HAL
open science

Croissance et structure d'auto-assemblages supramoléculaires de molécules conjuguées sur surfaces atomiquement planes

Luc Piot

To cite this version:

Luc Piot. Croissance et structure d'auto-assemblages supramoléculaires de molécules conjuguées sur surfaces atomiquement planes. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. Français. NNT : . tel-00351192

HAL Id: tel-00351192

https://theses.hal.science/tel-00351192v1

Submitted on 8 Jan 2009

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 PARIS 6

Présentée par

M. Luc PIOT

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

Croissance et structure d'auto-assemblages supramoléculaires de molécules conjuguées sur surfaces atomiquement planes

soutenue le 25 octobre 2006

devant le jury composé de :

M	Jean	RONCALI	Rapporteur
M	Christian	JOACHIM	Rapporteur
M	Fabrice	CHARRA	Examinateur
M	Denis	FICHOU	Directeur de thèse
Mme	Nelly	LACOME	Examinateur
M	Klaus	MUELLEN	Examinateur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au LRC Nanostructures et semi-conducteurs organiques au sein du Service de Physique Chimie des Surfaces et Interfaces du CEA-Saclay.

En premier lieu, je dédie tous mes remerciements à M. Denis Fichou, Directeur de recherche au CNRS ainsi qu'à Alexandr Marchenko, Ingénieur de recherche au CNRS qui ont su me donner les clés pour mener ce travail à son terme. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour l'intensité de leur partage et pour leur encadrement déterminant qui m'ont permis d'approfondir et d'enrichir les problématiques abordées au cours de ce long travail de recherche.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers le président du jury Mme Nelly Lacome, Professeur de L'université Paris 6, ainsi que M. Christian Joachim, Directeur de recherche CNRS, et M. Jean Roncali, Directeur de recherche au CNRS, qui ont bien voulu être les rapporteurs de cette thèse. Merci également à M. Fabrice Charra, Ingénieur-chercheur, pour sa participation au jury ainsi qu'à Klaus Muellen, Professeur au Max-Planck Institut, pour avoir accepté d'être examinateur de cette thèse et avoir développé la collaboration dont la majeure partie de ce travail est issue.

Merci à Jishan Wu et Xi Dou qui font ou ont fait partie du groupe de Klaus Muellen ainsi qu'à Yohann Nicolas du groupe de Jean Roncali pour avoir synthétisé les molécules qui m'ont permis de mener à bien mon travail de thèse.

Merci à Mme Elisabeth Bouchaud, Chef de service, de m'avoir accueilli et permis de travailler au sein du service SPCSI, merci à elle pour m'avoir guidé, supporté et encouragé durant ces trois années.

Que soient remerciés chaleureusement Alexandre Popoff ainsi que Jérôme Roy pour les relectures de ce manuscrit et la pertinence de leurs remarques ainsi que leurs précieuses suggestions.

Je voudrais de même exprimer mes réels remerciements tout d'abord à mes proches collègues Monsieur Popoff, Monsieur Nion et Monsieur Matthews sans oublier Monsieur Simon. Je n'oublierai pas l'aide précieuse et le soutien moral apportés par Yolande au cours de ces trois années. Comment ne pas citer Loued et Yasmina dont la gentillesse m'a toujours été d'un très grand secours.

Finalement un grand merci à ma famille, à ma soeur Elise et à ma copine Emilie qui m'ont supporté pendant les coups durs.

Table des matières

Introduction **1**

1 Généralités **5**
1.1 Adsorption de molécules sur les surfaces 6
1.1.1 Physisorption et auto-assemblage 6
1.1.2 Chimisorption et auto-assemblage 8
1.2 Electronique organique 9
1.2.1 Des molécules pour l'électronique 9
1.2.2 Applications 10
1.2.3 Utilisation des HBC dans l'électronique organique 11
1.3 Le microscope à effet tunnel (STM) 15
1.3.1 Les différentes techniques à sonde locale 15
1.3.2 Principe de fonctionnement du STM 16
1.3.3 Modes de fonctionnement du STM 18
1.3.4 "Voir" des molécules avec un STM 20
1.3.5 Spectroscopie tunnel 22

2 Méthodes et appareillage **25**
2.1 Aperçu des différentes molécules étudiées 26
2.2 Substrats 29
2.2.1 Graphite HOPG 30
2.2.2 Substrats d'or déposé sur mica 33
2.3 Microscope à effet tunnel à l'interface liquide/solide 36
2.3.1 Appareillage 36
2.3.2 Préparation des pointes 37
2.3.3 Méthodes de dépôt et solvant 38
2.3.4 Traitement des images et des données 38

3 Auto-assemblages de molécules d'HBC physisorbées à plat et sur la tranche **39**
3.1 Auto-arrangement de molécules d'HBC substituées sur HOPG 40

3.1.1 HBC-C_{12} 40
3.1.2 HBC-Br 42
3.1.3 HBC-Ph 43
3.2 Auto-arrangement de molécules d'HBC substituées sur Au(111) 45
3.2.1 HBC-C_{12} 45
3.2.2 HBC-Br 46
3.2.3 HBC-Ph 47
3.3 Discussion 48
3.4 Formation de colonnes de HBC induite par la pointe du STM sur HOPG . 50
3.4.1 Colonnes de HBC-C_{12} 51
3.4.2 Colonnes de HBC-Br 63
3.4.3 Discussion 66

4 Élaboration de colonnes d'HBC chimisorbées sur Au(111) 69
4.1 Des molécules avec une fonction greffante 70
4.1.1 Présentation du système 70
4.1.2 Problèmes expérimentaux 71
4.2 Monocouches de HBC-SAc sur Au(111) 72
4.2.1 Auto-assemblage sans déprotection du thiol 72
4.2.2 Déprotection du thiol 74
4.2.3 Auto-assemblage après déprotection du thiol 74
4.2.4 Caractéristiques courant-tension des monocouches de HBC-SAc . . 77
4.3 Monocouches de HBC-S-S sur Au(111) 82
4.3.1 Auto-assemblage 82
4.3.2 Influence des bords de marches monoatomiques 84
4.4 Discussion 86

5 Auto-organisation d'HBC-C_{12} sur des monocouches d'alcanes longs 89
5.1 Monocouches auto-assemblées d'alcanes longs sur substrat de graphite . . . 90
5.1.1 Préparation des monocouches d'alcanes 90
5.1.2 Un exemple d'auto-assemblage d'alcanes longs sur HOPG : le pentacontane $C_{50}H_{102}$ 91
5.1.3 Modulations du contraste STM le long des molécules d'alcanes . . . 94
5.2 Hétéroépitaxie d'HBC-C_{12} sur des monocouches de $C_{50}H_{102}$ 94
5.2.1 Préparation des échantillons 95
5.2.2 Manipulation de molécules 97
5.2.3 Transitions de phase de la surcouche d'HBC-C_{12} 99
5.2.4 Observation de la dynamique de croissance des monocouches de HBC-C_{12} 105
5.2.5 Mobilité des HBC sur la surface 110
5.3 Hétéroépitaxie sur des monocouches de $C_{25}H_{52}$ 112

5.3.1 Auto-assemblage 113
5.3.2 Etude des premiers moments du dépôt 116
5.4 Discussion 119

6 Auto-assemblages lacunaires d'oligothiophènes à symétrie ternaire 121
6.1 Les systèmes Host-Guest 2D dans la littérature 122
6.2 Structures des monocouches de $Btt(T_3H)_3$ sur graphite 123
6.2.1 Structure de la phase "carrée" 124
6.2.2 Structure de la phase "zigzag" 128
6.2.3 Chiralité de la monocouche en phase "zigzag" 132
6.3 Inclusion de C_{60} 132

Conclusion 137

Introduction

Le concept d'auto-assemblage chimique des molécules s'est développé dans les années 80 notamment grâce aux travaux de Jean-Marie Lehn, qui reçu le prix Nobel de chimie en 1987 et fut un pionnier de la chimie supramoléculaire. Ces recherches, portant sur les processus d'auto-assemblage, faisaient intervenir une véritable reconnaissance moléculaire montrant alors qu'il était possible de recréer de manière synthétique un des phénomènes fondamentaux de la vie, responsable de la formation de nombreux systèmes biologiques complexes. Parallèlement, on note le développement de l'électronique organique, basé sur l'utilisation des propriétés électroniques intrinsèques des molécules. Les années 90 ont ainsi vu l'émergence de la recherche appliquée concernant des composants tels que les transistors organiques à effet de champ, les cellules photovoltaïques ou les diodes électroluminescentes. Ces composants électroniques planaires utilisent pour la plupart les phénomènes d'auto-assemblages moléculaires sur des systèmes de couches minces organiques, ceci amenant à la conception de matériaux organiques à l'ordre structural élevé, gage de hautes performances. On relate de même l'essor d'une recherche plus fondamentale focalisée sur la compréhension et la maîtrise des interactions génératrices des auto-assemblages moléculaires organiques sur les surfaces. Une majorité de ces travaux tire parti des aptitudes des nouvelles microscopies à champ proche permettant d'imager et de manipuler individuellement des molécules et des atomes. Néanmoins, malgré les efforts investis dans cette voie de recherche, la constitution de systèmes 2D organiques rassemblant à la fois des molécules fonctionnelles et une structure de couche utilisable pour des applications futures demeure problématique, la principale raison étant la difficulté de prédire les propriétés d'auto-assemblage des molécules et leur comportement à l'échelle du nanomètre. C'est dans cette optique que cette étude a été développée. Le travail présenté dans cette thèse

consiste à élaborer et caractériser à l'échelle nanométrique par microscopie à effet tunnel des auto-assemblages de monocouches organiques fonctionnelles novatrices pouvant être utilisées à terme dans l'électronique organique.

- La démarche a consisté dans un premier temps à étudier l'influence de la substitution de grands cristaux liquides discotiques sur leurs auto-arrangements 2D. Le choix des substrats, devant être atomiquement plats afin de permettre cette étude, s'est porté d'une part sur le graphite HOPG servant de référence ; d'autre part sur des substrats d'or déposé sur mica, ce métal étant plus "technologique" car très répandu dans l'industrie des composants électroniques. Sur ces substrats l'objectif a été de physisorber une famille de trois molécules de HBC ayant des substituants périphériques différents. Ensuite, les monocouches de HBC ont été caractérisées à l'aide d'un STM à l'interface liquide/solide. Ces expériences nous ont permis de démontrer la possibilité d'induire la formation de colonnes de HBC allongées sur la surface en se servant de la pointe du STM. (Chapitre 3)

- L'objectif dans un deuxième temps a été de générer des monocouches colonnaires d'HBC liées fortement à la surface. Pour cela, l'influence de l'introduction dans la structure des HBC de deux sortes de fonctions soufrées a été étudiée lors de dépôts de monocouches sur des surfaces d'or. L'effet attendu de ces fonctions soufrées étant de permettre une chimisorption des colonnes sur la surface. (Chapitre 4)

- L'adsorption des molécules d'HBC aussi bien physisorbées que chimisorbées s'est révélée être très dépendante de la nature du substrat. Cela a conduit à chercher à influencer de façon fine l'auto-arrangement des molécules adsorbées en changeant les propriétés morphologiques du substrat. C'est en suivant cette optique que l'étude a ensuite porté sur l'influence d'une monocouche tampon d'alcanes déposés sur graphite HOPG ; ceci afin d'aller plus avant dans le contrôle de l'auto-arrangement des molécules d'HBC. Pour cela, des molécules d'HBC-C_{12} ont été déposées sur des monocouches tampons constituées d'alcanes $C_{50}H_{102}$ et $C_{25}H_{52}$. (Chapitre 5)

- L'approche consistant à utiliser une monocouche organique tampon préalablement déposée sur le substrat pour diriger l'adsorption d'une deuxième molécule a été validée dans le cas des HBC-C_{12} physisorbées sur une monocouche d'alcane. C'est pourquoi ce type d'approche a été utilisé dans la dernière partie de cette thèse, où nous avons utilisé

la morphologie lacunaire d'une monocouche tampon d'oligothiophènes afin d'induire une adsorption régiosélective de fullerènes sur la surface. (Chapitre 6)

Chapitre 1

Généralités

Ce travail de thèse a porté sur l'étude à l'échelle du nanomètre des auto-assemblages bidimensionnels moléculaires, on parlera alors de monocouches moléculaires auto-organisées. L'auto-assemblage moléculaire est un processus d'organisation spontanée dont les briques élémentaires sont ici des molécules organiques conjuguées. De la reconnaissance et l'imbrication des molécules les unes avec les autres résultent des structures supramoléculaires ayant la plupart du temps un grand ordre intrinsèque. Cet ordre supramoléculaire est dans le cas des monocouches auto-organisées dirigé principalement par deux types d'interactions. Tout d'abord il faut prendre en compte les interactions existantes entre les molécules à l'intérieur même de la monocouche, mais aussi les interactions présentes entre les molécules et la surface sur laquelle elles sont déposées.

L'étude de tels auto-arrangements moléculaires est d'un intérêt fondamental mais trouve aussi, avec le développement de l'électronique organique, une importance plus appliquée. En effet, avec l'essor de l'électronique organique, cherchant à remplacer les semi-conducteurs inorganiques classiques tel que le silicium par des molécules organiques, il s'est avéré que les performances des composants produits dépendaient grandement de l'arrangement et de l'ordre supramoléculaire existant entre les molécules. Il y a donc lieu d'acquérir une connaissance approfondie de l'arrangement supramoléculaire de telles molécules sur les surfaces, et ceci à l'échelle moléculaire afin de rendre ces matériaux plus performants. Pour ce faire, la technique de microscopie à effet tunnel à l'interface liquide/solide s'avère tout à fait adaptée.

Dans la première partie de ce chapitre bibliographique sont introduits les concepts d'adsorptions physique "physisorption" et chimique "chimisorption", ceux-ci intervenant dans les phénomènes d'auto-arrangement des monocouches organiques sur des surfaces. Dans une deuxième partie nous introduirons le concept d'électronique organique et prendrons l'exemple des molécules de HBC pour mettre en valeur l'importance qu'a l'ordre supramoléculaire des molécules organiques sur les performances de composants électroniques. Finalement nous décrirons rapidement les bases du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel et décrirons plus particulièrement son application aux systèmes bidimensionnels organiques.

1.1 Adsorption de molécules sur les surfaces

La formation des auto-assemblages en plus d'être dépendante des interactions entre molécules la constituant l'est aussi des interactions entre les molécules et la surface. Les nanostructures moléculaires voient donc dans la majeure partie des cas leur structure influencée par la cristallinité des surfaces sur lesquelles elles sont formées. Il est d'usage de différencier les deux types d'interactions molécule-surface que sont la faible physisorption et la forte chimisorption.

1.1.1 Physisorption et auto-assemblage

La physisorption est l'interaction de faible intensité qui lie une molécule au substrat sur lequel elle est déposée [1]. L'énergie liant alors la molécule au substrat est de l'ordre de 20 kJ/mol ce qui n'est pas suffisant pour briser une liaison chimique. Les molécules étant liées de cette façon à la surface ne connaîtront pas alors de grands bouleversements dans leurs structures chimiques et électroniques. Les deux contributions principales participant à la physisorption sont les forces attractives à grande distance de Van der Waals et les forces répulsives électroniques à courte distance. Il en résulte un potentiel incluant ces deux sortes de force et qui est communément accepté comme décrivant la physisorption [2], il s'agit du potentiel de Lennard-Jones que l'on écrit :

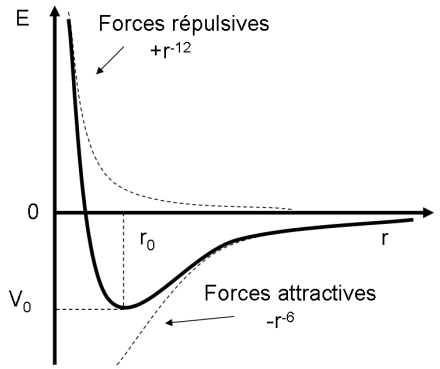


FIG. 1.1 – **Schéma du potentiel de Lennard-Jones.** Ce potentiel souvent utilisé pour simuler les phénomènes de physisorbtion est la résultante du potentiel des forces répulsives à petite distance et des forces de Van der Waals, attractives à longue distance.

$$V = -4V_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right] \tag{1.1}$$

où V_0 est le minimum de l'énergie potentielle et σ le diamètre effectif de la molécule. Le tracé de ce potentiel est visible Figure 1.1.

Exemples d'auto-assemblages moléculaires physisorbés étudiés par STM

On dénote dans la littérature de très nombreuses études d'auto-assemblages bidimensionnels physisorbés étudiés par STM. A titre d'exemples on peut remarquer les nombreux articles parus présentant la structure de monocouches d'alcanes physisorbés aussi bien sur le graphite [3] [4] que sur l'or [5] [6]. La structure lamellaires des monocouches d'alcanes est décrite plus en détail dans le chapitre 5. Les cristaux liquides discotiques sont de bons candidats pour l'auto-assemblage sur des surfaces, la plupart ayant un noyau aromatique plan, pouvant s'adsorber à plat sur les surfaces, entouré de substituants alkylés. Les dérivés de porphyrine ou de phtallocyanines forment donc des auto-assemblages physisorbés [7]. De même, les triphénylènes montrent des auto-arrangements à grandes échelles sur des substrats d'or ou de graphite [8] [9] [10].

Par ailleurs, on trouve dans la littérature de nombreuses publications faisant état des capacités d'auto-assemblage de molécules dérivées des hexa-péri-hexabenzocoronènes sur

différentes surfaces atomiquement planes. Toerker et al. décrivent l'auto-assemblage des molécules de HBC (Hexa-*peri*-benzocoronène) non substituées sur des surfaces d'Au(110)[11] et graphite [12]. Stabel et al. décrivent quand à eux l'auto-assemblage sur graphite de molécules de HBC ayant six substituants alkyles en C_{12} [13]. De même, d'autres dérivés de HBC dont on fait varier les substituants forment des nanostructures hautement ordonnées sur graphite [14]. Récemment, l'influence de liaisons hydrogènes, existantes entre les molécules du fait de substituants spécifiques, a été rapporté par Wasserfallen et al. [15]. Des diades HBC-Pyrene ont été synthétisées et montrent une structure 2-D cristalline sur des surfaces de graphite [16] ; ce sont des dérivés de ces diades s'auto-arrangeant sur les surfaces qui ont permis par la suite la constitution d'un prototype de transistor à effet de champ de taille moléculaire [17]. L'étude de l'auto-arrangement de molécules dérivées des HBC fait l'objet des chapitres 3 à 5.

En outre, on dénote récemment la synthèse de nouvelles molécules d'oligothiophènes dont l'auto-assemblage a été étudié par STM. Ainsi, Roncali et al. rapportent l'auto-assemblage d'oligomères linéaires sur HOPG [18]. De même, l'influence des substituants alkyles sur l'adsorption de ces oligomères sur des surfaces de Si(100) a été étudiée [19] et l'adsorption d'oligomères 2-D a été rapporté par Mahieu et al. [20] sur des surfaces d'HOPG et Si(100). Par ailleurs Mena-osteritz et al. montrent la possibilité de former des monocouches lacunaires en utilisant les propriétés d'adsorption d'oligothiophènes cycliques [21] [22] ce qui permet la complexation ultérieure de fullerènes dans les cavités ainsi créées sur la surface. La formation de monocouches auto-assemblées basées sur des oligothiophènes et leur capacité à complexer des molécules de fullerènes fera l'objet du chapitre 6.

1.1.2 Chimisorption et auto-assemblage

La chimisorption est caractérisée par la formation d'une liaison covalente entre les molécules et la surface. L'énergie de liaison est alors de l'ordre de 200 kJ/mol ce qui est largement plus important que les énergies mises en oeuvre dans les phénomènes de physisorption [23]. Dans ce cas, les molécules formant les monocouches auto-arrangées sont

fortement liées au substrat et la stabilité des couches chimisorbées est donc largement plus importante que celle des monocouches simplement physisorbées sur la surface.

Exemples d'auto-assemblages chimisorbés étudiés par STM

On dénombre de nombreuses études STM d'assemblages d'alcanethiols et dérivés chimisorbés sur des surfaces de cuivre, argent ou or [24]. Les molécules d'alcanethiol sont constituées d'une chaîne alkyle se terminant par un groupement S-H présentant une grande réactivité avec les surfaces d'or. Dans ce cas, la réaction chimique à prendre en compte consiste en une addition oxydante de la fonction S-H sur la surface d'or suivie par une élimination réductive de l'hydrogène. Il en résulte une liaison covalente entre l'atome de soufre et les atomes d'or. On note que les terminaisons thiolées (S-H) peuvent être utilisées pour immobiliser différentes molécules aromatiques [25] [26] ou des molécules à intérêt biologique [27]. Par ailleurs, on remarque aussi l'utilisation de terminaisons greffantes ayant des ponts disulfure (S-S) pouvant elles aussi former des liaisons fortes avec des substrats d'or [28] [29]. Dans le chapitre 4 nous verrons comment constituer grâce à des terminaisons thiols et disulfure des monocouches de HBC chimisorbées sur des surfaces d'or.

1.2 Electronique organique

1.2.1 Des molécules pour l'électronique

Un semi-conducteur organique est un composé organique sous la forme d'un cristal ou d'un polymère, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. On entend par là que ces matériaux organiques ont des propriétés de conduction par porteurs de charge, électrons ou trous, et que leur structure électronique montre la présence d'une bande d'énergie interdite . Ce caractère semi-conducteur est commun aux polymères conjugués qui sont une classe de matériaux caractérisés par des systèmes d'électrons π dont les électrons sont délocalisés le long du squelette, ce dernier contenant alternativement des liaisons π et σ. C'est cette délocalisation des électrons π ainsi que l'alternance des liaisons π et σ qui est à la base de l'ouverture d'une bande interdite dans la structure

électronique de la molécule [30]. Cette bande interdite est en général comprise entre 2 eV et 4 eV, valeur qui sépare les "électrons de valence" des "électrons de conduction".

1.2.2 Applications

C'est le caractère semi-conducteur commun aux polymères et aux oligomères conjugués qui est à l'origine du développement de l'électronique organique ou électronique plastique, qui intègre ces matériaux organiques au sein de composants électroniques. Les principales applications découlant de cette approche sont les transistors organiques à effet de champ (OFET [31] [32] [33] [34] [35] [36]), les cellules photovoltaïques ([37] [38]) et les diodes électroluminescentes (OLED [39] [40] [41]), ces dernières étant déjà présentes sur le marché depuis l'an 2000, principalement au travers d'écrans d'affichages.

Le transport électronique au sein d'un matériau organique dépend de plusieurs facteurs. Ainsi, la mobilité des porteurs de charge dépend du transport électronique à l'intérieur d'une molécule mais aussi du transport de charge entre les molécule d'un même domaine et finalement du transport de charge entre les domaines. L'organisation des molécules aura donc une influence marquée sur les propriétés électroniques des matériaux développés. On a ainsi à la fois un facteur moléculaire et un facteur supramoléculaire régissant les propriétés électroniques des matériaux organiques. On devra donc effectuer un travail de synthèse en amont afin de définir les paramètres tels que la largeur de la bande interdite et les positions respectives des orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de molécules isolées. Mais en plus de cela, il faudra porter une attention toute particulière à l'arrangement qu'auront les molécules les unes avec les autres au sein du matériaux car les performances des composants tels que les OFET ou OLED y sont étroitement liés. C'est dans cette optique que cette thèse s'inscrit, le travail présenté ici ayant majoritairement porté sur l'étude de l'arrangement supramoléculaire de molécules organiques fonctionnelles en vue de développer des matériaux dont la nanostructure serait la plus ordonnée possible.

1.2.3 Utilisation des HBC dans l'électronique organique

Une famille de molécules organiques conjuguées particulièrement intéressante, les HBC ou hexa-péri-hexabenzocoronènes a été synthétisée par le groupe de Klaus Muellen du Max-Planck Institut à Mainz. Ces molécules ont prouvé être de bons candidats pour l'organique électronique aussi bien pour leur propriétés électronique que pour leur capacité à s'auto-assembler. Les molécules de HBC présentent un système π bidimensionnel qui est décoré par des substituants périphériques, le plus souvent des chaînes alkyles. La présence de ces substituants permet, sous certaines conditions, aux molécules de HBC de former une mésophase discotique colonnaire où les disques aromatiques des molécules s'empilent les uns sur les autres (Figure 1.2a). Herwig et al. [42] ont montré que ces cristaux liquides discotiques adoptaient une mésophase cristal liquide s'étendant sur une large gamme de température allant de $60°C$ à $399°C$. La température de transition de la mésophase cristalline peut être contrôlée en faisant varier la nature chimique des substituants [43]. Le large recouvrement des orbitales π des noyaux des molécules au sein d'une colonne permet aux porteurs de charge d'atteindre une mobilité de $1cm^2\ V^{-1}s^{-1}$ le long des colonnes dans la mésophase cristalline [44], il faut remarquer ici que cette valeur a été déterminée à l'aide de la technique appelée "time-resolved microwave conductivity" et non en configuration composant. Au vu des qualités électroniques et structurelles de ces matériaux HBC, l'idée est venue d'utiliser les colonnes formées par ces molécules en tant que nanofils semi-conducteurs et de les intégrer dans des structures de composants électroniques. De plus, ces colonnes de noyaux aromatiques sont le plus souvent entourées de chaînes alkyles isolantes, ce qui permettrait aux colonnes de HBC de jouer le rôle de nanofils semi-conducteur coaxiaux.

Afin de créer un matériaux intégrable dans des composants, il faut donc d'une part pouvoir créer des colonnes ayant un ordre intrinsèque le plus grand possible ; d'autre part réussir à maîtriser l'orientation des colonnes par rapport aux électrodes des composants, ce dernier paramètre étant très dépendant de la nature du composant électronique que l'on cherche à concevoir.

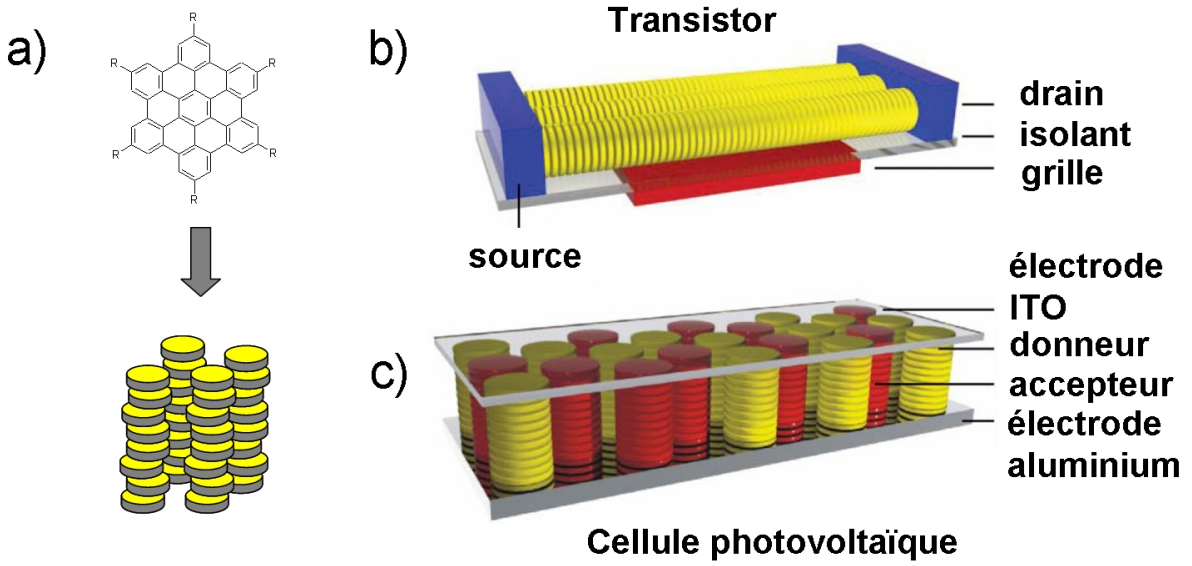


FIG. 1.2 – **Les molécules de HBC pour l'électronique organique.** a) Les molécules d' HBC substituées peuvent former dans leur mésophase discotique des colonnes où les molécules sont empilées les unes sur les autres. b) Schéma d'un transistor organique à effet de champ et de la conformation des colonnes de HBC sur la tranche composant des nanofils semi-conducteurs reliant la source et le drain du composant électronique. c) Schéma d'une cellule photovoltaïque organique mêlant des colonnes de HBC dans une configuration telle que leur axe principal soit perpendiculaire au plan de la surface. Les molécules formant la première monocouche sont physisorbées à plat sur la surface. D'après [45].

Ainsi, comme le montre la Figure 1.2, la configuration optimale des colonnes de HBC dans une configuration transistor serait des colonnes couchées sur une surface isolante reliant les électrodes source et drain d'un tel composant. Cette configuration permettrait alors le transport de charge uniaxe entre les électrodes. Différentes méthodes permettant l'alignement des molécules dérivées de HBC ont été ainsi employées dans le but de créer des couches minces composées de colonnes pouvant à terme être intégrées au sein de transistors.

Ainsi Tracz et al. [46] comme Breiby et al [47] ont utilisé la technique dite de "zone casting" afin de former des couches minces fibrilaire (10-20 nm d'épaisseur) grâce à des dérivés de HBC. Cette technique consiste à déposer localement grâce à une source fixe une solution de molécules sur un substrat en mouvement tout en contrôlant la température.

Laursen et al. [48] reportent quant à eux la possibilité de former de grands domaines colonnaires de molécules de HBC amphiphiles en se servant de la technique de Langmuir-Blodgett.

Une autre approche déjà décrite par Wittman et al. [49] et réutilisée par Van de Craats et al. [50] fait intervenir une couche de PTFE (Poly Tétra Fluoro Ethylène ou téflon). Cette couche par sa structure va induire la formation de domaines colonnaires uniaxes de dérivés de HBC, ces domaines ayant une taille micrométrique.

Finalement Shklyarevskiy et al. [51] ont montré la possibilité d'aligner les colonnes de HBC en ayant recours à d'intenses champs magnétiques. Cette technique tire parti de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique des molécules de HBC, ce qui permet de les aligner à l'aide de champs magnétiques de l'ordre de 20 Teslas.

Des transistors à effet de champ intégrant des molécules de HBC adsorbées sur la tranche ont déjà été développés, ces derniers montrant des caractéristiques de mobilité assez moyenne, bien en dessous de la valeur de 1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ reporté précédemment.

En utilisant la technique d'alignement par champ magnétique, une mobilité de porteur de charge maximale de $0.6 \times 10^{-4} cm^2V^{-1}s^{-1}$ a été obtenue en configuration composant [51]. De même, les mesures résultant de transistors utilisant un substrat de PTFE donnent une valeur de $0.5 \times 10^{-3} cm^2V^{-1}s^{-1}$ [50]. Les meilleurs résultats concernant la mobilité des porteurs de charge a été atteinte lors de l'élaboration de la couche mince colonnaire

grâce à la technique de "zone-casting", la valeur de la mobilité des porteurs de charge étant de $5 \times 10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1}$ [52].

Cette diminution de la mobilité de porteurs de charge dans la configuration transistor par rapport à la valeur "théorique" est attribuée par les auteurs à des problèmes de contacts entre le matériaux semi-conducteurs et les électrodes, mais aussi à la présence de défauts structuraux au sein des colonnes. Il apparaît donc qu'un travail plus fondamental portant sur l'amélioration de l'ordre supramoléculaire des molécules de HBC sur la tranche déposées sur des surfaces est nécessaire. C'est ce que nous nous sommes efforcé de réaliser, les résultats des expériences étant introduites dans le chapitre 3 où grâce à la technique de STM à l'interface liquide/solide, nous arrivons à induire la formation de monocouche et multicouches de colonnes allongées sur la surface. En outre, dans le chapitre 4 nous décrivons la formation de monocouches colonnaires de HBC chimisorbées sur des surfaces de graphite.

D'autre part, si on considère des composants photovoltaïques à base de HBC, il apparaît que la configuration des colonnes devra alors être telle que les molécules de HBC devront avoir leur noyau aromatique adsorbé à plat sur la surface de l'électrode afin de constituer des colonnes dont l'axe principal serait perpendiculaire à la surface (Figure 1.2). Dans cette configuration les colonnes relient l'électrode métallique à une électrode d'ITO transparente. Il faut alors mêler au sein du matériau des molécules donneuses (D) et des molécules acceptrices (A) d'électrons afin de constituer des chemins séparés pour le transport des porteurs de charge, trous et électrons. De tels matériaux ont été développés mêlant un dérivé d'HBC et des molécules de perylènedimiide qui ont été ensuite testés dans des configurations composants [53]. Dans l'optique de développer de tels composants, Il apparaît important d'étudier l'arrangement des molécules sur les surfaces lorsqu'elles sont adsorbées à plat, cet arrangement de la première monocouche pouvant influencer la formation des colonnes perpendiculaires à la surface. Nous avons abordé ce sujet dans le chapitre 3 où nous avons étudié l'auto-arrangement de molécules de HBC sur des surfaces atomiquement planes de graphite et d'or.

1.3 Le microscope à effet tunnel (STM)

1.3.1 Les différentes techniques à sonde locale

Le microscope à effet tunnel (STM : Scanning tunnelling Microscop) a été inventé dans les laboratoires d'IBM Zürich en 1981. Ce microscope fait office d'ancêtre commun à la famille des microscopes à sonde locale. Bien que le nombre de variantes de cette technique soit en perpétuelle évolution, certaines caractéristiques restent invariantes. Il s'agit la plupart du temps d'une pointe très effilée qui "interagit" avec la surface de l'échantillon mesuré et recueille des informations de façon très locale. Les interactions pointe-échantillon doivent être très sensibles aux variations de la distance sonde/échantillon. Un circuit piézoélectrique permet le déplacement de la sonde (ou de l'échantillon) dans l'espace avec une précision de quelques fractions d'Angström. Finalement un système de régulation est utilisé pour contrôler la distance sonde/échantillon. Les principaux microscopes à sonde locale sont les suivants :

- STM (Scanning tunneling microscopy). Une pointe très effilée est amenée très près de la surface jusqu'à ce qu'un courant tunnel s'établisse. La pointe est alors balayée sur la surface tout en détectant les variations du courant tunnel. On ne peut alors mesurer la surface que de matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. [54]
- AFM (Atomic force microscopy), la sonde d'un AFM est constituée d'une poutre terminée par une pointe effilée. Les forces entre la pointe et la surface mènent à la déformation de la poutre. Cette déformation est mesurée en utilisant un faisceau laser se réfléchissant sur la surface de la poutre. Les déplacements du faisceau laser réfléchi sont alors détectés par une photodiode. Cette technique permet de mesurer des surfaces isolantes. [55]
- MFM (Magnetic force microscopy). Une pointe magnétique portée par une poutre est amenée proche de la surface, ce qui permet de mesurer les forces magnétiques entre la pointe et le substrat. [56]
- SNOM (Scanning near-field optical microscopy) Une source de lumière très proche de l'échantillon balaye la surface. Cette source est constituée de lumière passant au travers d'une ouverture dont le diamètre est inférieur à la longueur d'onde de la

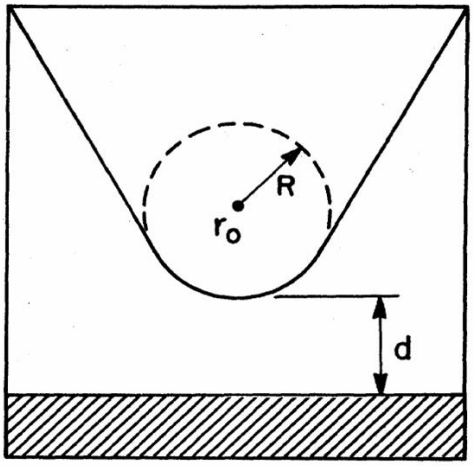


FIG. 1.3 – **Modèle de la jonction tunnel.** La pointe du STM est modélisée par un cercle de rayon R et la surface par un plan infini. La pointe et la surface sont séparées par une distance d. D'après [58].

lumière, ce qui permet d'obtenir une résolution inférieure à la longueur d'onde des photons utilisés. La résolution atteinte est alors bien meilleure que celle possible avec des microscopes optiques conventionnels. On peut à l'aide de cette technique mesurer des surfaces isolantes. [57]

1.3.2 Principe de fonctionnement du STM

La technique du STM repose sur "l'effet tunnel" qui est un effet purement quantique dans lequel des électrons d'un matériaux conducteur pénètrent au travers d'une barrière de potentiel classiquement impénétrable (traditionnellemnt le vide) dans un deuxième conducteur. Ce phénomène vient d'une "fuite" des fonctions d'onde respectives dans le vide et de leur recouvrement dans la zone interdite. L'échelle caractéristique pour qu'un tel recouvrement soit significatif est l'échelle atomique. L'intensité du courant tunnel en résultant dépend de façon exponentielle de la distance séparant les deux conducteurs, c est à dire dans le cas du STM, la distance séparant la pointe du microscope de l'échantillon mesuré. Tersoff et Harmann [58] ont proposé une description théorique de l'effet tunnel s'établissant entre une surface et une pointe, pouvant être appliqué au système expérimental du microscope à effet tunnel. Afin de simplifier le problème, on modélise la

jonction par une portion de sphère de rayon R, centrée en $\vec{r_0}$ et placée à une distance d d'un plan infini. On suppose de plus que l'effet tunnel se produit entre deux métaux dont le travail de sortie Φ est le même. L'expression proposée est valable si $kT << eV_t << \Phi$ c'est à dire dans la limite des tensions et températures faibles et si $\kappa z_0 >> 1$ c'est à dire dans la limite des barrières épaisses. On obtient alors l'expression du courant tunnel I_t :

$$I_t = \frac{32\pi^2\hbar^3 e^2}{(2m)^2}.V_t.R^2.D_t(E_F).\rho(\vec{r_0}, E_F).e^{2\kappa R} \tag{1.2}$$

où

- D_t est la densité locale d'états électroniques de la pointe à l'énergie de Fermi
- $\rho(\vec{r_0}, E_F)$ est la densité locale (au niveau de la pointe), d'états électroniques de la surface de l'échantillon à l'énergie de Fermi. ce terme est proportionnel à $exp(-2\kappa(R+d))$
- $\kappa = \frac{\sqrt{2m_e\Phi}}{\hbar}$
- V_t la tension appliquée à la pointe du STM
- $\hbar$, e, et m sont la constante de Planck, la charge de l'électron et la masse de l'électron.

On remarque alors que I_t augmente proportionnellement à la tension appliquée par la pointe du microscope. Cela revient à dire que lors de mesures STM pour maintenir un courant constant tout en augmentant la tension il faut que la distance entre la pointe et l'échantillon augmente.

On retrouve la décroissance exponentielle de I_t avec la distance d pointe-échantillon. En effet en prenant en considération que $\rho(\vec{r_0}, E_F) \propto exp(-2\kappa(R+d))$ on trouve :

$$I_t \propto e^{-2\kappa d} \tag{1.3}$$

On a donc une dépendance très élevée du courant tunnel par rapport à la distance séparant la pointe de l'échantillon ce qui assure une très grande résolution verticale pour le microscope à effet tunnel.

En outre, la résolution latérale du STM est liée à la forme de la pointe. En effet si $d << R$:

$$I_t(x_0 + \Delta x) = I_t(x_0)e^{-\frac{\kappa(\Delta x)^2}{R}} = I_t(x_0)e^{-2\frac{(\Delta x)^2}{\delta^2}} \tag{1.4}$$

où $\delta = \sqrt{\frac{2R}{\kappa}}.R$. La grandeur δ est homogène à une distance et correspond à la résolution latérale. L'apex de la pointe contribue donc de façon largement majoritaire à I_t. L'obtention d'une résolution intramoléculaire nécessite donc l'utilisation de pointes aussi fines que possible.

Traditionnellement I_T ne dépasse pas la dizaine de nanoampères, ce qui nous donne une distance pointe-échantillon d'une dizaine d'Ångstroms. Afin de collecter des informations intéressantes sur l'échantillon, c'est à dire typiquement "mesurer" des atomes, la distance d doit être déterminée avec une précision de 0.1 Å. De même, on doit être capable d'atteindre une précision latérale de l'ordre de 1 à 2 Å. L'utilisation de positionneurs piézoélectriques rend possible une telle résolution.

1.3.3 Modes de fonctionnement du STM

Des deux modes de fonctionnement décrits dans cette section, le mode "courant constant" est celui que nous avons systématiquement utilisé lors des mesures dont les résultats sont présentés dans cette thèse. Par ailleurs, nous nous sommes servi du mode de mesure "hauteur constante" uniquement lorsque les caractéristiques des échantillons l'imposaient, ces mesures font l'objet du chapitre 4.

Mode courant constant

Dans ce mode de fonctionnement, on assigne au courant une valeur donnée qui restera constante tout au long de la mesure, ce qui amènera la pointe du STM à "suivre" la topographie de l'échantillon. Pour ce faire la distance tunnel d est ajustée à l'aide de la boucle de régulation. En effet, il est possible d'augmenter ou de réduire la distance d en faisant varier la tension U_0 appliquée sur les éléments piézoélectriques au repos. Pour acquérir une image de l'échantillon on doit donc balayer la surface et enregistrer la quantité par laquelle la pointe doit être rétractée afin de pouvoir garder le courant tunnel constant. Le signal enregistré lors d'une mesure sera la variation de tension appliquée sur le tube piézoélectrique dans la direction z en fonction de la position latérale de la pointe,

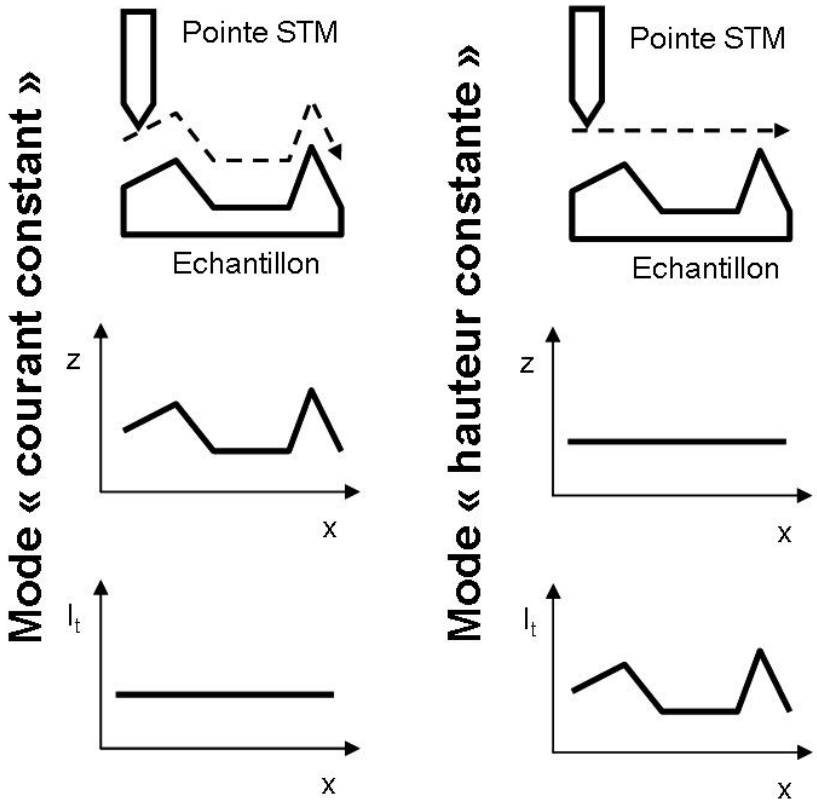


FIG. 1.4 – **Comparaison des modes STM** "courant constant", lorsque les éléments piezos réagissent à la topographie de l'échantillon, et "hauteur constante", lorsque la boucle de régulation est inopérante.

$\Delta U_z(x, y)$, ce qui donnera la "topographie" de la surface. L'interprétation de l'image STM résultante n'est pourtant pas triviale, le contraste STM étant aussi influencé par les propriétés électroniques de l'échantillon.

Mode hauteur constante

Dans ce mode de fonctionnement, la boucle de régulation agissant sur la tension appliquée aux éléments piézoélectriques U_z doit être idéalement déconnectée. Ainsi la pointe du STM ne suivra plus la rugosité de la surface mais restera à une hauteur quasi constante. Le signal enregistré sera alors l'intensité du courant tunnel en fonction de la position latérale de la pointe, $I_t(x, y)$. Le contraste de l'image courant résultante sera dépendant de la topographie mais il ne sera alors plus possible de mesurer directement la hauteur des différents objets sur la surface. L'avantage de cette configuration par rapport au mode courant constant est que l'on peut alors balayer la surface plus rapidement puisqu'il n'y a plus besoin d'avoir une régulation instantanée de la distance tunnel. Par contre le mode hauteur constante est à réserver à des échantillons très plats, puisque la boucle de régulation est ouverte. Si la surface est rop rugueuse on augmente considérablement les chances d'écraser la pointe sur un relief. Néanmoins, dans le cadre réel d'une expérience, on n'ouvrira pas complètement la boucle de régulation pour permettre à la pointe de suivre l'inclinaison globale du substrat.

1.3.4 "Voir" des molécules avec un STM

Alors que les premières expériences utilisant un STM ont eu pour objet de mesurer des surfaces de solides sans adsorbats, il est rapidement apparu qu'il était possible d'imager des molécules adsorbées sur des surfaces bien que celles-ci aient des propriétés isolantes. Dans ce cas les molécules se trouvent dans l'interstice entre la pointe et l'échantillon, là où les électrons tunnellent. Les molécules isolantes peuvent être alors imagées en influant directement sur la densité d'états électroniques du substrat ou en intervenant sur la probabilité de transmission des électrons selon le modèle résonnant.

Une explication des mécanismes de contraste responsables des images STM de molécules physisorbées et avancée par Spong et al [59]. Il est expliqué que la polarisabilité de

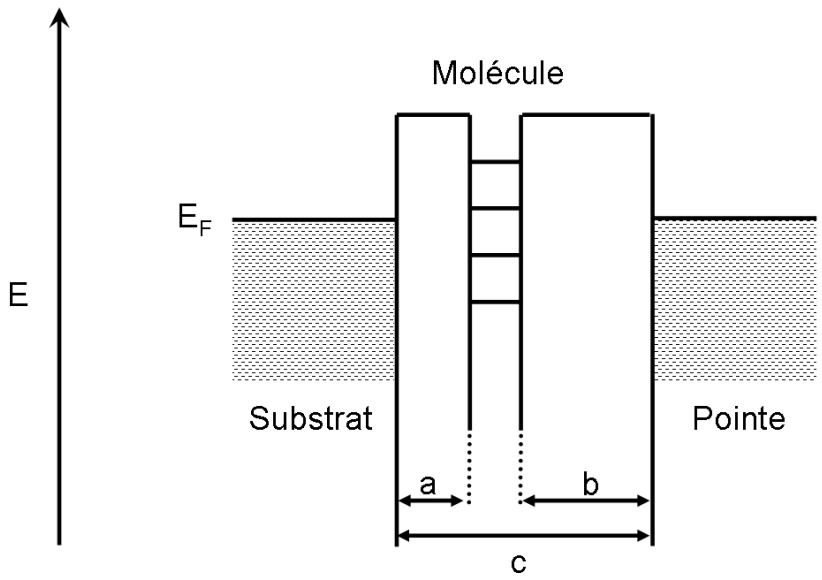


FIG. 1.5 – **Schéma des niveaux d'énergie dans l'interstice tunnel** lors de la présence d'une molécule physisorbée sur le substrat. En l'absence de tension appliquée entre la pointe et le substrat, les niveaux de Fermi de ces derniers sont alignés. La molécule possède ses propres niveaux d'énergie discrets venant de ses orbitales moléculaires. On considère que la molécule est à une distance a du substrat et b de la pointe.

la molécule joue un rôle important dans ce mécanisme. En effet, la polarisabilité d'une molécule sous une tension U induit l'existence d'un dipôle électrique du fait du déplacement des électrons intrinsèques à la molécule. L'existence du dipôle est alors dépendante de la chimie de la molécule et peut différer entre ses différents groupes fonctionnels. Ce dipôle peut alors moduler le travail de sortie du substrat de façon locale et ainsi induire différents contrastes permettant de différentier les différentes fonctions constitutives de la molécule.

Mitzumi et al. [60], quant à eux, ont décrit les premiers le modèle résonnant. On considère alors qu'entre une molécule physisorbée et le substrat, il existe une barrière de potentiel au travers de laquelle les électrons doivent tunneller. Cette barrière de potentiel s'ajoute à la barrière existant entre la molécule et la pointe du STM, qui elle dépend des paramètres de courant et de tension qui sont imposés par le système de contrôle du STM. Les états électroniques intrinsèques à la molécule sont alors déformés mais pas radicalement changés comme dans le cas d'une chimisorption où il y a une hybridation des états électroniques de la molécule avec ceux du substrat. Dès lors, la molécule se comporte comme un puits de potentiel compris entre la pointe du STM et le substrat (cf Figure 1.5). Si un électron tunnel a la même énergie qu'une orbitale de la molécule, la probabilité de tunneller de l'électron sera alors augmentée. C'est donc pour cette raison que le courant tunnel s'intensifie lorsque la pointe du STM arrive à l'endroit où l'orbitale moléculaire est localisée. Cela permet de mesurer des images STM qui correspondent globalement aux orbitales moléculaires des molécules isolées. Le phénomène de résonance tunnel est détaillé Figure 1.6.

1.3.5 Spectroscopie tunnel

Les mesures de spectroscopie tunnel présentées dans cette thèse ont été effectuées à l'interface n-tétradécane/Au(111). Le logiciel utilisé pour mener à bien ces mesures est le logiciel commercial Picostm. Les mesures sont effectuées lors de l'acquisition des images topographiques. Le balayage est alors arrêté un court moment, la boucle de régulation est ouverte et on applique une rampe de tension à la pointe du STM tout en enregistrant les variations du courant tunnel. Une centaine de points est alors acquise pour des valeurs

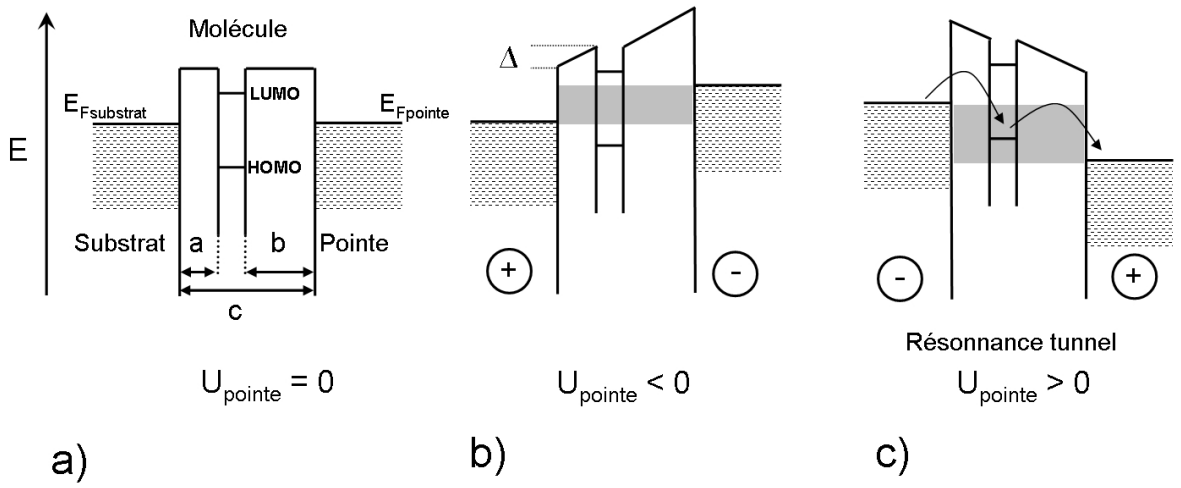


FIG. 1.6 – **Diagramme d'énergie de l'interstice tunnel** pour différentes tensions appliquées aux électrodes. a) La tension U_{pointe} est nulle. Les niveaux de Fermi de la pointe et du substrat sont alignés. La molécule a une position asymétrique dans l'interstice tunnel. Les orbitales moléculaires HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la molécule physisorbée sont représentées. b) La tension U_{pointe} est négative. Les niveaux de Fermi de la pointe et du substrat sont différents. Il faut remarquer qu'à cause de la tension appliquée et de la distance a non nulle, une contribution Δ s'ajoute à l'énergie des orbitales moléculaires de la molécule. Les électrons tunellent de la pointe au substrat. Comme ni la HOMO ni la LUMO ne sont comprises dans la bande d'énergie eU (partie grisée)on n'observe pas d'augmentation du courant tunnel dû à la résonnance tunnel. c) La tension U_{pointe} est positive. L'orbitale moléculaire HOMO se trouve dans la bande d'énergie eU grisée. On aura alors une contribution tunnel additionnelle par l'orbitale HOMO qui se traduira par une augmentation de l'intensité du courant tunnel.

de tensions allant de -1,5 V à +1,5 V. Les courbes courant-tension (ou courbes IV) alors obtenues sont acceptées seulement si elles sont hautement reproductibles à des endroits similaires de la surface. Si après la mesure des courbes I-V un changement de contraste dans l'image topographique est observé, la courbe I-V est alors écartée. De même si un pic singulier non reproductible est trouvé dans la courbe, alors la courbe n'est pas prise en compte. Au minimum une dizaine de courbes I-V sont moyennées pour arriver au résultat présenté. Finalement un critère utile permettant de juger la qualité des courbes I-V est le passage de ces dernières par le point de consigne utilisé durant le balayage de la surface (I_t, V_{scan}).

Chapitre 2

Méthodes et appareillage

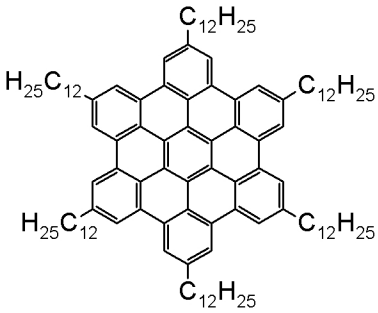
Le but de ce chapitre est de décrire le cadre expérimental de cette étude. Pour ce faire, les différentes molécules étudiées au cours de ce travail seront introduites. De même les substrats atomiquement plats, le graphite HOPG et l'or déposé sur mica, indispensables à l'étude des auto-assemblages moléculaires seront présentés. Finalement, le dispositif expérimental du STM à l'interface liquide-solide servant à la mesure des monocouches organiques sera décrit.

2.1 Aperçu des différentes molécules étudiées

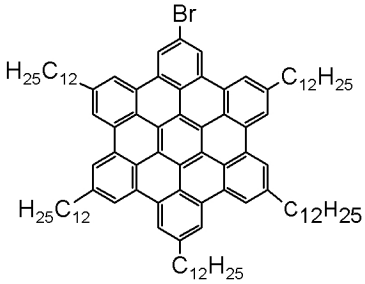
Nous donnons ici une vision d'ensemble des molécules étudiées durant ce travail de thèse. Les structures de chaque molécule sont représentées dans les Figures 2.1, 2.2 et 2.3. Leurs noms usuels, ainsi que leur appellations IUPAC sont résumés dans le Tableau 2.1. L'étude a tout d'abord porté sur des molécules synthétisées par le groupe de Prof. Klaus Müllen du Max Planck Institut à Mainz. Il s'agit de molécules dérivées des hexa-*peri*-hexabenzocoronènes (ou HBC) qui sont des macrocycliques carbonés polyconjugués (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH). La famille de molécules étudiée possède un noyau aromatique discal et non flexible (constitué de 42 atomes de carbone) sur lequel sont greffés différents substituants. On différenciera dans cette famille de molécules HBC, d'une part celles qui ont des substituants peu réactifs et *de facto* sont de nature à se physisorber sur la surface (Figure 2.1) ; d'autre part les HBC portant une fonction greffante sur l'un de leurs substituants et qui ont donc la capacité à former des liaisons chimiques avec le substrat (Figure 2.2). Ces molécules sont des cristaux liquides discotiques et donc ont la capacité de former des mésophases colonnaires par empilement π entre les noyaux aromatiques. De plus elles présentent des propriétés semi-conductrices de type p.

Le travail a ensuite porté sur l'étude de molécules d'oligothiophène bidimensionnelles ayant une forme d'étoile à trois branches ($Btt(T_3H)_3$). Ces molécules ont été synthétisées par le groupe de Dr. Jean Roncali du Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Matériaux d'Angers (CIMMA). Il s'agit plus précisément d'oligothiophènes de symétrie C_{3h} à coeur benzotrithiophène, ce dernier étant rigide. Trois chaînes d'oligothiophène sont greffées sur le coeur et se terminent par des chaînes alkyles en C_6. Le cycle central de la molécule permet dans l'état solide d'avoir un angle dièdre proche de 0° entre deux cycles thiophèniques consécutifs. Ces molécules d'oligothiophènes sont donc planes, ce qui permet une délocalisation électronique optimisée. Par ailleurs, les cristaux formés par ces molécules sont connus pour avoir des propriétés de semi-conducteur de type n, donc donneur d'électrons.

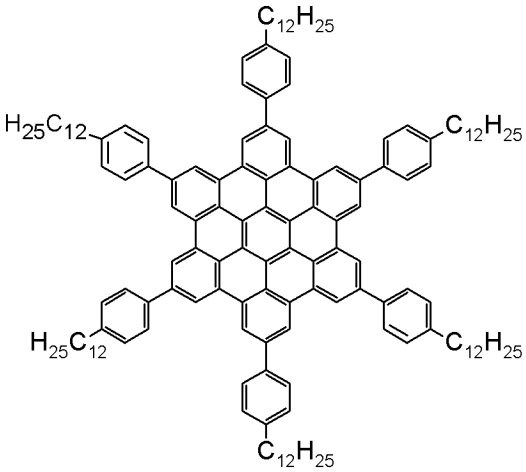
Finalement des molécules de fullerènes ont été utilisées. Ce sont des molécules stables en forme de cage, qui constituent la troisième forme possible de carbone pur ; les deux



1)

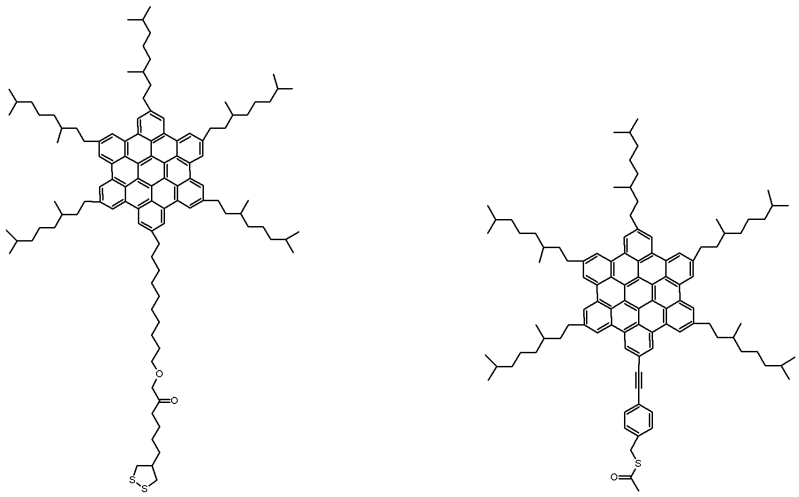


2)



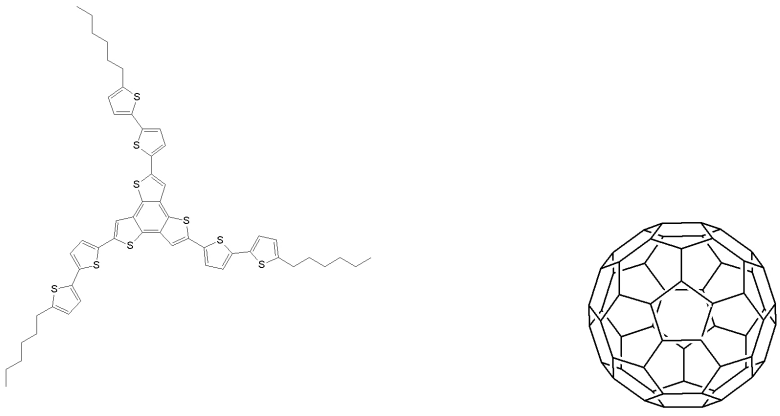
3)

FIG. 2.1 – **Molécules 1-3 étudiées**. Ces molécules sont des dérivés de HBC et ont le même noyau aromatique, seuls les substituants changent. Elles présentent une symétrie 6 sauf **2**. Ces molécules se physisorbent sur des substrats de graphite et d'or. Ces molécules font l'objet des Chapitres 3 et 5. Les dénominations des molécules se trouvent dans Tab. 2.1.



4) 5)

FIG. 2.2 – **Molécules 4-5 étudiées**. Ce sont des dérivés de HBC, elles ont chacune un substituant se terminant par une fonction greffante sur l'or. Ces molécules se chimisorbent sur des substrats d'or. L'étude de l'auto-assemblage de ces dernières est abordé au Chapitre 4. Les dénominations des molécules se trouvent dans le Tableau 2.1.



6) 7)

FIG. 2.3 – **Molécules 6,7 étudiées**. La molécule **7** est un oligothiophène alors que **8** est un fullerène. Leur étude est détaillée au Chapitre 6. Les dénominations des molécules se trouvent dans Tab. 2.1.

Numéro	Nom usuel Dénomination IUPAC
1	HBC-C_{12} Hexa(*n*-dodecyl)hexa-*peri*-hexabenzocoronene
2	HBC-Br 2-Bromo-5,8,11,14,17-pentadodecylhexa-*peri*-hexabenzocoronene
3	HBC-Ph Hexa(4-*n*-dodecylphen-1-yl)hexa-*peri*-hexabenzocoronene
4	HBC-S-S 2-(5-[1,2]dithiolan-3-yl-pentanoic acid dodecyl ester) - 5,8,11,14,17-(3,7-dimethyloctanyl)-HBC
5	HBC-SAc 2-[2-[4-(acetylthiolmethyl)phenyl]ethynyl] -5,8,11,14,17-penta(3,7-dimethyloctanyl]-HBC
6	Btt$(T_3H)_3$ 2,5,8-Tris[5-(5'-hexyl)-2,2'-bithiényl]benzo[1,2-b :3,4-b' :5,6-b"]trithiophene
7	C_{60} [5,6]fullerene-C_{60}-I_h

TAB. 2.1 – **Tableau récapitulatif** des différentes molécules étudiées, de leur nom abrégé et de leur appellation IUPAC.

autres étant le diamant et le graphite. Chaque molécule a la forme d'un ballon de football ; c'est à dire la forme d'un icosaèdre tronqué avec 20 faces hexagonales et 12 faces pentagonales. Les cristaux formés par ces molécules ont des caractéristiques semi-conductrices de type p.

2.2 Substrats

Dans le but d'atteindre la résolution submoléculaire à l'aide d'un STM, il faut impérativement effectuer les mesures en prenant un substrat atomiquement plat et conducteur. De plus la préparation des échantillons et les mesures se faisant le plus souvent à l'air ambiant il faut que ces substrats soient peu oxydables et plus généralement d'une réactivité chimique réduite. Enfin il est préférable que l'élaboration et la préparation des substrats soient aisées. C'est pourquoi le choix s'est porté sur le graphite HOPG et l'or déposé sur mica.

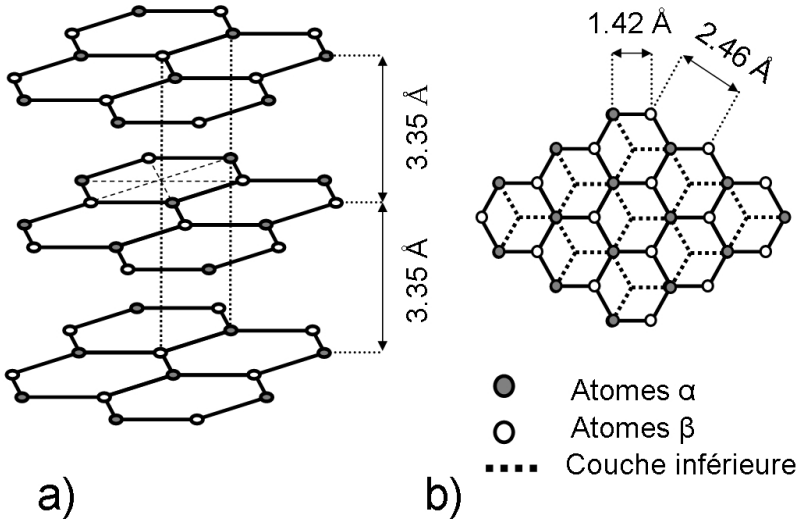


FIG. 2.4 – **Structure lamellaire du graphite** a) En vue éclatée. b) En vue du dessus. Des deux sortes d'atomes de graphite inéquivalents, seuls les atomes β contribuent au contraste STM.

2.2.1 Graphite HOPG

Structure

Le graphite est la forme thermodynamiquement stable du carbone et a une structure en feuillet. Au sein d'un feuillet (aussi appelé graphène), les liaisons entre atomes sont dues au recouvrement des orbitales hybridées en sp_2 formant des liaisons σ entre les atomes de carbones voisins. L'arrangement trigonale planaire des orbitales sp_2 est responsable du réseau en nid d'abeille formé par les atomes de graphite au sein d'un feuillet. De plus, il existe des liaisons π entre les orbitales p_z de chaque atome, ces dernières pointant dans une direction perpendiculaire au feuillet, les électrons π sont délocalisés sur le plan graphène. La structure électronique du graphite «idéal» constitué d'un seul graphène est celle d'un semi-métal bidimensionnel. Du fait de la structure en feuillet, le graphite montre une conductivité électrique anisotrope, celle-ci étant très différente dans le plan des feuillets et dans la direction perpendiculaire à ceux-ci. Comme montré dans la Figure 2.4, les atomes au sein d'un feuillet présentent une structure hexagonale où la distance entre plus proche voisins est de 1.42 Å et la distance entre second voisins 2.46 Å. La cohésion entre

les différents plans de graphite est due à des forces de Van der Waals, ce qui rend la liaison relativement faible. L'empilement des plans de graphite est de type ABA et présente une constante de maille entre les graphènes de 6.70 Å. Au sein de cette structure, le plan B est translaté par rapport au plan A. Ceci amène la moitié des atomes d'une couche à être directement en dessous du centre d'un hexagone formé par les atomes de la couche voisine.

Préparation

Grâce aux faibles forces liant les graphènes les un aux autres, il est possible de cliver facilement un substrat de graphite. Pour cela on collera puis enlèvera un bout de ruban adhésif. Il en résulte une surface atomiquement plane vierge de tout adsorbat. Les terrasses atomiquement planes ainsi formées s'étendent sur des distances allant jusqu'au micromètre sans présenter de défauts de structure. Les marches présentes sur la surface sont le plus souvent monoatomiques ou ont une hauteur multiple de 3.35 Å.

Contraste STM

Il s'avère que pour les images STM d'une surface de graphite HOPG dans les conditions standards, seule la moitié des atomes de graphite constituant la surface est résolue [61] [62]. La Figure 2.5 montre une image STM caractéristique du graphite. Le réseau détecté est alors un réseau hexagonal dont la constante de maille est égale à 2.46 Å, ce qui correspond à la distance entre atomes seconds voisins au sein d'un graphène. La raison avancée dans la littérature pour expliquer un tel contraste tunnel est l'existence de deux sortes d'atomes inéquivalents au sein d'un graphène ; effet connu sous le nom d' "asymétrie des sites de carbone". D'une part les atomes α qui se trouvent à l'apex d'un atome du graphène voisin ; d'autre part les atomes β qui se trouvent à l'apex du centre de l'hexagone formé par les atomes de la couche sous-jacente (Figure 2.4). Plusieurs publications prouvent par le biais de calculs de densité locale d'électrons que le contraste STM est dû aux atomes β du fait de la forme unique de la zone de Brillouin pour les surfaces [0001] du graphite. Cet exemple montre de façon claire que le contraste STM ne reflète généralement pas la structure atomique exacte de la surface. En effet, les mesures STM permettent de mettre

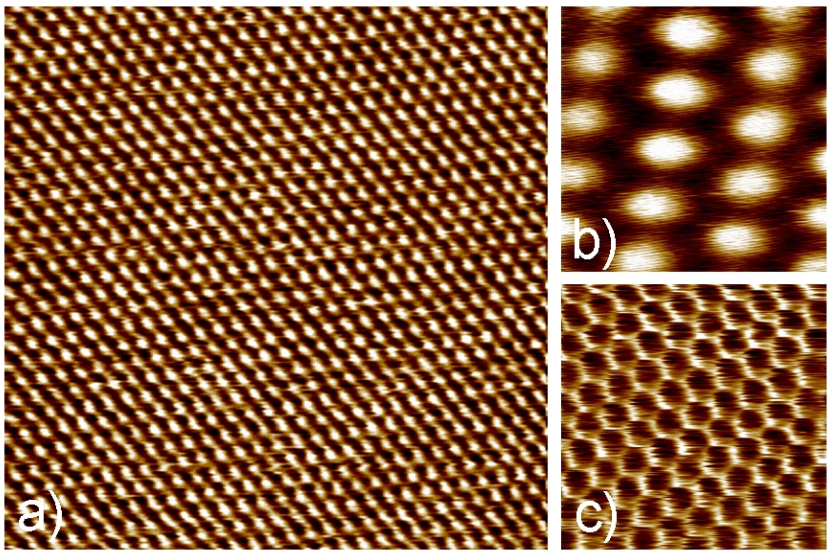


FIG. 2.5 – **Images du graphite** a) Image STM typique d'une surface de graphite HOPG, seuls les atomes β sont visibles $U_t = 100\ mV; I_t = 53\ pA; 7 \times 7\ nm^2$ b) Effet Moiré découlant d'un décalage des réseaux de deux graphènes l'un par rapport à l'autre, on aperçoit les lignes d'atomes du graphite en plus de la superstructure $U_t = 360\ mV; I_t = 129\ pA; 43 \times 43\ nm^2$ c) Image "anormale" du graphite où tous les atomes de la surface sont visibles d'où la structure en nids d'abeille $U_t = 31\ mV; I_t = 1080\ pA; 2.2 \times 2.2\ nm^2$

en évidence des comportements électroniques très différents sur des atomes spatialement équivalents.

Mis à part l'asymétrie des sites de carbone communément observée, il y a possibilité d'acquérir des "images anormales" de surfaces de graphite. En effet la Figure 2.5b montre une image STM obtenue sur une surface nue de graphite. On voit ici apparaître une superstructure dont les paramètres de maille sont beaucoup plus grands que celui du graphite. Il s'agit ici d'un effet Moiré qui a pour cause un léger décalage entre les réseaux d'au moins deux différents graphènes superposés. Ce décalage de réseaux perturbe ainsi les états électroniques de la surface du substrat et impose cette superstructure sur les images STM. Il ne s'agit donc ni d'atomes géants ni de molécules adsorbées sur la surface. Finalement, comme le montre la Figure 2.5c il arrive parfois que tous les atomes de la structure en nid d'abeille soient visibles. Cette structure, qui reflète directement la

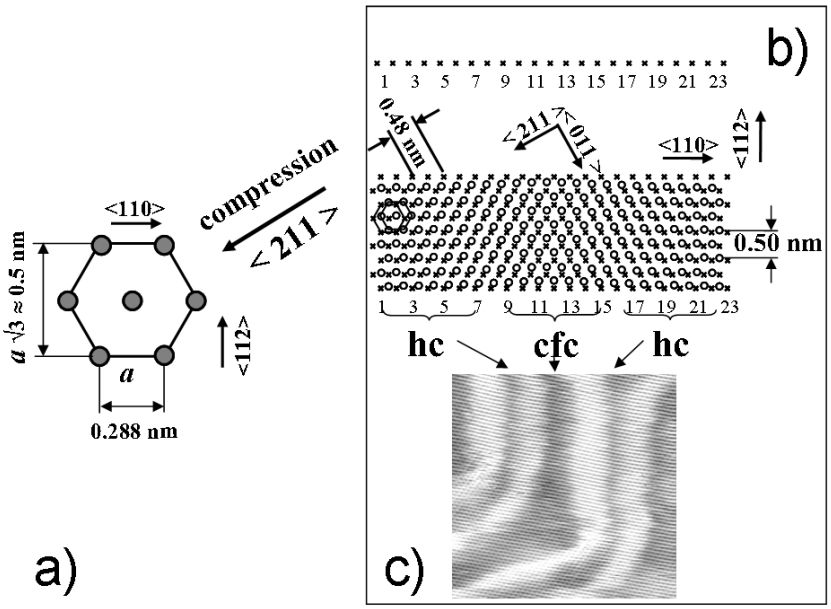


FIG. 2.6 – **Structure de la surface d'Au(111)** a) Cellule unitaire 2D des atomes d'or dans un plan (111) sans reconstruction, b) Une compression uniaxiale de la cellule unitaire hexagonale dans la direction <211> donne l'arrangement des atomes d'or de la couche terminale reconstruite, c) Représentation des atomes d'or de la couche terminale (croix) et de la couche sous-jacente (ronds) lorsque la surface est reconstruite, d) Image STM sous vide correspondante montrant les différents arrangements des atomes d'or ; cfc et hc en contraste foncé et les lignes de reconstruction en contraste clair. $U_t = 200\ mV; I_t = 20\ pA; 30 \times 30\ nm^2$

structure atomique de la surface, n'est visible que dans certaines conditions expérimentales et n'est que très difficilement reproductible.

2.2.2 Substrats d'or déposé sur mica

Alors que le graphite sert de substrat "modèle" pour les expériences d'auto-assemblages, l'or est un matériau plus propice au développement d'applications car largement utilisé dans l'industrie de la microélectronique.

Structure et reconstruction de la surface (111)

L'or est un métal qui a une structure cristalline cubique face centré (cfc). La surface des substrats d'or déposés sur du mica présentent la face cristalline (111) du réseau de Bravais

cfc de l'or. Cette face (111) est la phase dense, elle présente un arrangement compact des atomes en réseau 2D hexagonal centré dont la constante de maille est $a = 2.8$ Å. La particularité de cette surface est qu'elle montre une reconstruction en chevron en $22 \times \sqrt{3}$ (Figure 2.6). Une reconstruction est un arrangement des atomes de surface qui diffère de l'arrangement des atomes au sein du volume, ce qui permet de diminuer l'énergie de surface et d'atteindre l'équilibre thermodynamique. La couche terminale est plus dense que le volume. En effet elle contient 4.5 % d'atomes en plus qu'un plan (111) du volume. Cela revient à une contraction uniaxiale de la maille élémentaire initiale de l'or selon la direction cristallographique <211>. Il en résulte un décalage des réseaux d'atomes entre la dernière et l'avant dernière couche de l'or. Cela amène les atomes de la couche terminale à adopter alternativement un arrangement cfc et hc (hexagonal centré) sur la surface, séparés par des domaines où la symétrie est moindre. Ces domaines de moindre symétrie forment les lignes de reconstruction ayant un contraste clair sur les images STM, ces lignes étant majoritairement alignées suivant la direction <112>. Les lignes de reconstruction vont par paire. Les atomes entre deux lignes d'une même paire adoptent une symétrie hc alors que ceux compris entre deux paires ont une symétrie cfc. La maille reconstruite est rectangulaire et les deux vecteurs qui la composent ont leurs normes correspondant respectivement à 22a et $\sqrt{3}$a, où a est la distance entre deux atomes d'or adjacents dans le volume. De plus, il est visible sur les images STM que les lignes forment des coudes, d'où le nom de structure en chevron ou en arête de poisson "herringbone". La reconstruction engendre des contraintes sur la surface, du fait de la plus forte densité d'atomes de la couche terminale et de la contraction uniaxiale . Les coudes des lignes de reconstruction sont en fait le lieu de la relaxation élastique de ces contraintes, ce qui permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

Préparation du substrat

Afin d'obtenir des échantillons pouvant être utilisés pour étudier les auto-assemblages il faut réussir à obtenir des terrasses d'or atomiquement planes et reconstruites. En effet la reconstruction en chevron en $22 \times \sqrt{3}$ de la surface Au(111) est très influençable par les adsorbats, sa présence est donc signe de propreté de la surface. L'or est déposé par éva-

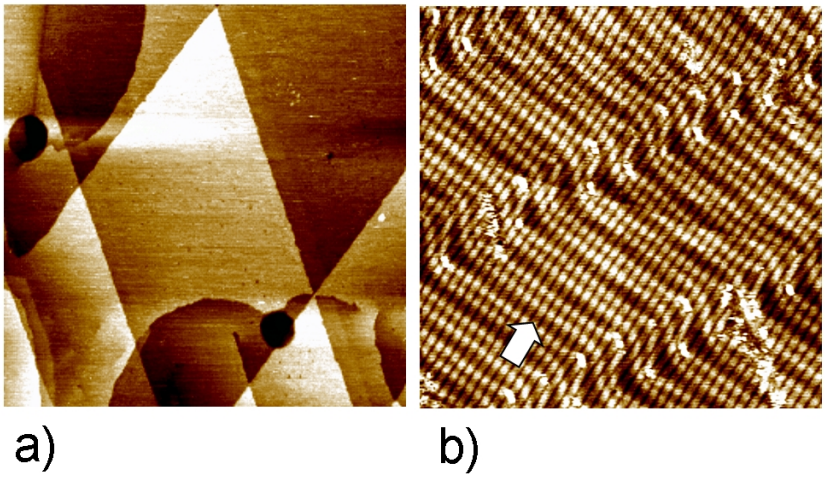


FIG. 2.7 – **Images de la surface Au(111)** à l'interface tétradécane-solide. a) Surface et marches d'or monoatomiques de forme triangulaire $U_t = 120\ mV; I_t = 199\ pA; 500 \times 500\ nm^2$ b) Surface Au(111) reconstruite, les lamelles de n-tétradécane adsorbées sur la surface sont visibles (flèche). $U_t = 200\ mV; I_t = 18\ pA; 82.8 \times 82.8\ nm^2$

poration dans une enceinte ultra-vide sur une surface de mica fraîchement clivée. Le mica est un matériau lamellaire qui, après clivage, présente une surface atomiquement plane sur laquelle les atomes d'or peuvent adhérer. Par épitaxie les atomes d'or adoptent un arrangement hexagonal compact ce qui entraîne l'obtention d'une surface ayant l'arrangement d'un plan (111) d'un cristal d'or. Les échantillons utilisés durant cette thèse ont été soit achetés, soit évaporés par nos soins ; dans les deux cas les résultats sont similaires. Les substrats obtenus après évaporation doivent être reconstruits. Pour cela une méthode de flammage a été utilisée. Elle consiste à chauffer l'échantillon à l'aide d'un brûleur au butane jusqu'à l'obtention d'une luminescence rouge du substrat de mica (la température est alors à peu près de 450°C). Il est particulièrement important de ne pas excéder cette température sous peine de provoquer la sublimation de l'or ou d'induire la diffusion des composants du mica au travers de la fine couche d'or.

Mesures STM

Il faut noter que les terrasses résiduelles monoatomiques présentes sur la surface ont une hauteur de 2.5 Å et sont alignées suivant la direction <112> [63] [64]. Du fait de la

symétrie de la surface, il existe trois directions équivalentes à la direction <112>. Il est donc logique que les terrasses monoatomiques de l'or aient une forme triangulaire, chaque arête formant un angle de 60° avec sa plus proche voisine (cf. Figure 2.7a). Les terrasses monoatomiques peuvent s'étendre sur plusieurs centaines de nanomètres carrés. La Figure 2.7b montre une image STM d'une surface d'or lors d'une mesure à l'interface tétradécane/solide. Les lignes de la reconstruction en chevron sont visibles en contraste clair. En surimpression on observe une structure lamellaire. La distance entre chaque lamelle est de 2.05 nm ce qui correspond à la taille d'une molécule de tétradécane. On a donc contrairement au graphite une adsorption du tétradécane sur la surface à température ambiante. Mais cette monocouche n'est que faiblement physisorbée sur la surface d'or et lors du dépôt de molécules présentant une meilleure affinité avec la surface les molécules de tétradécane vont se désorber de la surface et laisser la place aux molécules étudiées.

2.3 Microscope à effet tunnel à l'interface liquide/solide

2.3.1 Appareillage

La technique de microscopie à effet tunnel à l'interface liquide/solide a été développée dans les années 90 [65] et a été utilisée avec succés par le laboratoire dans le cadre d'étude d'auto-arrangements moléculaires sur des surfaces atomiquement planes [66] [67] [68] [69] [70] [67] [71]. Les microscopes utilisés durant cette thèse sont les modèles PicoLE et PicoSPM de marque Molecular Imaging, dont les caractéristiques techniques sont similaires. L'électronique de contrôle ainsi que les logiciels d'exploitation sont commerciaux (Picoscan 5.3.1). Le microscope est isolé des vibrations par une table sur coussin d'air. La tête de balayage rassemblant les tubes piézoélectriques et la pointe du STM est fixe et solidaire d'un châssis métallique (Figure 2.8). Ensuite, l'approche du substrat se fait dans un premier temps par le biais d'un moteur électrique pas-à-pas qui approche le porte-échantillon de la pointe. L'approche fine est effectuée ensuite par contraction/dilatation des tubes piezoélectriques. Seule la pointe du STM est immergée dans le liquide. La principale particularité de ce système est d'utiliser une cellule liquide développée au sein du laboratoire (Figure 2.8b). Lors de la conception de cette cellule liquide nous avons porté

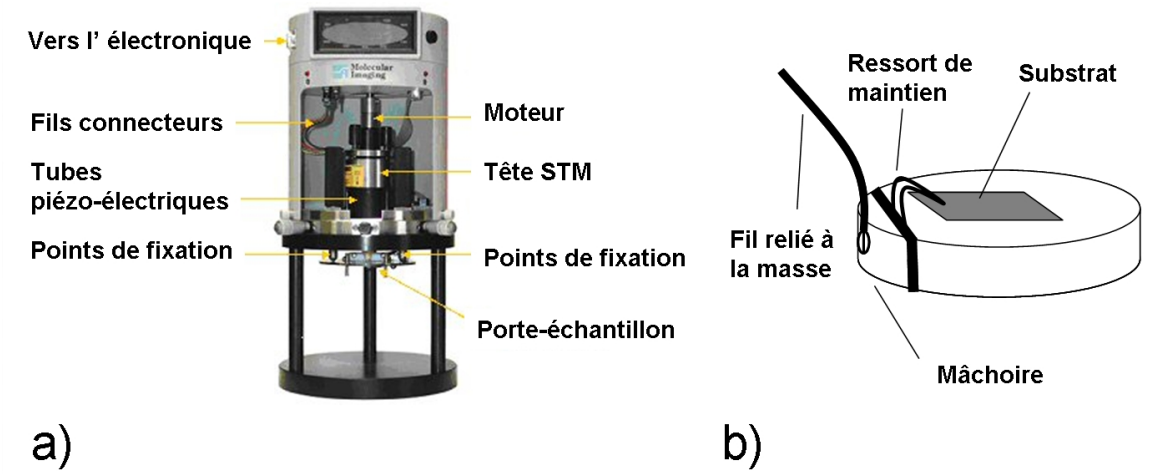


FIG. 2.8 – **Schéma de montage** STM fonctionnant à l'interface liquide-solide. a) Différentes parties du microscope. b) Détail de la cellule liquide. Toutes les parties sont amovibles pour faciliter le nettoyage entre chaque mesure. La goutte de solvant contenant les molécules à étudier est déposée directement sur le substrat.

une attention particulière aux problèmes de pollution des échantillons (venant principalement des molécules précédemment étudiées) pouvant intervenir lors des mesures à l'interface liquide/solide. Tous les éléments de la cellule liquide sont donc aisément démontables et sont mécaniquement polis avant chaque utilisation. De plus, le ressort maintenant les substrats en place et trempant dans la solution est renouvelé à chaque nouvelle expérience.

2.3.2 Préparation des pointes

Les pointes servant de sondes au STM sont préparées à partir d'un alliage Pt/Ir (80 : 20) d'un diamètre de 0.25 mm. Cet alliage a été choisi pour sa stabilité chimique à l'air, sa rigidité ainsi que son faible coefficient de dilatation. La pointe est formée par arrachement en utilisant de simples ciseaux, l'extrémité du fil se terminant (théoriquement) par un atome. Il s'agit d'une technique très peu contraignante qui au final offre à peu près les mêmes résultats que d'autres méthodes d'affinage par attaque électrochimique. Il est aussi possible d'appliquer une impulsion de tension à la pointe lors de la mesure, le but recherché étant alors de désorber des atomes de la pointe afin de l'affiner.

2.3.3 Méthodes de dépôt et solvant

La méthode opératoire générale choisie pour effectuer les dépôts de molécules consiste à déposer une gouttelette de solution contenant les molécules à étudier sur l'échantillon (technique drop-cast). Cette méthode a des avantages certains comparée à l'évaporation sous vide (OMBE), qui consiste à chauffer un creuset contenant les molécules. Effectivement la technique de drop-cast permet le dépôt de molécules "fragiles" qui se seraient décomposées à cause de la température avant de s'évaporer. De même, la méthode de drop-cast est, dans le cadre de nos expériences, plus indiquée que la technique de dépôt dite de "spin-coating". En effet, la méthode de "spin-coating", qui consiste à déposer une goutte contenant les molécules à étudier sur un substrat en rotation, ne permet pas d'atteindre le même ordre et surtout ne permet que rarement de déposer une seule monocouche sur la surface.

Le solvant systématiquement utilisé pour les dépôts est le n-tétradécane. Ce liquide a comme principales caractéristiques :

- d'être un diélectrique parfait et non polaire ce qui le rend transparent aux mesures STM,
- de s'évaporer lentement, ce qui permet de mesurer jusqu'à dix heures affilée,

L'utilisation d'un autre solvant ou d'une méthode de dépôt différente sera explicitée si besoin est lors de la présentation des résultats au cours des prochains chapitres.

2.3.4 Traitement des images et des données

Les images présentées dans ce travail ont été analysées à l'aide de logiciels de traitement d'images dédiés aux microscopies à sonde locale. Ainsi les programmes WSXM (Nanotech Electronica S.L.) et Picoscan (Molecular Imaging Inc.) ont été principalement utilisés. L'inclinaison de l'échantillon par rapport au plan de mesure de la tête STM a été systématiquement corrigée. Les images présentées n'ont généralement pas été modifiées numériquement et lorsqu'il y a eu lieu de le faire, la dérive thermique a été corrigée.

Chapitre 3

Auto-assemblages de molécules d'HBC physisorbées à plat et sur la tranche

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la substitution des molécules d'HBC sur leur auto-arrangement lorsqu'elles sont physisorbées sur des surfaces atomiquement planes. Pour ce faire, une famille de 3 molécules d'HBC ayant chacune des substituants périphériques différents a été adsorbée sur des surfaces planes. Les expériences décrites dans ce chapitre ont été effectuées d'une part sur des substrats de graphite HOPG, d'autre part sur des substrats d'or déposé sur mica. Nous décrirons dans un premier temps l'auto-arrangement de ces molécules lorsqu'elles se physisorbent à plat sur les surfaces et dans un deuxième temps nous verrons comment induire grâce à la pointe du STM une orientation sur la tranche des molécules de HBC, ces dernières formant ainsi des colonnes allongées sur des surfaces de graphite. La morphologie des monocouches formées a ensuite été caractérisée par microscopie à effet tunnel.

3.1 Auto-arrangement de molécules d'HBC substituées sur HOPG

La préparation des monocouches présentées ici a été effectuée par technique de "drop-cast", une solution de n-tétradécane contenant les molécules à analyser est déposée sur une surface de graphite fraîchement clivée. Les mesures STM présentées ont été menées à bien à l'interface n-tétradécane/solide en mode courant constant.

3.1.1 HBC-C_{12}

Nous nous intéressons tout d'abord à l'adsorption de molécules de HBC-C_{12} sur des surfaces de graphite. Les molécules planes de HBC-C_{12} sont de symétrie 6 et ont six substituants en chaîne dodécyle entourant un noyau aromatique rigide de HBC (Figure 3.1a). Les molécules de HBC-C_{12} s'auto-arrangent à plat sur les surfaces de graphite, avec le plan de leur noyau aromatique parallèle au plan du substrat de graphite. Les HBC-C_{12} forment alors des domaines de grandes tailles (plusieurs centaines de nanomètres de longueur) dont l'ordre intrinsèque est très élevé et où les défauts de structure sont rares. Une image STM caractéristique de l'arrangement sur la surface est présentée Figure 3.1b. On observe des formes circulaires en contraste clair réparties périodiquement sur l'image. Il s'agit des noyaux aromatiques des molécules de HBC-C_{12}. En effet, il est connu que les parties π-conjuguées des molécules contribuent grandement au contraste STM [72]. La Figure 3.1c montre clairement des formes linéaires présentes entre les noyaux des molécules. Ces contrastes STM sont à attribuer aux chaînes dodécyles des molécules de HBC-C_{12} s'arrangeant parallèlement les unes aux autres. Les chaînes adsorbées sur la surface forment un angle de 60° les unes avec les autres, ce qui reflète la symétrie ternaire du substrat. On peut donc supposer que les chaînes alkyles sont adsorbées sur la surface suivant la même direction cristallographique du substrat de graphite. Par analogie avec les molécules d'alcanes linéaires s'auto-assemblant sur des surfaces de HOPG on peut supposer que les chaînes dodécyles s'adsorbent suivant la direction cristallographique <100> du graphite. Les paramètres de maille trouvés pour cet arrangement sont : $a = 3.2 \pm 0.1\ nm, b = 3.5 \pm 0.1\ nm, \gamma = 87° \pm 1°$. On peut s'étonner d'obtenir une cellule unitaire

rhombique alors que les molécules de HBC-C_{12} sont de symétrie 6 et que la structure du substrat est de symétrie 3. L'étude STM en milieu ultra-vide de Schmitz et al. [12] montre que l'adsorption de molécules de HBC non substituées mène à l'obtention d'une monocouche auto-assemblée ayant une cellule unitaire hexagonal. Il apparaît donc que la structure rhombique décrite ici pour des HBC-C_{12} sur graphite est due à l'adsorption des chaînes périphérique en C_{12} sur le substrat de graphite.

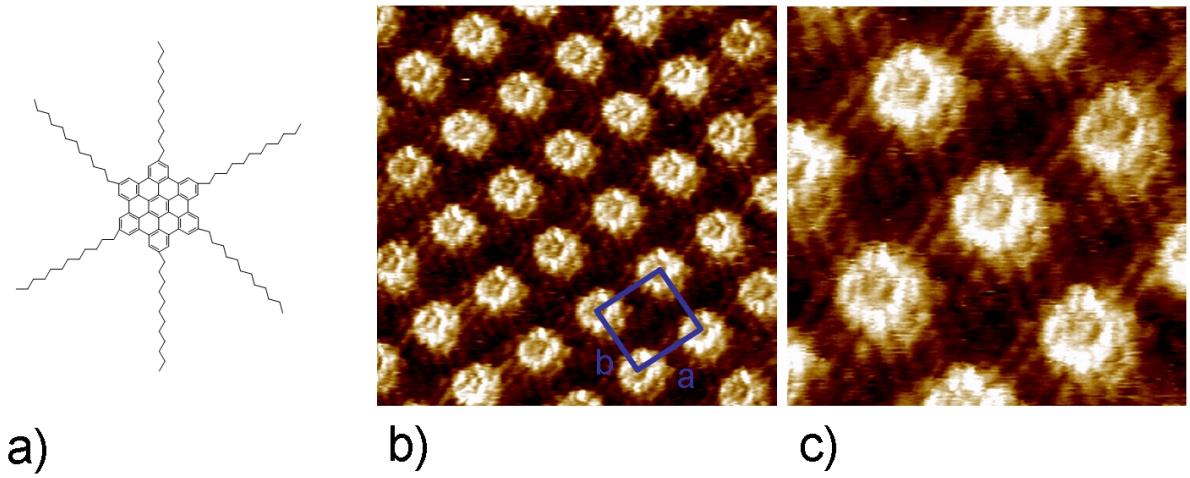


FIG. 3.1 – **Topographie d'une monocouche de HBC-C_{12} déposée sur une surface de graphite.** a) Molécule de HBC-C_{12} b) Les formes circulaires en contraste clair correspondent aux noyaux aromatiques des molécules de HBC-C_{12}. Les molécules adoptent un arrangement rhombique sur la surface. $U_t = -670\ mV; I_t = 16\ pA; 18.7 \times 18.7\ nm^2$ c) Dans l'espace entre les noyaux on observe la présence des chaînes dodécyles adsorbées suivant des directions préférentielles correspondant à la direction cristallographique <100> du graphite. $U_t = -670\ mV; I_t = 16\ pA; 9.3 \times 9.3\ nm^2$

Les mesures effectuées sur ces monocouches (sur des périodes de 5-6 heures) n'ont pas permis de mesurer d'autres phases sur la surface et, dans le laps de temps de nos mesures, aucune évolution structurale de la monocouche n'a été observée. De plus, la structure formée par les molécules de HBC-C_{12} physisorbées sur la surface reste inchangée lors de mesures effectuées avec des tensions de pointe allant de 0.1 à 0.6 V.

L'arrangement des molécules de HBC-C_{12} rapporté ici est différent des mesures STM à l'interface liquide/solide obtenues par Ito et al. [14], qui décrivent deux arrangements

distincts de celui mesuré ici, en utilisant les mêmes molécules et substrat mais un solvant différent. Cette différence notable dans la structure de la monocouche provient probablement des différents solvants utilisés comme milieu tunnel. En effet, le solvant utilisé par Ito, le 1,2,4-trichlorobenzène, diffère grandement par sa structure et ses propriétés chimiques du n-tétradécane à partir duquel nous avons effectué nos dépôts de molécules. Le n-tétradécane est apolaire et chimiquement inerte alors que le 1,2,4-trichlorobenzene possède un moment dipolaire, trois atomes de chlore, et un cycle aromatique. On peut donc supposer qu'il existe des interactions entre les HBC-C_{12} et les molécules de 1,2,4-trichlorobenzène plus grandes que celles intervenant avec le n-tétradécane et donc que par ce fait l'arrangement 2D des molécules de HBC-C_{12} s'en voit influencé.

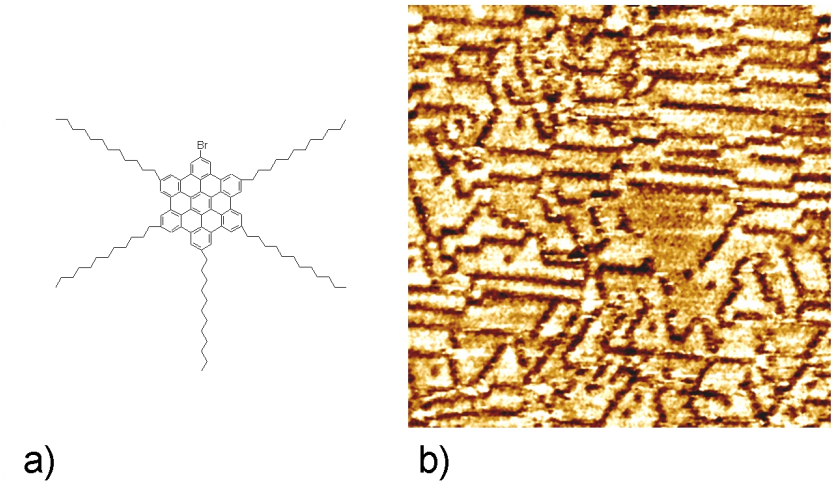


FIG. 3.2 – **Monocouche de HBC-Br adsorbées à plat sur une surface de graphite.** a) Molécule de HBC-Br. b) Structure "labyrinthe" formée par les molécules de HBC-Br. Les lignes en contraste foncé forment des angles de 60 ° les unes avec les autres et séparent des domaines où les molécules de HBC-Br adoptent un arrangement hexagonal. $U_t = 600\ mV; I_t = 14\ pA; 82 \times 82\ nm^2$

3.1.2 HBC-Br

Les molécules de HBC-Br diffèrent des molécules de HBC-C_{12} par leur structure chimique où un des substituants dodécyles est remplacé par un atome de brome, les cinq autres substituants restant des chaînes dodécyles. Cet atome de brome introduit une

asymétrie dans la molécule de HBC-Br qui est donc de symétrie 2. L'arrangement des molécules de HBC-Br déposées sur une surface de graphite montre une structure de domaine en "labyrinthe" drastiquement différente de celle observée pour les molécules de HBC-C_{12}. En effet, on observe sur la surface des domaines où les molécules de HBC-Br sont arrangées de façon compacte avec une cellule unitaire hexagonale (a=1.9 nm), ces domaines étant séparés par des rangées ayant un contraste STM plus sombre (Figure 3.2b). La distance de 1.9 nm séparant les molécules au sein des domaines apparaissant en contraste clair montre que seuls les noyaux des molécules de HBC-Br sont adsorbés sur la surface et que les chaînes dodécyles sont probablement orientées perpendiculairement au plan de la monocouche. Les chaînes dodécyles des molécules de HBC-Br, contrairement au cas des monocouches de HBC-C_{12}, ne sont donc pas adsorbées entre les noyaux aromatiques. D'autre part, les rangées en contraste sombre séparant les domaines sont alignées suivant trois directions formant un angle de 60 ° les unes avec les autres, ce qui laissent penser qu'elles suivent une direction cristallographique préférentielle du graphite. La largeur de ces rangées est de 1.5 nm, ce qui permet aux substituants dodécyles de s'adsorber entre les domaines en contraste clair. En définitive, il apparaît donc que les domaines présents dans la figure 3.2 sont constitués de molécules de HBC-Br dont seuls les noyaux aromatiques sont adsorbés, et que seules les molécules à l'extrémité des domaines ont une partie de leurs chaînes dodécyles adsorbées sur la surface dans les parties de l'image au contraste STM sombre.

3.1.3 HBC-Ph

Les molécules de HBC-Ph sont composées d'un noyau aromatique HBC sur lequel sont greffés 6 phényls reliés à des chaînes alkyles en C_{12}. La Figure 3.3b montre l'arrangement qu'adoptent les molécules de HBC-Ph lorsqu'elles s'adsorbent sur les surfaces de graphite. La cellule unitaire est hexagonale avec un paramètre de maille de 4.2 nm. A la différence des monocouches de HBC-C_{12} décrites ci-dessus, les domaines formés par les HBC-Ph sont plus petits et présentent de nombreux défauts. La Figure 3.3c montre un bord de marche de graphite décorée par des molécules de HBC-Ph. On observe que ces domaines n'excèdent pas en taille plusieurs dizaines de nanomètres. De nombreux endroits de la

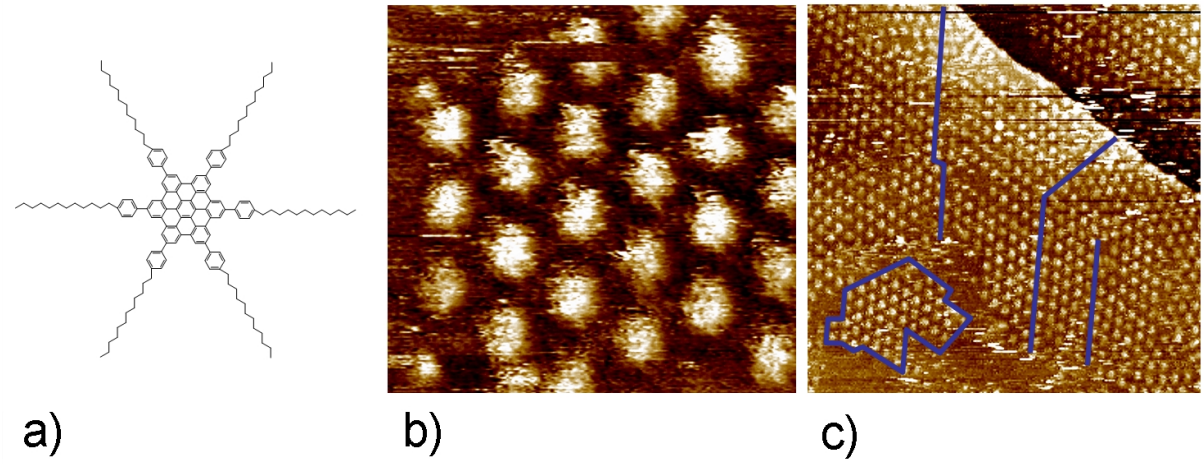


FIG. 3.3 – **Structures formées par les molécules de HBC-Ph sur les surfaces de graphite.** a) Molécule de HBC-Ph. b) Les noyaux des molécules sont visibles sur cette image. Les molécules adoptent un arrangement hexagonal. $U_t = 300\ mV; I_t = 17\ pA; 22.5 \times 22.5\ nm^2$ c) Les domaines formés par les HBC-Ph sont de tailles plus réduites par rapport à ceux formés par les molécules de HBC-C_{12}. Les limites de quelques domaines sont représentées par des lignes bleues. Les monocouches de HBC-Ph présentent de nombreux défauts où des molécules sont absentes.$U_t = 300\ mV; I_t = 15\ pA; 121 \times 121\ nm^2$

surface ne sont pas recouverts par les molécules de HBC-Ph. Par ailleurs, une certaine mobilité des molécules au sein des domaines a été détectée, la forme des domaines évoluant avec le temps. Il s'avère donc que l'ajout d'un phényl entre le noyau aromatique HBC et la chaîne dodécyle dégrade de façon sensible les capacité des molécules à s'auto-assembler sur le graphite.

3.2 Auto-arrangement de molécules d'HBC substituées sur Au(111)

Afin de mesurer l'influence qu'a la cristallinité du substrat sur l'auto-arrangement de molécules de HBC, nous avons effectué le dépôt sur des substrats d'or déposé sur mica. La préparation et la caractérisation des échantillons sont en tout point similaires à celle décrite dans la section précédente.

3.2.1 HBC-C_{12}

L'arrangement des molécules de HBC-C_{12} sur l'or diffère fortement de l'arrangement qu'elles adoptent lorsqu'elles sont adsorbées sur le graphite. Les domaines présents sur la surface sont de taille limitée, ils ne dépassent pas quelques dizaines de nanomètre de longueur. L'arrangement des molécules de HBC-C_{12} est clairement plus compact que dans le cas du graphite. En effet, sur la surface d'Au(111) les noyaux des molécules de HBC-C_{12} sont alignés en rangées parallèles les unes aux autres sur la surface (Figure 3.4a). Entre ces rangées de noyaux sont adsorbées les chaînes dodécyles, chaque chaîne alkyle étant adsorbée parallèlement à sa voisine. La Figure 3.4b montre la cellule unitaire rhombique de l'arrangement 2D des molécules de HBC-C_{12} sur l'or (111). Les paramètres de la cellule unitaire rhombique sont : $a = 2.0 \pm 0.1\ nm, b = 3.3 \pm 0.1\ nm, \gamma = 71° \pm 1°$. On reconnaît la forme en étoile à six branches des noyaux aromatiques des HBC. Etonnament il apparaît que deux chaînes alkyles par molécule de HBC-C_{12} manquent dans l'image. Cela peut être dû à une conformation de ces chaînes alkyles telle qu'elles pointent en dehors du plan de la surface, au-dessus de la monocouche.

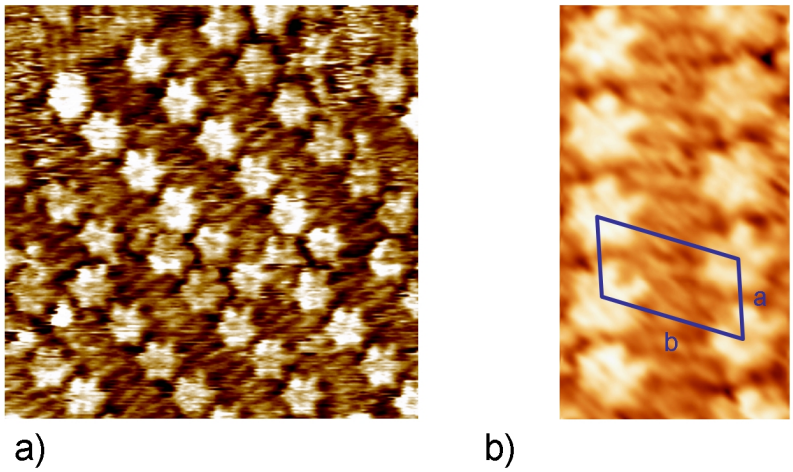


FIG. 3.4 – **Monocouche de HBC-C_{12} déposées sur Au(111).** a) Les noyaux des molécules de HBC-C_{12} forment des rangées entre lesquelles on détecte la présence des chaînes dodécyles adsorbées parallèlement les unes aux autres. Les domaines sont de tailles plus petites que ceux présents sur des surfaces de graphite. $U_t = -377\ mV; I_t = 77\ pA; 16.2 \times 16.2\ nm^2$ b) Image filtrée où la cellule unitaire de l'arrangement est représentée en bleu. Deux chaînes dodécyle de chaque molécule ne sont pas imagées et sont supposées pointer hors du plan de la monocouche. $U_t = -377\ mV; I_t = 77\ pA; \times\ nm^2$

3.2.2 HBC-Br

Etonnament, la structure trouvée lors du dépôt de HBC-Br sur des surfaces d'or est fortement similaire à celle décrite dans le cas du graphite. En effet, on retrouve la structure dite en "labyrinthe" où des domaines constitués de molécules de HBC-Br dans un arrangement hexagonal ($a = 1.9\ nm$) sont séparés par des rangées ayant un contraste STM plus foncé. Ces rangées foncées sont ici visiblement orientées suivant la direction cristallographique <112> de l'or, cette direction ayant été déterminée par rapport à la direction de la marche d'or présente en bas à gauche de l'image. En effet, les marches d'or monoatomiques suivent la direction cristallographique <110> de la surface d'or. La largeur de ces rangées (1.6 nm) laisse penser qu'elle résulte de l'adsorption d'une partie des substituants dodécyles des molécules de HBC-Br présentes en bord de domaine.

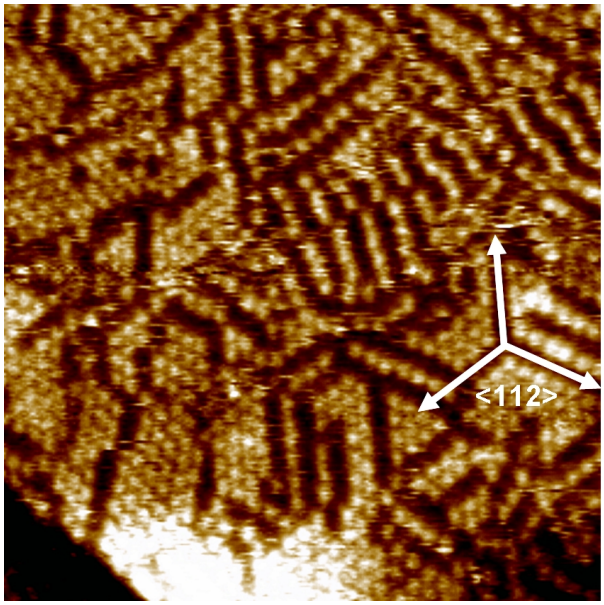


FIG. 3.5 – **Structure d'une monocouche de HBC-Br déposée sur Au(11).** On retrouve une structure en "labyrinthe" où se mêlent des endroits plus ou moins dense en molécule sur la surface. Les lignes en contraste sombre suivent la direction cristallographique <112> de la face 111 de l'or. Cette direction est déterminée par rapport au bord de marche présent en bas à gauche de l'image qui suit la direction <110>. $U_t = 149\ mV; I_t = 75\ pA; 62 \times 62\ nm^2$

3.2.3 HBC-Ph

La Figure 3.6a montre une image caractéristique d'une surface d'or recouverte par des molécules de HBC-Ph. Les domaines présents sur la surface sont de petite taille, ces derniers s'étendant sur des distances de quelques dizaines de nanomètres. De plus on note la présence sur la surface de nombreuses zones où il est impossible de déterminer une quelconque structure. Néanmoins, comme il est visible Figure 3.6b, il est possible de trouver sur la surface des domaines de HBC-Ph hautement ordonnés dont les paramètres de mailles sont : $a = 2.5 \pm 0.1\ nm, b = 3.7 \pm 0.1\ nm, \gamma = 89° \pm 1°$. Du fait des paramètres de balayage spécifiques (20 mV de tension appliqué par la pointe) les noyaux des molécules apparaissent dans le même contraste que les substituants des molécules. Afin d'aider à la lisibilité, la structure d'une molécule a été ajoutée en surimpression sur l'image 3.6b. Les molécules ont leur noyaux alignés en rangées entre lesquelles les substituants sont

adsorbés parallèles les uns aux autres. En observant cette image on s'aperçoit qu'à l'instar des molécules de HBC-C_{12} adsorbées sur l'or, deux substituants par molécule de HBC-Ph ne sont pas résolus. A la place des substituants manquant il apparaît un spot de contraste plus clair mis en valeur par les flèches blanches sur l'image 3.6b . On peut alors supposer que la présence de ces points brillants, se retrouvant au même emplacement sur tous les noyaux, est dû à l'interaction de la pointe STM avec des substituants non adsorbés sur la surface et pointant hors du plan de la monocouche. La Figure 3.6c montre une image haute définition où l'ont peut voir les noyaux de quatre molécules. La résolution de cette image permet de mettre en évidence l'imbrication des substituants des différentes molécules. La distance séparant deux substituants des molécules de HBC-Ph est de 0.64 nm comme le montre le profil présent Figure 3.6.

3.3 Discussion

Il apparaît à la suite de nos mesures que les auto-arrangements des molécules HBC-C_{12} et HBC-Ph sont fortement influencés par le changement de substrat. En effet, si les domaines de HBC-C_{12} forment des domaines sans défauts de structure apparents de plusieurs centaines de nanomètres sur des surface de graphite, le dépôt de ces mêmes molécules sur des surfaces d'or(111) mène à la formation de domaines de taille beaucoup plus réduite (de l'ordre de la dizaine de nanomètres), ces derniers présentant de nombreux défauts structuraux. En outre, les molécules de HBC-C_{12} montrent un arrangement plus compact sur l'or (111) où les noyaux des molécules forment des rangées, alors que les molécules de HBC-Ph passent d'un arrangement hexagonal sur le graphite à un arrangement ayant une cellule unitaire rhombique lors des dépôts sur Au(111). Cette dépendance de l'auto-arrangement par rapport au substrat montre le rôle important qu'ont les interactions molécules-substrat dans la formation des monocouches de HBC-C_{12} et HBC-Ph.

Les images STM haute résolution des monocouches de HBC-C_{12} et HBC-Ph déposées sur Au(111) montrent qu'une partie des substituants ne sont pas adsorbés sur la surface. Comme il a été montré, les mesures effectuées sur des monocouches de HBC-Ph laissent à penser que les substituants "manquant" sur la surface pointent en dehors de la surface

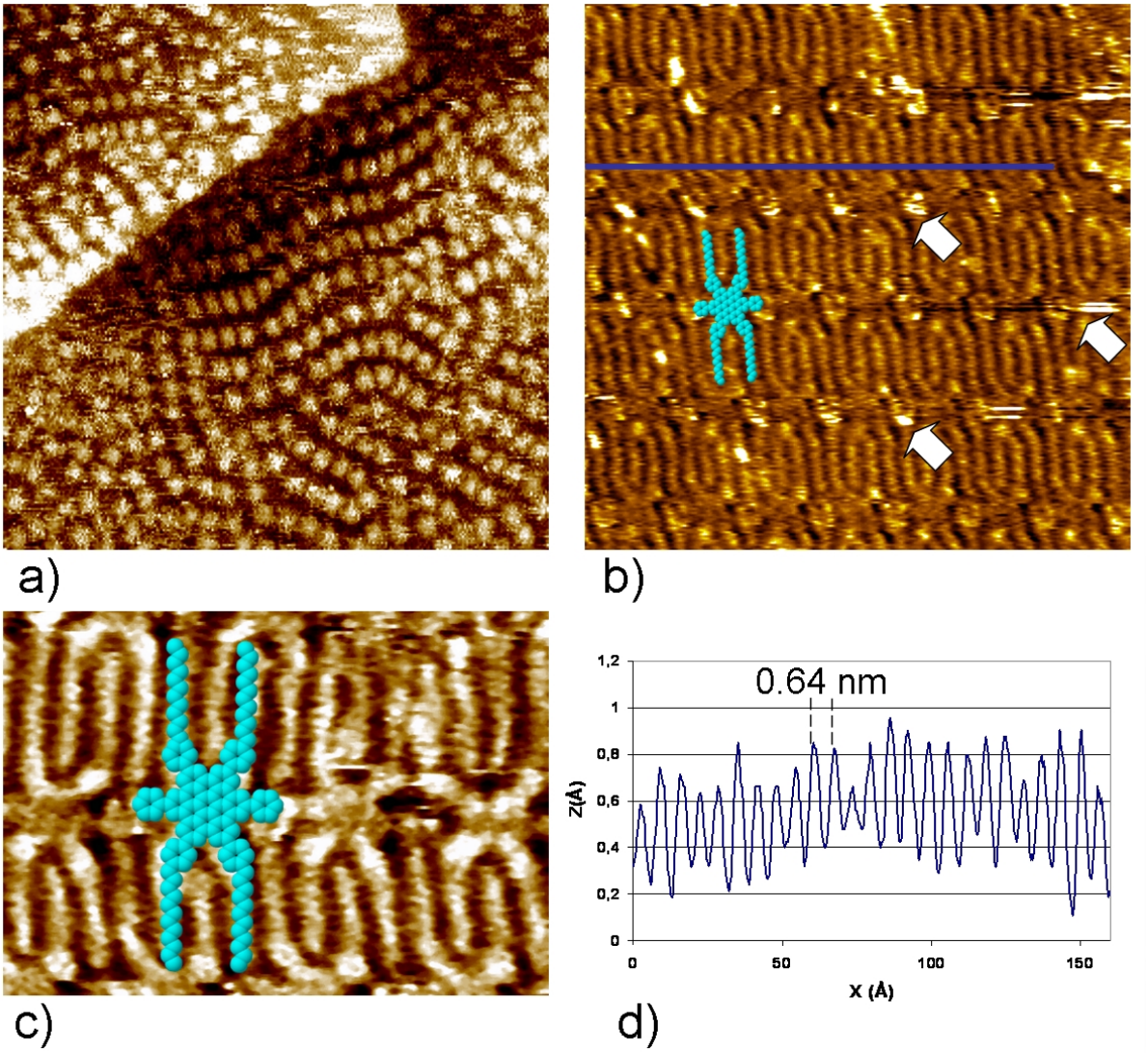


FIG. 3.6 – **Topographie d'une monocouche de HBC-Ph sur Au(111).** a) Image à grande échelle de la monocouche de HBC-Ph. Les noyaux de molécules sont visibles. $U_t = 205\ mV; I_t = 12\ pA; 65 \times 65\ nm^2$ b) Certains endroits de la surface sont hautement organisés. Du fait des paramètres de mesure particuliers les noyaux et les substituants ont le même contraste dans l'image STM. On remarque la présence de points brillants et de bruit au niveau des coeur aromatique (flèches blanches). Ces défauts peuvent provenir de l'interaction de la pointe du STM avec des substituants n'étant pas adsorbés sur la surface et pointant hors du plan de la monocouche. $U_t = 20\ mV; I_t = 12\ pA; 19 \times 19\ nm^2$ c) Image haute définition montrant quatre molécules de HBC-Ph. Les chaînes s'interdigitent entre les noyaux, et il apparaît clairement que deux bras de chaque molécule ne sont pas présents sur l'image. La structure d'une molécule de HBC-Ph est présente en surimpression. $U_t = 10\ mV; I_t = 12\ pA; 9.6 \times 9.6\ nm^2$ d) Profil pris le long de la ligne bleue présente sur l'image b. La distance séparant deux substituants est égale à 0.64 nm.

et interagissent avec la pointe du STM lors du balayage de l'échantillon. Cette interaction substituant-pointe est supposée être à l'origine de points de contrastes au sein de l'image STM. Ces points de contraste caractéristiques n'ont pas été enregistrés lors de l'étude de monocouches de HBC-C_{12}, mais les caractéristiques des deux types de monocouches étant très similaires, on peut supposer que les substituants "manquant" pointent de la même façon hors du plan de la monocouche.

Par ailleurs, lors de leur dépôt sur des surfaces de HOPG ou Au(111) les molécules de HBC-Br adoptent le même arrangement en "labyrinthe". Il est probable que ce comportement différant des autres molécules vienne de la présence au sein de la molécule de HBC-Br d'un dipôle permanent. On peut alors supposer que l'arrangement de ces molécules soit influencé par les interactions existantes entre les dipôles des molécules et leur dipôle image associé existant au sein du substrat. Ce phénomène, pouvant avoir lieu sur les deux types de substrat, serait alors à l'origine de l'invariance de l'arrangement sur le graphite et sur l'or, même si nos mesures STM ne permettent pas d'expliquer le phénomène d'auto-assemblage dans son détail.

3.4 Formation de colonnes de HBC induite par la pointe du STM sur HOPG

Lors de l'étude de l'adsorption des molécules de HBC sur les surfaces de graphite, il s'est avéré possible de visualiser et de contrôler à l'aide de la pointe du STM la formation de colonnes de HBC-C_{12} et HBC-Br. Les molécules formant ces colonnes sont alors "sur la tranche", c'est à dire qu'elles ont leur plan aromatique perpendiculaire au plan de la surface. C'est l'étude de ces colonnes sur le graphite que nous abordons dans cette section. Il y a là un intérêt certain pour l'électronique organique de pouvoir constituer des couches minces de colonnes de molécules comme les HBC sur des surfaces ; ceci dans le but de réaliser des transistors organiques (voir section 1.2.3). En effet, dans cette configuration les colonnes de cristaux liquides discotiques peuvent être utilisés en tant que nanofils ayant des propriétés semi-conductrices. Ces nanofils permettraient alors d'avoir un transport de charges unidirectionnel entre les électrodes d'un transistor à effet de champs. Les

différentes méthodes d'alignement de ces colonnes de cristaux liquides sont pour la plupart des méthodes macroscopiques. La méthode que nous présentons ici est en cela novatrice qu'elle permet à la fois de créer ces colonnes de HBC-C_{12} sur la surface mais aussi de les caractériser *in-situ* et ceci à l'échelle du nanomètre, chose qui n'a pas été reportée jusqu'à maintenant dans la littérature.

3.4.1 Colonnes de HBC-C_{12}

Préparation des échantillons

La préparation des échantillons diffère légèrement de celle utilisée pour l'étude des molécules adsorbées à plat. En effet, la concentration de la solution de n-tétradécane utilisée lors des expériences est approximativement dix fois plus élevée afin de contenir assez de molécules pour former plusieurs monocouches de HBC-C_{12} adsorbées sur la tranche. Toutes les mesures présentées dans cette section on été effectuées à l'interface n-tétradécane/graphite.

Formation d'une monocouche de HBC-C_{12} en phase colonnaire

La Figure 3.7 montre la formation de colonnes d'HBC-C_{12} sur la surface de graphite. On remarque la présence de plusieurs domaines de HBC-C_{12} adsorbées à plat sur la surface de graphite. Ces domaines d'orientations différentes correspondent exactement par leur structure à ceux décrits dans la section 3.1.1. Lors d'une augmentation de tension (Figure 3.7b et c) de longues formes allongées arrangées parallèlement les unes aux autres apparaissent sur la surface. Ces structures sont stables lors de l'application d'une tension de 1.1 V et il est possible de les imager sans induire de perturbations visibles sur les structures formées. Ces structures allongées correspondent selon toute vraisemblance à des colonnes de molécules de HBC-C_{12} adsorbées sur la tranche. Au sein d'une colonne les molécules sont arrangées de façon à ce que leur plan aromatique soient parallèles les uns aux autres. Il existent entre les noyaux aromatiques des molécules au sein d'une colonne des interactions de type "$\pi - \pi$" qui rendent la structure de ces colonnes stable.

Comme le montre les images STM de la Figure 3.7, le transport de charge au travers d'une molécule de HBC-C_{12} sur la tranche, c'est à dire dans la direction perpendiculaire à

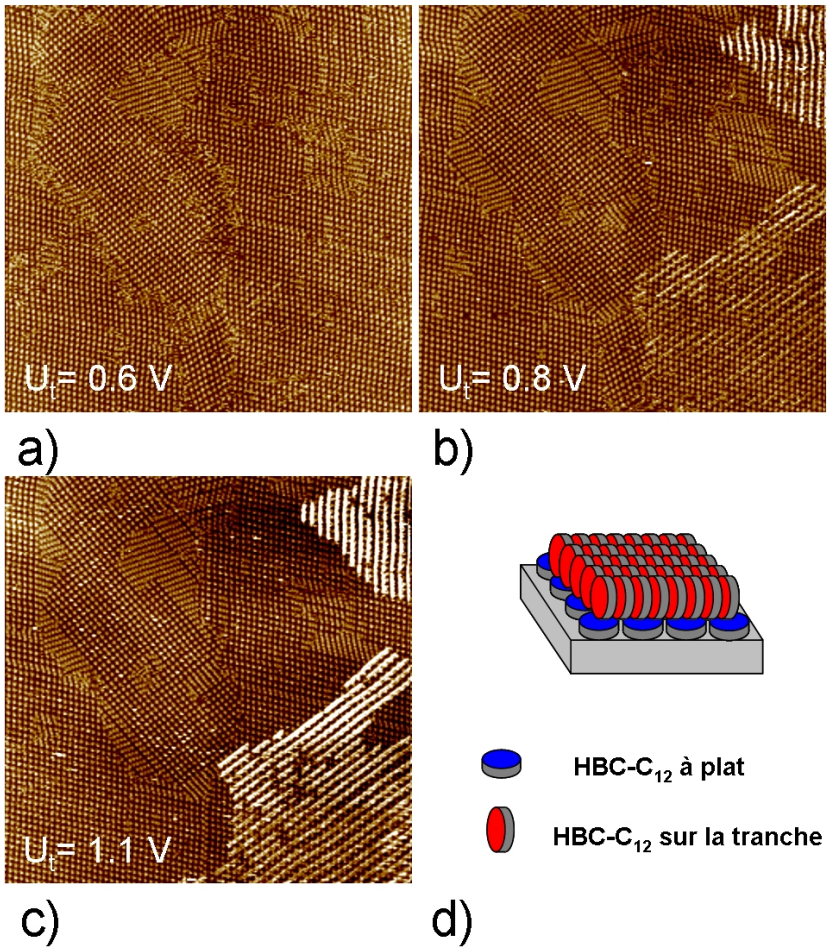


FIG. 3.7 – **Formation d'une surcouche colonnaire.** a) A 0.6 V seuls les domaines de HBC-C_{12} adsorbées à plat sont visibles. b) et c) L'augmentation de la tension entre la pointe et l'échantillon engendre l'apparition progressive de colonnes de HBC-C_{12} couchées sur la surface qui viennent s'adsorber au dessus de la monocouche de HBC-C_{12} "à plat".$U_t = 600 - 1100\ mV; I_t = 53\ pA; 233.2 \times 233.2\ nm^2$ d) Schéma de la structure multicouche imagée mêlant molécules, le substrat est le graphite.

l'axe des colonnes, est suffisant pour permettre d'acquérir des images STM dans le mode courant constant pour des valeurs de I_t allant de 10 à 100 pA. Néanmoins, il n'est pas possible de résoudre à l'intérieur des colonnes les différentes molécules la composant. En effet, les chaînes dodécyles entourant le noyau aromatique sont flexibles et désordonnées empêchant par là même la résolution des noyaux.

Comme le montre la Figure 3.8 la formation des colonnes allongées sur la surface n'est pas dépendante de la polarité de la jonction tunnel. En effet, sur cette série d'images prise au même endroit de la surface (on retrouve le même défaut du graphite pointé par la flèche blanche sur chaque image) la diminution de la tension de -0.45 V à -1.2 V entraîne aussi la formation des colonnes de HBC-C_{12}.

Par ailleurs, lors du changement de tension de -1.2 V à -0.5 V (Figures 3.8b et c) les colonnes disparaissent de la surface et on retrouve les mêmes domaines de HBC-C_{12} adsorbés à plat déjà présents dans la Figure 3.8a. Il apparaît donc que la monocouche de HBC-C_{12} "à plat" n'est pas perturbée par l'apparition/disparition des colonnes de HBC-C_{12}. La disparition des colonnes de HBC-C_{12} de l'image 3.8c peut être expliquée par une désorption de ces dernières induite par la pointe du STM. En effet, lors d'une diminution de la tension en maintenant le courant tunnel constant on réduit en même temps la distance séparant la pointe de l'échantillon. Il s'en suit selon toute probabilité une perturbation mécanique des colonnes par la pointe du STM, ce qui entraîne la désorption de ces dernières (Figure 3.8d). Les molécules constitutives des colonnes sont alors resolvatées dans la goutte de n-tétradécane et disparaissent des images STM.

Il faut de plus remarquer que les structures colonnaires formées dans la gouttelette de tétradécane ne résistent pas à l'évaporation du solvant. Les faibles interactions existantes entre les colonnes de HBC-C_{12} et la surface sur laquelle elles sont formées ne permettent ainsi pas de constituer un matériau suffisamment robuste pour être utilisé tel quel dans la conception de composants électroniques.

A cet endroit de la discussion il est possible de se demander si les molécules formant les colonnes visibles sur la surface ne proviennent pas de la monocouche de molécules de HBC-C_{12} adsorbées à plat sur la surface. Ces dernières sous l'effet du champ électrique intense régnant entre la pointe du STM et l'échantillon pourraient alors se dresser sur

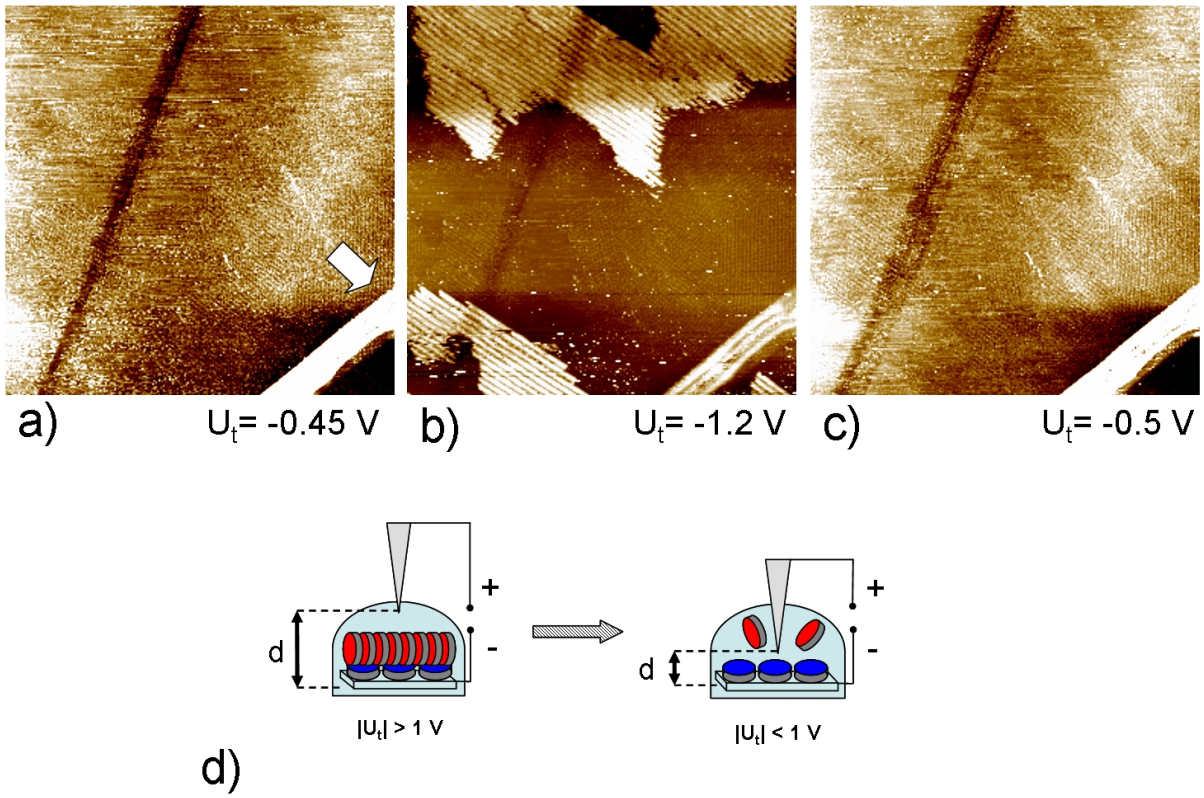


FIG. 3.8 – **Désorption des colonnes par la pointe STM.** a) A -0.45 V seuls les domaines de molécules à plat sont visibles. La flèche montre un défaut du substrat de graphite qui sert de balise. b) A -1.2 V on aperçoit des domaines de HBC-C_{12} en phase colonnaire apparaître. La formation des colonnes sur la surface ne dépend pas de la polarité de la jonction tunnel. c) Lors d'une diminution de la valeur absolue de la tension la distance pointe-échantillon est réduite ce qui entraîne la désorption des molécules en phase discotique, il ne reste plus que les molécules adsorbées à plat sur le graphite. $U_t = -450 - 1200\ mV; I_t = 16\ pA; 316.4 \times 316.4\ nm^2$ d) Schéma du phénomène de désorption induit par la pointe du STM. La distance d entre la pointe et l'échantillon est réduite par la diminution de la valeur absolue de la tension, ce qui entraîne une perturbation mécanique des colonnes par la pointe STM, les molécules constitutives des colonnes étant resolvatées dans la goutte de n-tétradécane.

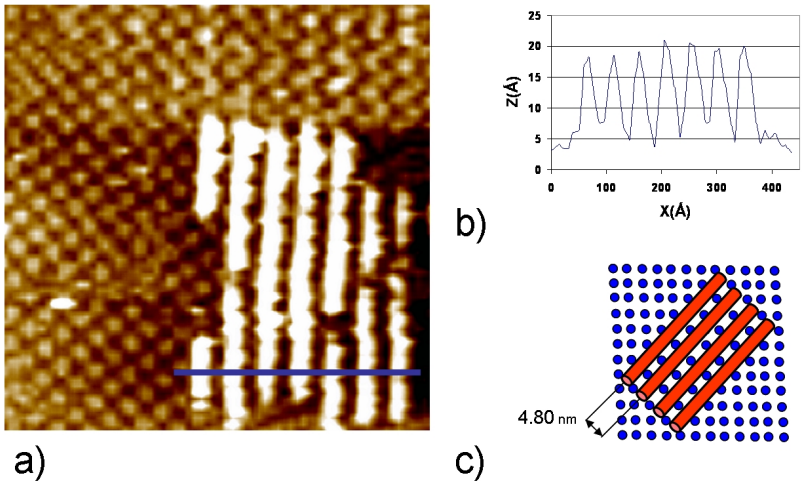


FIG. 3.9 – **Epitaxie entre les colonnes et la première monocouche.** a) Image montrant un domaine de colonnes adsorbé au-dessus de la première monocouche. b) Profil suivant la ligne bleue image a. Les colonnes sont hautes de 1.5 nm. $U_t = 1200\ mV; I_t = 53\ pA; 61 \times 61\ nm^2$ c) Schéma rassemblant les réseaux des deux monocouches.

la surface passant de la position "à plat" à la position "sur la tranche", ce phénomène s'inversant lors de la diminution de l'intensité du champ électrique.

Un argument vient contredire cette hypothèse et montre que les molécules formant les colonnes adsorbées sur la surface proviennent de la goutte de n-tétradécane dans laquelle les mesures sont effectuées. En effet, les domaines de molécules HBC-C_{12} visibles pour de basses tensions appliquées ne sont pas perturbés par l'apparition-disparition des colonnes. Si on admet que les molécules de HBC-C_{12} doivent se désorber complètement de la surface de graphite pour pouvoir se lever et constituer les colonnes, il semble hautement improbable que celles-ci retrouvent, lors de la baisse de tension, leur place initiale. Il faut donc s'attendre dans de tels cas à un changement de structure des domaines "à plat" de HBC-C_{12} avant et après la formation de colonnes. Ceci n'est pas ce qui est observé expérimentalement, ce qui rend l'hypothèse de la désorption de molécules improbable.

Epitaxie des colonnes avec la première monocouche

La Figure 3.9 montre un domaine de petite taille de HBC-C_{12} dans leur phase discotique. Sur cette image sont très clairement visibles à la fois la première couche de HBC-C_{12}

à plat et un sur-domaine de colonnes de molécules. Il apparaît que la distance séparant le centre de deux colonnes consécutives est de 4.8 nm, alors que leur largeur propre est de 4.4 nm. Cette dernière valeur est légèrement supérieure au diamètre maximal d'une molécules de HBC-C_{12} qui est de 4.3 nm. Ceci entraîne que les molécules au sein d'une colonne ont probablement leur plan aromatique perpendiculaire à l'axe principal de la colonne.

Par ailleurs, il est possible d'étudier le rapport existant entre les deux réseaux de molécules, c'est à dire existant entre les colonnes de la surcouche et la première couche de molécules à plat. La Figure 3.9c montre le schéma mettant en lumière le fait que les colonnes de HBC-C_{12} sont adsorbées en épitaxie avec la monocouche de HBC-C_{12} à plat sous-jacente. Effectivement les colonnes sont alignées parallèles à la direction montrée par la diagonale de la cellule unitaire de la couche du dessous. Cela montre que les colonnes sont sensibles à la structure de la monocouche de molécules à plat qui influence alors leur arrangement.

Selon la coupe transversale présente Figure 3.9b, il apparaît que les colonnes de HBC-C_{12} montrent une hauteur visible par le microscope à effet tunnel de 1.5 nm. Cette hauteur est largement inférieure au diamètre théorique d'une molécule de HBC-C_{12}. Dans le cas présent la mesure donnée par le STM ne reflète pas la hauteur réelle des colonnes.

En effet, si la pointe d'un STM balaye en mode "courant constant" une surface dont les propriétés électroniques sont homogènes, alors le déplacement des moteurs piézoélectriques reflètera de façon précise la rugosité de la surface. On peut ainsi déterminer la hauteur d'une marche monoatomique d'une surface d'Au(111) à la dizaine d'Angstroem près. Ainsi, si les molécules de HBC-C_{12} montraient les mêmes propriétés électroniques indépendamment de leur orientation à plat ou sur la tranche, alors le déplacement des tubes piézoélectriques correspondraient à la hauteur réelle des colonnes et seraient de l'ordre de grandeur de la taille d'une molécules dressée sur la tranche, soit 4 nm. En revanche si, comme dans notre cas, les molécules montrent des propriétés de conduction des électrons dépendantes de leur orientation, alors les déplacements des tubes piézoélectriques ne seront plus représentatifs de la hauteur réelle des colonnes. Comme il est *a priori* plus difficile de faire tunneller des électrons au travers d'une molécule sur la tranche, le dépla-

cement des moteurs piézoélectriques sera alors inférieur à la hauteur réelle d'une colonne, d'où la valeur de 1.5 nm trouvée.

Formation de multicouches

En augmentant la tension entre la pointe du STM et l'échantillon pour atteindre une valeur de 2 V, il s'est avéré possible de faire croître des multicouches de colonnes sur la surface et ceci en contrôlant précisément le nombre de monocouches formées. De cette façon nous avons obtenu l'image caractéristique d'une multicouche présente Figure 3.10a. Il s'agit ici d'un système regroupant :

- une première monocouche de HBC-C_{12} adsorbée directement à plat sur la surface de graphite.
- une deuxième et une troisième monocouche de HBC-C_{12} dans leur phase discotique adsorbées l'une au dessus de l'autre et reposant sur la première monocouche de HBC-C_{12} à plat.

Les colonnes de HBC-C_{12} "sur la tranche" faisant partie de la monocouche supérieure ont un contraste claire sur l'image présentée, alors que celles de la couche inférieure, elles-mêmes sur la tranche, adoptent un contraste plus foncé. Il n'a pas été possible de former des structures contenant plus d'une couche à plat et deux couches discotiques, l'augmentation de la tension au-delà de 3V ne permettant pas d'obtenir des images stables et reproductibles. Ceci est sûrement dû à une trop grande énergie transférée par la pointe aux monocouches organiques, ce qui mène alors à la destruction des structures colonnaires.

D'autre part, comme le montre la Figure 3.11, il a été possible d'imager à certains endroits de la surface des domaines de molécules "à plat" insérés au sein de la troisième monocouche de HBC-C_{12} en phase discotique. Malheureusement il n'a pas été possible de produire ce genre de structure "à la demande", ces dernières devant être considérées plutôt comme des "défauts" des surcouches discotiques. Les molécules de HBC-C_{12} apparaissent "brouillées", ce qui dénote une certaine mobilité de ces dernières. Cet aspect peut aussi être dû au phénomène tunnel plutôt complexe dont résultent ces images, les électrons devant tunneller au travers d'une molécule à plat puis d'une molécule sur la tranche pour enfin passer à travers une troisième molécule à plat et être détecté par la pointe

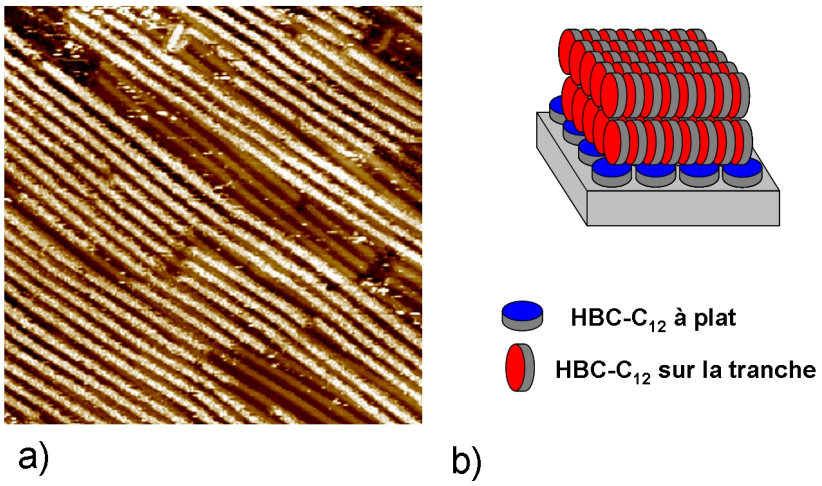


FIG. 3.10 – **Formation de multicouches colonnaires.** a) Image prouvant la présence de multicouches colonnaires sur la surface. Les colonnes faisant partie de la couche terminale ont un contraste clair, alors que celles faisant partie de la couche sous-jacente apparaissent en contraste plus foncé. b) Schéma de la structure multicouche moléculaire formée. $U_t = 2100\ mV; I_t = 95\ pA; 147.6 \times 147.6\ nm^2$

du STM. Etonnament il est possible d'imager au travers de ce domaine les colonnes de HBC-C_{12} de la monocouche sous-jacente. Ce genre de domaines constitués de molécules à plat est stable sur la surface, c'est à dire que la structure de ce domaine est reproduite entre deux images consécutives, la première résultant d'un balayage de la pointe STM de haut en bas de l'image, la suivante d'un balayage de bas en haut. Il n'est donc pas probable que ce genre d'image soit le résultat d'un artefact de pointe, par exemple une molécule adsorbée au bout de la pointe, ou le fait d'une molécule diffusant sur la surface et étant imagée plusieurs fois. Ces deux phénomènes hypothétiques ne donneraient pas d'images reproductibles. Il est toutefois étonnant d'observer un tel auto-arrangement des molécules "à plat" bien qu'elles soient adsorbées au dessus de colonnes de HBC-C_{12}. En effet les interactions molécules"à plat"-substrat sont *a priori* très faibles car résultant principalement des interactions existantes entre les chaînes dodécyles quasi verticales des molécules du dessous avec les noyaux aromatiques horizontaux des molécules du dessus. De plus, comme le montre l'image présentée, il n'y a pas de commensurabilité claire entre les molécules à plat du dessus et les molécules "sur la tranche" du dessous. Malgré tout, les

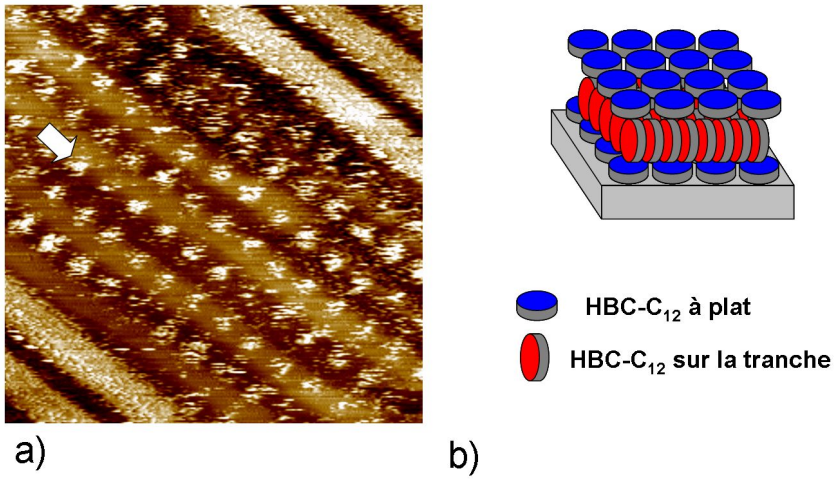


FIG. 3.11 – **Structure multicouche mixte.** a) La flèche blanche montre une molécule à plat faisant partie d'un domaine adsorbé au-dessus de colonnes de HBC-C_{12}, ses dernières étant discernables en transparence. $U_t = 2080\ mV; I_t = 95\ pA; 36.2 \times 36.2\ nm^2$ b) Schéma de la structure multicouche moléculaire mixte formée.

molécules du dessus adoptent un arrangement hautement ordonné de type rhombique. On peut alors affirmer que cet arrangement rhombique est le fait quasi-exclusif des interactions "molécule-molécules" au sein du domaine et n'est pas influencé par les colonnes présentes au-dessous.

Mécanisme de la formation de colonnes

Au vu de nos résultats nous allons tenter d'expliquer le mécanisme de formation de ces colonnes de HBC-C_{12}. Il apparaît clairement au cours des résultats présentés précédemment que la formation et la visualisation des colonnes est à relié à l'augmentation de la tension et donc du champ électrique entre la pointe du STM et la surface de l'échantillon. Malgré tout plusieurs hypothèses doivent être d'abord réfutées.

Nous avons tout d'abord écarté la possibilité que les molécules constitutives des colonnes viennent de la première monocouche de molécules "à plat". Nous admettons donc dans la suite de cette discussion que les molécules formant les surcouches colonnaires proviennent du "réservoir" de molécules constitué par la goutte de n-tétradécane.

D'autre part, on peut avancer l'hypothèse selon laquelle les colonnes du fait de leur mauvaise solubilité dans le *n*-tétradécane forment des agrégats au sein desquels elles seraient dans leur phase discotique, ces agrégats se déposant ensuite sur la surface. Deux arguments invalident cette hypothèse :

- La structure trouvée sur la surface ne correspond pas à celle décrite pour le bulk. Effectivement, dans le cas d'agrégats de molécules présents dans la goutte de tétradécane et se déposant sur la surface, l'arrangement mesuré devrait correspondre à celui présent au sein du bulk. Au contraire, l'espacement des colonnes sur la surface égal à 4.8 nm ne correspond pas à celui décrit par Fischbach et al. [73] pour un cristal de molécules de HBC-C_{12} à 300K (a=6.1 nm, b=2.38 nm). Il apparaît donc que les colonnes sont "créées" sur la surface et non déjà présentes telles quelles dans la goutte de tétradécane.
- Un agrégat de forme quelconque adsorbant sur la surface aurait peu de chance d'adsorber sur la surface en orientant ses colonnes constitutives avec leur axe principal parallèle à la surface. Cependant toutes les images STM acquises durant les expériences montrent des colonnes allongées sur la surface à l'exclusion de toute autre orientation. Il est donc improbable que des agrégats formés dans le liquide soient responsables de la présence des colonnes sur la surface

On peut finalement proposer que la formation des colonnes soit uniquement dû à un effet "template" induit par la première monocouche de molécules "à plat", c'est à dire que la structure de la première monocouche impose à elle seule la formation des colonnes allongées sur la surface. En effet, les colonnes de HBC-C_{12} adoptent un réseau épitaxié sur celui de la première monocouche (voir plus haut), montrant ainsi leur capacité à être influencées par la première monocouche. Par contre les interactions molécule-substrat sont particulièrement faibles, il s'agit effectivement d'interactions entre les chaînes alkyles proches de la verticale et des molécules de HBC-C_{12} adsorbées à plat. Du fait de leur faible intensité, ce genre d'interactions intervenant dans le système étudié ne semblent pas pouvoir être à elles seules responsable de la formation des colonnes. Cet effet "template" même s'il contribue à l'arrangement des colonnes sur la surface ne peut pas être la cause principale du phénomène de formation des colonnes.

A cet endroit de la discussion il apparaît donc que la formation des structures colonnaires soit dû à l'augmentation de la tension entre la pointe et le substrat.

L'augmentation de la tension dans la jonction tunnel a comme effet principal d'accroître le champ électrique auquel sont soumises les molécules aux environs directs de la pointe du STM.

A des tensions supérieures à 1V le champ intense et non-uniforme produit à l'apex de la pointe peut induire une polarisation des molécules de HBC-C_{12} ce qui induirait une réorientation des molécules de HBC dissoutes dans la goutte de tétradécane. Les molécules de HBC-C_{12} une fois orientées perpendiculairement à la surface dans l'interstice tunnel peuvent alors s'empiler face à face grâce aux interactions $\pi - \pi$ entre les noyaux et former ainsi les colonnes supramoléculaires allongées sur la surface. Cette hypothèse est appuyée par le calcul suivant :

Etant donné la réponse d'un dipôle moléculaire à un champs E extérieur :

$$p_i = \mu_i + \alpha_{ij} E + \beta_{ijk} E_j E_k + ... \tag{3.1}$$

où μ_i est le moment dipolaire permanent, α_{ij} la polarisabilité et β_{ijk} l'hyperpolarisabilité. Cette expression représente la réponse au deuxième ordre de la densité de charge à un champ appliqué extérieur. Dans le cas de la molécule de HBC-C_{12} n'ayant pas de dipôle permanent il faut seulement prendre en compte la polarisabilité α de la molécule, nous négligerons les ordres supérieurs dans ce qui suit. Il faut rappeler ici que la polarisabilité est une quantité tenseur du second ordre.

Les calculs ab-initio de la polarisabilité de molécules de HBC n'existant pas dans la littérature, nous prenons en compte la valeur de la polarisabilité pour des molécules de coronène proche dans leur structure des noyaux HBC, tout en étant de taille plus restreinte. D'après Matsuzawa et al. [74] la polarisabilité moyenne α est égale à 33.7^{-24} cm^3. Avec la polarisabilité moyenne s'écrivant :

$$\alpha = \sum_i \alpha_{ii}/3 \tag{3.2}$$

Or la polarisabilité d'une telle molécule dans l'axe perpendiculaire à son plan aromatique est quasi-nul. D'où la valeur de la polarisabilité dans le plan d'une molécule de coronène [1] :

$$\alpha_{plan} = 50.6 \times 10^{-24} cm^3 = 5.62 \times 10^{-39} \frac{C.m^2}{V} \tag{3.3}$$

Le travail d'une molécule de coronène sous le champ électrique intense créé par la pointe du STM (prenons la valeur de $E_t = 1.10^9 V/m$) sera alors égal à :

$$\Delta W = \alpha E^2/2 = 2.81 \times 10^{-21} J \tag{3.4}$$

La molécule de HBC ayant un noyau aromatique plus étendu de 54% par rapport à celui de la molécule de coronène, la valeur de la polarisabilité dans le plan ainsi que le travail d'une molécule de HBC sous un champs électrique sera plus important que la valeur décrite ci-dessus.

La valeur de ΔW pour une molécule de coronène placé dans un champs électrique intense est à comparer avec celle de $k_B T = 4.0 \times 10^{-21} J$ pour une température de 20°C. Il apparaît alors que même sans considérer de phénomènes collectifs, une molécule unique peut être influencée par le champ électrique intense dans les environs directs de la pointe du STM, les deux valeurs ΔW et $k_B T$ étant du même ordre de grandeur. Il paraît alors très probable que cet effet joue un grand rôle dans la formation des colonnes de HBC-C_{12} sur la surface.

Au vue de ces résultats, il apparaît qu'il est possible d'imager des colonnes de HBC-C_{12} allongées sur la surface. Les molécules constitutives de ces colonnes proviennent de la goutte de tétradécane, cette dernière jouant le rôle de réservoir de molécules. Finalement il semble que la formation de ces colonnes soit induite par l'augmentation de la tension de la pointe entraînant la réorientation des molécules de HBC-C_{12} par le champ électrique intense.

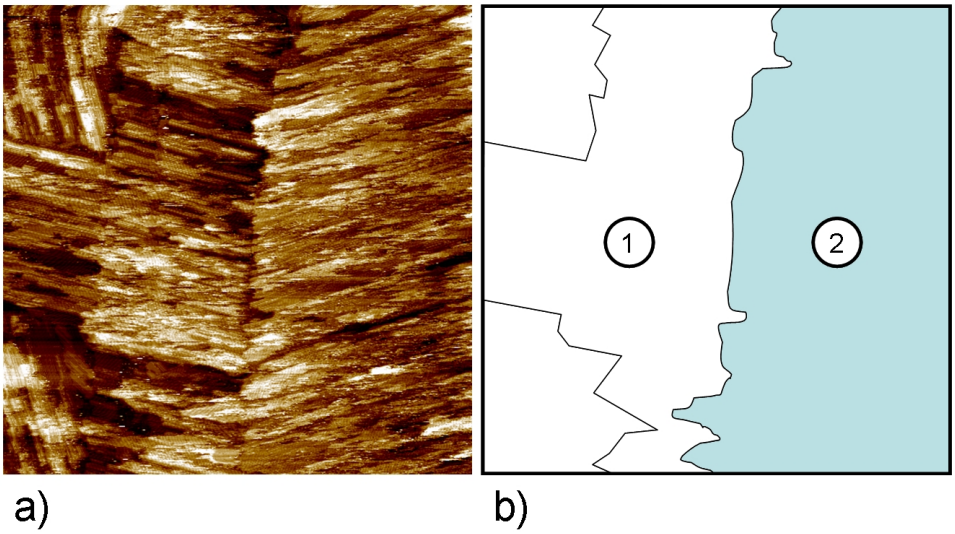


FIG. 3.12 – **Domaines macroscopiques de colonnes.** a) Image à grande échelle de la surface recouverte par des colonnes de HBC-Br. $U_t = 1500\ mV; I_t = 13\ pA; 1461 \times 1461\ nm^2$ b) Forme des deux principaux domaines le domaine 1 a une aire supérieure à $0.68\ \mu m^2$ alors que le domaine 2 a une aire supérieure à $0.95\ \mu m^2$

3.4.2 Colonnes de HBC-Br

Après avoir étudié la formation de colonnes de HBC-C_{12} induite par le champ électrique créé par la pointe du STM, nous avons cherché à reproduire ces expériences mais en utilisant dans le cas présent une molécule dérivée de HBC qui présente un moment dipolaire permanent. La molécule étudiée dans cette section est la molécule de HBC-Br, dont un des substituants est un atome de brome. La molécule de HBC-Br est donc asymétrique et du fait de l'électronégativité de l'atome de brome la liaison chimique C-Br est polarisée. La molécule de HBC-Br a donc un dipôle électrique permanent, les charges négatives étant localisées autour de l'atome de brome.

Les expériences sont effectuées selon un protocole similaire à celui utilisé pour la formation de colonnes de HBC-C_{12}. Lors de mesures à l'interface n-tétradécane-solide à une tension de pointe de 1.5 V il a été possible de mesurer de larges domaines fibrilaires sur la surface de graphite. La Figure 3.12 montre une image caractéristique de tels domaines. L'image 3.12a d'une aire de $1461 \times 1461\ nm^2$ montre deux principaux domaines ayant des

[1]Remarque : $\alpha_{SI} = 4\pi\epsilon_0 \times 10^{-6}\alpha_{CGS}$

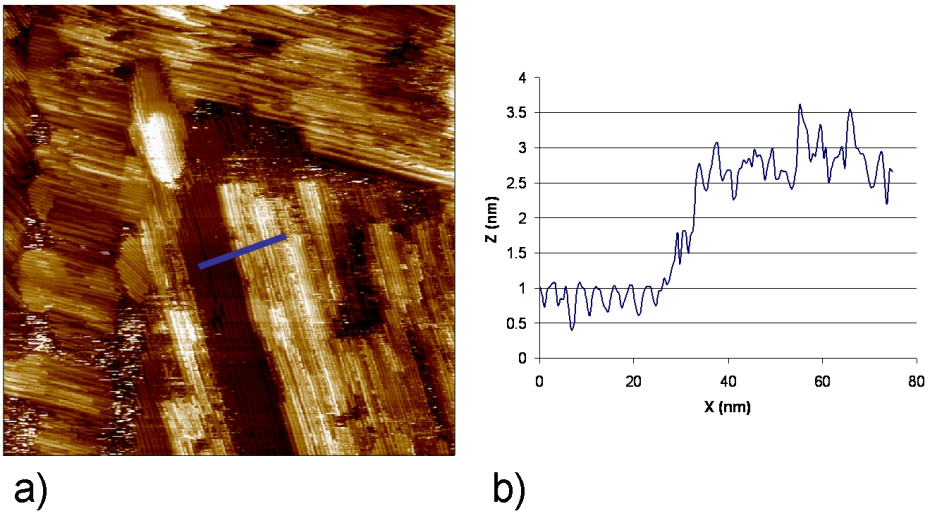


FIG. 3.13 – **Multicouche de colonnes de HBC-Br.** a)Image montrant la surface recouverte d'une multicouche de colonnes de HBC-Br.$U_t = 1500\ mV; I_t = 13\ pA; 365.4 \times 365.4\ nm^2$ b) Profil de l'image a le long du segment bleu.

orientations différentes, les limites de ces derniers dépassant du cadre de l'image. Les aires mesurées pour ces domaines sont donc des aires minimales, elles correspondent respectivement à 0.68 μm^2 et 0.95 μm^2. Il est donc possible de créer à l'aide d'une augmentation de la tension de pointe du STM des domaines macroscopiques uniaxiaux hautement ordonnés.

La Figure 3.13 présente l'image du aire plus restreinte regroupant plusieurs domaines de plus petite taille. Si on prend en compte le profil de l'image englobant un domaine de contraste sombre et un de contraste clair, il apparaît que la différence de hauteur entre les deux domaines est proche de 1.7 nm. Comme il a été montré précédemment dans le cas des molécules de HBC-C_{12}, le déplacement en z des tubes piézoélectriques de la tête STM sont plus faibles que la hauteur réelle des colonnes. La marche de 1.7 nm présente dans le profil correspond donc à l'épaisseur au moins d'une colonne de HBC-Br allongée sur la surface. Il apparaît donc que la structure présente sur la surface lors de l'application d'une tension de 1.5 V est celle d'une multicouche.

La Figure 3.14 montre le détail d'un domaine hautement ordonné. Similairement au cas des molécules de HBC-C_{12} on retrouve une structure où les colonnes de molécules sont parallèles les unes aux autres. Néanmoins, la largeur des colonnes présentes sur la

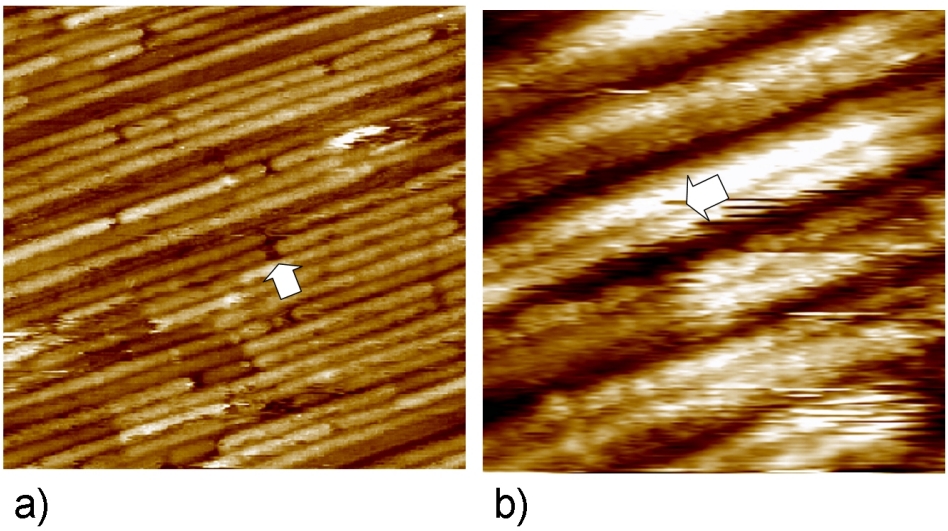


FIG. 3.14 – **Structure de la couche supérieure de colonnes.** a)Les colonnes de HBC-Br sont alignées parallèlement les unes aux autres. On observe la présence de défauts qui scindent les colonnes en plusieurs parties (flèche blanche). $U_t = 1.5V\ mV; I_t = 10\ pA; 75.9 \times 75.9\ nm^2$ b) Image haute résolution de colonnes de HBC-Br. Chaque colonne est parcourue par une rainure sur tout son long (flèche blanche). $U_t =\ mV; I_t = 10\ pA; 14.5 \times 14.5\ nm^2$

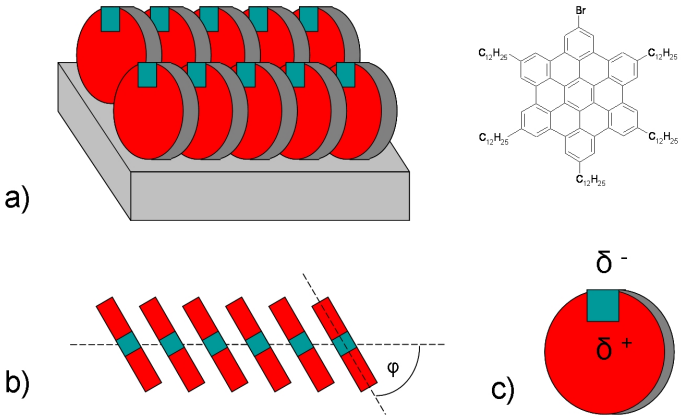


FIG. 3.15 – **Modèle supposé de l'arrangement des HBC-Br** au sein des colonnes. a) Vue en perspective de deux colonnes de HBC-Br adsorbées sur la surface. b) Les noyaux des molécules forment un angle de 39° avec l'axe principal de la colonne. c) Schéma de la molécule de HBC-Br et de son dipôle permanent.

surface est considérablement réduite par rapport à celle trouvée pour les molécules de HBC-C_{12}. En effet, la distance intercolonnaire est ici de 2.65 nm, ce qui est sensiblement plus petit que la largeur théorique d'une molécule de HBC-Br si on prend en compte la distance théorique de 4.2 nm séparant deux extrémités de chaînes dodécyles. Cette différence montre que les noyaux de HBC-Br forment un angle estimé de 39° avec l'axe principal de la colonne. Cette configuration de molécules est schématisée Figure 3.15.

Par ailleurs on remarquera la présence de défauts structuraux le long des colonnes (flèche blanche) ces derniers scindant en plusieurs parties les colonnes dans leur longueur.

Une image à haute résolution de colonne montre la présence d'une nanostructure le long des colonnes Figure 3.14b. En effet, il s'avère que chaque colonne de HBC-Br présente une rainure en son milieu, cette rainure étant parallèle à l'axe principal de la colonne. Cette nanostructure ne se retrouve pas lors de mesures effectuées dans les mêmes conditions avec les molécules de HBC-C_{12}, ces dernières étant des molécules totalement symétriques. Il semble donc que la présence de cette structure soit attribuable à la présence de l'atome de brome au sein de la molécule de HBC-Br. En effet, si on considère le dipôle permanent de la molécule de HBC-Br on peut supposer que lors de l'application d'une tension de pointe positive, la molécule aura tendance à s'orienter de façon à présenter son atome de brome au pôle positif. Les molécules de HBC-Br seront donc amenées à s'orienter perpendiculairement à la surface, l'atome de brome pointant vers le pôle positif de la jonction tunnel. Il s'en suivra alors un alignement des atomes de brome au sein de la colonne comme décrit Figure 3.15, ce qui pourrait être la cause de la rainure présente le long des colonnes de molécules.

3.4.3 Discussion

Les mesures présentées dans cette section montrent qu'il est possible de former des colonnes de molécules de HBC allongées sur la surface. Ceci a été possible dans le cas de molécules de HBC-C_{12} et de HBC-Br, cette dernière étant la seule des deux ayant un dipôle permanent. Les domaines hautement ordonnés formés sur la surface peuvent atteindre des tailles macroscopiques comme dans le cas des molécules de HBC-Br. Cette taille conséquente des domaines laisse présager la possibilité de contacter ces derniers par

des électrodes pour permettre des mesures de transport de charge le long des colonnes de molécules. Néanmoins, il apparaît que les structures formées dans la goutte de n-tétradécane ne résistent pas au séchage du substrat. En effet, après évaporation complète de la goutte de n-tétradécane il n'a jamais été possible d'imager des colonnes sur la surface. Ce problème peut être résolu en intensifiant les interactions présentes entre les molécules et le substrat ce qui améliorerait la stabilité des couches de colonnes.

Dans ce chapitre nous avons montré que les substituants des molécules de HBC influencent grandement la structure des monocouches formées sur la surface. Ainsi sur des surfaces de graphite, les molécules d'HBC-C_{12} s'auto-assemblent selon une cellule unitaire rhombique alors que les molécules de HBC-Ph et HBC-Br adoptent respectivement un arrangement hexagonal et un arrangement dit "labyrinthe". De même, il apparaît clairement que dans le cas des monocouches formées par les molécules de HBC-C_{12} et HBC-Ph la cristallinité du substrat influence grandement leur structure. Ainsi, les molécules de HBC-C_{12} adoptent-elles un arrangement rhombique plus compact sur des substrats d'or(111) que sur le graphite, alors que les molécules de HBC-Ph montrant un arrangement hexagonal sur le graphite sont arrangés suivant une maille unitaire rhombique sur l'or(111). Par ailleurs, il a été montré que l'arrangement des molécules de HBC-Br est similaire, que ces molécules soient déposées sur graphite ou sur or, ceci pouvant provenir des interactions existantes entre les dipôles des molécules et leur dipôle image associé existant au sein du substrat. De plus, il a été montré que dans le cas des molécules HBC-C_{12} et HBC-Br déposées sur HOPG il était possible d'induire la formation de colonnes de molécules allongées sur la surface. L'apparition de cette phase discotique est expliquée par une polarisation des molécules grâce à une augmentation du champ électrique entre la pointe du STM et le substrat. Malgré tout, la stabilité de ces colonnes sur la surface n'est pas optimale, les structures colonnaires ne résistant à l'évaporation du solvant dans lequel elles ont été formées. L'instabilité de ce matériau exclu donc leur utilisation en la forme dans

la conception de transistors organiques. Il y a donc lieu de développer de nouvelles molécules d'HBC formant des monocouches de colonnes robustes chimisorbées sur les surfaces. Cette approche sera développée dans le prochain chapitre.

Chapitre 4

Élaboration de colonnes d'HBC chimisorbées sur Au(111)

L'objectif de ce chapitre est d'augmenter la stabilité des monocouches colonnaires d'HBC et ceci sans perdre leur capacité à former des colonnes hautement organisées sur la surface. Pour cela deux nouvelles molécules d'HBC ont été développées, chacune ayant un bras se terminant par une fonction greffante sur Au(111). L'effet d'une fonction greffante disulfure (S-S) et d'un thiol protégé (SAc) sur l'auto-assemblage des HBC sur Au(111) sera étudié ici.

4.1 Des molécules avec une fonction greffante

4.1.1 Présentation du système

Les systèmes de colonnes présentés dans le Chapitre 3 formés par les molécules de HBC-C_{12} et HBC-Br sont hautement ordonnés et sont constitués de colonnes linéaires s'étendant sur des distances de plusieurs centaines de nanomètres. Cependant, ces systèmes de colonnes sont physisorbés sur la surface. En conséquence, les structures présentées sont peu robustes, c'est à dire qu'elles ne survivent pas notamment à un rinçage de la surface par de l'éthanol ultra-pur. Elles ne semblent pas non plus résister à l'évaporation de la goutte de *n*-tétradécane dans laquelle elles ont été formées. Cette fragilité des monocouches physisorbées de colonnes de HBC sur les surfaces atomiquement planes est particulièrement gênante dans l'optique d'une intégration de ces matériaux au sein de transistors organiques. Il y a donc lieu de chercher à augmenter de façon notable leur stabilité tout en essayant d'obtenir les colonnes les plus longues et ordonnées possible. L'obtention de matériaux organiques hautement ordonnés permet en effet généralement d'améliorer grandement les caractéristiques électroniques des composants. Pour ce faire, de nouvelles molécules appartenant à la famille des HBC ont été développées. La stratégie adoptée a été d'intégrer au bout d'un des six substituants d'une molécule de HBC une fonction pouvant se greffer chimiquement sur la surface (Figure 4.1). La molécule de HBC ainsi modifiée aura alors tendance à adopter une position telle que la fonction greffante soit dirigée vers la surface et, par voie de conséquence, avec le plan aromatique de la molécule perpendiculaire au plan de la surface. La réactivité de la fonction greffante, avec la surface, devrait donc induire l'orientation globale de la molécule.

Pour mener à bien ces expériences, le choix du substrat et des fonctions greffantes s'est porté sur, d'une part un substrat d'or (111) déposé sur mica ; d'autre part deux fonctions soufrées : une fonction thiol protégée et une fonction disulfure. Pour nos mesures le substrat doit être en effet conducteur et la littérature est fournie en exemples d'immobilisation par le biais de fonctions thiolées sur les surfaces d'or de molécules conjuguées organiques [25] [26] [75] ou biologiques [27]). Une alternative aux fonctions thiol est l'utilisation de fonctions disulfure qui sont plus stables chimiquement [28] [29]. Un article

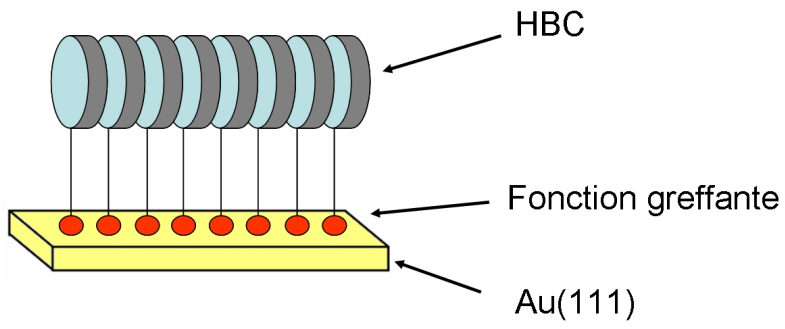


FIG. 4.1 – **Schéma des colonnes chimisorbées greffées sur une surface d'or**. Les molécules de HBC ont au bout d'un de leurs substituants une fonction greffante (en rouge), qui permet une chimisorption de la molécule sur la surface d'or. La molécule adopte donc "naturellement" une position sur la tranche avec le plan de leur noyau aromatique perpendiculaire au plan de la surface. Par interaction $\pi - \pi$ les noyaux induisent la formation des colonnes sur la surface.

récent [76] montre que de ces deux types de fonctions greffantes, celle faisant appel à un thiol forme avec la surface d'or une liaison plus forte que la liaison reliant la fonction disulfure (S-S) aux atomes d'or. Dans les expériences décrites par la suite nous avons cherché à comprendre l'influence de ces deux différentes fonctions sur la constitution des colonnes de molécules. De même, nous nous sommes intéressé à l'étude de l'influence d'un espaceur moléculaire, placé entre le noyau polyconjugué de la molécule de HBC et sa fonction greffante, sur l'auto-arrangement des monocouches colonnaires.

4.1.2 Problèmes expérimentaux

Durant nos mesures il est apparu que les images effectuées en mode courant constant sur les systèmes de colonnes chimisorbées sur les surfaces ne donnaient pas de résultats satisfaisant, ceci étant sans doute dû à la rugosité assez importante des échantillons. Il est possible que les moteurs piézoélectriques guidant la pointe du STM ne puissent pas réagir assez vite pour éviter le contact de la pointe avec les molécules recouvrant le substrat. Un tel phénomène entraînerait alors la destruction de la pointe et l'obtention d'images STM

très brouillées. Afin de réduire considérablement les interactions entre la pointe et les molécules, nous avons donc eu recours au mode d'imagerie "hauteur constante" de notre STM. La pointe du STM parcourt alors la surface à une hauteur fixe, les images acquises dans ce mode présentant uniquement les variations d'intensité tunnel I_t aux différents endroits de la surface. On augmente ainsi considérablement la reproductibilité des mesures sur ce type de système. De plus, lors des mesures, il s'est avéré que le courant tunnel mesuré par la pointe du STM était particulièrement faible. Ainsi, pour des tensions inférieures à 1 V il n'a pas été possible d'imager les différents types de monocouches présentes sur la surface, la résolution de notre STM ne permettant pas de mesurer de façon adéquate les variations du faible courant tunnel s'établissant entre la pointe et l'échantillon. Afin d'accroître la probabilité des électrons à tunneller au travers des molécules chimisorbées, nous avons donc réaliser nos mesures en appliquant systématiquement une tension de pointe supérieure à 1 V.

4.2 Monocouches de HBC-SAc sur Au(111)

Les molécules décrites dans cette section sont les molécules de HBC-SAc. Elles sont composées d'un noyau de HBC sur lequel sont greffées cinq chaînes ramifiées en C_{8-2}. Le sixième substituant est terminé par une fonction thiol qui est ici protégée par une fonction acétyle. Cette protection s'avère indispensable, la fonction S-H étant instable et se dégradant au cours du temps. Dans cette section nous présenterons les monocouches obtenues d'une part lorsque l'on dépose ces molécules telles quelles sur la surface ; d'autre part lorsqu'on les dépose après déprotection du thiol.

4.2.1 Auto-assemblage sans déprotection du thiol

La préparation des échantillons pour ces mesures suit la procédure standard utilisée tout au long de cette thèse. On effectue les mesures à l'interface *n*-tétradécane/Au(111). D'après les images STM acquises sur ce système, il apparaît que même si le thiol n'est pas préalablement déprotégé, la formation de colonnes a quand même lieu sur la surface. Une image typique de la structure formée par les molécules de HBC-SAc non déprotégées

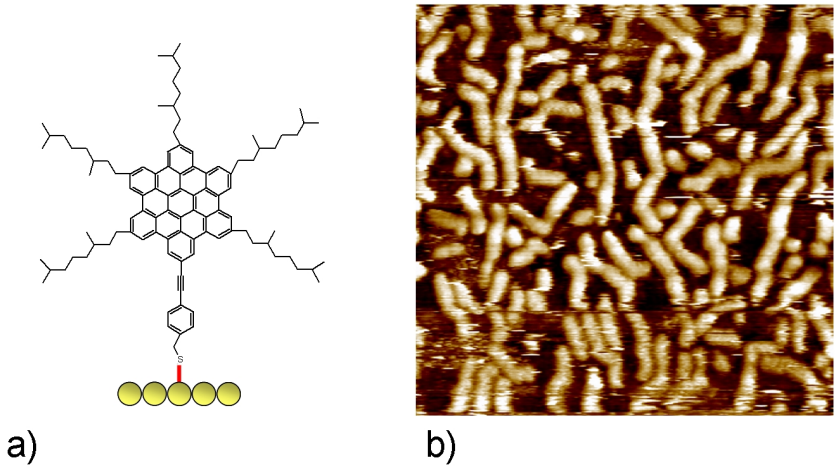


FIG. 4.2 – **Colonnes de HBC-SAc formées sans déprotéger le thiol.** a) Modèle de l'adsorption des molécules de HBC-SAc sur les substrats d'or. La liaison chimique thiol-or est marquée en rouge. b) Les HBC-SAc non déprotégées se chimisorbent sur la surface d'or et forment des monocouches. La monocouche n'est pas complète et plusieurs endroits de la surface apparaissent libres de molécules. $U_t = 1300\ mV; I_t = 10\ pA; 64.6 \times 64.6\ nm^2$

est montrée Figure 4.2. On observe clairement la formation de colonnes sur la surface. Il faut de plus remarquer qu'à l'instar des colonnes de HBC physisorbées sur les surfaces de graphite, il n'est pas possible d'avoir une résolution des molécules sur la tranche à l'intérieur des colonnes. La monocouche formée par ces colonnes est alors lacunaire, c'est à dire que l'arrangement des colonnes n'est pas compact et qu'il est possible d'imager entre deux colonnes consécutives des endroits ayant un contraste sombre correspondant, *a priori*, à des endroits libres de toute molécule. A la différence des colonnes de HBC-C_{12} ou HBC-Br physisorbées sur la surface qui étaient linéaires et parallèles les unes aux autres, les colonnes de HBC-SAc non déprotégées montrent des structures complexes et sinueuses. Finalement, alors que les colonnes physisorbées sur des substrats de graphite montrent des tailles allant jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres, les colonnes de HBC-SAc dans ce cas ont une longueur n'excédant pas les 32 nm. Néanmoins, il apparaît que les structures formées par les molécules de HBC-SAc survivent à un rinçage de l'échantillon par de l'éthanol ultra-pur. Ceci montre que les liaisons existantes entre les molécules et le substrat sont fortes. On peut alors supposer que les thiols se sont déprotégés au contact

de la surface d'or. La largeur des colonnes de HBC-SAc est sensiblement plus petite que la largeur théorique d'une molécule. En effet, la largeur mesurée est de 2.6 $\pm$ 0.1 nm ce qui laisse penser que les molécules au sein d'une colonne n'ont pas leur plan aromatique perpendiculaire à la direction de la colonne, mais forment un angle de près de $60^\circ \pm 3^\circ$ avec la direction de la colonne.

4.2.2 Déprotection du thiol

Afin de déprotéger le thiol nous avons utilisé une variante de la méthode décrite par James. M. Tour et al. [77] pour des oligomères conjugués ayant des fonctions thiolacétyle. La stratégie "standard" utilisée dans la littérature est la déprotection des thiols en solution dans de l'éthanol en présence de quelques gouttes d'une solution de NH_4OH dans l'eau à 28% . Dans notre cas, les molécules de HBC-SAc ne sont pas solubles dans l'éthanol, ce qui rend la déprotection dans ce solvant impossible. Un bon solvant pour les HBC quelle que soit la nature chimique de leurs substituants est le tétrahydrofurane (THF). Cependant, NH_4OH aqueux n'est pas miscible au THF. On a alors recours à un mélange de THF, HBC-SAc, éthanol et NH_4OH ce qui permet d'obtenir une seule phase (Figure 4.3). La réaction de déprotection effectuée, on insère le substrat d'or déposé sur mica dans la solution durant une heure. Le dépôt des molécules sur la surface a alors lieu dans la solution car l'éthanol et le THF étant volatiles, le dépôt par "drop-cast" ne permettrait pas un mouillage du substrat durant une durée suffisante pour créer une monocouche de colonnes de HBC-SAc. Le dépôt ainsi effectué, on ressort le substrat et on le rince à l'éthanol ultra-pur afin d'enlever l'excès de molécules sur la surface. On obtient donc une monocouche colonnaire chimisorbée sur la surface. Pour permettre les mesures STM durant une dizaine d'heures en évitant les pollutions on ajoute une goutte de n-tétradécane protectrice sur la monocouche chimisorbée.

4.2.3 Auto-assemblage après déprotection du thiol

La Figure 4.4 montre une image STM typique d'une monocouche de HBC-SAc après déprotection du thiol. On remarque que la couverture du substrat d'or par les molécules est alors totale. A la différence des monocouches de HBC-SAc non déprotégées, on ne

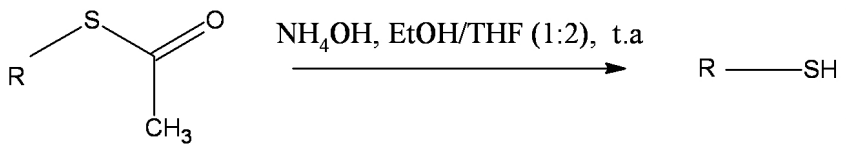


FIG. 4.3 – **Réaction de déprotection du thiol.** Le mélange de 14 μL de NH_4OH dans 0.5 mL d'éthanol puis son addition dans 1 mL de THF contenant les molécules de HBC-SAc mène à la déprotection du thiol.

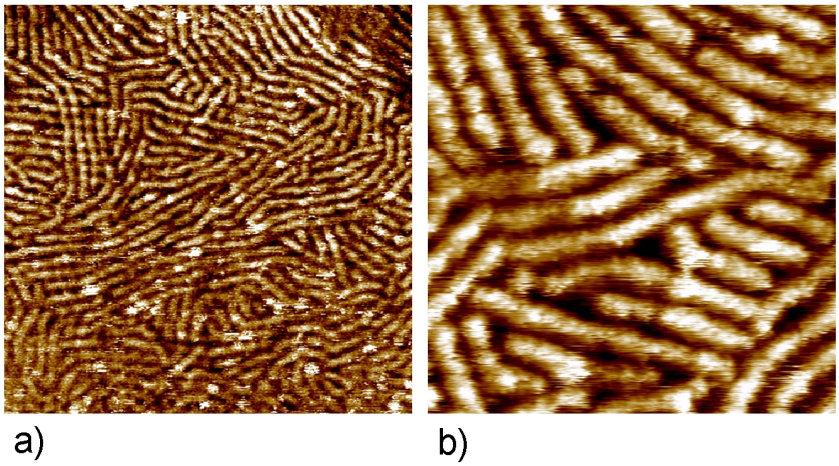


FIG. 4.4 – **Colonnes de HBC-SAc après déprotection du thiol.** a) Les HBC-SAc déprotégées forment des monocouches recouvrant entièrement la surface. $U_t = 1350\ mV; I_t = 77\ pA; 89.1 \times 89.1\ nm^2$ b) Les colonnes chimisorbées ne montrent pas de directions préférentielles d'adsorption et forment un réseau désordonné. $U_t = 1500\ mV; I_t = 30\ pA; 52.9 \times 52.9\ nm^2$

trouve pas d'endroits inoccupés sur la surface. Les molécules de HBC-SAc forment des colonnes sur la surface, ces dernières ne montrant pas d'orientation préférentielle d'adsorption. Il en résulte une monocouche moléculaire dense de colonnes de HBC-SAc de tailles diverses adsorbées de façon désordonnée sur la surface. La largeur des colonnes est ici de 2.6 $\pm$ 0.1 nm ce qui est en accord avec les mesures effectuées sur les HBC-SAc non déprotégées. Ceci laisse supposer que les molécules à l'intérieur d'une colonne ont la même configuration que les molécules soient déprotégées ou non.

La Figure 4.5 montre une image courant de la couche de HBC-SAc déprotégée. On aperçoit les marches atomiques du substrat d'or sous-jacent. Il faut remarquer que les

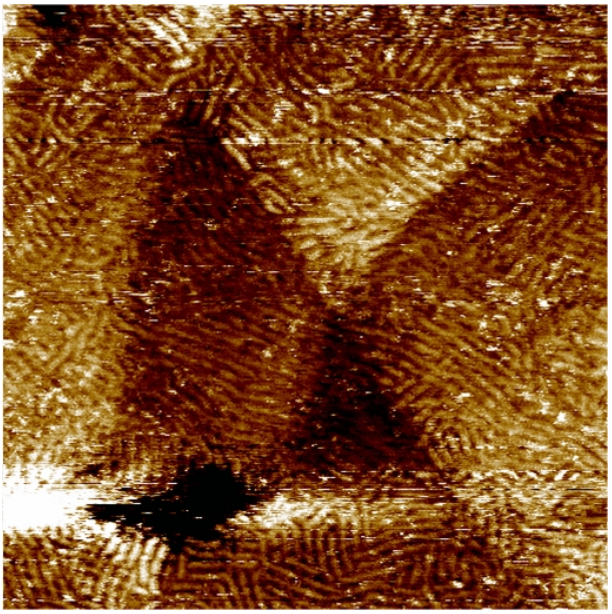


FIG. 4.5 – **Marches monoatomiques d'or recouvertes par des colonnes de HBC-SAc.** Les colonnes de HBC-SAc sont limitées par les bords de marche et ne les traversent pas. $U_t = 1300\ mV; I_t = 50\ pA; 140 \times 140\ nm^2$

colonnes formées par les molécules semblent être influencées par les marches de l'or. Effectivement, la taille des colonnes est limitée par les marches monoatomiques de l'or (111), c'est à dire qu'une colonne de HBC-SAc ne pourra pas traverser une marche monoatomique sans discontinuité marquée dans sa structure.

Après avoir formé et détecté ces monocouches par STM, les échantillons ont été rincés avec de l'éthanol ultra-pur. Les images enregistrées après ce rinçage montrent la même structuration de surface. La monocouche de HBC-SAc est donc très stable sur la surface d'or du fait de la chimisorption s'établissant entre la fonction thiol et les atomes d'or du substrat.

Discussion

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que l'introduction d'une fonction thiol au bout d'un substituant des molécules d'HBC donne les résultats escomptés. Les molécules, effectivement, s'adsorbent par leur fonction thiol sur la surface et de ce fait adoptent une orientation sur la tranche. Les monocouches ainsi formées ont une stabilité exceptionnelle

sur la surface, pouvant survivre à un rinçage par de l'éthanol. Par contre, cette augmentation de la stabilité par rapport aux systèmes physisorbés de colonnes de HBC-C_{12} ou HBC-BR se fait au détriment de l'ordre sur la surface. Ce denier point peut être expliqué par la réactivité élevée de la fonction thiol avec la surface qui perturbe l'ordre des colonnes.

Deux types d'interactions sont à prendre en compte dans le phénomène d'auto-arrangement de molécules de HBC-SAc sur la surface. Premièrement, les interactions molécules-substrats, c'est à dire les interactions entre la fonction thiol et les atomes d'or, qui mènent à une liaison forte et qui contribuent à la stabilité de la monocouche. Deuxièmement, les interactions molécule-molécule, c'est à dire les interactions π-π entre les noyaux des molécules, qui sont plusieurs ordre de grandeur plus faibles et qui contribuent à la cohésion interne des colonnes. Dans le cas des molécules de HBC-C_{12} et HBC-Br, nous avons vu que la très faible interaction "molécule sur la tranche"-substrat rendait l'interaction molécule-molécule prépondérante dans l'auto-organisation des colonnes. Dans ce cas, les noyaux de molécules pouvaient adopter une position optimale les uns par rapport aux autres sans être perturbés par les interactions molécule-substrat, permettant ainsi la formation de colonnes rectilignes de grande longueur. Dans le cas de molécules de HBC-SAc, l'interaction thiol-or est l'interaction principale menant à l'auto-arrangement de la monocouche. Il est alors probable que les molécules de HBC-SAc s'adsorbent sur la surface prioritairement par la fonction thiol, pour seulement après orienter le noyau aromatique de façon à ce qu'il se place en face du noyau de la molécule la plus proche et ainsi par interaction π-π former les colonnes. Les sites d'adsorption des thiols sont choisis indépendamment de l'interaction entre les noyaux aromatiques des molécules, l'interaction entre les noyaux des molécules étant trop faible pour pouvoir influencer l'adsorption des thiols sur la surface. Il en résulte donc des colonnes coudées sur la surface.

4.2.4 Caractéristiques courant-tension des monocouches de HBC-SAc

Le microscope à effet tunnel en plus de permettre d'acquérir des informations sur la structure topologique des échantillons mesurés, peut aussi permettre de mesurer la

dépendance du courant tunnel par rapport à une rampe de tension appliquée par la pointe du STM, on parle alors de STS, c'est à dire de spectroscopie tunnel. Dans cette section, nous avons mené à bien des mesures STS sur des monocouches de HBC-SAc chimisorbées sur des substrats d'or. Afin d'avoir des données de référence, nous avons tout d'abord effectué des mesures de spectroscopie tunnel sur des surfaces d'or propres.

Mesures des courbes courant/tension

La condition principale pour la mesure de caractéristiques courant-tension est une image topographique (ou courant) stable de la structure moléculaire de la monocouche. La mesure d'une courbe spectroscopique se fait lors de l'acquisition d'une image STM. Le balayage de la surface par la pointe du STM est alors arrêté durant un court instant, la boucle de régulation est ouverte, et la mesure d'une courbe I-V est effectuée à l'endroit où la pointe se trouve, cet endroit étant reporté sur l'image STM. Afin de pouvoir déterminer de façon univoque l'endroit de la surface où la mesure est effectuée, il faut donc procéder aux expériences spectroscopiques lors de l'acquisition d'image STM à haute résolution. Ceci est d'une importance primordiale, car il apparaît que les courbes courant/tension sont hautement dépendantes de la partie de la molécule mesurée [78]. Lors du traitement des données, toutes les courbes montrant des formes non reproductibles ou correspondant à des imperfections visibles sur les images STM ont été écartées. La distance z séparant la pointe de l'échantillon ayant une forte influence sur les courbes I/V enregistrées, nous avons effectué les mesures spectroscopiques en gardant les mêmes caractéristiques de balayage (U_t, I_t) d'une série de mesure à l'autre, ces derniers déterminant la distance pointe-échantillon. Ainsi pour le substrat d'or nu nous avons utilisé les paramètres suivants : $U_t = 115\ mV$, $I_t = 443\ pA$. Pour les mesures effectuées sur les monocouches de HBC-SAc les paramètres choisis ont été : $U_t = 1500\ mV$, $I_t = 30\ pA$. Les deux systèmes étudiés étant très différents dans leur structure électronique et topographique, il n'a pas été possible d'utiliser les mêmes caractéristiques de balayage dans les deux cas. Dans les deux cas présentés ci-après, les mesures ont été effectuées dans une gouttelette de n-tétradécane et à température ambiante.

Résultats et discussion

La Figure 4.6 montre la courbe moyenne obtenue au cours des expériences de spectroscopie sur les surfaces d'or libres d'adsorbats. Les courbes présentées décrivent la réponse de l'intensité tunnel (I_t) en fonction de la tension appliquée par la pointe du STM (U_t). Il s'agit de la moyenne de 35 courbes prises lors de différentes séries de mesures avec différentes pointes et différents échantillons. Les courbes I-V ont été prises seulement sur des images haute résolution sans bruit ni dérive thermique, montrant la reconstruction de l'or recouverte par les lamelles de n-tétradécane (Figure 4.6a).

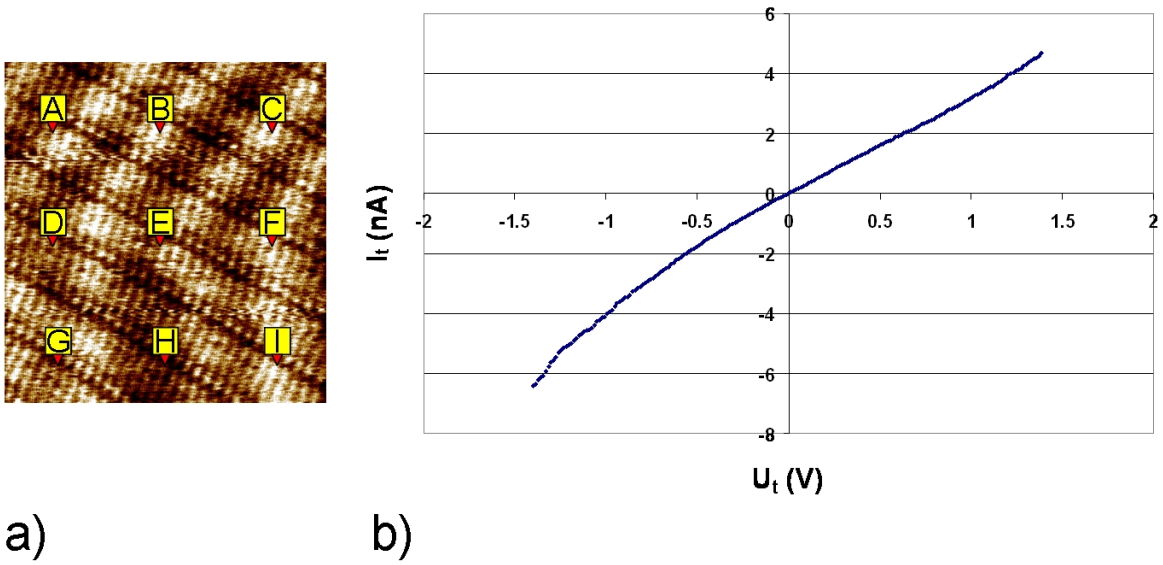


FIG. 4.6 – **Spectroscopie tunnel de surfaces d'or Au(111)** a) Image topographique typique de la surface d'or Au(111) recouverte par des lamelles de tétradécane. On aperçoit les lignes de la reconstruction de l'or. Les carrés jaunes désignent l'endroit de la surface où une mesure de STS a été effectuée. $U_t = 115\ mV; I_t = 443\ pA; 15 \times 15\ nm^2$ b) Moyenne de courbes I-V effectuées sur des surfaces d'or à l'interface n-tétradécane/Au(111). La courbe, qui est une moyenne de 35 mesures, montre une dépendance quasi-linéaire de l'intensité par rapport à la tension, ce qui est typique des mesures STS sur des surfaces métalliques. La non-linéarité de la courbe apparaît pour des tensions aux alentours de 1V où on atteint des régimes critiques.

On observe alors des courbes I-V acquises sur les substrats d'or nu sont quasi-symétriques, c'est à dire que la réponse en courant est la même quelle que soit la polarité de la tension

appliquée. De plus il est remarquable que la courbe montre sur l'intervalle allant de -0.5 V à +0.5V une réponse quasi-linéaire de l'intensité par rapport à la variation de tension appliquée par la pointe du STM. Lors de l'application de tensions plus grandes que 0.5V on observe que la courbe I-V devient non-linéaire. On peut expliquer ce phénomène par la grande intensité du champ électrique à laquelle l'échantillon est soumis. On atteint alors des régimes de mesure critiques qui influent sur la forme des courbes I-V. De plus il apparaît que la courbe montre une probabilité tunnel un peu plus grande pour les valeurs négatives de la tension appliquée par la pointe. Cette légère asymétrie est à attribuer à l'asymétrie intrinsèque de la jonction tunnel du fait de la différence de matériaux des électrodes, c'est à dire l'or pour le substrat et l'alliage Pt/Ir pour la pointe du STM.

Il a été possible durant nos mesures d'effectuer des courbes I-V hautement reproductibles sur les monocouches formées par les molécules de HBC-SAc déprotégées et déposées sur des surfaces d'Au(111). La grande reproductibilité des courbes I-V enregistrées est très probablement due au fait que les monocouches étudiées présentent une grande stabilité. En effet, la forte liaison chimique reliant les molécules au substrat permet d'éviter que ces dernières ne désorbent ou que leur arrangement soit fortement désordonné à cause de la rampe de tension (-1.5 V→ 1.5 V) appliquée par la pointe du STM lors de l'acquisition des courbes spectroscopiques.

Les mesures effectuées sur les monocouches de HBC-SAc chimisorbées sur la surface sont présentées Figure 4.7. De même, on peut voir une image courant associée typique de la monocouche de colonnes de HBC-SAc, montrant les endroits où les courbes I-V ont été acquises. De toutes les courbes mesurées, seules celles ayant été détectées à l'apex des colonnes ont été prises en compte. La courbe I-V présentée est le résultat de la moyenne de 52 mesures.

Il apparaît clairement que la moyenne des courbes I-V, prises à l'apex des colonnes de HBC-SAc, montre une rectification très marquée. En effet, la réponse du courant par rapport à la tension appliquée par la pointe est visiblement très dépendante de la polarité de la jonction tunnel. L'asymétrie des caractéristiques courant/tension montre une ressemblance avec les caractéristiques d'une diode. Cette forte asymétrie des caractéris-

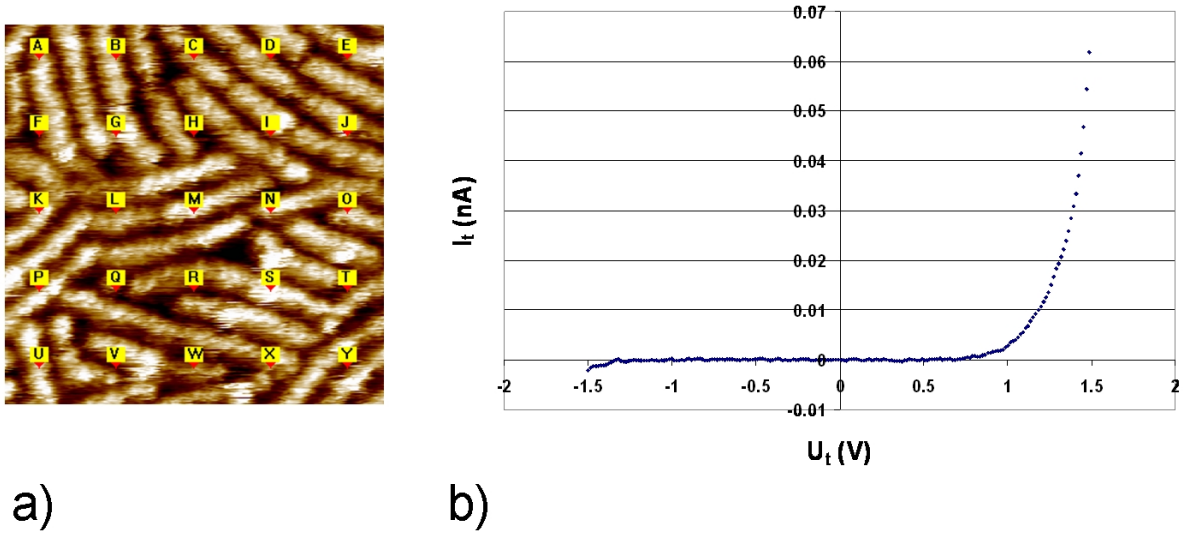


FIG. 4.7 – **Mesures de spectroscopie tunnel sur des monocouches de HBC-SAc.** a) Image courant des colonnes de HBC-SAc. Les endroits où les courbes STS ont été acquises sont marqués par des carrés jaunes. $U_t = 1500\ mV; I_t = 30\ pA; 30.8 \times 30.8\ nm^2$ b) Moyenne de courbes STS acquises sur des monocouches de colonnes de HBC-SAc. La courbe montre une asymétrie marquée de la réponse en intensité par rapport à la polarité de la tension appliquée par la pointe du STM.

tiques I-V ne peut pas être attribuée uniquement aux différentes spécificités des électrodes constituées par la pointe du STM et la surface d'or.

Dans le cas de la molécule de HBC-SAc chimisorbée sur l'or on observe une asymétrie géométrique dans la structure métal/molécule/métal qui pourrait être à l'origine du redressement de courant. En effet la partie conjuguée de la molécule de HBC-SAc est directement couplée à la surface d'or alors que cette même partie conjuguée est séparée de la pointe du STM par une chaîne aliphatique, ayant un caractère d'isolant électrique, ainsi que par l'interstice tunnel. En plus de la présence de cette asymétrie de couplage de la molécule avec les deux électrodes il faut certainement prendre en compte les différentes positions en énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule par rapport au niveau de Fermi du métal. Il semble donc que la rectification du courant observée soit induite par la présence des asymétries aussi bien géométriques qu'énergétiques dues à la nature intrinsèque du système. Afin de permettre une meilleure compréhension du

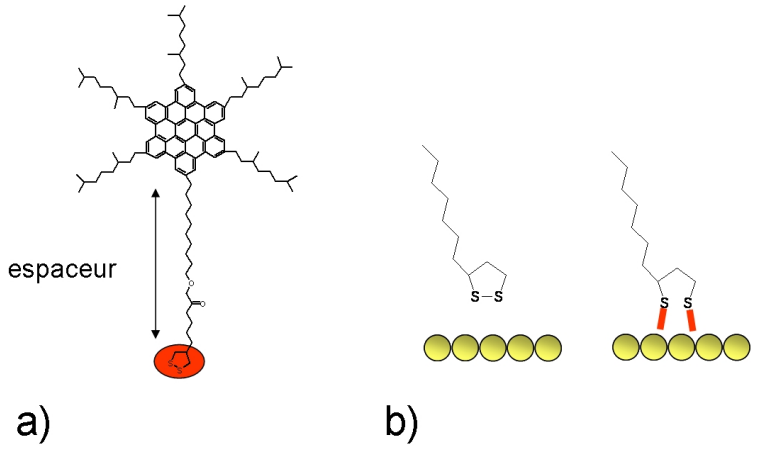


FIG. 4.8 – **La molécule de HBC-S-S et sa fonction greffante.** a) La molécule HBC-S-S est constituée d'un noyau HBC sur lequel sont greffés 5 substituants en chaînes alkyles ramifiées en C8,2 alors que le sixième substituant est composé d'une longue chaîne alkyle comportant une fonction esther et se terminant par une fonction greffante disulfure (en rouge). b) Selon [79] une addition oxydante est possiblement à la base du mécanisme de la formation de SAM par les disulfides. La molécule serait alors reliée par deux liaisons chimiques à la surface d'or (en rouge).

mécanisme de transport une analyse théorique plus poussée prenant en compte ces deux effets serait utile.

4.3 Monocouches de HBC-S-S sur Au(111)

4.3.1 Auto-assemblage

La préparation des échantillons de HBC-S-S est effectuée grâce à une goutte de *n*-tétradécane, les terminaisons greffantes ne nécessitant pas d'être déprotégées pour former des monocouches complètes, à la différence des molécules de HBC-SAc. Effectivement, après le dépôt de la goutte de *n*-tétradécane et sans ajout d'autres composants chimiques, on observe la constitution d'une monocouche sur la surface. Cette monocouche survit à un rinçage par éthanol ultra-pur. Il semble donc que les fonctions disulfures forment des liaisons chimiques avec les atomes de la surface d'or (111). Ulman [79] avance que la formation des monocouches auto-assemblées est très possiblement due à une addition

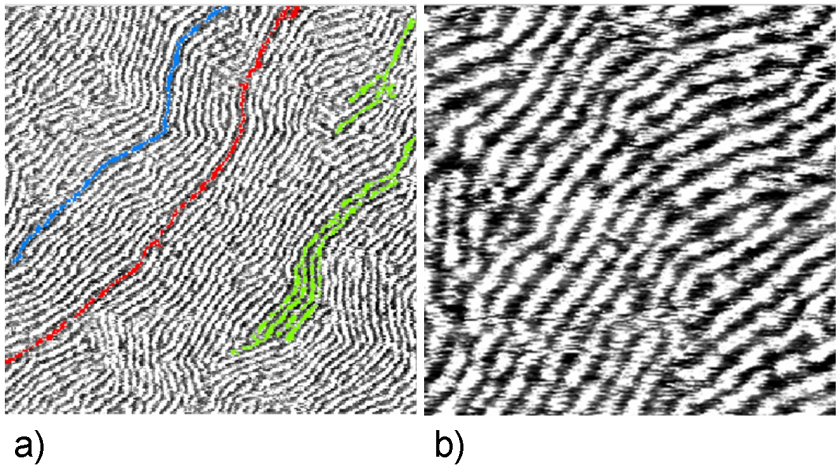


FIG. 4.9 – **Colonnes d'HBC-S-S sur les surfaces d'or(111).** a) Les colonnes formées sont beaucoup plus longues que celles formées par les molécules de HBC-SAc. Des colonnes de taille supérieure à 150 nm sont présentes sur la surface (en rouge et bleu). D'autres colonnes sont ramifiées (en vert). $U_t = 2000\ mV; I_t = 11\ pA; 115 \times 115\ nm^2$ b) Image d'un détail de la couche. Les colonnes mêmes si elles ne sont pas rectilignes montrent un ordre latéral prononcé, les colonnes étant quasi-parallèles. $U_t = 2000\ mV; I_t = 11\ pA; 44 \times 44 nm^2$

oxydante de la liaison S-S avec la surface d'or (Figure 4.8). Cette réaction mènerait alors à l'établissement de deux liaisons chimiques entre chaque molécule et la surface d'or. Les molécules ainsi adsorbées par leur fonction greffante forment des colonnes sur la surface. La Figure 4.9a montre une image STM courant-constant typique d'une monocouche de colonnes de HBC-S-S. Comparativement aux résultats obtenus avec les molécules de HBC-SAc il apparaît clairement que l'ordre présent sur la surface est beaucoup plus marqué. En effet, les colonnes de HBC-S-S s'étendent sur des distances dépassant la centaine de nanomètres, ce qui contraste avec les colonnes de HBC-SAc. La Figure 4.9 met en avant différents types de colonnes formées à la surface. Les colonnes colorées en rouge et bleu ont une taille dépassant celle de l'image STM. A côté de cela il est aussi possible de trouver quelques défauts dans la structure des colonnes. Par exemple, les colonnes de HBC-S-S colorées en vert sont ramifiées, c'est à dire que la colonne unique au départ se divise en plusieurs colonnes de même largeur au grès de multiples embranchements.

La largeur des colonnes sur la surface est de $2.5\ nm \pm 0.1\ nm$ ce qui est très proche des valeurs trouvées pour les molécules de HBC-SAc qu'elles soient déprotégées ou non.

Ceci montre que l'angle formé par les noyaux des molécules avec la direction des colonnes ne varie pas de façon significative de la molécule de HBC-SAc à la molécule de HBC-S-S. Ce phénomène n'est pas étonnant car comme il a été montré par Fischbach et al. [73] l'arrangement des noyaux des molécules de HBC au sein des colonnes dépend fortement des substituants entourant le noyau aromatique. Or, les molécules de HBC-SAc et HBC-S-S ont cinq substituants identiques et ne diffèrent que par le sixième substituant portant la fonction greffante. Il est donc logique du fait de ces similitudes de trouver un arrangement similaire des noyaux au sein des colonnes.

4.3.2 Influence des bords de marches monoatomiques

La Figure 4.10a montre une image topographique (à courant constant) à grande échelle de la surface recouverte par une monocouche de HBC-S-S. On observe sur cette image des formes triangulaires typiques des marches monoatomiques de la face (111) de l'or. Trois de ces marches atomiques sont repérées par des lignes en pointillés blanches. Afin de déterminer l'influence des marches monoatomiques d'or sur l'auto-arrangement des colonnes de HBC-S-S, on zoome sur la région de $87 \times 87nm^2$ au centre de l'image. Cette région est intéressante car elle est traversée par trois marches monoatomiques parallèles les unes aux autres. L'image courant obtenue dans cette région est présentée Figure 4.10b. En surimpression sont représentés les emplacements des marches présentes dans le cadre de l'image. Etonnamment, il n'est pas possible de corréler la forme des colonnes avec la présence des marches atomiques détectées dans l'image topographique Figure 4.10a. En effet, on observe clairement que les colonnes traversent les marches sans connaître de perturbations dans leur structure. Les molécules de HBC-S-S de par leur structure chimique permettent donc de découpler la structure des colonnes formées de la structure du substrat d'or sur lequel elles sont adsorbées. Ce résultat est particulièrement intéressant car il indique que des structures hautement ordonnées peuvent être créées même si le substrat utilisé n'est pas parfaitement plan. Nous avons donc réussi à créer un matériau robuste, hautement ordonné et dont l'auto-arrangement est, comparativement aux autres auto-assemblages moléculaires décrits dans cette thèse, peu sensible à la topographie du substrat.

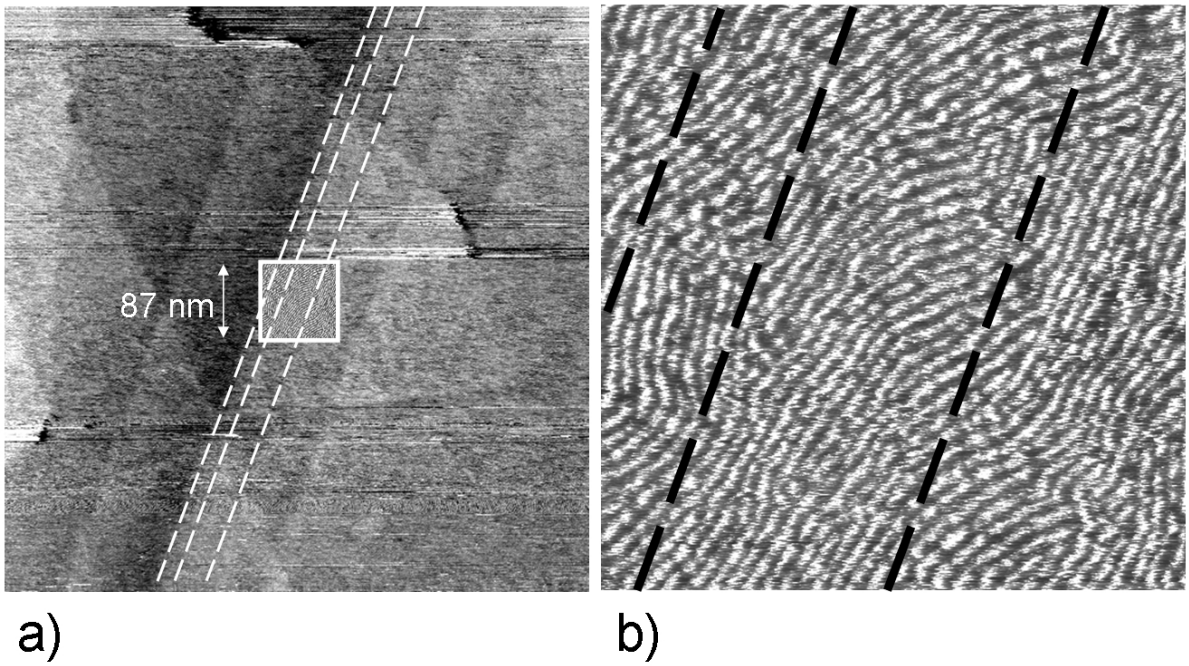


FIG. 4.10 – **Influence des marches monoatomiques d'or sur les colonnes de HBC-S-S.** a) Image topographique de la surface. On distingue les différentes marches monoatomiques présentes sur la surface de l'or (111). Le carré de $87 \times 87\ nm^2$ au centre de l'image est traversé par trois marches monoatomiques marquées en pointillés blancs. $U_t = 2000\ mV; I_t = 9.7\ pA; 701 \times 701\ nm^2$ b) Image courant de l'aire de $87 \times 87\ nm^2$ présente dans l'image précédente. Les positions des marches traversant l'image sont rappelées en pointillés noirs. Il est visible que les colonnes formées par les molécules de HBC-S-S ne sont pas influencées par les bords de marche du substrat. En effet, les colonnes traversent les marches. $U_t = 2000\ mV; I_t = 9.7\ pA; 87 \times 87\ nm^2$

4.4 Discussion

On remarque donc que l'utilisation de molécules de HBC-S-S en plus de former des monocouches chimisorbées de colonnes sur la surface, permet d'une part, de réduire considérablement les défauts structuraux observés dans le cas des molécules de HBC-SAc ; d'autre part d'allonger de façon non négligeable la longueur des colonnes formées sur la surface. En effet, comme le montre le tableau récapitulatif 4.1 les molécules de HBC-SAc montrent une longueur de colonne très limitée si la fonction thiol n'est pas déprotégée. Après une déprotection de la fonction thiolée on mesure de plus grandes longueurs de colonnes sur la surface, néanmoins il apparaît que la dispersion des longueurs est grande. Le dépôt de molécules de HBC-S-S permet d'obtenir des monocouches montrant un plus grand ordre, les colonnes dans ce cas étant sensiblement plus grandes avec une longueur moyenne d'au moins 100 nm. Cette mesure est une estimation basse de la longueur des colonnes de HBC-S-S. En effet, la largeur des aires de mesure pour lesquelles la résolution STM est optimale (c'est à dire permet de distinguer sans ambiguïté possible une colonne de sa voisine) empêche le plus souvent de visualiser les colonnes dans toute leur longueur, les mesures sont donc tronquées et produisent des valeurs de longueur trop petites. Par ailleurs, les colonnes de HBC-S-S montrent une dispersion de longueur moins grande que les molécules de HBC-SAc.

	HBC-SAc protégé	HBC-SAc déprotégé	HBC-S-S
Longueur moyenne	9.7 nm	17.6 nm	100.39* nm
Ecart type	7.2 nm	15.91 nm	26.61 nm
Ecart type relatif	0.74	0.90	0.26
Maximum	32.8 nm	87.94 nm	144.18* nm

TAB. 4.1 – **Tableau récapitulatif** des différentes longueurs de colonnes trouvées pour les différentes monocouches étudiées. La déprotection des fonctions soufrées de la molécule de HBC-SAc permet d'obtenir des colonnes plus longues que sans la déprotection. Les colonnes les plus longues sont obtenues en déposant les molécules de HBC-S-S sur des surfaces d'or. La longueur moyenne et maximum des colonnes de HBC-S-S (marquée d'une étoile) est sous-évaluée car les mesures effectuées sur des images de 145 nm de côté montrent que la majorité des colonnes mesurées s'étendent au-delà du cadre de mesure.

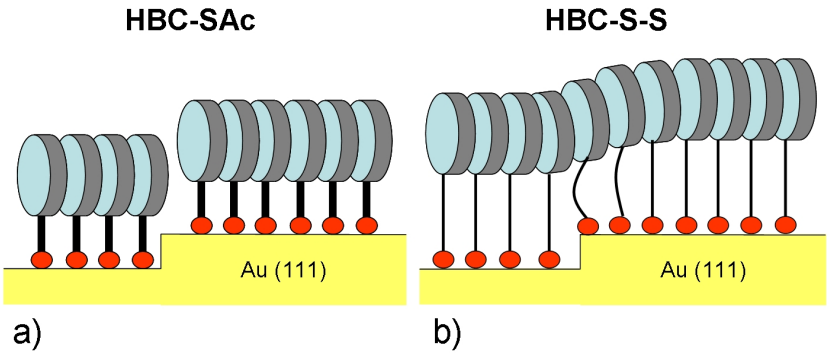


FIG. 4.11 – **Influence de l'espaceur sur l'auto-arrangement** a) Représentation schématique de l'arrangement de molécules de HBC-SAc. L'espaceur rigide ne permet pas aux colonnes de traverser les marches sans discontinuité. b) Représentation schématique de l'arrangement de HBC-S-S. L'espaceur de grande longueur et flexible permet aux molécules d'atteindre de conformations qui permettent aux colonnes de traverser les bords de marches de l'or sans être perturbées.

La différence d'arrangement entre les molécules de HBC-SAc et HBC-S-S sur la surface ne peut provenir que de la structure chimique des molécules et plus précisément de la structure chimique du substituant présentant la fonction greffante, cette partie étant la seule différence existant entre les structures des deux molécules.

Effectivement, le substituant de la molécule de HBC-SAc montre une très forte rigidité du fait de la triple liaison et du cycle aromatique la constituant alors que le substituant de la molécule de HBC-S-S étant constitué principalement d'une chaîne alkyle peut adopter de multiples conformations. Du fait de la rigidité du substituant portant la fonction thiol, il est alors difficile pour une molécule de HBC-SAc adsorbée par sa fonction thiol sur la surface de permettre à son noyau aromatique de s'orienter de façon optimum par rapport au noyau de la molécule de HBC-SAc voisine. La plus grande longueur et flexibilité de l'espaceur dans le cas de la molécule de HBC-S-S permet plus facilement à la molécule chimisorbée sur la tranche d'ajuster la position du noyau aromatique afin de constituer une colonne avec ses plus proches voisins. La longue chaîne alkyle constitutive du substituant permet d'ajuster l'orientation du noyau aromatique mais aussi la distance le séparant de la surface. Dans le cas des molécules de HBC-S-S les noyaux aromatiques des différentes

molécules fixées sur la surface sont donc moins dépendants du site de fixation des molécules et peuvent donc former des colonnes plus longues sur la surface.

D'autre part, il a été montré que les molécules de HBC-SAc voient leurs colonnes fortement influencées par la présence de marches d'or monoatomiques. Ces dernières ont un effet limitant sur la taille des colonnes de HBC-SAc. Leur substituants rigides ne permettent pas aux noyaux aromatiques des molécules situées en haut et en bas de la marche d'aligner leur noyau aromatique de façon à former une colonne continue. A l'inverse, les molécules de HBC-S-S grâce à leur espaceur flexible parviennent à atteindre un conformation telle que les colonnes peuvent s'étendre de part et d'autre des marches d'or (Figure 4.11).

En plus des différences d'espaceur on peut supposer que les différentes fonctions greffantes jouent aussi un rôle dans la formation des colonnes. En effet la fonction disulfure est connue pour créer des liaisons plus faibles que les thiols sur les surfaces d'or. Une plus faible interaction molécule-substrat permettrait alors aux interactions π-π entre noyaux de jouer un rôle plus important dans le processus d'auto-assemblage. On peut donc penser que l'utilisation de fonctions disulfure améliorerait l'organisation des molécules au sein des colonnes et donc favoriserait la constitution de colonnes de grande longueur.

Il a été montré dans ce chapitre que l'adjonction d'une fonction greffante à des molécules d'HBC permet l'élaboration de monocouches de colonnes chimisorbées sur des surfaces d'or. Cependant l'augmentation de la stabilité de ces couches se fait au prix d'une perte limitée d'ordre sur la surface. Ce résultat amène à se demander s'il est possible d'influencer de façon fine l'auto-arrangement de molécules adsorbées sur des surfaces. C'est pourquoi nous avons choisi de recourir à une nanostructuration de la surface à l'aide de monocouches d'alcanes préalablement déposées. Cette approche sera développée dans le prochain chapitre.

Chapitre 5

Influence de monocouches tampons d'alcanes sur l'auto-organisation d'HBC-C_{12}

L'objectif de ce chapitre est d'élaborer des surfaces nanostructurées par le dépôt préalable d'une monocouche d'alcanes. L'influence d'une telle nanostructuration sur la structure de surcouches auto-assemblées de HBC sera étudiée. Pour ce faire, l'étude portera sur la molécule de HBC-C_{12} adsorbée sur des substrats de graphite recouverts respectivement de monocouches physisorbées d'alcanes longs, $C_{50}H_{102}$ et $C_{25}H_{52}$.

5.1 Monocouches auto-assemblées d'alcanes longs sur substrat de graphite

Dans le but de créer une nanostructure sur les surfaces de graphite nous avons choisi de recourir à des monocouches organiques de longs alcanes et ceci pour plusieurs raisons.

- Premièrement, les auto-assemblages d'alcanes sur graphite étant très bien définis dans la littérature, ils nous fournissent une base solide pour des expériences plus complexes d'hétéroépitaxie. En effet, les auto-assemblages de longs alcanes sur des surfaces de graphite et d'or ont été largement étudiés durant ces dix dernières années aussi bien par microscopie à effet tunnel [80] [81] [82] [83] [84] [85] [86] que par d'autres techniques expérimentales [87] [88] [89] [90]. De même, de nombreux travaux théoriques décrivent ce système [91] [92].
- Deuxièmement, les monocouches formées sont hautement ordonnées et sont connues pour être très stables, même en environnement ambiant.
- Troisièmement, il est facile de faire varier de façon très fine la nanostructure de la surface. En effet il suffit pour cela de changer la longueur des alcanes constituant la monocouche. Comme les alcanes longs montrent le même arrangement sur les surfaces de graphite quelle que soit leur longueur, il est possible en ajoutant ou enlevant un groupement CH_2 sur ces alcanes de faire varier la taille des structures de quelques Angstroems tout en gardant une structure équivalente. Plus précisément, on peut faire varier la taille de ces nanostructures selon un pas de 1.2 Å qui est la distance séparant deux groupements CH_2 au sein d'une molécule d'alcane.
- Finalement, les méthodes de dépôt de ces monocouches sont très simples et permettent de constituer des monocouches de façon hautement reproductible.

Nous présentons ici l'étude préalable des monocouches d'alcanes qui nous serviront de couches tampons pour les dépôts de surcouches de HBC-C_{12}.

5.1.1 Préparation des monocouches d'alcanes

Tous les dépôts d'alcanes ont été effectués par technique de "drop-cast". Les alcanes longs utilisés sont de haute pureté et sont solides à condition ambiante. Ces molécules

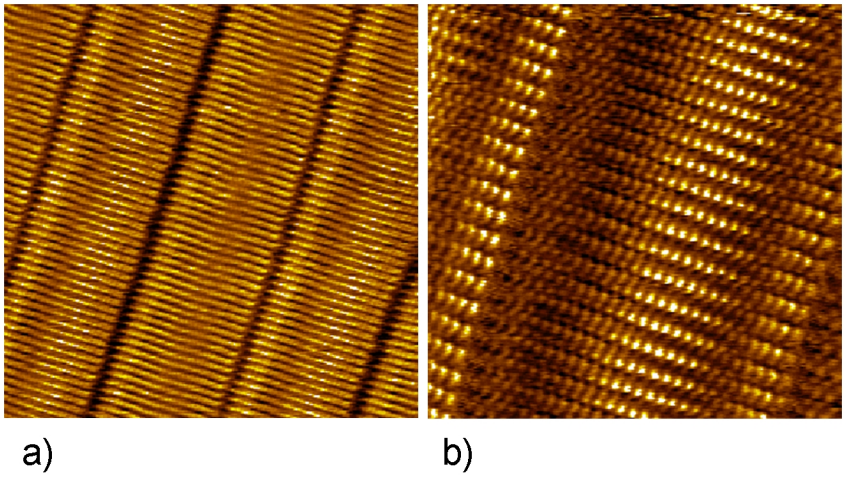


FIG. 5.1 – **Monocouches de pentacontane sur HOPG**. a) Domaine 2D de pentacontane, les lamelles sont parallèles les unes aux autres et séparées par des sillons de contraste plus sombre. Chaque forme linéaire à l'intérieur des lamelles correspond à une molécule unique d'alcane. $U_t = 91\ mV; I_t = 61\ pA; 24.7 \times 24.7\ nm^2$ b) Grossissement d'une lamelle. Le contraste des molécules d'alcane est composé d'une série de points dont le contraste varie. Cette modulation de contraste est due au décalage entre le réseau moléculaire des alcanes et le réseau des atomes de la surface du graphite. $U_t = -91\ mV; I_t = 81\ pA; 10 \times 10\ nm^2$

sont dissoutes dans une goutte de tétradécane qui est ensuite déposée sur la surface. Les mesures STM présentées ont été effectuées à l'interface liquide-solide. Les mesures effectuées à l'air après évaporation lente du tétradécane ou rinçage des échantillons à l'éthanol donnent des résultats similaires.

5.1.2 Un exemple d'auto-assemblage d'alcanes longs sur HOPG : le pentacontane $C_{50}H_{102}$

La structure des monocouches auto-assemblées d'alcanes longs sur graphite n'étant pas dépendante de la longueur de ceux-ci, seul l'exemple de l'adsorption des molécules de pentacontane ($C_{50}H_{102}$) sera présenté ici ; il est à généraliser pour les phénomènes d'adsorption des longs alcanes (ayant plus de 18 carbones). Il faut de plus indiquer ici que dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres, c'est à dire à température et pression ambiante, les alcanes courts (ayant moins de 18 carbones) sont connus pour

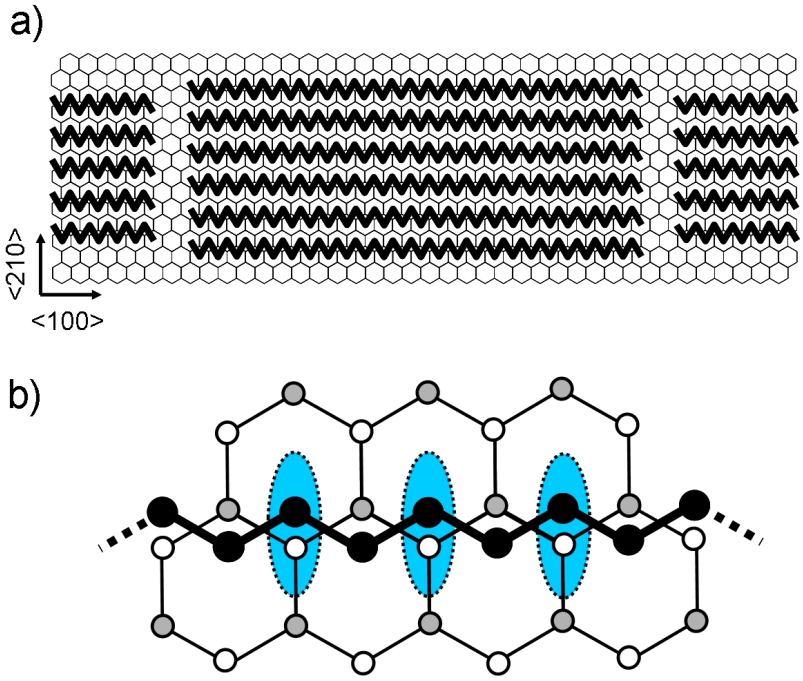


FIG. 5.2 – **Modèle de l'arrangement du pentacontane sur HOPG**. a) Vision d'ensemble de l'arrangement des molécules de pentacontane au sein d'une lamelle. Les molécules de pentacontane incomplètes présentes à droite et à gauche de l'image font partie des lamelles adjacentes. b) Détail de l'arrangement des groupements CH_2 par rapport aux atomes de graphite de la surface. Du fait de l'inéquivalence des atomes α (en gris) et β (en blanc) seuls les groupements CH_2 et les atomes de graphite contenus dans les ellipses de couleur bleu contribuent au contraste sur les images STM.

ne pas s'adsorber sur le graphite. Ceci nous permet d'utiliser le *n*-tétradécane ($C_{14}H_{30}$) comme solvant sans avoir d'interaction avec les monocouches d'alcanes formées.

Une image STM d'un domaine 2D de pentacontane $C_{50}H_{102}$ est présentée Figure 5.1a. Il est visible que les alcanes sont hautement organisés sur la surface et forment une structure en lamelles. Ces lamelles sont parallèles les unes aux autres, séparées par des sillons et forment des domaines pouvant aller jusqu'à des tailles de l'ordre du micron sans défauts apparents. A l'intérieur de chaque lamelle on aperçoit des formes linéaires. Ces formes sont à attribuer à des molécules uniques de pentacontane qui sont adsorbées parallèlement les unes aux autres en ayant leur axe principal perpendiculaire à la direction des lamelles.

La Figure 5.1b montre le détail d'une lamelle d'alcane. Il est ici visible que le contraste d'une molécule d'alcane unique est en fait constitué d'une série de points alignés les uns derrière les autres, ce qui correspond à une "apparente" résolution atomique des molécules. Ces derniers présentent le long d'une molécule des contrastes STM différents. Il faut finalement remarquer que les molécules adsorbées augmentent le contraste tunnel alors que les sillons séparant les lamelles, *a priori* libres d'absorbats, apparaissent en contraste sombre.

L'explication de l'arrangement des alcanes sur le graphite ainsi que l'explication du contraste STM fait consensus dans la littérature. En effet comme l'ont décrit Mc Gonigal et al. [83] on peut expliquer la formation de la structure lamellaire des alcanes par une quasi commensurabilité de ceux-ci avec le réseau en nid d'abeille des atomes de la surface de graphite [0001], c'est à dire une correspondance quasi parfaite entre les réseaux du substrat et celui formé par les molécules adsorbées. En effet, la distance entre deux groupements CH_2 seconds voisins au sein d'une molécule d'alcane est de 2.51 Å. Cette distance diffère de 2 % de celle séparant deux atomes seconds voisins à la surface d'un graphène de graphite (2.46 Å). On peut alors représenter l'arrangement des molécules de pentacontane selon le modèle présent Figure 5.2a. Selon ce modèle développé par Groszek [93] les molécules de pentacontanes sont adsorbées avec leur squelette carboné à plat sur la surface, leur axe principal étant parallèle à la direction cristallographique <100> du graphite. Étonnamment, le contraste de la résolution submoléculaire, Figure 5.1b, ne correspond pas à la structure des molécules adsorbées. En effet, le contraste STM des

molécules est influencé par le substrat de graphite. Comme montré chapitre 2, le graphite sur sa surface[0001] présente deux types d'atomes inéquivalents (α et β) dont seuls les atomes β contribuent au contraste STM. De ce fait seuls les groupements CH_2 les plus proches des atomes β contribueront au contraste visible sur l'image. Ce phénomène est explicité par le schéma Figure 5.2b, où les atomes et groupements CH_2 participant au contraste sont grisés.

5.1.3 Modulations du contraste STM le long des molécules d'alcanes

Pour les molécules d'alcanes longs tels que le pentacontane, une modulation du contraste est visible le long des points constituants les molécules uniques d'alcanes (Figure 5.1b). Cette modulation est absente des images STM enregistrées par nos soins pour des longueurs d'alcanes inférieures telles que les molécules de $C_{25}H_{52}$. L'une des causes avancées est le léger décalage de 2 pourcent existant entre le réseaux d'alcanes adsorbés et le réseau d'atomes de graphite. En effet, si un groupement CH_2 se trouve à la distance minimum d'un atome β où le contraste devrait être le plus intense, alors son douzième second voisin, ce qui correspond à la longueur d'une demi-molécule de $C_{50}H_{102}$, se trouvera en décalage de 0.7 Å par rapport au réseau de graphite sous-jacent. Ce décalage sera alors assez important pour réduire de façon sensible le contraste STM de ce dernier groupement CH_2. Il est clair que ce phénomène dépend de la longueur de chaîne, le décalage entre les réseaux pour de plus petits alcanes sera négligeable et n'aura pas d'influence sur le contraste STM.

5.2 Hétéroépitaxie d'HBC-C_{12} sur des monocouches de $C_{50}H_{102}$

Dans cette partie sont décrites les expériences d'hétéroepitaxie de molécule HBC-C_{12} déposées sur des substrats de graphite préalablement nanostructurés par une monocouche de $C_{50}H_{102}$. Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication [94].

L'approche que nous avons adoptée consistant à recourir à une monocouche tampon organique afin d'influencer l'assemblage de molécules a été décrite à plusieurs reprises dans la littérature. On note l'utilisation de différentes molécules constituant les monocouches tampons, de longs alcanes [95] [96] mais aussi de dérivés d'alcanes [97] [98] [99] [100] ou encore des molécules de tridodecylamine [101] [102] et alcanethiols [103].

5.2.1 Préparation des échantillons

En vue de ces expériences les échantillons sont préparés de la façon suivante qui sera identique pour les expériences avec les monocouches tampons d'alcanes $C_{25}H_{52}$:

- Une solution de tétradécane contenant les molécules d'alcanes longs est déposée sur une surface de graphite fraîchement clivée.
- La formation de la monocouche d'alcane est vérifiée avec le STM à l'interface *n*-tétradécane-solide et la pointe est changée ou affinée par créneau de tension jusqu'à atteindre la résolution moléculaire. Si la présence de défauts trop nombreux ou de pollution est détectée, la préparation de la monocouche est à recommencer.
- L'échantillon est ensuite rincé à l'éthanol ultra-pur (MERCK, pour spectroscopie) en faisant délicatement glisser quelques millilitres sur la surface. L'excès de molécules d'alcanes longs ne participant pas à la monocouche tampon et restant en suspension dans la goutte de tétradécane est donc éliminé. On attend l'évaporation de l'éthanol présent sur la surface, on obtient ainsi une surface sèche atomiquement plane et nanostructurée.
- Une solution de tétradécane contenant les molécules de HBC-C_{12} est déposée sur la surface nanostructurée. Seules de faibles concentrations de HBC-C_{12} ont été utilisées menant à la formation de monocouches de HBC-C_{12} incomplètes ; ceci afin de pouvoir à la fois imager la couche tampon et la surcouche de molécules HBC-C_{12}.
- Finalement, les mesures sont effectuées dans la goutte de tétradécane pendant une durée pouvant aller jusqu'à 10 heures.

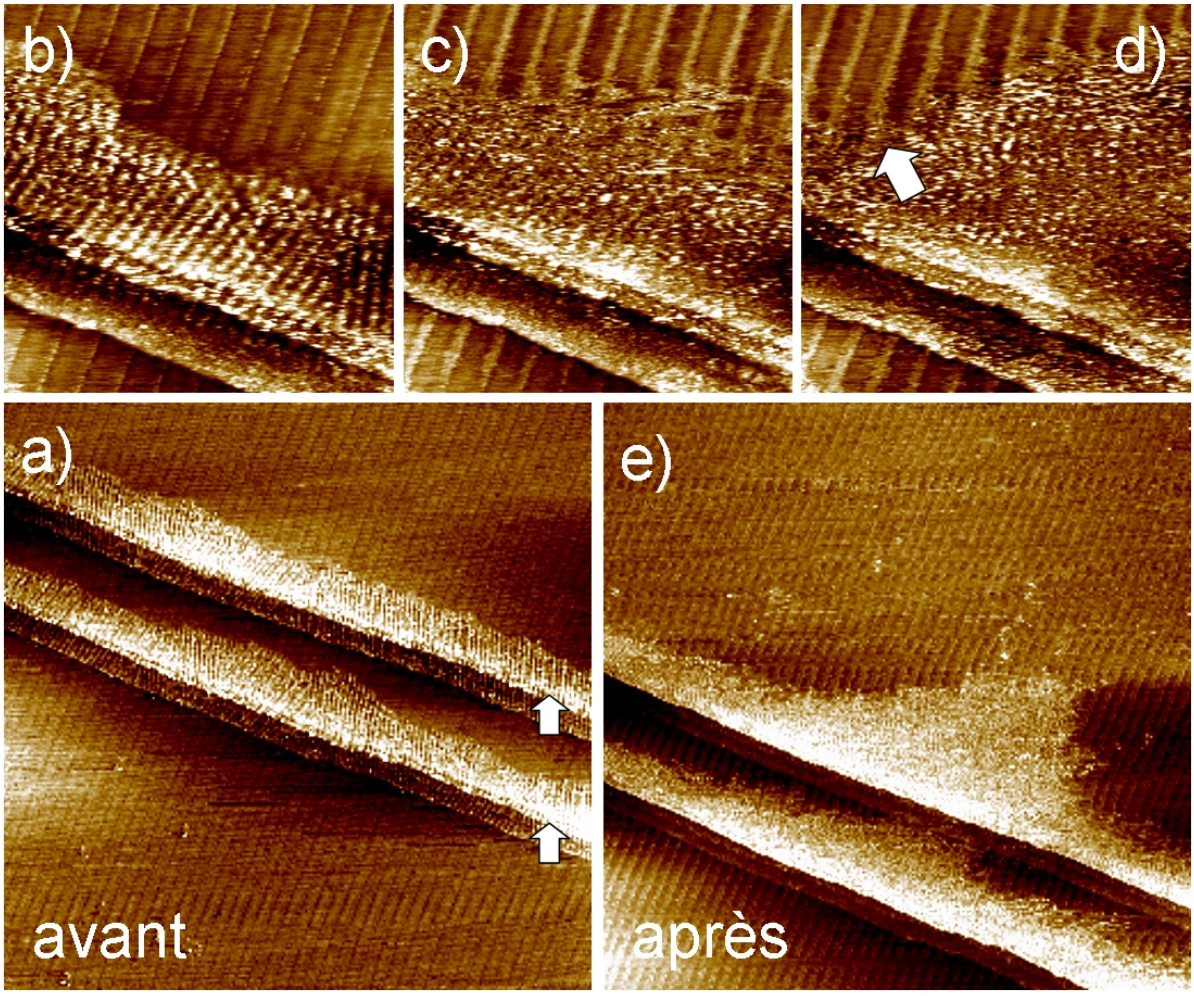


FIG. 5.3 – **Manipulation de molécules "à grande échelle"** sur le système HBC-C_{12}/$C_{50}H_{102}$/HOPG. a) Avant la manipulation. Deux marches de graphite (flèches blanches), la surface est décorée par des lamelles de pentacontane. Le domaine apparaissant en contraste clair correspond à un îlot de HBC-C_{12}, on distingue les alignements formés par les noyaux aromatiques des molécules. $U_t = 153\ mV; I_t = 20\ pA; 364 \times 364\ nm^2$ b) Grossissement de la marche supérieure de graphite, la tension est alors diminuée à 0.03 V. $U_t = 30\ mV; I_t = 20\ pA; 82 \times 82\ nm^2$ c) La résolution moléculaire est perdue, signe de désordre sur la surface. d) A la place exacte où se trouvaient les molécules de HBC-C_{12}, apparaissent les lamelles de pentacontane (flèche blanche), preuve que les molécules de HBC-C_{12} sont en épitaxie au-dessus de la couche tampon d'alcanes. e) Après la manipulation. Le domaine précédemment visible image a) a changé de forme et ne montre plus de structure interne : les molécules sont désordonnées. $U_t = 145\ mV; I_t = 20\ pA; 375 \times 375\ nm^2$

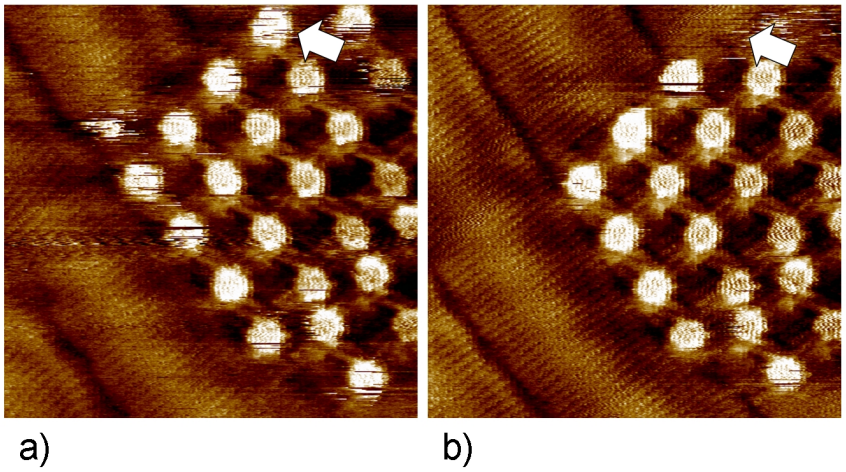


FIG. 5.4 – **Manipulation à l'échelle de la molécule** sur le système HBC-C_{12}/$C_{50}H_{102}$/HOPG. a) Les molécules d'alcanes sont visibles et les noyaux ainsi que les chaînes alkyles des molécules de HBC-C_{12} sont résolues. La tension est diminuée jusqu'à la désorption d'une molécule (flèche blanche). $U_t = 634\ mV; I_t = 5.4\ pA; 18.7 \times 18.7\ nm^2$ b) A sa place exacte on détecte les molécules de la monocouche d'alcane, preuve que les molécules de HBC-C_{12} sont adsorbées au dessus de la monocouche tampon. $U_t = 100\ mV; I_t = 5.4\ pA; 18.7 \times 18.7\ nm^2$

5.2.2 Manipulation de molécules

Avant de décrire en détail la structure de l'arrangement de la surcouche de HBC, il faut d'abord s'assurer que les molécules de HBC sont réellement adsorbées au-dessus de la couche tampon d'alcane. En effet, bien que les images STM montrent des contrastes caractéristiques des noyaux et des chaînes dodécyles des molécules d'HBC-C_{12}, on ne peut pas trivialement exclure le cas de molécules d'HBC incluses au sein de la monocouche d'alcane. Ce cas semble probable car les molécules de HBC-C_{12} ont *a fortiori* une plus grande affinité avec la surface de graphite par rapport aux molécules d'alcanes, du fait de leur large noyau aromatique. Les molécules discales pourraient alors remplacer les alcanes de la couche tampon pour s'adsorber directement sur le graphite et être ainsi incrustées dans la monocouche tampon.

C'est dans ce contexte que des expériences de manipulation de molécules s'avèrent indispensables. Le but recherché ici est de perturber directement à l'aide de la pointe du STM les îlots de molécules d'HBC-C_{12} afin de les faire désorber pour vérifier si la couche

tampon est toujours présente en-dessous. L'intérêt de cette approche est d'obtenir une information directe sur la constitution verticale des couches du système étudié. Pour ce faire nous avons augmenté l'interaction entre la pointe du STM et les molécules présentes sur la surface en diminuant la tension dans l'interstice tunnel. Dans le cas d'une surcouche physisorbée sur la monocouche d'alcane, les interactions HBC-alcanes devraient être plus faibles que les interactions alcane-HOPG ; le résultat attendu sera donc une désorption des molécules d'HBC sans perturbation de la monocouche tampon sous-jacente.

Indépendamment de la phase dans laquelle se trouvent les molécules de HBC-C_{12} présentes sur la surface, deux types de mesures ont été mises en oeuvre :

- Premièrement, nous avons perturbé des îlots entier de molécules. Ces manipulations mettent en jeu approximativement plusieurs centaines de molécules.
- Deuxièmement, des manipulations de molécule unique ont été effectuées.

Les résultats du premier type de manipulation sont présentés Figure 5.3. La Figure 5.3a montre deux marches de graphite (flèches blanches) imagées à une tension de 0.15V. Les lamelles de la monocouche d'alcane sont visibles en haut à droite et en bas à gauche de l'image, décorant les terrasses atomiquement planes du graphite. Au bord de chaque marche apparaissent en contraste clair les molécules de HBC-C_{12}. La série d'images consécutives 5.3 b,c et d (prises sur un laps de temps de 4 minutes) correspond à des images à plus haute définition de la marche supérieure de graphite. La tension entre la pointe et l'échantillon est alors diminuée à 0.03V. Sur l'image c) l'îlot de HBC-C_{12} est clairement perturbé comparativement à l'image b), on perd la résolution moléculaire des molécules de HBC-C_{12} alors que les lamelles d'alcanes sont toujours visibles. Sur l'image d) une flèche blanche pointe l'endroit de la surface qui a été libéré par les molécules de HBC-C_{12} visibles dans l'image b). A leur place on voit apparaître les lamelles de la couche tampon. Les molécules de HBC-C_{12} ont été soit désorbées de la surface et se sont resolvatées dans le tétradécane, soit ont diffusé sur la surface. Cette manipulation effectuée, une image à plus grande échelle équivalente à l'image a) est obtenue, la tension ayant alors été augmentée à $U_t = 145\ mV$. En comparant les deux images prises avant et après la baisse de tension on remarque que la forme de l'îlot de HBC-C_{12} a totalement changé, prouvant une fois de plus que le domaine a été perturbé par la pointe du STM. Il faut remarquer ici que la

surface en contraste clair a augmenté, il ne s'agit pas de molécules additionnelles venant du liquide et s'étant adsorbées sur la surface mais de molécules désordonnées éparses qui du fait de leur mouvement sur la surface donnent cet effet de "flou" sur l'image.

Afin de confirmer les résultats décrits ci-dessus nous avons effectué des manipulations de molécules à l'aide de la pointe STM et ceci à l'échelle de la molécule unique. La Figure 5.4 présente les résultats de cette expérience. Dans l'image a) les lamelles de pentacontane sont résolues ainsi que les alcanes la constituant. De même les noyaux aromatiques des HBC-C_{12} ainsi que leurs substituants dodécyles sont visibles. La tension U_t a été diminuée petit à petit de 634 mV à 100 mV, tension à laquelle la molécule marquée par une flèche blanche dans l'image a) désorbe. Les molécules d'alcane de la couche sont alors résolues à l'endroit exact occupé précédemment par la molécule de HBC-C_{12}.

Ces deux types d'expériences montrent clairement que les molécules de HBC-C_{12} sont physisorbées au dessus de la couche d'alcane et que leur adsorption/désorption n'a pas d'effet sur l'arrangement de la monocouche tampon. De plus, on peut tirer la conclusion que les interactions HBC-alcane sont plus faibles que les interactions alcane-graphite. Ceci est argumenté par le fait que l'interaction pointe substrat est assez forte pour faire désorber les molécules de HBC mais n'est pas assez intensive pour créer un désordre au sein de la couche tampon d'alcane. On pourrait malgré tout suggérer que les molécules d'HBC sont incrustées dans la couche d'alcanes, et que lors de leur désorption elles sont immédiatement remplacées par des molécules de pentacontane contenues dans la goutte de tétradécane. Mais parce que lors de l'élaboration du tampon, l'excès de $C_{50}H_{102}$ a été rincé avec de l'éthanol, la goutte de tétradécane dans laquelle ont été effectuées ces mesures ne contient plus de pentacontane et ne peut plus jouer son rôle de réservoir de molécules. Cette hypothèse est donc très improbable et sera négligée par la suite.

5.2.3 Transitions de phase de la surcouche d'HBC-C_{12}

La faible volatilité du n-tétradécane nous permet, grâce à la technique de microscopie à effet tunnel à l'interface n-tétradécane-solide, de mesurer le même échantillon durant une dizaine d'heures. Nous avons donc pu suivre l'évolution de la structure de la surcouche de HBC-C_{12}. En effet, d'après les mesures qui ont été effectuées, il apparaît que les HBC-C_{12}

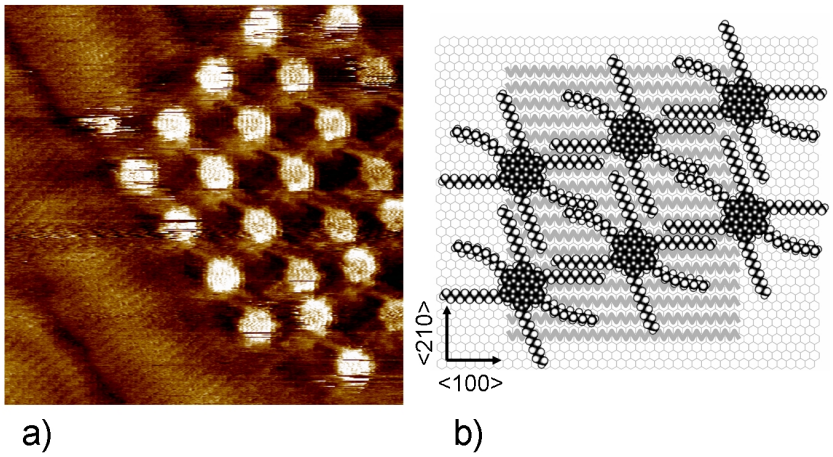


FIG. 5.5 – **La phase** α**.** a) Molécules de HBC-C_{12} sur le système $C_{50}H_{102}$/HOPG dans l'heure suivant le dépôt. Les HBC-C_{12} s'auto-organisent dans la phase initiale α. Les noyaux et les chaînes dodécyles des molécules sont visibles. $U_t = 634\ mV; I_t = 5.4\ pA; 18.7 \times\ nm^2$ b) Modèle possible d'arrangement de la phase α. Les alcanes de $C_{50}H_{102}$ sont représentés par des zigzags gris au-dessus du réseau hexagonal du graphite.

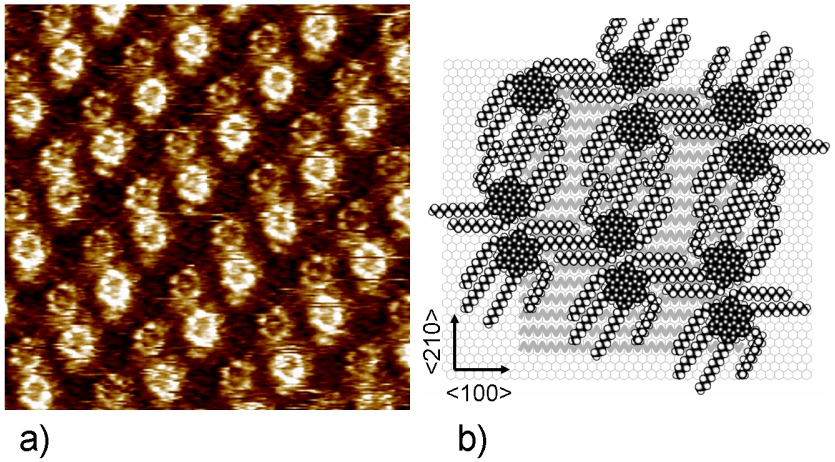


FIG. 5.6 – **La phase** β**.** a) Image de la phase intermédiaire β où les molécules de HBC-C_{12} sur le système $C_{50}H_{102}$/HOPG forment une structure en dimères. L'image a été acquise dans la troisième heure après le dépôt. Les molécules au sein d'un dimère sont inéquivalentes et présentent deux contrastes STM différents. $U_t = 142\ mV; I_t = 10\ pA; 23.1 \times 23.1\ nm^2$ b) Modèle de l'arrangement des HBC-C_{12} dans la phase β. Les alcanes de $C_{50}H_{102}$ sont représentées par des zigzags gris au-dessus du réseau hexagonal du graphite.

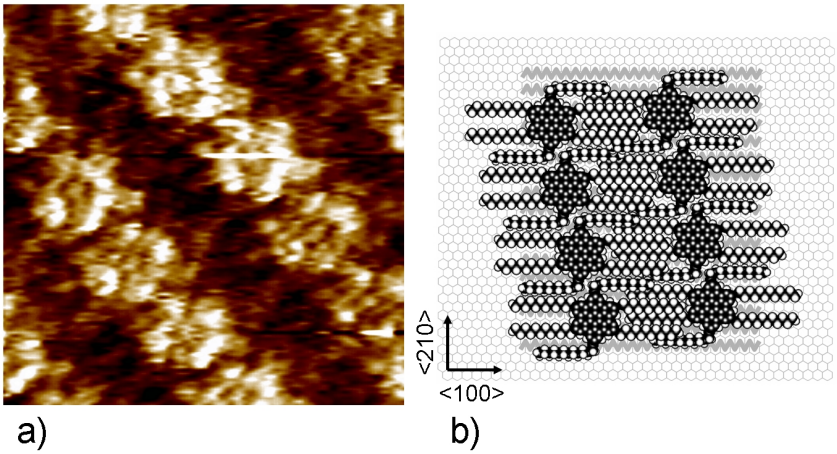


FIG. 5.7 – **La phase γ.** a) Image de la phase finale γ enregistrée 6 heures après le dépôt des HBC-C_{12} sur le système $C_{50}H_{102}$/HOPG. Les noyaux des molécules de HBC-C_{12} forment des rangées. La structure de la surcouche d'HBC-C_{12} n'évoluera plus au cours des heures suivantes. $U_t = -584\ mV; I_t = 6.4\ pA; 7.1 \times 7.1\ nm^2$ b) Modèle de l'arrangement des HBC-C_{12} dans la phase γ. Les alcanes de $C_{50}H_{102}$ sont représentées par des zigzags gris au-dessus du réseau hexagonal du graphite.

s'auto-assemblent sur la monocouche tampon d'alcanes selon trois phases. Alors que la structure de monocouches de dérivés de HBC déposés sur graphite a déjà fait l'objet de publications [104], l'observation en temps réel de changements structuraux à l'échelle de la molécule n'a jamais été reporté. Plus généralement, seules quelques études ont portées sur l'observation dans l'espace direct de la cinétique dans des couches 2D organiques [105] [106] [107] [108] [109] [110].

Les trois phases adoptées par les molécules de HBC-C_{12} se succèdent au cours du temps sur une période de 8 heures. Les domaines de molécules d'HBC-C_{12} montrent dans ces trois phases des structures respectivement obliques (phase α), en dimères (phase β) et finalement en rangées (phase γ). Aucune de ces phases n'a été observée lors de dépôts de HBC-C_{12} sur des surfaces de graphite nu. Ces trois structures et leur enchaînement temporel sur la surface sont détaillées dans cette section.

La phase "oblique", α

Dix minutes après l'addition de la solution contenant les molécules de HBC-C_{12}, ces dernières ne sont pas encore visibles sur la surface. Malgré tout, à certains endroits de la surface, le contraste tunnel des molécules de $C_{50}H_{102}$ se brouille. S'en suit l'apparition de domaines ordonnés de HBC-C_{12} en phase dite α. Les images STM montrent que la croissance de ces îlots est achevée 1 heure après le dépôt. Aucune autre phase n'a été détectée jusqu'à ce moment là. Comme le montre la Figure 5.5 les molécules forment un arrangement quasi-carré, dont les paramètres de maille sont : $a = 3.5 \pm 0.05\ nm$; $b = 3.2 \pm 0.05\ nm$ et $\gamma = 84 \pm 1^{\circ}$. Les rangées de HBC-$C_{12}$ sont orientées de $\sim 15^{\circ}$ par rapport à la direction <100> du graphite, les directions cristallographiques du graphite étant déterminées par la direction des lamelles de pentacontane. Les colonnes de HBC-C_{12} sont quant à elles alignées exactement suivant la direction principale des lamelles de la couche tampon, c'est à dire la direction cristallographique <210> du graphite. De plus, deux chaînes dodécyles par molécule de HBC-C_{12} sont alignées le long de l'axe principal des molécules de $C_{50}H_{102}$ du dessous, alors que les autres forment un angle de 12° avec la direction <210> du graphite. Pour cette phase α "oblique" l'aire moyenne occupée par une molécule est $A_{\alpha} = 5.4 \pm 0.05 nm^2$.

La phase "dimères", β

Durant la deuxième heure après le dépôt des HBC-C_{12}, la phase initiale α évolue et se transforme graduellement en une deuxième phase appelée β. La transition $\alpha \rightarrow \beta$ est achevée entre la deuxième et la troisième heure. Dans cette phase β les molécules de HBC-C_{12} adoptent une structure en dimères ; les deux molécules contenues dans chaque dimère montrent un contraste différent et les noyaux des molécules sont séparés par une distance de 2.2 nm. Les paramètres de la cellule élémentaire sont : $a = 5.6 \pm 0.05\ nm$; $b = 3.6 \pm 0.05\ nm$ et $\gamma = 68 \pm 1^{\circ}$. L'aire moyenne occupée par une molécule dans cette configuration est de : $A_{\beta} = 4.7 \pm 0.05 nm^2$, c'est à dire plus petite que dans le cas de la phase α ($A_{\alpha} = 5.4\ nm^2$). En prenant en compte toutes les distances ainsi que le volume stérique des molécules il a été possible d'établir un modèle probable de l'arrangement des

HBC-C_{12} présenté Figure 5.6b. Dans la phase β, les chaînes dodécyles s'interdigitent et sont alignées suivant les mêmes directions que dans la phase α. La distance séparant les chaînes alkyles voisines est de 0.5 nm.

Le motif créé par les molécules de HBC-C_{12} pourrait faire croire à la présence d'une double pointe. En effet lors de l'élaboration d'une pointe STM, il arrive que le bout de la pointe présente une forme permettant que le courant tunnel s'établisse à des endroits multiples. Cela entraîne le plus souvent l'obtention d'images STM dédoublées. L'hypothèse que les images obtenues soient le résultat d'un tel mécanisme est contredite d'une part par la reproductibilité de nos mesures avec différentes pointes ; d'autre part par le fait qu'il est possible de résoudre à la fois la phase β et la phase α sur une même image (voir Figure 5.10).

La phase "rangée", γ

Finalement une deuxième transition a lieu sur la surface 5 à 6 heures après le dépôt des molécules de HBC-C_{12}. Au cours de cette transition la phase intermédiaire β se transforme graduellement en une phase γ qui s'avérera être la phase finale. 6 à 8 heures après le dépôt la phase γ est la seule et unique phase restante sur la surface. L'image STM Figure 5.7a révèle la structure en "rangée" de la surcouche de HBC-C_{12}. Un modèle possible de l'arrangement de ces molécules est présenté Figure 5.7b. Les rangées de molécules forment un angle de 18° avec la direction des lamelles. A l'intérieur d'une rangée, la distance séparant deux noyaux consécutifs est de 2.0 nm, alors que la distance séparant deux rangées est de 3.5 nm. L'espace interstitiel entre les colonnes est occupé par les chaînes dodécyles des molécules de HBC. Il n'a pas été possible d'obtenir une résolution permettant d'imager une structure précise entre les rangées de colonnes. Ceci est probablement dû à une flexibilité des chaînes alkyles ainsi qu'à un recouvrement partiel des unes par les autres. Les paramètres de la maille unitaire du réseau formé par les molécules de HBC en phase γ sont : $a = 2.0 \pm 0.05\ nm$; $b = 3.5 \pm 0.05\ nm$ et $\gamma = 80 \pm 1°$. L'aire moyenne occupée par une molécule est la plus petite de celles obtenues pour les trois phases $A_\gamma = 3.2 \pm 0.1 nm^2$.

Substrat	Type de phase	Paramètres de maille	Aire par molécule
HOPG	rhombique	a= 3.5 ± 0.05 nm b= 3.2 ± 0.05 nm γ= 87 ° ± 1 °	A= 5.6 ± 0.05 nm^2
$C_{50}H_{102}$/HOPG	α-phase	a= 3.5 ± 0.05 nm b= 3.2 ± 0.05 nm γ= 84 ° ± 1 °	A= 5.4 ± 0.05 nm^2
	β-phase	a= 5.6 ± 0.05 nm b= 3.6 ± 0.05 nm γ= 68 ° ± °	A= 4.7 ± 0.05 nm^2
	γ-phase	a= 2.0 ± 0.05 nm b= 3.5 ± 0.05 nm γ= 80 ° ± 1 °	A= 3.2 ± 0.05 nm^2

TAB. 5.1 – Tableau récapitulatif des paramètres de maille des différents arrangements de HBC-C_{12} adsorbées sur graphite nu et sur monocouche tampon de $C_{50}H_{102}$.

Conclusion

Le tableau 5.1 résume les paramètres de maille des différentes phases décrites ci-dessus. Il révèle deux résultats remarquables. Premièrement l'aire moyenne occupée par une molécule est maximale pour les dépôts directement sur des surfaces de graphite nu ($A = 5.6\ nm^2$). Deuxièmement, l'aire moyenne par molécule décroît de 5.4 nm^2 pour la phase α à 4.7 nm^2 pour la phase β et finalement est minimale dans le cas de la phase γ ; 3.2 nm^2. Ceci montre clairement que l'évolution temporelle de la structure 2D des domaines de HBC-C_{12} est dirigée par une densification de l'arrangement, c'est à dire que le système minimise son énergie en compactant l'arrangement de la surcouche. On peut alors supposer que les phases α et β sont des phases métastables et que la phase γ correspond à un minimum global de l'énergie du système HBC-C_{12}/$C_{50}H_{102}$/HOPG.

5.2.4 Observation de la dynamique de croissance des monocouches de HBC-C_{12}

Afin de mieux comprendre les phénomènes de dynamique moléculaire ayant lieu à la surface, nous avons réalisé des mesures nous permettant de suivre en temps réel et *in situ*, dans un premier temps les premiers instants du dépôt des molécules de HBC-C_{12} puis, dans un deuxième temps, les transitions de phase ayant lieu à la surface de la monocouche tampon.

Premiers instants du dépôt

Grâce à la méthode de microscopie tunnel à l'interface liquide-solide nous avons pu mener à bien cette étude des premiers instants du dépôt des molécules de HBC-C_{12} sur le système $C_{50}H_{102}$/HOPG. Il a été en effet possible de suivre en temps réel le transfert des molécules de HBC-C_{12} entre la goutte de tétradécane et la surface et de suivre ainsi la croissance des îlots de molécules. Ce type de mesure est rendue possible par le rôle de source moléculaire *in-situ* que joue la goutte de *n*-tétradécane. Effectivement, la goutte de *n*-tétradécane approvisionne la surface en molécules de HBC, alors que au même moment la pointe du STM scanne la surface. Cette approche apporte un avantage considérable sur les systèmes STM en environnement ultra-vide. Dans cette dernière configuration expérimentale, le dépôt, la plupart du temps par évaporation OMBE (Organic Molecular Beam Epitaxy), s'effectue dans la majorité des cas dans une enceinte ultra-vide adjacente à l'enceinte de mesure contenant le microscope à effet tunnel. Ce genre de dispositif découple la croissance du film organique de la caractérisation STM et rend donc impossible le suivi en temps réel de la croissance des auto-assemblages.

De plus, le système étudié ici montre une cinétique de dépôt exceptionnellement lente ce qui facilite nos mesures. Par comparaison, la cinétique de dépôt pour le système HBC-C_{12}/HOPG est trop rapide pour permettre d'en visualiser les premiers instants.

La Figure 5.8 montre la croissance d'un îlot de HBC-C_{12} déposées sur le système $C_{50}H_{102}$/HOPG. La durée séparant la première image de la dernière est approximativement de 4 minutes. Cette expérience a été réalisée dans l'heure suivant le dépôt, c'est à dire avant que la sous-couche de HBC-C_{12} ne soit complétée. Les images ont été réalisées à la

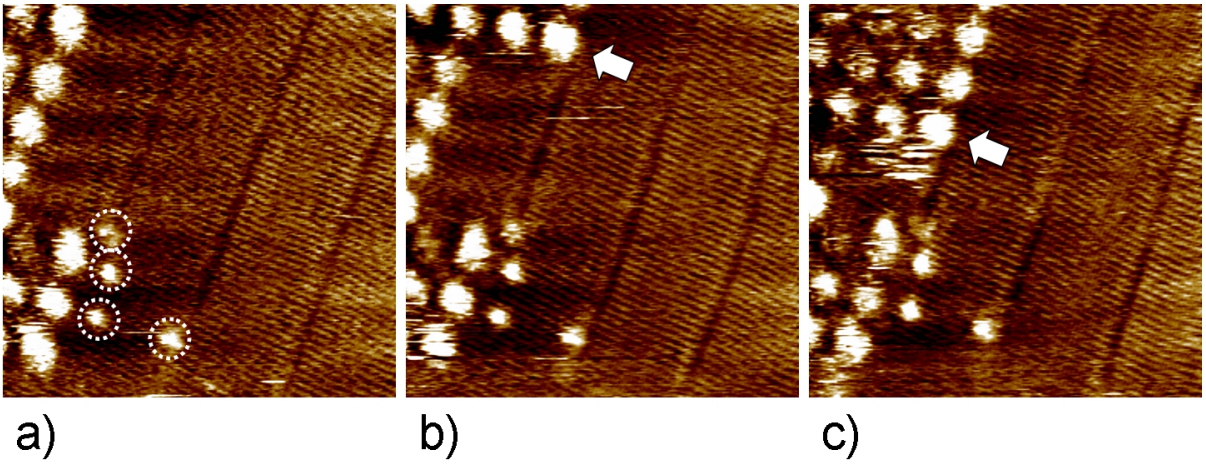


FIG. 5.8 – **Premiers instants du dépôt.** Images acquises 20 minutes après le dépôt pendant une durée de 4 minutes. a) Bord de domaine de HBC-C_{12} dans la phase initiale α sur le système $C_{50}H_{102}$/HOPG, les molécules de la couches tampon sont résolues. Quatre défauts (encerclés) servent de repères sur la surface. $U_t = 123\ mV; I_t = 19\ pA; 27 \times 27\ nm^2$ b) Deux molécules venant de la goutte de tétradécane s'ajoutent au domaine et adoptent la phase α. (Flèches blanches) c) quatre autres molécules supplémentaires apparaissent sur l'image, l'effet de flou correspond probablement à d'autre molécules venant compléter le domaine.(Flèches blanches)

limite d'un domaine, là où les molécules encore contenues dans la goutte de n-tétradécane sont susceptibles de venir s'adsorber. On laisse alors le STM scanner la surface en s'efforçant de ne pas dévier du cadre de la première image, ceci afin de mesurer l'évolution de la couche. La Figure 5.8a montre l'image STM haute résolution de départ, où les alcanes de la couche tampon sont visibles. De plus, on reconnaît le contraste caractéristique des noyaux de HBC-C_{12}. On remarque que le domaine initial de HBC-C_{12} est limité par la lamelle de pentacontane, les noyaux des molécules étant alignés le long du sillon séparant deux lamelles. Il faut remarquer ici que les molécules de HBC-C_{12} sont auto-arrangées en phase α, adoptant ainsi la structure à maille unitaire oblique précédemment décrite. En plus des molécules d'alcanes et d'HBC-C_{12} présentes sur l'image, on remarque la présence de quatre points clairs de tailles inférieures à celle des noyaux de HBC-C_{12} (encerclés sur l'image 5.8a). Il s'agit de défauts adsorbés sur la surface possiblement dus à un nettoyage de pointe par créneau de tension. Ces défauts servent ici de repères topologiques afin d'identifier sans ambiguïté l'endroit de la surface étudié. Les images ont été recadrées en prenant en compte ces repères, ceci afin de corriger les effets de dérive thermique et permettre une meilleure comparaison entre les images. La Figure 5.8b montre l'apparition de deux molécules supplémentaires sur la surface (flèches blanches). Ces nouvelles molécules s'alignent dans la continuité des rangées formées par les molécules déjà présentes sur la surface. Elles adoptent le même arrangement, c'est à dire s'auto-arrangent elles aussi selon la phase α. Dans le Figure 5.8c on remarque que quatre nouvelles molécules se sont adsorbées sur la surface en plus de celles visibles dans l'image précédente (flèches blanches). L'effet de flou présent sur l'image correspond selon toute probabilité à une ou plusieurs molécules de HBC-C_{12} mobiles sur la surface qui sont en train de s'adsorber.

Cette série d'images STM nous apporte plusieurs informations sur les phénomènes dirigeant la cinétique d'adsorption. Premièrement, elle apporte la preuve directe que la phase initiale adoptée par les molécules de HBC-C_{12} lors des premiers instants de l'adsorption est bel et bien la phase α. Deuxièmement, il apparaît clairement que les molécules de HBC-C_{12} sont particulièrement influencées par les lamelles de la monocouche tampon, ces dernières ayant un effet limitant sur les domaines de la surcouche de HBC-C_{12}. Troisièmement on voit que les noyaux aromatiques des molécules de HBC-C_{12} s'alignent

exactement suivant la direction des lamelles de pentacontane dès leur adsorption sur la surface.

Observation in-situ des transitions de phase structurales

Il a été montré précédemment que la cinétique de transition de phase pour les molécules de HBC-C_{12} était particulièrement lente. En effet il faut compter une dizaine d'heure afin d'obtenir une surcouche homogène montrant une structure γ apparaissant après la complétion de deux transitions de phase. Nous avons tiré parti de cette cinétique lente afin de caractériser *in-situ* et en temps réel les transitions de phases des molécules HBC-C_{12}.

La Figure 5.9 montre la transition de phase $\beta \rightarrow \gamma$. Les mesures ont été réalisées sur un intervalle de temps de 23 minutes séparant la première de la dernière image. Afin de repérer la surface de notre échantillon nous avons nettoyé la pointe de notre STM en lui imposant un créneau de tension. Il en résulte un dépôt de matière visible en contraste clair sur les quatre images consécutives. Sur l'image 5.9a sont présents deux domaines principaux. Le premier, repéré par le numéro 1, contient des molécules adoptant principalement la structure de la phase γ. Sur les bords de ce domaine on aperçoit quelques molécules dans la phase β. Le deuxième domaine, repéré par le numéro 2, montre quant à lui une structure correspondant à la phase β. De nombreuses zones de l'image sont floues ce qui laisse penser que nombre de molécules diffusent sur la surface ou changent leur conformation. L'aire initiale du domaine 2 est de 1213 nm^2. Les images suivantes montrent une réduction de l'aire du domaine 2 au cours du temps. En effet, Figure 5.9b l'aire a diminué jusqu'à atteindre la valeur de 620 nm^2, et finalement le domaine disparaît presque complètement de la Figure 5.9e où l'aire du domaine résiduel est de 67 nm^2 . De plus en comparant les images 5.9a et 5.9b on se rend compte que la majeure partie des molécules contenues au sein du domaine 2 ont diffusé sur la surface et ont nucléé sur le domaine 1. Les molécules adoptent alors la phase β dans un premier temps (Figure 5.9c), pour finalement finir en phase γ (Figure 5.9d). Le détail de l'arrangement du domaine 1 est visible dans la Figure 5.9f). Les molécules sont dans la phase γ.

Cette expérience amène une preuve directe de l'existence de transitions de phase sur la surface. L'étude montre aussi de façon directe que la chronologie avancée ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$)

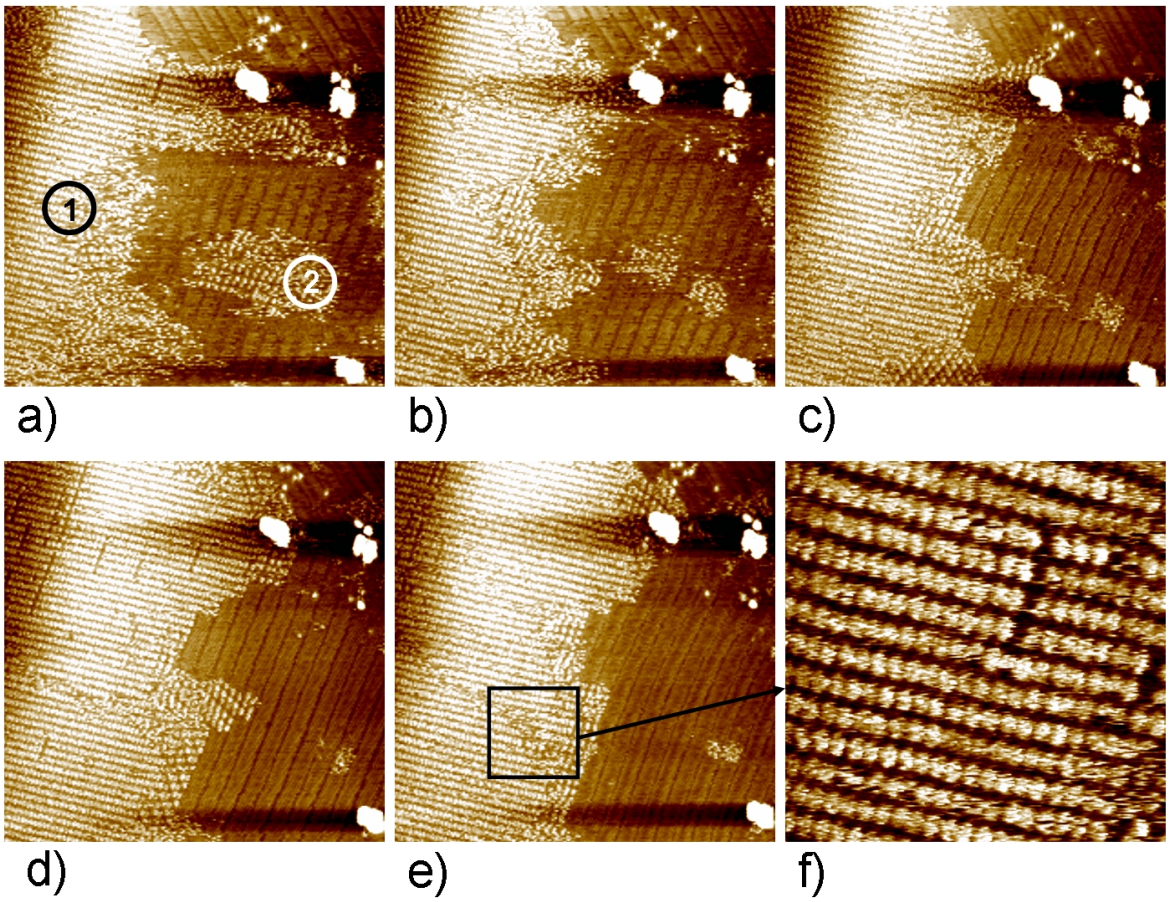


FIG. 5.9 – **Transition $\beta \rightarrow \gamma$.** Série d'images acquises durant une période de 23 minutes. Trois défauts de la surface servent de repères (flèches blanches) a) Domaine 1 en phase γ et domaine 2 en phase β. $U_t = 100\ mV; I_t = 10\ pA; 198 \times 198\ nm^2$ b) et c) L'aire du domaine 2 diminue et celle du domaine 1 augmente. Les molécules diffusent du domaine 2 au domaine 1. e) Les molécules du domaine 1 incluant les molécules venant du domaine 2 s'auto-arrangent dans la phase γ. f) Grossissement d'une partie du domaine 1, les molécules sont toutes dans la phase finale γ. $U_t = 100\ mV; I_t = 10\ pA; 43 \times 43\ nm^2$

précédemment concernant les phases se succédant sur la surface était fondée. En effet, nous avons apporté la preuve que la phase intermédiaire β évolue en phase γ au cours du temps.

5.2.5 Mobilité des HBC sur la surface

Comme il a été montré ci-dessus lors de l'étude de la transition de phase $\beta \rightarrow \gamma$ les molécules de HBC-C_{12} semblent montrer une certaine mobilité sur la surface. Cette hypothèse est vérifiée par les mesures présentées ici. La Figure 5.10, composite de deux images STM, montre le système HBC-C_{12}/$C_{50}H_{102}$/HOPG dans la deuxième heure suivant le dépôt. On observe ici plusieurs domaines d'alcanes ayant des orientations différentes. Cette structure de la surface, avec plusieurs domaines n'excédant pas les 200nm correspond plutôt à un défaut de la surface, l'aire des domaines d'alcanes étant sensiblement plus grande en temps normal. Les molécules HBC-C_{12} sont uniquement visibles sur les bords de domaines d'alcane, l'intérieur de ceux-ci étant vierge de tout adsorbat. Ceci indique que les HBC-C_{12} atterrissant au milieu d'un domaine d'alcanes vont diffuser sur la surface jusqu'à atteindre un défaut, ici un bord de domaine, où elles vont nucléer.

De même, un comportement similaire des HBC-C_{12} est mis en avant par la Figure 5.11. L'image a été prise 6 heures après le dépôt. Il s'agit d'une marche de graphite (flèche grise), les terrasses supérieures et inférieures sont décorées par des lamelles de $C_{50}H_{102}$ (flèche blanche). Deux domaines de HBC-C_{12} sont visibles se situant directement au-dessus et au-dessous de la marche de graphite (flèche noire). Ces domaines sont constitués de molécules dans la phase finale γ. On distingue la structure en rangée des molécules de HBC-C_{12} caractéristique de la phase γ. Les terrasses supérieures et inférieures sont libres de tout adsorbat hormis les deux domaines décrit ci-dessus. Cela montre que les molécules de HBC-C_{12} adsorbées sur les terrasses atomiquement planes ont diffusé sur la surface et se sont arrêtées au bord de marche.

Ces observations montrent clairement que les molécules de HBC-C_{12} ont une propension à diffuser sur la surface nanostructurée par une monocouche de $C_{50}H_{102}$ et ceci sur de grandes distances (allant jusqu'à la centaine de nm), alors que ce phénomène n'a pas été mesuré sur les surfaces de graphite nu. Ceci peut s'expliquer par les faibles in-

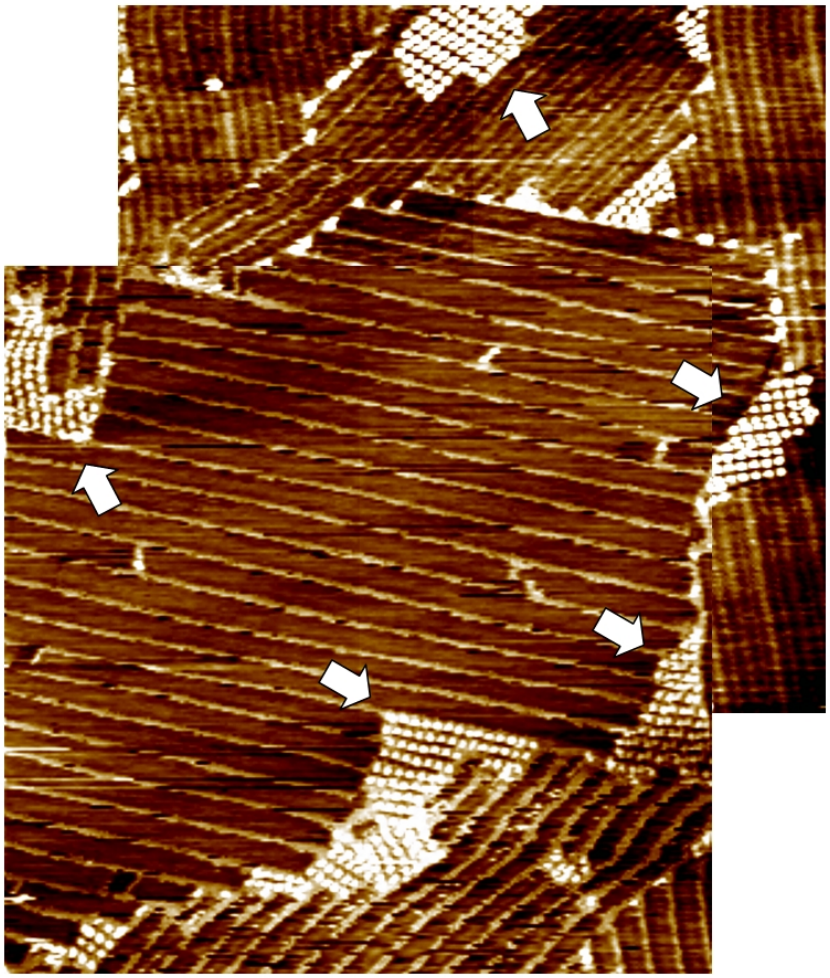


FIG. 5.10 – **Diffusion et nucléation** des molécules de HBC-C_{12} sur le système $C_{50}H_{102}$/HOPG. Composite de deux images acquises durant la deuxième heure suivant le dépôt. Les HBC-C_{12} nucléent préférentiellement aux bords des domaines de la couche tampon de $C_{50}H_{102}$ (flèches blanches). Ceci indique que les molécules adsorbées au milieu d'un domaine d'alcane diffusent jusqu'aux joints de domaine. On remarque la coexistence des deux phases α et β. $U_t = -736\ mV; I_t = 6.9\ pA; 175 \times 175\ nm^2$

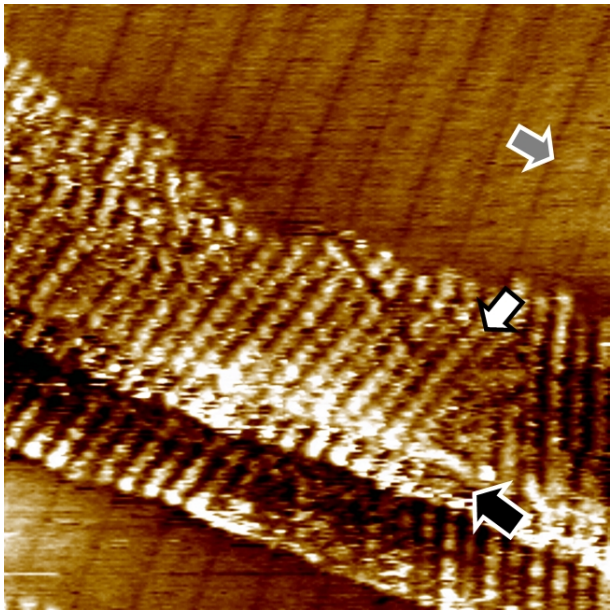


FIG. 5.11 – **Diffusion et nucléation** des molécules de HBC-C_{12} sur le système $C_{50}H_{102}$/HOPG. Image d'une marche de graphite (flèche noire) enregistrée 6 heures après le dépôt. Les HBC-C_{12} sont dans la phase γ (flèche blanche) et sont localisées directement au-dessus et en dessous de la marche. Les terrasses atomiquement planes du graphite décorées par les lamelles d'alcanes (flèche grise) sont libres de tout adsorbat. Ceci montre que les HBC-C_{12} diffusent sur la surface des terrasses et arrêtent leur diffusion près des défauts de la surface, ici la marche de graphite. $U_t = 30\ mV; I_t = 20\ pA; 82 \times 82\ nm^2$

teractions reliant les HBC-C_{12} avec la surface nanostructurée. En effet dans ce cas les interactions molécules-substrat découlent des faibles forces de Van der Waals existantes entre les HBC-C_{12} et les alcanes de la monocouche tampon. On peut alors supposer que ces faibles interactions molécules-substrat permettent aux molécules de HBC de changer leur position ainsi que leur conformation plus facilement que sur le graphite. Les interactions molécules-alcane, par leur faible intensité, encourageraient alors la formation de nouvelles phases sur la surface nanostructurée par les alcanes.

5.3 Hétéroépitaxie sur des monocouches de $C_{25}H_{52}$

Après avoir étudié l'influence de monocouches tampons de $C_{50}H_{102}$ sur l'auto-arrangement des surcouches de HBC-C_{12}, nous avons voulu mesurer l'influence d'alcanes plus courts.

Nous avons ainsi décidé de remplacer la monocouche de $C_{50}H_{102}$ par une monocouche tampon de $C_{25}H_{52}$.

Les modes de dépôt de la monocouche tampon et des molécules de HBC-C_{12} sont équivalents à ceux utilisés lors de l'étude mettant en oeuvre une monocouche tampon de $C_{50}H_{102}$. Par contre l'étude des premiers instants du dépôt utilise un mode opératoire spécifique.

5.3.1 Auto-assemblage

Avant chaque dépôt de molécules de HBC-C_{12}, on vérifie la structure de la monocouche de pentacosane. La monocouche de $C_{25}H_{52}$ montre une structure lamellaire équivalente à celle décrite dans le cas du pentacontane. La largeur des lamelles de pentacosane est de 3.1 nm, cette valeur est légèrement supérieure à la longueur théorique d'une molécule de $C_{25}H_{52}$ qui est de 3.05 nm. Cette distance mesurée confirme que les molécules de $C_{25}H_{52}$ s'auto-assemblent de façon à ce que chaque molécule soit perpendiculaire à la direction de la lamelle. Après avoir vérifié la structure de la couche tampon, on procède au dépôt des molécules de HBC-C_{12}.

Comme il a été montré précédemment, l'utilisation de monocouches tampons de $C_{50}H_{102}$ induit plusieurs phases pour les domaines de la surcouche de HBC-C_{12} sur la surface. Etonnamment, lors du dépôt des molécules de HBC-C_{12} au-dessus d'une monocouche de $C_{25}H_{52}$, il n'a été possible de détecter qu'une seule phase. Au cours de nos mesures s'étalant sur une dizaine d'heures, il n'y a pas eu d'évolution significative de la structure des domaines formés par les HBC-C_{12}.

Une image STM caractéristique de la structure des domaines de la surcouche de HBC-C_{12} est présente Figure 5.12a. Les molécules de HBC-C_{12} s'auto-assemblent sur la surface en adoptant une cellule unitaire rhombique. De plus, on aperçoit clairement que les molécules montrent trois contrastes STM différents sur la surface. Il en résulte la formation de lignes de molécules de HBC-C_{12}, les molécules au sein d'une même ligne montrant le même contraste. L'alignement parallèle de ces lignes impose un motif périodique au sein duquel on peut retrouver le même contraste toutes les quatre lignes. Ce motif où le même contraste peut être retrouvé de façon périodique a été imagé à chaque mesure effectuée sur

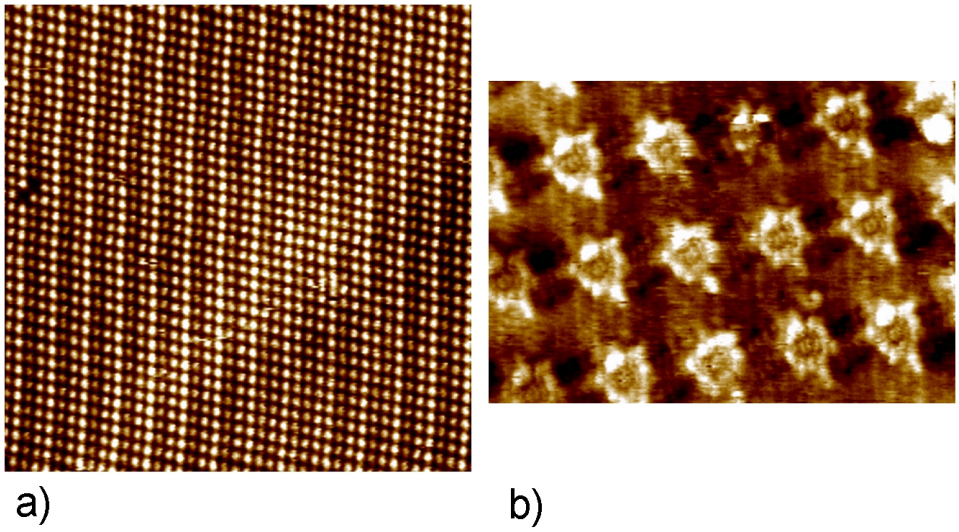


FIG. 5.12 – **Auto-assemblage d'HBC-C_{12} sur une monocouche tampon de $C_{25}H_{52}$.** a) Molécules de HBC-C_{12} sur monocouche de pentacosane montrant trois types de contrastes de noyaux différents. Les contrastes se retrouvent périodiquement sur la surface selon une périodicité de $a = 9.3\ nm$. $U_t = 355\ mV; I_t = 17\ pA; 124.6 \times 124.6\ nm^2$ b) Image haute résolution de l'arrangement des HBC-C_{12}. Seuls les noyaux des molécules peuvent être identifiés de façon non équivoque, les structures visibles entre les noyaux étant vraisemblablement la résultante d'effet de Moiré dû à la superposition des réseaux de HBC-C_{12}, pentacosane et graphite. $U_t = 300\ mV; I_t = 10\ pA; 16.1 \times 16.1\ nm^2$

ce système en utilisant des échantillons et pointes différentes. Il ne peut donc pas s'agir d'un artefact de mesure dû à une configuration particulière du système pointe-échantillon.

En prenant en compte le fait que les molécules de HBC-C_{12} ne sont pas toutes équivalentes sur la surface, du fait de leur différents contrastes, on trouve les paramètres de maille suivants : $a = 9.3 \pm 0.05\ nm$; $b = 3.61 \pm 0.05\ nm$ et $\gamma = 77 \pm 1^{\circ}$. La cellule unitaire contient alors trois molécules de HBC-C_{12}. La Figure 5.12b montre quant à elle une image haute résolution de la surcouche.

D'après ces paramètres de maille et en considérant l'orientation des domaines de HBC-C_{12} par rapport à la direction montrée par les lamelles d'alcanes, on en déduit le modèle présenté Figure 5.13. Ce modèle ne prend en compte que les positions relatives des noyaux de HBC-C_{12} par rapport à la monocouche de pentacosane. Il apparaît que l'arrangement des noyaux des molécules est fortement influencé par la présence des alcanes. En effet il apparaît que les molécules de HBC-C_{12} adoptent trois sites d'adsorption préférentiels sur la monocouche d'alcanes. A chacune de ces positions est attribué un numéro allant de 1 à 3. Les molécules adoptant la position 1 sont adsorbées à cheval entre deux lamelles alors que les molécules en positions 2 et 3 sont adsorbées sur des sites intermédiaires inéquivalents. On retrouve alors les trois types de molécules avec une périodicité a suivant la direction parallèle au vecteur $\vec{a}$. Dans la direction parallèle au vecteur $\vec{b}$ toutes les molécules de HBC-C_{12} sont adsorbées sur des sites équivalents. Il en résulte donc un arrangement des molécules de HBC-C_{12} en rangées orientées suivant la direction du vecteur $\vec{b}$. Toutes les molécules d'HBC-C_{12} constitutives d'une rangée sont adsorbées de façon équivalente sur la monocouche d'alcane, le site d'adsorption des HBC-C_{12} variant d'une rangée sur l'autre selon une périodicité de a. On retrouve donc ici exactement la structure en rangée des contrastes STM trouvée lors des mesures. Il semble donc très probable que les contrastes STM périodiques des noyaux de HBC-C_{12} soient reliés directement à la façon dont les molécules sont adsorbées sur la surface. Après une études minutieuse des mesures obtenues sur le système HBC-C_{12}/$C_{25}H_{52}$, il a été possible de déterminer que les molécules de HBC-C_{12} adsorbées sur les sites 1, c'est à dire entre deux alcanes, ont les contrastes les plus clairs sur les images STM. Les molécules adsorbées quant à elles sur les sites 2 et 3 ont des contrastes plus sombres.

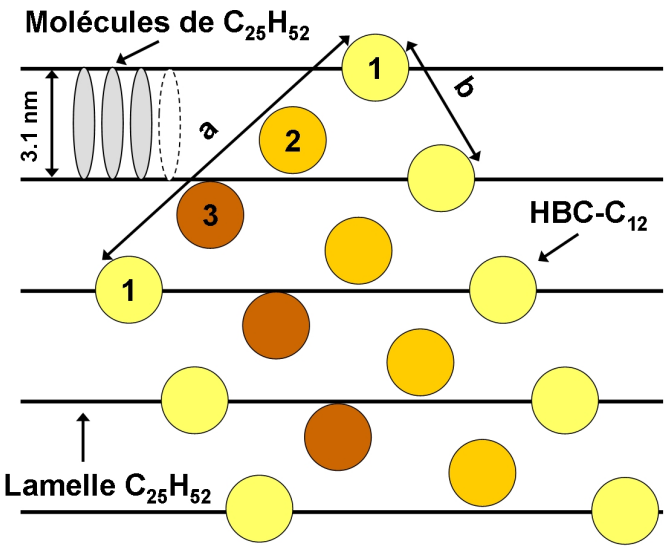


FIG. 5.13 – **Modèle d'arrangement des HBC-C_{12} en hétéroépitaxie sur des monocouches de $C_{25}H_{52}$.** Les molécules de HBC-C_{12} adoptent trois types de positions par rapport aux lamelles de pentacosane sous-jacentes menant à la présence de trois types de contrastes différents pour les noyaux de HBC-C_{12}. Les trois types de contrastes sont alignés suivant la direction du vecteur $\vec{a}$ de la maille unitaire. Les alignements de molécules de HBC-C_{12} le long de la direction parallèle au vecteur $\vec{b}$ montrent quant à eux le même contraste. Ce modèle est à comparer aux mesures STM présentées Figure 5.12.

5.3.2 Etude des premiers moments du dépôt

Afin de mesurer les premiers moments de la formation de la surcouche et d'augmenter la reproductibilité de ce type de mesures, nous avons développé un système permettant l'addition *in-situ* d'une micro-goutte de tétradécane sur une surface de graphite recouverte de la monocouche tampon de $C_{25}H_{102}$. Ce système de conception simple permet de réduire les vibrations induites par l'ajout d'une goutte de tétradécane sur la surface et les perturbations de l'image qui en découlent. En effet, si on ajoute un liquide à l'aide d'une seringue sur la surface alors que la pointe du STM scanne l'échantillon, le flux de solvant s'établissant à la surface entraîne le plus souvent la destruction de la pointe et la perte définitive de l'image.

Le mode opératoire utilisé ici diffère de celui utilisé précédemment par les points suivants :

- Après avoir vérifié la formation de la monocouche de $C_{25}H_{52}$ sur l'échantillon sec, on ajoute une goutte de tétradécane pur et on continue à scanner à l'interface liquide-solide. On crée alors à l'aide d'un créneau de tension appliqué à la pointe un défaut sur la surface qui nous servira de balisage.
- On cherche à obtenir une résolution acceptable des lamelles d'alcanes tout en continuant à imager (toujours à l'interface liquide-solide) la balise sur la même image.
- Lorsque la résolution est acceptable on introduit la microgoutte de tétradécane contenant la solution de HBC-C_{12}. Pour cela on utilise le dispositif expérimental de dépôt *in-situ*.

La Figure 5.14 montre les résultats obtenus grâce à l'utilisation d'un tel système. La solution de HBC-C_{12} utilisée est vingt fois plus concentrée que celle utilisée précédemment pour les expériences d'hétéroépitaxie sur monocouche de $C_{50}H_{102}$. Il en résulte donc une plus grande rapidité de formation de la surcouche. Du fait de la concentration de la solution utilisée on assiste à la formation d'une monocouche complète de HBC-C_{12} à la surface de la monocouche tampon de $C_{25}H_{52}$.

L'image 5.14a a été enregistrée exactement 100 secondes après l'addition de la microgoutte contenant les HBC-C_{12}. On aperçoit en haut de l'image l'amas de matière désorbé de la pointe qui sert de repère sur la surface. A gauche de cet amas les premières molécules s'adsorbent sur la surface. Dans les coins de l'image en haut à droite et en bas à gauche les lamelles d'alcanes ne sont pas résolues, ceci correspondant à une zone de désordre moléculaire étant dû à la présence de molécules de HBC-C_{12} mobiles sur la surface. A $t = 300\ s$ on observe la croissance du premier domaine, la zone de désordre en haut à droite s'est agrandie. Sur la Figure 5.14c on voit l'apparition d'un deuxième domaine ordonné de HBC-C_{12}. On remarquera que les deux domaines présents, bien qu'ayant la même structure, montrent des orientations différentes comparativement à la direction des lamelles d'alcanes. Sur les images Figure 5.14d et e, les domaines continuent à croître jusqu'à coalescer l'un avec l'autre. A $t = 2520\ s$ après le dépôt la monocouche de HBC-C_{12} est complète et recouvre entièrement la monocouche tampon de $C_{25}H_{52}$.

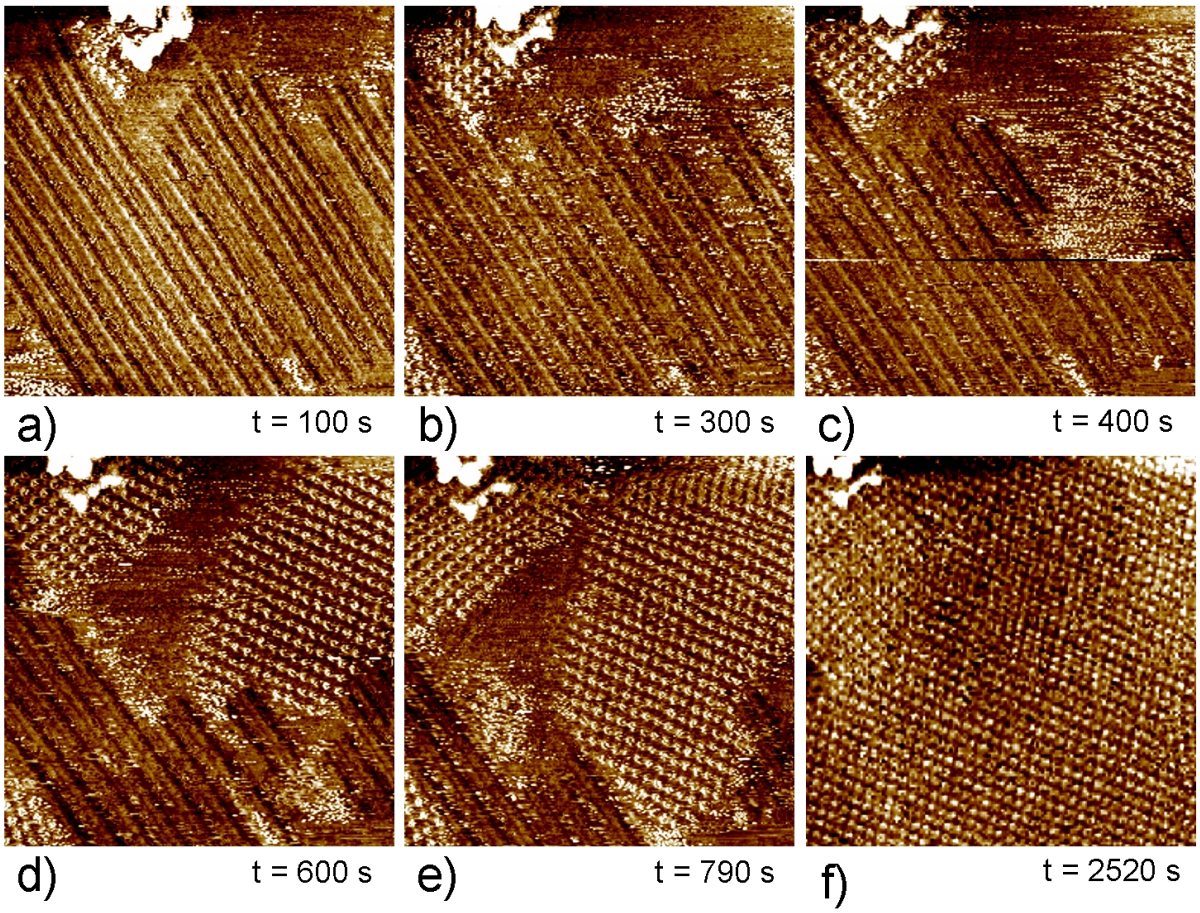


FIG. 5.14 – **Premiers instants du dépôt de HBC-C_{12} sur monocouche de $C_{25}H_{52}$.** a) $t = 100\ s$ Les molécules de HBC-C_{12} nucléent en haut et en bas à gauche de l'image. c) Un autre domaine de molécule apparaît en haut à droite de l'image. e) Les deux domaines croissent en ayant leurs bordures limitées par les sillons des lamelles d'alcanes. f) La constitution de la monocouche de HBC-C_{12} est finie, les deux domaines ont coalescé, la couverture de la surface par les HBC-C_{12} est totale. $U_t = 188\ mV; I_t = 19\ pA; 98.8 \times 98.8\ nm^2$

Il faut remarquer que sur chacune de ces images on voit que les bords des lamelles d'alcanes ont un effet limitant sur la taille des domaines de HBC-C_{12}. En effet, on observe que les bords des domaines de la surcouche ont tendance à être alignés avec le bord des lamelles d'alcanes. Ce phénomène rappelle celui décrit plus haut pour les expériences avec la monocouche de $C_{50}H_{102}$ (voir section 5.2.3).

5.4 Discussion

Les expériences décrites dans ce chapitre montrent que les monocouches d'alcanes longs linéaires sont suffisamment stables pour permettre l'adsorption d'une surcouche de molécules d'HBC-C_{12}. Il a de plus été montré que les nanostructures lamellaires formées par les alcanes influent sur l'arrangement des molécules de HBC-C_{12}. En effet, tous les arrangements de HBC-C_{12} décrits dans ce chapitre diffèrent de l'arrangement trouvé sur les surfaces d'HOPG nues. Par ailleurs, il est clair que l'arrangement des HBC-C_{12} de la surcouche dépend grandement de la longueur des alcanes constitutifs de la monocouche tampon. En effet, alors que trois phases ont été mesurées pour les molécules de HBC-C_{12} déposées sur des $C_{50}H_{102}$, il n'a été possible de détecter qu'une seule phase lors des mesures sur les monocouches de $C_{25}H_{52}$. Il apparaît aussi que la cinétique d'adsorption pour les deux types de substrats nanostructurés est assez lente pour permettre le suivi en temps réel des premiers instants du dépôt des HBC-C_{12}. De plus, les mesures sur monocouches de $C_{50}H_{102}$ montrent que les molécules d'HBC-C_{12} sont mobiles sur les surfaces modifiées par les alcanes, ce qui peut s'expliquer par de plus faibles interactions molécules-substrats que sur des surfaces de graphite nues. On peut au vu des résultats de ce chapitre conclure que les monocouches d'alcanes influent de deux façons distinctes sur l'arrangement des HBC-C_{12} . Premièrement que l'on utilise du pentacontane ou du pentacosane, on remarque que les noyaux des HBC-C_{12} sont fortement influencés par les sillons des lamelles d'alcanes. En effet ceux-ci dans les deux cas ont un effet limitant sur la taille des domaines. Deuxièmement, il a été possible dans le cas des monocouches tampon de $C_{50}H_{102}$ de mettre en évidence une reconnaissance des chaînes dodécyles avec les alcanes de la monocouche, les chaînes dodécyles s'adsorbant parallèlement à ces dernières. Mal-

gré le manque de preuves directes apportées par nos mesures, on peut raisonnablement supposer que le même phénomène a lieu sur les monocouches de $C_{25}H_{52}$.

Dans ce chapitre il a été montré que l'on pouvait influencer de façon fine l'auto-arrangement d'une monocouche d'HBC-C_{12} en ayant recourt à une monocouche tampon d'alcanes longs qui nanostructure la surface. Les différents arrangements observés sont hautement dépendant de la longueur des chaînes d'alcanes utilisées pour la monocouche tampon. Le recours à une monocouche organique tampon pour influencer l'arrangement de molécules ultérieurement déposées est intéressant en vue de former des matériaux fonctionnels composites. Cette approche sera développée dans le prochain chapitre où une monocouche tampon lacunaire d' oligothiophènes sera utilisée pour guider l'adsorption sélective de fullerènes C_{60}.

Chapitre 6

Auto-assemblages lacunaires d'oligothiophènes à symétrie ternaire

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les auto-assemblages formés par des molécules d'oligothiophène de symétrie ternaire. Ces molécules, récemment synthétisées par le groupe de Jean Roncali, forment des monocouches lacunaires lorsqu'elles sont déposées sur une surface d'HOPG. Cette monocouche lacunaire servira dans un deuxième temps de monocouche tampon afin d'induire l'adsorption régiosélective de molécules de C_{60}. Les caractéristiques morphologiques de ce réseau composite seront étudiées dans ce chapitre.

6.1 Les systèmes Host-Guest 2D dans la littérature

Durant ces dernières années ont été développées plusieurs sortes de réseaux moléculaires poreux (Host) en vue de complexer des fullerènes C_{60} (Guest). Le but recherché est de créer des matériaux hybrides ayant des propriétés physiques nouvelles. On dénombre plusieurs approches menant à la constitution de monocouches organiques lacunaires et ayant été étudiées par microscopie à effet tunnel. La première approche consiste à tirer parti des liaisons hydrogènes pouvant exister entre les molécules constitutives d'une monocouche tampon. Le travail de Griessl et al. [111] montre que des molécules d'acide trimésique (TMA), par le biais des pores qu'elles forment sur des surfaces de graphite, guident la complexation de C_{60} uniques. Une autre approche développée par Theobald et al. [112] recours à des monocouches lacunaires mêlant PTCDI et mélanine sur des substrats de Ag/Si(111) ce qui mène à la complexation de plusieurs C_{60} au sein d'une même cavité. D'autres expériences menées par Stepanow et al.[113] utilisent des molécules "liens" reliant des "noeuds" métalliques ce qui permet, en faisant varier la structure chimique des "liens", de contrôler la largeur des cavités et donc d'y faire complexer un ou plusieurs C_{60} sur des substrats de cuivre Cu(110). Spillmann et al. [114] ont quant à eux eu recours à un réseau 2D basé sur des molécules de porphyrine déposées sur des substrats de Ag(111). Toutefois, ces études intéressantes pour les structures qu'elles présentent, n'utilisent pas de molécules réellement fonctionnelles. C'est en cela que l'étude de Mena-Osteritz [115], adoptant une approche proche de la notre, est intéressante. Il s'agit dans ce papier de tirer parti de la structure cyclique d'oligothiophènes qui, une fois déposés sur des substrats de graphite, forment une monocouche lacunaire composée "d'anneaux" d'oligothiophènes de même diamètre. Après la complexation des C_{60} au sein des anneaux moléculaires, la monocouche résultante montre alors une structure mêlant un donneur (les oligothiophènes) et un accepteur d'électrons (les C_{60}). Nous nous proposons ici d'utiliser une nouvelle sorte d'oligothiophènes en forme d'étoile à trois branches, qui ont la capacité à former des réseaux lacunaires complexes mêlant différentes tailles et formes de cavités. Cette structure de monocouche nous permettra une adsorption régiosélective et anisotropique de molécules de C_{60}.

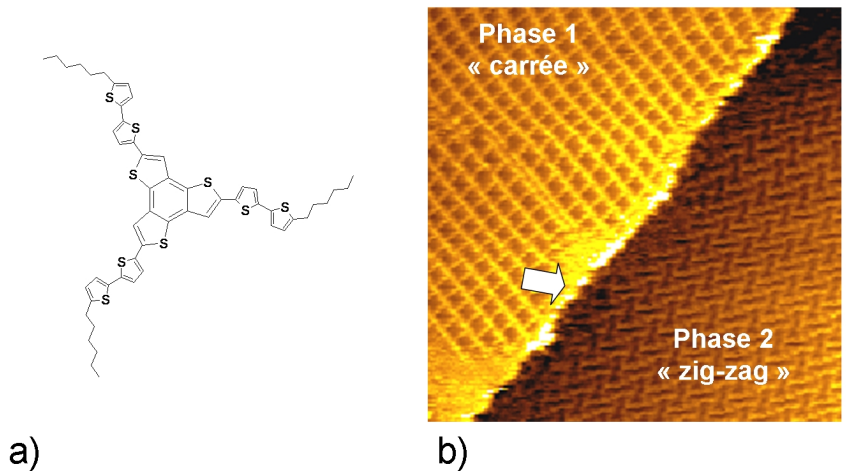


FIG. 6.1 – **Molécule et structures.** a) Structure de la molécule d'oligothiophène Btt(T_3H)$_3$. b) Image d'une marche de graphite décorée par des molécules de Btt(T_3H)$_3$. Sont visibles au dessus de la marche en haut à gauche des domaines de molécules dans la phase "carrée". En dessous de la marche on observe un domaine de molécules dans une deuxième phase "zigzag".$U_t = 150\ mV; I_t = 20\ pA; 73.4 \times 73.4\ nm^2$

6.2 Structures des monocouches de Btt(T_3H)$_3$ sur graphite

Nous nous intéressons dans cette section à l'auto-arrangement des molécules de Btt(T_3H)$_3$ sur des surfaces de graphite. La synthèse de ces molécules a été réalisée par le groupe du Dr. Jean Roncali du Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Matériaux de l'université d'Angers [116]. Les molécules de Btt(T_3H)$_3$ sont des oligothiophènes qui ont comme caractéristiques d'être de symétrie C_{3h} et d'avoir un coeur rigide (Figure 6.1a). Ces deux caractéristiques font que la molécule de Btt(T_3H)$_3$ a une structure plane. Cette structure planaire en forme d'étoile à trois branches laisse présager de bonnes capacités pour l'auto-assemblage sur les surfaces. Une étude STM effectuée par Mahieu et al. [20] utilisant des molécules similaires a déjà montré la capacité des oligothiophènes bidimensionnels à s'auto-arranger sur des surfaces de Si(100) et graphite.

La préparation des échantillons est effectuée grâce à une goutte de n-tétradécane en suivant le protocole utilisé pour les dépôts de molécules HBC. Les molécules de Btt(T_3H)$_3$ recouvrent entièrement la surface de graphite. Il est visible Figure 6.1b que les molécules

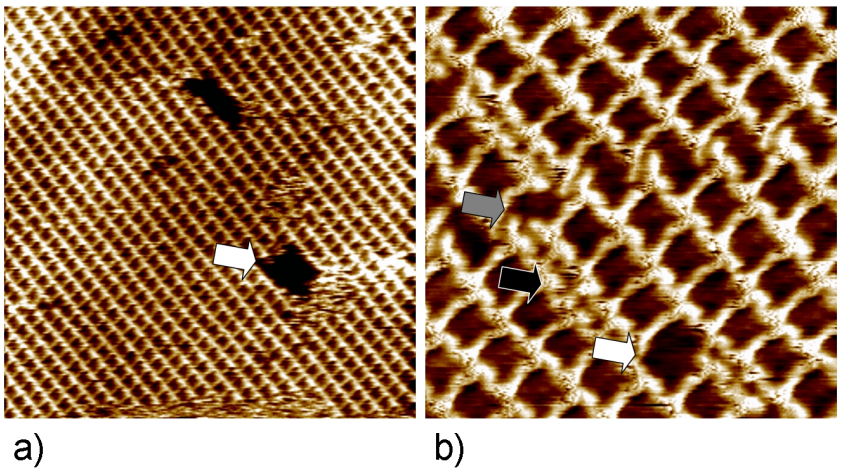


FIG. 6.2 – **Structure carrée.** a)Image typique de domaines de Btt(T_3H)$_3$ en phase carrée. Des cavités quasi carrées sont formées sur la surface.$U_t = -169\ mV; I_t = 20\ pA; 98.5 \times 98.5\ nm^2$ b) On trouve de nombreux défauts structuraux dans les domaines de Btt(T_3H)$_3$ en phase carrée. $U_t = -210\ mV; I_t = 20\ pA; 27.3 \times 27.3\ nm^2$

de Btt(T_3H)$_3$ adoptent deux phases distinctes sur la surface. Cette image montre une marche monoatomique de graphite (flèche blanche), de part et d'autre de cette dernière on observe en haut à gauche la phase appelée par la suite "phase carrée" et en bas à droite la structure correspondant à la deuxième phase "zigzag". La structure de ces phases est relativement complexe et met en oeuvre plusieurs conformations de molécules de Btt(T_3H)$_3$. La principale caractéristique de ces deux phases est le fait qu'elles sont lacunaires, c'est à dire que la structure présentée dans les deux phases n'est pas compacte et que les molécules de Btt(T_3H)$_3$ ménagent des nanopores sur la surface. La structure topographique de ces deux auto-arrangements sont décrits dans cette section.

6.2.1 Structure de la phase "carrée"

Auto-arrangement

La phase carrée composée par les molécules de Btt(T_3H)$_3$ adsorbées sur la surface de graphite est visible Figure 6.2. Les molécules de Btt(T_3H)$_3$ forment un quadrillage sur la surface qui fait alterner des molécules de Btt(T_3H)$_3$ en contraste clair avec des surfaces au contraste foncé de forme carrée. Ces zones foncées forment des dépressions apparentes

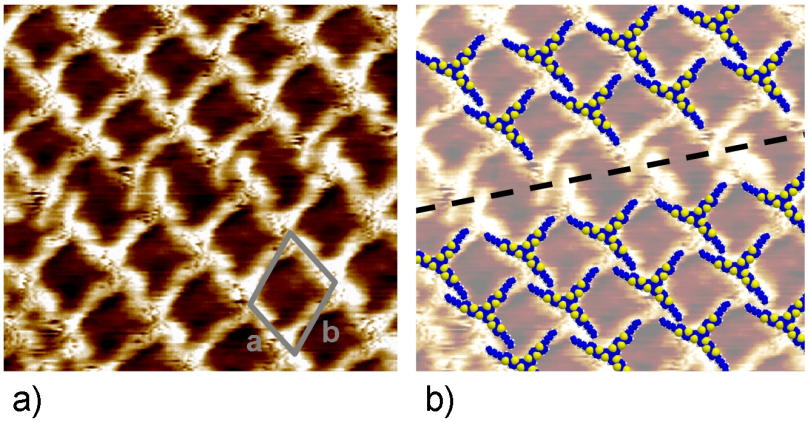


FIG. 6.3 – **Modèle moléculaire de l'arrangement** de la structure carrée. a) La cellule unitaire du réseau 2D formé par les molécules de Btt(T_3H)$_3$ dans leur phase carrée est représentée en gris. $a = 3.2\ nm; b = 4.0\ nm; \alpha = 76^{\circ}$. b) Modèle proposé de la structure moléculaire. Les molécules de Btt(T_3H)$_3$ sont toutes équivalentes et adoptent une conformation en "T". $U_t = -210\ mV; I_t = 20\ pA; 20 \times 20\ nm^2$

de 2.6 Å par rapport aux endroits occupés par les molécules de Btt(T_3H)$_3$. Il y a donc lieu de parler de nanopores recouvrant la surface. Il n'a pas été possible de déterminer une structure à l'intérieur des zones de contraste sombre correspondant à l'intérieur des dépressions. Ces zones sont *a priori* libres de molécules et laissent la surface du graphite nue. La surface de graphite se voit ainsi compartimentée, chaque compartiment ayant une aire moyenne de 4.7 nm^2. Cette valeur d'aire a été obtenue en moyennant les aires de 350 pores, ceci en utilisant un logiciel de reconnaissance d'image.

L'auto-arrangement adopté par les molécules de Btt(T_3H)$_3$ dans la phase carrée présente malgré tout des défauts de structure. Il en existe deux sortes principales. Premièrement, on observe de nombreuses lacunes à l'intérieur des domaines de Btt(T_3H)$_3$ en phase carrée comme le montre la Figure 6.2a (flèche blanche). On trouve effectivement des zones incluses dans les domaines en phase carrée où aucune molécule n'est visible. Le deuxième type de défaut correspond à des endroits où les molécules en adoptant des conformations spécifiques induisent des changements locaux de l'arrangement (Figure 6.2b). Ces défauts dans l'arrangement des molécules influent sur la forme et l'aire des cavités, soit

en augmentant leur aire (flèches blanches) soit en la diminuant (flèches grises) ou en les supprimant complètement (flèches noires).

La Figure 6.3 est une image haute résolution de la phase carrée. Sont présents sur cette image deux domaines en phase carrée séparés par une ligne de défaut divisant l'image en deux parties. Cette bordure de domaine est mise en valeur par la ligne en pointillé Figure 6.3b. La cellule unitaire caractéristique de la phase carrée est représentée en gris, les paramètres de maille étant : $a = 3.2\ nm, b = 4.0\ nm, \alpha = 76\ °$. En prenant en compte les caractéristiques de cette cellule unitaire ainsi que la taille de Van der Waals des molécules de $Btt(T_3H)_3$, on peut proposer un arrangement possible représenté Figure 6.3b. Il s'avère que dans la phase carrée les molécules de $Btt(T_3H)_3$ adoptent une conformation unique en forme de "T" sur la surface de graphite. La molécule de $Btt(T_3H)_3$ a, dans cette configuration, deux bras quasi-alignés le long d'une même direction, le troisième bras de la molécule étant quasi-perpendiculaire aux deux précédents. Il faut remarquer ici que les contrastes clairs STM correspondent à la structure entière des molécules de $Btt(T_3H)_3$, ce qui ne sera pas le cas lors des mesures de la phase "zigzag".

Stabilité de la couche

Lors des mesures sur les couches auto-assemblées de $Btt(T_3H)_3$ il s'est avéré que la phase "carrée" n'était pas stable à l'échelle de temps de nos mesures. Effectivement, les mesures d'échantillons 24 heures après le dépôt des molécules, ne montrent pas la présence de la phase carrée. La seule phase alors visible est la phase "zigzag". Afin d'avoir la preuve de l'évolution de la stucture de l'auto-assemblage moléculaire au cours du temps, nous avons effectué des mesures permettant de visualiser la dynamique de phase sur la surface montrant l'extension de la phase "zigzag" au détriment de la phase "carrée".

La Figure 6.4 résume une de ces mesures. L'image *a* montre la coexistence des deux phases sur la surface. Les quatre domaines en phase "carrée" sont délimités par des lignes en pointillés. Adjacents à ces domaines sont visibles des lacunes dans la monocouche apparaissant en contraste sombre, où aucune molécule de $Btt(T_3H)_3$ n'est adsorbée. De plus, en haut et en bas de l'image sont visibles deux domaines en phase "zigzag". Il a été possible de suivre l'évolution de cette structure au cours du temps. Après 5 minutes,

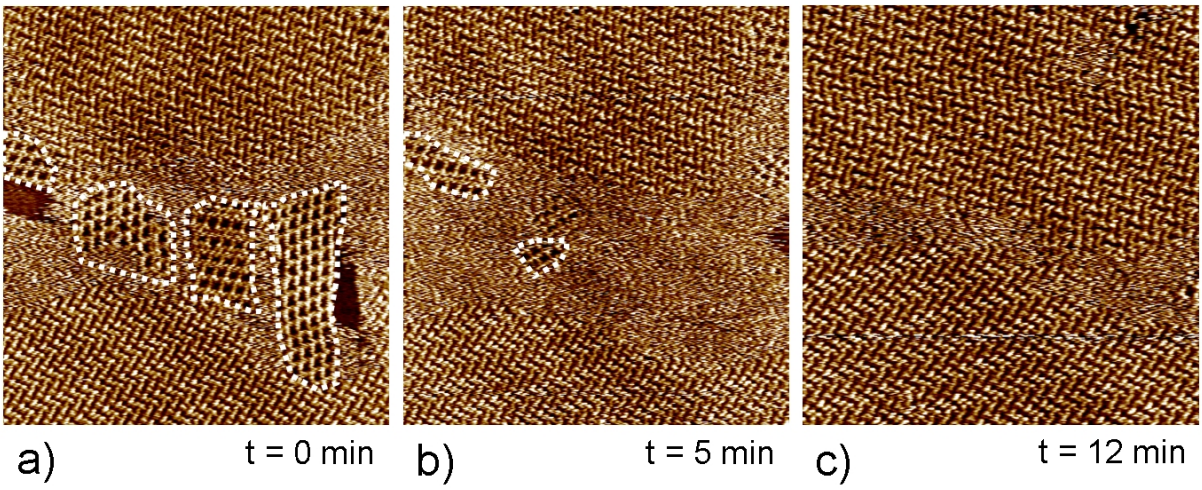


FIG. 6.4 – **Evolution de l'arrangement moléculaire sur la surface.** a) Les deux phases "carrée" et "zigzag" coexistent à la surface. Les domaines en phase "carrée" sont délimités par des pointillés. b) Cinq minutes après la première image les aires des domaines en phase carrée ont diminué. c) Douze minutes après la première image, les domaines en phase carrée ont complètement disparu et laissent place à des domaines en phase "zigzag". Le phase carrée est donc moins stable que la phase "zigzag". $U_t = 270\ mV; I_t = 38\ pA; 100 \times 100\ nm^2$

l'image se brouille là où les domaines en phase "carrée" étaient précédemment visibles. Ceci est caractéristique de la mobilité des molécules sur la surface. L'aire visible occupée par les molécules en phase "carrée" est considérablement réduite. Alors que ces domaines occupaient une aire de 1626 nm^2 dans l'image *a* celle-ci est réduite à 285 nm^2 dans l'image *b*. Il faut remarquer que les domaines en phases "zigzag" ne sont que peu perturbés d'une image à l'autre. Ceci prouve que la dynamique moléculaire est localisée aux environs immédiats des domaines en phase "carrée". Douze minutes après l'acquisition de la première image (Figure 6.4c), les domaines en phase "carrée" sont complétement résorbés. Les molécules présentes sur l'image sont alors exclusivement dans la phase "zigzag".

Au vue de cette expérience, il apparaît clairement que la phase la plus stable sur la surface à l'interface tétradécane-solide est la phase "zigzag". Nous avons donc décidé d'utiliser des monocouches présentant les caractéristiques de la phase "zigzag" pour guider l'adsorption des C_{60} sur la surface, ceci afin de garantir une certaine stabilité des monocouches composites au cours du temps.

6.2.2 Structure de la phase "zigzag"

La Figure 6.5 montre une image caractéristique de la monocouche formée par les molécules en phase "zigzag". Les domaines sont hautement organisés et ne présentent que peu de défauts structuraux, ils s'étendent de plus sur des distances de plusieurs centaines de nanomètres. La phase "zigzag" est stable et durant les expériences, aucune évolution structurelle de la monocouche n'a été enregistrée. A la manière de la phase "carrée" précédemment décrite, les molécules forment un arrangement tel sur la surface que des cavités sont formées. La différence de hauteur entre les molécules constitutives de la monocouche et le fond des cavités est comparable à celle trouvée pour la phase "carrée", c'est à dire 2.6 Å. Par contre, l'arrangement des molécules de $Btt(T_3H)_3$ de la phase "zigzag" présente des formes de cavités totalement différentes de celles mesurées pour la phase "carrée".

La Figure 6.5b montre une image haute résolution de la monocouche. Les molécules de $Btt(T_3H)_3$ sont visibles en contraste clair. En prenant en compte la taille de ces formes ainsi que la taille de Van der Waals des molécules, il apparaît que les formes en contraste

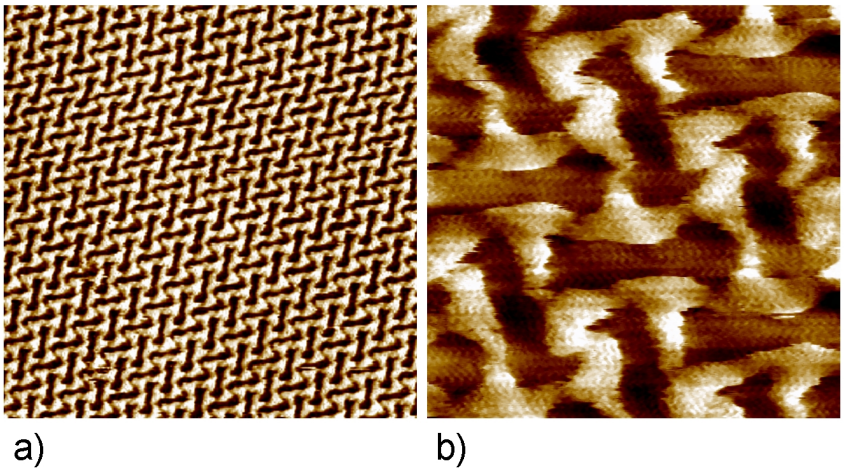


FIG. 6.5 – **Structure "zigzag".** a) Les domaines en phase "zigzag" sont hautement ordonnés et couvrent de larges surfaces. Cet arrangement est lui aussi lacunaire et forme des cavités sur la surface. $U_t = -284\ mV; I_t = 27\ pA; 65.1 \times 65.1\ nm^2$ b) L'arrangement complexe met en jeu plusieurs conformations de molécule Btt(T_3H)$_3$. Les formes en contraste clair correspondent en taille aux coeurs aromatiques des molécules. $U_t = 437\ mV; I_t = 16\ pA; 9.7 \times 9.7\ nm^2$

clair correspondent aux noyaux aromatiques des molécules sans les chaînes hexyles. Par ailleurs on distingue la forme générale en étoile à trois branches des molécules. Il est visible sur l'image *b* que les molécules de Btt(T_3H)$_3$ sont présentes sur la surface sous plusieurs conformations. En effet on dénombre deux conformations distinctes des molécules de Btt(T_3H)$_3$ au sein de la monocouche. Ceci mène à une cellule unitaire montrée Figure 6.6 au sein de laquelle on dénombre quatre molécules inéquivalentes. Chacune de ces molécules est représentée par une couleur différente pour aider à la visibilité. Il faut remarquer ici que les molécules de couleur jaune et bleue présentent la même conformation mais deux orientations différentes, de même pour les molécules de couleur verte et rose. La cellule unitaire a pour paramètres : $a = 8.9\ nm; b = 3.7\ nm; \alpha = 42^\circ$.

Les cavités formées par la monocouche en phase "zig-zag" sur la surface de graphite sont de deux types distincts. Afin de quantifier l'aire occupée par ces deux types de cavités, nous avons traité à l'aide d'un logiciel une séries de 13 images à haute résolution de la phase "zig-zag". Les aires des cavités mesurées l'ont été à mi-hauteur de la rugosité apparente, c'est à dire qu'il s'agit d'isocourbes prises à une hauteur médiane entre le

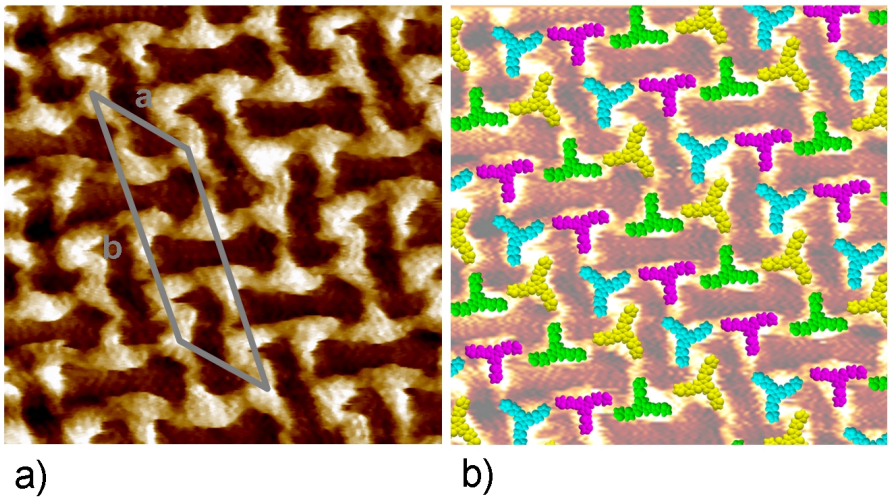


FIG. 6.6 – **Modèle moléculaire de l'arrangement "zigzag".** La cellule unitaire de la structure "zigzag" est représenté en gris. $a = 8.9nm; b = 3.7nm; \alpha = 42^{\circ}$. La cellule unitaire contient quatre molécules inéquivalentes, chaque conformation de molécule est représenté par une couleur différente. Seuls les noyaux aromatiques des molécules ont été représenté. $U_t = 200\ mV; I_t = 20\ pA; 19 \times 19\ nm^2$

point le plus bas et le point le plus haut de l'image. Les résultats montrent que les aires des deux cavités sont sensiblement différentes. Effectivement, lorsque la première cavité s'étend sur 3.6 nm^2 la deuxième occupe une aire de 2.7 nm^2. A l'instar de l'aire, on peut aussi moyenner la forme des cavités. Cette moyenne a été effectuée sur une image STM où approximativement 150 occurences de chaque cavité étaient présentes. La Figure 6.7a montre une image reconstituée à partir des formes moyennées. De cette image on extrait les isocourbes prises à mi-hauteur entre le point le plus bas et le point le plus haut de l'image. Il en résulte les formes moyennées des deux sortes de cavités présentes Figure 6.7b dont les formes sont clairement inéquivalentes. En effet, la cavité numéro 1 alors qu'elle occupe l'aire la plus grande présente deux compartiments ovoïdes reliés par un étranglement. Pour sa part la forme de la cavité 2 a une forme plus allongée et non compartimentée.

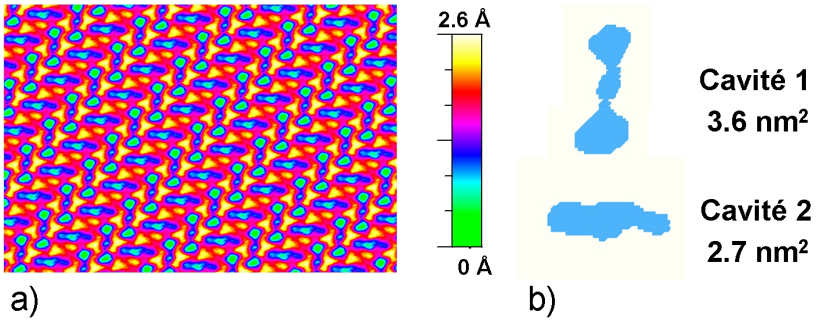


FIG. 6.7 – **Calcul de l'aire des cavités.** a) Image moyennée. Les différents composantes de l'image de départ ont été moyennée, l'image présenté est l'image reconstruite résultante. $U_t = 200\ mV; I_t = 20\ pA; 41.1 \times 29.8\ nm^2$ b) La forme et la valeur de l'aire à mi-hauteur des cavités ont été extraites des images moyennées. Les deux cavités montrent des formes et aires inéquivalentes respectivement de 3.6 et 2.7 nm^2.

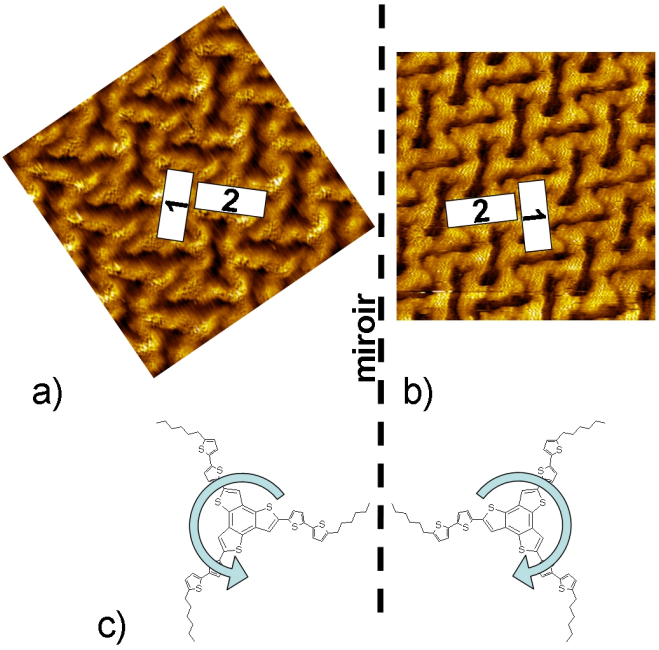


FIG. 6.8 – **Chiralité de la phase "zigzag"** a) Images STM de deux domaines en phases "zigzag" dont la structure n'est pas superposable. Les emplacements des cavités 1 et 2 sont indiqués sur chaque images.$U_t = -286\ mV; I_t = 19\ pA; 18 \times 18\ nm^2$ c) La structure de la molécule de Btt(T_3H)$_3$ est prochirale. En présence d'une surface elle peut adopter deux configurations qui sont l'image l'une de l'autre dans un miroir.

6.2.3 Chiralité de la monocouche en phase "zigzag"

La structure de la monocouche de Btt(T_3H)$_3$ dans sa phase "zigzag" est chirale. Il est en effet possible d'obtenir des images STM de domaines coexistants au sein d'une même monocouche et dont les structures ne sont pas superposables. Un tel cas est présenté Figure 6.8. Il n'est alors possible d'obtenir la structure de monocouche présente dans l'image *b* que par réflexion dans un miroir de l'image *a*. Ceci est particulièrement visible lorsqu'on met en avant l'enchaînement des cavités les unes par rapport aux autres sur la surface comme schématisé dans la Figure 6.8. La chiralité des domaines en phase "zigzag" provient très probablement de la structure prochirale de la molécule de Btt(T_3H)$_3$. En effet, lorsqu'une de ces molécules est restreinte à une surface, elle perd son plan de symétrie miroir et de ce fait forme deux énantiomères sur la surface dont la structure n'est pas superposable.

6.3 Inclusion de C_{60}

Comme il a été montré précédemment les monocouches de Btt(T_3H)$_3$ en phase zigzag sont les plus stables, ces dernières ont donc été utilisées pour diriger l'adsorption de molécules de fullerènes. Le but a donc été d'utiliser les cavités présentes sur la surface afin d'y inclure des molécules de C_{60}.

Le mode expérimental utilisé ici se déroule en deux temps. Premièrement l'ordre de la monocouche de Btt(T_3H)$_3$ est vérifié ainsi que la présence de la phase "zigzag". Dans un deuxième temps on ajoute une goutte de *n*-tétradécane contenant les molécules de C_{60}.

La Figure 6.9 montre une image caractéristique de la surface après l'ajout des C_{60}. Il y a formation de lignes sur la surface, c'est dernières étant alignées parallèlement les unes aux autres, la distance séparant deux lignes voisines étant de 7.4 nm. Cette surstructure s'ajoute à la structure de la monocouche de Btt(T_3H)$_3$ en phase "zigzag". Il s'avère en effet que les paramètres de mailles décrits dans la section précédente se retrouvent inchangés ici. L'ordre de la monocouche lacunaire n'est donc pas modifié. On peut se demander si la présence des lignes de la surtructure n'est pas dû à un effet de pointe du STM. En fait cette hypothèse est à rejeter car ces mesures ont été reproduites en utilisant plusieurs pointes STM différentes. On peut par ailleurs aussi écarter la possibilité que ces lignes

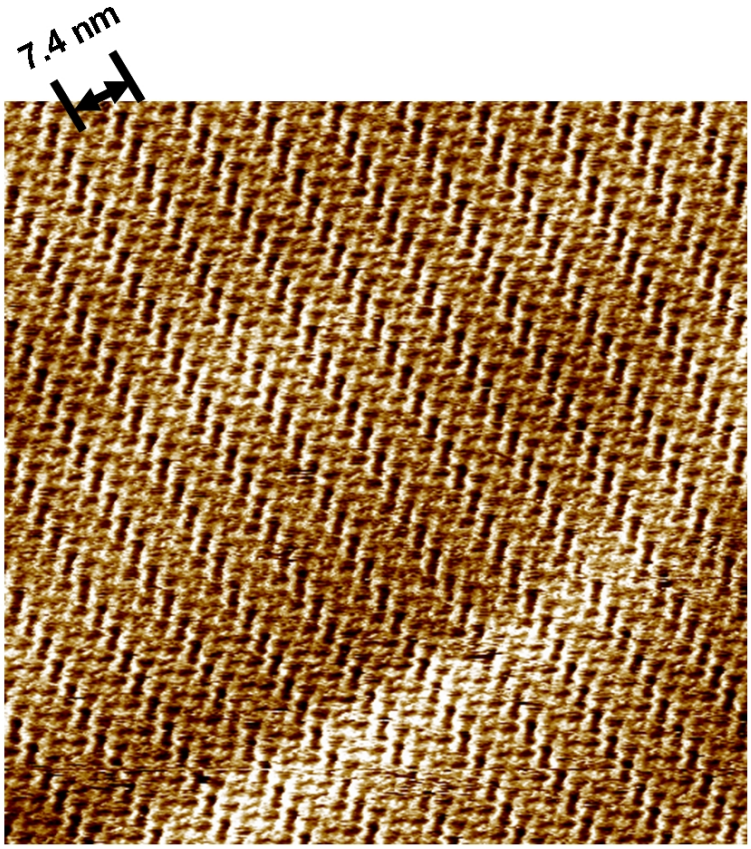


FIG. 6.9 – **Inclusion des C_{60} au sein de la monocouche.** Après l'addition de la solution de C_{60} sur la surface, une surstructure apparaît sur la surface. Il s'agit de C_{60} imbriqués dans les cavités formées par la monocouche de $Btt(T_3H)_3$. Les fullerènes forment des rangées très étendues sur la surface. $U_t = 330\ mV; I_t = 41\ pA; 84 \times 84\ nm^2$

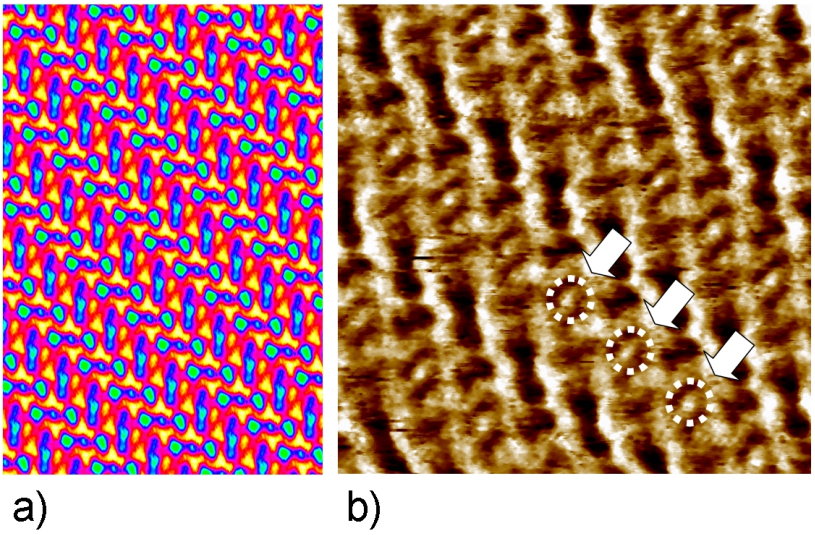


FIG. 6.10 – **Comparaison de la structure de la monocouche avant et après l'inclusion des C_{60}.** a) Image moyennée de la monocouche de $Btt(T_3H)_3$ sans C_{60}, les cavités recevant les C_{60} sont horizontales. b) Monocouche avec inclusion de C_{60}. Par rapport à l'image de la structure sans C_{60} un point de contraste STM est ajouté (flèches blanches). $U_t = 300\ mV; I_t = 41\ pA; 21 \times 21\ nm^2$

soient dues à la présence de C_{60} au bout de la pointe, car après l'application d'un créneau de tension, aucun changement dans le contraste n'a été enregistré.

Le détail de la monocouche contenant les C_{60} est visible Figure 6.10b. Comparativement aux images STM des couches de $Btt(T_3H)_3$ seules, on remarque la présence de nouveaux points de contraste au sein de l'arrangement de la monocouche (flèches blanches). Ces nouveaux points de contraste sont à associer à la présence d'une molécule de C_{60} incluse à l'intérieur d'une cavité. Les cavités occupées étant alignées les unes aux autres du fait de l'arrangement des molécules de $Btt(T_3H)_3$, il en résulte la présence sur la surface de lignes de C_{60}. Il y a donc une adsorption des C_{60} de façon régiosélective, ceux-ci ne s'adsorbant que dans des cavités bien définies et donc créant des alignement de plusieurs centaines de nanomètres sur la surface. Le résultat est une monocouche à la structure hautement anisotropique qui mêle à la fois des molécules donneuses et acceptrices d'électrons.

Une explication peut être avancée expliquant une spécificité si grande des sites d'adsorption des C_{60}. En effet celle-ci réside sûrement dans la différence morphologique des cavités créées par la phase "zigzag" sur la surface. L'image 6.10a permet de comparer l'image contenant les inclusions de C_{60} avec l'image reconstruite à l'aide des formes moyennées des cavités. Il est visible que les molécules de C_{60} sont adsorbées au sein des cavités de type 1. Toutes les autres cavités de type 2 restent libres de tout adsorbat. De plus des deux lobes des cavités de type 1, un seul est occupé par une molécule de C_{60}. Ainsi le lobe le plus large des cavités de type 1 est occupé au détriment de l'autre. Les deux lobes des cavités de type 1 sont proches dans leur forme, cette légère différence est néanmoins assez importante pour empêcher l'adsorption du C_{60} dans l'autre partie de la cavité.

Nous avons montré dans ce chapitre que les molécules d'oligothiophène Btt(T_3H)$_3$ lorsqu'elles sont déposées sur des surfaces de graphite forment des monocouches auto-assemblées hautement ordonnées. Il a été possible de mesurer deux phases distinctes, d'une part la phase "carrée" ; d'autre part la phase "zigzag". La caractéristique principale de ces deux arrangements est qu'ils sont lacunaires et forment ainsi des nanopores de taille et forme régulières sur la surface. Nous avons de plus montré que des deux phases, la phase zigzag est la plus stable. Ceci a été prouvé grâce à la mesure en temps réel de la cinétique moléculaire occurant au sein des monocouches moléculaires. Par ailleurs, en utilisant la morphologie lacunaire des monocouches de Btt(T_3H)$_3$ dans leur phase "zigzag", il a été montré que la constitution d'un réseau composite mêlant un donneur (les molécules de Btt(T_3H)$_3$) et un accepteur d'électron (les fullerènes C_{60}) était réalisable. Le réseau 2D résultant montre alors une morphologie hautement anisotropique, où les fullerènes C_{60} s'organisent en rangées de quelques centaines de nanomètres sur la surface séparées par une distance de 7.6 nm.

Conclusion

Le but de ce travail de thèse a été d'étudier l'auto-arrangement de molécules organiques par microscopie à effet tunnel.

L'étude a tout d'abord porté sur l'auto-assemblage d'une famille de composés organiques basés sur un noyau de HBC sur lequel sont greffés 6 substituants dont on fait varier la nature chimique. Ces différentes molécules ont été adsorbées sur des substrats atomiquement plats de graphite et d'or(111) et les monocouches formées ont été étudiées par microscopie à effet tunnel à l'interface liquide-solide. Il s'est avéré que l'auto-assemblage de ces dérivés de HBC, lorsqu'ils sont physisorbés à plat sur les surfaces, dépend grandement de la nature des substituants. Ainsi les molécules de HBC-C_{12} déposées sur du graphite s'auto-assemblent selon une cellule unitaire rhombique alors que les molécules de HBC-Ph et HBC-Br adoptent respectivement un arrangement hexagonal et un arrangement dit "labyrinthe". De même, il apparaît clairement que dans le cas des monocouches formées par les molécules de HBC-C_{12} et HBC-Ph la cristallinité du substrat influence grandement leur structure. Ainsi, les molécules de HBC-C_{12} adoptent-elles un arrangement rhombique plus compact sur des substrats d'or(111) que sur le graphite, alors que les molécules de HBC-Ph montrant un arrangement hexagonal sur le graphite sont arrangées suivant une maille unitaire rhombique sur l'or(111). Il a été montré de plus que l'arrangement des molécules de HBC-Br est similaire, que ces molécules soient déposées sur graphite ou sur or.

En outre, dans le cas des molécules de HBC-C_{12} et HBC-Br, il a été montré que l'on pouvait former des colonnes de HBC physisorbées sur des surfaces d'HOPG lors d'une augmentation du champ électrique entre la pointe STM et l'échantillon. Dans ce cas, les molécules adoptent une configuration sur la tranche et forment des colonnes de longueur

de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Cette nouvelle configuration des molécules a été expliquée par un phénomène de polarisation des molécules par le champ électrique intense et inhomogène créé à l'apex de la pointe STM. De plus, il a été possible d'induire la formation de multicouches colonnaires. Toutefois ces colonnes formées sur le substrat de graphite apparaissent ne pas être stables sur la surface et ne résistent pas à l'évaporation du solvant dans lequel elles ont été formées.

Par conséquent l'objectif dans un deuxième temps a été d'augmenter la stabilité des colonnes. C'est pourquoi de nouvelles molécules d'HBC ont été développées, ces dernières ayant un de leur six substituants se terminant par une fonction soufrée permettant aux molécules de se greffer de façon permanente sur la surface. Plus particulièrement, les terminaisons disulfure (SS) et thiol protégé (SAc) ont été utilisées, ces dernières étant connues pour former des liaisons covalentes avec l'or. Ces molécules d'HBC modifiées ont montré lors de leur dépôt sur Au(111) leur capacité à former des monocouches de colonnes chimisorbées sur la surface, et ceci pour les deux terminaisons utilisées. Néanmoins il s'est avéré que l'augmentation notable de la stabilité de ces monocouches colonnaires s'est fait au détriment d'un désordre plus prononcé. En effet, les colonnes apparaissent coudées et perdent l'orientation unidirectionnelle caractérisant les colonnes de HBC-Br et HBC-C_{12} physisorbées sur graphite. Nous avons ensuite montré que l'addition d'un espaceur entre la fonction greffante et le noyau aromatique de la molécule permettait d'augmenter de façon considérable la longueur des colonnes greffées sur l'or(111). De plus, les courbes IV effectuées grâce à la pointe du STM ont montré une rectification marquée lors de mesures sur des monocouches de HBC-SAc.

Dans une dernière partie, nous avons chercher à maîtriser l'auto-assemblage de molécules en ayant recourt à une monocouche organique tampon. Cette approche a été appliquée d'une part à des molécules d'HBC-C_{12} déposées sur des tampons d'alcanes longs ; d'autre part à des C_{60} dont l'adsorption a été guidée par une monocouche tampon d'oligothiophènes.

Dans un premier temps plusieurs longueurs d'alcanes constituant les monocouches tampons ont été utilisées. Lors du dépôt d'HBC-C_{12} sur la monocouche tampon de pentacontane ($C_{50}H_{102}$) il a été possible de suivre l'évolution structurale de la couche supérieure

d'HBC-C_{12} et ceci sur une période de 10 heures. Ainsi trois phases successives apparaissent sur la surface, toutes différentes de la phase rhombique mesurée lors des dépôts sur des surfaces d'HOPG nu. De plus nous avons reporté des mesures permettant de suivre en temps réel les premiers instants du dépôt des molécules de HBC-C_{12} sur la monocouche tampon. Par ailleurs, lors du dépôt de HBC-C_{12} sur une monocouche de $C_2 5H_5 2$, la surcouche de HBC-C_{12} montre une unique phase sur la surface. Nous avons donc démontré qu'il était possible en faisant varier la nanostructuration d'une surface de graphite à l'aide de monocouches tampons d'alcanes, d'influencer l'auto-arrangement d'une surcouche de HBC_{12} de façon fine.

Dans un second temps, une monocouche d'oligothiophènes a été utilisée pour mener à bien des expériences de coadsorption. Le but a été d'étudier les auto-assemblages formés par les molécules de $Btt(T_3H)_3$, un oligothiophène en forme d'étoile à trois branche, et de tirer parti de la morphologie lacunaire des monocouches afin de guider l'adsorption de molécules de fullerène C_{60}. Il s'est avéré que les molécules de $Btt(T_3H)_3$ peuvent former deux phases distinctes sur la surface de HOPG appelées phase "carrée" et phase "zig-zag". Les monocouches dans ces deux cas sont lacunaires et créent des nanopores sur la surface de graphite. Des deux types de monocouches mesurées, celles constituées de molécules dans la phase "zig-zag" se sont avérées être les plus stables. Ce sont donc des monocouches de $Btt(T_3H)_3$ en phase "zig-zag" qui ont été utilisées pour mener à bien la complexation de molécules de C_{60}. Nous avons démontré par la suite que l'adsorption des molécules de C_{60} était hautement dépendante de la forme des cavités à l'intérieur desquelles la complexation avait lieu. Ainsi l'adsorption régiosélective des molécules de C_{60} a entraîné la constitution de "rangées" de C_{60} s'étendant sur plusieurs centaines de nanomètres, la couche hautement organisée résultante montrant une topographie hautement anisotrope.

Bibliographie

[1] H. Luth : «Solid surfaces, interfaces and thin films», *Springer Verlag*, pp. 499–507 (2001).

[2] R. Hentschke, B. L. Schurmann & J. P. Rabe : «Molecular Simulations of Ordered Alkane Chains Physisorbed on Graphite», *Journal of Chemical Physics*, **96(8)**, 6213 (1992).

[3] G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt & D. J. Thomson : «Imaging Alkane Layers at the Liquid Graphite Interface with the Scanning Tunneling Microscope», *Applied Physics Letters*, **57(1)**, 28 (1990).

[4] L. Askadskaya & J. P. Rabe : «Anisotropic Molecular-Dynamics in the Vicinity of Order-Disorder Transitions in Organic Monolayers», *Physical Review Letters*, **69(9)**, 1395 (1992).

[5] O. Marchenko & J. Cousty : «Molecule length-induced reentrant self-organization of alkanes in monolayers adsorbed on Au(111)», *Physical Review Letters*, **84(23)**, 5363 (2000).

[6] Z. X. Xie, X. Xu, J. Tang & B. W. Mao : «Reconstruction-dependent self-assembly of n-alkanes on Au(111) surfaces», *Journal of Physical Chemistry B*, **104(49)**, 11719 (2000).

[7] X. H. Qiu, C. Wang, Q. D. Zeng, B. Xu, S. X. Yin, H. N. Wang, S. D. Xu & C. L. Bai : «Alkane-assisted adsorption and assembly of phthalocyanines and porphyrins», *Journal of the American Chemical Society*, **122(23)**, 5550 (2000).

[8] N. Katsonis, A. Marchenko & D. Fichou : «Substrate-induced pairing in 2,3,6,7,10,11-hexakis-undecalkoxy-triphenylene self-assembled monolayers on Au(111)», *Journal of the American Chemical Society*, **125(45)**, 13682 (2003).

[9] K. Perronet & F. Charra : «Influence of molecular-substrate interaction on the self-assembly of discotic liquid crystals», *Surface Science*, **551(3)**, 213 (2004).

[10] F. Charra & J. Cousty : «Surface-induced chirality in a self-assembled monolayer of discotic liquid crystal», *Physical Review Letters*, **80(8)**, 1682 (1998).

[11] M. Toerker, T. Fritz, H. Proehl, R. Gutierrez, F. Grossmann & R. Schmidt : «Electronic transport through occupied and unoccupied states of an organic molecule on Au : Experiment and theory», *Physical Review B*, **65(24)** (2002), 245422.

[12] T. Schmitz-Hubsch, F. Sellam, R. Staub, M. Torker, T. Fritz, C. Kubel, K. Mullen & K. Leo : «Direct observation of organic-organic heteroepitaxy : perylene-tetracarboxylic-dianhydride on hexa-peri-benzocoronene on highly ordered pyrolytic graphite», *Surface Science*, **445(2-3)**, 358 (2000).

[13] A. Stabel, P. Herwig, K. Mullen & J. P. Rabe : «Diode-Like Current-Voltage Curves for a Single Molecule-Tunneling Spectroscopy with Submolecular Resolution of an Alkylated, Pericondensed Hexabenzocoronene», *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **34(15)**, 1609 (1995).

[14] S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kubel, R. Epsch, J. P. Rabe & K. Mullen : «Synthesis and self-assembly of functionalized hexa-peri-hexabenzocoronenes», *Chemistry-a European Journal*, **6(23)**, 4327 (2000).

[15] D. Wasserfallen, I. Fischbach, N. Chebotareva, M. Kastler, W. Pisula, F. Jackel, M. D. Watson, I. Schnell, J. R. Rabe, H. W. Spiess & K. Mullen : «Influence of hydrogen bonds on the supramolecular order of hexa-peri-hexabenzocoronenes», *Advanced Functional Materials*, **15(10)**, 1585 (2005).

[16] N. Tchebotareva, X. M. Yin, M. D. Watson, P. Samori, J. P. Rabe & K. Mullen : «Ordered architectures of a soluble Hexa-peri-hexabenzocoronene-pyrene dyad : Thermotropic bulk properties and nanoscale phase segregation at surfaces», *Journal of the American Chemical Society*, **125(32)**, 9734 (2003).

[17] F. Jackel, M. D. Watson, K. Mullen & J. P. Rabe : «Prototypical single-molecule chemical-field-effect transistor with nanometer-sized gates», *Physical Review Letters*, **92(18)** (2004), 188303.

[18] J. Roncali, I. Jestin, P. Frere, E. Levillain & D. Stievenard : «Thienylene-vinylene oligomers as multinanometer molecular wires», *Synthetic Metals*, **101(1-3)**, 667 (1999).

[19] B. Grandidier, J. P. Nys, D. Stievenard, C. Krzeminski, C. Delerue, P. Frere, P. Blanchard & J. Roncali : «Effect of alkyl substituents on the adsorption of thienylenevinylene oligomers on the Si(100) surface», *Surface Science*, **473(1-2)**, 1 (2001).

[20] G. Mahieu, B. Grandidier, D. Stievenard, C. Krzeminski, C. Delerue, C. Martineau & J. Roncali : «Adsorption behavior of conjugated C(3)-oligomers on Si(100) and highly oriented pyrolytic graphite surfaces», *Langmuir*, **19(8)**, 3350 (2003).

[21] E. Mena-Osteritz & P. Bauerle : «Self-assembled hexagonal nanoarrays of novel macrocyclic oligothiophene-diacetylenes», *Advanced Materials*, **13(4)**, 243 (2001).

[22] E. Mena-Osteritz : «Superstructures of self-organizing thiophenes», *Advanced Materials*, **14(8)**, 609 (2002).

[23] P. Atkins : «Physical Chemistry», *Oxford Press* (1980).

[24] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh & R. G. Nuzzo : «Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of Normal-Alkanethiols on the Coinage Metal-Surfaces, Cu, Ag, Au», *Journal of the American Chemical Society*, **113(19)**, 7152 (1991).

[25] D. K. James & J. M. Tour : «Electrical measurements in molecular electronics», *Chemistry of Materials*, **16(23)**, 4423 (2004).

[26] G. H. Yang & G. Y. Liu : «New insights for self-assembled monolayers of organothiols on Au(111) revealed by scanning tunneling microscopy», *Journal of Physical Chemistry B*, **107(34)**, 8746 (2003).

[27] H. Wackerbarth, R. Marie, M. Grubb, J. D. Zhang, A. G. Hansen, I. Chorkendorff, C. B. V. Christensen, A. Boisen & J. Ulstrup : «Thiol- and disulfide-modified oligonucleotide monolayer structures on polycrystalline and single-crystal Au(111) surfaces», *Journal of Solid State Electrochemistry*, **8(7)**, 474 (2004).

[28] S. Yasutomi, T. Morita, Y. Imanishi & S. Kimura : «A molecular photodiode system that can switch photocurrent direction», *Science*, **304(5679)**, 1944 (2004).

[29] R. G. Nuzzo & D. L. Allara : «Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces», *Journal of the American Chemical Society*, **105(13)**, 4481 (1983).

[30] R. E. Peierls : «Quantum theory of solid», *Oxford Univerity Press* (1956).

[31] F. Garnier, G. Horowitz, X. H. Peng & D. Fichou : «An All-Organic Soft Thin-Film Transistor with Very High Carrier Mobility», *Advanced Materials*, **2(12)**, 592 (1990).

[32] G. Horowitz : «Organic field-effect transistors», *Advanced Materials*, **10(5)**, 365 (1998).

[33] X. Z. Peng, G. Horowitz, D. Fichou & F. Garnier : «All-Organic Thin-Film Transistors Made of Alpha-Sexithienyl Semiconducting and Various Polymeric Insulating Layers», *Applied Physics Letters*, **57(19)**, 2013 (1990).

[34] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson & J. A. Rogers : «Elastomeric transistor stamps : Reversible probing of charge transport in organic crystals», *Science*, **303(5664)**, 1644 (2004).

[35] W. A. Schoonveld, J. Wildeman, D. Fichou, P. A. Bobbert, B. J. van Wees & T. M. Klapwijk : «Coulomb-blockade transport in single-crystal organic thin-film transistors», *Nature*, **404(6781)**, 977 (2000).

[36] E. Menard, A. Marchenko, V. Podzorov, M. E. Gershenson, D. Fichou & J. A. Rogers : «Nanoscale surface morphology and rectifying behavior of a bulk single-crystal organic semiconductor», *Advanced Materials*, **18(12)**, 1552 (2006).

[37] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci & J. C. Hummelen : «Plastic solar cells», *Advanced Functional Materials*, **11(1)**, 15 (2001).

[38] P. Peumans, S. Uchida & S. R. Forrest : «Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films», *Nature*, **425(6954)**, 158 (2003).

[39] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund & W. R. Salaneck : «Electroluminescence in conjugated polymers», *Nature*, **397(6715)**, 121 (1999).

[40] A. Kraft, A. C. Grimsdale & A. B. Holmes : «Electroluminescent conjugated polymers - Seeing polymers in a new light», *Angewandte Chemie-International Edition*, **37(4)**, 402 (1998).

[41] U. Mitschke & P. Bauerle : «The electroluminescence of organic materials», *Journal of Materials Chemistry*, **10(7)**, 1471 (2000).

[42] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Mullen & H. W. Spiess : «Columnar mesophases of alkylated hexa-peri-hexabenzocoronenes with remarkably large phase widths», *Advanced Materials*, **8(6)**, 510 (1996).

[43] A. Fechtenkotter, K. Saalwachter, M. A. Harbison, K. Mullen & H. W. Spiess : «Highly ordered columnar structures from hexa-peri-hexabenzocoronenes - Synthesis, X-ray diffraction, and solid-state heteronuclear multiple-quantum NMR investigations», *Angewandte Chemie-International Edition*, **38(20)**, 3039 (1999).

[44] A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkotter, J. D. Brand, M. A. Harbison & K. Mullen : «Record charge carrier mobility in a room-temperature discotic liquid-crystalline derivative of hexabenzocoronene», *Advanced Materials*, **11(17)**, 1469 (1999).

[45] C. D. Simpson, J. S. Wu, M. D. Watson & K. Mullen : «From graphite molecules to columnar superstructures - an exercise in nanoscience», *Journal of Materials Chemistry*, **14(4)**, 494 (2004).

[46] A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Mullen & T. Pakula : «Uniaxial alignment of the columnar super-structure of a hexa (alkyl) hexa-peri-hexabenzocoronene on untreated glass by simple solution processing», *Journal Of The American Chemical Society*, **125(7)**, 1682 (2003).

[47] D. W. Breiby, O. Bunk, W. Pisula, T. I. Solling, A. Tracz, T. Pakula, K. Mullen & M. M. Nielsen : «Structure of zone-cast HBC-C12H25 films», *Journal of the American Chemical Society*, **127(32)**, 11288 (2005).

[48] B. W. Laursen, K. Norgaard, N. Reitzel, J. B. Simonsen, C. B. Nielsen, J. Als-Nielsen, T. Bjornholm, T. I. Solling, M. M. Nielsen, O. Bunk, K. Kjaer, N. Tchebotareva, M. D. Watson, K. Mullen & J. Piris : «Macroscopic alignment of graphene stacks by Langmuir-Blodgett deposition of amphiphilic hexabenzocoronenes», *Langmuir*, **20(10)**, 4139 (2004).

[49] J. C. Wittmann & P. Smith : «Highly Oriented Thin-Films of Poly(Tetrafluoroethylene) as a Substrate for Oriented Growth of Materials», *Nature*, **352(6334)**, 414 (1991).

[50] A. M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. Watson, K. Mullen, H. D. Chanzy, H. Sirringhaus & R. H. Friend : «Meso-epitaxial solution-growth of self-organizing discotic liquid-crystalline semiconductors», *Advanced Materials*, **15(6)**, 495 (2003).

[51] I. O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, N. Stutzmann, D. Wasserberg, H. J. Wondergem, P. C. M. Christianen, A. Schenning, D. M. de Leeuw, Z. Tomovic, J. S. Wu, K. Mullen & J. C. Maan : «High anisotropy of the field-effect transistor mobility in magnetically aligned discotic liquid-crystalline semiconductors», *Journal of the American Chemical Society*, **127(46)**, 16233 (2005).

[52] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula & K. Mullen : «A zone-casting technique for device fabrication of field-effect transistors based on discotic hexa-peri-hexabenzoeoronene», *Advanced Materials*, **17(6)**, 684 (2005).

[53] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkotter, K. Mullen, E. Moons, R. H. Friend & J. D. MacKenzie : «Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics», *Science*, **293(5532)**, 1119 (2001).

[54] G. Binnig & H. Rohrer : «Scanning Tunneling Microscopy», *Helvetica Physica Acta*, **55(6)**, 726 (1982).

[55] G. Binnig, C. F. Quate & C. Gerber : «Atomic Force Microscope», *Physical Review Letters*, **56(9)**, 930 (1986).

[56] Y. Martin & H. K. Wickramasinghe : «Magnetic Imaging by Force Microscopy with 1000-a Resolution», *Applied Physics Letters*, **50(20)**, 1455 (1987).

[57] D. W. Pohl, W. Denk & M. Lanz : «Optical Stethoscopy - Image Recording with Resolution Lambda/20», *Applied Physics Letters*, **44(7)**, 651 (1984).

[58] J. Tersoff & D. R. Hamann : «Theory of the Scanning Tunneling Microscope», *Physical Review B*, **31(2)**, 805 (1985).

[59] J. K. Spong, H. A. Mizes, L. J. Lacomb, M. M. Dovek, J. E. Frommer & J. S. Foster : «Contrast Mechanism for Resolving Organic-Molecules with Tunnelling Microscopy», *Nature*, **338(6211)**, 137 (1989).

[60] W. Mizutani, M. Shigeno, M. Ono & K. Kajimura : «Voltage-Dependent Scanning Tunneling Microscopy Images of Liquid-Crystals on Graphite», *Applied Physics Letters*, **56(20)**, 1974 (1990).

[61] F. Atamny, O. Spillecke & R. Schlogl : «On the STM imaging contrast of graphite : towards a "true" atomic resolution», *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1(17)**, 4113 (1999).

[62] G. Binnig, H. Fuchs, C. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll & E. Tosatti : «Energy-Dependent State-Density Corrugation of a Graphite Surface as Seen by Scanning Tunneling Microscopy», *Europhysics Letters*, **1(1)**, 31 (1986).

[63] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl & R. J. Behm : «Scanning Tunneling Microscopy Observations on the Reconstructed Au(111) Surface - Atomic-Structure, Long-Range Superstructure, Rotational Domains, and Surface-Defects», *Physical Review B*, **42(15)**, 9307 (1990).

[64] C. Woll, S. Chiang, R. J. Wilson & P. H. Lippel : «Determination of Atom Positions at Stacking-Fault Dislocations on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy», *Physical Review B*, **39(11)**, 7988 (1989).

[65] J. P. Rabe, S. Buchholz & L. Askadskaya : «Scanning Tunneling Microscopy of Several Alkylated Molecular Moieties in Monolayers on Graphite», *Synthetic Metals*, **54(1-3)**, 339 (1993).

[66] N. Saettel, N. Katsonis, A. Marchenko, M. P. Teulade-Fichou & D. Fichou : «Triazatrinaphthylene, a three-fold symmetry planar conjugated system with two-dimensional self-assembly properties», *Journal of Materials Chemistry*, **15(31)**, 3175 (2005).

[67] A. Marchenko, N. Katsonis, D. Fichou, C. Aubert & M. Malacria : «Long-range self-assembly of a polyunsaturated linear organosilane at the n-Tetradecane/Au(111) interface studied by STM», *Journal of the American Chemical Society*, **124(34)**, 9998 (2002).

[68] N. Katsonis, A. Marchenko, S. Taillemite, D. Fichou, G. Chouraqui, C. Aubert & M. Malacria : «A molecular approach to self-assembly of trimethylsilylacetylene derivatives on gold», *Chemistry-a European Journal*, **9(11)**, 2574 (2003).

[69] N. Katsonis, A. Marchenko & D. Fichou : «Supramolecular rows of discotic liquid crystal on a metal surface», *Synthetic Metals*, **147(1-3)**, 73 (2004), sp. Iss. SI.

[70] N. Katsonis, A. Marchenko & D. Fichou : «Adsorption and self-assembly of C-70 molecules at the Au(III)/n-tetradecane interface : A scanning tunneling microscopy study», *Advanced Materials*, **16(4)**, 309 (2004).

[71] N. Katsonis, A. Marchenko & D. Fichou : «Substrate-induced pairing in 2,3,6,7,10,11-hexakis-undecalkoxy-triphenylene self-assembled monolayers on Au(111)», *Journal of the American Chemical Society*, **125(45)**, 13682 (2003).

[72] A. J. Fisher & P. E. Blochl : «Adsorption and Scanning-Tunneling-Microscope Imaging of Benzene on Graphite and Mos2», *Physical Review Letters*, **70(21)**, 3263 (1993).

[73] I. Fischbach, T. Pakula, P. Minkin, A. Fechtenkotter, K. Mullen, H. W. Spiess & K. Saalwachter : «Structure and dynamics in columnar discotic materials : A combined X-ray and solid-state NMR study of hexabenzocoronene derivatives», *Journal of Physical Chemistry B*, **106(25)**, 6408 (2002).

[74] N. Matsuzawa & D. A. Dixon : «Semiempirical Calculations of the Polarizability and 2nd-Order Hyperpolarizability of C-60, C-70, and Model Aromatic-Compounds», *Journal of Physical Chemistry*, **96(15)**, 6241 (1992).

[75] P. Jiang, A. Nion, A. Marchenko, L. Piot & D. Fichou : «Rotational Polymorphism in 2-Naphthalenethiol SAMs on Au(111)», *Journal of the American Chemical Society*, **sous presse** (2006).

[76] K. C. Langry, T. V. Ratto, R. E. Rudd & M. W. McElfresh : «The AFM measured force required to rupture the dithiolate linkage of thioctic acid to gold is less than the rupture force of a simple gold-alkyl thiolate bond», *Langmuir*, **21(26)**, 12064 (2005).

[77] J. M. Tour, L. Jones, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh & S. V. Atre : «Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, Alpha,Omega-Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates - Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces», *Journal of the American Chemical Society*, **117(37)**, 9529 (1995).

[78] A. Stabel, P. Herwig, K. Mullen & J. P. Rabe : «Diode-Like Current-Voltage Curves for a Single Molecule-Tunneling Spectroscopy with Submolecular Resolution of an Alkylated, Pericondensed Hexabenzocoronene», *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **34(15)**, 1609 (1995).

[79] A. Ulman : «Formation and structure of self-assembled monolayers», *Chemical Reviews*, **96(4)**, 1533 (1996).

[80] K. Yackoboski, Y. H. Yeo, G. C. McGonigal & D. J. Thomson : «Molecular Position at the Liquid Solid Interface Measured by Voltage-Dependent Imaging with the Stm», *Ultramicroscopy*, **42**, 963 (1992), part B.

[81] A. Wawkuschewski, H. J. Cantow & S. N. Magonov : «Scanning-Tunneling-Microscopy of Alkane Adsorbates at the Liquid Graphite Interface», *Langmuir*, **9(11)**, 2778 (1993).

[82] G. Watel, F. Thibaudau & J. Cousty : «Direct Observation of Long-Chain Alkane Bilayer Films on Graphite by Scanning Tunneling Microscopy», *Surface Science*, **281(1-2)**, L297 (1993).

[83] G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt & D. J. Thomson : «Imaging Alkane Layers at the Liquid Graphite Interface with the Scanning Tunneling Microscope», *Applied Physics Letters*, **57(1)**, 28 (1990).

[84] K. Uosaki & R. Yamada : «Formation of two-dimensional crystals of alkanes on the Au(111) surface in neat liquid», *Journal of the American Chemical Society*, **121(16)**, 4090 (1999).

[85] R. Yamada & K. Uosaki : «Two-dimensional crystals of alkanes formed on Au(111) surface in neat liquid : Structural investigation by scanning tunneling microscopy», *Journal of Physical Chemistry B*, **104(25)**, 6021 (2000).

[86] R. Yamada & K. Uosaki : «In situ observation of the two-dimensional crystals of alkanes on a reconstructed Au(100)) surface in neat liquid by scanning tunneling microscopy», *Langmuir*, **16(10)**, 4413 (2000).

[87] K. W. Herwig, B. Matthies & H. Taub : «Solvent Effects on the Monolayer Structure of Long N-Alkane Molecules Adsorbed on Graphite», *Physical Review Letters*, **75(17)**, 3154 (1995).

[88] K. Morishige, Y. Takami & Y. Yokota : «Structures of Alkanes and Alkanols Adsorbed on Graphite in Solution - Comparison with Scanning-Tunneling-Microscopy Images», *Physical Review B*, **48(11)**, 8277 (1993).

[89] F. Y. Hansen & H. Taub : «Melting Mechanism in Monolayers of Flexible Rod-Shaped Molecules», *Physical Review Letters*, **69(4)**, 652 (1992).

[90] J. Weckesser, D. Fuhrmann, K. Weiss, C. Woll & N. V. Richardson : «Photoemission from long chain alkanes adsorbed on a metal surface and the electronic structure of trans-polyethylene (-CH2-)(n)», *Surface Review and Letters*, **4(2)**, 209 (1997).

[91] R. J. Baxter, G. Teobaldi & F. Zerbetto : «Modeling the adsorption of alkanes on an Au(111) surface», *Langmuir*, **19(18)**, 7335 (2003).

[92] J. J. Potoff & J. I. Siepmann : «Vapor-liquid phase equilibria for linear and branched alkane monolayers physisorbed on Au(111)», *Langmuir*, **18(16)**, 6088 (2002).

[93] A. J. Groszek : «Selective Adsorption at Graphite/Hydrocarbon Interfaces», *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, **314(1519)**, 473 (1970).

[94] L. Piot, A. Marchenko, J. S. Wu, K. Mullen & D. Fichou : «Structural evolution of hexa-peri-hexabenzocoronene - Adlayers in heteroepitaxy on n-pentacontane template monolayers», *Journal of the American Chemical Society*, **127(46)**, 16245 (2005).

[95] S. B. Lei, C. Wang, S. X. Yin & C. L. Bai : «Single molecular arrays of phthalocyanine assembled with nanometer sized alkane templates», *Journal of Physical Chemistry B*, **105(49)**, 12272 (2001).

[96] D. G. Kurth, N. Severin & J. P. Rabe : «Perfectly straight nanostructures of metallosupramolecular coordination-polyelectrolyte amphiphile complexes on graphite», *Angewandte Chemie-International Edition*, **41(19)**, 3681 (2002).

[97] S. B. Lei, S. X. Yin, C. Wang, L. J. Wan & C. L. Bai : «Selective adsorption of copper phthalocyanine atop functionalized organic monolayers», *Journal of Physical Chemistry B*, **108(1)**, 224 (2004).

[98] B. J. Gyarfas, B. Wiggins, M. Zosel & K. W. Hipps : «Supramolecular structures of coronene and alkane acids at the Au(111)-solution interface : A scanning tunneling microscopy study», *Langmuir*, **21(3)**, 919 (2005).

[99] S. L. Xu, S. X. Yin, H. P. Liang, C. Wang, L. J. Wan & C. L. Bai : «Identification of the preferential-bonding effect of disubstituted alkane derivatives using scanning tunneling microscopy», *Journal of Physical Chemistry B*, **108(2)**, 620 (2004).

[100] S. Hoeppener, L. F. Chi & H. Fuchs : «Formation of Au-55 strands on a molecular template at the solid-liquid interface», *Nano Letters*, **2(5)**, 459 (2002).

[101] S. B. Lei, C. Wang, X. L. Fan, L. J. Wan & C. L. Bai : «Site-selective adsorption of benzoic acid using an assembly of tridodecylamine as the molecular template», *Langmuir*, **19(23)**, 9759 (2003).

[102] S. B. Lei, C. Wang, L. J. Wan & C. L. Bai : «Site selective adsorption and templated assembling : Effects of organic-organic heterogeneous interface studied by scanning tunneling microscopy», *Journal of Physical Chemistry B*, **108(4)**, 1173 (2004).

[103] C. G. Zeng, B. Wang, B. Li, H. Q. Wang & J. G. Hou : «Self-assembly of one-dimensional molecular and atomic chains using striped alkanethiol structures as templates», *Applied Physics Letters*, **79(11)**, 1685 (2001).

[104] P. Samori, A. Fechtenkotter, F. Jackel, T. Bohme, K. Mullen & J. P. Rabe : «Supramolecular staircase via self-assembly of disklike molecules at the solid-liquid interface», *Journal of the American Chemical Society*, **123(46)**, 11462 (2001).

[105] S. De Feyter, M. Larsson, N. Schuurmans, B. Verkuijl, G. Zoriniants, A. Gesquiere, M. M. Abdel-Mottaleb, J. van Esch, B. L. Feringa, J. van Stam & F. De Schryver : «Supramolecular control of two-dimensional phase behavior», *Chemistry-a European Journal*, **9(5)**, 1198 (2003).

[106] A. Gesquiere, M. M. Abdel-Mottaleb, S. De Feyter, F. C. De Schryver, M. Sieffert, K. Mullen, A. Calderone, R. Lazzaroni & J. L. Bredas : «Dynamics in physisorbed monolayers of 5-alkoxy-isophthalic acid derivatives at the liquid/solid interface investigated by scanning tunneling microscopy», *Chemistry-a European Journal*, **6(20)**, 3739 (2000).

[107] A. Stabel, R. Heinz, J. P. Rabe, G. Wegner, F. C. Deschryver, D. Corens, W. Dehaen & C. Siiling : «Stm Investigation of 2d Crystals of Anthrone Derivatives on Graphite - Analysis of Molecular-Structure and Dynamics», *Journal of Physical Chemistry*, **99(21)**, 8690 (1995).

[108] B. Venkataraman, J. J. Breen & G. W. Flynn : «Scanning-Tunneling-Microscopy Studies of Solvent Effects on the Adsorption and Mobility of Triacontane Triacontanol Molecules Adsorbed on Graphite», *Journal of Physical Chemistry*, **99(17)**, 6608 (1995).

[109] F. Vonau, D. Suhr, D. Aubel, L. Bouteiller, G. Reiter & L. Simon : «Evolution of multilevel order in supramolecular assemblies», *Physical Review Letters*, **94(6)** (2005), 066103.

[110] Y. C. Yang, Y. P. Yen, L. Y. O. Yang, S. L. Yau & K. Itaya : «Elucidation of the deposition processes and spatial structures of alkanethiol and arylthiol molecules adsorbed on Pt(111) electrodes with in situ scanning tunneling microscopy», *Langmuir*, **20(23)**, 10030 (2004).

[111] S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold & W. A. Heckl : «Incorporation and manipulation of coronene in an organic template structure», *Langmuir*, **20(21)**, 9403 (2004).

[112] J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness & P. H. Beton : «Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies», *Nature*, **424(6952)**, 1029 (2003).

[113] S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. B. Deng, C. Z. Cai, J. V. Barth & K. Kern : «Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems», *Nature Materials*, **3(4)**, 229 (2004).

[114] H. Spillmann, A. Kiebele, M. Stohr, T. A. Jung, D. Bonifazi, F. Y. Cheng & F. Diederich : «A two-dimensional porphyrin-based porous network featuring communicating cavities for the templated complexation of fullerenes», *Advanced Materials*, **18(3)**, 275 (2006).

[115] E. Mena-Osteritz & P. Bauerle : «Complexation of C-60 on a cyclothiophene monolayer template», *Advanced Materials*, **18(4)**, 447 (2006).

[116] Y. Nicolas, P. Blanchard, J. Roncali, M. Allain, N. Mercier, A. L. Deman & J. Tardy : «Synthesis of a thermally stable hybrid acene-thiophene organic semiconductor via a soluble precursor», *Organic Letters*, **7(16)**, 3513 (2005).

Résumé

Ce travail de thèse est consacré à l'étude de l'auto-arrangement de molécules organiques conjuguées par microscopie à effet tunnel. Les propriétés semi-conductrices et d'auto-assemblage des molécules présentées dans ce manuscrit en font des matériaux prometteurs pour l'électronique organique. L'étude a tout d'abord porté sur des molécules planaires dérivées des HBC (hexa-*péri*-hexabenzocoronène) physisorbées sur des surfaces atomiquement planes de graphite et d'or(111). Il a été possible de créer deux types de structures hautement ordonnées, d'une part des monocouches constituées de molécules adsorbées à plat sur la surface, d'autre part des monocouches où les molécules de HBC forment des colonnes allongées sur la surface. La stabilité de ces monocouches colonnaires a ensuite été augmentée par l'introduction de fonctions greffantes dans la structure des molécules, ceci menant à la chimisorption sur des surfaces d'or des molécules constitutives des colonnes. Par ailleurs, l'influence d'une couche tampon de n-alcanes longs sur l'auto-arrangement de molécules de HBC a été étudiée. Dans ce cadre, nous avons mesuré en temps réel et *in-situ* les transitions de phases ayant lieu sur la surface à l'échelle moléculaire ainsi que les premiers instants du dépôt. Finalement, la dernière partie de cette thèse a porté sur l'utilisation de monocouches tampons lacunaires constituées d'oligothiophènes bidimensionnels dans le but de complexer des molécules de fullerènes C_{60}.

Abstract

This thesis work is devoted to the study of the self-assembly of conjugated organic molecules by mean of Scanning Tunnelling Microscopy. The semi-conductings and self-assembly properties of the molecules presented in this manuscript make them promising materials for organic electronics. The study is first related to planar molecules which are derivatives HBC (hexa-*peri*-benzocoronene) physically adsorbed on atomically flat gold and graphite surfaces. It was possible to create two types of highly ordered structures, monolayers of "face-on" HBC molecules physisorbed on the surface and on the other hand monolayers where the HBC molecules adopted an “edge-on” orientation forming columns lying on the surface. The stability of the columnar monolayers have been then increased by the addition of a reactive thiol function. This led to the chemisorption of the HBC molecules on Au(111) surfaces. In addition to this, the influence of an organic template monolayer composed by n-alkanes on the self-assembly of HBC molecules has been studied. This enabled the real time monitoring at the molecular scale of phase transitions occurring on the surface and the measurements of the first stages of the deposition. Finally, the last part of this thesis was devoted to the study of a Host-Guest 2-D system, where oligothiophene monolayers were used in order to lead to the complexation of C_{60} fullerenes molecules.