception de la Figure 4.5 a).

### 1.1 Auto-assemblage sur HOPG

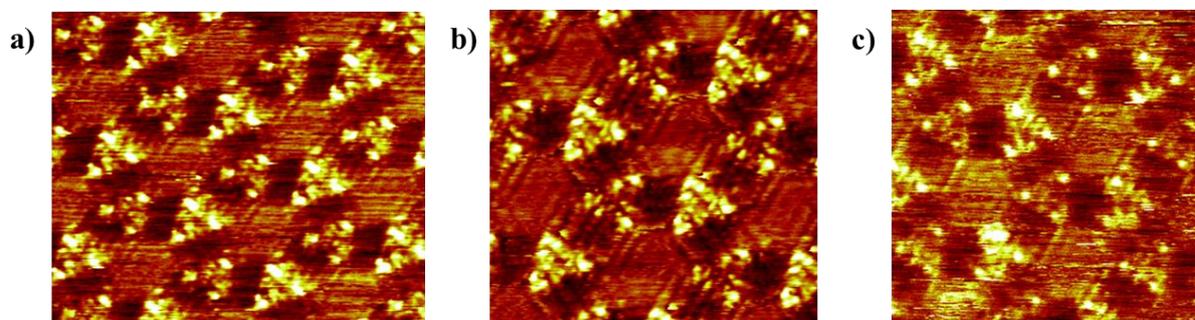
Seules les images des deux molécules **HATNA** seront ici présentées. La **Coronene-BZ** est, elle aussi, capable de s'organiser sur HOPG mais la résolution obtenue n'a pas été jugée suffisante.



**Figure 4.2 :** Images STM de l'**HATNA-C<sub>10</sub>** sur HOPG. a) Organisation en nid d'abeilles ( $I_T = 55 \text{ pA} / V_T = -485 \text{ mV} / 9 \times 9 \text{ nm}^2$ ). b) Organisation en nid d'abeilles toujours visible ( $I_T = 55 \text{ pA} / V_T = -1015 \text{ mV} / 8 \times 8 \text{ nm}^2$ ). c) et d) Images successives ( $I_T = 55 \text{ pA} / V_T = -330 \text{ mV} / 5 \times 5 \text{ nm}^2$ ) montrant une cavité du réseau occupée en c) et à nouveau vide en d). Les lobes d'une molécule d'**HATNA** semblent discernables sur l'image c).

A notre connaissance, les **HATNA** présentant des chaînes aliphatiques liées à un atome de soufre n'ont jamais été observées sur HOPG. Ne sont ici montrées que des images à faible échelle mais d'autres, plus grandes, nous ont permis d'observer différentes orientations des domaines. Les **HATNA** ne sont pas intrinsèquement chirales. Elles pourraient le devenir, à l'échelle moléculaire avec, par exemple, une déformation de la molécule une fois adsorbée. A l'échelle du réseau complet, elles peuvent également le devenir si la molécule s'adsorbe en formant un angle par rapport aux axes de symétrie du substrat. Dans le cas du graphite, il faudrait donc que l'on observe deux réseaux à un angle différent de  $60^\circ$  l'un par rapport à l'autre. On peut dire qu'elles le deviennent une fois déposées sur le HOPG, ce qui est le cas le

plus répandu comme, par exemple, pour des dérivés triphénylènes<sup>1,2</sup>. La symétrie hexagonale de ce réseau est un facteur facilitant nettement son analyse par rapport, notamment, aux réseaux présentés au chapitre précédent. En effet, le fait de savoir que le réseau est hexagonal permet de savoir que les distances sont équivalentes et donc d'effectuer certaines corrections sur les images, dans les cas de dérive thermique trop importante ou de défauts de déplacements de la céramique piézoélectrique.



**Figure 4.3** : Images STM de l'**HATNA-C<sub>12</sub>** sur HOPG. L'organisation en nid d'abeilles est préservée malgré la prolongation de la longueur des chaînes. a) et b) Visualisation des HOMO ( $I_T = 20 \text{ pA} / V_T = -945 \text{ mV} / 12 \times 10 \text{ nm}^2$  et  $I_T = 20 \text{ pA} / V_T = -945 \text{ mV} / 8,7 \times 8,4 \text{ nm}^2$ ). c) Visualisation des LUMO ( $I_T = 20 \text{ pA} / V_T = +1185 \text{ mV} / 9,3 \times 9,3 \text{ nm}^2$ ).

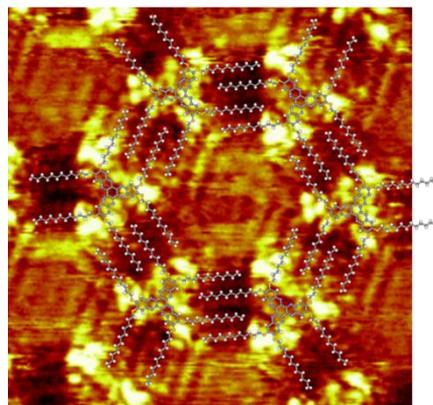
Les **HATNA** s'organisent de façon parallèle au substrat en un réseau nid d'abeilles indépendamment de la longueur des chaînes alkyles périphériques. Ce dernier point demandait à être vérifié puisqu'une légère variation de la structure d'une molécule peut induire de grosses différences structurales. On peut ici, encore une fois, penser au cas des triphénylènes qui adoptent une structure différente pour le même type de changements structuraux<sup>3</sup>. Seule une variation de la taille de la cavité formée au centre de chaque hexagone est à remarquer lors du passage d'une molécule à l'autre ( $\sim 4,7 \text{ nm}$  de diamètre pour les chaînes en  $C_{10}$  et  $\sim 5 \text{ nm}$  pour les  $C_{12}$ ).

La céramique piézo-électrique présentant une légère non-linéarité durant les expériences menées sur ces molécules, l'image présentée en Figure 4.4 (et seulement celle-ci) a été corrigée. En effet, malgré cette déformation, nous avons émis l'hypothèse que le réseau obtenu était organisé en nid d'abeilles et conséquemment l'hypothèse que les cavités formées étaient exactement hexagonales, ce qui nous a permis de placer le modèle des molécules en superposition directe sur l'image corrigée. Il devient alors possible d'avoir une distance d'interdigitation régulière entre toutes les chaînes alkyles, chaînes qui se superposent, dans leur quasi-intégralité, aux chaînes imagées par STM.

<sup>1</sup> F. Charra, J. Cousty. Surface-Induced Chirality in a Self-Assembled Monolayer of Discotic Liquid Crystal. *Phys. Rev. Lett.* **8**, 1682 (1998).

<sup>2</sup> K. Perronet, F. Charra. Influence of Molecular-Substrate Interaction on the Self-Assembly of Discotic Liquid Crystals. *Surf. Sci.* **551**, 213 (2004).

<sup>3</sup> P. Wu, Q. Zeng, S. Xu, C. Wang, S. Yin, C.-L. Bai. Molecular Superlattices Induced by Alkyl Substitutions in Self-Assembled Triphenylene Monolayers. *ChemPhysChem.* **12**, 750 (2001).



**Figure 4.4** : Modèle du positionnement des molécules sur une image d'HATNA-C<sub>12</sub> sur HOPG.

Cette cavité peut parfois être occupée par ce qui ressemble (Figure 4.2 c)) à une molécule d'**HATNA**. En effet, malgré le mouvement de rotation qu'elle doit effectuer, certains lobes de la molécule centrale restent discernables. De plus, le solvant étant toujours le phényloctane, il est impossible qu'il soit imagé avec un contraste aussi grand que celui des **HATNA** fortement conjuguées. Ces molécules centrales se déplacent de cavité en cavité (Figures 4.2 c) et d)) mais aucune étude, au sein de ce manuscrit, n'a porté sur ce point précis ni sur un éventuel effet de concentration.

En ce qui concerne la visualisation des orbitales moléculaires, le fort couplage des molécules avec le substrat lié au fait qu'elle soit directement à plat sur la surface impose la prudence (le lecteur peut se référer aux discussions concernant le couplage avec le substrat en partie 2.6 du chapitre II et partie 3, concernant le mélange non-stœchiométrique de **pCpT1**' et de **pCpT3**, du chapitre III). On peut tout de même noter une différence lors de l'application d'une tension, à l'échantillon, négative (HOMO) ou positive (LUMO). En comparant avec certains calculs réalisés par le groupe de J.-L. Brédas concernant une **HATNA** sans chaîne alkyle<sup>1</sup>, on peut voir que la modélisation de la LUMO qui, en l'absence de découplage du substrat, n'est cependant pas transposable à nos images.

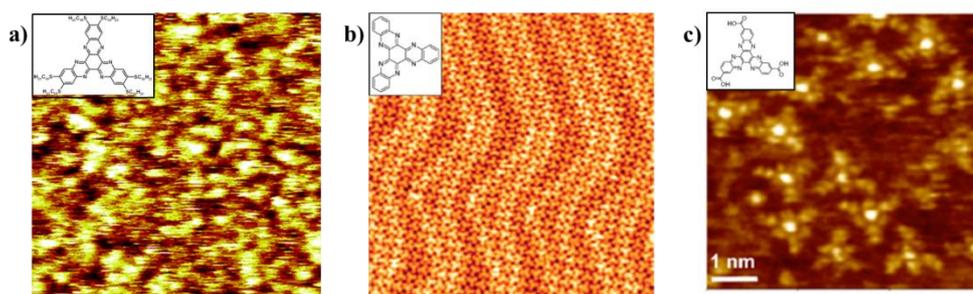
Les molécules au sein d'un même hexagone présentent deux types de contraste, chaque contraste correspondant à trois molécules positionnées à 120° les unes des autres. La figure 4.2 b) pourrait faire office d'exception mais, en regardant en détail au sein de chaque molécule, on peut voir que les deux familles de molécules présentent des motifs différents. Ces effets peuvent s'expliquer par le placement des molécules sur le graphite en lui-même. En effet, les atomes de graphite de la couche supérieure (couche 1), directement en contact avec les molécules, ne sont pas tous équivalents. Il faut ici considérer la couche sous-jacente (couche 2) à ce premier plan. Les atomes de la couche 1 peuvent être positionnés soit directement au-dessus d'un atome de carbone de la couche 2 soit être placés au centre d'un hexagone formé par les atomes de la couche 2 (Partie 2.3 du chapitre I). Ce point de détail

<sup>1</sup> S. Barlow, Q. Zhang, B. R. Kaafarani, C. Risko, F. Amy, C. K. Chan, B. Domercq, Z. A. Starikova, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, B. Kippelen, J.-L. Brédas, A. Kahn, S. R. Marder. Synthesis, Ionization Potentials and Electron Affinities of Hexaazatrinaphthylene Derivatives. *Chem. Eur. J.* **13**, 3537 (2007).

implique que les environnements électroniques des atomes de la couche 1 sont différents d'un atome à l'autre. On peut notamment supposer que les atomes étant en superposition directe avec un autre atome pourront avoir un échange électronique plus important que les seconds. Il serait ici intéressant de pouvoir effectuer des simulations des **HATNA** tenant compte du substrat, c'est-à-dire considérant au moins deux plans de graphène superposés.

## 1.2 Auto-assemblage sur Au (111)

Les deux **HATNA** n'ont montré d'assemblage particulier sur Au (111) ni l'une ni l'autre.



**Figure 4.5** : Différentes molécules dérivées d'**HATNA** sur Au (111). a) Image STM d'**HATNA-C<sub>12</sub>** dans du tétradécane ( $I_T = 25$  pA /  $V_T = -1200$  mV /  $23 \times 23$  nm<sup>2</sup>) ne montrant aucune organisation particulière sur Au (111). b) Image STM sous UHV issue de la référence [1] montrant l'organisation d'**HATNA** sans chaîne latérale ( $I_T = 70$  pA /  $V_T = -1700$  mV /  $35 \times 35$  nm<sup>2</sup>). Les molécules sont ici déposées par évaporation. c) Image issue de la référence [2] montrant l'organisation d'**HATNA** fonctionnalisées par un groupement acide ( $I_T = 601$  pA /  $V_T = -237$  mV /  $V_{\text{électrode}} = +0,49$  V). Les dépôts se font par drop-casting d'une solution d'éthanol contenant les molécules. Le substrat est ensuite rincé à l'eau Milli-Q, séché et placé sur un STM électrochimique (EC-STM).

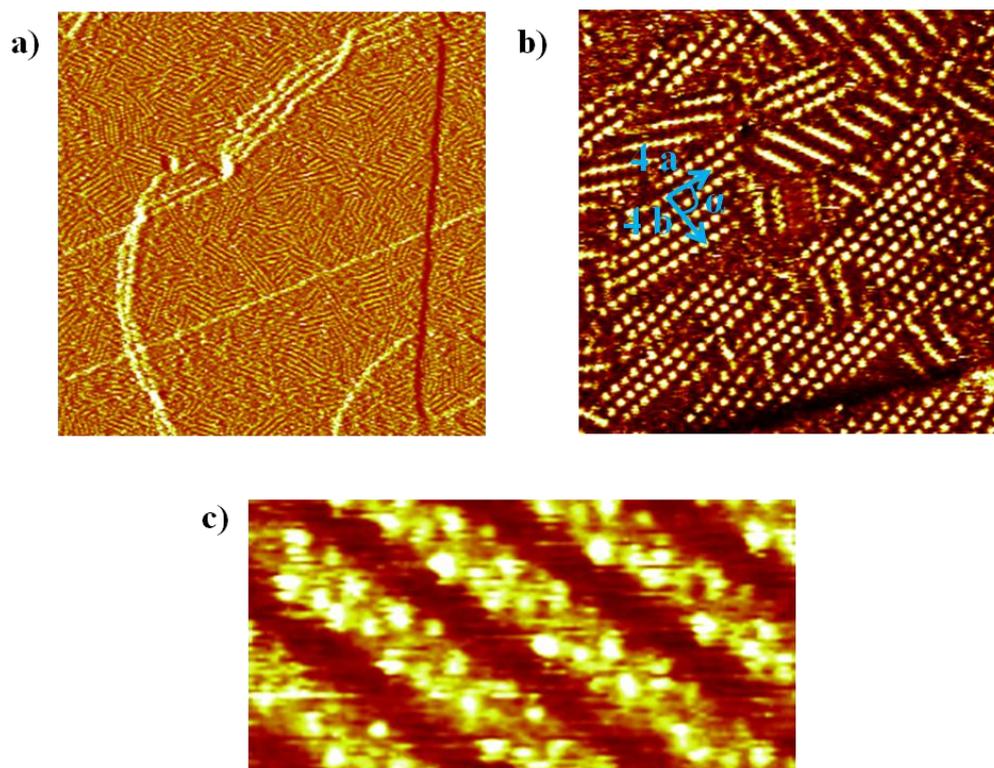
L'image présentée en Figure 4.5 a) est typique de toutes celles obtenues lors du dépôt des **HATNA** sur or. Il s'agit également de la seule de ce manuscrit, à l'interface liquide/solide, réalisée avec un solvant différent du phényloctane. Ce changement a été effectué en vue d'éventuellement jouer un rôle prépondérant quant à l'organisation mais tel n'a pas été le cas.

Pour obtenir une organisation sur un tel substrat avec cette famille de molécules, il semble donc nécessaire d'en fonctionnaliser les extrémités et/ou d'y appliquer un champ externe. Dans notre volonté de les isoler de la surface, il serait envisageable de greffer une terminaison thiol aux chaînes afin qu'elles puissent être ancrées tout en s'organisant perpendiculairement (edge-on) grâce aux interactions  $\pi$ - $\pi$  possibles entre les cœurs conjugués.

Cependant, nous allons voir, avec l'exemple du **Coronene-BZ**, qu'il n'est pas indispensable de posséder une extrémité pouvant réagir chimiquement avec l'or.

<sup>1</sup> S. D. Ha, B. R. Kaafarani, S. Barlow, S. R. Marder, A. Kahn. Multiphase Growth and Electronic Structure of Ultrathin Hexaazatrinaphthylene on Au (111). *J. Phys. Chem. C* **111**, 10493 (2007).

<sup>2</sup> Q.-M. Xu, H. Ma, N. Tucker, J. A. Bardecker, A. K.-Y. Jen. Controlled Assembly of Large  $\pi$ -Conjugated n-Type Molecules on Au (111). *Nanotechnology* **18**, 335302 (2007).

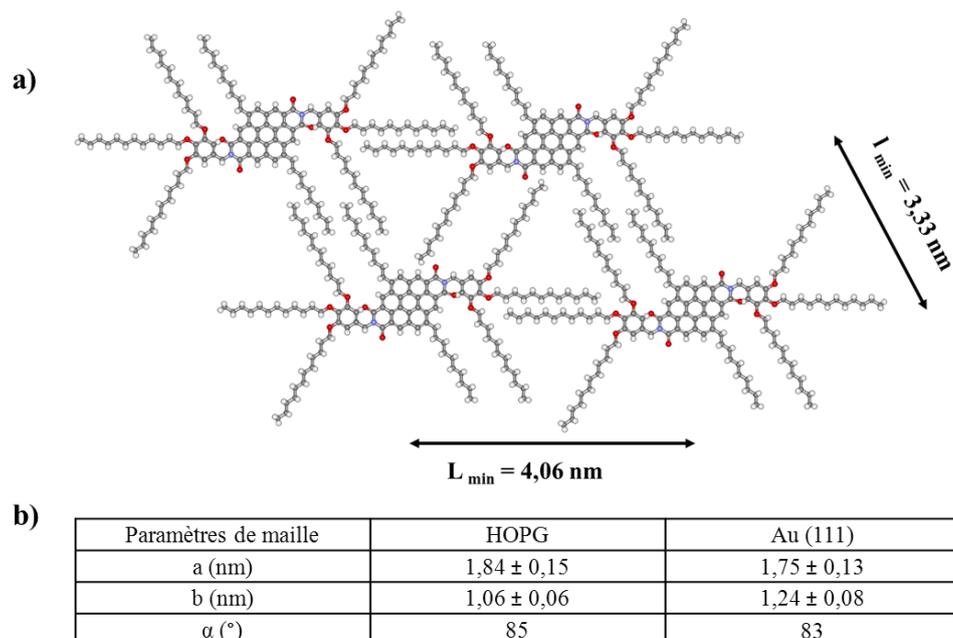


**Figure 4.6** : Images STM du Coronene-BZ sur Au (111). a) A grande échelle, de nombreux domaines sont visibles ( $I_T = 45 \text{ pA} / V_T = -700 \text{ mV} / 150 \times 150 \text{ nm}^2$ ). b) A plus faible échelle, on peut distinguer jusqu'à six orientations différentes des domaines formés ( $I_T = 45 \text{ pA} / V_T = -9300 \text{ mV} / 34 \times 34 \text{ nm}^2$ ). Les vecteurs de la maille à partir de laquelle les mesures ont été faites sont représentés en bleu. c) Au sein des rangées, un motif se dessine mais il reste ardu de définir une maille. ( $I_T = 35 \text{ pA} / V_T = -1170 \text{ mV} / 11 \times 5,5 \text{ nm}^2$ ).

Le **Coronene-BZ** s'organise donc sur Au (111) comme il le fait sur HOPG. Les images données en Figure 4.6 ont été réalisées à l'aide d'une solution très concentrée, ce qui explique le nombre élevé de domaines visibles<sup>1</sup>. Il n'a pas été essayé de réduire ce nombre de domaines en réduisant la concentration. Pour les deux types de substrats, en mesurant les paramètres de maille du réseau obtenu, il apparaît clairement que les valeurs ne peuvent correspondre avec une organisation de la molécule posée à plat.

<sup>1</sup> A. Bellec, C. Arrigoni, G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Mathevet, D. Kréher, A.-J. Attias, F. Charra. Solution-Growth Kinetics and Thermodynamics of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers. *J. Chem. Phys.* **134**, 124702 (2011).

## Couches auto-assemblées sur graphite et or



**Figure 4.7 :** a) Structure la plus compacte pouvant être obtenue avec la molécule **Coronene-BZ**, tenant compte des gênes stériques. b) Paramètres de maille obtenus pour les réseaux observés sur HOPG et sur Au (111).

Comme illustré en Figure 4.7 a), le réseau le plus compact présenterait une maille ayant une longueur minimale de  $L_{\min} = 4,06$  nm et une largeur minimale  $l_{\min} = 3,33$  nm avec un angle de  $50^\circ$ . Or les paramètres obtenus sont : ( $a = 1,84 \pm 0,15$  nm ;  $b = 1,06 \pm 0,06$  nm ;  $\alpha = 85^\circ$ ) sur HOPG et ( $a = 1,76 \pm 0,14$  nm ;  $b = 1,25 \pm 0,08$  nm ;  $\alpha = 83^\circ$ ) sur Au (111) avec  $a$  correspondant à  $L_{\min}$  et  $b$  à  $l_{\min}$ . Les mesures des paramètres de maille sur Au (111) ont été réalisées sur la maille présente en Figure 4.6b) puisqu'une résolution trop faible au sein des autres réseaux ne permettait pas d'effectuer des mesures. Même en effectuant un zoom sur ces structures peu résolues (Figure 4.6 c)), il reste difficile de placer des vecteurs de façon certaine. Les faibles valeurs obtenues laissent donc à penser que la molécule se trouve sur la tranche dans les deux cas. Les images ayant été réalisées en mode courant, il n'est pas possible de mesurer les hauteurs relatives qui, en définitive, seraient à considérer avec prudence puisque liées aux densités locales d'état. Une dernière hypothèse consisterait à penser que les molécules se placent bien à plat et que les chaînes alkyles se soulèvent du substrat. Cependant, même avec la diminution de taille conséquente, les paramètres mesurés ne permettent pas de la valider.

La proximité de ces valeurs entre elles pour les deux substrats plaide également en faveur d'une organisation non parallèle puisqu'elle laisserait supposer que le substrat n'a que peu d'influence.

Sur le graphite, d'autres molécules conjuguées et possiblement fluorescentes sont capables de s'ordonner de manière perpendiculaire, comme un PTCDI fonctionnalisé par deux

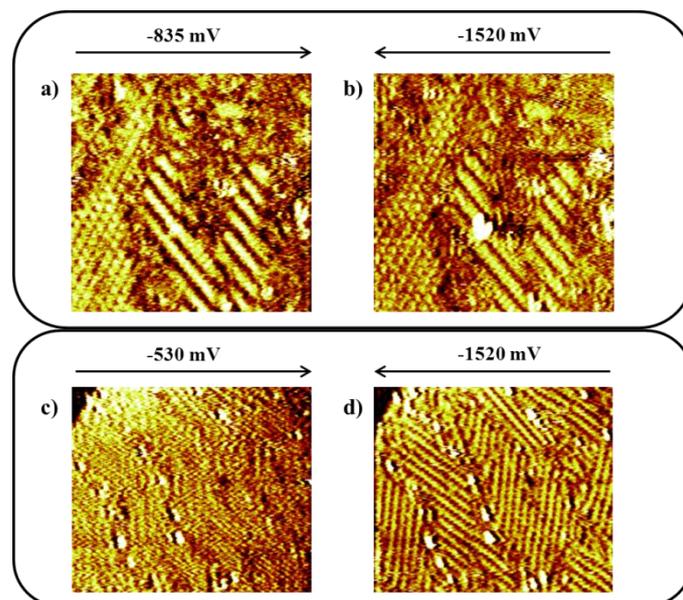
benzènes terminaux portant chacun trois chaînes  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ <sup>1</sup>, dont la structure se rapproche alors fortement du Coronene-BZ.

Il a été testé d'obtenir une émission sur une telle molécule mais elle ne tenait pas, non plus, les conditions d'imagerie extrêmes requises. De plus, certains travaux laissent penser que la forte mobilité électronique au travers de ce genre de structures  $\pi$ -stackées ( $\mu_{\text{max}} = 3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>7</sup>, y compris organisées en edge-on, pourrait nuire à la désexcitation radiative nécessaire à l'émission d'un photon.

### 1.3 Utilisation du Coronene-BZ en tant que couche isolante

Capable de s'organiser sur Au (111), le **Coronene-BZ** peut, à défaut de pouvoir émettre par lui-même, servir de base au dépôt d'autres molécules luminescentes. Nous avons donc tenté le dépôt de polymères conjugués, molécules susceptibles d'être beaucoup plus robustes, et plus particulièrement de poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophenes) toujours par dépôt de solution, en superposition au réseau formé par le **Coronene-BZ**. Ces polymères seront détaillés dans le paragraphe 4 de ce même chapitre.

Une goutte de phényloctane contenant le **Coronene-BZ** est déposée sur le substrat d'Au, l'organisation vérifiée et une seconde goutte contenant le polymère est ensuite déposée.



**Figure 4.8** : Images STM réalisées de façon synchrone à deux tensions sur le système Au (111) / **Coronene-BZ** / poly(3-( $\omega$ -bromodecyl)thiophene). a) et b) sont sur une même zone respectivement à -835 et -1520 mV. Un point clair, attribué à un brin de polymère, est visible sur l'image b) alors qu'il n'apparaît pas sur l'image a) ( $I_T = 100 \text{ pA} / V_T = -835 \text{ et } -1520 \text{ mV} / 27 \times 27 \text{ nm}^2$ ). c) et d) sont également sur une même zone respectivement à -530 mV et -1520 mV. Les polymères (points clairs) sont ici visibles sur les deux images ce qui s'explique par leur placement dans les interstices formés par le **Coronene-BZ** ( $I_T = 90 \text{ pA} / V_T = -530 \text{ et } -1520 \text{ mV} / 52 \times 44 \text{ nm}^2$ ).

<sup>1</sup> F. Würthner, Z. Chen, V. Dehm, V. Stepanenko. One-Dimensional Luminescent Nanoaggregates of Perylene Bisimides. *ChemComm*.1188 (2006).

Dans les premières minutes suivant le dépôt du polymère, comme illustré en Figure 4.8 a) et b), il est possible d'imager des polymères situés au-dessus du réseau de **Coronene-BZ**. Le fait que ces brins ne soient visibles qu'aux hautes tensions (image b) et pas a)) s'explique par la localisation de leurs orbitales moléculaires à des énergies différentes et surtout plus hautes que celles du Coronene-BZ, comme cela a pu être expliqué en partie 2.6 du chapitre II. Ces brins sont donc géométriquement et énergétiquement découplés du substrat et pourraient émettre des photons. Mais le fait de travailler en liquide/solide rend possible de nombreux phénomènes thermodynamiques. Ces brins ne sont pas fixés et continuent, au contraire, à se déplacer sur la surface. Au bout de quelques minutes, quinze entre les deux couples d'images de la Figure 4.8, les brins de polymères ont tendance à se localiser dans les interstices présents entre les différents domaines du **Coronene-BZ**. En se recroquevillant, ils parviennent à s'y insérer et se trouvent donc à nouveau en contact direct avec le substrat, n'étant alors plus découplés. Ceci est visible sur la Figure 4.8 en c) et d) où l'on peut voir que les points les plus clairs attribués aux polymères sont visibles aux deux tensions différant pourtant de près d'un volt.

Les molécules **HATNA** ont montré leur capacité à s'organiser sur HOPG mais pas sur Au (111). Les **Coronene-BZ**, quant à elles, s'organisent en edge-on sur les deux types de substrat ce qui aurait pu permettre leur utilisation comme couche isolante mais les essais dans cette optique n'ont pas été concluants. Additionné au fait qu'elles ne tiennent pas les conditions requises pour l'émission, elles ont donc été laissées de côté au profit d'autres systèmes s'organisant sur Au (111) et susceptibles d'être plus robustes qui vont être immédiatement introduits.

## **2. Optimisation de l'interdigitation : le clip minimal**

### **2.1 Concept du clip minimal**

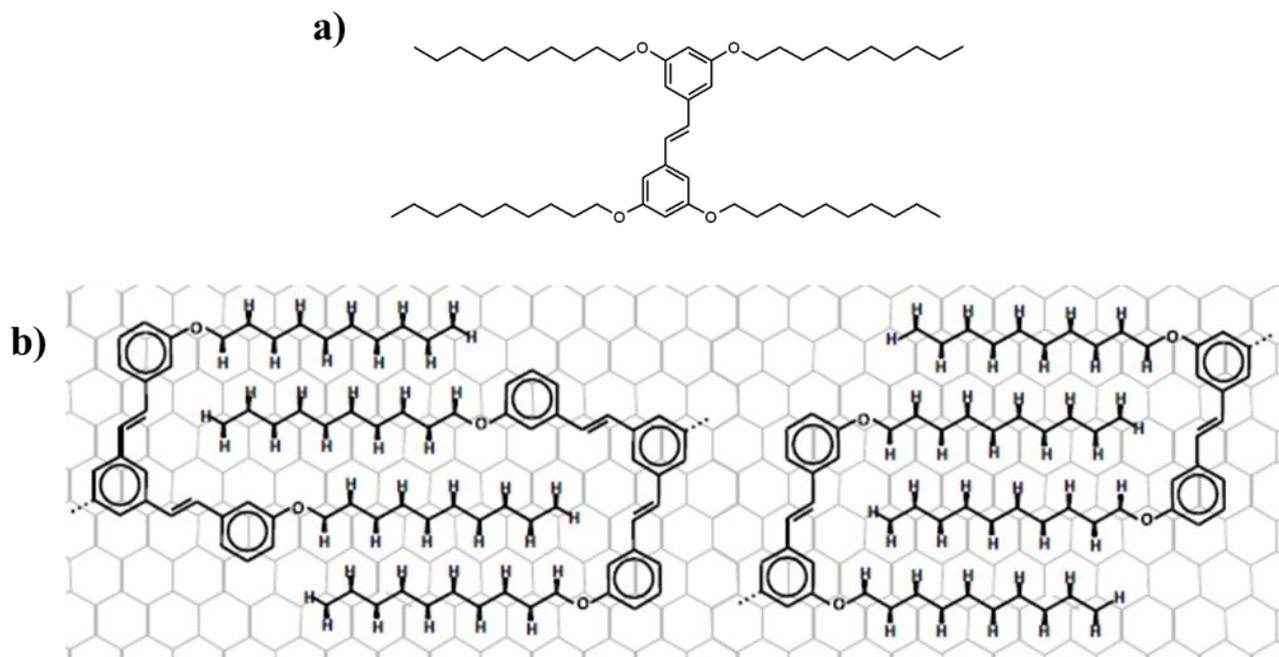
Pour toutes les molécules étudiées au chapitre III, il est clair que la force du clip repose sur l'adsorption des molécules en elles-mêmes, en accord avec le modèle de Groszek<sup>1</sup>, mais aussi sur la force d'interdigitation des chaînes alkyles entre elles.

Le nouveau type de clip présenté en Figure 4.9 a), nommé « clip minimal », offre une meilleure interdigitation des chaînes, tout en conservant la distance  $c$  égale à 4,26 Å, introduite au chapitre II partie 3.2. Il s'agit du *E*-Stilbène sur lequel les chaînes alkoxy en C<sub>10</sub> sont disposées de manière à ce que, par rapport au clip habituel, deux paires de groupements méthylènes supplémentaires soient en vis-à-vis<sup>2</sup>. Cette variation d'interdigitation offre un gain de 92 meV pour l'énergie de cristallisation (c'est-à-dire à quatre fois le gain par CH<sub>2</sub> de 23 meV). Cette valeur reste tout de même relativement faible par rapport à l'énergie d'adsorption par CH<sub>2</sub> (65 meV)

---

<sup>1</sup> A. J. Groszek. Selective Adsorption at Graphite/Hydrocarbons Interfaces. Proc. Roy. Soc. Lond. A. 314, 473 (1970).

<sup>2</sup> Thèse de Doctorat de David Bléger, UPMC, (2008).



**Figure 4.9** : Le concept de « clip minimal ». a) Formule semi-développée du tetraalkoxystilbène (**TAS**). Les chaînes alkyles comportent dix atomes de carbone et partent, en théorie, dans une direction perpendiculaire au cœur conjugué. b) A gauche, modèle des clips précédents sur HOPG comparé, à droite, au cas du **TAS** pour lequel deux groupements méthylènes supplémentaires se recouvrent.

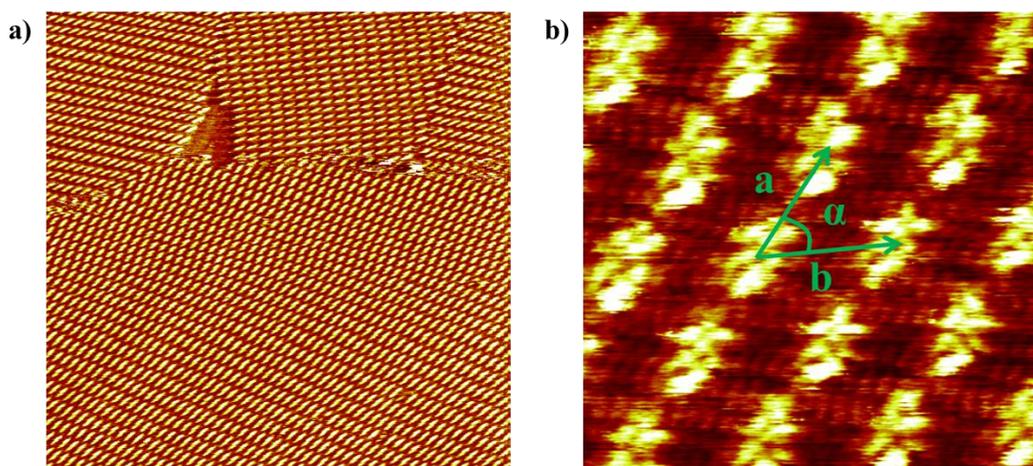
Le second avantage du **TAS** est de réduire le nombre de degrés de liberté ainsi que celui des composés qui pourraient en être dérivés puisque deux des trois liaisons vinyliques ont disparu de la structure.

Enfin, du point de vue de l'émission que nous souhaitons obtenir, le **TAS** pourrait s'avérer fort intéressant puisqu'étant plus court, il présente une plus faible délocalisation des électrons et donc un gap plus grand (Annexe C). Il pourrait donc servir de couche isolante entre le substrat et les molécules.

Le dépôt du **TAS** sur HOPG et sur Au (111) a mené à une observation légèrement facilitée par rapport aux autres molécules (images très stables et haute résolution sur les deux types de substrat).

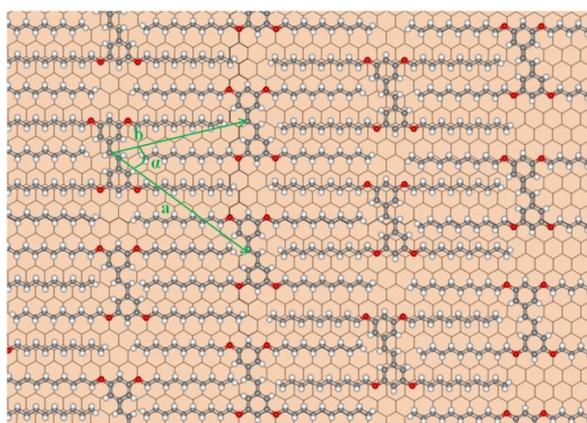
## 2.2 Auto-assemblage sur HOPG

Déposé sous forme de goutte sur HOPG, le TAS s'auto-assemble également.



**Figure 4.10** : Images STM en mode hauteur constante du TAS sur HOPG. a) Image à grande échelle montrant l'obtention de larges domaines hautement organisés ( $I_T = 60 \text{ pA} / V_T = -1210 \text{ mV} / 74,5 \times 74,5 \text{ nm}^2$ ). b) Image à échelle plus réduite permettant d'observer la structure interne du clip mais aussi les chaînes alkyles ( $I_T = 95 \text{ pA} / V_T = -1200 \text{ mV} / 6,5 \times 6,5 \text{ nm}^2$ ).

La structure relativement simple de cette molécule pourrait être identifiable<sup>1</sup> si le couplage avec le substrat n'était pas aussi fort. Encore une fois, la molécule est à plat et il est même possible de visualiser les chaînes alkyles, ce qui facilite le positionnement des molécules sur un modèle de graphite comme montré sur la Figure 4.11 ci-dessous. Les paramètres de maille sont  $a = 1,75 \pm 0,38 \text{ nm}$ ,  $b = 1,89 \pm 0,015 \text{ nm}$  et  $\alpha = 55,7 \pm 1,7^\circ$ .



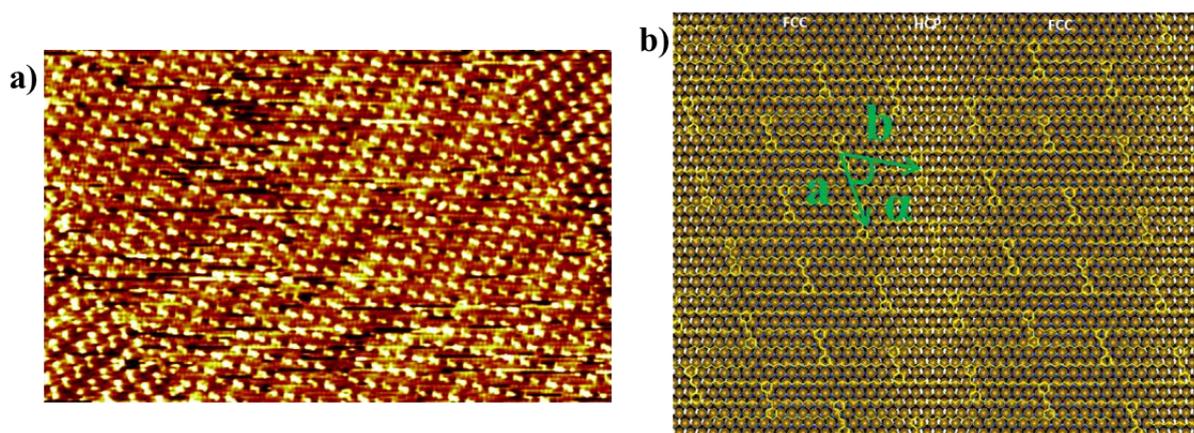
**Figure 4.11** : Modélisation du réseau formé par le TAS sur HOPG ajusté à l'aide des paramètres de maille mesurés sur les images.

<sup>1</sup> R. Improta, F. Santoro, C. Dietl, E. Papastathopoulos, G. Gerber. Time Dependent DFT Investigation on the Lowest  $^1B_u$  States of the *Trans* Isomer of Stilbene and Stiff-Stilbenes. *ChemPhysLett.* **387**, 509 (2004).

La distance entre les chaînes alkyles d'un côté du **TAS** est de 9,23 Å, identique à celle de la famille des molécules du chapitre III, de 1,13 nm pour les **HATNA** et de 2,214 nm pour le **Coronene-BZ**. Le meilleur recouvrement entre chaînes alkyles dans le cas du **TAS** (clip minimal), additionné au fait que cette valeur soit inférieure à celles des **HATNA** et du **Coronene-BZ**, nous a laissé espérer un comportement différent du **TAS** sur le substrat de plus grand intérêt pour l'émission de photons que constitue l'Au (111).

### 2.3 Auto-assemblage sur Au (111)

La diminution de la distance entre les chaînes alkyles d'une même molécule semble porter ses fruits puisque le **TAS** est la première molécule « à clips » capable de s'organiser sur Au (111) comme le montre les Figure 4.12 a) et 4.13 a) et b).



**Figure 4.12** : a) Image STM en mode hauteur de trois domaines de **TAS** sur Au (111) ( $I_T = 4 \text{ pA} / V_T = -300 \text{ mV} / 87 \times 57 \text{ nm}^2$ ). La reconstruction du substrat est d'ailleurs visible sous le réseau de molécules. b) Réseau supposé obtenu par le **TAS** sur Au (111) en gardant les chaînes alkyles perpendiculaires au cœur conjugué.

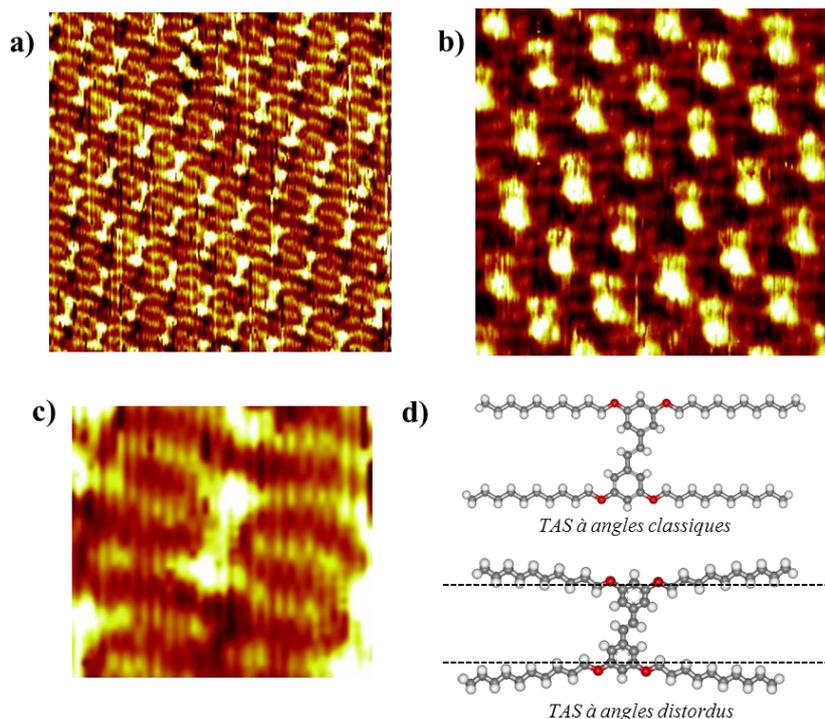
Les paramètres de maille obtenus pour le réseau formé sur Au (111) sont  $a = 1,89 \pm 0,028 \text{ nm}$ ,  $b = 1,89 \pm 0,027 \text{ nm}$  et  $\alpha = 65 \pm 1^\circ$ .

Pour le cas du graphite, l'obtention d'un assemblage organisé s'explique par le fait que le **TAS** respecte le modèle épitaxial dépeint par Groszek pour les alcanes linéaires sur HOPG<sup>15</sup>. Il nous est possible de comparer, dès à présent, l'interaction des **TAS** sur HOPG et sur Au (111) (cf paragraphe 3.2 du chapitre II) :

- l'adsorption des chaînes alkyles sera meilleure sur HOPG que sur Au (111)
- l'adsorption de la partie conjuguée sera meilleure sur Au (111) que sur HOPG
- l'interaction des chaînes alkyles sera meilleure sur HOPG que sur Au(111)
- l'interaction entre molécule sera équivalente sur les deux substrats

En réalité, l'Au aurait pu s'avérer être un substrat totalement inadapté pour l'organisation de cette molécule mais c'est pourtant l'inverse qui est valable, avec une

organisation nettement guidée par les lignes de reconstruction comme on peut le voir sur la Figure 4.12 a). On pourrait donc émettre l'hypothèse que, sur Au (111), l'adsorption soit principalement guidée par l'interaction substrat-partie conjuguée ce qui explique que le réseau mis en Figure 4.12 b) ne soit que « supposé ». En effet, si on tient compte de la gêne stérique, dans le cas où les chaînes alkyles restent perpendiculaires au cœur conjugué, il n'est pas possible d'obtenir une densité de surface plus élevée. Cependant, d'après les valeurs obtenues pour la maille élémentaire, on se rend compte que ce modèle n'est pas valide. Il est donc probable que les chaînes se déforment dans le plan du substrat où, même, de manière tridimensionnelle.



**Figure 4.13 :** a) Image STM du **TAS** sur Au (111) montrant les cœurs conjugués, les chaînes alkyles et la reconstruction sous-jacente ( $I_T = 2 \text{ pA} / V_T = -230 \text{ mV} / 23,5 \times 23,5 \text{ nm}^2$ ). b) Image montrant également les chaînes alkyles, une légère déformation est visible ( $I_T = 2 \text{ pA} / V_T = -1140 \text{ mV} / 10 \times 10 \text{ nm}^2$ ). c) Extrait de l'image mise en a) où les lobes des chaînes sont visibles, montrant qu'elles ne sont pas perpendiculaires à la partie conjuguée ( $I_T = 2 \text{ pA} / V_T = -230 \text{ mV} / 5,4 \times 4,7 \text{ nm}^2$ ). d) Partie haute : **TAS** tel qu'il est sur le HOPG / Partie basse : **TAS** déformé dont la structure coïncide avec les images a), b) et c).

La Figure 4.13 présente trois exemples d'images sur lesquelles la structure du **TAS** est clairement déformée et coïncide avec le schéma donné en d), partie basse sur lequel tous les angles entre les chaînes alkyles et la partie conjuguée sont différents de  $90^\circ$ . Mais leur distorsion n'est pas symétrique (puisque les quatre angles ne sont pas égaux entre eux) ce qui est difficile à imaginer. Il faudrait que la brisure de symétrie soit décalée par rapport au centre de la molécule. Une déformation tridimensionnelle reste donc possible et pourrait expliquer ce léger décalage au niveau des chaînes qui seraient légèrement surélevées dans leur partie centrale avant de « redescendre » vers la surface d'or.

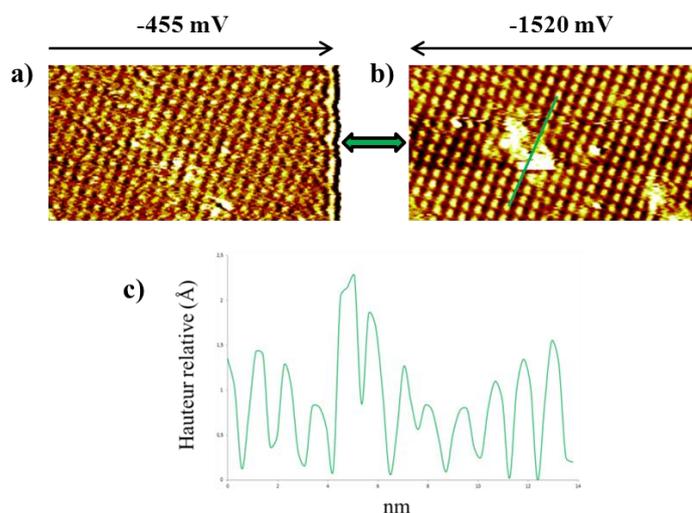
On peut donc penser que le fait d'avoir réduit l'espacement entre les chaînes pouvant s'interdigiter a ici fonctionné pour induire l'organisation. Le rôle de cet espacement des chaînes est donc finalement loin d'être insignifiant quant à l'organisation sur Au du **TAS**. On pourrait éventuellement assimiler les longues rangées de molécules à un « polymère » qui serait donc susceptible d'être plus résistant aux conditions extrêmes requises pour l'émission.

Des tests de rinçage ont été effectués sur les réseaux obtenus sur les deux substrats. De longs filets de phényloctane ont été versés sur la surface, les molécules ayant été observées au préalable. Une fois la surface rincée et séchée, les échantillons ont à nouveau été observés et un réseau de molécules, dans les deux cas, a également été observé. Bien que ne résistant pas à d'autres rinçages plus « agressifs » (tetrahydrofurane), les réseaux semblent tout de même solides ce qui plaide à nouveau en faveur d'un rôle prépondérant de la force de cohésion apportée par cet écart réduit au sein du **TAS**, par rapport aux autres molécules à clips.

La dualité entre les propriétés d'adsorption de la molécule (soit l'interaction molécule-substrat) et la force d'interaction entre les chaînes reste cependant à éclaircir. Il serait très intéressant d'effectuer des calculs de dynamique moléculaire sur les deux substrats. Il serait alors possible de déterminer si l'interaction entre les chaînes joue un rôle prépondérant ou pas selon le type de surface.

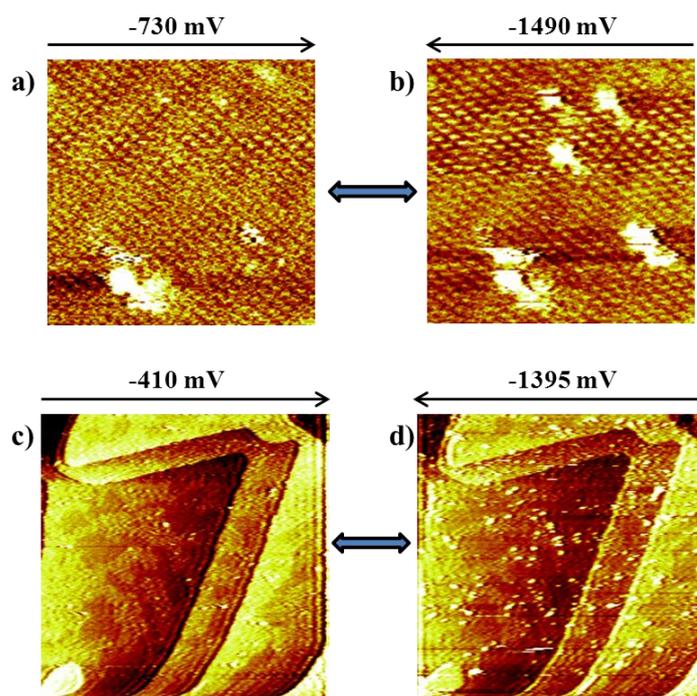
#### 2.4 Utilisation du TAS en tant que couche isolante

Capable également de s'organiser sur Au (111) et présentant un large gap, le **TAS** a donc également été testé pour servir de base à un découplage. Un dépôt de poly(3-( $\omega$ -bromodecyl)thiophene) a été fait et caractérisé par les balayages synchrones à deux tensions différentes.



**Figure 4.14** : **TAS** en tant que couche isolante. a) et b) Balayage synchrone d'une même zone d'Au (111) recouverte de **TAS** sur laquelle on a déposé une solution de poly(3-( $\omega$ -bromodecyl)thiophene) à  $1,5 \cdot 10^{-8}$  M ( $I_T = 100$  pA /  $V_T = -455$  et  $-1520$  mV /  $30,5 \times 16,5$  nm<sup>2</sup>). c) Profil réalisé sur l'image b) montrant que les brins de polymères se situent plus haut que les molécules de **TAS**.

En déposant une goutte contenant le polymère d'intérêt, il est ainsi possible d'observer quelques brins « suspendus » au-dessus du **TAS**. Les images présentées en Figure 4.14 présentent une faible résolution liée au fait de balayer à deux tensions différentes (ici, plus d'un volt d'écart), ce qui déstabilise la jonction. Le fait que les brins de polymères n'apparaissent pas aux tensions les plus faibles témoigne de leur découplage électronique par rapport à la couche de **TAS** sous-jacente. A très faible concentration, il est possible de visualiser quelques brins isolés qui continuent à se déplacer. Certains restent fixes sur quelques images successives (soit une durée de une à deux minutes) mais finissent tout de même par se déplacer. Une interaction de type  $\pi$ -stacking aurait été envisageable entre les squelettes conjugués de chaque molécule mais tel n'a pas été le cas.

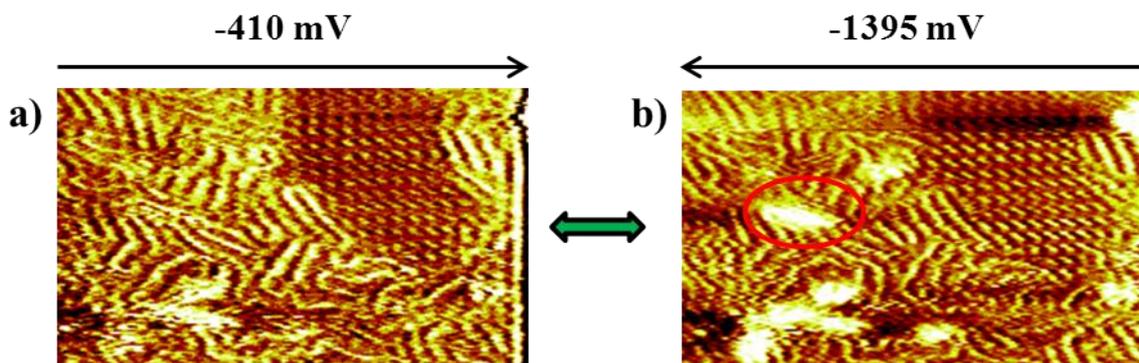


**Figure 4.15** : a) et b) Balayage synchrone à deux tensions d'une même zone d'Au (111) recouverte de **TAS** sur laquelle on a déposé une solution de poly(3-( $\omega$ -bromodecyl)thiophene) à  $1,56 \cdot 10^{-8}$  M ( $I_T = 100$  pA /  $V_T = -730$  et  $-1490$  mV /  $31,5 \times 31,5$  nm<sup>2</sup>). Certains brins de polymères n'apparaissent que sur l'image aux hautes tensions tandis que d'autres sont présents sur les deux. c) et d) Images à plus large échelle montrant que les brins de polymères sont présents sur de larges zones ( $I_T = 100$  pA /  $V_T = -410$  et  $-1395$  mV /  $300 \times 300$  nm<sup>2</sup>).

Au bout d'un certain temps d'évolution ou par dépôt d'une goutte plus concentrée (expérience réalisée à, par exemple,  $7,8 \cdot 10^{-6}$  M), le réseau de polymères se densifie. Le comportement électronique alors induit ne semble plus tendre vers un découplage. Ce point peut être observé sur la Figure 4.15 a) et b) si l'on considère la zone claire présente de part et d'autre. Ici, il semble qu'un agrégat se soit formé et que le découplage ne soit donc plus possible. Aux très hautes concentrations, la surface est majoritairement recouverte de polymères et les expériences en balayage à deux tensions ne montrent plus de découplage (Figure 4.16 a) et b) pour la première couche de polymères). Il devient donc impossible de prouver que la couche de polymère est effectivement placée au-dessus du **TAS**. Seuls les

profils topographiques le montreraient mais une grande prudence s'impose quant à leur interprétation. La continuité dans le réseau du clip de part et d'autre d'une zone recouverte de polymères peut être utilisée comme argument en faveur d'un positionnement des polymères superposé au **TAS**.

Des essais de luminescence ont été effectués sur un échantillon à faible concentration en polymère mais n'ont pas été concluants : les polymères ont systématiquement été balayés par la pointe qui est plus proche de la surface (car le courant tunnel est plus important) et aucun photon n'a pu être détecté.



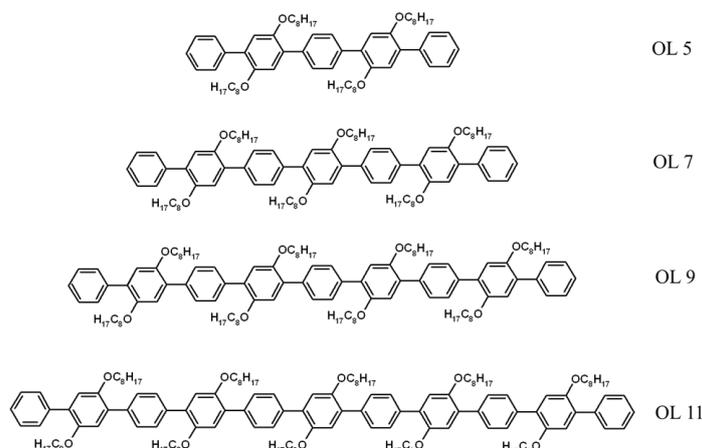
**Figure 4.16** : a) et b) Balayage synchrone d'une même zone d'Au (111) recouverte de **TAS** sur laquelle on a déposé une solution de poly(3-( $\omega$ -bromodecyl)thiophene) à  $7,8 \cdot 10^{-6}$  M ( $I_T = 100$  pA /  $V_T = -410$  et  $-1395$  mV /  $40 \times 24$  nm<sup>2</sup>). Le réseau du **TAS** est toujours visible. Une première couche de polymères est également organisée et présente le même contraste sur les deux images. Des brins de polymères appartenant à une deuxième couche sont visibles et l'un d'eux (placé de façon transverse à la première couche) n'apparaît qu'à haute tension.

Sur la Figure 4.16 b) ci-dessus, un brin de seconde couche de polymères est visible sur l'image à haute tension. N'apparaissant pas sur l'autre image, il semble donc découplé. Le système Au (111) / **TAS** / couche n°1 de polymères / couche n°2 de polymères pourrait donc fonctionner mais le déplacement constant des brins le rend inexploitable.

L'écart entre les chaînes, ainsi que le meilleur recouvrement entre chaînes latérales, semble convenir à un assemblage sur Au (111) et a donc été conservé sur des oligomères, présentés dans ce qui suit, afin d'augmenter, encore une fois, la robustesse des molécules.

### 3. Validation du concept du clip minimal sur des oligomères

Le clip précédent ayant montré son efficacité pour l'auto-assemblage sur Au (111), une extension du concept a été tentée en vue de réaliser, à terme, des molécules fonctionnelles à étages découplés. Dans cette partie ont été évaluées uniquement les capacités d'adsorption sur HOPG et sur Au d'oligomères modèles comprenant, cinq, sept, neuf et onze cycles, un cycle sur deux possédant des chaînes latérales. L'idée est ici d'augmenter le nombre de chaînes en interaction et, par là même, d'augmenter la robustesse de l'ensemble de l'assemblage. Ces quatre molécules avaient été synthétisées par l'équipe de Michael Hird, du Département de Chimie de l'Université d'Hull en Grande-Bretagne qui a accepté de nous en fournir une certaine quantité<sup>1</sup>.



**Figure 4.17** : Formules des oligomères étudiés. L'écart entre les chaînes alkyles est identique à celui du **TAS**, la seule différence étant la longueur qui comporte huit carbones contre dix pour le **TAS**<sup>2</sup>.

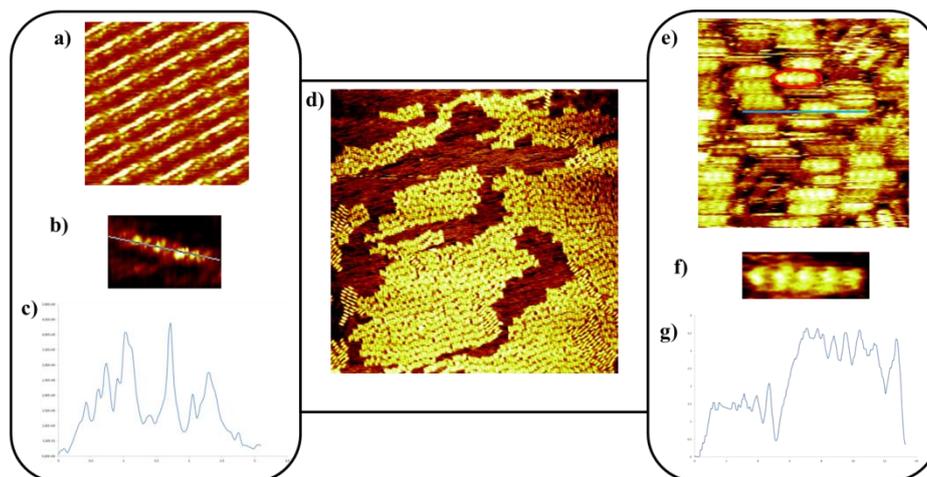
#### 3.1 Auto-assemblage sur HOPG

Les quatre oligomères ont été déposés sous forme de solution sur la surface. Une organisation a pu être observée pour chacun d'entre eux comme l'illustre la Figure 4.18.

<sup>1</sup> S. Lightowler, M. Hird. Monodisperse Aromatic Oligomers of Defined Structure and Large Size through Selective and Sequential Suzuki Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Chem. Mater.* **17**, 5538 (2005).

<sup>2</sup> S. Lightowler, M. Hird. Monodisperse Aromatic Oligomers of Defined Structure and Large Size through Selective and Sequential Suzuki Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Chem. Mater.* **17**, 5538 (2005).

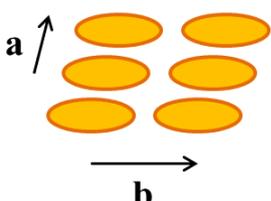
## Couches auto-assemblées sur graphite et or



**Figure 4.18** : Le premier encadré en partant de la gauche concerne l'oligomère OL 5. a) Image à hauteur constante de OL 5 ( $I_T = 60 \text{ pA} / V_T = -1220 \text{ mV} / 7,5 \times 7,5 \text{ nm}^2$ ). b) Zoom par logiciel sur une des molécules de l'image a) permettant de reconnaître plusieurs lobes correspondant aux orbitales HOMO centrées sur les cycles benzéniques de OL 5 ( $2 \times 6 \text{ nm}^2$ ). c) Profil topographique de l'image b). d) Image de OL 7 montrant de larges domaines organisés ( $I_T = 55 \text{ pA} / V_T = -1090 \text{ mV} / 134 \times 134 \text{ nm}^2$ ). Le dernier encadré à droite concerne l'OL 11. e) Image de l'OL 11 montrant son organisation et la présence de double couches ( $I_T = 85 \text{ pA} / V_T = -1745 \text{ mV} / 18,5 \times 18,5 \text{ nm}^2$ ). La droite bleue correspond au profil topographique donné en g) qui montre une différence de hauteur d'environ  $1,5 \text{ \AA}$ . f) Zoom sur une des molécules de l'image en e) montrant cinq lobes distincts.

Ces molécules, à l'image du **TAS**, s'organisent également sur HOPG. Une résolution peu convaincante a été obtenue pour la série d'images concernant l'OL 9, raison pour laquelle elle n'apparaît pas sur la Figure 4.18. Elle s'organise, néanmoins, sur cette surface. L'OL 11 est la seule des quatre molécules à avoir conduit à la formation de deux couches sur HOPG.

Il est possible d'obtenir de larges domaines dont les paramètres de maille sont donnés en Figure 4.19.



Oligomère	Paramètres de maille sur HOPG (nm)	Longueur de la molécule mesurée sur les images (nm)	Longueur de la molécule théorique (nm)
OL 5	$a = 1,42 \pm 0,03$ $b = 2,36 \pm 0,10$	2,00	1,85
OL 7	$a = 1,36 \pm 0,22$ $b = 3,05 \pm 0,12$	2,85	2,84
OL 9	$a = 1,35$ $b = 3,06$	2,80	3,69
OL 11	$a = 1,42 \pm 0,05$ $b = 4,22 \pm 0,11$	4,10	4,54

**Figure 4.19** : Paramètres de maille des quatre oligomères. Les valeurs de l'OL 9 ne comportent pas d'écart type, les mesures n'ayant pu être réalisées, de manière fiable, que sur deux images. Un angle de  $76 \pm 2^\circ$  a été mesuré pour les quatre organisations.

On peut, dans un premier temps, remarquer que le paramètre de maille  $a$ , correspondant à l'écart contenant les clips entre deux molécules est quasiment fixe, quelle que soit la longueur des oligomères. En effet, on obtient une valeur moyenne de  $1,39 \pm 0,04$  nm ce qui, en ôtant la longueur de la partie conjuguée, équivaut à 1,14 nm. Les chaînes alkyles forment un angle de  $30^\circ$  avec la partie conjuguée, et la longueur théorique d'une chaîne à dix carbones, liaison carbone-oxygène comprise, est de 1,37 nm. On obtient donc un écart théorique entre deux molécules de 1,19 nm. L'écart de 13% est compris dans l'erreur de mesure réalisable sur des images STM. Il semble que les clips soient interdigités de manière maximale pour que les molécules s'organisent ce qui tend à renforcer l'ensemble de la structure.

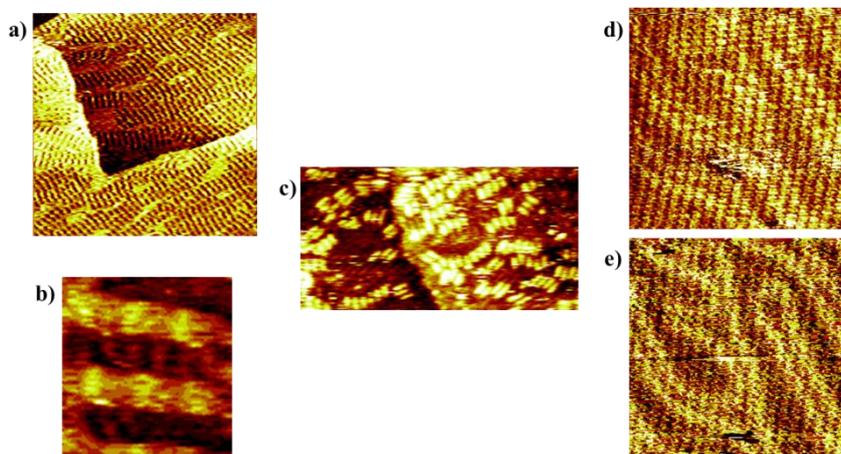
Dans un second temps, on voit que le paramètre  $b$  augmente avec la taille de l'oligomère. En ôtant la longueur apparente mesurée du noyau conjugué de chaque molécule à ces valeurs, on obtient un écart entre molécules de 0,36 / 0,20 / 0,27 / 0,12 nm pour respectivement OL 5 / OL 7 / OL 9 / OL 11. On pourrait penser que, de manière globale, plus la longueur de la molécule augmente, plus l'espacement entre elles se réduit. Cette hypothèse pourrait faire penser que les oligomères se rapprochent bout-à-bout et tendent à former un « fil » assimilable à un polymère. Cependant, le léger décalage observable entre chaque oligomère nous pousse à la prudence et penche, lui, en faveur d'un comportement isolé de chaque molécule. Un léger décalage du positionnement des chaînes sur le substrat par rapport au modèle classique d'épithaxie pourrait expliquer ce phénomène, poussant donc à croire que les molécules sont contraintes.

Les images en Figure 4.18 b) et f) montrent une résolution intramoléculaire avec ces molécules. La visualisation de cinq lobes pour l'OL 5 semble attester de l'observation de chacun des benzènes mais cette hypothèse est invalidée par l'OL 11 où cinq lobes sont également observés. Cinq des benzènes de cette molécule portent les chaînes contre quatre qui sont non substitués. En supposant que les benzènes observés soient équivalents, on peut dire que les lobes vus correspondent à ceux portant les chaînes. Pour obtenir la longueur totale de la chaîne, il faudrait donc ajouter deux benzènes et deux liaisons simples soit 8,5 Å ce qui est légèrement supérieur à la valeur attendue pour cet oligomère (de 4 Å). Cependant, sur l'image e), il est possible d'observer un autre oligomère de la seconde couche présentant, cette fois, seulement quatre lobes (ellipse rouge). On peut donc supposer que la superposition de molécules appartenant à deux couches différentes peut se faire, avec un recouvrement différent de cas en cas. Les onze cycles de l'oligomère de la seconde couche peuvent être exactement superposés aux onze cycles d'un oligomère de la première couche mais un décalage peut tout aussi bien se produire. Dans l'hypothèse où seul un type de benzène serait visible (avec ou sans chaînes), il serait donc possible de ne rien voir du tout ou un, deux et jusqu'à cinq cycles pour la seconde couche. Le fait, sur nos images, de ne voir que quatre ou cinq cycles penche en faveur d'un  $\pi$ -stacking optimisé ainsi qu'un arrangement en colonnes tridimensionnelles permettant un recouvrement maximal.

Il est maintenant intéressant d'étudier le comportement de ces oligomères sur Au (111) puisque l'écart entre leurs chaînes alkyles est identique à celui du **TAS** et que le nombre d'interdigitations possibles par molécule a été augmenté.

### 3.2 Auto-assemblage sur Au (111)

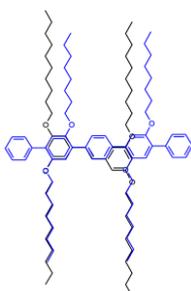
Le dépôt des quatre molécules a été effectué sur Au (111), chaque substrat ayant préalablement été observé seul et la reconstruction ayant systématiquement été vue. Les images obtenues sont regroupées dans la Figure 4.20 qui suit.



**Figure 4.20** : Oligomères sur Au (111). a) Image STM de OL 5 sur Au (111). De larges domaines peuvent être vus et coexistent avec d'autres, plus petits, ne présentant pas de structure interne identifiable ( $I_T = 50 \text{ pA} / V_T = -1495 \text{ mV} / 65 \times 65 \text{ nm}^2$ ). b) Structure interne visible du OL 5. ( $I_T = 100 \text{ pA} / V_T = -990 \text{ mV} / 3 \times 6 \text{ nm}^2$ ). c) Image STM de OL 9 sur Au (111). Les zones extrêmement claires correspondent à une seconde couche partielle de molécules, superposée à une première également visible ( $I_T = 35 \text{ pA} / V_T = -1205 \text{ mV} / 66,5 \times 34,5 \text{ nm}^2$ ). d) et e) Images STM respectivement en mode courant constant et hauteur constante d'OL 11. Un domaine est ici visible par-dessus la reconstruction du substrat ( $I_T = 100 \text{ pA} / V_T = -1410 \text{ mV} / 23 \times 23 \text{ nm}^2$ ).

Les paramètres de maille n'ont pu être mesurés qu'avec grande difficulté sur une seule molécule (OL 5) et une seule image. Ceci est dû à une imagerie beaucoup plus délicate sur ce substrat, à des domaines moins larges et à une forte dérive thermique distordant de façon importante les images. Ces valeurs, à simple titre d'indication, sont  $a = 1,85 \text{ nm}$ ,  $b = 3,40 \text{ nm}$ . La seule conclusion à en tirer est qu'elles sont fortement éloignées de celles obtenues sur HOPG (plus élevées) ce qui tend vers une organisation totalement différente.

Ce manque de stabilité peut s'expliquer malgré le fait que l'écart entre les chaînes alkyles formant le clip soit rigoureusement le même que celui du **TAS**. Certaines différences apparaissent lors de la simple superposition de deux structures :



**Figure 4.21** : Superposition des structures du **TAS**, en noir, et de l'OL 5 en bleu.

- ✓ La présence d'une liaison vinylique au sein du **TAS** crée un décalage en hauteur par rapport aux OL qui déplace la position des atomes d'oxygènes présents à chaque début de chaîne alkyle. L'angle formé par une liaison C-O-C est de  $110 \pm 1^\circ$  contre  $120^\circ$  pour une C-C-C en  $sp^2$ . Cette simple différence de  $10^\circ$  peut donc déformer légèrement les chaînes et rendre leur déformation différente de celle du **TAS**. Leur « élasticité » ne sera donc pas la même empêchant peut-être leur organisation de façon aussi souple que celle du **TAS**.
- ✓ La rotation autour des liaisons simples présentes dans les deux types de structures n'aura pas la même conséquence. Pour le **TAS**, si une rotation s'effectue, la structure obtenue sera identique à celle de départ. Par contre, dans le cas des OL, une rotation entraîne la perte de symétrie au niveau de la répartition des chaînes latérales rendant impossible le « clippage » d'un bon nombre de molécules entre elles. Plus la longueur de l'oligomère augmente, plus le nombre de combinaisons augmente.
- ✓ Enfin, le fait d'être passé sur Au (111) change également la donne. Sur HOPG, les chaînes doivent s'interdigiter dans un modèle épitaxial, rendant toute structure formée relativement stable, bien que seulement physisorbée. Sur Au, l'organisation de ces chaînes n'est plus dictée par le substrat et permet une plus grande liberté aux molécules et rend donc probablement possible un arrangement entre molécules ayant des chaînes partant dans des directions opposées. Cette non-interdigitation entre chaînes aura tendance à déstabiliser l'ensemble de la structure moins ordonnée.

Des chaînes latérales moins flexibles, non systématiquement symétriques et non interdigitées rendent donc l'organisation des oligomères possible sur Au (111) mais nettement moins stable.

Il a tout de même été possible d'observer les quatre molécules. Les images sont données en Figure 4.20. Seule l'OL 7 manque, les images présentant une trop faible résolution mais l'organisation ayant été tout de même observée. La tendance globale est que plus la molécule est longue, moins l'ordre latéral est conservé, c'est-à-dire que le décalage aléatoire entre rangées de molécules devient de plus en plus important. Cette observation semble aller à l'encontre de notre démarche de consolidation de structure en passant à des molécules plus longues pouvant former des « fils » à l'allure polymérique et justifie, comme l'expose la partie suivante, le passage à de véritables polymères.

La Figure 4.20 b) montre la résolution interne des cycles de l'OL 5. Le fait de voir trois lobes clairs plutôt que deux laisse penser qu'il s'agit de ceux qui ne comportent pas de chaîne, à l'inverse de ce qui a pu être supposé dans le cas de l'OL 11 sur HOPG. Une double couche a été observée sur l'OL 9, uniquement, et aurait pu être une piste à suivre vers l'émission de photons sous pointe STM. Les Figures 4.20 d) et e) montrent que les OL ne suivent pas

strictement la reconstruction de l'or. Ce type d'image aurait pu nous permettre d'établir un modèle précis mais la faible résolution nous en a empêchés.

Bien que pensés pour s'assembler sur Au (111) et être résistants aux conditions extrêmes nécessaires à l'émission, les oligomères n'ont malheureusement pas non plus satisfait tous les critères, une fois déposés et observés sous pointe STM. Certes, ils s'assemblent sur le substrat que nous cherchons à utiliser mais ils ne le sont pas de manière suffisamment ordonnée ni stable pour les utiliser d'où le choix d'une autre stratégie, en termes de longueur de molécules : les polymères.

#### **4. Les polymères : poly(3-alkylthiophènes) et poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophènes)**

Le choix des polymères repose sur un critère différent de celui des oligomères. Pour ces derniers, le but était de consolider l'organisation globale par une interdigitation plus importante en nombre. Les polymères, par définition, sont des macromolécules plus longues. Les utiliser pour l'émission de photons nous permettrait d'exciter localement une zone dont l'instabilité locale pourrait être compensée par l'ensemble de la molécule, plus long et plus solide.

Les polymères organiques  $\pi$ -conjugués, et plus particulièrement les poly(3-alkyl)thiophènes régioréguliers, sont depuis plusieurs dizaines d'années le centre d'intérêt de nombreux domaines applicatifs tels que les dispositifs émettant de la lumière (OLED), les transistors à films minces ou encore le photovoltaïque<sup>1,2,3</sup>. Ils peuvent, spécifiquement, former de larges structures organisées sur certains substrats<sup>4,5</sup>, comme cela a pu être montré sur HOPG sous UHV mais aussi à l'interface liquide/solide<sup>6,7,8</sup>. Bien que le première couche soit

---

<sup>1</sup> J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature* **347**, 539 (1990).

<sup>2</sup> F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava. All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques. *Science* **265**, 1684 (1994).

<sup>3</sup> J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes. Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks. *Nature* **376**, 498 (1995).

<sup>4</sup> R. D. McCullough, R. S. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson. Design, Synthesis, and Control of Conducting Polymer Architectures: Structurally Homogeneous Poly(3-Alkylthiophenes) *J. Org. Chem.* **58**, 904 (1993).

<sup>5</sup> H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw. Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers. *Nature* **401**, 685 (1999).

<sup>6</sup> L. Scifo, M. Dubois, M. Brun, P. Rannou, S. Latil, A. Rubio, B. Grévin. Probing the Electronic Properties of Self-Organized Poly(3-dodecylthiophene) Monolayers by Two-Dimensional Scanning Tunneling Spectroscopy Imaging at the Single Chain Scale. *Nanoletters* **6**, 1711 (2006).

<sup>7</sup> E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Bäuerle. Two-Dimensional Crystals of Poly(3-Alkylthiophene): Direct Visualization of Polymer Folds In Submolecular Resolution. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2679 (2000).

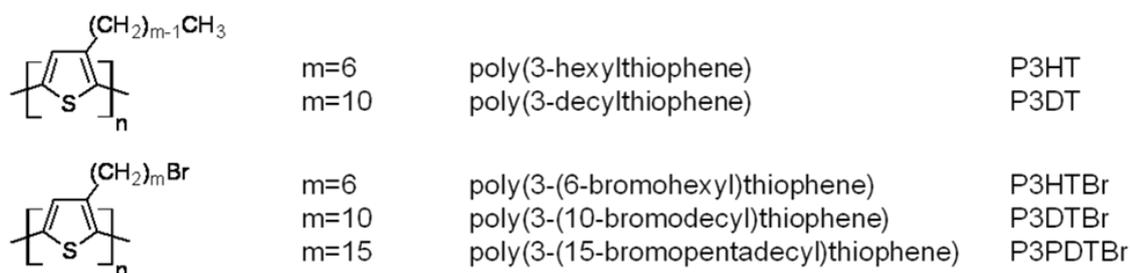
<sup>8</sup> B. Grévin, P. Rannou, R. Payerne, A. Pron, J. P. Travers. Multi-Scale Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Self-Organized Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Films. *J. Chem. Physics* **118**, 7097 (2003).

généralement organisée, les couches supérieures ne le sont que très rarement et de façon plus que parcimonieuse<sup>1,2,3,4</sup>.

L'un de leurs principaux intérêts est que leur synthèse est pleinement maîtrisée et qu'ils peuvent donc être fonctionnalisés de manière à obtenir des propriétés structurales spécifiques. Il a, de façon plus précise, été montré en 2008 que l'introduction d'un atome de brome (Br) en position 3 au sein d'un bithiophène pouvait mener à la création d'une interaction intramoléculaire soufre-brome<sup>5</sup>. Nous avons donc décidé de fonctionnaliser certains polythiophènes avec ce même atome, c'est-à-dire en l'insérant en position terminale des chaînes alkyles latérales, afin de favoriser une organisation potentielle des couches supérieures.

#### 4.1 Structure des polymères étudiés et organisation de la première couche

Les études préliminaires sur les poly(3-alkylthiophènes) ont été réalisées sur des produits commerciaux de chez Aldrich : le poly(3-hexylthiophène) et le poly(3-decylthiophène). L'étude en elle-même a été réalisée sur des polymères synthétisés par Ibtissam Tahar-Djebbar, au cours de son travail de thèse au Laboratoire de Chimie des Polymères de l'UPMC, soutenue en 2011.



**Figure 4.22** : Structures des poly(3-alkylthiophènes) et des poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophènes), régioréguliers et tête à queue, associées à leur dénomination complète ainsi qu'à leur notation dans ce manuscrit.

Les deux types de polythiophènes régioréguliers tête à queue ont été synthétisés par une polymérisation par métathèse de Grignard (GRIM) d'après la voie de synthèse décrite par

<sup>1</sup> P. Keg, A. Lohani D. Fichou Y. M. Lam, Y. Wu, B. S. Ong, S. G. Mhaisalkar. Direct Observation of Alkyl Chain Interdigitation in Conjugated Polyquarterthiophene Self-Organized on Graphite Surfaces. *Macromol.Rapid Commun.* **29**, 1197 (2008).

<sup>2</sup> S.-B. Lei, L.-J. Wan, C. Wang, C.-L. Bai. Direct Observation of the Ordering and Molecular Folding of Poly[(*m*-Phenylenevinylene)-co-(2,5-dioctoxy-*p*-phenylenevinylene)]. *Adv. Mater.* **16**, 828 (2004).

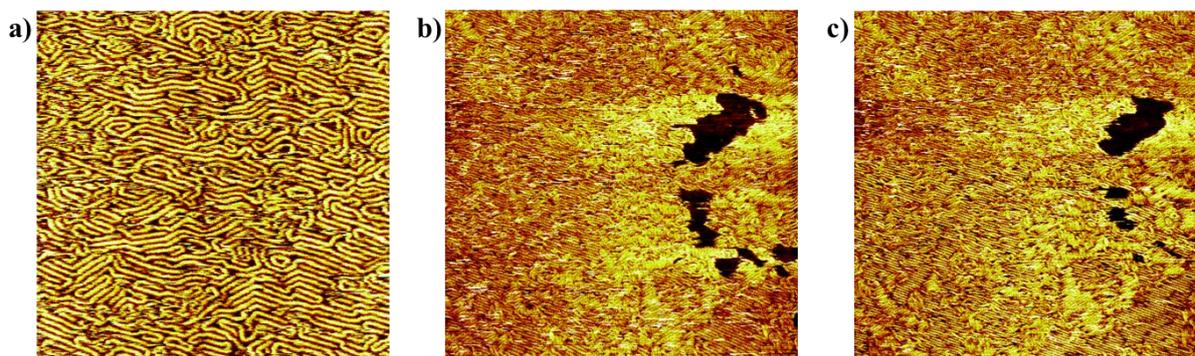
<sup>3</sup> H. Sakaguchi, H. Matsumura, H. Gong, A. M. Abouelwafa. Copolymers Direct Visualization of the Formation of Single-Molecule Conjugated Copolymers. *Science* **310**, 1002 (2005).

<sup>4</sup> G. Koeckelberghs, C. Samyn, A. Miura, S. De Feyter, F. C. De Schryver, S. Sioncke, T. Verbiest, G. De Schaezen, A. Persoons. Polar Order in Spin-Coated Films of a Regioregular Chiral Poly[(S)-3-(3,7-dimethyloctyl)thiophene]. *Adv. Mater.* **17**, 708 (2005).

<sup>5</sup> N. Hergué, P. Leriche, P. Blanchard, M. Allain, N. Gallego-Plana, P. Frère, J. Roncali. Evidence for the Contribution of Sulfur–Bromine Intramolecular Interactions to the Self-Rigidification of Thiophene-Based  $\pi$ -Conjugated Systems. *New J. Chem* **32**, 932 (2008).

McCullough<sup>1,2</sup>. Cette synthèse permet d'obtenir des poly(3-alkylthiophènes) régioréguliers présentant une très faible polydispersité et des masses moléculaires précises. La proportion de couplage tête à queue, supérieure à 98 % par rapport aux couplages tête à tête et queue à queue, a été déterminée par RMN du proton et est en accord avec la littérature<sup>3</sup>.

Les poly(3-alkylthiophènes) étudiés sont le poly(3-hexylthiophène) et le poly(3-decylthiophène). Parmi les poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophènes) que nous avons étudiés, nous avons choisi d'exposer ici le poly(3-( $\omega$ -bromohexyl)thiophène), le poly(3-( $\omega$ -bromodecyl)thiophène) et le poly(3-( $\omega$ -bromopentadecyl)thiophène). Tous présentent une polydispersité de  $1,23 \pm 0,12$  et une masse moléculaire moyenne en nombre de  $14\,000 \pm 3,5$  g.mol<sup>-1</sup>.



**Figure 4.23** : Organisation de la première couche des poly(3-alkylthiophènes) bromés et non bromés. Ici, le cas du P3HT commercial est donné à titre d'exemple. a) Image d'une première couche complète et compacte. ( $I_T = 170$  pA /  $V_T = -500$  mV /  $65 \times 65$  nm<sup>2</sup>). b) Image du P3HT commercial à plus large échelle montrant plusieurs zones sombres correspondant à du HOPG non recouvert ( $I_T = 170$  pA /  $V_T = -500$  mV /  $150 \times 6150$  nm<sup>2</sup>). c) Image suivant immédiatement l'image b) lors du balayage. En comparant les images, on voit que leur nombre et leur aire se sont réduits montrant l'évolution du système en temps réel sous la pointe.

Une première couche est observable, pour tous les polymères, avec une hauteur apparente moyenne de 2 Å par rapport au substrat. Elle est bidimensionnelle, fortement organisée, polycristalline, et recouvre une partie de la surface comme cela a déjà pu être observé<sup>4,5</sup>.

Trois orientations sont visibles, et non pas six, ce qui témoigne du fait que le cœur conjugué des polymères soit aligné le long de l'un des deux axes de symétrie possible du HOPG, le  $\langle 210 \rangle$  ou le  $\langle 100 \rangle$ . La détermination de l'axe a été réalisée en observant, tout

<sup>1</sup> R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough. A Simple Method to Prepare Head-to-Tail Coupled, Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) Using Grignard Metathesis. *Adv. Mater.* **11**, 250 (1999).

<sup>2</sup> L. Zhai, R. L. Pilston, K. L. Zaiger, K. K. Stokes, R. D. McCullough. A Simple Method to Generate Side-Chain Derivatives of Regioregular Polythiophene via the GRIM Metathesis and Post-Polymerization Functionalization. *Macromolecules*, **36**, 61 (2003).

<sup>3</sup> R. D. McCullough, R. S. Loewe. Enhanced Electrical Conductivity in Regioselectivity Synthesized Poly(3-alkylthiophenes). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 70 (1992).

<sup>4</sup> E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Bäuerle. Two-Dimensional Crystals of Poly(3-Alkylthiophene): Direct Visualization of Polymer Folds In Submolecular Resolution. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2679 (2000).

<sup>5</sup> B. Grévin, P. Rannou, R. Payerne, A. Pron, J. P. Travers. Multi-Scale Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Self-Organized Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Films. *J. Chem. Physics* **118**, 7097 (2003).

d'abord, les polymères à faible courant tunnel et relativement haute tension tunnel. Puis, par une forte et soudaine augmentation du courant tunnel au cours d'une même image, il est devenu possible de se rapprocher de la surface et de voir directement la surface de HOPG auparavant dissimulée par les polymères. L'axe selon lequel ils sont orientés est donc  $\langle 210 \rangle$ .

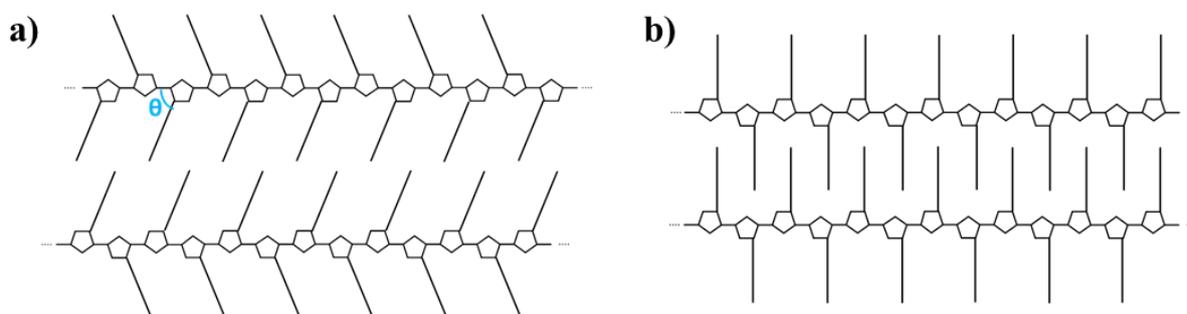
Les distances entre brins ont été mesurées pour chaque type de molécules et varient dans les intervalles suivants :

1,50-1,69 nm pour le P3HT / 1,56-1,87 nm pour le P3HTBr

1,93-2,39 nm pour le P3DT / 2,17-2,63 nm pour le P3HTBr

2,98-3,28 nm pour le P3DTBr

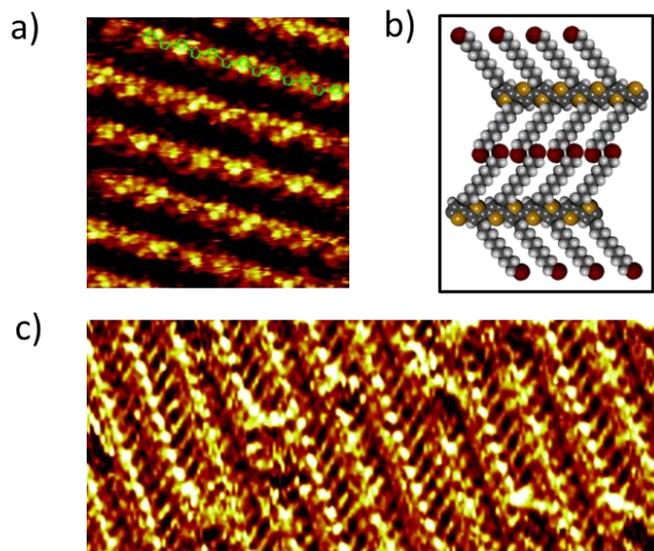
En faisant une différence relative entre ces valeurs et en tenant compte du nombre d'atomes de carbone ajoutés pour passer d'une longueur de chaîne à une autre soit de P3HT à P3DT, de P3HTBr à P3DTBr et de P3DTBr à P3PDTBr, on obtient une valeur de  $1,53 \pm 0,18$  Å par méthylène. Ceci est supérieur à la distance connue entre deux groupements méthylène, 1,25 Å, et n'est donc pas compatible avec une organisation présentant des chaînes alkyles interdigitées (Figure 4.24 b)).



**Figure 4.24** : Interactions intermoléculaires de chaînes alkyles latérales au sein de polythiophènes régioréguliers. a) Interaction queue à queue (« end-to-end model »)<sup>1</sup>. b) Interdigitation.

L'organisation des chaînes alkyles pourrait donc être telle que montrée dans la Figure 4.24 a) ci-dessus, c'est-à-dire sans interdigitation, même partielle, mais avec les extrémités des chaînes se faisant face. Un décalage d'une unité thiophène est représenté, tenant compte de la gêne stérique des groupements terminaux.

<sup>1</sup> B. S. Ong, Y. Wu, Y. Li, P. Liu, H. Pan. Thiophene Polymer Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors. *Chem. Eur. J.* **14**, 4766 (2008).



**Figure 4.25** : Images intramoléculaires des brins de polymères. a) Résolution intramoléculaire de P3HT sur HOPG ( $I_T = 25$  pA,  $V_T = -430$  mV,  $6 \times 6$  nm<sup>2</sup>). Un modèle du cœur conjugué thiophène est superposé en vert. b) Modèle CPK représentant l'organisation des chaînes alkyles de P3DTBr comportant huit cycles thiophènes. c) Résolution intramoléculaire de P3HT sur HOPG ( $I_T = 55$  pA,  $V_T = -1140$  mV,  $22 \times 9$  nm<sup>2</sup>). Un cycle thiophène sur deux est visible et l'angle entre les chaînes alkyles et la partie conjuguée est également observable<sup>1</sup>.

La distance entre cycles thiophènes a pu être mesurée sur certaines images telles que celle en Figure 4.25 a). Il a été possible de vérifier que celle-ci correspond bien à la valeur typique pour ce genre de structures<sup>2</sup> de 3,75 Å et confirme également le fait qu'un modèle d'interdigitation ne peut ici être appliqué.

L'existence d'un angle entre la partie conjuguée et les chaînes alkyles est également à soupçonner. En effet, la valeur de 1,53 Å trouvée entre deux groupements méthylènes, correspond à  $2\sin(\theta) \times 1,25$  Å soit un angle  $\theta$  égal à 52°. Cet angle n'est pas compatible avec le modèle de Groszek parce que l'orientation des cycles thiophènes ne suit pas l'axe  $\langle 100 \rangle$  mais aussi parce qu'une conformation plane aurait une géométrie différente<sup>3,4</sup>. Cet angle peut être observé et mesuré sur la Figure 4.25 c) ainsi que la distance entre chaînes qui vaut donc 4,6 Å et non pas 4,25 Å, ce qui est la distance optimale permettant l'interdigitation d'alcane. D'après ces valeurs, un modèle peut donc être réalisé, comme illustré en Figure 4.25 b) dans le cas du P3DTBr. Le fait que les chaînes ne soient pas orientées perpendiculairement au squelette conjugué pourrait expliquer que seule une chaîne sur deux soit visible sur la Figure 4.25 c). En effet, les chaînes conjuguées de polymères peuvent avoir deux directions dictées

<sup>1</sup> A. Bocheux, I. Tahar-Djebbar, C. Fiorini-Debuisschert, L. Douillard, F. Mathevet, A.-J. Attias, F. Charra. Self-Templating Effect of Conjugated Strands through Staggered Packing. *Langmuir*, **27**, 10251 (2011).

<sup>2</sup> B. Grévin, P. Rannou, R. Payerne, A. Pron, J. P. Travers. Multi-Scale Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Self-Organized Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Films. *J. Chem. Physics* **118**, 7097 (2003).

<sup>3</sup> A. J. Groszek. Selective Adsorption at Graphite/Hydrocarbons Interfaces. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*. 314, 473 (1970).

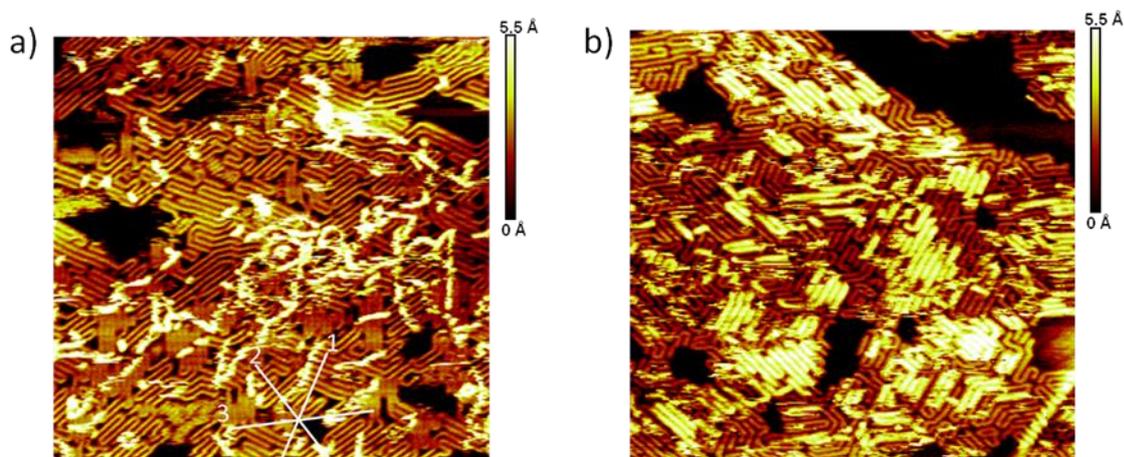
<sup>4</sup> G. M. Florio, B. Ilan, T. Müller, T. A. Baker, A. Rothman, T. L. Werblowsky, B. J. Berne, G. W. Flynn. Solvent Effects on the Self-Assembly of 1-Bromoeicosane on Graphite. Part I. Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3631 (2009).

par l'orientation des chaînes alkyles comme le montre les deux rangées de la Figure 4.24 a). Ce point pourrait également expliquer que la distance entre les brins varie dans de telles proportions puisque deux situations extrêmes pourraient coexister : l'une où deux brins adjacents suivent la même direction et l'autre où ils ont deux directions opposées.

Il a également été montré dans d'autres travaux<sup>1,2,3</sup>, dans le cas de l'auto-assemblage de bromo-alcane sur HOPG, que des atomes de Br ont une nette tendance à se grouper pour former des « lignes » de Br. Le cas des chaînes alkyles bromées des polythiophènes bromés ne semble donc pas si éloigné et on peut envisager que les atomes de Br forment un rail équidistant de chaque partie conjuguée des deux brins de polymères auxquels ils sont raccordés (Figure 4.25 b)).

#### 4.2 Organisation de la seconde couche

L'introduction d'un atome de brome en position terminale des chaînes alkyles mène à une nette différence dans l'organisation de la seconde couche, et ce, pour toutes les longueurs de chaînes étudiées, comme illustré dans la Figure 4.26 suivante. Une seconde couche est observée dans les deux cas, avec une hauteur relative moyenne de 4 Å, mais une différence marquée apparaît en présence de brome puisqu'elle est organisée.



**Figure 4.26** : Comparaison entre deux images STM d'un poly(3-alkylthiophène) et d'un poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophène) : caractère aléatoire ou organisé de la seconde couche. a) P3DT sur HOPG à  $3,11 \cdot 10^{-6} \text{M}$  ( $I_T = 50 \text{ pA}$ ,  $V_T = -1520 \text{ mV}$ ,  $109 \times 109 \text{ nm}^2$ ) et b) P3DTBr sur HOPG à  $7,78 \cdot 10^{-6} \text{M}$  ( $I_T = 50 \text{ pA}$ ,  $V_T = -1440 \text{ mV}$ ,  $109 \times 109 \text{ nm}^2$ )<sup>4</sup>.

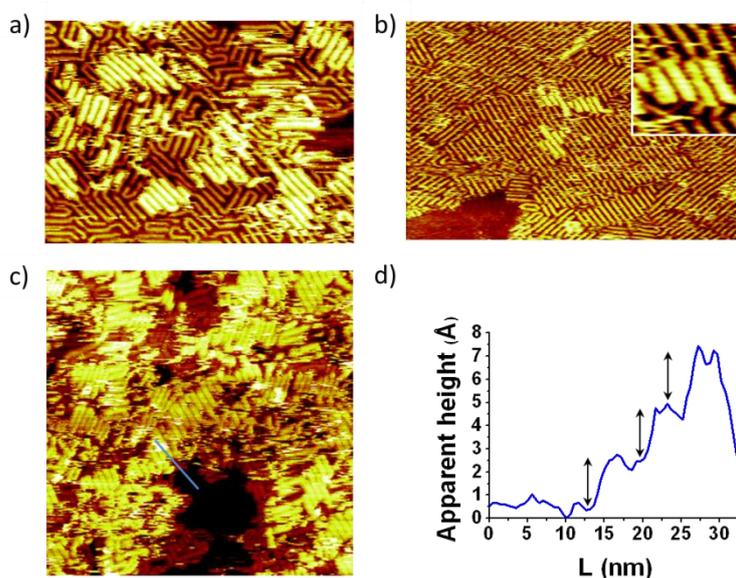
<sup>1</sup> B. S. Ong, Y. Wu, Y. Li, P. Liu, H. Pan. Thiophene Polymer Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors. *Chem. Eur. J.* **14**, 4766 (2008).

<sup>2</sup> G. M. Florio, B. Ilan, T. Müller, T. A. Baker, A. Rothman, T. L. Werblowsky, B. J. Berne, G. W. Flynn. Solvent Effects on the Self-Assembly of 1-Bromoeicosane on Graphite. Part I. Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3631 (2009).

<sup>3</sup> G. M. Florio, T. L. Werblowsky, B. Ilan, T. Müller, B. J. Berne, G. W. Flynn. Chain-Length Effects on the Self-Assembly of Short 1-Bromoalkane and n-Alkane Monolayers on Graphite. *J. Phys. Chem. C* **112**, 18067 (2008).

<sup>4</sup> A. Bocheux, I. Tahar-Djebbar, C. Fiorini-Debuisschert, L. Douillard, F. Mathevet, A.-J. Attias, F. Charra. Self-Templating Effect of Conjugated Strands through Staggered Packing. *Langmuir*, **27**, 10251 (2011).

Les brins de polymères non bromés restent isolés et coupent la couche sous-jacente à divers angles non spécifiques. Par contre, les polymères bromés sont, peu de temps après le dépôt, isolés mais tout de même orientés selon les mêmes trois directions que le réseau qu'ils recouvrent avant de se regrouper en paquets ou, plus exactement en faisceaux allant de deux à plus de dix brins. Ils sont clairement alignés et semblent suivre la même direction que la première couche qu'ils recouvrent si l'on extrapole à partir des parties de polymères de la première couche visibles de part et d'autres de la partie cachée par la seconde couche. Ils semblent également conserver la même périodicité. De tels résultats d'organisation de secondes couches de poly(3-alkylthiophènes) classiques, ont pu être obtenus par voie physique au cours d'autres travaux de thèse (L. Scifo, Université Joseph Fourier, 2007)<sup>1</sup> menés sous vide, mais de manière non contrôlée (puisque certains brins restent désordonnés et pas d'autres) et surtout après un lourd traitement thermique, c'est-à-dire, un recuit à 326 °C.



**Figure 4.27** : Images STM sur HOPG de a) P3DTBr à  $7,78 \cdot 10^{-6}$  M ( $I_T = 50$  pA,  $V_T = -1440$  mV,  $60 \times 43$  nm<sup>2</sup>) montrant l'orientation de la seconde couche ainsi que son positionnement particulier par rapport aux brins de la première couche. b) P3HTBr à  $9,77 \cdot 10^{-6}$  M avec une faible quantité de seconde couche apparemment décalée ( $I_T = 240$  pA,  $V_T = -1400$  mV,  $90 \times 58$  nm<sup>2</sup>). L'encadré est un zoom de cette même image ( $I_T = 240$  pA,  $V_T = -1400$  mV,  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup>). c) Image de P3PDTBr sur HOPG ( $I_T = 100$  pA,  $V_T = -1225$  mV,  $117 \times 117$  nm<sup>2</sup>) à  $1,08 \cdot 10^{-5}$  M montrant toujours la seconde couche mais aussi quelques points clairs attribués à un début de troisième couche. La ligne bleue correspond au profil topographique restitué en d)<sup>2</sup>.

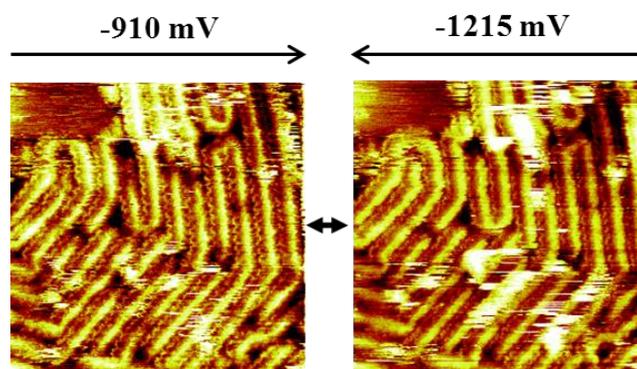
Les images de la Figure 4.27 a) et b) montrent l'organisation de la seconde couche et semblent indiquer son positionnement décalé ou, plus précisément, son insertion au milieu des brins de la première.

Il est à noter, comme on peut l'observer sur la grande majorité des images de cette sous-partie, que l'apparition d'une deuxième couche de polymères n'est pas conditionnée par le

<sup>1</sup> Thèse de L.Scifo soutenue le 8 octobre 2007, Université Joseph Fourier, Spécialité Physique. Travaux effectués au Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride du CEA-Grenoble.

<sup>2</sup> A. Bocheux, I. Tahar-Djebbar, C. Fiorini-Debuisschert, L. Douillard, F. Mathevet, A.-J. Attias, F. Charra. Self-Templating Effect of Conjugated Strands through Staggered Packing. *Langmuir*, **27**, 10251 (2011).

recouvrement total de la première. Quelles que soient les concentrations utilisées mais aussi les délais entre le dépôt et l'observation (de quelques minutes à plus de trente-six heures), une couverture totale de la surface n'a jamais été observée. Il a, par contre, été possible d'observer, dans un premier temps, la croissance de la seconde sur la première suivie d'un début de croissance d'une troisième (Figure 4.27 c) et d)). Les parties sombres (noires) correspondent au HOPG non couvert, les parties rouges à la première couche, les parties orangées-jaunes à la seconde et les quelques points plus clairs à une troisième. L'observation de ces brins étendus n'a pas été réalisée et il ne nous est, pour l'instant, pas possible de décrire son organisation de façon empirique. Il est juste possible d'émettre l'hypothèse selon laquelle cette troisième couche pourrait également être décalée par rapport à la seconde et donc se retrouver en vis-à-vis de la première à une hauteur égale à deux fois celle d'un  $\pi$ -stacking.



**Figure 4.28** : Balayage synchrone à deux tensions d'une même zone de HOPG recouverte de P3DTBr à  $7,80 \cdot 10^{-6}$  M ( $I_T = 55$  pA /  $V_T = -910$  et  $-1215$  mV /  $27 \times 27$  nm<sup>2</sup>)<sup>1</sup>.

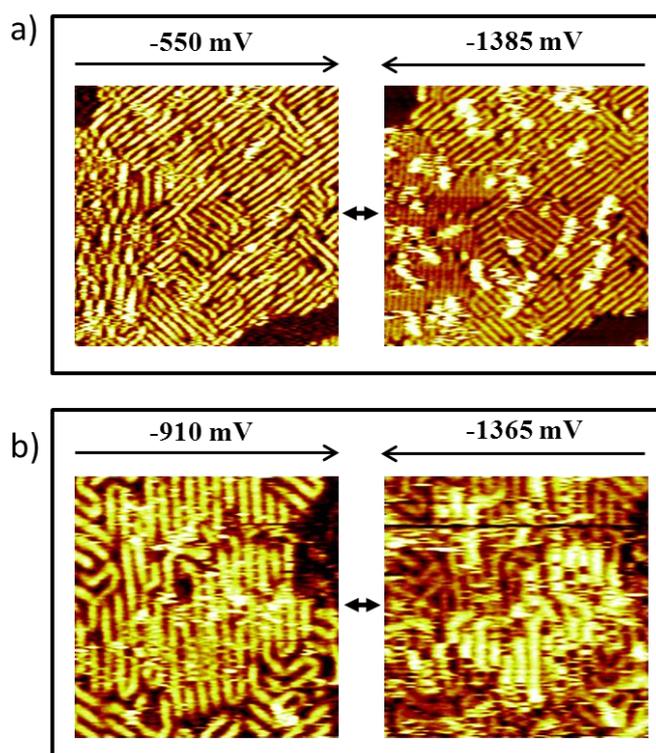
Le balayage synchrone à deux tensions a également été utilisé sur ces molécules, en Figure 4.28. En imageant une zone de la première couche qui était préalablement « cachée » par la seconde, il démontre, cette fois clairement, que la seconde couche est véritablement intercalée entre les brins de la première et aussi qu'elle suit la même direction. Sur cette même figure, à basse tension, il est possible d'imager les brins de la première couche mais, aussi, les atomes de brome terminaux qui apparaissent ici comme un « zig-zag » équidistant des deux brins conjugués. En élevant la tension, on voit que la seconde couche se trouve exactement au-dessus de ce rail d'atomes de Br. L'interaction entre les Br et les atomes de soufre des cycles thiophènes, comparable à celle au sein d'un bithiophène<sup>1</sup>, devient donc possible et permet alors la structuration observée.

<sup>1</sup> N. Hergué, P. Leriche, P. Blanchard, M. Allain, N. Gallego-Plana, P. Frère, J. Roncali. Evidence for the Contribution of Sulfur–Bromine Intramolecular Interactions to the Self-Rigidification of Thiophene-Based  $\pi$ -Conjugated Systems. *New J. Chem* **32**, 932 (2008).

### 4.3 Différenciation électronique des deux couches de polythiophènes

En vue de caractériser, d'un point de vue électronique cette fois, nos couches de polymères, nous avons envisagé de réaliser des courbes de spectroscopie tunnel sur nos échantillons. A l'interface liquide/solide, ce type de mesures reste difficile à réaliser (Annexe B). Pour des raisons de polarisation de la solution, de réactions électrochimiques ou encore de phénomènes de désorption, la jonction tunnel peut devenir particulièrement instable et mener à des résultats peu fiables.

C'est pourquoi, encore une fois, nous avons choisi de réaliser des balayages synchrones à deux tensions différentes sur une même zone, comme on peut le voir en Figure 4.29 aussi bien sur un polythiophène classique que sur un dérivé bromé.



**Figure 4.29** : Balayages synchrones à deux tensions. a) Images de P3DT sur HOPG, à  $5,60 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  ( $I_T = 70 \text{ pA}$ ,  $V_T = -550$  et  $-1385 \text{ mV}$ ,  $60 \times 60 \text{ nm}^2$ ). b) Images de P3DTBr sur HOPG, à  $1,56 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  ( $I_T = 50 \text{ pA}$ ,  $V_T = -910$  et  $-1365 \text{ mV}$ ,  $31 \times 31 \text{ nm}^2$ )<sup>1</sup>.

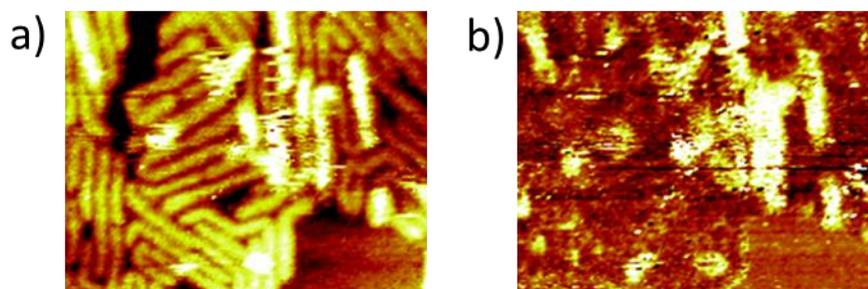
Si la valeur de la polarisation appliquée au substrat (dans la configuration de notre STM), est choisie de façon à rester au sein du gap des polymères, aucun état ne sera en résonance et les polymères n'apparaîtront qu'avec un faible contraste. Par contre, dès qu'une valeur précise de la polarisation sera atteinte, de manière à se trouver en conditions résonnantes avec la LUMO ou la HOMO, le contraste sera beaucoup plus fort et plus net.

<sup>1</sup> A. Bocheux, I. Tahar-Djebbar, C. Fiorini-Debuisschert, L. Douillard, F. Mathevet, A.-J. Attias, F. Charra. Self-Templating Effect of Conjugated Strands through Staggered Packing. *Langmuir*, **27**, 10251 (2011).

Dans les systèmes tridimensionnels, le gap apparent augmente avec la distance par rapport au substrat. Comme expliqué en partie 2.6 du chapitre II, ceci a deux origines. Cet effet d'augmentation du gap apparent a déjà été montré sur des mesures spectroscopiques réalisées sur des polythiophènes<sup>1</sup>.

Sur la Figure 4.29, la polarisation la plus basse est généralement choisie au-dessus des niveaux HOMO de la première couche de polymères tandis que la plus élevée est résonnante avec la seconde couche. Les valeurs de polarisation ici indiquées dépendent évidemment de la nature mais aussi de la forme de la pointe utilisée et sont donc amenées à varier de pointe en pointe. Pour les deux types de polymères, la seconde couche apparaît de façon nette et claire pour les valeurs les plus élevées de polarisation tandis qu'elle devient quasiment invisible pour les valeurs les plus faibles. La comparaison des images dans le cas du P3DTBr, permettant de valider le fait que les faisceaux de la seconde couche soient véritablement superposés à la première couche, qu'ils suivent la même direction et le positionnement au milieu des brins de la première couche, n'apporterait aucune information si la localisation des niveaux énergétiques des deux couches était semblable.

Afin de définitivement valider le phénomène de découplage, nous avons également réalisé des cartes de conductance différentielle ( $dI/dV$ ) à des valeurs de polarisation intermédiaires. Pour ce faire, un système de lock-in a été utilisé afin de mesurer les variations de courant tunnel résultant d'une modulation de tension de 4 kHz avec une amplitude de 100 mV. Le temps d'intégration du lock-in était fixé à 3 ms pour une vitesse de balayage de 2,56 ms par pixel.



**Figure 4.30** : Carte de conductance différentielle. a) Image STM de P3DTBr sur HOPG, à  $7.80 \cdot 10^{-5}$  M ( $I_T = 50$  pA,  $V_T = -1200$  mV,  $53 \times 42$  nm<sup>2</sup>) et sa carte  $dI/dV$  correspondante réalisée en lock-in et acquise simultanément, montrée en b)<sup>2</sup>.

Sur la Figure 4.30 ci-dessus, dans le cas du P3DTBr, une différence de contraste est observée tout d'abord entre le substrat et la première couche mais surtout entre la première et la seconde couche. Une augmentation systématique et uniforme de la conductance différentielle est obtenue lors du passage de la pointe sur la seconde couche. Cette non-

<sup>1</sup> L. Scifo, M. Dubois, M. Brun, P. Rannou, S. Latil, A. Rubio, B. Grévin. Probing the Electronic Properties of Self-Organized Poly(3-dodecylthiophene) Monolayers by Two-Dimensional Scanning Tunneling Spectroscopy Imaging at the Single Chain Scale. *Nanoletters* **6**, 1711 (2006).

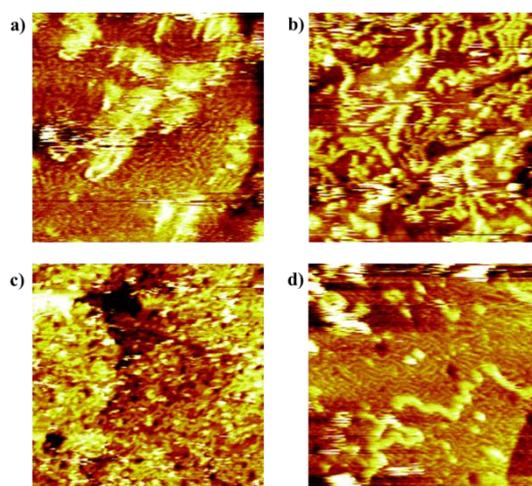
<sup>2</sup> A. Bocheux, I. Tahar-Djebbar, C. Fiorini-Debuisschert, L. Douillard, F. Mathevet, A.-J. Attias, F. Charra. Self-Templating Effect of Conjugated Strands through Staggered Packing. *Langmuir*, **27**, 10251 (2011).

linéarité peut être attribuée à l'approche d'un niveau permettant de tunneler en conditions résonnantes, probablement vers la HOMO. Le découplage soupçonné par les balayages à deux tensions et espéré pour nos expériences d'émission est ici démontré puisque la seconde couche, pourtant identique à la première du point de vue chimique, est clairement découplée du substrat.

Les polythiophènes, montrant leur capacité de découplage sur HOPG, ont alors été transférés sur Au (111) afin de vérifier si ce comportement pouvait être validé malgré la perte d'organisation épitaxiale.

#### 4.4 Transfert des poly(3-alkylthiophènes) et des poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophènes) sur Au (111)

Les P3HT et P3DT commerciaux ont d'abord été déposés sous forme de solution sur Au (111). La Figure 4.31 ci-dessous regroupe certaines des images obtenues.



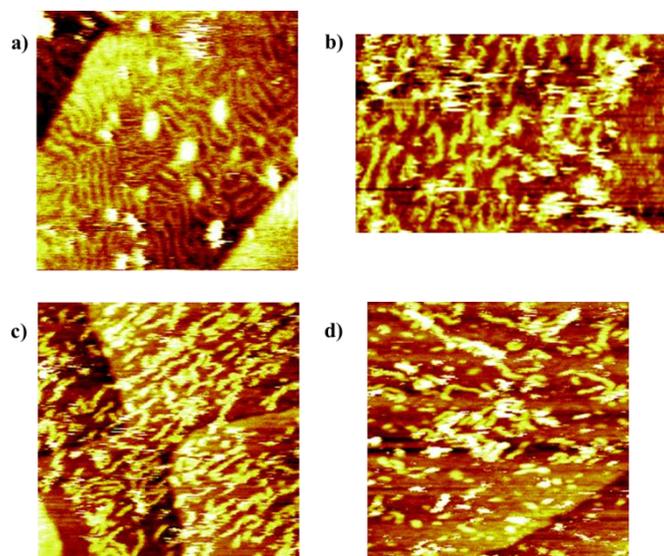
**Figure 4.31** : Les P3ATs sur Au (111). a) Image STM de P3HT à  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M sur Au (111) montrant une première couche organisée avec quelques brins de seconde couche ( $I_T = 235$  pA,  $V_T = -990$  mV,  $35 \times 35$  nm<sup>2</sup>). b) Image STM de P3HT à  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M sur Au (111) montrant des brins de polymères non organisés sur la surface ( $I_T = 80$  pA,  $V_T = -1180$  mV,  $65 \times 65$  nm<sup>2</sup>). c) Image STM de P3DT à  $5 \cdot 10^{-6}$  M sur Au (111) montrant une première couche peu organisée avec quelques brins de seconde couche ( $I_T = 80$  pA,  $V_T = -875$  mV,  $200 \times 200$  nm<sup>2</sup>). d) Image STM de P3DT à  $5 \cdot 10^{-6}$  M sur Au (111) montrant une première couche organisée et quelques brins de seconde couche ( $I_T = 135$  pA,  $V_T = -875$  mV,  $45 \times 45$  nm<sup>2</sup>).

Sur la Figure 4.31, l'image a) pour le P3HT a été prise deux heures après qu'une solution à  $2,4 \cdot 10^{-4}$  M a été déposée contre cinq heures pour l'image b). On peut voir que dans le premier cas, une première couche de polymères semble s'organiser sur la surface (hauteur moyenne apparente de 2 Å) et qu'une seconde peut également se développer. N'étant pas compacte, la seconde peut rester figée le temps de quelques images mais a tendance à se déplacer par la suite ou sous l'influence des conditions extrêmes en courant tunnel, nécessaires à l'émission

de photons. Sur l'image b), la première couche n'est plus visible (mais apparaît sur d'autres images) tandis que la seconde est plus importante mais toujours aussi peu dense.

Les images c) et d) montrent l'organisation de P3DT à  $5.10^{-6}$  M, une heure trente après le dépôt pour la c) et trois heures après pour la d). Une première couche assez dense se développe très rapidement (image c)) et une seconde apparaît un peu plus tard (image d)) avec des brins qui restent fixes sur plusieurs images et d'autres qui se déplacent d'image en image. Certaines études ont montré que plus la concentration était élevée, meilleure était l'organisation<sup>38</sup>. Dans notre cas, certes la nature de la molécule est différente, mais il semble que ce soit plutôt l'inverse puisque la P3DT à une concentration plus faible semble être mieux organisée que la P3HT dont la concentration est de deux ordres de grandeur supérieure.

Les polymères sans Br sont capables de former, au moins, une première couche ainsi que de permettre la croissance d'une seconde couche partielle. Les brins de la première sont à plat<sup>1</sup>, l'interaction entre les atomes de soufre et le substrat d'or doit influencer cet assemblage<sup>2</sup> et la régiorégularité accrue de nos polymères permet également d'optimiser son organisation<sup>3</sup>.



**Figure 4.32** : Les P3ATBs sur Au (111). a) Image STM de P3DTBr à  $5.10^{-6}$  M sur Au (111) montrant une première couche organisée ainsi que quelques « amas » plus clairs ( $I_T = 70$  pA,  $V_T = -1140$  mV,  $35 \times 35$  nm<sup>2</sup>). b) Image STM de P3DTBr à  $5.10^{-5}$  M sur Au (111) montrant des brins de polymères qui ne semblent ni fixés ni organisés sur la surface ainsi que d'autres, plus élevés ( $I_T = 15$  pA,  $V_T = -990$  mV,  $120 \times 75$  nm<sup>2</sup>). c) Image STM de P3PDTBr à  $5.10^{-6}$  M sur Au (111) montrant une première couche peu organisée ( $I_T = 100$  pA,  $V_T = -915$  mV,  $140 \times 140$  nm<sup>2</sup>). d) Image STM de P3PDTBr à  $5.10^{-6}$  M sur Au (111) montrant des brins déposés sur la surface mais non organisés ainsi que le passage d'autres situés à une hauteur supérieure ( $I_T = 125$  pA,  $V_T = -770$  mV,  $85 \times 85$  nm<sup>2</sup>).

<sup>1</sup> K. Yamamoto, S. Ochiai, X. Wang, Y. Uchida, K. Kojima, A. Ohashi, T. Mizutani. Evaluation of Molecular Orientation and Alignment of Poly(3-hexylthiophene) on Au (111) and on Poly(4-vinylphenol) Surfaces. *Thin Solid Films*. **516**, 2695 (2008).

<sup>2</sup> T. Iida, Y. Sakai, T. Shimomura, T. Nakamura, K. Ito. Chemical Adsorption of (Poly(3-alkylthiophene) on Au Using Self-Assembling Technique. *J. Jpn. Appl. Phys.* **46**, L1 126 (2007).

<sup>3</sup> K. Kaneto, K. Harada, W. Takashima, K. Endo, M. Rikukawa. Scanning Tunneling Microscopy (STM) Study on Morphology of Regioregular Poly(3-alkylthiophene) Deposited on Au (111) Surface. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L 1062 (1999).

Les images a) et b) de la Figure 4.32 ont été prises au cours de deux manipulations différentes respectivement à  $5.10^{-6}$  et  $5.10^{-5}$  M. Comme dans le cas des polymères non bromés, il semble que le P3DTBr s'organise de façon plus compacte à concentration plus faible. Les amas visibles sur l'image a) peuvent correspondre à des défauts de l'or ou encore à des agrégats de polymères. Avec une concentration plus élevée d'un ordre de grandeur, il semble que la première couche ne soit plus aussi dense mais que, par contre, des brins pouvant appartenir à une autre couche soient visibles.

Dans le cas du P3PDTBr, en Figure 4.32 c) et d), le comportement n'est pas très clair. L'image c) a été prise 20 minutes après le dépôt d'une goutte sur la surface d'or préalablement chauffée à  $55^{\circ}\text{C}$  pendant 30 min et l'image d) plus de dix-huit heures plus tard. Il semble qu'une première couche puisse se former mais qu'elle ne soit pas durablement ancrée sur le substrat puisque la seconde image montre une absence nette d'organisation.

La présence de brome en position terminale des chaînes alkyles ne semble donc pas favoriser l'organisation des polymères sur Au (111). Cette absence de première couche clairement organisée empêche donc la croissance d'une seconde qui aurait pu être placée de façon décalée, comme dans le cas du HOPG et donc permettre un découplage similaire.

## Conclusion

Des molécules discotiques ont, dans un premier temps, été testées. Si les **HATNA** ne se sont organisées que sur HOPG, les **Coronene-BZ**, ont pu être testées pour leur éventuelle propriété de couche isolante puisqu'elles s'organisent en edge-on sur Au (111). Leur faible stabilité aux conditions extrêmes nous a pourtant empêchés de les utiliser définitivement comme telles.

Le **TAS** est la première molécule à s'organiser à plat sur les deux types de substrat. Le fait qu'elle présente un large gap, puisque peu conjugué, nous a également intéressés. Egalement peu stable, elle nous a cependant permis de décliner une familles d'oligomères présentant le même espacement entre chaînes alkyles avec un nombre de recouvrement de clips plus important. Sur Au (111), les possibles rotations autour de chacune des liaisons simples des structures a rendu difficile le contrôle de leur organisation et donc de la solidité de l'ensemble de l'assemblage.

Augmentant encore la longueur des molécules d'intérêt, nous avons étudié des poly(3-alkylthiophènes) et des poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophènes). Par l'introduction d'un atome terminal de brome, nous avons réussi à contrôler l'organisation de la seconde couche. Les brins de cette dernière sont décalés par rapport aux brins de la première ce qui leur confère un comportement électronique différent. Un découplage a donc pu être induit entre deux couches de structures chimiques identiques, au travers de leur positionnement relatif sur HOPG.

En transférant les polymères sur Au (111), l'organisation épitaxiale propre au graphite a été perdue. Cependant, une organisation d'une première couche est tout de même possible mais sans celle d'une deuxième qui serait, là aussi, découplée. Les brins de la seconde couche ne semblent pas interagir avec ceux de la première et se trouvent en mouvement au sein de la goutte de solvant. La perte de stabilité résultante de cet effet et de l'élévation des conditions d'imagerie est alors un obstacle majeur à l'émission de photons, dans un environnement liquide.

Nous avons donc décidé de délaissier l'interface liquide/solide pour l'ultra haut-vide et aussi de passer un système encore plus robuste reposant sur une liaison covalente entre les molécules formant la couche isolante et les molécules émettrices.







# Chapitre V

## Couche isolante chimisorbée et polymères fluorescents

Dans ce dernier chapitre, une autre stratégie reposant sur la création d'une liaison électrostatique entre les molécules et le substrat au travers de l'utilisation de thiols fonctionnalisés, dont la capacité à s'organiser sur Au (111) est connue, sera présentée. Ainsi, la couche jouant le rôle d'isolant aura une organisation certaine et le dépôt de molécules fluorescentes, des polymères, sur cette couche à haute cristallinité pourra être envisagé.

Différents thiols ont été testés en vue de créer la première couche, dans un premier temps à l'interface liquide/solide, cette dernière étant plus pratique d'usage que l'UHV. Le vide sera ensuite utilisé pour caractériser les dépôts recouverts par les polymères fluorescents.

L'étude des thiols constituant la couche isolante sera décrite en partie 1, suivie de la partie consacrée à la couche supérieure de polymères en partie 2.





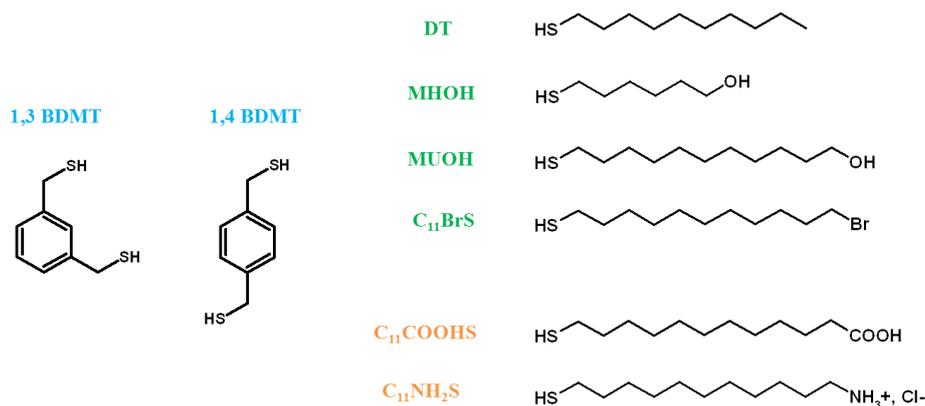
## **1. Thiols : étude sur Au (111) et choix pour l'émission de photons**

Les thiols utilisés sont de natures diverses, notamment par leurs fonctionnalités en extrémité de chaînes. Ils ont été étudiés afin de vérifier leur capacité d'assemblage sur Au (111) mais aussi afin de voir s'ils étaient capables de réagir avec diverses molécules fluorescentes d'intérêt. Nous sommes conscients, ici de perdre l'organisation latérale propre aux systèmes présentés dans les deux chapitres précédents. Nous espérons, cependant, que cet inconvénient sera compensé par le gain en découplage apporté par l'organisation perpendiculaire au substrat des thiols.

Les auto-assemblages formés par les thiols font partie des SAMs (Self-Assembled Monolayers) qui sont des ensembles moléculaires qui se forment spontanément par physisorption ou chimisorption. Obtenues en phase vapeur ou en solution, elles se caractérisent par une forte interaction d'un groupement de la molécule avec le substrat. Elles sont hautement organisées, c'est-à-dire que toutes les molécules greffées ont la même orientation, et ce sur la zone la plus grande possible. Différentes parties des molécules interviennent dans leur capacité à former des SAMs :

- Le groupe terminal qui peut également influencer l'organisation par les interactions qu'il exerce sur les autres groupes terminaux, mais qui va surtout changer les propriétés de surface et présenter un site qui peut servir comme support pour d'autres réactions.
- La chaîne alkyle qui, par interactions de type de van der Waals avec les autres chaînes alkyles, va permettre l'obtention d'assemblages hautement organisés. Les molécules étudiées dans les chapitres précédents présentent ces interactions.
- Le groupe de tête, qui va s'adsorber ou réagir avec les sites actifs du substrat. L'atome de soufre présent dans les thiols étudiés dans ce chapitre permet ce type d'interaction.

Cette partie a pour but d'illustrer les différents tests réalisés et la prise en main des expériences impliquant des thiols, de la mise en œuvre jusqu'à l'interprétation des images STM.



**Figure 5.1** : Les huit thiols étudiés regroupés en trois familles. En bleu, les thiols possédant un benzène : le 1,3-benzenedimethanethiol et le 1,4-benzenedimethanethiol. En vert, les thiols ayant une extrémité fonctionnalisée : le dodecanethiol, faisant office de référence, le 6-mercapto-1-hexanol, 11-mercapto-1-undecanol et le 11-bromo-1-undecanethiol. En orange, les thiols chargés ou qui peuvent être chargés en solution : l'acide 11-mercaptoundecanoïque et le 11-amino-1-undecanethiol hydrochloride. Les notations utilisées dans la suite du manuscrit sont apposées.

Nous avons, plus particulièrement, porté notre attention sur le 11-amino-1-undecanethiol car, placé dans une solution acide, il se termine, non pas par le groupement  $-NH_2$  mais plutôt par  $-NH_3^+$ . Ce dernier est donc susceptible de former une liaison covalente dès lors qu'il sera mis en présence d'un polymère chargé négativement.

### 1.1 Les benzenedimethanethiols

L'aromaticité des BDMT est limitée par la présence de méthylènes ce qui diminue leur conduction électrique par rapport au 4,4'-biphenyldithiol.<sup>1,2</sup>

Ces molécules s'assemblent de manière coplanaire sur un substrat d'argent.<sup>3,4</sup> Cependant, on peut espérer une orientation perpendiculaire sur Au bien que d'autres soient possibles, comme on peut le voir dans la littérature (Figure 5.2 b))<sup>5</sup>.

Des pointes en platine ont exclusivement été utilisées pour ces molécules présentant deux extrémités pouvant réagir avec l'or.

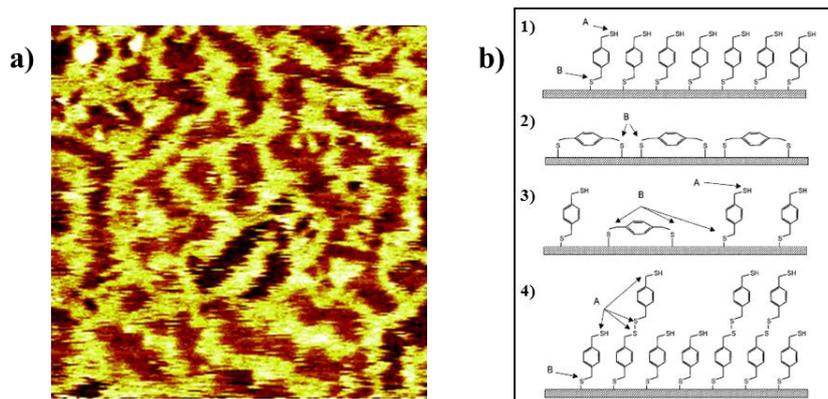
<sup>1</sup> X. Xiao, B. Xu, N. J. Tao. Measurement of Single Molecule Conductance: Benzenedithiol and Benzenedimethanethiol. *Nanolett.* **4**, 267 (2004).

<sup>2</sup> T. Dadosh, Y. Gordin, R. Krahn, I. Khivrich, D. Mahalu, V. Frydman, J. Sperling, A. Yacoby, I. Bar-Joseph. Measurement of the Conductance of Single Conjugated Molecules. *Nature* **436**, 67 (2005).

<sup>3</sup> K.V.G.K. Murty, M. Venkataramanan, T. Pradeep. Self-Assembled Monolayers of 1,4-Benzenedimethanethiol on Polycrystalline Silver and Gold Films: An Investigation of Structure, Stability, Dynamics, and Reactivity. *Langmuir* **14**, 5446 (1998).

<sup>4</sup> D. L. Pugmire, M. J. Tarlov, R. D. van Zee, J. Naciri. Structure of 1,4-Benzenedimethanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold Grown by Solution and Vapor Techniques. *Langmuir* **19**, 3720 (2003).

<sup>5</sup> D. L. Pugmire, M. J. Tarlov, R. D. van Zee, J. Naciri. Structure of 1,4-Benzenedimethanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold Grown by Solution and Vapor Techniques. *Langmuir* **19**, 3720 (2003).



**Figure 5.2 :** Les benzenedimethanethiols sur Au (111). a) Image STM typique de 1,4-BDMT sur Au (111) réalisée après le dépôt d'une goutte de solution dans de l'éthanol à  $2.10^{-7}$  M ( $I_T = 50$  pA /  $V_T = -125$  mV /  $65 \times 65$  nm<sup>2</sup>). Ce type d'image a également pu être collecté après une immersion de la surface dans une solution à  $2.10^{-3}$  M, dans de l'éthanol, pendant une période allant de 1h30 à 168h. La surface est observée à l'air, une fois le solvant évaporé. b) Illustrations des différentes configurations que peuvent adopter les molécules de 1,4-BDMT au sein d'une monocouche. Les atomes A restent soit libres soit se couplent à une seconde molécule. Les atomes B sont liés à la surface en perdant un atome d'hydrogène. D'après [1].

Le 1,3-BDMT ne présente aucune organisation particulière visible par STM. L'une des explications possibles est le fait que les monocouches existent au sein d'une phase métastable.

Au contraire, le 1,4-BDMT montre une organisation sur la surface (Figure 5.2 a)). Ce type d'image peut, en réalité, fortement se rapprocher d'autres obtenues sur des clusters d'Au<sup>2</sup> sur lesquels les molécules sont posées à plat. Une autre étude, après dépôt d'une goutte de solution, montre qu'il est tout de même possible d'obtenir un arrangement observable en STM après différents temps d'immersion dans des solutions de même concentration que celles que nous avons utilisées<sup>3</sup>. Il deviendrait même possible de former une bicouche qui serait particulièrement utile pour un découplage efficace. Cependant, il ne nous a pas été possible de reproduire ces résultats. Dans d'autres travaux, l'organisation de 1,4-BDMT a pu être décrite après un dépôt par évaporation sur monocristal d'Au (111) mais aucune image STM n'a été fournie<sup>4</sup>.

En conclusion, les différentes configurations que semblent adopter les deux molécules sur ce substrat entraînent un fort désordre à l'origine de l'absence d'organisation observable.

<sup>1</sup> D. L. Pugmire, M. J. Tarlov, R. D. van Zee, J. Naciri. Structure of 1,4-Benzenedimethanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold Grown by Solution and Vapor Techniques. *Langmuir* **19**, 3720 (2003).

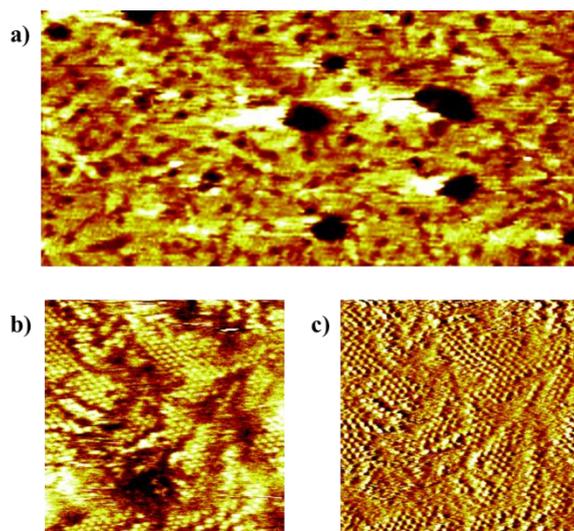
<sup>2</sup> M. Venkataramanan, S. Ma. T. Pradeep. 3D Monolayers of 1,4-Benzenedimethanethiol on Au and Ag Clusters: Distinct Difference in Adsorption Geometry with the Corresponding 2D Monolayers. *J. Colloid and Interf. Sci.* **216**, 134 (1999).

<sup>3</sup> H. M. Zareie, A. M. McDonagh, J. Edgar, M. J. Ford, M. B. Cortie, M. R. Phillips. Controlled Assembly of 1,4-Phenylenedimethanethiol Molecular Nanostructures. *Chem. Mater.* **18**, 2376 (2006).

<sup>4</sup> T. Nakamura, H. Kondosh, M. Matsumoto, H. Nozoye. Scanning Tunneling Microscopy Observations of  $\alpha,\omega$ -Bis(mercaptomethylthienyl)alkane Derivatives Self-Assembled on Au (111). *Langmuir* **12**, 5977 (1996).

## 1.2 Le décanethiol, les mercaptoalcools et le 11-bromo-1-undecanethiol

En tant que thiol de référence, le décanethiol peut être observé sans difficulté lorsque la surface d' Au (111) est plongée dans une solution d'éthanol contenant les molécules à  $1.10^{-3}$  M. Si les alcanethiols sont largement connus, il semble que les mercaptoalcools n'ont que rarement été étudiés sur Au (111) par STM classique, c'est-à-dire non électrochimique. Le  $C_{11}BrS$  présente, lui, une fonctionnalité terminale pouvant réagir avec des polymères possédant une extrémité aminée.

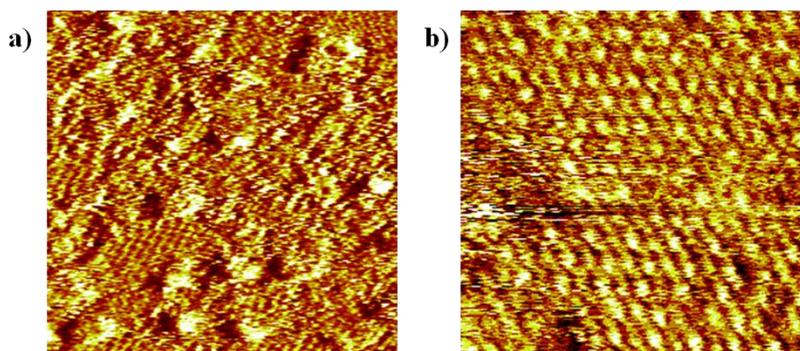


**Figure 5.3** : Décanethiol sur Au (111). a) Image STM à large échelle, pour un échantillon recouvert de thiols. ( $I_T = 200$  pA /  $V_T = -1670$  mV /  $84 \times 40$  nm<sup>2</sup>). b) et c) Images STM, respectivement à courant constant et sa dérivée, montrant une organisation plus nette sous forme de points ( $I_T = 35$  pA /  $V_T = -1575$  mV /  $14 \times 14$  nm<sup>2</sup>).

En Figure 5.3, de nombreux petits domaines sont discernables.

D'après les travaux de Poirier<sup>1</sup>, il semble que l'assemblage des thiols sur cette surface se fasse en différentes étapes allant, logiquement, de la phase la moins dense à celle présentant le taux de couverture le plus élevé. Les thiols sont d'abord à plat sur la surface puis se lèvent progressivement pour voir leur axe quasiment perpendiculaire à la surface. La conservation de ce type d'assemblage sous vide pendant trente jours sans dégradation prouve que cette phase finale est particulièrement stable<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> G. E. Poirier. Coverage-Dependent Phases and Phase Stability of Decanethiol on Au (111). *Langmuir* **15**, 1167 (1999).



**Figure 5.4** : Les mercaptoalcools sur Au (111). a) Image STM de MHOH ( $I_T = 55 \text{ pA} / V_T = -1085 \text{ mV} / 24 \times 24 \text{ nm}^2$ ). b) Image STM de MUOH ( $I_T = 40 \text{ pA} / V_T = -865 \text{ mV} / 9,5 \times 9,5 \text{ nm}^2$ ) recouvert d'une goutte de phényloctane.

Les Figures 5.4 a) et b) montrent l'organisation obtenue pour les mercaptoalcools.

Ces images concordent avec les images qui ont déjà pu être obtenues pour ce type de thiols sur Au (111) dans le cadre d'EC-STM<sup>1,2</sup>. Les réseaux observés correspondent, ici aussi, aux phases les plus denses qui puissent être obtenues et sont, dans les deux cas,  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ .

Le  $C_{11}BrS$  a été difficilement imagé. Ceci justifie sans doute le manque d'images STM dans la littérature. Ceci s'explique par le fait qu'il existe une compétition entre l'atome de soufre et celui de brome au niveau de l'adsorption sur or. En effet, le Br est, lui aussi, susceptible de s'adsorber ce qui ferait que les molécules se retrouveraient à plat sur la surface et n'auraient plus aucun intérêt pour le découplage.

L'analyse en spectroscopie infra-rouge tend à montrer que plusieurs monocouches sont présentes dont le nombre est évalué à dix. Il semble donc que les conditions de rinçage de la surface ne sont pas optimisées. Différents solvants ont été essayés pour cela (éthanol, tétrahydrofurane puis dichlorométhane) ainsi que différentes techniques de rinçage (trempage, passage sous un simple filet, ultra-sons). Aucune différence notable n'a pu être observée.

<sup>1</sup> Y.-F. Liu, Y.-C. Yang, Y.-L. Lee. Assembly Behavior and Monolayer Characteristics of OH-terminated Alkanethiol on Au (111): *in situ* Scanning Tunneling Microscopy and Electrochemical Studies. *Nanotechnology* **19**, 065609 (2008).

<sup>2</sup> Y.-C. Yang, T.-Y. Chang, Y.-L. Lee. Adsorption Behavior of 11-Mercapto-1-undecanol on Au(111) Electrode in an Electrochemical System. *J. Phys. Chem. C* **111**, 4014 (2007).

Perspectives relatives aux thiols non chargés utilisés comme couche isolante

Les 1,3-BDMT et 1,4-BDMT sont susceptibles, s'ils s'organisent, de laisser l'une de leurs extrémités libres et de réagir par substitution nucléophile avec les polymères bromés. Certes, une réaction en surface pourrait poser quelques problèmes de mise en œuvre, telle qu'une indispensable disparition totale du solvant polaire aprotique (DMF, DMSO).

Il en est de même pour le MHOH et le MUOH avec le même type de polymères. On pourrait, de manière plus efficace, envisager une réaction entre ces deux thiols et un polymère dont l'extrémité alkyle porterait une amine primaire. La synthèse de ce polymère<sup>1</sup> a été tentée par I. Tahar-Djebbar mais n'a pu aboutir (l'intermédiaire de synthèse s'est avéré insoluble quel que soit le solvant). Pour le C<sub>11</sub>BrS, une alkylation d'Hoffman serait également possible avec un poly(3-( $\omega$ -aminoalkyl)thiophène).

L'idéal, en terme de thiol neutre, serait qu'il possède une fonctionnalité époxy car une réaction spontanée, et donc sans chauffage, pourrait se produire avec de nombreuses fonctionnalités présentes sur les polymères fluorescents (amine, alcool, acide carboxylique).

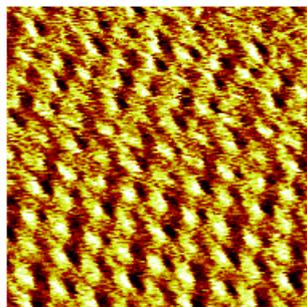
Certains tests de dépôts de polymères fluorescents ont été réalisés sur les thiols non chargés et sont présentés en Annexe E (partie 1 et 2) de ce manuscrit.

**1.3 L'acide 11-mercaptoundecanoïque et le 11-amino-1-undecanethiol hydrochloride**

Ces deux thiols possèdent une extrémité chargée en solution qui pourrait permettre la formation d'une liaison électrostatique avec un autre polymère portant une charge opposée (polyélectrolyte).

L'acide 11-mercaptoundecanoïque

Le C<sub>11</sub>COOHS a lui aussi été observé. Une surface d'au (111) a été immergée pendant 80 minutes dans une solution d'éthanol à  $4,5 \cdot 10^{-2}$  M.



**Figure 5.5** : Image STM de C<sub>11</sub>COOHS ( $I_T = 55$  pA /  $V_T = -1330$  mV /  $6 \times 6$  nm<sup>2</sup>).

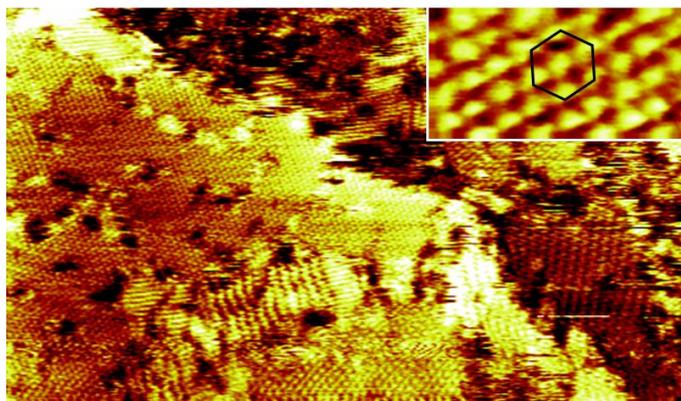
<sup>1</sup> L. Zhai, R. L. Pilston, K. L. Zaiger, K. K. Stokes, R. D. McCullough. A Simple Method to Generate Side-Chain Derivatives of Regioregular Polythiophene via the GRIM Metathesis and Post-Polymerization Functionalization. *Macromolecules* **36**, 61 (2003).

Les images du réseau de thiols sont fidèles au réseau déjà observé par d'autres groupes<sup>1</sup>. Placé ensuite dans une solution acide, l'extrémité acide peut se charger négativement.

Le 11-amino-1-undecanethiol hydrochloride

Ce thiol sous des conditions de dépôt identiques, à la différence de tous les autres est chargé, de manière positive dès son dépôt en surface.

Le C<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>S a d'abord été observé seul. Il a pu être vu à l'interface liquide/solide et l'une des images obtenues est placée en Figure 5.6.



**Figure 5.6 :** Image STM de C<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>S obtenue sous UHV ( $I_T = 35 \text{ pA} / V_T = -1900 \text{ mV} / 70 \times 40 \text{ nm}^2$ ). La solution de départ est à  $5.10^{-3} \text{ M}$ . Deux structures sont visibles : l'une en colonne, l'autre formant un réseau hexagonal.

La structure du C<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>S observée est conforme aux structures hexagonales connues pour les alcanes thiols sur Au (111)<sup>2</sup>.

Des expériences de luminescence à l'interface liquide/solide ont été menées sur ce thiol seul. Le but principal étant de déterminer les conditions d'imagerie auxquelles il peut être soumis. Sous des conditions proches de 1 nA en courant et de -1,5 V en tension, des photons peuvent être émis, de façon uniforme par toute la surface. Une diminution progressive de l'intensité lumineuse, allant jusqu'à une extinction complète, apparaît cependant au bout d'un certain temps de balayage, signe d'une dégradation de l'état de surface non visible en STM. Une modification de la pointe, ici en or également et donc plus ductile que le platine, est à écarter car un balayage à plus grande échelle des zones précédemment étudiées montre l'endommagement de la zone. Des valeurs en tension plus élevées ont été également appliquées (jusqu'à 2,1 V) menant invariablement à ce même phénomène. Des constatations

<sup>1</sup> S. M. Mendoza, I. Arfaoui, S. Zanarini, F. Paolucci, P. Rudolf. Improvements in the Characterization of the Crystalline Structure of Acid-Terminated Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au (111). *Langmuir* **23**, 582 (2007).

<sup>2</sup> L. Müller-Meskamp, B. Lüssem, S. Karthäuser, R. Waser. Rectangular ( $3 \times 2\sqrt{3}$ ) Superlattice of a Dodecanethiol Self-Assembled Monolayer on Au (111) Observed by Ultra-High-Vacuum Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 11424 (2005).

similaires ont été faites sur du dodécane-thiol ce qui tend à montrer que la nature de la terminaison des thiols n'est pas directement liée à leur comportement en surface.

Ces résultats montrent que la robustesse et donc l'organisation des thiols aminés sur Au (111) est particulièrement sensible aux tensions appliquées, ce qui nous pousse à être extrêmement prudents lors des essais de luminescence qui vont suivre, une fois les molécules d'intérêts déposées à leur sommet.

#### Perspectives relatives aux thiols chargés utilisés comme couche isolante

Au-delà des liaisons électrostatiques, le C<sub>11</sub>COOHS pourrait subir une acylation avec un polymère fluorescent présentant une fonction amine, tout comme il aurait été envisageable de faire réagir le 11-amino-1-undecane-thiol avec un polymère présentant une fonctionnalité acide carboxylique. Un polythiophène ayant un groupement –COOH à la place du –Br en terminaison de chaînes alkyles serait alors un bon exemple.

Certains tests de dépôts de molécules fluorescentes ont été réalisés sur des SAMs de C<sub>11</sub>COOHS et sont présentés en Annexe E (partie 3) de ce manuscrit.

### **1.4 Mélange de thiols : le 11-amino-1-undecane-thiol hydrochloride associé au dodécane-thiol**

En vue d'améliorer l'organisation des polymères fluorescents et l'analyse de leur émission, un co-dépôt avec un autre thiol ne présentant pas d'affinité particulière pour ces molécules peut être fait : de cette façon, il serait possible de n'accrocher que quelques polymères sur les zones couvertes par le thiol aminé et donc de les localiser plus facilement.

Ce type de co-dépôt a déjà été réalisé dans plusieurs travaux, le principal paramètre variant d'une expérience à l'autre étant le nombre d'immersion(s) de la surface. Elle peut soit être plongée dans une seule solution présentant directement le mélange de thiols soit être plongée, de manière successive, dans deux solutions contenant chacune l'un des thiols.

#### Une seule immersion

Dans la littérature, les études réalisées dans ces conditions relatent des temps d'immersion allant jusqu'à 24 heures dans des solutions de thiols d'une concentration totale de  $1.10^{-3}$  M. Les concentrations relatives en chaque thiol variant de 1:19 à 19:1, au maximum<sup>1,1</sup>. Dans ces mêmes travaux, des mélanges de 1-undecane-thiol et d'acide 11-

---

<sup>1</sup> T. Kakiuchi, M. Iida, N. Gon, D. Hobara, S.-I. Imabayashi, K. Niki. Miscibility of Adsorbed 1-Undecane-thiol and 11-Mercapto-undecanoic Acid Species in Binary Self-Assembled Monolayers on Au (111). *Langmuir* **17**, 1599 (2001).

mercaptoundecanoïque ont été réalisés ainsi que des mélanges de décanethiol et de thiols contenant des groupements amine au sein de leur chaîne de longueur correspondant à treize carbones. Dans le premier mélange, aucune ségrégation de domaines n'a pu être obtenue ce qui semble se justifier par leurs nombres de carbones égaux. Cet argument semble valable puisqu'un mélange d'acide 3-mercaptopropionique et d'hexadecanethiol forme, lui, différents domaines<sup>2</sup>. Ceci s'explique par la présence des atomes d'azote au sein des chaînes placées perpendiculairement au substrat. En effet, la stabilité due aux liaisons hydrogène possibles entre les thiols aminés rend possible une ségrégation en surface dont les proportions pour chacun des thiols est plus importante que celles présentes en solution<sup>3</sup>.

Mais une différence de longueur de chaîne alkyle entre les deux types de thiols ne semble pas indispensable à leur ségrégation en surface comme le montre certains travaux<sup>4</sup> et nous avons donc choisi de travailler avec le C<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>S et de dodécane-thiol (DDT). Leur longueur de chaîne assure une meilleure stabilité que leurs homologues à chaîne plus courte<sup>5</sup>. Des surfaces d'Au (111) ont été immergées dans un mélange de ces molécules dans diverses proportions pendant 24 heures et observées au STM après rinçage à l'éthanol. Aucune différence de contraste n'a pu être observée, quelles que soient les proportions.

Différentes conclusions peuvent être faites. Une seule espèce a été adsorbée, le mélange des thiols est homogène ou encore la ségrégation en domaines a bien eu lieu mais n'est pas discernable.

Nous avons tenté une approche différente permettant de connaître la composition de la monocouche de thiols : la mesure d'angle de contact. Une goutte d'eau ultra-pure a été déposée sur les surfaces observées et le graphe de la Figure 5.7 a pu être tracé.

---

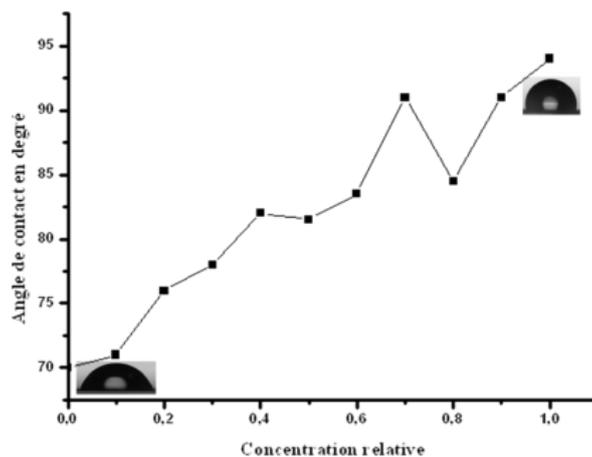
<sup>1</sup> P. A. Lewis, R. K. Smith, K. F. Kelly, L. A. Bumm, S. M. Reed, R. S. Clegg, J. D. Gunderson, J. E. Hutchinson, P. S. Weiss. The Role of Buried Hydrogen Bonds in Self-Assembled Mixed Composition Thiols on Au (111). *J. Phys. Chem. B* **105**, 10630 (2001).

<sup>2</sup> D. Hobara, S.I. Imabayashi, T. Kakiuchi. Preferential Adsorption of Horse Heart Cytochrome *c* Nanometer-Scale Domains of a Phase-Separated Binary Self-Assembled Monolayer of 3-Mercaptopropionic Acid and 1-Hexadecanethiol on Au (111). *Nanoletters* **2**, 1021 (2002).

<sup>3</sup> R. K. Smith, S. M. Reed, P. A. Lewis, J. D. Monnell, R. S. Clegg, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. E. Hutchinson, P. S. Weiss. Phase Separation within a Binary Monolayer on Au (111) Driven by an Amide-Containing Alkanethiol. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1119 (2001).

<sup>4</sup> S. J. Stranick, A. N. Parikh, Y.-T. Tao, D. L. Allara, P. S. Weiss. Phase Separation of Mixed-Composition Self-Assembled Monolayers into Nanometer Scale Molecular Domains. *J. Phys. Chem.* **98**, 7636 (1994).

<sup>5</sup> C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 321 (1989).



**Figure 5.7 :** Angle de contact mesuré sur des surfaces d'au (111) recouvertes de thiols  $C_{11}NH_2S$  et de DDT à diverses concentrations relatives de thiols classiques sur les thiols aminés. Les concentrations en solution de chacun des thiols pris séparément sont de  $1.10^{-3}$  M.

La Figure 5.7 montre une augmentation continue et progressive de l'angle de contact avec l'augmentation de la concentration relative.

Les deux thiols sont donc bien présents en surface et il est possible d'en moduler progressivement les proportions, de 0 à 100 %, en variant les concentrations relatives.

Lors d'un mélange de thiols, l'un polaire et l'autre apolaire, plusieurs phénomènes se produisent. Tout d'abord, si le thiol polaire est en concentration faible en solution, sa présence au sein de la monocouche en surface sera d'autant plus faible, ce qui rendra la surface d'autant plus hydrophile<sup>1</sup>. De plus, la mouillabilité est un paramètre qui n'est pas linéaire en fonction de la composition de la surface. Autant dire que l'information émanant de la Figure 5.7 selon laquelle plus la concentration en thiol  $C_{11}NH_2S$  est importante en solution, plus la surface est hydrophile est à considérer avec précaution. En réalité, il semble plus prudent de penser qu'aux fortes concentrations en thiols aminés en solution, la surface est de moins en moins recouverte de thiols alkyles classiques (DDT) au sein desquels s'insèrent donc de plus en plus de thiols aminés qui, leur concentration augmentant, font perdre à la surface son caractère hydrophile.

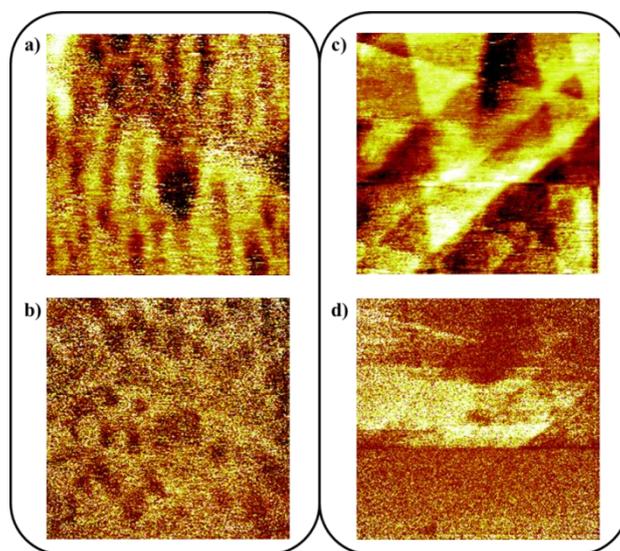
Ni la topographie STM, ni les mesures d'angle de contact ne nous renseignent quantitativement sur la proportion des thiols  $C_{11}NH_2S$  en surface. Des tests de luminescence ont donc été réalisés afin de voir si une différence était perceptible au niveau de la quantité de photons émis. Telle n'a pas été le cas et le dépôt par deux immersions successives a alors été réalisé.

<sup>1</sup> C. D. Bain, J. Evall, G. M. Whitesides. Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold: Variation in the Head Group, Tail Group, and Solvent. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7155 (1989).

Deux immersions

Des travaux utilisant deux immersions successives ont montré qu'il était possible d'obtenir une ségrégation au niveau des domaines de molécules<sup>1</sup>, certaines présentant une forte proximité quant à leur longueur de chaînes<sup>2</sup>.

Nous avons testé l'immersion d'une surface d'au (111) trois heures dans une solution de DDT à  $1.10^{-3}$  M, son rinçage à l'éthanol, son séchage à l'air puis sa seconde immersion dans une solution à  $1.10^{-3}$  M de  $C_{11}NH_2S$  pendant une heure. Une organisation hexagonale ainsi qu'une organisation en bâtonnets ont pu être vues sur une même image mais, les deux molécules pouvant prendre ces deux types de configuration, il n'a pas été possible de conclure quant à une ségrégation surfacique. Des tests de luminescence sous pointe ont été réalisés et sont présentés dans la Figure 5.8.



**Figure 5.8** : a) Image STM d'un échantillon plongé 3h dans DDT puis 1h dans  $C_{11}NH_2S$  et carte de photons correspondante en b) ( $I_T = 2$  nA /  $V_T = -1600$  mV /  $32 \times 32$  nm<sup>2</sup>). Des zones sombres sont visibles sur la carte de photons mais ne semblent correspondre qu'aux « etch-pits » de la surface d'or. c) Image STM du même échantillon à plus large échelle et carte de photons correspondante en d) ( $I_T = 1,6$  nA /  $V_T = -1600$  mV /  $140 \times 140$  nm<sup>2</sup>).

Sur la Figure 5.8, en b), un contraste est visible mais n'est cependant pas attribuable à un type de thiols précis. Les zones sombres correspondent en fait aux etch-pits visibles sur chaque échantillon d'au (111) placé dans une solution de thiols<sup>3</sup>. Sur la Figure d), un contraste uniforme apparaît au milieu de l'image, à partir du moment où la pointe en or est

<sup>1</sup> S. Fujii, S. Kurokawa, K. Murase, K.-H. Lee, A. Sakai, H. Sugimura. Self-Assembled Mixed Monolayer Containing Ferrocenylthiol Molecules: STM Observations and Electrochemical Investigations. *Electro. Acta.* **52**, 4436 (2007).

<sup>2</sup> G. Xu, D. P. Woodruff, N. Bennett, M. Elliott, J. E. Macdonald. STM Study of Molecule Double-Rows in Mixed Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols. *Langmuir* **26**, 8174 (2010).

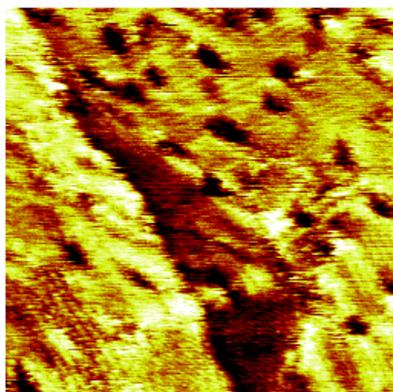
<sup>3</sup> C. Schönenberger, J. A. M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, L. G. J. Fokkink. What Are the "Holes" in Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold? *Langmuir* **10**, 611 (1994).

modifiée « spontanément » au cours du balayage. Pas de domaines différents visibles, pas d'émission spécifique, ce mélange ne permet pas de séparer les thiols.

Nous avons ensuite testé différents autres temps d'immersion :

- 5 minutes dans  $C_{11}NH_2S$  à  $1.10^{-3}$  M puis 5 minutes dans DDT à  $1.10^{-3}$  M
- 1 heure dans  $C_{11}NH_2S$  à  $1.10^{-3}$  M puis 20 minutes dans DDT à  $1.10^{-3}$  M
- 3 heures dans  $C_{11}NH_2S$  à  $1.10^{-3}$  M puis 1 heure dans DDT à  $1.10^{-3}$  M

Les trois essais ont également mené à l'observation d'un réseau hexagonal et d'un réseau en bâtonnets sur un même échantillon sans domaine, comme illustré en Figure 5.9.



**Figure 5.9** : Image STM d'un échantillon plongé 3 heures dans  $C_{11}NH_2S$  à  $1.10^{-3}$  M puis 1 heure dans DDT à  $1.10^{-3}$  M ( $I_T = 35$  pA /  $V_T = +1500$  mV /  $37,5 \times 37,5$  nm<sup>2</sup>).

En conclusion, la technique du co-dépôt ne nous a donc pas permis d'observer une ségrégation des thiols en domaines distincts malgré la vérification de la présence de chacun d'entre eux en surface par mesure d'angle de contact.

### **1.5 Thiol choisi pour les expériences d'émission de photons**

Nous avons décidé, afin de maîtriser la composition de notre couche isolante de nous placer dans le cas modèle de l'utilisation d'une molécule unique. Choissant une longue chaîne alkyle dont l'extrémité est chargée, nous avons porté notre choix, dans les expériences reposant sur le dépôt d'une seconde molécule fluorescente chargée, sur le thiol  $C_{11}NH_2S$ .

D'après une étude réalisée par NEFAXS d'une monocouche greffée sur Au (111)<sup>1</sup>, il semble que ces thiols soient orientés à  $57^\circ$  de la normale au substrat soit à  $33^\circ$  de la surface. Dans ce même article, une réaction d'addition nucléophile est réalisée avec la fonction amine sur l'une des doubles liaisons d'un fullerène  $C_{60}$ .

---

<sup>1</sup> A. Patnaik, K. K. Okudaira, S. Kera, H. Setoyama, K. Mase, N. Ueno. Polarized Near-Edge X-Ray-Absorption Fine Structure Spectroscopy of  $C_{60}$ -Functionalized 11-amino-1-undecane Thiol Self-Assembled Monolayer: Molecular Orientation and Evidence for  $C_{60}$  Aggregation. *J. Chem. Phys.* **122**, 154703 (2005).

Dans un autre article concernant le  $C_{11}NH_2S$ , le dépôt est également réalisé en présence d'éthanol et il est montré que ce dernier semble s'insérer au sein de la monocouche de thiols. Des liaisons hydrogènes s'établissent entre la molécule et le solvant permettant une grande solidité de la structure globale<sup>1</sup>. Différents solvants ont été ainsi testés sur la cystéamine (2-aminoéthanthiol) et il semble que pour obtenir le meilleur assemblage, il faille travailler soit avec un solvant non polaire soit avec un solvant polaire mais aprotique soit, et il s'agit de la solution que nous avons choisie, avec de courts temps d'immersion dans un solvant polaire protique. Ceci s'explique par le fait que le solvant ne participe pas directement aux premières étapes de la croissance de la monocouche mais qu'il participe, ultérieurement, à sa stabilisation par la formation des liaisons hydrogène équivalente à celle existant entre les thiols eux-mêmes. Les temps testés montrent une optimisation de la structure pour des temps situés entre 5 minutes et 1 heure.

## **2. Optimisation des conditions de dépôt et d'imagerie de polymères fluorescents fixés sur un réseau de thiols**

Nous savons qu'en immergeant une surface d'au (111), préalablement flammée à l'hydrogène, dans une solution de ce thiol à  $1.10^{-3}$  M, dans de l'éthanol pendant vingt minutes, nous pouvons obtenir un réseau suffisamment organisé pour recevoir une seconde molécule. Avant chaque étape de dépôt de molécules fluorescentes, une vérification systématique de l'état de surface a été réalisée.

Nous avons choisi les polymères fluorescents tels qu'ils puissent résister aux conditions d'imagerie (Chapitre IV, partie 4) et qu'ils soient chargés négativement afin de pouvoir former une liaison électrostatique avec les thiols. Nous en avons retenu deux (Figure 5.10) : le poly[5-methoxy-2-(3-sulfopropoxy)-1,4-phenylenevinylene] et le poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl).

Le MPS-PPV est rendu soluble dans l'eau grâce à la présence de groupements sulfonate<sup>2</sup>. Placé dans l'eau, il absorbe à 425 nm et se désexcite en émettant une lumière verte avec un pic<sup>3</sup> d'émission maximal à 535 nm. Son rendement quantique de fluorescence dans l'eau est de 2 %<sup>4</sup>.

---

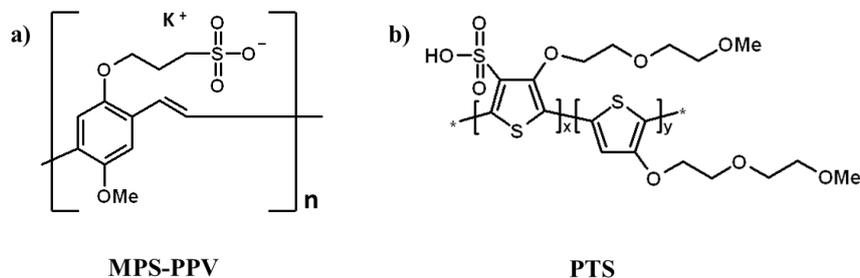
<sup>1</sup> S. Y. Lee, J. Noh, E. Ito, H. Lee, M. Hara. Solvent Effect on Formation of Cysteamine Self-Assembled Monolayers on Au (111). *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 236 (2003).

<sup>2</sup> B. Xie, M. Bagui, R. Guo, K. Li, Q. Wang, Z. Peng. Water-Soluble Conjugated Polymers: Synthesis and Optical Properties. *J. Polymer Sci.* **45**, 5123 (2007).

<sup>3</sup> Z. Gu, Q.-D. Shen, J. Zhang, C.-Z. Yang, Y.-J. Bao. Dual Electroluminescence from a Single-Component Light-Emitting Electrochemical Cell, Based on Water-Soluble Conjugated Polymer. *J. Appl. Polymer Sci.* **100**, 2930 (2006).

<sup>4</sup> S. Abe, L. Chen. Tuning the Photophysical Properties of an Ionic Conjugated Polymer through Interactions with Conventional Polyelectrolytes. *J. Polym. Sci. Part B.* **41**, 1676 (2003).

Le PTS est également rendu soluble dans l'eau grâce à la présence de groupements sulfonate<sup>1</sup> et aux chaînes latérales. Placé dans l'eau, il absorbe à 280 et à 230 nm et se désexcite en émettant une lumière verte avec un pic d'émission maximal à 547 nm.



**Figure 5.10** : Formules des deux polymères commerciaux (Aldrich) chargés négativement et pouvant former une liaison électrostatique avec le  $C_{11}NH_2S$ . a) le poly[5-méthoxy-2-(3-sulfopropoxy)-1,4-phénylènevinylène], noté MPS-PPV, en solution dans  $H_2O$  et b) le poly(thiophène-3-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy]-2,5-diyl), noté PTS, en solution dans un mélange (3:2:1) de 1,2-propanediol/isopropanol/ $H_2O$ .

L'observation des surfaces présentant ces polymères à l'interface liquide/solide ou air/solide ne nous a pas permis de visualiser, de façon nette, les polymères, notamment sous forme de brins individuels. De plus, l'instabilité chronique et inhérente à l'utilisation de conditions extrêmes de courant et de tension n'a eu de cesse de nous empêcher d'obtenir une émission caractéristique des molécules individuelles. Les essais correspondants sont présentés en Annexe F de ce manuscrit.

Nous avons donc décidé de délaissier notre environnement en conditions ambiantes pour utiliser un STM sous vide, toujours à température ambiante. Différentes techniques techniques de dépôt, dont une propre à l'UHV, la vanne pulsée, ont été comparées afin d'optimiser la structuration de la couche émettrice de nos échantillons.

<sup>1</sup> B. Xie, M. Bagui, R. Guo, K. Li, Q. Wang, Z. Peng. Water-Soluble Conjugated Polymers: Synthesis and Optical Properties. *J. Polymer Sci.* **45**, 5123 (2007).

## 2.1 Dépôt des polymères ex-situ

Les résultats obtenus par trois voies, permettant une préparation de la couche de polymères avant l'introduction de l'échantillon dans la chambre STM sous vide, sont présentés.

Les concentrations des polymères sont, pour les solutions mères de départ, de :

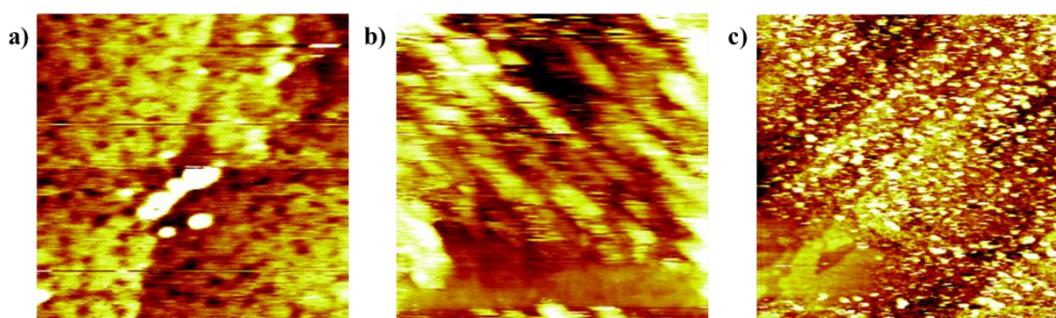
- $C_{\text{monomère PTS}} = 3.10^{-2} \text{ M}$
- $C_{\text{monomère MPS-PPV}} = 1.10^{-2} \text{ M}$

Des dilutions dans de l'eau ont été utilisées dans ce qui va être présenté et seront notées, par exemple, PTS  $10^{-4}$  ce qui correspondrait au poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl) dilué par quatre ordres de grandeur soit une concentration en monomère  $3.10^{-6} \text{ M}$ .

### La trempe et le drop-casting (Chapitre II, partie 4.4)

Le dépôt des deux polymères à différentes concentrations a été testé par trempe mais aucune organisation n'a pas pu être observée. De larges agrégats étaient visibles montrant que cette technique n'est absolument pas adaptée. Une présence surabondante des polymères en solution associée à des conditions de rinçages non affinées (nature du solvant, procédure) en sont probablement responsables.

Pour le drop-casting, les expériences ont principalement été effectuées sur le PTS avec des solutions mères, diluées par  $10^{-1}$  et  $10^{-2}$ . Une solution de MPS-PPV  $10^{-13}$  a également été testée.



**Figure 5.11** : Dépôts, imagés avec une pointe en Platine (Pt), par drop-casting de a) PTS  $10^{-2}$  pendant 45 minutes ( $I_T = 60 \text{ pA} / V_T = -1675 \text{ mV} / 54 \times 54 \text{ nm}^2$ ). Un brin est visible. b) de PTS de la solution mère pendant 1h30, après avoir immergé la surface dans une solution d'HCl pendant 2 minutes ( $I_T = 30 \text{ pA} / V_T = -2190 \text{ mV} / 67 \times 67 \text{ nm}^2$ ). c) de MPS-PPV  $10^{-13}$  ( $I_T = 45 \text{ pA} / V_T = -2000 \text{ mV} / 100 \times 100 \text{ nm}^2$ ). Des globules sont visibles sur la surface.

D'après la Figure 5.11, plusieurs observations peuvent être faites. On remarque, d'abord, que les polymères s'organisent de manière étalée (« brins », Figure 5.11 a) et b)) ou de manière globulaire (« globules », Figure 5.11 c)). Ensuite, malgré une large différence de concentration entre les trois essais (de neuf et onze ordres de grandeur), la proportion d'objets identifiés comme des polymères (brins ou globules) semble aléatoire. Ce qui nous fait dire que cette méthode de dépôt est loin de fournir des échantillons homogènes et reproductibles.

L'observation de globules peut être expliquée par le fait que les polymères sont immergés dans ce qui est un mauvais solvant pour leur partie conjuguée. Ici, dans l'eau, afin de minimiser l'interaction polymère-mauvais solvant et plutôt favoriser l'interaction polymère-polymère, cette attraction entre les monomères peut avoir lieu et donc engendrer la création de globules<sup>1,2</sup>. Ces globules seraient déposés (ou pulvérisés dans le cas de la technique suivante, la vanne pulsée) tels quels sur la surface. Les polyélectrolytes peuvent également, toujours dans de mauvais solvants, présenter une structure similaire à celle d'un collier de perles dont les perles (pelotes de polymères) sont reliées par d'autres parties linéaires. Cette structure, résultant également de l'optimisation des interactions électrostatiques et hydrophobes entre les monomères<sup>3</sup>, peut expliquer les parties linéaires que nous avons vues et nommées « brins ».

L'immersion de l'échantillon dans une solution acide ayant pour but d'activer l'extrémité amine des thiols, ne produit pas de changement.

Pour le drop-casting, les SAMs, quelle que soit la concentration utilisée, présentent deux aspects principaux : soit la SAM semble nue soit elle est recouverte de globules comme sur la Figure 5.11 c). Or cette organisation globulaire ne peut nous convenir. En effet, dans cette configuration où les polymères sont repliés sur eux-mêmes en globules tridimensionnels est peu propice au « choix » par la pointe d'un brin individuel. De plus, ces structures se font balayer par la pointe : elles disparaissent d'une image à l'autre et s'agrègent souvent sur les bords d'image.

L'une des solutions, envisageable également pour l'électrodépôt, serait de travailler en présence d'un surfactant cationique<sup>4</sup> ou d'un autre polyélectrolyte, cationique également<sup>5</sup>. La complexation entre nos polymères chargés négativement et ces secondes molécules aurait pour conséquence d'étendre les brins de polymères. En effet, l'interaction entre les deux molécules (attraction coulombienne et modifications entropiques favorables) chasse les molécules d'eau ce qui réduit le désordre conformationnel. Dans le cas du MPS-PPV dans l'eau, on passe d'un rendement quantique de 2 % à 25 % en présence de 25 mM d'acide polyacrylique anionique<sup>4</sup>.

---

<sup>1</sup> A.Y. Grosberg, A.R. Khokhlov. *Statistical Physics of Macromolecules*. New York: AIP Press (1994).

<sup>2</sup> A. Chremos, E. Glynos, V. Koutsos, P. J. Camp. *Adsorption and Self-Assembly of Linear Polymers on Surfaces: a Computer Simulation Study*. *Soft Matter* **5**, 637 (2009).

<sup>3</sup> A. V. Dobrynin, M. Rubinstein. *Theory of Polyelectrolytes in Solutions and at Surfaces*. *Prog. Polym. Sci.* **30**, 1049 (2005).

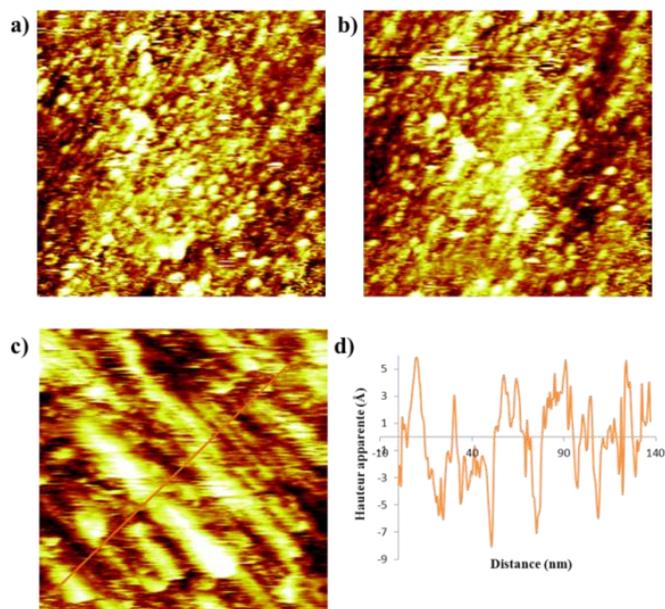
<sup>4</sup> L. Chen, S. Xu, D. McBranch, D. Whitten. *Tuning the Properties of Conjugated Polyelectrolytes through Surfactant Complexation*. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9302 (2000).

<sup>5</sup> S. Abe, L. Chen. *Tuning the Photophysical Properties of an Ionic Conjugated Polymer through Interactions with Conventional Polyelectrolytes*. *J. Polym. Sci. Part B*, **41** 1676 (2003).

L'électrodépôt (Chapitre II, partie 4.4)

Pour le PTS, des concentrations allant des dilutions  $10^{-12}$  à la solution mère ont été utilisées. Une organisation, à nouveau globulaire, a été majoritairement obtenue.

Le MPS-PPV a, quant à lui, donné une organisation sous forme de longs et larges brins visibles sur la Figure 5.12.



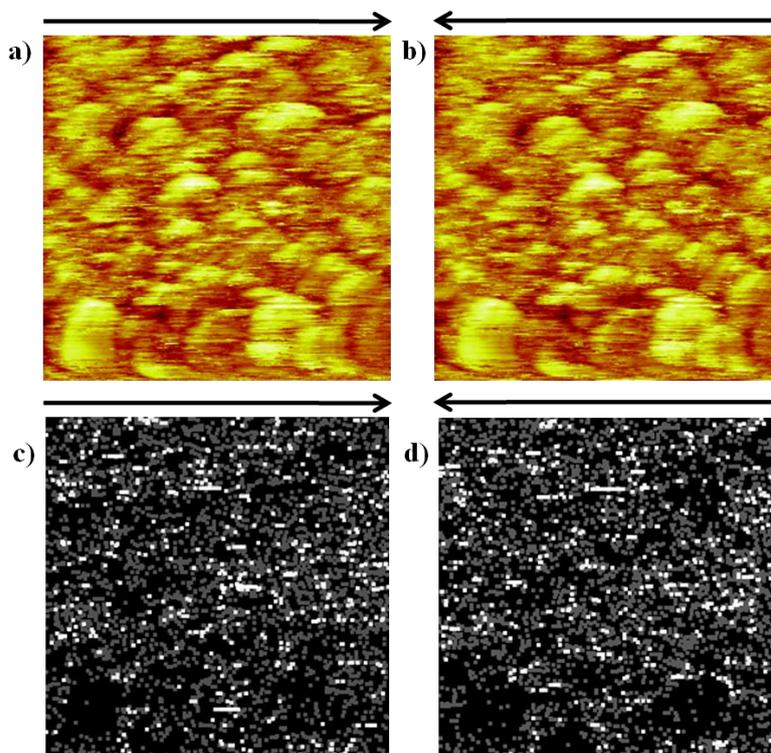
**Figure 5.12** : Dépôts, imagés avec une pointe en Pt, réalisés par électrodépôt de a) et b) MPS-PPV  $10^{-6}$  à + 180 mV sur la surface pendant 2 minutes ( $I_T = 35$  pA /  $V_T = -1720$  mV /  $150 \times 150$  nm<sup>2</sup>). Ces deux images sont successives. Une dérive est visible ainsi que le mouvement de polymères sur la Figure b). c) de MPS-PPV  $10^{-9}$  à + 180 mV sur la surface pendant 2 minutes ( $I_T = 160$  pA /  $V_T = -1300$  mV /  $120 \times 120$  nm<sup>2</sup>). d) Profil topographique correspondant à la ligne sur la Figure c).

Il est donc possible d'obtenir une organisation sous forme de brins mais multicouches : deux ou trois, au moins, sont discernables par la pointe. Les brins présents au sommet peuvent se faire balayer et la présence de trop nombreuses couches va à l'encontre de l'optimisation de l'émission de photons puisque cela distribue le potentiel électrostatique entre les brins superposés (Chapitre II, partie 2.6).

Nous avons cependant tenté d'obtenir une émission ce qui nous permet d'introduire ici la notion de carte de photons. Elle a été réalisée sur le PTS.

Acquisition d'une carte de photons

Cette première carte de photons obtenue sous vide permet de présenter les différents paramètres intervenant dans l'obtention d'une carte exploitable. Les deux principaux sont le fait que des informations en aller et retour soient disponibles, en topographie et en photons, et la nécessité de diminuer la vitesse de balayage.



**Figure 5.13** : Ensemble des informations recueillies lors d'un essai d'émission sur un échantillon recouvert de PTS  $10^{-8}$  ( $I_T = 1,1 \text{ nA} / V_T = -3000 \text{ mV} / 71 \times 71 \text{ nm}^2$ ) balayé du bas vers le haut par une pointe électrochimique en Au. a) Image topographique de l'échantillon dans le sens de balayage de la gauche vers la droite. b) Image topographique de l'échantillon de droite à gauche. c) Carte de photons dans le sens de balayage de la gauche vers la droite et d) Carte de photons de droite à gauche.

D'après la Figure 5.13, différentes remarques peuvent être faites :

- Des informations relatives aux deux sens de balayage (gauche-droite et droite-gauche) sont collectées et peuvent être mises en parallèles. Ceci permet notamment d'être certain que les résultats sont bien liés à la topographie et non à un comportement aléatoire de la pointe STM. Un léger décalage des émissions de photons peut d'ailleurs être vu et s'explique par le sens dans lequel l'échantillon est balayé. De gauche à droite, la pointe lorsqu'elle rencontrera une aspérité mettra un peu plus de temps à redescendre ce qui fait que son contact tunnel durera plus longtemps. Ce défaut de régulation entraîne une variation du courant par rapport au courant consigne et, si émission il doit y avoir, celle-ci sera également décalée légèrement sur la droite par rapport au motif observable en topographie. La zone de traînée visible tout en bas de l'image est due à

l'hystérésis de la céramique piézoélectrique après le mouvement de la pointe vers la zone choisie.

- Le ralentissement de la vitesse de balayage est nécessaire pour augmenter la quantité de photons collectée. Il entraîne une forte dérive ainsi que, logiquement, un temps de présence de la pointe plus long sur chaque pixel. Ce temps plus long fait que les molécules et le substrat subissent des conditions d'imagerie extrêmes, ici 1,1 nA et 3 V. C'est le facteur limitant l'émission de photons.

Dans le cas particulier du PTS  $10^{-8}$ , un léger contraste est visible. Les zones les plus hautes de l'échantillon correspondent aux trous sur la carte de photons et, inversement, les zones les plus basses correspondent aux zones émettrices. Nous savons que l'organisation est possiblement en multicouches. En posant l'hypothèse que les « motifs » observés sur la topographie correspondent à des brins de polymères situés à différents niveaux et non à la surface d'Au (111) qui serait fortement dégradée, on pourrait alors dire que le potentiel s'applique mieux sur les brins les plus bas, au lieu de se répartir sur plusieurs d'entre eux.

### **2.2 Dépôt des polymères in-situ : la vanne pulsée**

La vanne pulsée (Chapitre II, partie 4.4) a été utilisée en vue d'améliorer le dépôt des polymères sous forme de brins clairement identifiables en topographie. Les conséquences d'une déposition par cette technique sur la configuration des polymères sont méconnues. La complexation de nos polymères avec une espèce cationique, afin d'étendre les brins, n'a donc pas été envisagée car la vaporisation sous forme de microgouttelettes est un traitement extrêmement brutal à l'échelle moléculaire.

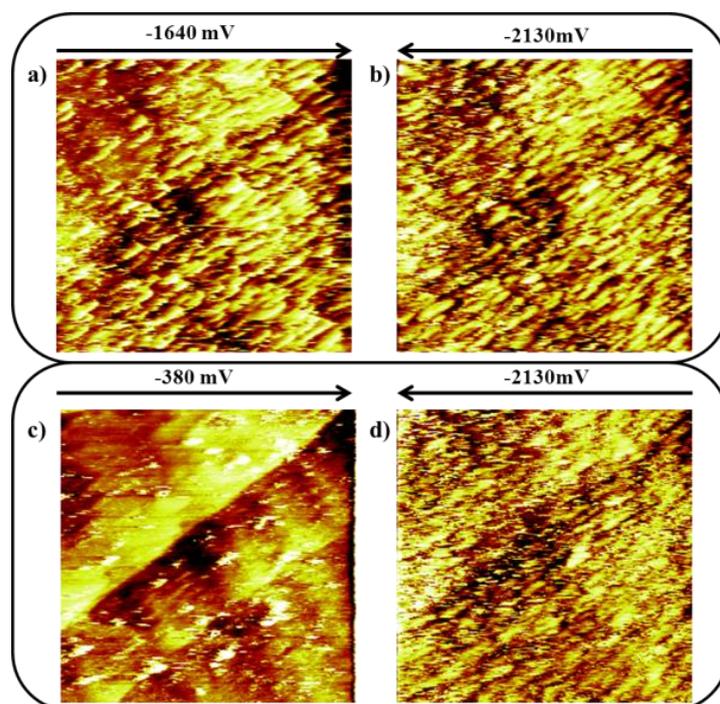
Nous avons effectué un calcul pour nous faire une idée de la quantité de monomère nécessaire pour obtenir une monocouche. En approximant certaines valeurs (taille de la surface, aire couverte par monomère, quantité de solution vraiment déposée égale à la quantité de solution projetée), on trouve, pour le PTS, une concentration en monomères nécessaire égale à  $2 \cdot 10^{-8}$  M.

Or, d'après les nombreuses dilutions effectuées, on descendrait jusqu'à  $3 \cdot 10^{-18}$  M pour le PTS et  $1 \cdot 10^{-16}$  M pour le MPS PPV. La principale explication est que les polymères ne sont, malgré leurs groupements latéraux, pas complètement solubles et que les quantités prélevées de chaque solution mère ne contiennent pas la quantité théorique de polymères.

Certaines concentrations, comme le montrent les résultats qui suivent, ont pourtant mené à des organisations observables. La concentration, abaissée par le problème de solubilité, se trouve ensuite augmentée par les résidus de polymères présents dans la vanne pulsée. Elle n'était, en effet, pas démontée pour être rincée entre chaque expérience, son mécanisme étant simple mais très fragile et difficile à remettre en place correctement.

Organisation et émission du PTS

Le PTS a été déposé par vanne pulsée à  $10^{-16}$ ,  $10^{-12}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-4}$  et  $10^{-1}$ . La majorité des dépôts ont été réalisés en dix cycles d'ouverture de 1,5 ms et de fermeture de 150 ms. Le substrat d'or recouvert de la SAM de thiols est incliné de  $45^\circ$  par rapport à la direction du jet de microgouttelettes. Toutes les dilutions ont été faites dans de l'eau ultra-pure et il nous a donc semblé indispensable de vérifier l'effet d'un dépôt d'eau par vanne pulsée, afin de s'assurer qu'elle n'avait pas d'influence sur l'état de surface. Ceci a été fait et la surface est restée la même que sans dépôt, avec la possibilité d'observer les etch-pits propres à l'adsorption de thiols.

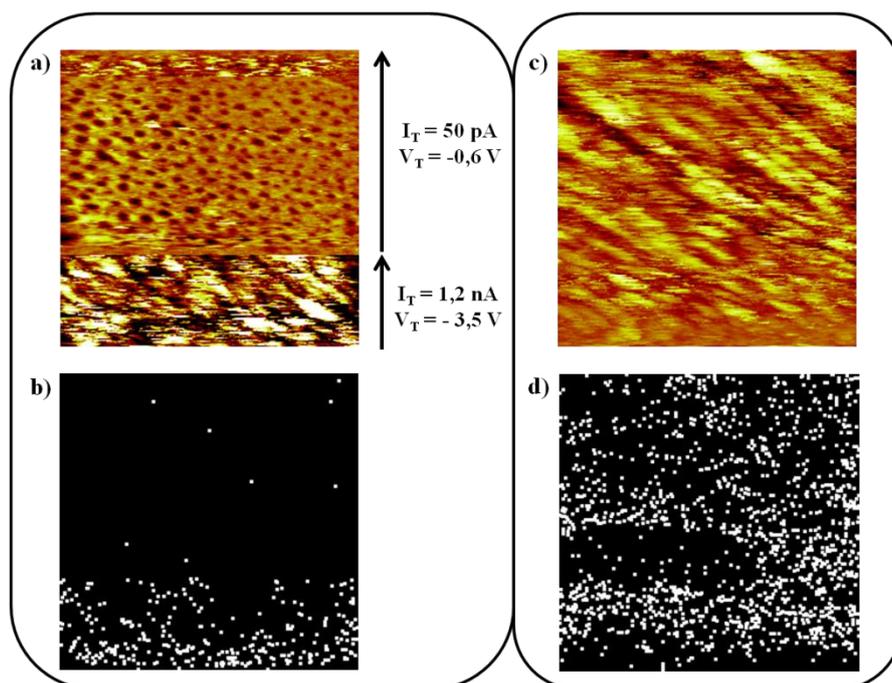


**Figure 5.14** : Balayage synchrone à deux tensions sur une série d'images d'une zone recouverte de PTS  $10^{-10}$ . Seules la première et la dernière sont présentées sur une série de sept images. a) et b) Balayage d'une zone à  $I_T = 30$  pA et de  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>, respectivement à -1640 mV et -2130 mV. c) et d) Balayage de cette même zone à -380 mV et -2130 mV.

Les dilutions par 10 et 4 ont donné les meilleurs résultats pour permettre l'observation des brins, comme le montre la Figure 5.14.

Une organisation sous forme de brins est visible et reproductible dans ces conditions. En faisant varier la tension de polarisation, il est possible de « jouer » sur le taux de couverture observé. Les figures b) et d) montre la couverture maximale, la a) un taux intermédiaire et la c), un taux quasiment nul.

Cette faculté à être plus ou moins observables selon la tension est un effet directement lié à la nature et à la quantité de molécules déposées (Chapitre II, partie 2.6).



**Figure 5.15** : a) Image topographique de PTS  $10^{-12}$  avec un changement des conditions au tiers du balayage en montée ( $75 \times 75 \text{ nm}^2$ ). b) Carte de photons correspondant à l'image a). c) Image topographique et d) carte de photons correspondante d'une zone du même échantillon ( $I_T = 1,2 \text{ nA} / V_T = -3900 \text{ mV} / 75 \times 75 \text{ nm}^2$ ).

Une émission de photons a été tentée sur un échantillon de PTS  $10^{-12}$  avec une pointe électrochimique en Au. Sur la Figure 5.15 a), il est possible de voir les brins de polymères, aux hautes tensions, et leur disparition immédiate dès leur abaissement. Les etch-pits sont à nouveau visibles. L'intensité du courant est également plus élevée en bas de l'image et permet donc la collection de quelques photons en bas de la carte de photons, Figure 5.15 b). Leur localisation n'est pas attribuable aux motifs topographiques mais cette expérience montre que les polymères sont capables d'émettre dans ces conditions.

Sur les Figures 5.15 c) et d), l'image entière a été réalisée dans les conditions de l'émission. La structuration sous forme de brins est conservée, tout en tenant compte de la dérive allant dans le sens de la montée. En dépit du rendement extrêmement faible, une corrélation est possible et l'observation faite pour la Figure 5.13 reste valable : le contraste est inversé puisque les zones les plus hautes en topographie apparaissent comme non émettrices. La valeur de la tension, 3,9 V, est particulièrement élevée. Elle est typique du gap du polymère et montre que le seuil énergétique à dépasser après son dépôt est plus élevé que dans le cas des thiols seuls (Figure 5.8 avec une tension de 1,6 V).

Une zone large apparaît vide de photons (sur la gauche de la Figure 5.15 d)) mais ne correspond à aucun motif particulier. En regardant attentivement la topographie, on voit que la zone correspondante présente une résolution différente de celle du reste de l'image et, ce, dans les deux sens de balayage. Elle apparaît comme lissée. Ce phénomène est assez curieux

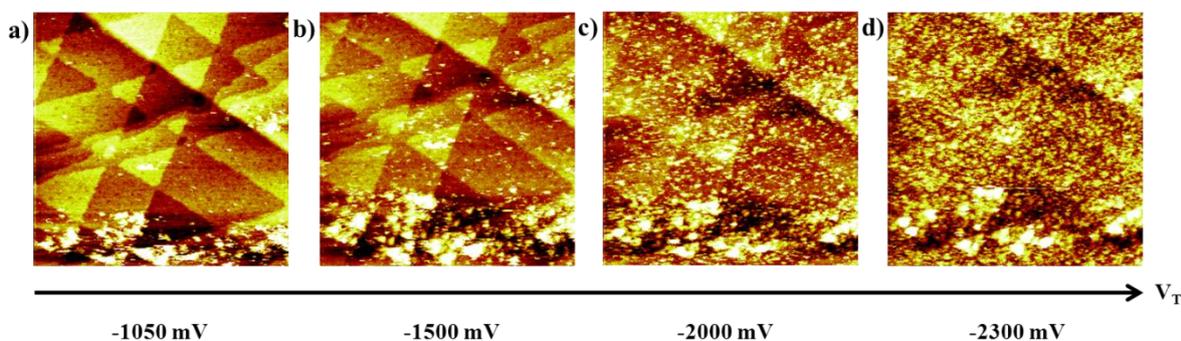
puisque'il n'a lieu que sur la moitié gauche de l'image. Un changement de l'extrémité de la pointe est donc à écarter puisque les lignes entières de balayage devraient être concernées. Cette zone apparaît plus haute de un à deux angströms que le reste de l'image. Un changement au niveau du ou des atomes participant à l'effet tunnel peut donc être envisagé, mettant en avant l'importance du rôle joué par la pointe.

En conclusion, dans le cas du PTS, la vanne pulsée est une méthode plus adaptée car, en utilisant une concentration ciblée, l'obtention de brins est reproductible. Ces brins, sont sous forme de multicouches ce qui explique des différences de propriétés électroniques qui se retrouvent au niveau des contrastes obtenus sur les cartes de photons.

### Etat de surface après émission de photons

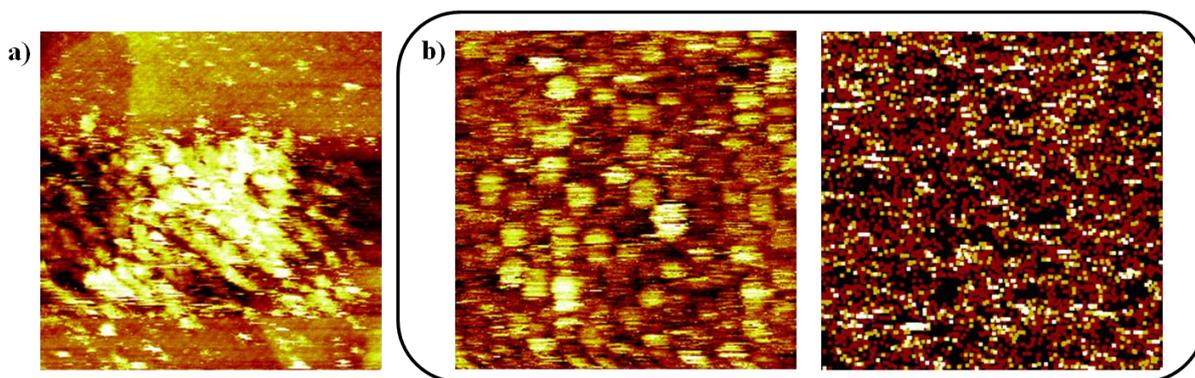
Nous ne fournirons ici que des exemples relatifs à un dépôt de PTS mais les remarques faites sont valables pour les deux types de polymères.

Après une émission de photons, afin de vérifier l'état de la surface suite à l'application des hautes conditions d'imagerie, nous avons réalisé un balayage, dans des conditions plus proches de celles utilisées en routine, d'une zone ayant été préalablement imagée en vue d'une émission. La Figure 5.16 montre donc un élargissement de la zone balayée en la Figure 5.15 c).



**Figure 5.16** : Succession d'images à une tension tunnel de plus en plus élevée de la zone préalablement imagée en vue d'une émission en Figure 5.15 c). Ladite zone se trouve tout en bas des images ( $I_T = 350 \text{ pA} / 150 \times 150 \text{ nm}^2$ ).

La Figure 5.16 permet de voir à quel point la surface a été endommagée par l'application de ces conditions. Il est donc à noter qu'une fois qu'une zone a été balayée dans les conditions requises pour l'émission, il est déconseillé de la considérer à nouveau pour une seconde émission. Ce point est confirmé par la Figure 5.17 a) qui suit et à mettre en parallèle avec l'endommagement de surface également observé dans le cas d'émission de photons sur les thiols seuls.



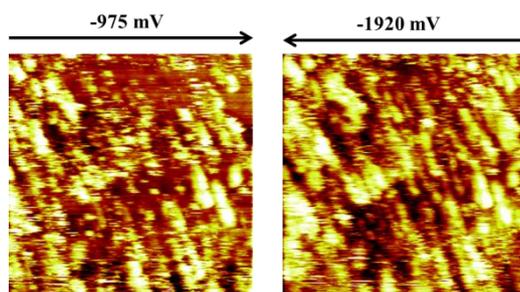
**Figure 5.17** : a) Balayage élargi d'une zone de PTS  $10^{-10}$  ayant préalablement été imagée par une pointe en Au sur  $45 \times 45 \text{ nm}^2$  à  $I_T = 1,2 \text{ nA}$  et  $V_T = -3000 \text{ mV}$ . Le carré du scan précédent est visible. Les motifs visibles font  $1 \text{ nm}$  de hauteur. b) Image topographique et carte de photons correspondante de PTS  $10^{-6}$ , toujours avec une pointe en Au ( $I_T = 1,12 \text{ nA}$  /  $V_T = -2700 \text{ mV}$  /  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ).

D'après la Figure 5.17 a), une question peut être posée : la surface est-elle véritablement dégradée ou les polymères présents sur cette zone sont-ils regroupés et agrégés puisque l'aspect global de la zone conserve, malgré tout, l'aspect de brins ? Le fait que cet amas soit visible à toutes les valeurs de tension pourrait faire penser que la zone a réellement été dégradée mais si un amas s'était formé, plus aucun brin ne serait découplé et il deviendrait alors également possible d'imager simultanément les différentes couches de polymères à toutes les valeurs de tension. Les deux hypothèses restent donc valables.

Nous supposons ici qu'une surface sera moins dégradée lors d'une augmentation progressive des conditions d'imagerie. Sous cette hypothèse, une émission a été tentée sur un échantillon de PTS  $10^{-6}$ , en Figure 5.17 b). La faible vitesse de scan explique que seuls des points soient visibles. La zone a été balayée au préalable, les conditions augmentées progressivement ce qui nous permet d'être certains que ces points correspondent « par continuité » aux brins de polymères observés de manière stable à faibles polarisation et courant tunnel. Un contraste légèrement plus élevé que sur les autres cartes de photons est visible, dû à une meilleure pointe, et permet, encore une fois, de voir que les brins les plus hauts n'émettent pas, à l'opposé des brins les plus bas. La vérification de l'état de surface après cette émission ne nous a pas montré que la surface était moins abimée que lors d'une augmentation soudaine des conditions.

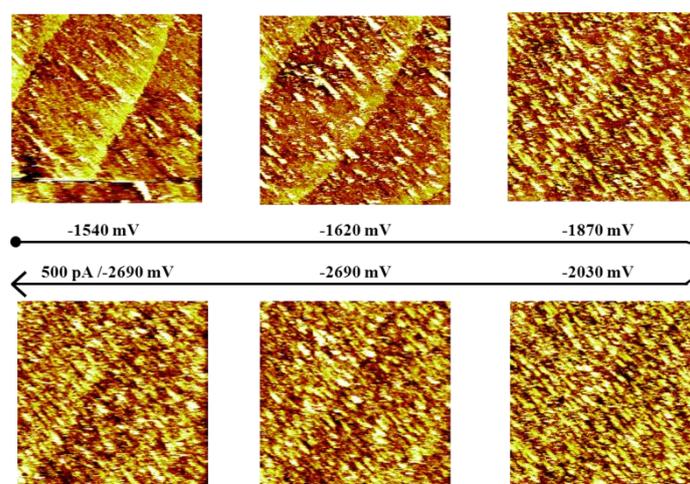
Organisation et émission du MPS-PPV

Le MPS-PPV a été déposé par vanne pulsée à  $10^{-14}$ ,  $10^{-13}$ ,  $10^{-12}$  et  $10^{-9}$ . La majorité des dépôts ont été réalisés en dix cycles d'ouverture de 1,5 ms et de fermeture de 150 ms. Le substrat d'or recouvert de la SAM de thiols est incliné de  $45^\circ$  par rapport à la direction du jet de microgouttelettes. La dilution par 13 n'a rien donné tandis que les trois autres ont montré des globules et des brins, avec une large majorité de brins. Nous sommes partis de la dilution par neuf ordres de grandeur qui correspond à la concentration ayant le mieux fonctionné dans le cas du PTS.



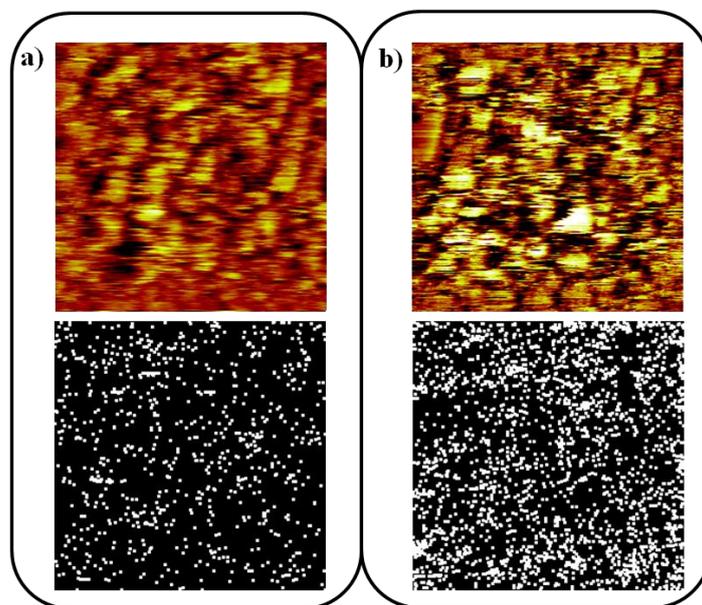
**Figure 5.18** : Balayage synchrone, par une pointe en Pt, à deux tensions d'un échantillon recouvert de MPS-PPV  $10^{-9}$  déposé par vanne pulsée ( $I_T = 35 \text{ pA} / 70 \times 70 \text{ nm}^2$ ). Les etch-pits sont visibles sur l'image de gauche ainsi qu'une ou deux couches de polymères. Sur l'image de droite, la surface n'est plus visible et il semble qu'une couche supplémentaire le soit.

Sur la Figure 5.18, avec le MPS-PPV, la surface est préférentiellement recouverte de brins et, au moyen de notre technique de balayage synchrone à deux tensions, il nous a été possible de voir « au travers » de nos couches afin, dans l'idéal, d'en déterminer le nombre. Pour une émission de photons optimisée, il ne faudrait en garder qu'une seule. C'est pourquoi nous avons encore réduit la concentration de nos solutions.



**Figure 5.19** : Balayage, par une pointe en Au, d'une zone unique recouverte de MPS-PPV  $10^{-12}$  déposé par vanne pulsée et montée progressive de la tension ( $65 \times 65 \text{ nm}^2$ ). Le courant tunnel est de 25 pA sur toutes les images, excepté la dernière où il vaut 500 pA.

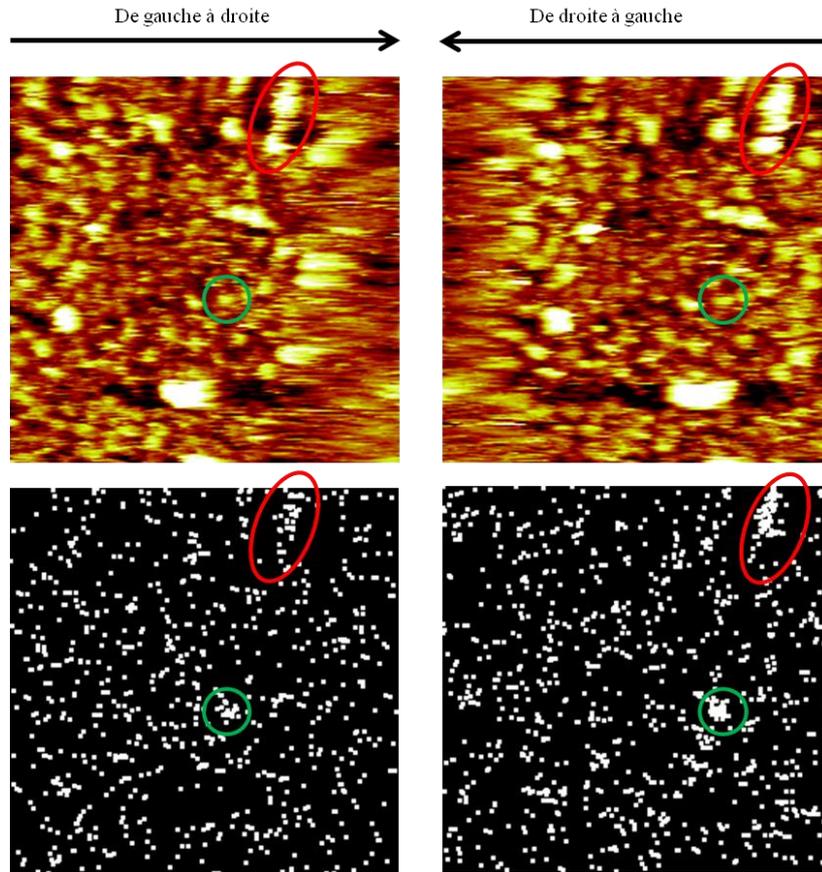
La Figure 5.19 précédente ne nous permet pas d'être certains du nombre de couches, le passage entre les tensions -1870 et -2030 mV se faisant brutalement au niveau du taux de couverture. Il semble que deux ou trois couches soient toujours présentes et que quelques brins soient encore plus haut sur les deux dernières images. Avec la dernière image, nous vérifions que les polymères sont capables de supporter une haute tension associée à un fort courant.



**Figure 5.20** : Topographies et cartes de photons d'une même zone scannée dans les mêmes conditions à deux vitesses différentes ( $I_T = 1,2 \text{ nA} / V_T = -3000 \text{ mV} / 100 \times 100 \text{ nm}^2$ ). La vitesse de l'image b) est diminuée par quatre par rapport à la a).

Ralentir le balayage est, comme dans le cas du PTS, un bon moyen d'augmenter le nombre de photons collectés mais abîme tout de même l'échantillon. Sur la Figure 5.20, il a été vérifié que les motifs visibles sont des brins en effectuant une augmentation progressive des conditions. Bien que la seconde image soit... une seconde image et donc pas forcément fiable, on peut penser que les motifs correspondent bien à des brins. Un contraste inversé est encore visible, confirmant encore que les brins les plus bas émettent d'avantage que les brins les plus hauts.

Connaissant la fine fenêtre, au niveau des conditions d'imagerie, de la taille de l'image ainsi que de la vitesse à utiliser, nous avons à nouveau diminué la concentration de notre solution afin de diminuer le taux de couverture et donc de viser la monocouche. Une carte obtenue pour du MPS-PPV à  $10^{-14}$  est placée en Figure 5.21. La pointe électrochimique en or utilisée produit un décalage systématique entre l'aller et le retour mais les motifs restent reconnaissables de part et d'autre.



**Figure 5.21** : Topographies aller et retour d'une zone recouverte de MPS-PPV  $10^{-14}$  et cartes de photons correspondantes ( $I_T = 1,1 \text{ nA} / V_T = -2700 \text{ mV} / 100 \times 100 \text{ nm}^2$ ). Malgré le décalage d'une carte à l'autre, un brin de polymère est discernable, cerclé de rouge, ainsi que son émission. Un autre point, cerclé de vert, émet mais ne présente pas l'aspect d'un brin.

Sur la Figure 5.21, un brin de polymère est visible, même placé dans les conditions élevées. Il le reste d'ailleurs sur les images qui ont suivi. Le fait d'avoir un décalage entre l'aller et le retour nous permet de vérifier que l'émission est bien provoquée par celui-ci puisqu'elle se déplace latéralement en même temps que l'image topographique. La dilution par 14 a donc permis d'obtenir des brins plus isolés sur lesquels une émission a pu être obtenue.

Obtenir une émission sur un dépôt d'une monocouche de polymères fluorescents sur une monocouche de thiols fonctionnalisés sur une surface d'Au (111) s'est donc avéré relativement difficile mais nous sommes parvenus à regrouper toutes les conditions nécessaires, le temps d'une carte de photons. L'expérience mériterait d'être reconduite et confirmée.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, des thiols ont été utilisés comme couche isolante. Leur organisation a pu être observée et le 11-amino-1-undecanethiol, chargé positivement sur la surface d'Au (111), a été choisi pour sa capacité à former une liaison électrostatique avec deux polymères fluorescents chargés négativement : le poly[5-methoxy-2-(3-sulfopropoxy)-1,4-phenylenevinylene] et le poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl).

Nous avons donc, plus particulièrement en utilisant la méthode de la vanne pulsée pour le dépôt de ces polymères, réussi à obtenir sous UHV le système fluorescent résistant aux conditions extrêmes d'imagerie nécessaires à l'émission de photons sous pointe STM déposé au-dessus de la couche isolante chimisorbée.

En variant la concentration des solutions utilisées, nous sommes parvenus à obtenir une organisation sous forme de brins, facilement identifiable sur les images topographiques, plus particulièrement pour le MPS-PPV.

Les polymères semblent s'organiser en multicouches. En appliquant une augmentation progressive de la tension tunnel, il a été possible d'imager certaines de ces couches individuellement.

Lors de tentatives d'émission sur le système complet thiol-polymère, les cartes de photons collectées montrent une différence de contraste. Les brins les plus bas émettent plus de photons que les brins les plus hauts. Dans l'hypothèse où les brins les plus bas sont directement liés aux thiols ou sont ceux au sommet des multicouches les plus fines, une répartition du potentiel sur les différentes couches, défavorable, serait minimisée, le découplage plus efficace et la quantité de photons produite plus importante.

Les paramètres limitant l'émission de photons, dans nos conditions, sont la vitesse réduite de balayage et la dégradation des molécules et de la surface induite par l'application prolongée des conditions extrêmes d'imagerie.

Nous sommes parvenus, sur un échantillon déposé par vanne pulsée sur 11-amino-1-undecanethiol greffé sur Au (111) à obtenir une émission localisée sous pointe, le long d'un brin de MPS-PPV, qui demande à être reproduite.







# Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont centrés sur l'étude de systèmes moléculaires conjugués sous pointe de Microscope à Effet Tunnel pour l'émission de photons. L'objectif premier était de comprendre les limites physiques liées à la réalisation d'une OLED à des dimensions ultimes et, si possible, de dégager un ou plusieurs candidats. Se faisant, les propriétés d'organisation sur nos substrats d'intérêt (HOPG/Au) et le comportement électronique des divers types de molécules et de systèmes bi et tridimensionnels ont été appréhendés.

Le travail de compréhension initié sur des molécules bidimensionnelles de tristyrylbenzènes à clips alkyles latéraux a, dans un premier temps, été approfondi. L'utilisation de la molécule plane modèle de cette famille a permis d'en déduire le réseau nanoporeux observé sur HOPG ainsi que de maîtriser ses conditions d'obtention. L'étude a ensuite porté sur ses analogues tridimensionnels présentant un pilier cyclophane central. Il s'est avéré que l'encombrement stérique amené par l'ajout d'entités volumineuses à l'étage de ce pilier (molécules Janus), optiquement actives ou pas, ne gêne nullement l'organisation, ce qui a autorisé l'étude de propriétés électroniques de certaines d'entre elles, intéressantes pour l'émission de photons.

L'étude d'autres systèmes s'assemblant sur or a ensuite été entreprise. L'organisation contrôlée par l'interdigitation des clips mise en cause sur Au a été optimisée au travers d'une autre architecture qui permet un meilleur recouvrement des chaînes alkyles. La molécule présentant cette nouvelle structure s'organise alors sur les deux substrats. Cherchant également à renforcer la tenue des systèmes aux conditions extrêmes d'imagerie requises pour l'émission de photons, ce concept a été étendu à une série d'oligomères modèles. Ces derniers, dont la taille augmentée pourrait améliorer la résistance, présentent cependant une organisation aléatoire sur Au due aux rotations internes possibles au sein de leur structure. Des molécules encore plus longues, des poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophènes) ont montré une capacité de découplage due à un positionnement décalé de leur seconde couche par rapport à la première sur HOPG.

Enfin, nous avons étudié le dépôt de polymères fluorescents chargés sur une couche d'alcanethiols de charge opposée et déposée sur Au (111). Au travers de la création d'une liaison électrostatique entre les deux types de molécules, il a été possible d'obtenir une émission de photons localisée le long d'un brin de poly[5-methoxy-2-(3-sulfopropoxy)-1,4-phenylenevinylene] déposé par vanne pulsée.

Les travaux menés en vue de définir les limites physiques à l'élaboration d'une OLED de dimensions ultimes montrent que le paramètre clef à améliorer est la stabilité de l'assemblage moléculaire sous les conditions extrêmes requises pour l'émission de photons.

L'expérience aboutissant à l'émission d'un brin de polymère sous vide demande à être reconduite, notamment après réduction du nombre de monocouches présentes sur le dépôt de thiols. Il faudrait, dans l'idéal, n'en garder qu'une seule.

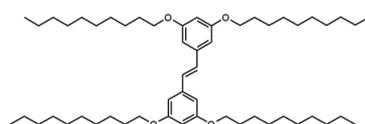
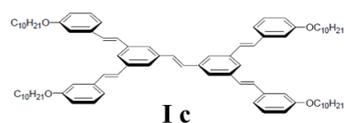
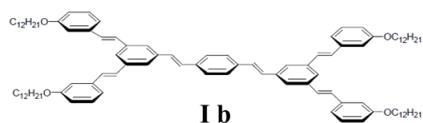
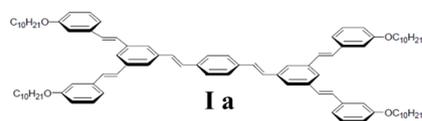
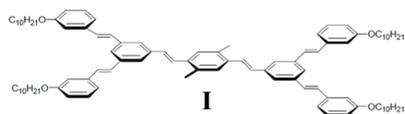
Du point de vue de l'ingénierie moléculaire, il serait intéressant de combiner un assemblage stable sur or avec une fonctionnalité permettant l'émission. Ceci pourrait, par exemple, être fait en utilisant la base optimisée s'assemblant sur ce substrat et en y greffant des entités cyclophanes présentant les étages dérivés d'oligothiophènes à l'étage.





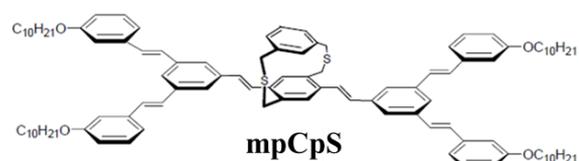
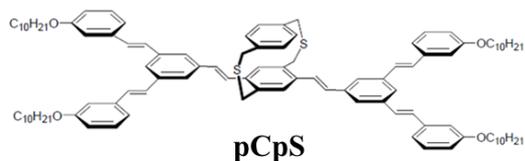
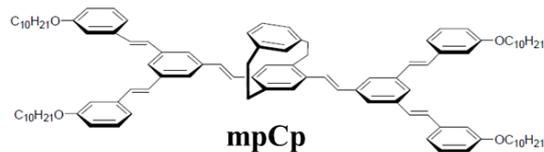
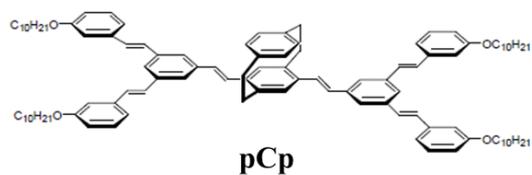
# Récapitulatif des molécules étudiées

## Molécules planes



**TAS**

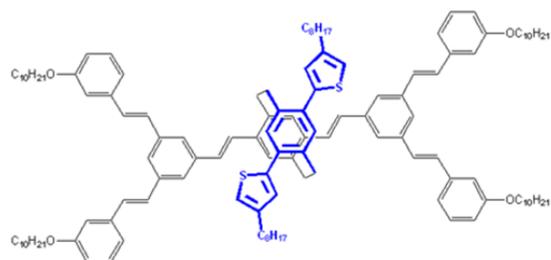
## Molécules à un étage



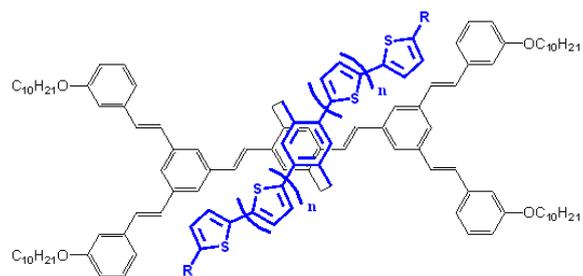
Molécules à un étage fonctionnalisés



**Para-DSB(Ome)**

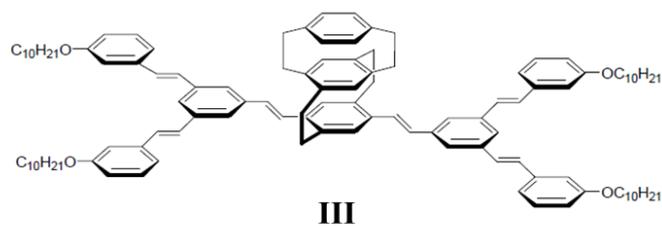


**pCpT1**

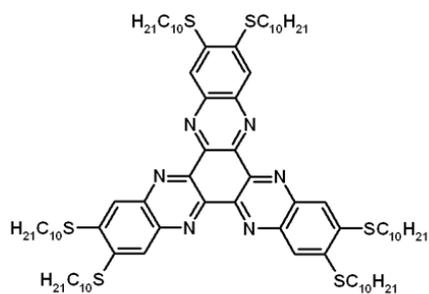


**pCpT1' / pCpT2 / pCpT3**  
pour  $n = 0 / 1 / 2$   
et  $R = -C_8H_{17}$

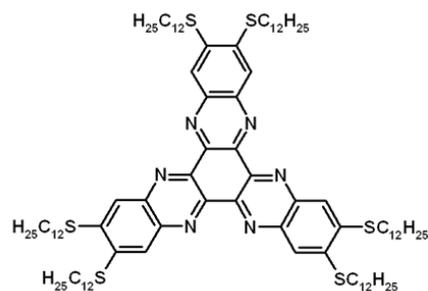
Molécule à deux étages



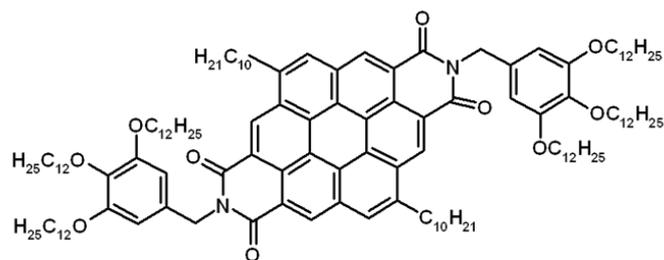
## Molécules discotiques



**HATNA-SC<sub>10</sub>**

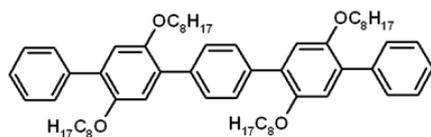


**HATNA-SC<sub>12</sub>**

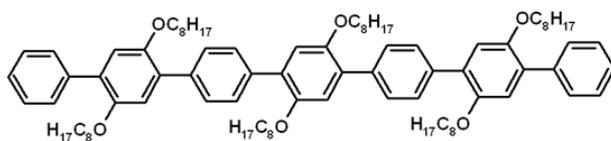


**Coronene-BZ**

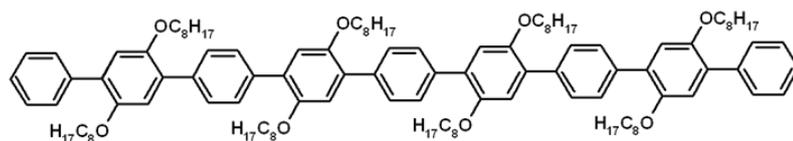
## Oligomères



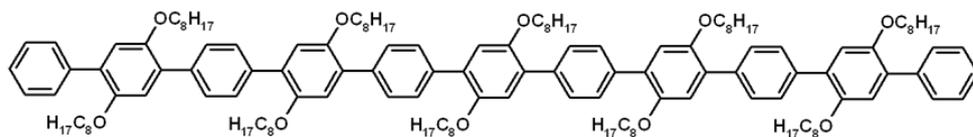
OL 5



OL 7

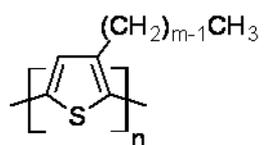


OL 9



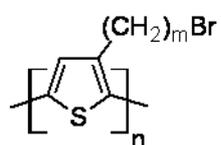
OL 11

## Polymères



m=6 P3HT

m=10 P3DT



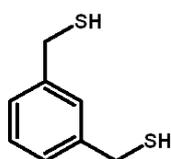
m=6 P3HTBr

m=10 P3DTBr

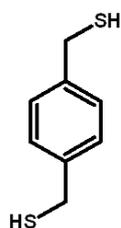
m=15 P3PDTBr

## Thiols

1,3 BDMT



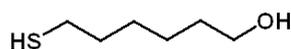
1,4 BDMT



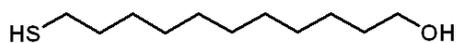
DT



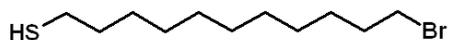
MHOH



MUOH



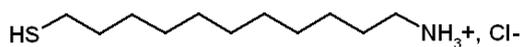
$\text{C}_{11}\text{BrS}$



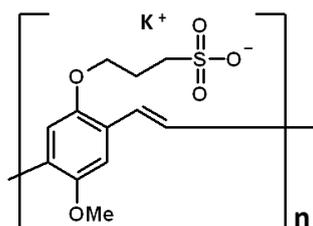
$\text{C}_{11}\text{COOHS}$



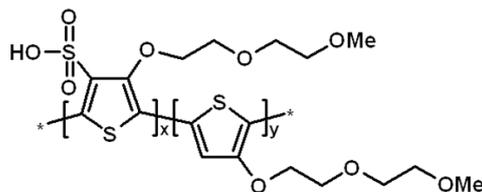
$\text{C}_{11}\text{NH}_2\text{S}$



## Polymères chargés



MPS-PPV



PTS





## **Annexes**



# Annexe A

(Sélection du manuscrit de F.Silly, 2001)

## Boucle de régulation de la pointe en mode courant-constant

Tous les  $I_{VM}$  coups d'horloge du DSP, une mesure de courant tunnel instantané circulant dans la jonction tunnel est effectuée. Celle-ci est réitérée  $N_I$  fois, la moyenne est alors comptabilisée et assimilée au courant tunnel instantané réel. Le courant tunnel variant de façon logarithmique suivant l'axe vertical Z, la pointe du STM est ensuite déplacée verticalement suivant ce dernier afin de minimiser la différence entre la valeur logarithmique du courant tunnel instantané mesuré et le logarithme du courant tunnel de consigne  $I_t$  imposé par l'opérateur (pour une tension constante  $V_t$ ). Ces opérations sont effectuées  $N_p$  fois avant que la pointe du STM ne soit déplacée latéralement sur la surface de l'échantillon vers le pixel suivant. Lorsque les paramètres de régulation sont appropriés, la position verticale de la pointe du STM à la  $N_p^{\text{ème}}$  mesure est très proche de la position idéale dictée par les points de consigne  $I_t$  et  $V_t$ .

Cette position est ensuite communiquée à l'ordinateur relié au DSP, puis est codée en fausse couleur pour former l'image STM correspondant à la carte de densité électronique constante de la surface de l'échantillon. Plus les valeurs  $I_{VM}$ ,  $N_I$ ,  $N_p$  sont importantes et plus les mesures sont (en théorie) précises, à l'opposé de la vitesse de balayage de la surface qui diminue.

En général, un bon compromis est obtenu lorsque  $I_{VM} = 200$ ,  $N_I = 8$  et  $N_p = 32$ , sur la base d'une horloge à 20 MHz, ce qui correspond à :

- une mesure de courant tunnel toutes les  $I_{VM} / 20 \text{ MHz} = 1.10^{-5} \text{ s}$
- un pas de régulation de la pointe suivant Z toutes les  $N_I \times I_{VM} / 20 \text{ MHz} = 8.10^{-5} \text{ s}$
- l'acquisition d'un pixel toutes les  $N_p \times N_I \times I_{VM} / 20 \text{ MHz} = 256.10^{-5} \text{ s}$

Ces paramètres sont en général suffisants pour satisfaire aux conditions tunnel de régulation sur une surface de 100 nm x 100 nm. La pointe restant statique horizontalement 2,56 ms sur un point de la surface, légèrement moins de trois minutes sont nécessaires pour obtenir une image STM (256 pixels x 256 pixels) de la surface.

### Logiciels d'acquisition et d'exploitation des images

Le pilotage du microscope à effet tunnel et le traitement des images obtenues s'effectuent grâce à différents logiciels informatiques, élaborés au CEA Saclay au sein du groupe de Nanophotonique.

Le logiciel de pilotage et d'acquisition du STM, développé par Fabrice Charra, permet à l'opérateur, par l'intermédiaire d'une interface graphique, de contrôler le balayage de la surface de l'échantillon par la pointe (dimensions de l'image, résolution par pixel, vitesse et angle de balayage...). En outre, diverses spectroscopies locales en courant tunnel, en distance tunnel, en tension de polarisation sont également accessibles par son intermédiaire.

Le logiciel d'analyse des images *Imago*, développé par Ludovic Douillard, est utilisé pour exploiter les images STM et les données de STS.

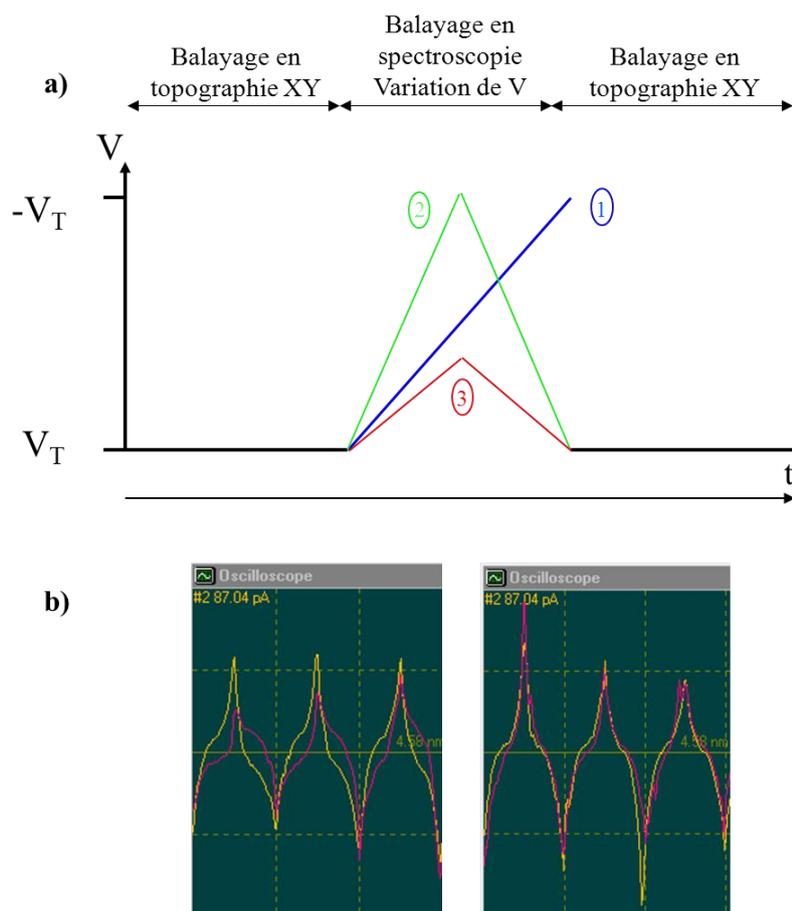
# Annexe B

## Spectroscopie tunnel

La réalisation de courbes de spectroscopie tunnel a été tentée à l'interface liquide/solide, notamment pour caractériser et différencier les molécules à pilier cyclophane. Malheureusement, elle n'a pu aboutir pour différentes raisons.

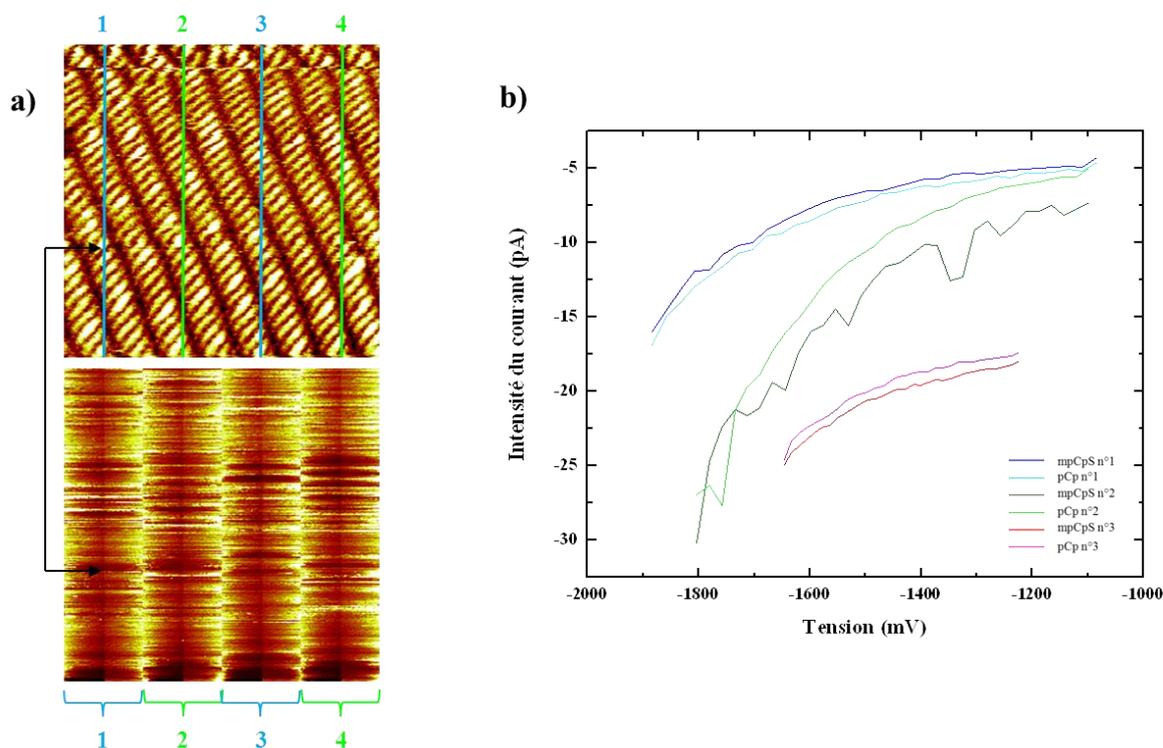
Tout d'abord, le fait de travailler en immersion dans une goutte de solvant ne facilite pas de telles mesures. En effet, les intervalles de tension appliqués sont directement impactés par sa présence. Il se doit d'être totalement anhydre (à moins d'utiliser des pointes recouvertes d'isolant, ce qui n'a pas été le cas) afin d'éviter d'éventuels procédés parasites de création de courant (oxydo-réduction). Le solvant par lui-même peut aussi devenir électrochimiquement actif et mener à une forte instabilité de la jonction tunnel.

Ensuite, le fait de travailler avec de « petites » molécules n'a pas facilité les expériences. Devant subir de larges variations de tension (parfois de -2 à +2 V), ces dernières n'ont majoritairement pas résisté et été arrachées de la surface. Sans en arriver à de telles extrémités, la jonction est bien souvent complètement déstabilisée empêchant toute corrélation entre la topographie et la spectroscopie. Ce point nous a motivés à changer la façon dont les rampes de tension étaient appliquées, additionné au fait que les spectroscopies aller et retour ne se superposaient pas parfaitement. En effet, un décalage de quelques pico-ampères était obtenu sur les courbes aller et retour. A l'échelle des courants que nous cherchons à mesurer (quelques dizaines de pico-ampères), ce décalage est loin d'être négligeable.



**Figure B1** : a) Différentes rampes de tension appliquées pour la capture de courbes de spectroscopie. 1) Passage direct de  $V_T$  à  $-V_T$ . 2) Passage direct de  $V_T$  à  $-V_T$  avec retour à  $V_T$ . 3) Possibilité de choisir une valeur intermédiaire différente de  $-V_T$ . b) Effet du ralentissement de la vitesse de balayage sur les courbes de spectroscopie. Le recouvrement de l’aller (en orange) et du retour (en rose) est largement meilleur à droite qu’à gauche et correspond à une vitesse ralentie d’un facteur quatre.

L’application des rampes de tension se faisait, au départ (Courbe bleue sur la Figure B1 a)), d’une manière assez brutale, difficile à supporter pour les molécules. Effectuant le balayage pour obtenir les images en topographie à  $V_T$ , la tension passait progressivement à  $-V_T$  pour repasser soudainement à la valeur  $V_T$  lors de la reprise du balayage. Nous avons donc, dans un premier temps (courbe verte), modifié le programme de façon à ce que la tension passe de  $V_T$  à  $-V_T$  puis qu’elle retourne tout aussi progressivement à  $V_T$  afin que la reprise du balayage se fasse en douceur. Cette amélioration n’a cependant pas suffi à stabiliser la jonction et donc les images. Enfin, nous avons ajouté la possibilité de choisir une tension d’arrivée qui, en valeur absolue, peut être à l’opposé de celle de départ (courbe rouge) ou même supérieure. Ceci a permis d’améliorer les images mais a rendu plus laborieux l’acquisition d’une courbe entière de spectroscopie. La difficulté principale étant de faire se recouper les points de consigne. Néanmoins une demie-courbe (par exemple, uniquement en valeurs positives) aurait suffi à nous renseigner sur les propriétés électroniques des molécules et aurait, surtout, pu nous permettre de les comparer entre elles. Mais celles obtenues n’ont pas été satisfaisantes.



**Figure B2 :** a) Informations obtenues lors de l'acquisition de courbes de spectroscopie tunnel. En haut, la topographie (ici, un mélange de **pCp** et de **mpCp** à (7:3)) avec, en bleu et vert, les pixels sur lesquels le balayage s'arrête, applique la rampe de tension de spectroscopie puis repart pour le balayage (ici quatre mesures sont effectuées par ligne). En bas, la correspondance en spectroscopie. Chaque colonne correspond au courant collecté pour les valeurs de tension de la rampe. Les extrémités de chaque colonne sont plus claires que le centre puisqu'elles correspondent aux valeurs les plus élevées de tension tandis que le centre correspond à la valeur la plus basse. b) Courbes I-V obtenues sur trois expériences différentes de mélange de **pCp** et de **mpCp**. Les points de consigne, en courant et en tension, sont différents pour chaque expérience. On remarque, d'un point de vue global, que pour l'expérience n°1, la courbe de la **mpCp** est au-dessus de la **pCp** tandis que pour la n°2 et la n°3, la situation est inversée.

Comme l'illustre la Figure B2 b), les courbes acquises ne sont pas reproductibles. Ceci est lié au fait que l'identification des données exploitables est mal aisée. En effet, comme on peut le voir sur la Figure B2 a), il faut repérer, en topographie, les pixels concernant la molécule d'intérêt et trouver leur correspondance sur l'image de spectroscopie. Ceci serait faisable sur des images à petite échelle mais la forte dérive induite par le fait d'être en liquide/solide et à température ambiante nous en empêche. De plus, en admettant que ce repérage soit fait correctement, il semble que d'importantes variations non linéaires de l'offset (décalant les courbes vers des valeurs improbables) ainsi que de nombreuses valeurs aberrantes s'immiscent dans les données finales. Refusant de faire un tri et de corriger arbitrairement les courbes, il a donc été décidé de ne pas s'appuyer sur les résultats de spectroscopies obtenus.

Cette décision est restée valable pour tous les types de molécules étudiées, excepté pour la molécule III du chapitre III pour laquelle les données ont pu être reproduites.

# Annexe C

## *Maxima d'absorption et d'émission de molécules à clips*

Molécule	$\lambda_{\text{absorption}}$ (nm)	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)
I a	326	406 / 430
I	326	419 / 444
pCp	326	445,5 / 467
pCpS	324	428 / 451
mpCp	326	431,5 / 452
mpCpS	318	421 / 444
Para-DSB(OMe)	326	457,5
III	326	465,5
<b>TAS</b>	306	390,5

**Tableau C1** : Maxima d'absorption dans du phényloctane et d'émission dans du chloroforme des molécules à clips sans et avec pilier cyclophane.

Pour les mesures de longueur d'onde d'émission, toutes les molécules du tableau 1 ont été excitées à  $\lambda_{\text{excitation}} = 360$  nm, excepté le **TAS** à  $\lambda_{\text{excitation}} = 280$  nm.

Molécule	$\lambda_{\text{absorption}}$ (nm)	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	$\lambda_{\text{excitation}}$ (nm)
T1	305	399	324
pCpT1	324	462	324
T1 avec chaîne en position 2	305	399	324
pCpT1 avec chaîne en position 2	324	448	324
T2	362	454 / 480	324 / 327 / 362 / 372
pCpT2	327 / 372	480	324 / 327 / 362 / 372
T3	398	498 / 516	327
pCpT3	327 / 390	510	327

**Tableau C2** : Maxima d'absorption dans du phényloctane et d'émission dans du chloroforme des molécules à pilier cyclophane avec étage dérivés de thiophène et de ces mêmes étages seuls. Les longueurs d'onde d'excitation correspondent aux maxima d'absorption des bases et des molécules entières. NB : les valeurs données pour l'étage T1 correspondent à la molécule présentant une chaîne alkyle en position 2.

La molécule possédant un cycle thiophène de chaque côté du benzène central ici étudiée (pCpT1) présente une chaîne alkyle en position 2 tandis que les pCpT2 et pCpT3 l'ont en position 3. Cette légère différence ne joue aucun rôle quant à l'organisation sur HOPG. Seul un léger décalage au niveau des spectres d'émission peut être relevé.

# Annexe D

## Modélisation DFT/Méthode

L'optimisation structurale complète des molécules paracyclophanes adsorbées sur graphite (0001) a été réalisée en utilisant des calculs ab-initio. Les énergies totales de (1) et (1') ont été calculées à partir d'un réseau épitaxié. La supercellule a été définie telle que  $A1 = 8. a1 - a2$  ;  $A2 = 3.a1 + 17.a2$  avec un angle de  $120^\circ$  par rapport aux vecteurs de base  $a1$  et  $a2$ . La surface de graphite a été simulée par une seule monocouche telle que le nombre total d'atomes au sein de la cellule de simulation soit limité au maximum, tout en gardant les degrés de libertés pertinents pour appréhender l'énergie totale. Dans cette situation il a quand même fallu traiter 564 atomes. L'épaisseur de la boîte de simulation a été choisie telle que la distance entre l'objet (substrat et molécules) et ses images périodiques selon l'axe  $z$  soit supérieure à  $13 \text{ \AA}$  de façon à éviter les interactions parasites entre images. Le code utilisé pour les calculs de structures électroniques est QUANTUM ESPRESSO<sup>1</sup>. Nous avons utilisé l'approximation des densités locales (LDA)<sup>2</sup> pour résoudre la structure électronique. Les électrons de cœur ont été traités avec des pseudopotentiels ultra doux<sup>3</sup>. Les énergies de coupure pour les développements des fonctions d'onde des électrons de valence ainsi que les densités ont été fixées respectivement à 30 et 200 Ry. La supercellule est suffisamment grande pour que les intégrations dans la zone de Brillouin se résument au point Gamma. La géométrie a été optimisée jusqu'à ce que les forces soient inférieures à  $10^{-3} \text{ Ry/bohr}$ .

---

<sup>1</sup> P. Giannozzi et al. *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 395502 (2009).

<sup>2</sup> J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).

<sup>3</sup> D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).

# Annexe E

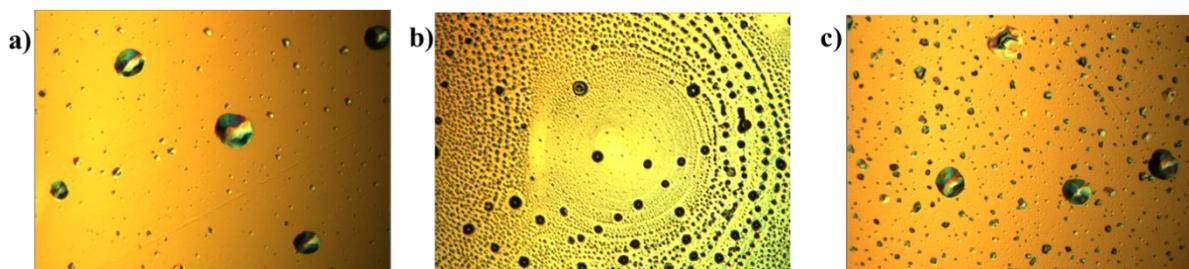
## Dépôt de molécules fluorescentes sur thiols non chargés

Les molécules fluorescentes déposées au-dessus des thiols non chargés sont des polymères : les poly(3-alkylthiophènes)soient les poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophènes).

### 1. MHOH et MUOH

Pour les deux types de thiols, différents polymères dans différents solvants ont été déposés sous forme de goutte. Pour le MHOH, ont été tenté le dépôt de P3DTBr à différentes concentrations (de  $7,5 \cdot 10^{-9}$  à  $5 \cdot 10^{-4}$  M) dans de l'éthanol, du dichlorométhane, de l'heptane et du phényloctane. Le but étant, évidemment, de jouer sur les vitesses d'évaporation de chacun des solvants. Dans aucun cas, de nets brins de polymères fixés n'ont pu être observés. Il n'a été possible que de voir passer des « objets » sous la pointe mais jamais en étant fixes.

Pour le MUOH, les dépôts de P3DTBr et de P3PDTBr ont été réalisés à  $5 \cdot 10^{-6}$  M dans du dichlorométhane, de l'heptane et du phényloctane. Les observations n'ont rien donné de concluant, non plus. Dans le cas du dichlorométhane, nous posant la question du devenir des polymères, nous avons réalisé de larges balayages tels que celui présenté en Figure E1 et montrant la formation de larges cristaux. La vitesse d'évaporation a donc ici dû être trop élevée pour laisser le temps aux polymères de s'étendre sur la surface, les forçant à s'agréger. D'autres images, prises au microscope optique polarisé, confirment ces observations STM pour les deux polymères ainsi que pour l'heptane mais aussi le phényloctane.

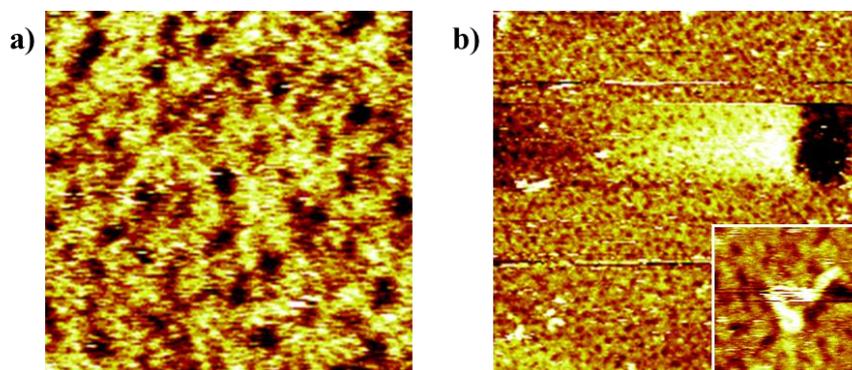


**Figure E1** : Images de microscope optique polarisé sur lesquelles de gros cristaux de polymères sont visibles. a) Surface d' Au (111) recouverte de MUOH puis d'une goutte de P3DTBr à  $5 \cdot 10^{-4}$  M dans de l'heptane. Longueur de l'image : 0,5 mm. b) Surface d' Au (111) recouverte de MUOH puis d'une goutte de P3DTBr à  $5 \cdot 10^{-6}$  M dans du dichlorométhane. Longueur de l'image : 1 mm. c) Surface d' Au (111) recouverte de MUOH puis d'une goutte de P3PDTBr à  $5 \cdot 10^{-6}$  M dans du phényloctane. Longueur de l'image : 0,5 mm.

### 2. C<sub>11</sub>BrS

Des dépôts de polyalkylthiophènes classiques et bromés ont été réalisés par-dessus la supposée couche de thiols. Et ce sont les non-bromés qui ont donné les résultats les plus probants, comme ceux illustrés en Figure E2 b). Des brins de polymères ont été clairement observés sur plusieurs images successives. Ceci peut être dû, non pas à une réaction entre les

extrémités de chaque molécule, mais plutôt à une affinité entre les bromes terminant les thiols et les atomes de soufre présents au sein des squelettes carbonés, en référence à l'affinité décrite dans le cas des poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophènes) sur HOPG. Mais, ici, l'organisation des thiols étant loin d'être optimisée, cette interaction n'est que très peu possible d'un point de vue géométrique puisque des « rails » de brome sont impensables.

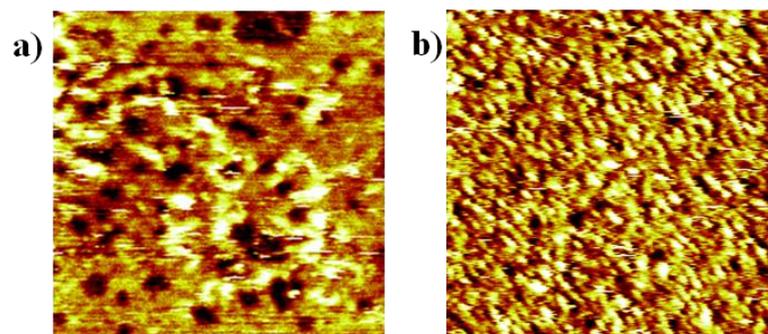


**Figure E2 :** a) Image STM d'une surface d'or immergée dans une solution d'éthanol à  $6.10^{-2}$  M de  $C_{11}BrS$  pendant 1h30 sur laquelle quelques motifs attribuables aux thiols peuvent être aperçus ( $I_T = 40$  pA /  $V_T = -1330$  mV /  $44 \times 44$  nm<sup>2</sup>). b) Image STM d'une surface d'or immergée dans une solution d'éthanol à  $6.10^{-4}$  M de  $C_{11}BrS$  pendant 22h. Une seconde goutte de P3DT à  $6.10^{-4}$  M dans de l'heptane a été déposée ( $I_T = 70$  pA /  $V_T = -875$  mV /  $160 \times 160$  nm<sup>2</sup>) et des brins de polymères sont visibles. Dans l'encart ( $I_T = 70$  pA /  $V_T = -800$  mV /  $25 \times 25$  nm<sup>2</sup>), un brin de polymère est identifiable. Un artefact au niveau de la correction de la ligne de base est visible sur la droite de l'image.

Le dépôt du polymère a été fait dans de l'heptane, solvant assez volatil (par rapport au phényloctane), et il ne devrait plus être présent au moment des observations réalisées. Le déplacement des brins vu au moment du passage de la pointe confirme donc la faible interaction qu'il n'a pas été possible d'exploiter pour réaliser une émission.

### 3. $C_{11}COOHS$

Le dépôt de poly(3-( $\omega$ -bromoalkyl)thiophènes) a permis d'observer quelques brins, comme sur la Figure E3 a), qui peuvent être fixes sur quelques images successives mais qui finissent également par se déplacer. La Figure E3 b) est typique des images obtenues et montre à quel point l'identification visuelle de polymères est ardue.



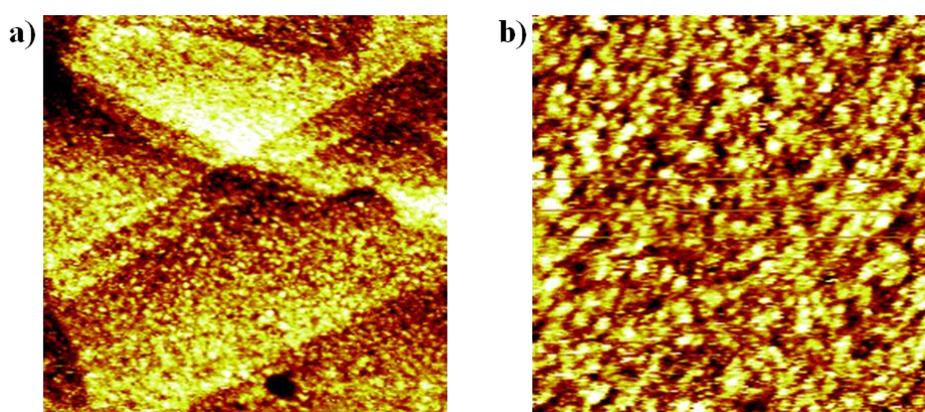
**Figure E3** : b) Image STM de P3DTBr à  $5.10^{-6}$  M dans du phényloctane ( $I_T = 55$  pA /  $V_T = +925$  mV /  $67 \times 67$  nm<sup>2</sup>) déposée sur une couche de C<sub>11</sub>COOHS. Quelques brins sont visibles au centre. c) Image typique d'une surface d'Au(111) avec C<sub>11</sub>COOHS, suite au dépôt de deux gouttes de P3DTBr à  $5.10^{-6}$  M dans du phényloctane ( $I_T = 95$  pA /  $V_T = -1560$  mV /  $64 \times 64$  nm<sup>2</sup>).

## Annexe F

### Dépôt de molécules fluorescentes sur le thiol chargé $C_{11}NH_2S$ : organisation et émission de photons à l'interface air/solide ou liquide/solide

La molécule fluorescente déposée au-dessus de ce thiol chargé est le poly[5-methoxy-2-(3-sulfopropoxy)-1,4-phenylenevinylene].

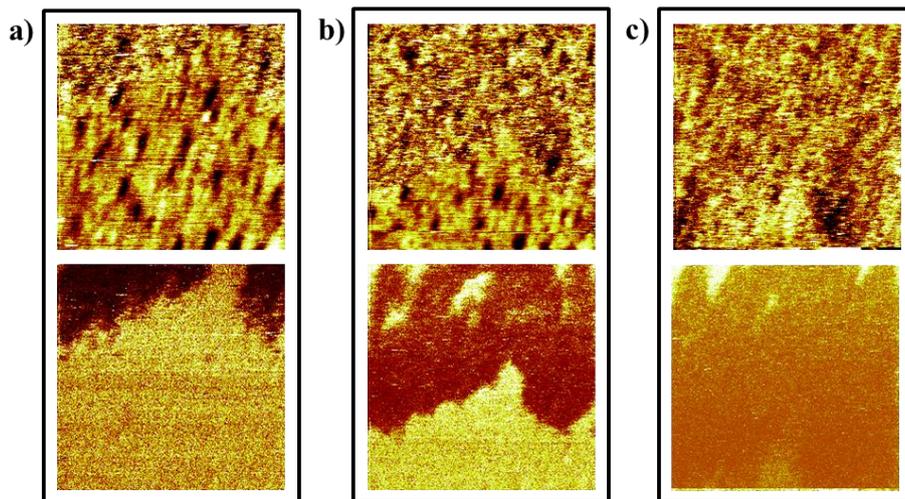
Une fois les  $C_{11}NH_2S$  présents en surface, un dépôt de MPS-PPV a été réalisé (Figure F1) et observé en absence de liquide, c'est-à-dire après le séchage de la goutte déposée. L'état de la surface a indéniablement été modifié mais l'identification des polymères de manière nette reste difficile.



**Figure F1 :** a) Image à large échelle d'une surface recouverte de  $C_{11}NH_2S$  plongée 4h dans une solution de MPS-PPV à  $1.10^{-2}$  M puis rincée à l'eau et séchée ( $I_T = 190$  pA /  $V_T = +1970$  mV /  $120 \times 120$  nm<sup>2</sup>). Cette image reflète la complexité de l'interprétation du dépôt de polymères. c) Image issue de la même expérience qu'en a) montrant la même « désorganisation » ainsi que la présence de quelques brins d'une éventuelle deuxième couche, non fixés (points plus clairs en haut à gauche) ( $I_T = 55$  pA /  $V_T = -1330$  mV /  $44 \times 44$  nm<sup>2</sup>).

La compréhension de leur organisation reste donc en suspens mais leur présence est avérée. De plus, il semble que certains brins soient capables de se déplacer par-dessus la couche observée, comme l'atteste la présence de « points » plus clairs. Les organisations sont similaires lors de l'observation des échantillons au sein d'une goutte et à l'air.

Des expériences d'émission ont également été conduites sur ces systèmes, comme le montre la Figure F2. L'émission a ici été menée au sein d'une goutte de phényloctane déposée après le séchage de la goutte contenant les polymères.



**Figure F2** : Images successives ( $I_T = 1,5 \text{ nA} / V_T = -2200 \text{ mV} / 50 \times 50 \text{ nm}^2$ ) d'une zone d'Au (111) recouverte de  $C_{11}NH_2S$  puis d'une goutte de  $4,5 \mu\text{L}$  de  $C_{11}NH_2S$  à  $10^{-4} \text{ M}$  de MPS-PPV (en haut de chaque rectangle) et carte de photons correspondante (en bas). Ces cartes ont été prises successivement, sur une même zone, à la dérive près, à un intervalle de trois minutes. Le balayage est a) en montée b) en descente et c) à nouveau en montée.

Les images a), b) et c) de la Figure F2 montrent l'extinction progressive de la luminescence induite par la surface. Au vue des conclusions tirées sur les expériences menées sur les thiols seuls et de la nette dégradation de l'état de surface visible sur les images topographiques, il est logique de penser que le balayage détériore la qualité du dépôt. Les conditions ont été poussées (jusqu'à 2,2 volts pour 1,5 nA) et associées à un balayage ralenti ce qui explique cette détérioration. Lors d'un balayage de cette même zone à une échelle plus large, un carré rugueux apparaît sur l'image topographique et la zone reste sombre sur la carte de photons.

Nos dépôts sont donc sensibles et dégradables dans les conditions d'émission. Ils ont été placés sous vide (partie 2 du chapitre V) afin de viser une meilleure stabilité de la jonction permettant de balayer plus vite soit un passage plus rapide de la pointe et donc une dégradation, nous l'avons espéré, moins prononcée.





# Remerciements

Voici venu le moment où il devient possible de prendre un peu de recul par rapport à mon travail et de penser calmement à toutes les personnes sans lesquelles cette « aventure » n'aurait été ni envisageable ni réalisable.

Je remercie sincèrement Mme Agnès Maître d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'avoir apporté la touche d'optique si chère à notre groupe. Son point de vue extérieur lui a permis de saisir la démarche suivie, de poser de fines questions et de tenir le rôle de présidente de jury de façon remarquable et habile.

Mes remerciements les plus respectueux vont à M. Paolo Samori et à M. Sébastien Gauthier pour avoir endossé la responsabilité de rapporter mon manuscrit. Leurs remarques et leurs questions se sont révélées, le jour de la soutenance, d'une pertinence que j'appelais depuis mes débuts en conférence. La formation de chimiste de M. Samori alliée à celle de physicien de M. Gauthier ont apporté cette touche d'interdisciplinarité dans laquelle je baigne depuis de nombreuses années et sans laquelle la recherche n'aurait pas la même saveur. J'ai pu découvrir et suivre, sur ces trois années, leurs travaux respectifs et apprécie d'autant plus l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant immédiatement de participer à mon jury.

M. Philippe Leclère a fait de même lorsque je lui ai demandé d'être l'un de mes examinateurs. Nous nous étions croisés à Lyon et j'avais pu découvrir ses thématiques, leur proximité avec les nôtres et sa stupéfiante facilité orale. Comment présenter la nano-indentation à une assemblée de « sondeurs locaux » ? Avec bonne humeur et un sourire qui, dès lors, m'ont fait comprendre que la science était, certes, contraignante mais que sa diffusion n'avait aucun intérêt à être froide et dénuée d'enthousiasme. Il m'avait glissé un simple commentaire encourageant après m'avoir écoutée. J'en avais été extrêmement fière, tout comme je l'ai été par sa présence en ce jour si symbolique.

Last but not least, M. Philippe Dumas. Je l'ai également rencontré à Lyon et ai pu me forger une opinion à propos de ce sérial-poseur-de-question redouté par nombre de thésards. Je le remercie pour sa bonne humeur durant cette semaine, pour m'avoir posé la question la plus improbable de tous les temps (alors, poires ou pommes ?), pour avoir accepté d'être mon examinateur, pour m'avoir permis d'avoir une vraie discussion le jour de la soutenance, pour sa chaleur lors du pot, pour son retour précis sur le manuscrit, pour m'avoir accueillie comme l'une des siennes lors de ma visite touristique à Marseille quelques temps après ainsi que pour notre longue conversation et, enfin, pour ses encouragements lors de la difficile période de recherche d'emploi suivant la thèse. Et, non, je n'en fais pas trop !

Cette thèse a été réalisée à Saclay mais n'aurait pas eu le même sens sans la collaboration étroite avec les chimistes du Laboratoire de Chimie des Polymères. D'abord à Jussieu puis à

Ivry. Gérer un déménagement aussi important n'a pas été simple pour eux mais cela ne m'a pas porté préjudice et je leur en suis reconnaissante. Je les remercie tous.

D'abord, les étudiants. Claire Arrigoni pour ton sourire permanent, ta vision saine et joyeuse de la vie, ton aide sur le STM à mes débuts et tes délicieux gâteaux aux saveurs improbables. Amina Bakhma qui, durant ces trois ans, a été mon alter égo chimiste. Le travail n'a pas toujours été simple pour elle, les synthèses souvent ardues et nos échanges parfois tendus car nous voulions toutes les deux avancer en étant sur deux lieux différents. Mais elle a su garder le cap et sortir les bonnes molécules en fin de thèse. Ibtiassam Tahar-Djebbar qui a soutenu un an avant moi. Je te remercie pour ta douceur, ton écoute qui a permis de maîtriser certains de mes pics de colère, ton soutien avant puis après la soutenance et, enfin, pour tes polymères ! Nous n'avions pas prévu de les utiliser dans mon travail, nous l'avons fait et obtenu de jolis résultats. Du bon boulot, en un sens ?! Je remercie également Antoine Colas. Nous avons fait la même école (Mulhouse represents !) sans nous être rencontrés et avons appris à nous apprécier pendant ces deux années en commun. Merci pour ta gentillesse, ton honnêteté, ton sérieux dans le travail, tes questions pertinentes qui m'ont permis de me remettre bien souvent en cause. Et oui, le STM est un véritable jeu de patience ! Je te souhaite le meilleur pour l'après thèse. Je remercie Frédéric Lincker qui était en post-doc quand j'ai commencé ma thèse. Merci pour ton écoute, ta réactivité quand j'ai eu besoin de venir chez vous et pour m'avoir fait part de ta lucidité vis-à-vis de la recherche dès le début. Ca m'a beaucoup aidé. Je remercie Elena Zaborova pour sa gentillesse également. Je suis navrée que nous n'ayons pas pu aller plus loin avec ses molécules mais le timing s'est avéré trop serré sur ma fin de thèse. Enfin, je remercie David Bléger. Nous ne nous sommes quasiment pas vus mais j'ai principalement travaillé sur ses molécules. Merci donc pour ton efficacité à la paillasse, ta réactivité incroyable en live from Berlin, ton sérieux, ton acharnement au travail et pour les publications (et, oui, ça traîne encore...) et, enfin, pour être venu à ma soutenance. Ca m'a vraiment fait plaisir et aurait perdu de son sens si tu n'avais pas été dans l'assemblée.

Maintenant, les trois permanents : David Kréher, Fabrice Mathevet et André-Jean Attias. De manière globale, merci pour votre présence durant ces trois ans, vos questions et votre pertinence lors de nos rencontres. Merci de m'avoir considérée comme un véritable membre du labo bien qu'étant à Saclay et qu'ayant retourné ma veste scientifiquement en partant vers la physique au détriment de la chimie pure ! Fabrice, merci pour ta bonne humeur et ta réactivité. Qui d'autre que toi pour me faire remarquer que je suis grande à chacun de nos contacts ?! David, merci pour ton soutien et ton sérieux. Enfin, André-Jean, mon directeur de thèse chimiste. Je vous remercie tout d'abord de m'avoir permis de faire cette thèse et aussi de m'avoir fait confiance à distance. Vous avez toujours été présent pour moi, suivi mes avancées (et mes problèmes) et souvent pu apporter un œil extérieur bienfaisant. Je vous remercie aussi pour la période de la rédaction où vos remarques étaient pertinentes et m'ont permis de prendre le recul que je n'avais plus, le nez dans le guidon. Je n'aurais jamais cru dire ça mais...merci pour cette séance légèrement houleuse de corrections en catastrophe dans une salle de TP à Jussieu où ma patience a clairement montré ses limites ! Elle faisait finalement partie des aspects moins scientifiques mais plutôt personnels que vous m'avez permis d'améliorer durant ces trois ans.

Ca commence à faire long et j'en arrive seulement à la partie CEA ! Quand c'est bon... Alors, tout d'abord, le service au sein duquel j'ai travaillé : le SPCSI. Intéressant d'un point de vue humain. Je remercie son « chef », Serge Palacin pour m'avoir accueillie en son sein. Merci à Luc Barbier pour son intérêt constant pour ma thématique. Merci à Catherine Julien (il arrive le manuscrit final !) et à Christine Prigian pour leur travail acharné, leurs sourires, leur réactivité sans faille et leur gentillesse à mon égard. Surtout pour les conférences dont je réalisais les réservations dans des délais plus que limites... J'ai toujours eu du mal avec l'administratif ! Je ne remercie pas leur perforatrice insupportable. Je remercie beaucoup d'autres personnes dont je vais me contenter de faire une liste exhaustive afin d'alléger ces remerciements fleuves : Ludo Tortech (tellement de choses à dire pourtant !), Denis Fichou, Fabien Silly (t'as vu, je sais presque parler çaisfran maintenant !), Sylvain Latil (merci pour tout, je n'oublierai rien !), Patrick Soukiassian, Cyrille Barreteau, Jean-Baptiste Moussy, Nick Baret, Bruno Delomez, Fred Merlet, Sylvain Foucquart, Jérôme Polesel-Maris (ta gentillesse, ta réactivité, tes bons conseils, ta connaissance scientifique pléthorique, ta foi en la science), Christophe Lubin (ça me manque de ne plus débarquer ton bureau et de te dire qu'il y a un truc sous le gros hublot qui bouge bizarrement et que j'ai tout tourné dans tous les sens sans que ça fasse d'effet ...et de ne plus voir ton visage se décomposer progressivement !), José Moran, Laurent Pham Van, Jacques Cousty, Daniel Bonamy et enfin, tous les chimistes de notre bâtiment, Guy Deniau (il est temps que je te dise que je t'ai appelé Mickael Keaton pendant ces trois ans !), Pascal Viel, Pascale Jégou (par contre, travaille les marches arrières, Pascale !), Brigitte Mouanda et tous leurs non-permanents (Alice, Alexandre, Xavier et tous ceux qui sont passés puis partis pendant cette période).

J'en arrive à mon groupe, le Laboratoire de Nanophotonique. Je remercie dans un premier temps les deux thésards, désormais docteurs, que j'ai le plus longuement fréquentés et qui ont été mes chers acolytes : Ivan Berline et Germain Metgé. Ivan, merci pour ta Mac Gyver attitude et ta maîtrise de toi-même qui a souvent dépeint sur moi à des moments stratégiques. Mais comment tu as fait pour rester aussi zen ?! Ca me dépasse toujours ! Merci pour ta présence à mes côtés dès que j'avais une vis à tourner, un fil à souder, un programme à taper, un thé à boire, une image qui ne ressemblait à rien, une pointe qui buggait. Merci pour ton sourire permanent et ta bonne humeur communicative ! Germain, merci pour tes précieux conseils lors de mon passage sous vide (en orbite, quoi !). Merci pour ton soutien sans faille, ton amitié tombée au bon moment, ton écoute infinie, tes bras en l'air, ton goût pour le whisky, David Guetta et Puggy. Nos chemins se sont désormais séparés mais je n'oublierai jamais que tu m'as...tu connais la suite ! Je te souhaite le meilleur. Je remercie Traian, notre ami canadiano-roumano-franco-funky pour sa douceur et son calme qui m'ont plus qu'apaisée pendant la difficile dernière année. Je remercie aussi Maud, ma petite stagiaire à moi maintenant thésarde pour son sourire et sa gentillesse. Je remercie Chawki Awada pour être ce qu'il est. Merci à Yara El Harfouch pour sa gentillesse, son amitié, son petit accent délectable, ses recettes incroyables, sa bonne humeur et son côté famille Ricoré adorable. Merci à Guillaume Laurent pour son calme et sa sagesse de guerrier samouraï. Enfin, merci à Amandine Bellec. Merci pour ta bonne humeur permanente, ta disponibilité, tes délires, nos conversations partant dans tous les sens. A l'heure à laquelle je tape ces lignes, tu viens

d'avoir une petite fille et je ne pourrais que, très simplement, te souhaiter tout le bonheur que tu mérites !

Maintenant les permanents. Merci à Ludovic Douillard pour sa connaissance sans borne dans tout type de domaine (et c'est la rat-taupe qui me vient à l'esprit, bravo !), son humour pointilleux, sa maîtrise de la langue française, son amour du football (wouah, ça fait du bien !), son œuvre majeure que constitue le logiciel Imago que je ne saurais que conseiller à toute personne désirant exploiter une image d'une manière digne de ce nom, son goût pour la bonne musique (vive Kraftwerk, bon sang !) et le son parfait. Merci de m'avoir accueillie chez toi et fait goûter à tout ça, comme tu me l'avais promis ! Merci à Céline Fiorini-Debuisschert pour sa pétillance, son sourire, son écoute, son soutien sans faille. Tu as du me voir dans tous les états imaginables (« Céline, il te reste des tickets pour le bar ? » me revient à l'instant en tête mais je pense à des moments plus rudes) et as toujours su prendre du temps, m'aider, me conseiller sans jamais juger. Merci encore. J'en arrive au moment auquel je pense depuis maintenant longtemps sans avoir réussi à franchir le cap. Ben, oui, Fabrice, c'est pour ça que j'ai mis autant de temps à te rendre la version définitive ! Que dire et comment remercier Fabrice Charra, mon directeur de thèse physicien au CEA. Faire concis, faire concis et ne pas mettre de « donc » ! Fabrice, je te remercie tout d'abord pour m'avoir accueillie dans ton labo en répondant très rapidement à mon mail venu de nulle part (pardon, du fin fond de l'Alsace), d'avoir réussi à financer mes trois ans en, summum !, acceptant que je ne m'occupe pas de la synthèse des molécules. Comble de l'audace pour une chimiste de formation ! Je te remercie ensuite pour ton écoute illimitée, ta pédagogie sans faille (seule une lacune me restera, les plasmons mais il s'agit désormais d'un sujet tabou !), ta présence instantanée dès que tu me voyais débarquer à bout de souffle devant ta porte ou en passant plus délicatement la tête de mon bureau au tien, tes conseils scientifiques majoritairement (tu as vu, j'ai appris à nuancer !) optimisés et efficaces, ton amour du travail propre et bien fait, ton intérêt pour toute problématique, ton sens de l'écriture, ta délicatesse pour gérer les conflits ou ne pas brusquer les gens. Tu m'as appris tellement scientifiquement et humainement qu'il est même réducteur de tenter de le coucher sur le papier. On a déjà tenté de te le faire comprendre mais je me permets d'insister en te disant que tu es un directeur de thèse exceptionnel (crois moi, je suis consciente de la chance que j'ai eue), une personne digne de confiance et au grand cœur. Ton aide dans les moments difficiles m'a été d'un grand secours et je ne l'oublierai pas.

Je terminerai par la partie plus personnelle en remerciant tout d'abord mon amie sans faille rencontrée, perdue puis retrouvée au sein de ce même service, Parwana Habibi. Tu sais tout le bien que je pense de toi, la bouffée d'oxygène que tu as été et es toujours. Merci pour tout, ma poulette. Je te souhaite le meilleur et compte bien y participer en te rendant au centuple ce que tu as pu m'apporter. Je remercie toutes les personnes qui ont pu me soutenir venues du passé et de la période de cette thèse. Une pensée pour Stéphane Berny qui a su m'accompagner et qui a largement participé à me mettre sur la voie d'une thèse et de l'électronique organique désormais si chère à mon cœur. Merci aux volleyeurs de l'AS CEA. Rencontrés au bon moment et toujours fidèles, malgré mon manque de flexibilité indéniable. Dom', Nico, Michel, Mathilde, David, Bastien, Jean-Luc, Nabela, Loïc, Alain and so on.

Pour finir, je remercie tous les membres de ma famille. J'ai la chance de l'avoir soudée, bonne et fière de la petite percée scientifique que j'ai pu effectuer. Merci à mes oncles, mes tantes, mes cousins, mes cousines. Une pensée particulière pour mes grands-parents, Albert et Charline Bocheux, qui n'ont pas pu voir que j'avais fait quelque chose qui m'intéressait ce qui apparaît comme un luxe quand on considère la vie et l'époque qu'ils ont connues. Merci à ma maman, Véronique, pour...tout ! De m'avoir poussée, encouragée, écoutée, rabrouée et soutenue depuis que je suis au monde. Merci à mon papa, Albert, pour tout également ! Tu m'as donné le goût de la science malgré mes protestations, appris et surtout forcé à avoir confiance en moi et montré que tout était possible dans la vie en s'en donnant la peine. Tu m'as dit qu'on avait réussi, peut-être. Moi, je peux te dire que ce n'est pas prêt de s'arrêter !



