



HAL
open science

Auto-assemblage et polymérisation 2D de molécules organiques en surface

Rémy Pawlak

► **To cite this version:**

Rémy Pawlak. Auto-assemblage et polymérisation 2D de molécules organiques en surface. Matériaux. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2010. Français. NNT : . tel-00472617

HAL Id: tel-00472617

<https://theses.hal.science/tel-00472617>

Submitted on 12 Apr 2010

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

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

UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE
Faculté des sciences et Techniques d'Aix-Marseille

THESE

Présentée par :

Rémy Pawlak

Pour obtenir le grade de :

Docteur en Sciences

Spécialité : Physique

Auto-assemblage et polymérisation 2D de molécules organiques en surface

Soutenue publiquement le **03 décembre 2009** devant le jury composé de :

Fabrice CHARRA	Rapporteur
Frank PALMINO	Rapporteur
André GOURDON	Président du jury
Denis BERTIN	Examineur
Laurent NONY	Examineur
Louis PORTE	Directeur de thèse

à *Gisèle Lemille*
à *Martha et Jean Pawlak*

*"Il y a certainement plus de plaisir
à poursuivre la vérité qu'à la connaître."*

Antoine de S^t Exupéry

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Microélectronique et Matériaux de Provence de l'Université de Paul Cézanne dans l'équipe nanostructuration. Je remercie son directeur, le professeur Louis Porte, de m'y avoir accueilli dès mes premiers stages universitaires, mais aussi pour sa direction tout au long de cette thèse.

Je souhaite remercier vivement Frank Palmino, professeur à l'Université de Franche-Comté, et Fabrice Charra, ingénieur de recherche au CEA Saclay, pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteur. Je remercie également Denis Bertin, professeur de l'équipe CROPS, pour sa participation au jury de cette thèse, et André Gourdon, directeur de recherche au CEMES, pour l'avoir présidé et pour ses corrections en chimie et ses remarques constructives.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des personnes qui ont participé aux différentes collaborations de ce travail : Nik Zwaneveld et Didier Gignes pour leurs points de vue de chimistes et pour les molécules utilisées ; ainsi que Vincent Oison, Michel Sassi et Jean-Marc Debierre pour les nombreux calculs numériques effectués.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance au professeur Jean-Marc Themlin qui a su me conseiller et m'encourager à un moment important de mes études. Merci Jean-Marc pour ta gentillesse et la confiance que tu m'as accordée.

Durant cette thèse, j'ai eu la chance de participer à divers projets au sein de l'équipe, ce qui m'a amené à travailler et à découvrir avec plaisir chacun de ses membres. Je tiens à remercier Ariane Bliet, Daniel Catalin, Mireille Mossoyan, Younal Ksari, Lucas Giovanelli, Sylvain Clair, Franck Bocquet, Christian Loppacher et Mathieu Koudia pour leur aide technique précieuse, les nombreux moments passés autour d'une "manip" et leur bonne humeur au quotidien. Je pense aussi bien sûr aux doctorants, Oualid Ourdjini et François Bocquet, qui m'ont permis de venir "décompresser" dans leur bureau et à qui je souhaite une bonne continuation.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Mathieu Abel qui a pris une part importante dans ces travaux de thèse. Merci Mathieu pour ton soutien à l'approche des présentations orales, pour tes nombreux conseils et pour ton aide précieuse à la rédaction de ce manuscrit.

Enfin, je ne peux oublier Laurent Nony qui a eu un rôle primordial depuis mes premiers pas dans le monde de la recherche. Laurent, je ne te cache pas que ta patience et ta pédagogie durant mon stage de DEA m'ont poussé à continuer en thèse avec toi. Je te remercie pour la qualité de ton encadrement, ta confiance et ton soutien depuis toujours, et pour les nombreuses

discussions que nous avons eues tant scientifiques que personnelles.

Ces remerciements ne pourraient être complets sans aborder une partie plus intime... Je vais forcément faire des déçus puisque je vais en oublier, je m'en excuse par avance.

Je vais commencer par mes amis de longue date. Merci à Romain alias pébron, Zerbi', Guillaume, son frère et Anouck qui me "supportent" depuis très très longtemps. Je vous suis reconnaissant pour tous les bons moments que nous passons ensemble depuis tant d'années. Cela n'a pas de prix à mes yeux !

Je me dois également de remercier Patrick alias "Patou" pour avoir été dans un premier temps mon collègue de bureau, puis mon coloc' pour devenir enfin un véritable ami. Merci pour toutes les bières vidées ensemble avec notre acolyte "Doumé" (reviens mec !) et pour tes opinions footballistiques farfelues. Je te dois aussi beaucoup pour les nombreuses personnes que tu as mises sur mon chemin.

Je suis reconnaissant aux "villa boys" : Trib', Mathieu, Gamou et Jeff pour m'avoir recueilli chez eux. Merci Trib' pour avoir égayé mes longues journées d'écriture, accompagné de Mireille, avec ta trompette, ton saxophone, ta guitare, ton harmonica, ta clarinette, tes percussions, tes "pavlof etc" et ton éternelle question : "t'as fini ta thèse?"... Je ne peux oublier bien sur Astrid, Mireille, Ju', Laurence, le clan des "greluches", la stakki production, mais aussi le stakki football club et ses joueurs hors du commun (Romain alias la "flèche" !) pour toutes nos discussions endiablées au bar du marché et/ou sur un terrain.

Une pensée va bien évidemment à mon amoureuse qui a toujours été là dans les pires moments comme dans les meilleurs. Perrine, je te remercie pour ta patience, ton écoute, et pour tout ce que tu m'as apporté. Pardon pour avoir été parfois insupportable. J'avoue que tu as un don, celui de balayer mes tracas d'un de tes sourires ! Je ne peux éviter de remercier également Caro' et tes parents pour les attentions qu'ils ont eues pour moi.

Je vais terminer par remercier mes parents, ma soeur et mon grand père pour l'amour qu'ils me donnent et pour m'avoir toujours encouragé dans mes études. Maman, ne t'inquiète pas, tout va bien !

Introduction

Pressenti en 1959 par Richard Feynman¹ dans son discours devenu légendaire : "There is plenty of room at the bottom", l'avènement des nanosciences est marqué dans les années 1980 par l'invention des techniques de microscopie à champ proche qui pour la première fois permettent de visualiser des objets dans l'espace réel avec une précision incomparable. Cette discipline qui se consacre à l'élaboration, à l'observation et au contrôle d'objets de dimensions nanométriques (1-100 nm), constitue aujourd'hui un champ de recherches particulièrement prometteur pour la conception de systèmes de petite taille. A cette échelle, les frontières établies entre les processus physiques, chimiques et biologiques mis en jeu s'interpénètrent et des phénomènes originaux peuvent également apparaître liés aux effets de tailles et aux comportements quantiques. Ces nouvelles problématiques ont donc naturellement suscité de nombreuses études fondamentales.

En 1986, Binnig et Rohrer reçoivent le prix Nobel de Physique pour leur invention, quatre ans plus tôt, du microscope à effet tunnel (STM-Scanning Tunneling Microscopy), démontrant la capacité de visualiser les atomes d'une surface conductrice [1, 2]. Peu de temps après d'autres techniques de microscopies en champ proche seront mises en œuvre, dont sans doute la plus répandue est la microscopie à force atomique (AFM-Atomic Force Microscopy) [3], qui permet l'obtention d'informations topographiques sur des surfaces non conductrices. Aujourd'hui ces techniques de caractérisation sont devenues les outils indispensables pour l'exploration d'espèces (atomes, molécules, agrégats, biomolécules, etc) adsorbées ou déposées sur des surfaces conductrices, semi-conductrices ou isolantes à l'échelle du nanomètre.

1. conférence annuelle de l'"American Physical Society", CA Décembre 1959

Un des objectifs des nanosciences réside dans l'élaboration de dispositifs fonctionnels de tailles nanométriques. Ce besoin de miniaturisation est apparu en microélectronique et en enregistrement de données avec la demande croissante d'intégration des composants dans un microprocesseur et des capacités de stockage des mémoires de masse. La microélectronique, élaborée sur silicium, consiste actuellement à usiner des dispositifs microscopiques ou nanoscopiques à partir d'un solide massif. Dans ce but, de nombreux procédés de fabrications lithographiques ont été développés permettant la fabrication en masse des composants et des systèmes numériques. Cependant bien que " la loi de Moore prédise " une miniaturisation régulière de ces composants, il est apparu ces dernières années que les limites physiques de ces procédés sont proches d'être atteintes.

L'électronique moléculaire, initiée en 1974 par Aviram et Ratner [4], propose une solution alternative au problème de la miniaturisation des composants. Il s'agit alors d'utiliser les propriétés intrinsèques aux molécules pour réaliser une diode " moléculaire" , et concevoir finalement des dispositifs électroniques à base de précurseurs organiques . Dans cette approche dite " Bottom-Up" ² [5], la molécule devient une brique élémentaire qui par assemblage naturel permet la construction de ces architectures. En effet, ces espèces organiques présentent les avantages d'avoir des tailles compatibles avec la formation de nanostructures (1-100 nm) et des propriétés d' auto- assemblage et de reconnaissance spontanée par la création d'interactions intermoléculaires.

Les connaissances de la chimie sont alors essentielles pour le développement de cette approche. La chimie de synthèse fournit un choix important de molécules artificielles et de précurseurs différents. Parallèlement la chimie supramoléculaire, qui développe des processus d'auto-assemblage par le jeu d'interactions non covalentes entre molécules, a permis dès les années 1970 la conception d'assemblages moléculaires spontanés en solution avec de hauts degrés de complexité [6, 7].

Ces dix dernières années, plusieurs molécules issues de ces domaines ont donc pu être exploitées [8, 9] dans le but de créer des nanostructures moléculaires sur des surfaces cristallines. Ces auto-assemblages, définis comme " l'association spontanée de molécules dans des conditions d'équilibre, en une phase stable, structuralement bien définie liée par des interactions non covalentes" [10], résultent de processus cinétiques complexes

2. par opposition à la démarche "Top-Down" qui est celle de la microélectronique conventionnelle

en surface. La cohésion de ces phases est la conséquence d'un équilibre subtil entre les interactions molécule-molécule et les interactions molécule-substrat [5]. La résolution locale du STM a permis une meilleure compréhension de ces phénomènes intermoléculaires, en particulier pour les études de molécules déposées sur métaux. De nombreux réseaux supramoléculaires étendus, gouvernés par des interactions dipolaires [11, 12, 13, 14], par des liaisons hydrogènes [15, 16, 17] ou des liaisons métal-ligand [18, 19, 20, 21] ont ainsi pu être réalisés et parfaitement bien caractérisés [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29].

Sur les sels ioniques, les études d'assemblages moléculaires sont bien moins développées [30]. Il est dans ce cas nécessaire d'avoir recours à la microscopie à force atomique en mode non contact (nc-AFM), un outil dont le développement et la maîtrise sont bien plus récents. Les quelques systèmes moléculaires sur ces substrats inertes, dirigés par des interactions de van der Waals, s'avèrent être instables et difficiles à développer en deux dimensions [31, 32, 33, 34, 35, 36]. De nombreux efforts sont développés pour palier ce problème, car le découplage électronique du film moléculaire et du substrat, qui préserve les propriétés intrinsèques de la molécule, ou du réseau moléculaire, déposée sur une surface présente un intérêt important en vue d'applications.

Puisque l'auto-assemblage est dirigé par des interactions intermoléculaires non covalentes, principalement de types van der Waals et pont hydrogène, la cohésion d'un film supramoléculaire est généralement faible et sa structure sera détruite pour des températures relativement modestes, ce qui représente un réel désavantage en vue de leur utilisation technologique. Récemment, une alternative pour palier ce problème a été proposée avec l'utilisation de molécules polymérisables permettant la création de liaisons covalentes entre molécules [37, 38, 39]. Bien que la chimie des polymères soit extrêmement riche pour ce qui est de la synthèse des matériaux en volume, les exemples de synthèse de réseaux polymérisés bidimensionnels sur des surfaces sont fort rares [40, 41]. En effet, l'activation d'une réaction chimique entre des précurseurs, et sa propagation en type polymère dans un environnement limité à deux dimensions est une tâche complexe qui n'est ni comprise ni encore maîtrisée.

Les travaux présentés dans cette thèse concernent la réalisation de réseaux moléculaires étendus sur des surfaces, avec comme principal outil de caractérisation les microscopies en champ proche STM et nc-AFM. Les réseaux ont été préparés *in-situ* sous ultravide (UHV-Ultra High Vacuum) par évaporation thermique des molécules sur des substrats métalliques (Ag(111)) principalement, et isolants ensuite (KCl(100)). On s'est intéressé

à la caractérisation structurale des couches moléculaires formées, à la description des interactions entre molécules et à la compréhension des processus chimiques mis en jeu. On trouvera dans ce travail deux molécules essentielles : la molécule de 2, 3, 6, 7, 10, 11-hexahydroxy triphénylène (nommée HHTP dans la suite) et la molécule de 1, 4-diborique acide benzoïque (nommée BDBA). La figure 0.1 en donne une représentation schématique simplifiée.

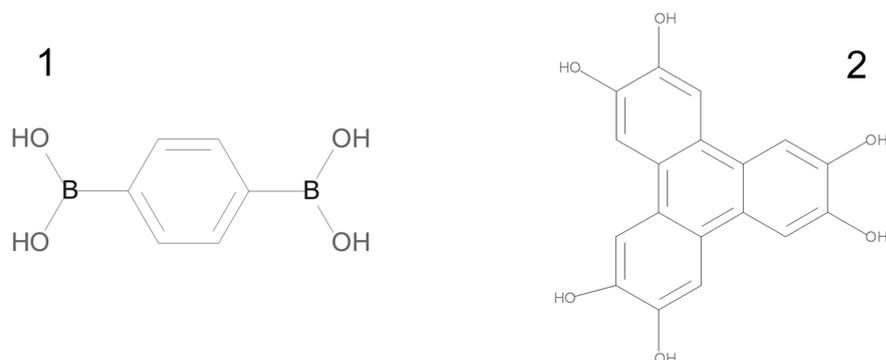


Fig. 0.1: **1.** La molécule de 1,4-diborique acide benzoïque (BDBA). **2.** La molécule de 2, 3, 6, 7, 10,11-hexahydroxy triphénylène (HHTP).

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Le **chapitre 1** est une introduction relative au développement de nanostructures organiques en surface. Il présente les grands types d'interactions pouvant s'établir entre molécules, ainsi que l'état de l'art concernant les systèmes molécule/métaux et molécules/-isolants.

Le **chapitre 2** décrit les bâtis ultravides utilisés (UHV), les techniques utilisées pour la caractérisation des surfaces et des réseaux moléculaires : la microscopie à effet tunnel (STM), la microscopie à force atomique en mode non contact (nc-AFM) et la diffraction d'électrons lents (LEED). Il décrit aussi les molécules employées.

Le **chapitre 3** présente l'étude par STM des assemblages supramoléculaires de molécules d'HHTP sur Ag(111). Ce système comprend plusieurs phases organiques structurées *via* des liaisons hydrogène dont la formation dépend de la température. On montrera qu'une activation thermique du précurseur permet la déshydrogénation de fonctions alcools avec formation de fonctions cétones, puis l'assemblage de ces deux entités par un réseau robuste de ponts hydrogènes.

Le **chapitre 4** présente deux réseaux nanostructurés de molécules organiques, gouvernés par des liaisons covalentes. Cette étude par STM décrit la formation d'un polymère nanoporeux 2D développée suite à la polymérisation de la molécule de BDBA sur le substrat d'Ag(111), à température ambiante. La seconde partie de l'étude montre une structure obtenue suite à la réaction de copolymérisation sur la surface d'Ag(111) entre la molécule BDBA et la molécule HHTP. Ces deux polymères possèdent idéalement une maille hexagonale. Si celle-ci apparaît majoritairement dans le réseau nanoporeux qui se développe sur la surface la structure laisse apparaître de nombreux défauts qui seront discutés. On constate une stabilité thermique assez exceptionnelle pour un réseau moléculaire, preuve de la robustesse des liaisons qui ont été établis lors de l'auto-assemblage.

Le **chapitre 5** est une étude par nc-AFM du dépôt de molécules de BDBA sur la surface de KCl(001). Dans cette structure, les molécules de BDBA interagissent par des liaisons hydrogène et présentent une configuration d'adsorption particulière sur la surface qui révèle une croissance de type cristal moléculaire volumique et non plus une croissance 2D comme c'est le cas sur Ag(111). La comparaison de ces résultats est enfin abordée, permettant de préciser l'influence de la surface sur la réaction de polymérisation des molécules de BDBA.

Table des matières

REMERCIEMENTS	V
INTRODUCTION.....	VII

Chapitre 1. Autoassemblages moléculaires en surface

1.1 LES INTERACTIONS INTERMOLÉCULAIRES	1
1.1.1 La liaison covalente	1
1.1.2 La liaison ionique.....	2
1.1.3 La liaison hydrogène	4
1.1.4 Les interactions de van der Waals	5
1.1.5 Les réactions de polymérisation	5
1.2 ETAT DE L'ART	8
1.2.1 Assemblages moléculaires sur métaux.....	8
1.2.1.1 <i>Interaction de van der Waals</i>	9
1.2.1.2 <i>La liaison hydrogène</i>	9
1.2.1.3 <i>Interaction ion-dipôle</i>	10
1.2.1.4 <i>Les réactions de polymérisation en surface</i>	11
1.2.2 Assemblages moléculaires sur semiconducteurs	16
1.2.3 Assemblages moléculaires sur isolants.....	16

Chapitre 2. Techniques de caractérisation et dispositifs expérimentaux

2.1 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	22
2.1.1 La microscopie à effet tunnel (STM).....	22
2.1.1.1 <i>L'effet tunnel</i>	22

2.1.1.2	<i>Microscopie à effet tunnel</i>	23
2.1.2	Microscopie à force atomique en mode non contact (nc-AFM)	24
2.1.2.1	<i>Le principe de l'AFM</i>	25
2.1.2.2	<i>Modes opératoires en AFM</i>	26
2.1.2.3	<i>Forces entre une pointe et une surface</i>	26
2.1.2.4	<i>Le mode "non contact" : nc-AFM</i>	29
2.1.2.5	<i>Relation entre décalage en fréquence et forces</i>	31
2.1.3	La diffraction d'électrons lents (LEED)	35
2.1.3.1	<i>Principe</i>	35
2.1.3.2	<i>Implémentation expérimentale</i>	36
2.2	LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	37
2.2.1	Le bâti VT-STM	37
2.2.2	Le bâti VT-AFM	40
2.3	SUBSTRATS ET MOLÉCULES UTILISÉES	45
2.3.1	Préparation des substrats sous UHV	45
2.3.2	La molécule d'HHTP	46
2.3.3	La molécule de BDBA.....	47

Chapitre 3. Etude de réseaux supramoléculaires : HHTP sur Ag(111)

3.1	PHASES SUPRAMOLÉCULAIRES "FAIBLES TEMPÉRATURES"	50
3.1.1	Phase supramoléculaire <i>P1</i>	50
3.1.2	Evolution structurale en fonction de la température	52
3.1.3	Phase supramoléculaire <i>P2</i>	53
3.1.4	Calcul DFT de la phase <i>P2</i>	55
3.1.5	Superstructure <i>P2</i>	56
3.2	PHASES SUPRAMOLÉCULAIRES "HAUTES TEMPÉRATURES"	59
3.2.1	Phase <i>P3</i> "nid d'abeille"	59
3.2.2	Phase désorganisée.....	63
3.2.3	Configurations chimiques stables possibles de la molécule d'HHTP ..	64
3.2.4	Modélisation des interactions intermoléculaires	66
3.3	SYNTHÈSE DU CHAPITRE	68

Chapitre 4. Elaboration d'architectures organiques covalentes en surface

4.1	POLYMÈRE 2D ÉTENDU : BDBA/Ag(111)	72
4.1.1	La polymérisation des molécules de BDBA sur Ag(111).....	72
4.1.2	Caractérisation STM du polymère de BDBA.....	74
4.1.2.1	<i>Etude STM de la croissance du film organique</i>	74
4.1.2.2	<i>Mise en évidence de la polymérisation</i>	75
4.1.3	Discussion	77
4.1.3.1	<i>Analyse statistique de la structure</i>	77
4.1.3.2	<i>Etude locale de la structure du polymère</i>	79
4.1.3.3	<i>Effet de la température sur le polymère</i>	82
4.1.4	Conclusion.....	83
4.2	COPOLYMÈRE 2D ÉTENDU : (BDBA+HHTTP)/Ag(111).....	84
4.2.1	La copolymérisation entre HHTTP et BDBA.....	84
4.2.2	Caractérisation STM du copolymère	85
4.2.2.1	<i>Etude STM de la croissance du film organique</i>	85
4.2.2.2	<i>Effet de la température pendant/après cristallisation</i>	88
4.2.3	Discussion	91
4.2.3.1	<i>Analyse statistique du copolymère</i>	91
4.2.3.2	<i>Etude locale de la structure du copolymère</i>	93
4.3	SYNTHÈSE DU CHAPITRE	95

Chapitre 5. Etude nc-AFM de BDBA sur KCl(001) et HOPG

5.1	CROISSANCE À TEMPÉRATURE AMBIANTE.....	98
5.1.1	La surface de KCl(001).....	98
5.1.2	BDBA/KCl(001)	100
5.1.3	BDBA/HOPG	104
5.2	MODÈLES STRUCTURAUX.....	105
5.2.1	Modèles structuraux	105
5.2.2	Calcul DFT de la phase supramoléculaire 2D	107
5.2.3	Conclusions.....	109

5.3	DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DES SURFACES.....	110
5.4	SYNTHÈSE DU CHAPITRE.....	114
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	115
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	119
	ANNEXE.....	127
	RÉSUMÉ.....	131

Chapitre 1. Autoassemblages moléculaires en surface

Ce chapitre décrit les interactions intermoléculaires possibles et fournit un aperçu de l'état de l'art concernant les systèmes moléculaires adsorbés sur métaux et sur isolants, respectivement étudiés par microscopie à effet tunnel (STM) et par microscopie à forces atomique en mode non-contact (nc-AFM).

1.1. Les interactions intermoléculaires

1.1.1 La liaison covalente

La liaison covalente est une liaison chimique qui résulte de la mise en commun d'au moins deux électrons fournis par les couches externes de deux atomes liés. Elle apparaît entre des atomes d'électronégativité proche ou identique. Dans cette liaison, les atomes ne cherchent pas à gagner ou perdre des électrons mais plutôt à partager les électrons de leurs couches de valence. Cette liaison implique donc le partage d'une paire d'électrons entre deux atomes qui permet de compléter leurs couches valenciennes, de les stabiliser, et induit une forte attraction entre eux. La formation de cette liaison implique l'apparition d'un doublet liant délocalisé entre les deux atomes. La figure 1.1 montre deux schémas représentatifs d'une liaison covalente apolaire et polarisée. Cette liaison est formée par le recouvrement dans l'espace de deux orbitales atomiques provenant de chacun des atomes, et conduisant à la formation d'une nouvelle orbitale moléculaire. Cette orbitale moléculaire ou liante est délocalisée entre les deux atomes. Cette liaison est donc directionnelle puisqu'elle dépend de la manière dont les orbitales atomiques se recouvrent. Cela a pour conséquence une dépendance de l'énergie de liaison avec la distance et l'angle entre les atomes. Son ordre de grandeur typique varie entre 1 et 4 eV.

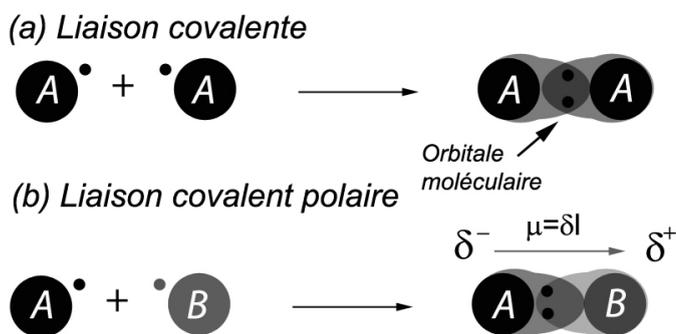


Fig. 1.1: (a) Une liaison covalente formée entre deux atomes identiques par la formation d'une orbitale moléculaire centrosymétrique, (b) Une liaison covalente polaire formée entre deux atomes d'électronégativités différentes, l'orbitale moléculaire est asymétrique ce qui entraîne la formation d'un moment dipolaire de liaison (liaison polarisée).

L'exemple (a) de la figure schématise la formation d'une liaison covalente entre deux atomes identiques. Les électrons sont donc partagés équitablement car la différence d'électronégativité est nulle. L'orbitale moléculaire est par conséquent délocalisée et symétrique, la liaison H-H est un exemple typique de cette configuration.

L'exemple (b) présente une liaison entre deux atomes d'électronégativités différentes, mais insuffisantes pour former une liaison de type ionique. Le partage d'électrons est inégal, il y a asymétrie de l'orbitale moléculaire formée entre les deux atomes. Par conséquent, la liaison est polarisée suite à la formation d'un moment dipolaire de la liaison noté μ . Nous citerons comme exemple typique d'une liaison polaire la liaison C-O. Cette polarité peut s'étendre à celle d'une molécule entière.

La force d'une liaison covalente dépend donc fortement des atomes mis en jeu (leur électronégativité) et de la manière dont les orbitales se recouvrent ; c'est donc une liaison directionnelle. Certains atomes partagent deux paires d'électrons (liaison double), voire trois paires (liaison triple). Contrairement à la liaison simple appelée liaison σ dans laquelle le recouvrement des deux orbitales se fait "bout à bout", l'orbitale de la liaison double π est formée par le recouvrement côte à côte des orbitales atomiques p de chacun des atomes [42, 43].

1.1.2 La liaison ionique

La liaison ionique est aussi une liaison intramoléculaire entièrement de nature électrostatique, et résulte de l'attraction entre une espèce de charge positive et une espèce de charge négative. Si la différence d'électronégativité entre les deux éléments est impor-

tante, l'élément de faible électronégativité tend à céder des électrons de manière à se retrouver avec sa couche de valence complète ; l'élément de forte électronégativité tend au contraire à acquérir suffisamment d'électrons pour compléter sa couche externe. Dans ce cas, un des deux atomes va céder un électron à l'autre atome.

Cet échange électronique va amener chacune des deux espèces dans une configuration plus stable en satisfaisant la règle de l'octet. De cette échange résulte donc la formation d'un cation de charge Q_1 positive et d'un anion de charge négative Q_2 qui vont s'attirer électrostatiquement. Ce dernier va subir une force électrostatique coulombienne telles que :

$$\begin{array}{ccc} \textcircled{A} & \longleftrightarrow & \textcircled{B} \\ +Q_1 & & -Q_2 \end{array} \quad E(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

avec ϵ_0 la constante diélectrique du milieu, r la distance entre les ions. Cette interaction est de symétrie sphérique et agit à grande distance ($1/r$). Elle est responsable d'énergies de liaisons de l'ordre de 0.5 à 5 eV, et par conséquent de distances inter-atomiques courtes (quelques Å). C'est elle qui assure par exemple la cohésion des cristaux ioniques.

Le chlorure de sodium (NaCl) est un exemple typique de cristal dont la cohésion est régie par la liaison ionique. Dans cet exemple, le sodium joue le rôle de cation, et le chlore celui d'anion. L'intensité de l'interaction coulombienne diminue avec l'augmentation de la distance entre les charges. De la même manière, nous retrouvons expérimentalement cette dépendance distance-intensité puisque, plus le paramètre de maille d'un cristal ionique est important, moins la liaison est forte. En conséquence, le point de fusion est bas.

Composé	Point de fusion ($^{\circ}C$)	Paramètre de maille (Å)
NaCl	801	2.83
KCl	776	3.19
CsCl	645	3.52

Tab. 1.1: Présentation de différents points de fusions de cristaux ioniques et de leurs paramètres de maille. On observe l'influence de la distance entre ions sur le point de fusion.

1.1.3 La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction intermoléculaire fréquemment rencontrée dans de nombreux systèmes de la nature tels que l'ADN. Cette liaison est une interaction locale d'origine électrostatique qui engage un atome d'hydrogène déjà lié à un autre atome [44]. Dans une liaison hydrogène que l'on note généralement X-H...A, le groupe $X^{\delta^-}-H^{\delta^+}$ est un dipôle appelé "donneur" (donneur de proton) qui interagît avec l'atome A appelé "accepteur". Ce dernier peut être polarisé ou non [45].

A	Strong	Moderate	Weak
interaction type	strongly covalent	mostly electrostatic	electrostat./dispers.
bond lengths [Å]			
H...A	1.2–1.5	1.5–2.2	> 2.2
lengthening of X–H [Å]	0.08–0.25	0.02–0.08	< 0.02
X–H versus H...A	X–H \approx H...A	X–H < H...A	X–H \ll H...A
X...A [Å]	2.2–2.5	2.5–3.2	> 3.2
directionality	strong	moderate	weak
bond angles [°]	170–180	> 130	> 90
bond energy [kcal mol ⁻¹]	15–40	4–15	< 4
relat. IR shift $\Delta\tilde{\nu}_{\text{XH}}$ [cm ⁻¹]	25 %	10–25 %	< 10 %
¹ H downfield shift	14–22	< 14	

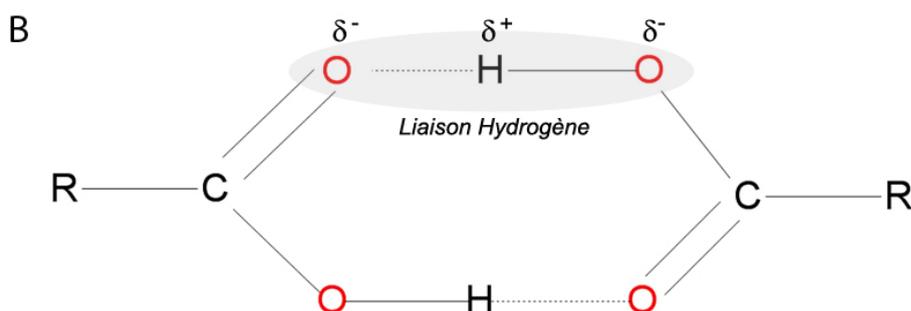


Fig. 1.2: **A.** Tableau récapitulatif des caractéristiques de liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles selon la classification de Jeffrey [46, 45] **B.** Exemple d'une double liaison hydrogène développée entre deux fonctions acides carboxyliques.

Cette liaison est une somme d'interactions de différentes natures. Son énergie totale (E_{tot}) peut se décomposer en contributions issues d'effets électrostatiques (E_{el}), de polarisation (E_{pol}), de transfert de charge (E_{ct}), de dispersion (E_{dis}) et de échange-répulsion ($E_{ech-rep}$), dépendant de la distance r entre le donneur et l'accepteur. Le terme

électrostatique est directionnel et longue portée, et dépend de la nature des atomes A et X (en $-1/r^3$ pour une interaction dipôle/dipôle et $-1/r^4$ dipôle/monopole). Les termes de polarisation et de transfert de charge diminuent respectivement en $-1/r^4$ et e^{-r} avec la distance r . Le terme de dispersion est isotropique et varie en $-1/r^6$ avec la distance. Le terme d'échange-répulsion augmente rapidement lorsque la distance ($+1/r^{12}$) diminue. Ces deux dernières contributions sont souvent combinées dans l'expression du potentiel de Lennard-Jones ($V \sim Ar^{+12} - Br^{-6}$) qui décrit les interactions de van der Waals. Le poids de chacune de ces contributions dans l'énergie totale de la liaison hydrogène est fortement dépendant de la combinaison des natures chimiques donneur-accepteur et des caractéristiques géométriques de la liaison. D'une manière générale, il n'est pas possible de conclure que la liaison hydrogène est dominée par l'une ou l'autre de ces interactions. L'énergie totale varie de l'ordre de 0.05 eV à 0.7 eV. Le tableau **A** de la figure 1.2 présente les caractéristiques de liaisons hydrogènes fortes, modérées et faibles. Le schéma **B** de la figure montre un exemple d'une double liaison hydrogène développée entre deux groupements acides carboxyliques (-COOH). La liaison hydrogène, grisée sur la figure, apparaît entre le groupement hydroxyle polarisé $C-O^{\delta-}-H^{\delta+}$ et l'atome d'oxygène doublement lié avec le carbone $C=O^{\delta-}$.

1.1.4 Les interactions de van der Waals

Le potentiel attractif de van der Waals provient des dipôles instantanés induit par les fluctuations de la densité électronique dans des atomes ou des molécules non liés. Elle est généralement décomposée en trois contributions relatives à des interactions d'atomes ou de molécules présentant un moment dipolaire ou non, interagissant avec le moment dipolaire induit d'autres atomes ou molécules, et est donc avant tout liée à la polarisabilité de ces espèces. Ces contributions (Keesom, London, Debye) sont plus amplement décrites en Annexe A. Son ordre de grandeur varie entre 0.02 et 0.1 eV [27]. Dans la nature, cette interaction faible est toujours présente et assure la cohésion de protéines et de certains polymères.

1.1.5 Les réactions de polymérisation

La polymérisation est un processus chimique qui consiste, par la répétition d'un motif "mère" la molécule organique, à former une macromolécule de grande taille (le polymère), constituée d'une dizaine à plusieurs milliers de monomères identiques liés entre eux par des liaisons covalentes. Deux grands types de réaction de polymérisation sont à distinguer : les réactions de radicaux libres et les réactions pas-à-pas [47, 48, 49]

Polymérisation de radicaux libres La mise en œuvre d'une réaction de polymérisation radicalaire n'est possible que par la création d'un radical libre dans l'environnement des monomères. Cette réaction, présentée schématiquement sur la figure 1.3 se décompose en trois étapes que nous allons décrire : l'initiation, la propagation et la terminaison.

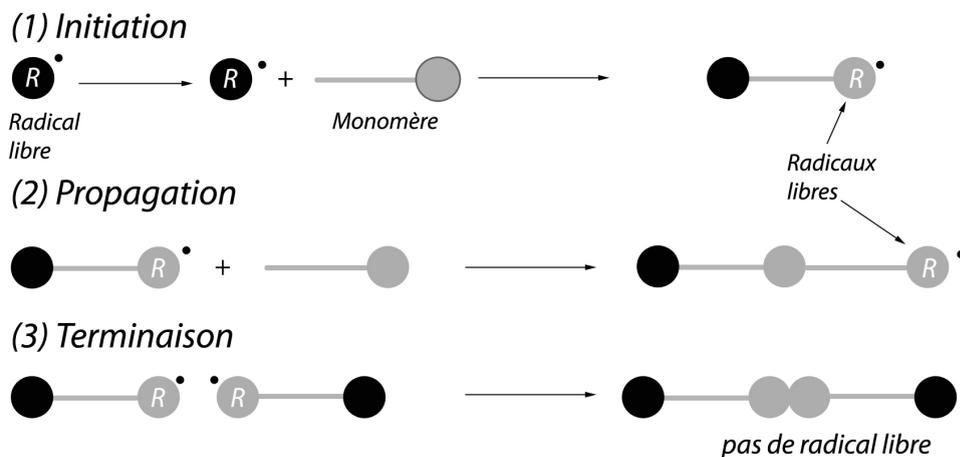


Fig. 1.3: Représentation schématique de la polymérisation radicalaire en chaîne.

(1) Initiation Pour que la réaction démarre, il est nécessaire de former un radical libre : soit en utilisant une espèce chimique supplémentaire, soit en modifiant chimiquement par chauffage un des monomères. Cet "amorçeur" va par la suite réagir avec un des monomères et se lier à lui *via* un groupe fonctionnel. Il peut être un radical (polymérisation radicalaire), un cation (polymérisation cationique) ou un anion (polymérisation anionique). La liaison entre les deux espèces va entraîner une redistribution électronique, et permettre la formation d'un nouveau radical libre en bout de chaîne. Par conséquent ce "monomère modifié" devient un site de réaction.

(2) Propagation Après le processus d'initiation, plusieurs monomères s'ajoutent avec une cinétique généralement beaucoup plus rapide en comparaison au temps nécessaire à l'initiation. Durant cette étape, le radical libre se déplace toujours en bout de chaîne permettant l'accueil de nouveaux monomères.

(3) Terminaison Dans l'étape de terminaison, le radical libre réagit avec un autre radical libre ou une impureté. La chaîne stoppe ainsi sa croissance.

Ce processus est typique des réaction de polymérisation de chaîne, et s'applique généralement aux monomères comportant une double liaison entre carbone qui peut former de nouveaux radicaux libres par dénaturation de celle-ci. Cette réaction est connue pour présenter des cinétiques réactionnelles rapides, ce qui a pour conséquence l'obtention à l'état final d'un mélange inhomogène de macromolécules de différentes tailles et

de monomères n'ayant pas réagi.

Polymérisation pas-à-pas La seconde classe importante regroupe les polymères de condensation aussi appelés polymère à croissance par étape ou pas-à-pas. Ils sont obtenus par réaction entre deux fonctions moléculaires engendrant la formation d'un nouveau groupe fonctionnel liant un grand nombre de molécules identiques entre elles. Cette réaction a aussi la particularité de former plusieurs sous-produits réactionnels, le polymère et généralement des molécules d'eau.

Un exemple de ce processus est la polymérisation de condensation intervenant entre un alcool et un acide pour obtenir un polyester, ou avec une amine pour obtenir un polyamide, ainsi que des molécules d'eau .

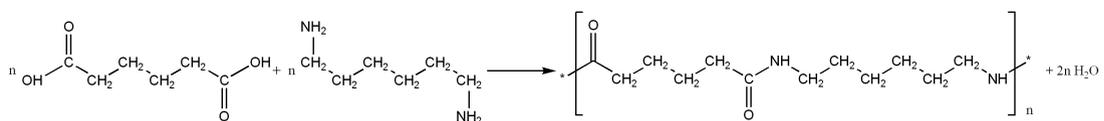


Fig. 1.4: Formation du polymère Nylon 6-6 par réaction de condensation entre l'acide hexanedioïque et l'hexaméthylènediamine, les deux groupements fonctionnels sont des fonctions acide et amine.

La figure 1.4 montre la réaction de condensation entre l'acide hexanedioïque et l'hexaméthylènediamine. Les fonctions acide (-COOH) et amine (-NH₂) par activation thermique réagissent ensemble pour former la fonction amide (-CON-) liant ainsi les deux molécules par des liaisons covalentes. Une molécule d'eau est également produite durant la réaction. Un des points importants de cette polymérisation est l'indépendance de la réactivité des monomères avec la taille des macromolécules. La réactivité d'un groupe fonctionnel est en effet reconnu identique qu'il soit attaché à un monomère ou à une macromolécule (Pauli). Cette caractéristique favorise la polymérisation. La croissance de la macromolécule s'arrête donc lorsque soit la diffusion des monomères est insuffisante, soit la quantité de monomères est épuisée, soit la présence d'eau est trop importante.

Ces réactions sont en général réversibles. En effet, les molécules d'eau produites s'opposent perpétuellement à la réaction. Elles permettent, si elles sont en excès et dans des conditions thermodynamiques précises, de reformer les monomères à partir d'une macromolécule. En général, les réactions de condensation présentent des cinétiques plus lentes que les réactions radicalaires [47, 49].

1.2. Etat de l'art

Cette partie fournit un aperçu de la littérature concernant la formation de réseaux moléculaires autoassemblés sur des surfaces métalliques [22, 27, 50] dont l'étude est faite par microscopie à effet tunnel (STM). Nous montrerons également une nouvelle tendance qui s'intéresse aux réactions de polymérisation en surface pour former ces réseaux organiques liés de manière covalente [40, 41]. Dans un second temps, on s'intéressera succinctement aux films moléculaires élaborés sur semiconducteurs et étudiés par STM ou par microscopie à atomique atomique en mode non contact (nc-AFM). Enfin, on abordera l'état de l'art, beaucoup plus restreint, concernant l'adsorption de molécules organiques sur isolants étudiée par nc-AFM.

Les systèmes présentés ici ont tous été préparés et étudiés *in-situ* sous ultraviolet pour obtenir et maintenir des conditions de propreté à l'échelle atomique.

1.2.1 Assemblages moléculaires sur métaux

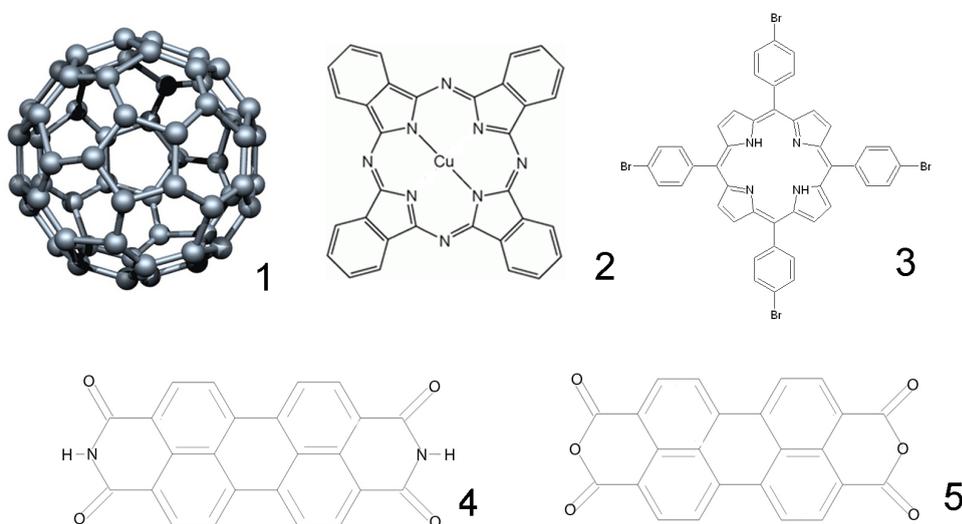


Fig. 1.5: Quelques molécules utilisées pour des auto-assemblages en surface. **1.** molécule de C_{60} (fullérène), **2.** molécule de phtalocyanine de cuivre, **3.** molécule de porphyrine fonctionnalisée, **4.** molécule de PTCDI et **5.** la molécule de PTCDA.

Le premier exemple de molécules adsorbées sur une surface caractérisées par STM provient des travaux de Gimzewski et *al.* en 1986 [51] par l'utilisation de la molécule de phtalocyanine de cuivre (CuPc) sur une surface polycristalline d'argent. Les années suivantes, grâce aux acquis apportés par la science des surfaces et la chimie de synthèse,

d'autres systèmes moléculaires ont été étudiés mettant en jeu des molécules organiques diverses. Quelques-unes de ces molécules sont présentées sur la figure 1.5.

De nombreuses métallo-phtalocyanines ont été synthétisés (CuPc, FePc, NiPc, PdPc, CoPc, ZnPc, H₂Pc) et leurs assemblages sur différents métaux ont été étudiés par STM [52, 53, 54, 55, 56, 57]. A partir de 1990, les premières études STM d'assemblages avec la molécule de fullérène (C₆₀) sont apparues dans la littérature [58, 59, 60, 61, 62, 12, 13, 14]. La molécule de porphyrine (Cu-TBPP) [63, 64] et ses dérivés chimiques [65, 11] ont été aussi utilisés plus tard dans la même optique. Aujourd'hui, il existe une importante variété de molécules organiques qui autorise de nombreuses combinaisons pour la conception de nanostructures organiques en surface.

1.2.1.1. Interaction de van der Waals

Peu à peu, ces travaux expérimentaux se sont orientés vers la caractérisation et la compréhension des interactions molécule/molécule et molécule/substrat présentes dans ces assemblages [22]. Par exemple, il a été montré que la molécule apolaire de C₆₀ (cf. figure 1.5 1) s'auto-assemble en domaines compacts par l'intermédiaire d'interactions de type van der Waals entre molécules sur différents substrats métalliques [12, 13, 14]. Des exemples avec des molécules polaires, telles que la phtalocyanine (cf. figure 1.5 2) ou le pérylène (cf. figure 1.5 4 et 5), ont présenté aussi le même type d'interaction dans leurs autoassemblages [66, 67, 68, 69, 70]. On note aussi que ces systèmes, dont les interactions sont faibles, sont rapidement dégradés par l'élévation de température, typiquement pour 50-100 °C.

1.2.1.2. La liaison hydrogène

Le premier exemple de l'utilisation de la liaison hydrogène dans la conception d'un film supramoléculaire sous ultravide est apparu en 2000 avec les travaux de Barth et *al.*, suite à l'évaporation de molécules de 4-[trans-2(pyrid-4-yl-vinyl)] acide benzoïque (PVBA) sur différents métaux [16]. Un image STM de ce film moléculaire est présentée figure 1.6 A. Cette interaction a été ensuite mise en oeuvre avec succès dans de nombreux systèmes par l'utilisation d'autres précurseurs organiques [71, 72, 73]. Des travaux ont aussi démontré la formation de réseaux liés par des liaisons hydrogène en interface solide-liquide [15, 74, 75, 23, 76, 77].

Un palier supérieur dans l'ingénierie de réseaux organiques sur métaux est franchi en 2003 par Theobald et *al.* [17] par le co-dépôt de molécules de mélamine et de PTCDI sur Ag/Si(111). Ce système, présenté figure 1.6 B, a montré la croissance d'un film

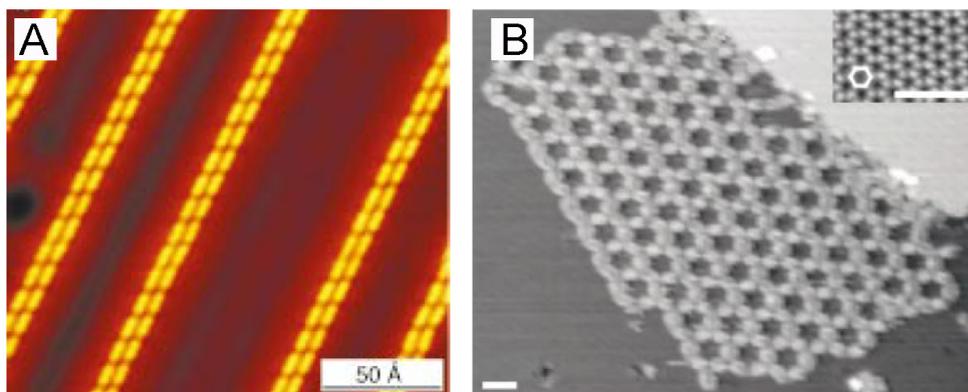


Fig. 1.6: **A.** Image STM du réseau organique de PVBA sur Ag(111) [16]. **B.** Image STM du réseau supra-moléculaire obtenu sur Ag/Si(111) par co-dépôt de molécules de mélamine et de PTCDI [17]. La cohésion de ces films est assurée par des liaisons hydrogène.

moléculaire bi-dimensionnel en surface régit par des interactions de type liaison hydrogène entre deux molécules. Cette structure a aussi été maintenue identique sur Au(111) [78]. La liaison hydrogène démontre donc une grande efficacité pour un meilleur contrôle de la croissance des réseaux ordonnés en surface, par la fonctionnalisation judicieuse des molécules inspirée des exemples présents dans la nature [24] ou développés en solution par la chimie supramoléculaire [6]. De nombreux travaux ont reporté l'élaboration de structures complexes [67] à un ou deux précurseurs [79], dont la force des liaisons hydrogène peut être nuancée [80, 25]. Ces films dont la cohésion est assurée par des liaisons non covalentes sont aujourd'hui regroupés sous le terme de "films supra-moléculaires".

1.2.1.3. Interaction ion-dipôle

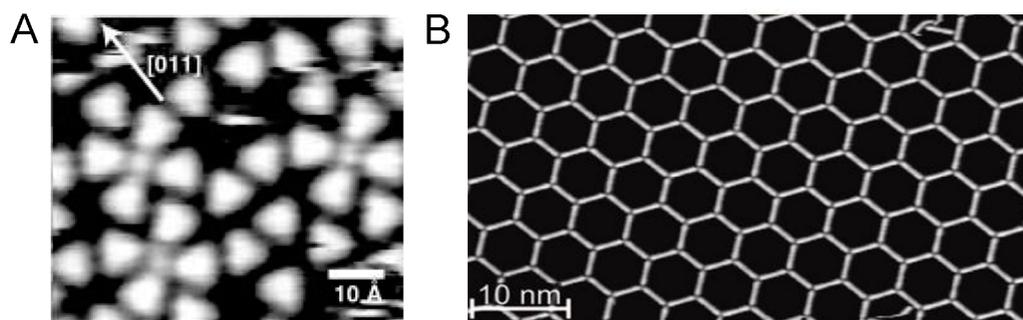


Fig. 1.7: **A.** Image STM du réseau "métal-ligand" obtenu sur Cu(111) par l'association de molécules d'acide trimésique (TMA) et d'adatoms de Cu [18]. **B.** Image STM du réseau métal-organique de NC-Ph₆-CN et d'atomes de Cobalt sur Ag(111) [29].

La liaison métal-ligand (interaction ion-dipôle) est aussi utilisée pour la formation de nanostructures en surface, par le couplage de molécules organiques avec des adsorbats métalliques en surface. Le premier exemple de ce type de structure a été démontré par Lin *et al.* en 2002 avec l'association de la molécule d'acide trimésique avec des adatoms de la surface de Cu(111) [18] (*cf.* figure 1.7 A.). D'autres exemples de ces nanostructures ont montré la possibilité d'étendre bi-dimensionnellement et de moduler la taille et la symétrie des structures développées par le choix judicieux des molécules utilisées. [81, 19, 20, 82, 21, 26, 83, 27, 28]. La figure 1.6 B décrit une image STM basse température d'un de ces exemples les plus récents obtenue par Kühne *et al.* [29] par le co-dépôt de molécules de NC-Ph₆-CN et d'atomes de Cobalt sur Au(111). Cette structure alvéolaire et étendue résulte de la formation de liaisons métal-ligand entre les agrégats métalliques de cobalt et les molécules organiques, et présente une exceptionnelle cristallinité.

1.2.1.4. Les réactions de polymérisation en surface

L'élaboration de réseaux dont la cohésion est assurée de manière covalente provoque un engouement important en physique des surfaces actuellement [41, 40]. Les polymères possèdent une armature robuste du fait de leurs interactions covalentes intermoléculaires, pour ces raisons, des efforts importants sont mis en œuvre par les chimistes de synthèse pour élaborer des polymères bi-dimensionnels [84, 85]. Cependant parce que les interactions covalentes sont fortes, stables et issues de réaction chimique, ces mécanismes de croissance sur des surfaces sont difficiles à mettre en œuvre.

Polymères 1D Basés sur des travaux des années 1970 [86], Okawa et Aono [87] et Miura *et al.* [88] ont présenté les premiers exemples de polymérisation entre deux monomères de di-acétylène sur graphite en 2001. Ces réactions ont été induites par la pointe STM, photo-chimiquement (UV) ou électrochimiquement. Ces procédés ont également démontré leurs efficacités avec la polymérisation unidimensionnelle de thiophènes sur une surface d'or couverte d'iode [89, 90].

Ces travaux constituent le contexte dans lequel a débuté cette thèse. Pendant celle-ci, des études de polymérisation observées en surface sont apparues, et sont présentées ci-dessous.

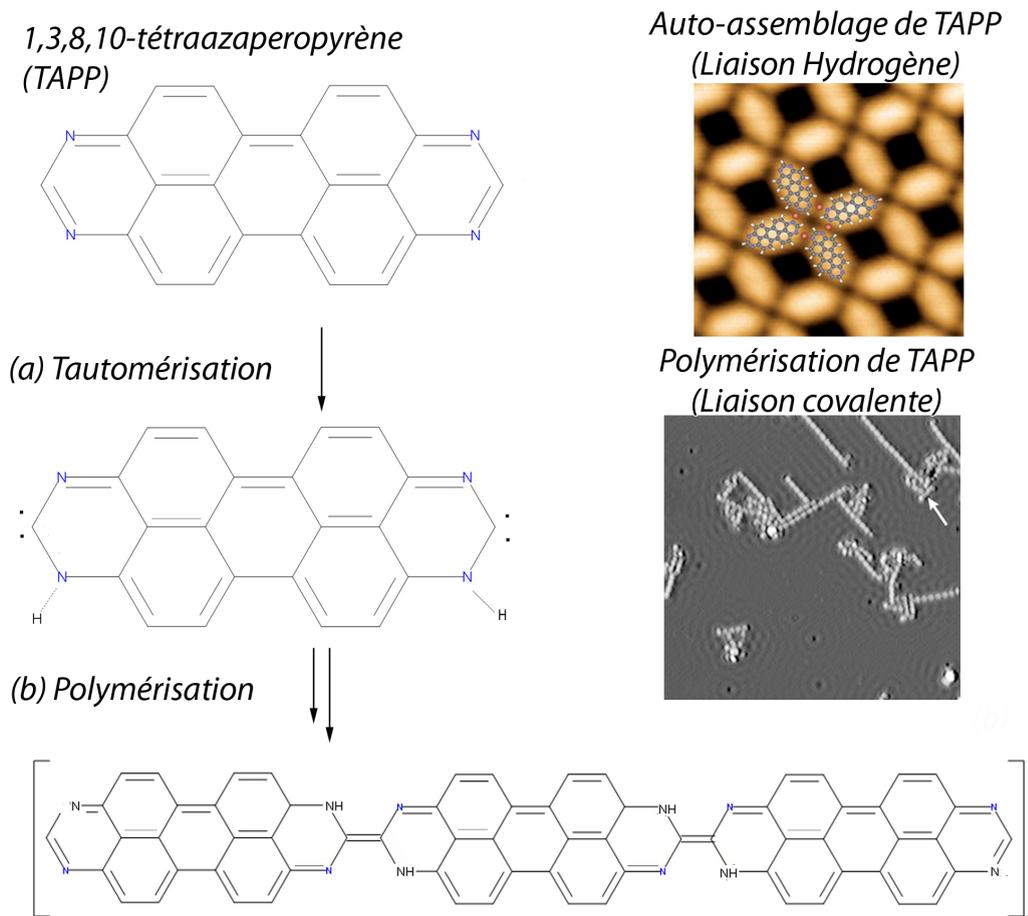


Fig. 1.8: Tautomérisation et polymérisation de TAPP [91].

A partir de 2007, Weigelt *et al.* ont présenté un certain nombre d'exemples de dimérisation de deux précurseurs organiques sur l'Au(111) par une polymérisation à base d'imide [92, 93, 94]. Ces exemples mettent en œuvre un processus qui s'arrête au couplage de deux molécules maximum (oligomérisation).

La figure 1.8 montre la polymérisation radicalaire de tétraazapyropyrène sur le cuivre [91] conduisant à la formation de chaînes polymérisées. Ces travaux décrivent tout d'abord l'auto-assemblage 2D de la molécule de TAPP sur la surface. Puis par activation thermique, la réaction de tautomérisation débute et permet la formation de liaisons C=C entre molécules.

Certains exemples ont montré particulièrement l'influence du substrat dans ces réactions chimiques de surface. La réaction d'Ullman [95] permet par exemple de coupler par des liaisons C-C deux cycles aromatiques ensemble [96, 97]. Ce processus nécessite la présence de composés iodo-aromatiques sur la molécule déposée sur la surface, qui sont ensuite éliminés suite à la formation d'un complexe avec des atomes de cuivre du substrat. Cette réaction est activée thermiquement et permet la formation de liaisons covalentes inter-

moléculaires. Dans ce cas précis, la surface est un élément indispensable à la réaction.

Récemment, les premières mesures de la conductivité de ces polymères 1D ont été démontrés par Lafferentz *et al.* [98]. La mesure a été faite en contactant la pointe STM avec le substrat métallique par l'intermédiaire de la chaîne polymérisée. Ainsi, ils ont montré la variation de la conductivité en fonction de la taille de la chaîne d'un polyfluorènes synthétisés sur Au(111).

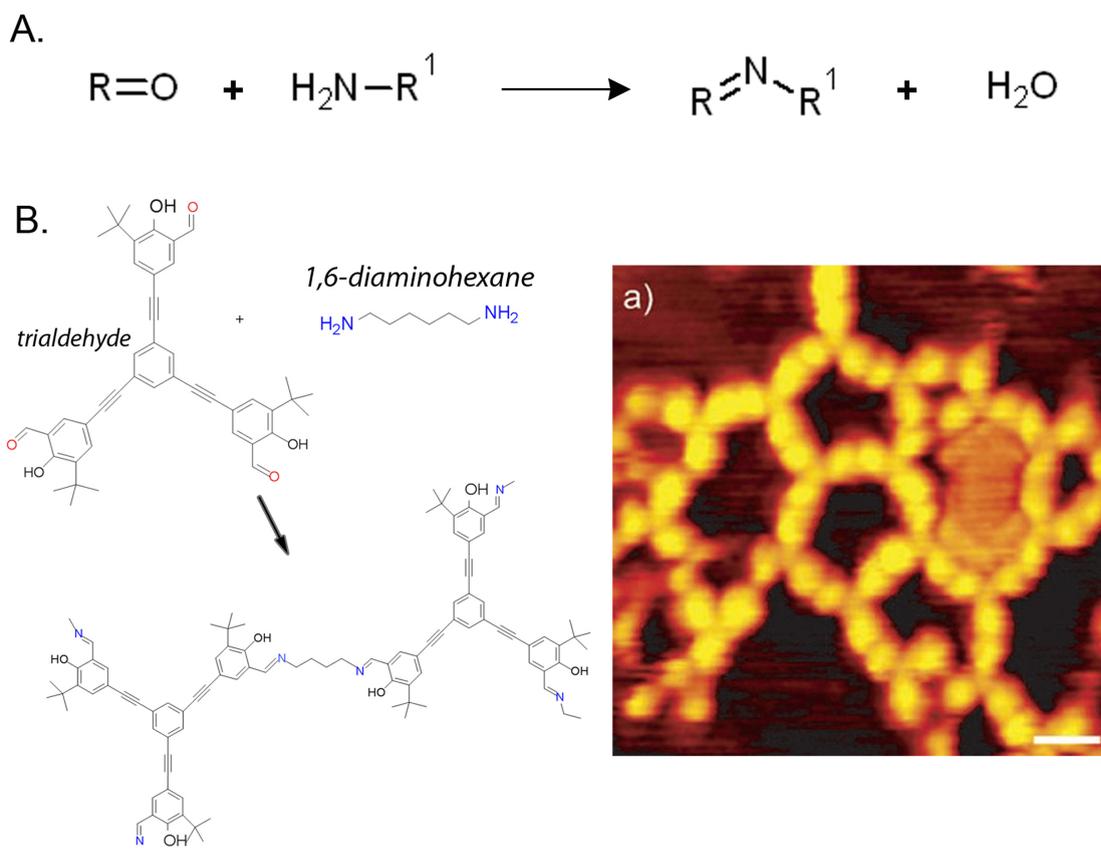


Fig. 1.9: A. !!! B. Polymères 2D élaborés en surface par l'imidisation des molécules d'1,6-diaminohexane et de trialdéhyde à 350°C sur Au(111) [38].

Polymères 2D La figure 1.9 présente une image STM du premier exemple de polymérisation bidimensionnelle mis en évidence en 2008 par Weigelt *et al.* sur la surface d' Au(111) [38]. Cette réaction consiste en la formation de liaisons imide entre molécules suite à la réaction entre une aldéhyde et une amine primaire (*cf.* figure A.). Elle a permis, par l'association de molécules d'1,6-diaminohexane et de trialdéhyde, la formation de nanostructures moléculaires 2D peu étendues sur la surface (*cf.* figure 1.9 B). Expérimentalement, ces précurseurs organiques sont coévaporés sur la surface recons-

truite d'Au(111), puis la réaction est provoquée par activation thermique à 300°C. Cette étude constitue le premier exemple de polymère 2D issus d'une réaction à deux molécules. La cristallinité et l'extension des structures obtenues restent relativement faible.

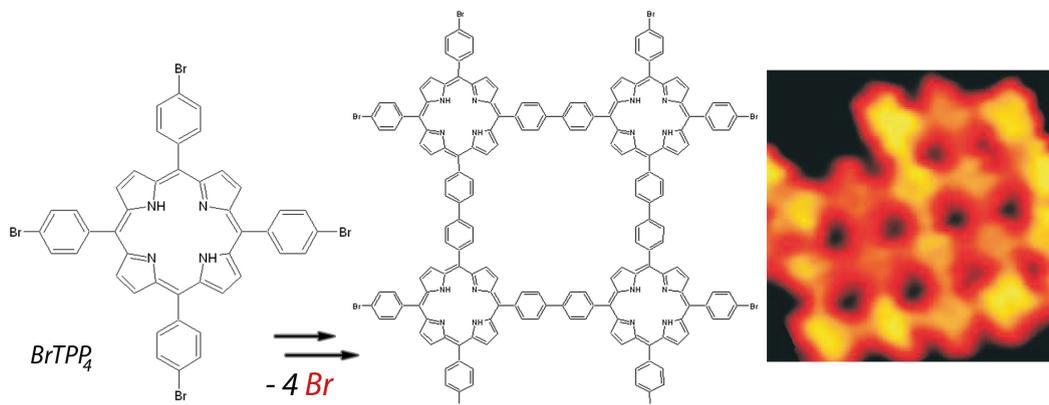


Fig. 1.10: Couplage radicalaire 2D de molécules de porphyrines par dissociation thermique (débromation) sur Au(111) [37].

Grill *et al.* [37] ont montré la formation d'un réseau covalent 2D obtenue par une réaction de polymérisation confinée en surface, et présenté par l'image STM à 4K de la figure 1.10. Cette polymérisation radicalaire a été mise en oeuvre entre des molécules de tétra bromophényle porphyrines (BrTPP₄) sur la surface d'Au(111). Expérimentalement, les précurseurs organiques sont évaporés sur la surface, puis par activation thermique, les groupes bromo-phényles périphériques sont dissociés séquentiellement de la molécule de porphyrines entraînant la formation de liaisons C-C intermoléculaires. L'extension de ces nanostructures covalentes est restreinte à quelques molécules.

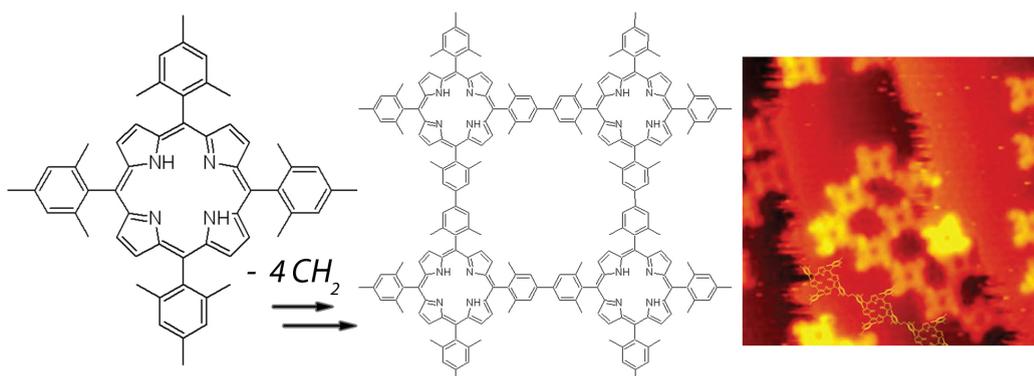


Fig. 1.11: Couplage radicalaire 2D par réduction de la molécule de porphyrine catalysée par le substrat de Cu(110) [99].

In't Veld *et al.* [99] ont publié un exemple de couplage radicalaire sur une surface de

Cu(100) d'une molécule similaire, la (mésithyle)-porphyrines (*cf.* figure 1.11). Le réseau formé par recuit à 150-200 °C présente un assemblage covalent de quelques molécules par des liaisons C-C obtenues par l'oxydation des fonctions méthyle catalysée par le cuivre. Ce réseau cristallin n'a pu être étendu sur la surface.

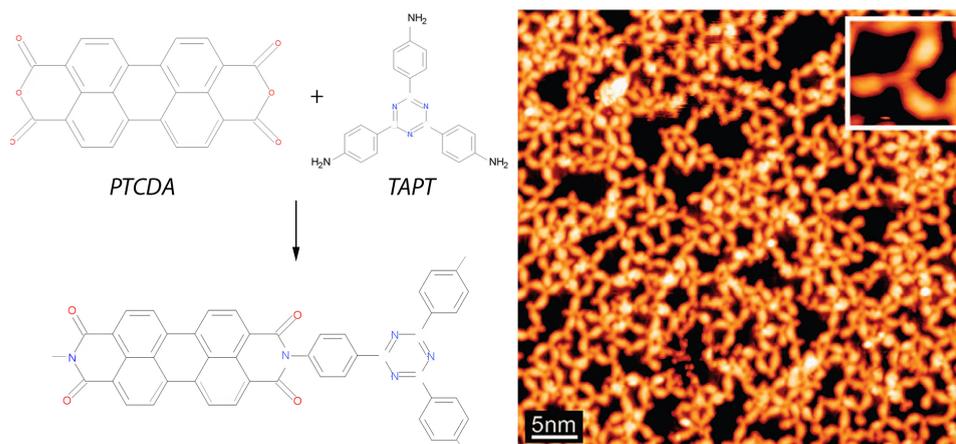


Fig. 1.12: Polymérisation de molécules de PTCDA et de TAPT à 350 °C sur Au(111) [100].

Les travaux de Treier *et al.* [100, 101] ont montré la formation de deux réseaux polyimidés thermiquement sur la surface d'Au(111) par un recuit à 300 °C. Le premier est obtenu par réaction entre la molécule de tétra-carboxylique dianhydridepérylène (PTCDA) et celle de diamino-*p*-terphényle (DAPT), le second entre la molécule de PTCDA et celle de triazine (TAPT) (*cf.* figure 1.12). Ces films ont été étendus jusqu'à la monocouche mais leur cristallinité est très faible.

En 2009, Gutzler *et al.* [102] ont montré un nouvel exemple de polymérisation radica-

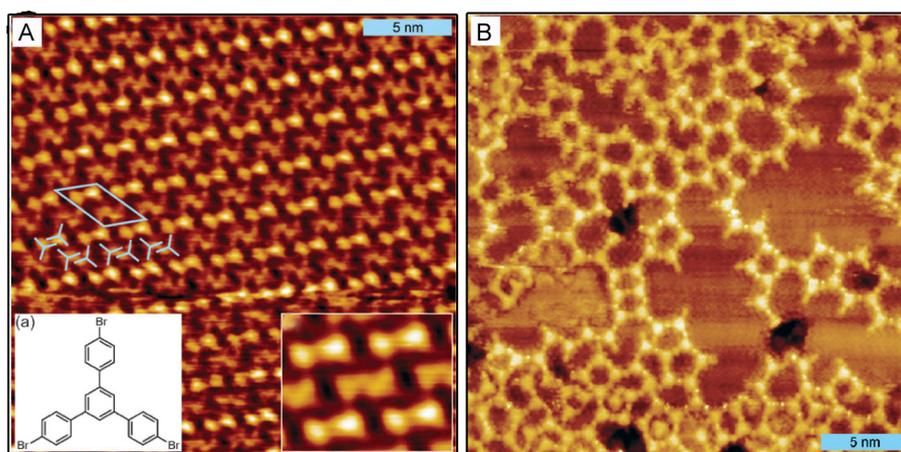


Fig. 1.13: A. Image STM de la phase autoassemblée de TBB sur HOPG. B. Image STM du polymère de TBB obtenu sur Ag(110) et Cu(111) après recuit à 300 °C [102].

laire par la débromation en surface d'une molécule de 1,3,5-tris(4-bromophényl)benzène (TBB). Cette étude STM, présentée sur la figure 1.13, montre le dépôt de cette molécule sur HOPG, Cu(111) et Ag(111). Sur graphite (image **A**), les molécules s'autoassemblent *via* des liaisons hydrogène B...H-C entre molécules. Le recuit à 350 °C de la surface d'HOPG après dépôt a montré la désorption totale des molécules mettant évidence la faible cohésion du système sur cette surface. Sur les surfaces métalliques, le dépôt à température ambiante conduit à la formation d'un polymère nanoporeux de TBB présenté sur l'image **B** de la figure.

1.2.2 Assemblages moléculaires sur semiconducteurs

Les investigations par STM de l'adsorption de molécules organiques sur semiconducteurs sont apparues à partir de 1991 avec les dépôts de C_{60} sur GaAs(110) [103], sur Si(001)-(2×1) [104], sur Si-(7×7) [105] ou sur 6H-SiC [106]. Des molécules de métallo-phtalocyanines ont aussi étudiées sur ces surfaces [107], par exemple sur Si(001)-(2×1) (CuPc) [108] ou sur GaAs (CuPc) [109]. A l'exception de la surface de GaAs, les assemblages sur ces substrats sont généralement dirigés par les interactions molécule/substrat fortes en comparaison des interactions intermoléculaires. Une alternative pour prévenir la formation d'interactions molécule/substrat covalentes consiste à préalablement passiver la surface par l'adsorption d'atomes dopants (hydrogène, bore, carbone) pour saturer les liaisons pendantes de surface. Cela permet ensuite un ancrage moins fort des molécules déposées sur le substrat [110, 111].

D'autres études ont par contre développé l'affinité chimique de certaines molécules organiques avec une surface (Self Assembled Monolayer-SAM). Ainsi, l'utilisation de molécules de thiol ou disulfides ont montré la formation sur Au(111) ou SiO_2 de monocouche auto-assemblées et chimisorbées sur la surface [112]. Les premières observations en nc-AFM de molécules ont été obtenues ainsi par la chimisorption de précurseurs organique (carboxylates) sur les surfaces de TiO_2 (110) [113, 114, 115] ou de Si(111)-(7×7) [116].

1.2.3 Assemblages moléculaires sur isolants

Les études de réseaux moléculaires sur des surfaces isolantes sont apparues dans la littérature seulement en 2002. En effet, la technique de caractérisation sous ultravide propre à ces surfaces, la microscopie à force atomique en mode non contact (nc-AFM), s'est développée plus tardivement que le STM. Ce n'est qu'en 1995 que Giessibl publie les

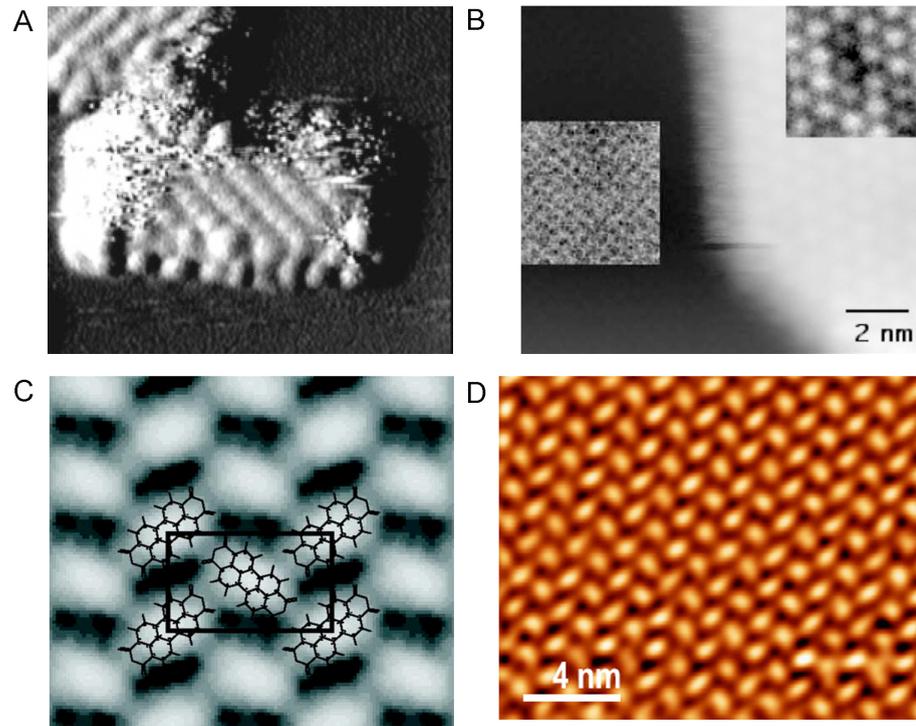


Fig. 1.14: **A.** Image nc-AFM de la structure moléculaire de SubPc sur KBr(001) confinée dans des lacunes régulières formées par bombardement [30]. **B.** Image nc-AFM du réseau moléculaire de C₆₀ obtenu sur KBr(001) [117]. **C.** Image nc-AFM du réseau organique de PTCDA sur KBr(001) dans le régime multicouche [31]. **D.** Image nc-AFM à 70 K du réseau organique de PTCDA sur KCl(001) dans le régime de la monocouche [35]. La cohésion de tous ces systèmes est assurée par des interactions de type van der Waals.

premiers résultats d'imagerie à l'échelle atomique en nc-AFM de la reconstruction 7×7 du Si(111) [118]. La croissance de ces réseaux est connue pour être difficile sur ces surfaces isolantes du fait de la diffusion importante des espèces organiques qui compliquent les processus d'assemblages. Ces études de films moléculaires découplés électroniquement du substrat présentent néanmoins un intérêt indéniable pour l'élaboration d'applications électroniques ou optoélectroniques originales.

La première étude par nc-AFM de l'adsorption de précurseurs organiques (VDF : vinylidène fluoré) est apparue en 2002 sur la surface de KCl(001) [119]. Dans cet exemple, les interactions molécules/substrat de type van der Waals et dipolaires dominent le processus d'assemblage.

Un autre exemple d'auto-assemblage moléculaire sur isolant a été présenté par Nony et *al.* en 2004, avec le dépôt de molécules de SubPc sur KBr(001) [120]. Cet exemple, décrit sur la figure 1.14 **A**, montre que la formation de lacunes régulières sur la surface

suite à la désorption stimulée par bombardement électronique (1 keV) [30] d'espèces KBr limite la diffusion des molécules sur la surface. Cette nanostructuration préalable de la surface permet le confinement des molécules dans les lacunes, pour les contraindre à s'autoassembler. Dans ce système, les interactions intermoléculaires mises en jeu entre molécules sont de type van der Waals. Cette stratégie a été employée par la suite par de nombreux groupes afin d'organiser des précurseurs de PTCDA sur des surfaces isolantes (KBr, NaCl) par cette même interaction [121, 32, 122, 36]. Le désavantage de cette approche réside dans l'extension limitée des lacunes ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) et donc des domaines moléculaires.

D'autres molécules ont été également investiguées sur des surfaces isolantes. A partir de 2005, un auto-assemblage 2D de C_{60} sur KBr(001), présenté sur la figure 1.14 **B**, a été présenté par Burke et *al.* pour de faibles taux de couvertures [33, 117]. Le réseau, gouverné par des interactions de van der Waals, se développe sans nanostructuration préalable de la surface. Les domaines moléculaires s'avèrent peu étendus car la structure présente une forte instabilité à température ambiante limitant son extension en deux dimensions.

Les images nc-AFM **C** et **D** de la figure 1.14 présentent respectivement les dépôts de la molécule de PTCDA dans le régime de la multicouche sur KBr(001) [31, 123], et dans le régime de la monocouche sur KCl(001) [35]. Cette molécule présente une croissance en îlots et une structure similaire sur ces deux surfaces. Ce réseau est dirigé par des interactions intermoléculaires de type van der Waals. Feindrich et *al.* ont aussi montré que la molécule de PTCDI fonctionnalisée s'organise, *via* des interactions de type van der Waals, en une structure étendue uni-dimensionnellement identique sur NaCl(001) et KBr(001) dans le régime de la monocouche [124, 125]. Ces exemples démontrent la faible influence de la surface sur la structure du film organique.

Maier et *al.* ont montré en 2008 la formation de rangées étendues de cyano-porphyrines sur KBr(001) [34, 126]. Ici, les fonctions polarisées "cyano" de la molécule imposent son adsorption en bord de marche et limite la diffusion moléculaire. La croissance des nanofils moléculaires est ensuite dirigée par la création d'interactions π - π intermoléculaires. Cet exemple montre que la fonctionnalisation des précurseurs utilisés permet de renforcer les interactions avec le substrat.

Grévin et *al.* [127] ont présenté une étude nc-AFM de l'adsorption de précurseurs de dioctylquaterthiophènes substitués sur graphite. Ce polymère est déposé par voie aqueuse sur la surface à l'air, puis ensuite introduit sous ultraviolette. Les images nc-AFM révèlent un auto-assemblage qui est constitué de rangées de molécules interagissant par

un grand nombre d'interactions π - π . Dans cet exemple, des calculs numériques ont aussi mis en évidence le découplage des molécules avec le substrat.

Très récemment, Fremy et *al.* ont montré la formation de rangées et de cristallites moléculaires étendues sur NaCl(001) suite au dépôt de molécule [128]. En phase volumique solide, les molécules interagissent deux à deux sous forme de dimères liés par des liaisons covalentes. Ces dimères forment ensuite un réseau tri-dimensionnel dirigée par des interactions hydrogène. Les observations nc-AFM ont montré un film moléculaire, dont la structure est similaire à celle observée dans le volume.

Ces différents exemples montrent que l'extension de structures moléculaires en deux dimensions sur isolants est actuellement une tâche complexe. Les rares exemples d'autoassemblages sont en effet obtenus par une nanostructuration préalable de la surface permettant de piéger les molécules dans des puits de potentiels et ainsi de limiter leur diffusion. Plus récemment, la développement de structures organiques a également été mise en évidence par la création d'interactions intermoléculaires de type van der Waals, et a montré des domaines peu étendus et instable à température ambiante. En effet, la forte diffusion des molécules sur sel ionique a tendance à limiter le processus d'autoassemblages en comparaison de ceux sur métaux ou sur semi-conducteurs. D'autre part, l'interaction molécule/surface est faible et ne permet pas une cohésion des systèmes moléculaires formés. La stabilité de ces réseaux pourrait être augmenter en renforçant cette interaction par le choix de précurseurs adaptés aux isolants. Cela permettrait de limiter la mobilité des espèces et par ailleurs l'extension en deux dimensions des films (effet de mouillage). Dans le but d'atteindre des degrés de couverture plus importants tout en maintenant un caractère bidimensionnel du film, la mise en œuvre de systèmes moléculaires 2D auto-supportés tels que des polymères apparaît également être une alternative judicieuse.

Chapitre 2. Techniques de caractérisation et dispositifs expérimentaux

Ce chapitre est dédié à la description des enceintes ultravides (UHV-Ultra High Vacuum), des techniques utilisées pour la caractérisation des molécules sur surfaces et de leurs concepts physiques. Deux bâtis UHV distincts ont été utilisés, l'un incluant un microscope à effet tunnel (STM) et un diffractomètre d'électrons de basses énergies (LEED), l'autre un microscope à force atomique fonctionnant en mode non contact (nc-AFM) et un LEED.

2.1. Techniques de caractérisation

2.1.1 La microscopie à effet tunnel (STM)

La microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) inventée par Binnig et Rohrer en 1982 [1], est une technique de *microscopie à champ proche* (Scanning Probe Microscopy, SPM) très répandue dans le monde scientifique, et qui a valu à ses concepteurs le prix Nobel en 1986. Cette technique permet la caractérisation de la densité locale d'états au niveau de Fermi d'une surface. Nous allons dans un premier temps décrire l'effet tunnel, issu de la mécanique quantique, puis nous décrirons comment il est mis en œuvre en STM.

2.1.1.1. L'effet tunnel

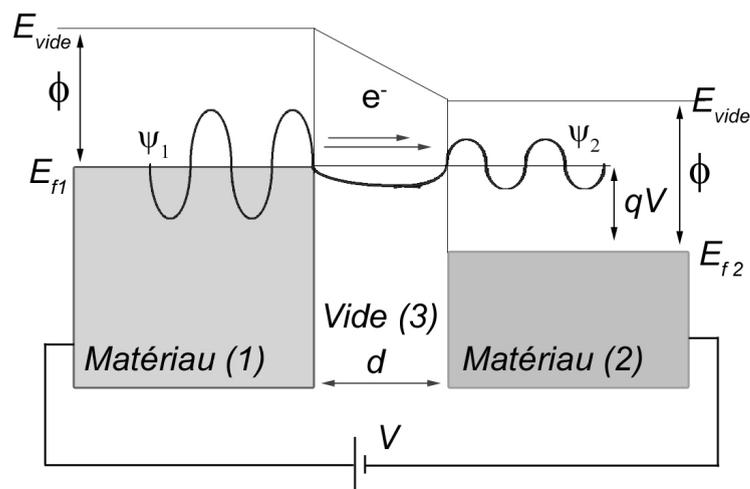


Fig. 2.1: Principe d'une jonction tunnel : passage des électrons par recouvrement des fonctions d'ondes évanescentes ψ_1 et ψ_2 des électrons de chacune des électrodes dans le vide. d : largeur tunnel entre électrodes $\sim 5 \text{ \AA}$; E_{f1} , E_{f2} sont leurs niveaux de Fermi ; ϕ : le travail de sortie ; V : la tension tunnel.

L'effet tunnel est le passage d'un électron à travers une couche isolante entre deux matériaux conducteurs très proches soumis à une tension de polarisation. Dans le cadre de la mécanique classique, l'effet tunnel n'est pas concevable puisqu'un électron ne peut franchir la barrière de potentiel séparant les deux matériaux que si son énergie cinétique est supérieure à la hauteur de cette barrière. Cependant, avec la mécanique quantique le transfert d'électrons à travers le milieu isolant devient possible. La physique quantique associe aux électrons une fonction d'onde ψ dont le carré du module fournit la

probabilité de présence des électrons dans une unité de volume. A l'interface solide-vide, ces fonctions ne s'annulent pas brutalement, mais prennent la forme d'ondes évanescentes dont l'amplitude décroît exponentiellement avec la distance. Par conséquent, si l'on approche suffisamment les deux électrodes **(1)** et **(2)** (\sim nm), il y a recouvrement des fonctions d'ondes évanescentes ψ_1 et ψ_2 dans la région **(3)**, et possibilité que les électrons traversent l'espace vide par "effet tunnel".

2.1.1.2. Microscopie à effet tunnel

En 1982, Binnig et Rohrer [1] réussirent à concevoir le premier microscope utilisant l'effet tunnel pour caractériser une surface. Le schéma de principe du STM est présenté figure 2.2.

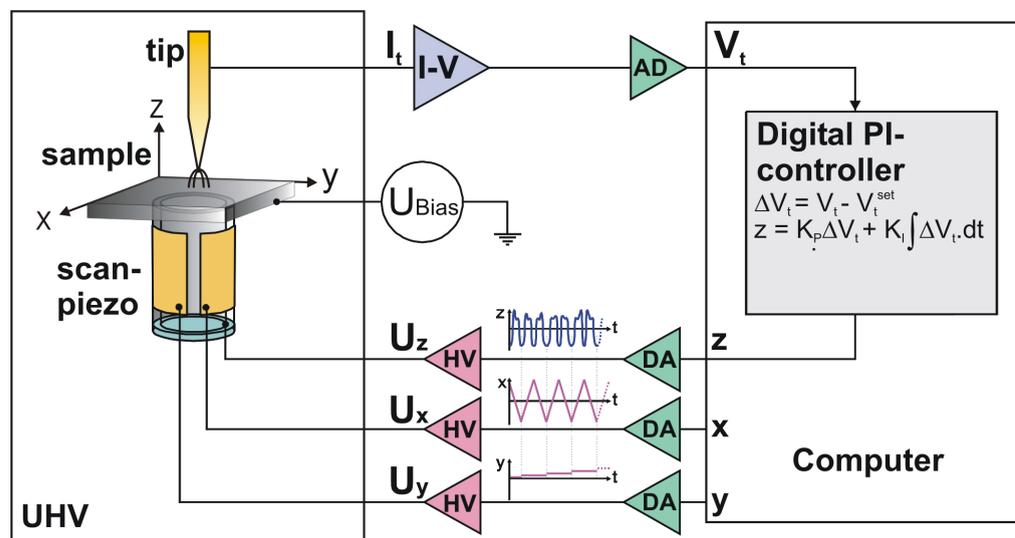


Fig. 2.2: Principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel.

Son fonctionnement repose sur l'établissement d'un courant tunnel entre une pointe métallique et un échantillon conducteur à travers un milieu isolant (air, vide, liquide). La distance d pointe-échantillon est gardée constante grâce à une boucle d'asservissement. En balayant la surface, la pointe-sonde retranscrit à distance l'évolution topographique de la surface. Le balayage et l'asservissement vertical de la pointe sont assurés par des céramiques piézo-électriques, dont les déplacements peuvent être contrôlés avec une grande finesse ($50 \text{ \AA}/V$). Dans le but d'établir un courant tunnel I_t , l'échantillon est polarisé par rapport à la pointe et la pointe approchée vers la surface. Le courant tunnel, une fois établi, est régulé à une valeur de consigne I_c par une boucle d'asservissement de manière à maintenir constant d . L'acquisition d'une image s'obtient en enregistrant la réponse de la rétroaction, i.e. les variations relatives $\Delta z(x,y)$ de la pointe, pendant que

la pointe balaie à courant constant la surface en (x,y) .

La première formulation théorique du courant tunnel a été décrite par Simmons [129]. Son calcul, bien que s'appuyant sur des hypothèses simplificatrices (électrode plane, barrière de potentiel carrée, approximation de l'électron libre : $\hbar k = \sqrt{2mE}$), cerne les grandeurs pertinentes du système. La formule établit le comportement de la jonction tunnel :

$$I_t \propto \frac{V_t}{d} e^{-2k_0 d} \quad (2.1)$$

où $k_0 = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}$ et I_t (A) est le courant tunnel, V_t la tension de polarisation, d la largeur de la barrière et ϕ le travail de sortie.

Cette équation montre la dépendance entre le courant tunnel et la distance d entre les deux électrodes. En effet, dans des conditions d'utilisation standards ($V_t = 1$ V, $d = 10$ Å et $\phi = 1-4$ eV), le courant tunnel est de l'ordre du nanoampère. Une variation de 1 Å de la distance d entraîne une évolution du courant tunnel I_t d'une décade. La dépendance exponentielle du courant par rapport à la distance pointe-surface est à l'origine de l'excellente sensibilité de la microscopie à effet tunnel.

Une formulation plus rigoureuse du courant tunnel, considérant la pointe comme un puit de potentiel à symétrie sphérique et en se limitant aux faibles tensions ($V_t \ll \phi$) et aux faibles températures ($k_B T \ll eV_t$) a été développée par Tersoff et Hamann [130, 131] en s'appuyant sur le formalisme de Bardeen [132] par l'équation :

$$I_t \propto V_t D_{tip}(E_f) \rho_{surf}(r_0, E_f) \quad (2.2)$$

avec : $\rho_{surf}(\vec{r}_0, E_f)$ la densité d'états de surface (LDOS) au niveau de Fermi évaluée au centre de courbure de la pointe noté \vec{r}_0 et $D_{tip}(E_f)$ la densité d'état de la pointe au niveau de Fermi.

Cette expression montre donc que la pointe suit un contour constant de la densité électronique, évaluée au niveau de Fermi en \vec{r}_0 . Une acquisition en STM s'interprète donc comme une image d'isodensité électronique en surface.

2.1.2 Microscopie à force atomique en mode non contact (nc-AFM)

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) fut développée par Binnig, Quate et Gerber [3] en 1986, quatre ans après l'apparition du premier STM [1]. Cette méthode, qui est aussi une technique de champ proche, est également très répandue dans les laboratoires de recherche.

L'AFM mesure les forces locales, attractives ou répulsives, qui se développent entre la nano-pointe et la surface via la mesure des déflexions d'un levier, support de la pointe (Cantilever). La source de l'information en AFM diffère donc de celle du STM. En AFM, les forces d'interactions entre la pointe et la surface sont décrites dans la très grande majorité des cas par des modèles classiques. En outre, la technique peut être utilisée sur des substrats conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

Étant donné le très grand nombre de travaux propres à l'AFM déjà publiés, nous ne détaillerons ci-après que les éléments que nous jugeons nécessaires à la compréhension de ce travail. Des références plus détaillées peuvent être trouvées dans des ouvrages spécialisés [133, 134]. Cette partie s'organise de la façon suivante. Dans un premier temps, nous verrons le principe général de l'AFM, puis le mode de fonctionnement utilisé dans notre étude : l'AFM en mode non-contact (nc-AFM ou Frequency Modulation-AFM, FM-AFM). Nous n'aborderons pas ici les autres modes de fonctionnement existant de l'AFM.

2.1.2.1. Le principe de l'AFM

Le principe de la microscopie à force atomique (AFM) réside dans la détection de forces locales entre une pointe de dimensions nanométriques et une surface. Les trois principales origines de ces forces sont les forces chimiques (courte portée ≤ 1 nm), les forces d'interaction de van der Waals (longue portée > 2 nm) et les forces électrostatiques (très longue portée > 100 nm). Ces deux dernières contribuent généralement à la majeure partie de la force mesurée entre la pointe et la surface et compensent la contribution des forces chimiques, pourtant à l'origine de la résolution atomique en imagerie.

La détection des déflexions du cantilever, et donc des forces locales entre la pointe et la surface, se fait sur la plupart des dispositifs expérimentaux de manière optique. Un faisceau laser est réfléchi par le cantilever en direction d'un photodétecteur à quatre cadrans, qui permet la mesure précise des déflexions verticales et latérales du cantilever¹. Le schéma de principe est donné figure 2.3.

Du point de vue expérimental, la pointe est fixée à l'extrémité d'un levier, qui est approché de la surface par un processus automatisé impliquant l'action combinée d'un moteur pas-à-pas pour les déplacements macroscopiques, et de céramiques piézo-électriques pour les déplacements fins (de l'ordre de quelques nanomètres). Le processus d'approche de la surface est stoppé lorsque le point de fonctionnement correspondant à une valeur

1. Une fois calibré, ce dispositif permet de remonter quantitativement aux déflexions du cantilever

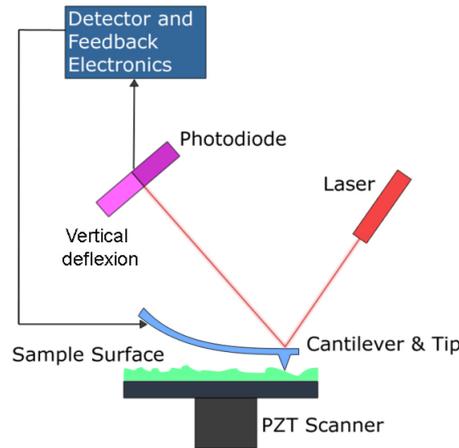


Fig. 2.3: Représentation schématique d'une pointe AFM proche de la surface. Les forces d'interactions pointe-surface entraîne les déflexions verticales du levier, qui par la suite sont détectées par la réflexion d'un faisceau laser sur un photo-détecteur à quatre cadrans.

seuil de la force d'interaction pointe-surface est atteint. La façon dont cette force est exploitée conditionne le mode opératoire de l'AFM.

2.1.2.2. Modes opératoires en AFM

Deux grandes familles peuvent être distinguées : le mode **statique** (ou mode contact) et le mode **dynamique**. Pour le premier, la pointe est en permanence en contact avec la surface. Pour le second, elle est mise en oscillation à la fréquence de son premier mode propre longitudinal. On distingue alors : 1-l'AFM en modulation d'amplitude (AM-AFM) plus connu sous le nom **Tapping** ; 2-l'AFM en modulation de fréquence (FM-AFM) ou AFM en mode non-contact (nc-AFM). C'est ce dernier que nous avons utilisé et que nous décrivons après avoir abordé les forces entre une pointe et une surface rencontrées en nc-AFM.

2.1.2.3. Forces entre une pointe et une surface

La figure 2.15 présente les intensités des forces d'interaction rencontrées en nc-AFM en fonction de la distance pointe-surface z . La haute résolution spatiale, i.e. verticale et latérale, que permet le mode nc-AFM ne peut être obtenue que lorsque la pointe interagit avec la surface à des distances caractéristiques de la portée des forces d'origine chimique, i.e. typiquement quelques angströms. Cela suppose donc de pouvoir approcher la pointe de la surface suffisamment près pour s'affranchir des interactions longue portée tout en

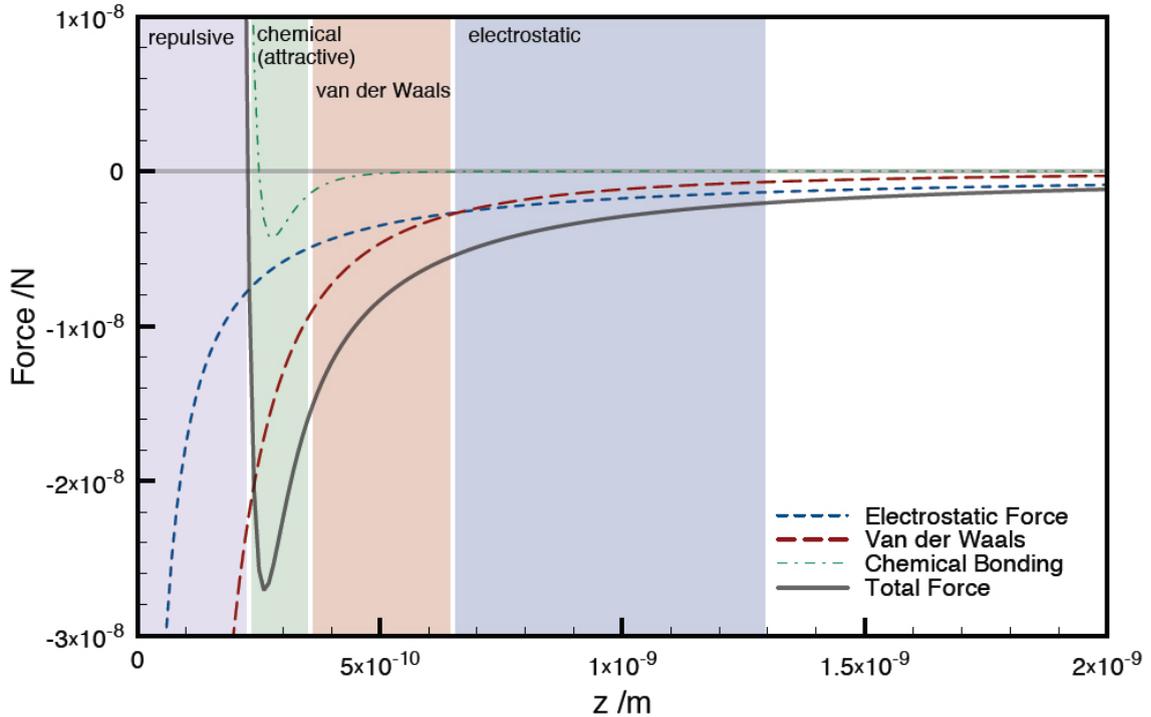


Fig. 2.4: Graphique représentatif des forces typiques sondées en AFM en fonction de la distance (z). La longue portée des interactions électrostatiques et de van der Waals contribue majoritairement à la force d'interaction totale mesurée entre la pointe AFM et la surface. Pour s'affranchir de ces contributions longues portées et obtenir la résolution atomique, la pointe sonde la surface dans le régime d'interaction attractif. Figure, thèse de Sarah Burke (2008) [135].

conservant une stabilité de la pointe et de la surface à l'échelle atomique. Cette dernière assertion est particulièrement délicate lorsque des molécules interagissant faiblement avec la surface y sont présentes.

Les forces électrostatiques La force électrostatique peut être exprimée en fonction du gradient de capacité pointe-échantillon et de la différence de potentiel entre la pointe et la surface :

$$F_{el}(z) = -\frac{1}{2} \frac{\delta C}{\delta z} V^2 \quad (2.3)$$

où $V = V_{bias} - \frac{\Delta\phi}{e}$, V_{bias} est la tension de polarisation pointe-surface, et $\Delta\phi/e$ est la différence de travail de sortie entre la pointe et l'échantillon. Cette relation montre que lorsqu'il n'y a pas de tension pointe-surface appliquée, il existe tout de même une force électrostatique provoquée par la différence de travail de sortie entre la pointe et la surface. La forme précise de la pointe n'étant pas connue, l'expression rigoureuse de la capacité C est difficile à connaître avec précision. On utilise donc des modèles simples

de géométrie de pointe. En supposant une pointe sphérique à une distance z d'un plan infini, la force d'interaction électrostatique s'écrit par [136] :

$$F_{el}(z) = -\pi\varepsilon_0 \frac{R^2}{z(z+R)} V^2 \approx -\frac{\pi\varepsilon_0 R V^2}{z} \quad (2.4)$$

où R le rayon de courbure de la pointe sphérique avec $R \gg z$, ε_0 la constante diélectrique du milieu entre la pointe et la surface. L'interaction électrostatique provoque donc des forces à très longue portée ; à titre d'exemple, pour $R = 20nm$, $V = 1V$ et $z = 0.5nm$, la valeur de la force électrostatique est de -0.5 nN. Expérimentalement, on applique durant la mesure en nc-AFM une tension pointe-échantillon, telle que $V_{bias} = +\frac{\Delta\phi}{e}$, pour s'affranchir de cette contribution longue portée des forces électrostatiques.

Les forces de van der Waals L'autre force à longue portée provient d'interaction de type van der Waals entre la pointe et la surface. La relation décrivant le potentiel de van der Waals entre une pointe sphérique et une surface infinie distante de z est :

$$V_{vdw} = -\frac{A_H R}{6z} \quad (2.5)$$

où A_H est la constante de Hamacker qui dépend du type de matériau (densité, polarisabilité atomique) de la pointe et de l'échantillon [137]. Une description détaillée et un tableau de valeurs pour différents matériaux est donnée dans la référence [134]. La force d'interaction de van der Waals correspondante s'écrit :

$$F_{vdw} = -\frac{A_H R}{6z^2} \quad (2.6)$$

Ces forces peuvent être relativement importantes. Par exemple, pour une pointe métallique de rayon de courbure de 100 nm et $z = 0.5nm$, la force correspondante équivaut à -10 nN.

Les forces courtes portées Les forces chimiques sont plus difficiles à décrire. Le potentiel empirique utilisé habituellement pour décrire les liaisons chimiques est le potentiel de Morse [138] :

$$V_{Morse}(z) = -E_{Bond} [2 \exp^{-\kappa(z-\sigma)} - \exp^{-2\kappa(z-\sigma)}] \quad (2.7)$$

ou le potentiel de Lennard-Jones [138] :

$$V_{Lennard-Jones}(z) = -E_{Bond} \left(2 \frac{\sigma^6}{z^6} - \frac{\sigma^{12}}{z^{12}} \right) \quad (2.8)$$

Ces potentiels décrivent une liaison chimique dont l'énergie de liaison est E_{Bond} et la distance d'équilibre σ . La relation du potentiel de Morse possède un paramètre supplémentaire $\kappa = 1/\lambda$, avec λ la longueur de la portée du potentiel, et dépend de la paire d'atomes mise en jeu dans la liaison. Ces potentiels donnent lieu à des forces sondées en nc-AFM telles que :

$$\begin{cases} F_{Lennard-Jones} = -12 \frac{E_{Bond}}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^7 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{13} \right] \\ F_{Morse} = 2\kappa E_{Bond} \left[2 \exp^{-\kappa(z-\sigma)} - \exp^{-2\kappa(z-\sigma)} \right] \end{cases} \quad (2.9)$$

Si le détail du système (pointe, échantillon) est connu, il est possible d'utiliser ces potentiels empiriques afin de modéliser les interactions pointe-surface [139, 134]. Le potentiel de Lennard-Jones est généralement utilisé, bien que la dépendance exponentielle du potentiel de Morse décrive les interactions plus précisément.

2.1.2.4. Le mode "non contact" : nc-AFM

C'est le seul mode dynamique utilisable sous ultravide pour des raisons techniques que nous évoquerons ci-après. Ce mode de fonctionnement dynamique utilise la pointe oscillante dans le régime d'interaction attractive avec la surface, i.e. que la pointe n'est jamais au "contact" de la surface (caractéristique des forces d'interaction répulsives). En utilisant ce mode de fonctionnement, Giessibl a été le premier à obtenir la résolution atomique sur la reconstruction (7×7) du Si(001) [118]. Depuis, de nombreux travaux publiés ont montré des contrastes à l'échelle atomique et moléculaire sur d'autres surfaces de semi-conducteurs, des surfaces métalliques et des surfaces isolantes (cristaux ioniques et oxydes) [140, 141].

En nc-AFM, on fixe la phase du cantilever par rapport à l'excitation ainsi que son amplitude d'oscillation. Pratiquement, cette phase est celle pour laquelle l'oscillateur est excité à sa fréquence de résonance, notée f_0 , alors qu'il n'interagit pas avec la surface. Lorsque la phase est fixée de façon à ce que le cantilever soit excité à f_0 , l'amplitude de vibration du cantilever est celle à la résonance, A_0 . Quand la pointe est dans le proche voisinage de la surface (\simeq nm), les forces d'interactions attractives qui se développent entre la pointe et la surface induisent un décalage de la fréquence de résonance du cantilever vers les basses fréquences, notée \tilde{f}_0 . L'asservissement des positions verticales de la surface par la céramique piézo-électrique se fait de façon à ce que le décalage de la fréquence de résonance du levier au voisinage de la surface $\Delta f = \tilde{f}_0 - f_0$ soit constant. C'est la variation rapide du Δf avec la distance pointe-surface sous l'influence des forces d'interaction à courte portée qui assure une grande sensibilité verticale et latérale, et

permet de sonder des interactions attractives locales conduisant au contraste à l'échelle atomique. En nc-AFM, les images de topographie sont donc des images à Δf constant, Δf est l'homologue du courant tunnel I_t en STM. En plus du canal de topographie, la mesure de l'amplitude d'excitation nécessaire pour conserver l'amplitude du cantilever constante constitue le deuxième canal de mesure, connu sous le nom de "damping" ou de "dissipation". En effet, le signal de "damping" est une mesure des pertes énergétiques de la pointe au voisinage de la surface par des processus non conservatifs que nous n'aborderons pas ici.

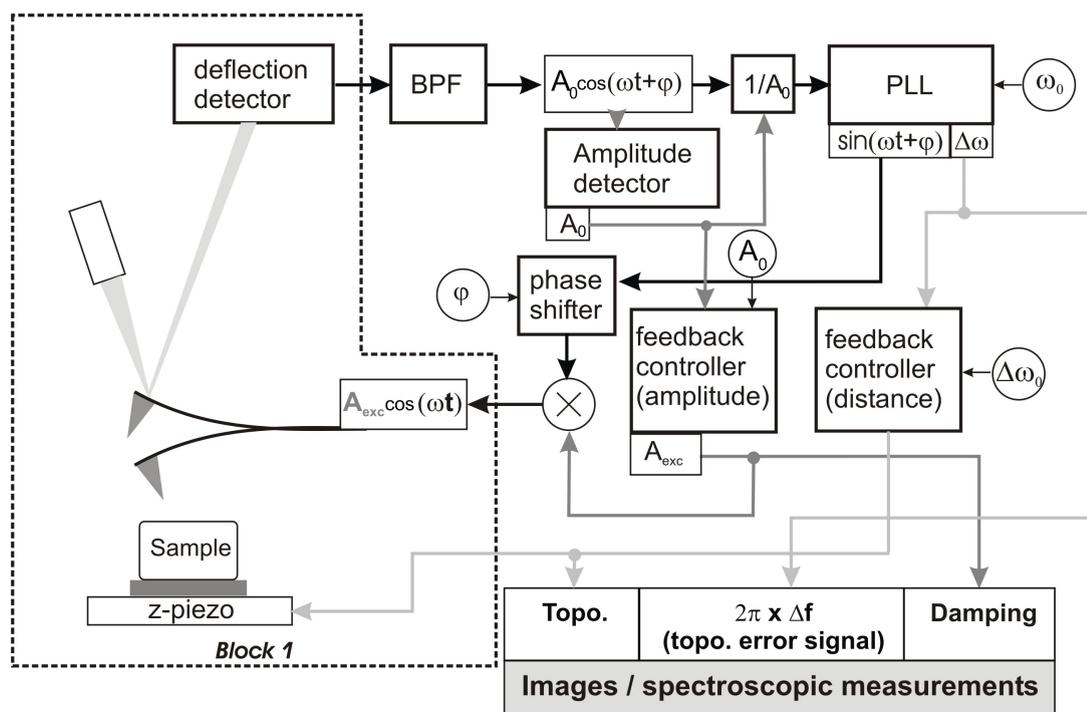


Fig. 2.5: Schéma bloc simplifié du fonctionnement de l'AFM en mode "non contact" (FM-AFM).

Afin de mieux comprendre la façon dont la phase de l'oscillateur est fixée, la figure 2.5 représente un schéma simplifié de l'électronique d'un nc-AFM. Le bloc 1 décrit la pointe oscillante, le laser et le photo-détecteur à quatre cadrans qui mesurent les déflexions. Dans notre dispositif expérimental, à l'exception du laser, l'ensemble du bloc 1 est sous ultravide (pointillés sur la figure). Le cantilever est excité à sa fréquence de résonance \tilde{f}_0 , i.e. éventuellement décalée par rapport à f_0 , est en interaction avec la surface par une fonction sinusoïdale de la forme : $y_1 = A_{exc} \cos(\tilde{\omega}_0 t)$, avec $\tilde{\omega}_0 = 2\pi \tilde{f}_0$. A la sortie du photo-détecteur, ce signal est déphasé, de la forme² $y_2 = A_0 \cos(\tilde{\omega}_0 t + \varphi)$. Dans notre

2. Dans le cas d'un oscillateur harmonique parfait, et en ne considérant pas le déphasage intro-

dispositif expérimental, le signal d'oscillation y_2 est épuré des fréquences parasites par un filtre passe-bande (BPF) centré sur f_0 de largeur ± 5 KHz.

Par la suite, ce signal est traité par un détecteur d'amplitude (Convertisseur RMS to DC), puis divisé par l'amplitude détectée, A_0 , avant d'être injecté ainsi normé dans une boucle à verrouillage de phase digitale (Phase Locked Loop, PLL). Cette étape est nécessaire pour un fonctionnement optimal de la PLL quelle que soit l'amplitude d'oscillation du cantilever.

La PLL produit alors un signal dont la phase est "verrouillée" sur le signal d'entrée, i.e. aussi de la forme $\cos(\tilde{\omega}_0 t + \varphi)$. L'élément important est que ce signal est produit par la PLL digitalement, et que son bruit est donc minimal par rapport au signal analogique d'entrée. Dans le même temps, la PLL mesure l'écart en fréquence du signal verrouillé par rapport à une fréquence de référence fixée par l'utilisateur et égale à la fréquence de résonance du cantilever libre f_0 (représentée par $\omega_0 = 2\pi f_0$ sur la figure). Cet écart en fréquence $\Delta\omega = 2\pi(\tilde{f}_0 - f_0) = 2\pi\Delta f$ est envoyé vers un contrôleur proportionnel intégral (PI) utilisé pour asservir les positions de la surface verticalement. La sortie de ce contrôleur donne l'image de topographie. Le signal verrouillé par la PLL est ensuite déphasé de la valeur de la phase statique du cantilever, φ , qui dépend de la fréquence à laquelle il est excité : pour un oscillateur harmonique à la résonance, $\varphi = -\pi/2$.

Parallèlement, l'amplitude du cantilever, A_0 , est utilisée comme paramètre d'entrée d'un second contrôleur PI-dit contrôleur d'amplitude-dont l'autre paramètre d'entrée est l'amplitude d'oscillation fixée par l'utilisateur, A_0^{ref} . La sortie du contrôleur est l'amplitude d'excitation A_{exc} requise pour assurer la condition $A_0^{ref} = A_0$, et donne l'image de "damping". Le signal de sortie du contrôleur d'amplitude est multiplié avec le signal de sortie de la PLL correctement déphasé pour reconstituer le signal d'excitation total du cantilever assurant : **1-** la phase à la résonance et, **2-** la condition d'amplitude d'oscillation constante.

2.1.2.5. Relation entre décalage en fréquence et forces

Nous discutons ici de l'origine du Δf en relation avec les interactions pointe-surface. La déflexion instantanée $z(t)$ du cantilever peut être décrite par un oscillateur harmonique amorti en régime forcé [141, 140, 133, 134]. L'équation du mouvement de l'extrémité du cantilever s'écrit donc sous la forme :

$$\underbrace{m\ddot{z}(t)}_{\text{force d'inertie}} + \underbrace{kz(t)}_{\text{force de rappel}} + \underbrace{\gamma\dot{z}(t)}_{\text{force dissipative}} = \underbrace{kA_{exc}\cos(2\pi ft)}_{\text{force excitatrice}} + \underbrace{F(z)}_{\text{force d'interaction pointe-surface}} \quad (2.10)$$

duit par la chaîne d'acquisition, $\varphi = -\pi/2$

où m et k sont respectivement la masse et la raideur effectives du système pointe-cantilever. La fréquence de résonance de cet oscillateur en l'absence d'interaction pointe surface et sans dissipation est donnée par :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

L'excitation du cantilever est assurée par une force excitatrice de la forme $F_{exc}(z) = kA_{exc} \cos(2\pi ft)$. Le terme $\gamma\dot{z}(t)$ représente la force de frottement qui se développe entre le cantilever et le milieu dans lequel il oscille. Une façon de mesurer ces frottements est de mesurer le facteur de qualité Q de l'oscillateur, qui est relié à la dissipation par la relation $Q = m 2 \pi f_0 / \gamma$. Sous ultravide, la valeur typique de Q est d'environ 30000 alors que pour le même cantilever oscillant à l'air, Q avoisinera 300. Le facteur de qualité de l'oscillateur contrôle le temps caractéristique τ que met l'oscillateur pour atteindre son état stationnaire, $\tau = 2Q / f_0$. On admet qu'au bout d'un temps $t \simeq 3\tau$, l'oscillateur est dans son état stationnaire. Pour $Q = 300$ à pression atmosphérique avec $f_0 = 150$ kHz, on a : $\tau = 4$ ms. Pour toute perturbation de l'oscillateur sur un intervalle de temps de l'ordre de quelques millisecondes, l'oscillateur est dans un régime transitoire et ne converge vers son état stationnaire qu'après un temps de l'ordre de 3τ . Avec $Q = 30000$, ce régime transitoire devient donc de l'ordre de la seconde. L'acquisition d'une image de 256×256 pixels prendrait autant de secondes, ce qui est impossible d'un point de vue expérimental. C'est pourquoi l'implémentation du mode AM-AFM ou Tapping est impossible sous UHV. Le mode non-contact au contraire contourne cette difficulté en compensant le terme de dissipation visqueuse dans l'équation différentielle par le contrôle de l'amplitude d'oscillation du levier. Ainsi, le comportement dynamique de l'oscillateur est essentiellement contrôlé par la constante de temps du contrôleur d'amplitude qui est de l'ordre de quelques millisecondes.

Excitée à une fréquence f quelconque et en l'absence d'interaction pointe-surface (terme $F(z)$ négligé dans l'équation précédente), la solution de l'équation est une solution harmonique de la forme $z(t) = A \cos(2\pi ft + \varphi)$. A et φ sont respectivement l'amplitude de vibration et la phase du cantilever par rapport à la force excitatrice. Elles sont reliées à la fréquence d'excitation et aux propriétés du cantilever par les relations bien connues de l'oscillateur harmonique, représentées graphiquement sur la figure 2.6 :

$$\begin{cases} A(f) = \frac{A_0}{\sqrt{Q^2[1-(\frac{f}{f_0})^2]^2 + (\frac{f}{f_0})^2}} \\ \varphi(f) = \arctan\left(\frac{f}{f_0 Q[(\frac{f}{f_0})^2 - 1]}\right) \end{cases}$$

A la résonance, l'amplitude est maximale et vaut $A = A_0$ et l'oscillateur est alors en

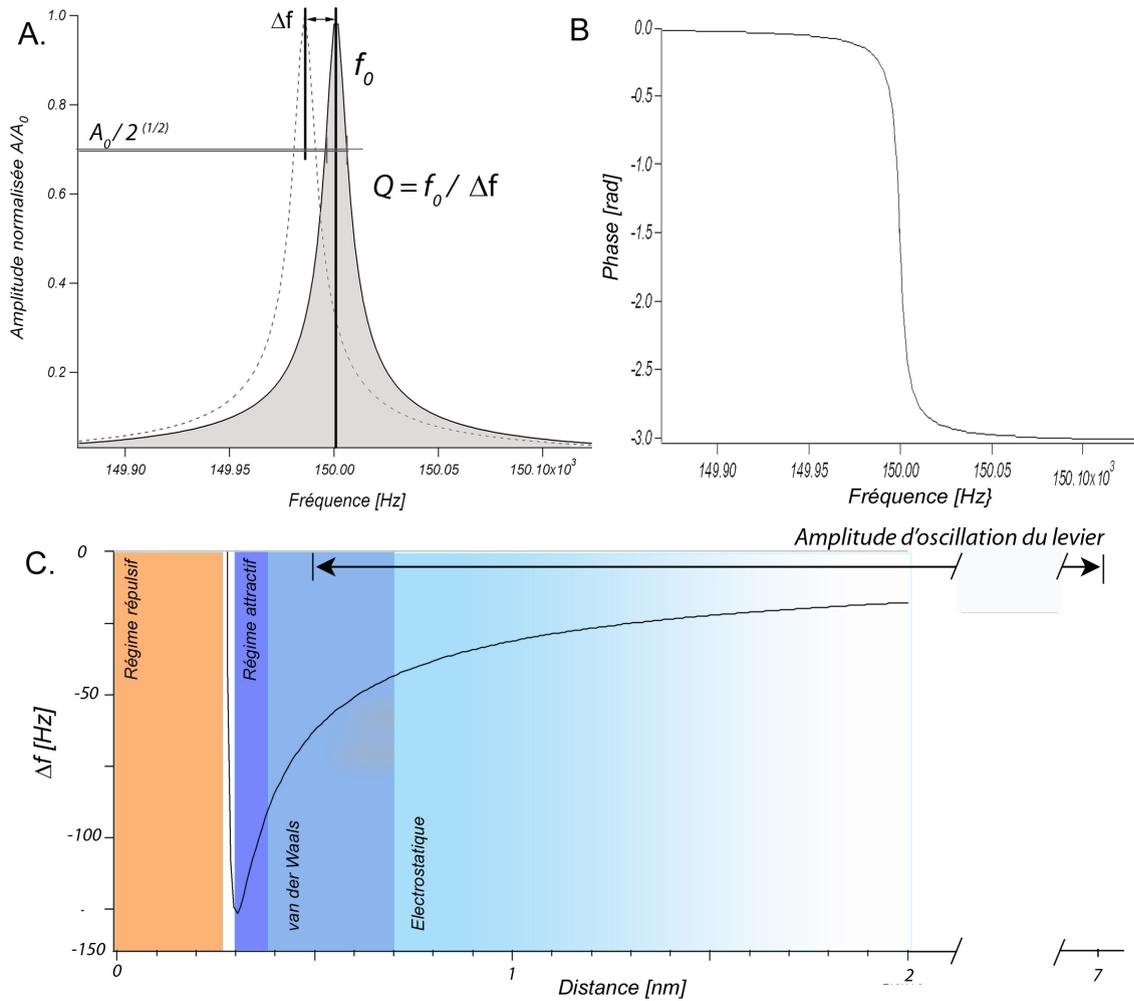


Fig. 2.6: **Principe du nc-AFM** : En maintenant constante la phase et l'amplitude d'oscillation du cantilever à la résonance ($-\pi/2$, A_0), le décalage en fréquence Δf du cantilever par rapport à sa fréquence de résonance f_0 produit par les forces d'interaction pointe-surface, peut être mesuré et utilisé pour asservir les positions de la surface.

quadrature de phase retard par rapport à l'excitation $\varphi = -\pi/2$. On a aussi la relation $A_0 = QA_{exc}$ qui relie l'amplitude à la résonance à l'amplitude d'excitation.

Proche de la surface, l'oscillateur harmonique est perturbé par la force d'interaction qui se développe entre la pointe et la surface. Cette force est la somme des contributions à courte et longue portée discutées précédemment. Dans ce cas, le terme $F(z)$ dans l'équation précédente ne peut plus être négligé. La technique de nc-AFM tend à conserver le mouvement harmonique du cantilever à sa fréquence de résonance en fixant sa phase $\varphi = -\pi/2$. Donc, si on continue de postuler une solution harmonique à l'équation précédente, $z(t) = A_0 \cos(2\pi f_0 t - \pi/2)$, alors $\dot{z}(t) = -2\pi f_0 A_0 \sin(2\pi f_0 t - \pi/2) = +2\pi f_0 A_0 \cos(2\pi f_0 t)$. En remplaçant ce terme dans l'équation et en utilisant les relations

de l'oscillateur harmonique ci-dessus, on voit que le terme lié à la force excitatrice est le terme associé aux forces dissipatives se compensent exactement dans l'équation du mouvement de l'oscillateur. Cette discussion n'est vraie que si la condition d'excitation à la résonance est continûment vérifiée, et si l'amplitude d'oscillation à la résonance A_0 est maintenue constante. Ces deux éléments sont respectés en nc-AFM. Ainsi, l'équation du mouvement 2.10 se simplifie telle que :

$$m\ddot{z}(t) + kz(t) = F(z) \quad (2.11)$$

Par conséquent, en nc-AFM le décalage en fréquence Δf de l'oscillateur est lié aux seules forces d'interaction pointe-surface d'origine conservative.

En linéarisant l'expression de la force d'interaction-ce qui correspond à considérer de petites amplitudes d'oscillation-on montre que le décalage en fréquence est simplement relié au gradient de force sous la forme :

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{1}{2k} \frac{dF}{dz} \quad (2.12)$$

Pour de faibles amplitudes de l'ordre de la portée des forces courte-portée ($z \simeq 0.3$ nm), le décalage en fréquence Δf est simplement proportionnel au gradient de la force $\delta F_{ts}/\delta z$. Cependant, l'approche linéarisée du Δf est très insuffisante pour décrire ce qu'il se passe lorsque l'ordre de grandeur des oscillations est de plusieurs nanomètres (10 nm), ce qui est pratiquement toujours le cas avec un instrument reposant sur une détection optique des oscillations comme le nôtre. Dans ce cas, l'amplitude des oscillations est grande devant la portée des interactions chimiques et Van der Waals. En d'autres termes, pendant sa période d'oscillation, le cantilever sonde une force moyenne non-linéaire (cf. figure 2.6 **C**). La dynamique du cantilever doit être décrite en prenant en compte sa trajectoire le long du champ de force non linéaire. Dans ce cas, Giessibl a montré que le lien entre Δf et la force d'interaction est donné par [142, 143] :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{kA_0\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \sin \omega t F(z_0 + A_0 \sin \omega t) dt. \quad (2.13)$$

Notons enfin que Giessibl a introduit un décalage en fréquence normalisé γ donné par :

$$\gamma(z, A) = \frac{kA_0^{3/2}}{f_0} \Delta f(z, A_0) \quad (2.14)$$

Ce paramètre est utile pour comparer des résultats enregistrés avec différentes amplitudes expérimentales. Nous verrons comment l'utiliser pour la calibration de l'amplitude d'oscillation du cantilever du microscope dans la section 2.2.2.

2.1.3 La diffraction d'électrons lents (LEED)

La diffraction d'électrons lents (Low Electron Energy Diffraction, LEED) est une technique permettant d'accéder à la périodicité et à la symétrie du réseau de surface. L'étude de la structure d'une surface se fait par diffraction d'un faisceau d'électrons incidents par les premières couches atomiques du substrat. De plus, l'électron doit avoir une longueur d'onde du même ordre de grandeur que la maille de surface pour être sensible aux distances inter-atomiques. Pour cela, on utilise des électrons de faible énergie car :

1. La longueur de De Broglie pour des électrons de 100 eV est de l'ordre du paramètre de maille élémentaire :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = 1.2\text{\AA}$$

2. Le libre parcours moyen des électrons dans la gamme 30-3000 eV est très faible, de l'ordre de quelques nanomètres. Seuls les électrons pénétrant les premières couches atomiques peuvent être diffractés élastiquement.

2.1.3.1. Principe

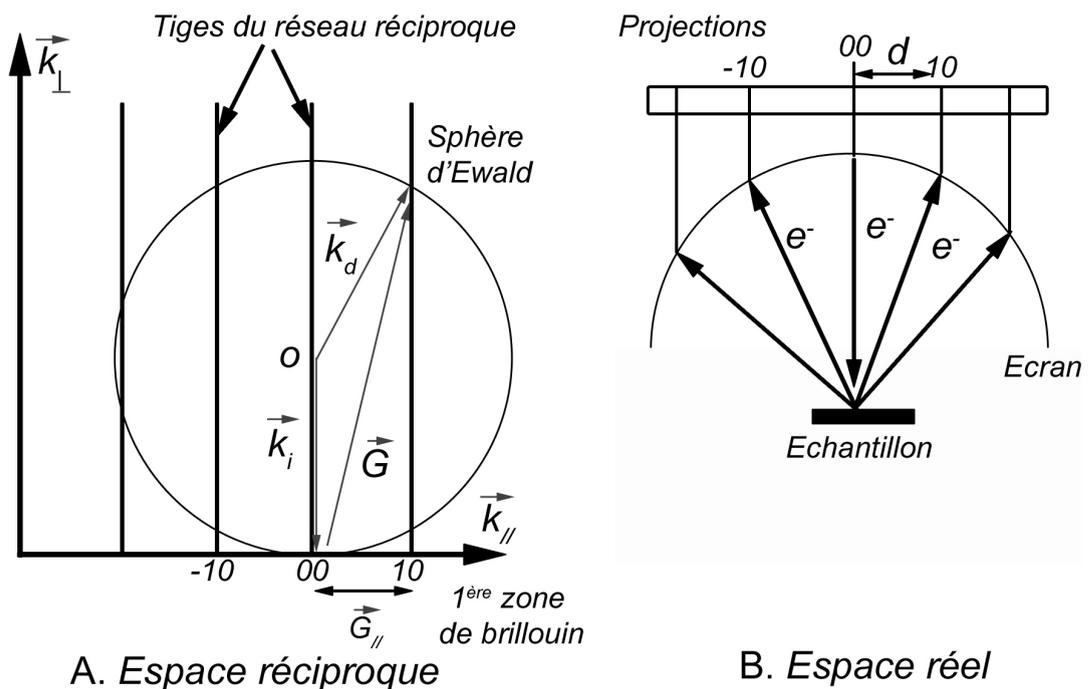


Fig. 2.7: **A.** Construction d'Ewald, **B.** Passage de l'espace réciproque à l'espace réel (écran du diffractomètre).

La théorie cinématique est suffisante pour décrire les aspects essentiels de la diffraction de Bragg. Dans le cadre de cette théorie, les électrons diffractés émergent dans des directions particulières qui dépendent du réseau de surface, définies par les conditions de Laue :

$$\vec{k}_{d//} + \vec{k}_{i//} = \vec{G}_{//} \quad (2.15)$$

avec $k_{d//}$ et $k_{i//}$ les composantes parallèles à la surface des vecteurs d'ondes des électrons diffractés et incidents, et $G_{//}$ une composante parallèle du réseau réciproque associé au réseau bi-dimensionnel de l'espace direct. La condition pour la conservation du moment s'écrit :

$$k_{d//} + k_{i//} = G_{//} \quad (2.16)$$

La construction d'Ewald, décrite sur la figure 2.7 **A** permet de visualiser simplement les différents moments k dans l'espace réciproque et de les transcrire par simple homothétie dans l'espace réel, comme le montre également la figure 2.7 **(b)**. A chaque nœud du réseau réciproque, on associe une tige infinie perpendiculaire à la surface. En incidence normale ($k_{//}$), l'extrémité du vecteur d'onde du faisceau incident est centré au point (0,0) du réseau réciproque de surface. On construit alors une sphère de rayon $k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i}$. La conservation du moment (2.16) est remplie à chaque intersection des tiges infinies avec la sphère.

Le passage de l'espace réciproque à l'espace réel, représenté sur la figure 2.7, se fait en considérant que la sphère d'Ewald (espace réciproque) est homothétique à l'écran du LEED (espace réel). Les taches détectées sur l'écran fluorescent du LEED correspondent donc, à une homothétie près, à l'intersection des tiges de diffraction infinie associées aux nœuds du réseau avec la sphère d'Ewald.

Les vecteurs de base du réseau réciproque (\vec{a}^*, \vec{b}^*) sont reliés aux vecteurs de base (\vec{a}, \vec{b}) de la maille élémentaire de surface dans l'espace réel par :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})}, \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})}, \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \quad (2.17)$$

où \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs de base dans le réseau réel.

2.1.3.2. Implémentation expérimentale

Le figure 2.8 présente le principe de fonctionnement d'un diffractomètre LEED. Il est constitué d'un canon à électrons porté à un potentiel V et fournissant des électrons entre 10 et 1000 eV, et de quatre grilles portées à différents potentiels. Le canon bombarde la surface d'électrons qui sont diffractés dans différentes directions. Les électrons diffractés

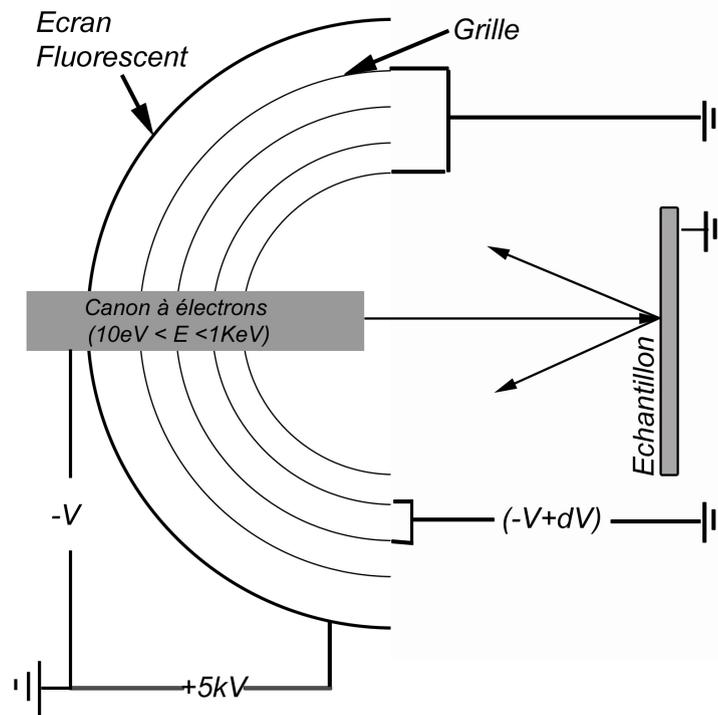


Fig. 2.8: Principe de fonctionnement du LEED.

sont ensuite triés (ceux diffusés inélastiquement de ceux diffusés élastiquement) par un dispositif de grilles portées à différents potentiels, servant de filtre passe-haut et passe bas. Les électrons diffusés élastiquement sont ensuite accélérés vers l'écran fluorescent hémisphérique par la tension à laquelle il est soumis (+5 kV). Ils impactent l'écran faisant apparaître des spots lumineux qui constituent les clichés de diffraction.

2.2. Les dispositifs expérimentaux

2.2.1 Le bâti VT-STM

La figure 2.9 présente deux vues du bâti expérimentale comportant le microscope à effet tunnel à température variable (VT-STM Omicron®). Cette enceinte est constituée d'un sas d'introduction rapide, d'une chambre de préparation et d'une chambre d'analyse. Ces parties sont interconnectées entre elles par des vannes ultrarapides, et peuvent donc être isolées les unes des autres. La figure 2.10 est une représentation schématique en vue de dessus de ce bâti expérimental. Les échantillons sont introduits dans le bâti via le sas d'introduction de faible volume, capable d'atteindre l'ultravide rapidement par l'association d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire, et sont acheminés dans les différentes chambres par l'intermédiaire de translateurs linéaires. L'introduction

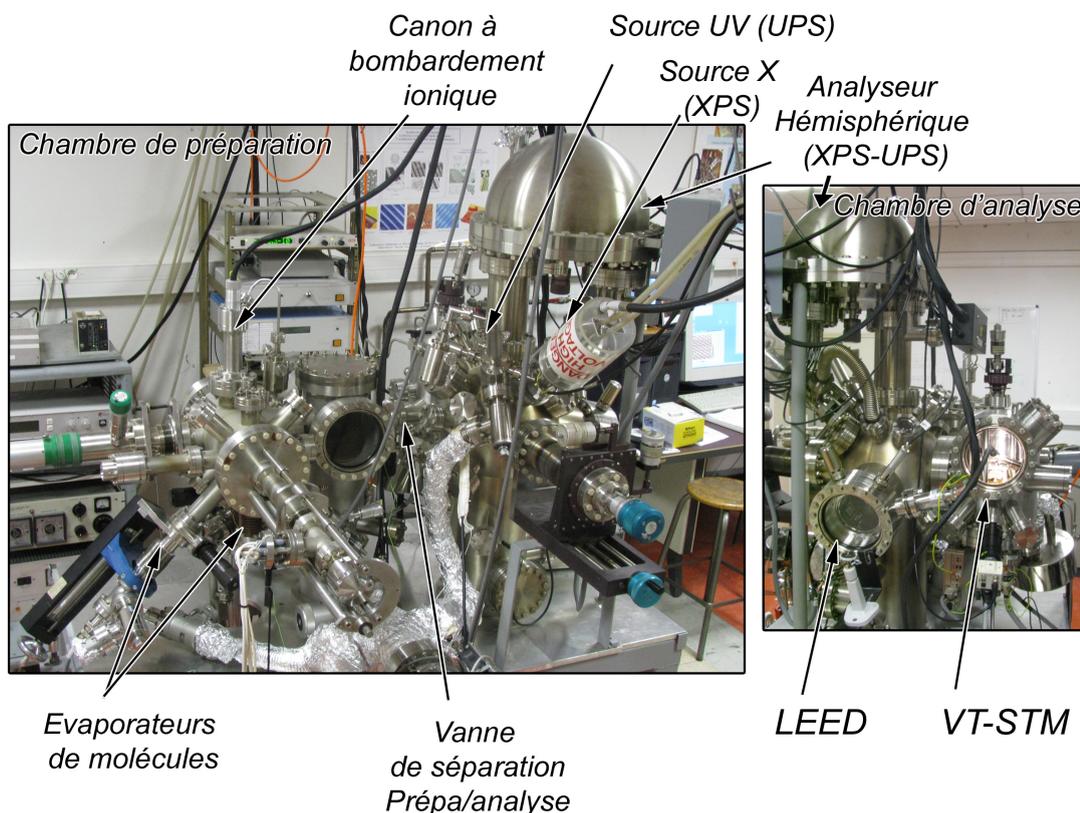


Fig. 2.9: Présentation du bâti ultravide du VT-STM.

des échantillons dans le STM se fait par un wobble stick.

La chambre de préparation est équipée d'un système de pompage (pompe primaire, pompe turbo-moléculaire, pompe ionique et sublimateur de titane), d'une jauge de pression et d'un spectromètre de masse pour maintenir et contrôler l'ultravide. Elle comporte également un canon à ions, un dispositif de chauffage radiatif placé sur un translateur (nécessaire à la préparation des surfaces sous vide), et quatre cellules d'évaporation pour les dépôts de molécules. La chambre d'analyse possède son propre système de pompage (pompe ionique, sublimateur de titane) et une jauge de pression. Cette partie est dédiée à l'analyse des échantillons avec : un dispositif de photoémission (XPS ou UPS), un diffractomètre d'électrons lents (LEED) et le microscope à effet tunnel à température variable.

Le microscope utilisé expérimentalement est un microscope à température variable Omicron[®] (figure 2.11). Il est possible de travailler à basse température ($\sim 100\text{K}$) grâce à un système de refroidissement par azote liquide, ainsi qu'à haute température en utilisant un porte-échantillon chauffant.

La station d'accueil du porte-échantillon est montée sur une platine découplée mécaniquement du bâti par des ressorts. La platine supporte sur sa périphérie un ensemble de

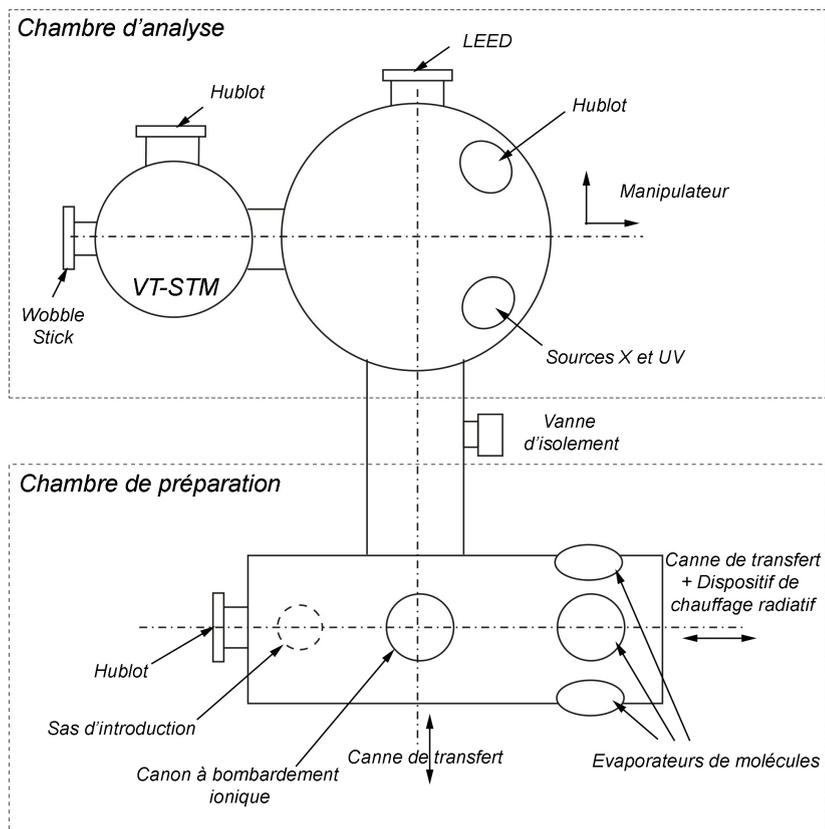


Fig. 2.10: Schéma en vue de dessus du bâti expérimental VT-STM représentant les deux enceintes.

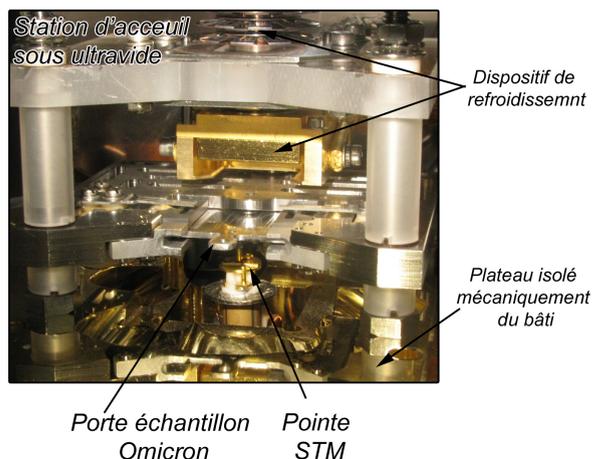


Fig. 2.11: Présentation de la station d'accueil ultraviolette des portes échantillons du VT-STM Omicron®.

plaques cuivres-aimants qui la stabilisent en produisant des courants de Foucault. La fréquence de résonance d'un tel système est de 2 Hz. L'échantillon est orienté vers le bas sur le porte échantillon. La pointe est montée sur un tube piézo-électrique permettant le balayage de la surface en \vec{x} et \vec{y} dans le plan de la surface, et suivant \vec{z} , l'échantillon

restant fixe. Dans ce dispositif, la tension tunnel (V_t) s'applique à la pointe, l'échantillon étant mis à la masse. Les mesures STM ont été réalisées en mode courant constant pour des valeurs comprises entre $0.2 \text{ nA} < I < 2 \text{ nA}$ pour des tensions entre $-1.8 \text{ V} < V_t < +1.8 \text{ V}$.

2.2.2 Le bâti VT-AFM

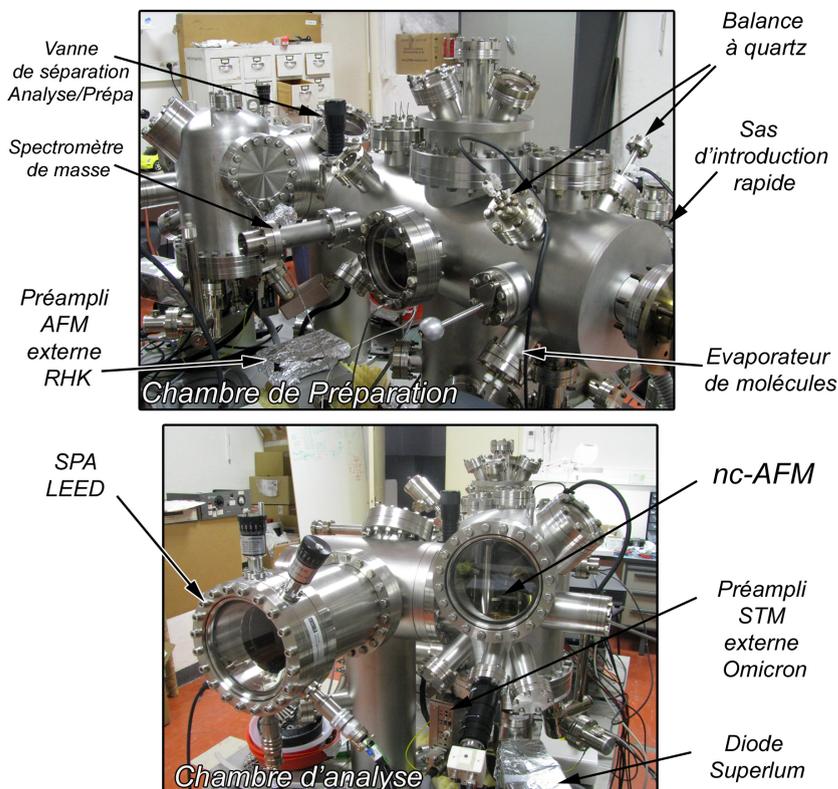


Fig. 2.12: Présentation du bâti ultravide du VT-AFM.

La figure 2.12 est une vue du bâti supportant le microscope à force atomique à température variable (VT-AFM Omicron®). La structure du bâti est semblable à celle du VT-STM décrite précédemment. Ce dispositif est opérationnel en partie depuis décembre 2008.

La figure 2.13 est un schéma représentatif de ce bâti expérimental en vue de dessus. La chambre de préparation comporte un dispositif de chauffage radiatif et de chauffage par bombardement électronique. Les dépôts organiques sont effectués *via* deux évaporateurs de molécules constitués de creusets en nitrure de bore pyrolitique (PBN), et entourés d'un filament de tungstène. Les évaporateurs sont placés en face de deux balances à quartz pour contrôler le flux pendant la sublimation.

La chambre d'analyse est dédiée à la caractérisation structurale des échantillons

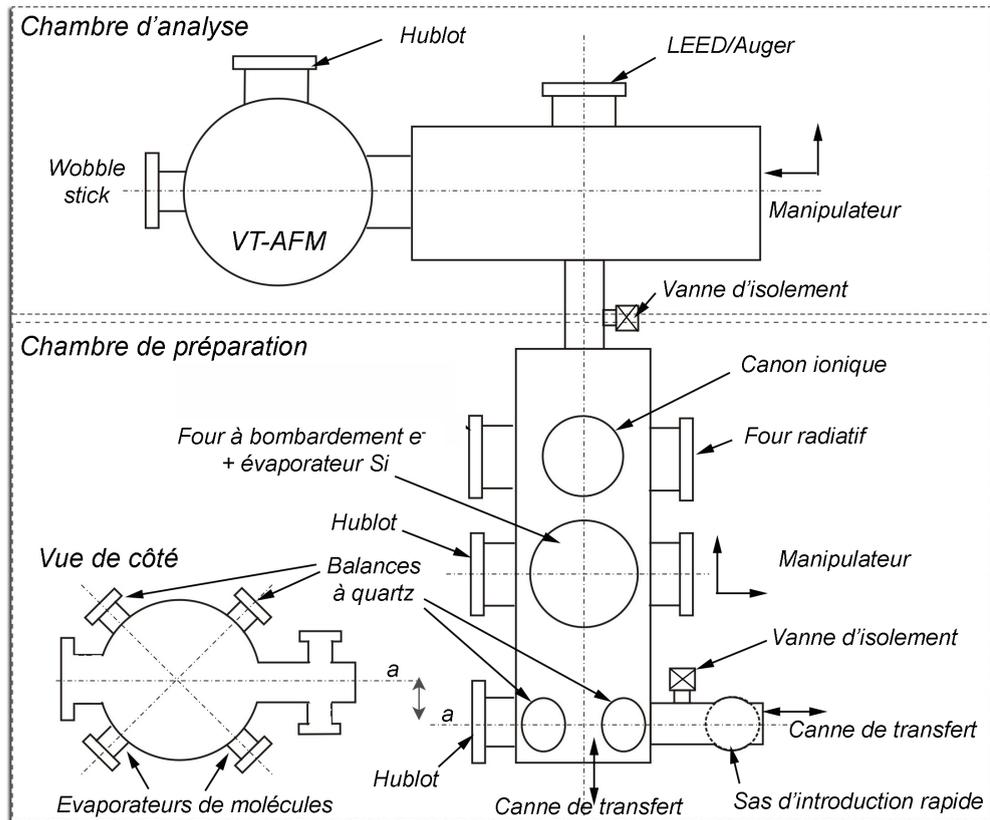


Fig. 2.13: Schéma en vue de dessus du bâti ultravide du VT-AFM représentant les deux enceintes. L'enceinte de préparation est aussi représentée en vue de côté.

avec : un diffractomètre d'électrons lents (LEED) à bas courant d'émission (OCI Vacuum MicroEngineering) et le microscope à force atomique à température variable. Le LEED bas courant permet l'étude structurale des surfaces isolantes en utilisant un courant d'émission électronique faible ($200 \mu\text{A}$ maximum). Les électrons diffractés sont d'abord collectés par un double étage de microchannel plate (MCP) dans le but d'amplifier le rapport signal/bruit du cliché de diffraction. Les électrons supplémentaires produits par le MCP sont ensuite réaccélérés vers un écran fluorescent.

Le schéma du chemin optique du VT-AFM est présenté sur la figure 2.14. L'ensemble de la détection optique est placé sous ultravide et la lumière laser est injectée dans le vide *via* une fibre optique. L'alignement du laser sur le cantilever, i.e. sous UHV, se fait au moyen de deux moteurs pas-à-pas (L_x , L_y) : L_x permet le contrôle des déplacements latéraux de la fibre, i.e. dans la direction perpendiculaire au cantilever, et L_y commande l'alignement du laser dans la direction longitudinale du cantilever (au bout). L'alignement de la lumière réfléchiée par le cantilever sur le photo-détecteur se fait au moyen d'un troisième moteur L_{psd} . Dans cet instrument, la pointe est solidaire du scanner piézo-électrique, alors que le faisceau laser reste fixe. Cela suppose qu'une attention par-

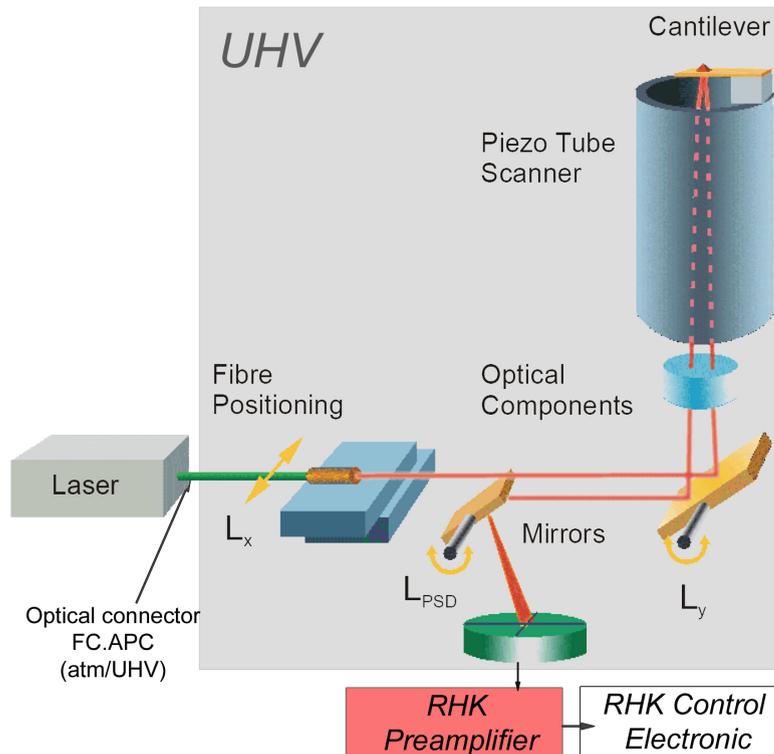


Fig. 2.14: Schéma du chemin optique pour la détection des déflexions du cantilever dans le VT-AFM.

ticulière soit portée à la façon dont les cantilevers sont montés sur leur support pour que le faisceau laser soit bien centré dessus, sans quoi les variations d'intensité lumineuse peuvent apparaître pendant le balayage par "effets d'ombrage".

Le VT-AFM peut fonctionner à basse température ($\simeq 50K$) par un refroidissement à l'hélium liquide. L'instrument est contrôlé par une électronique RHK[®] comprenant un pré-amplificateur externe, un module de conditionnement des signaux du photo-cadran (calcul du signal de déflexion normale et latérale du cantilever), une PLL digitale et un module analogique de contrôle des déplacements de la surface par les céramiques piézo-électriques. L'instrument a été légèrement modifié à notre demande par Omicron[®]. En remplacement du pré-amplificateur externe RHK[®], un pré-amplificateur *in situ* doit être implémenté bientôt. Dans ce but, Omicron[®] a adapté un boîtier blindé sous la platine principale de l'AFM pour recevoir le nouveau pré-amplificateur. L'autre modification a été le remplacement du laser Omicron d'origine (Laser IIIB P < 7 mW, $\lambda = 830$ nm) par une diode super-luminescente (Superlum SLD371, longueur d'onde = 844 nm dont la largeur mi-hauteur est de 47 nm, et la puissance en sortie de l'ordre du mW). L'intérêt de remplacer le laser par une diode est que la réponse spectrale de cette dernière autour de sa fréquence centrale est plus large, et donc que la longueur de cohérence de la lumière

est plus courte. Ceci permet de réduire les effets d'interférences lumineuses liées au laser et à sa grande longueur de cohérence, et les effets de modulation de l'intensité du bruit de fond sur le photo-détecteur. La SLD est aussi plus stable que la lumière laser car elle n'est pas sensible aux variations de modes dans la cavité laser, et réduit le "bruit lumineux" lié au "hopping mode" des lasers.

Le VT-AFM peut être aussi utilisé en mode STM. Dans ce cadre, l'instrument dispose d'un premier étage de conversion I/V *in situ* et d'un deuxième étage d'amplification externe comme implémenté sur le VT-STM.

Calibration en amplitude du VT-AFM

Nous proposons ici de détailler la méthode de calibration de l'amplitude de l'oscillation du cantilever. C'est une étape délicate en nc-AFM, mais néanmoins nécessaire pour une analyse quantitative des données expérimentales. Pour cela, il est nécessaire de corrélérer le signal de l'oscillation du cantilever mesuré par le photo-détecteur (en mV) aux déplacements verticaux de la céramique piézo-électrique supportant la pointe (la surface étant fixe dans l'instrument). Cette dernière est la seule à être calibrée précisément.

Le principe de la calibration est le suivant. Nous avons représenté sur la figure 2.15 les courbes théoriques de décalage en fréquence Δf en fonction de la distance pointe surface z calculées pour plusieurs amplitudes d'oscillation comprises entre 2 et 20 nm (valeurs pics). Ces courbes sont calculées avec la relation de Giessibl dans le cas d'un potentiel d'interaction van der Waals dispersif et d'un potentiel de Morse (*cf.* équation 2.9 page 29).

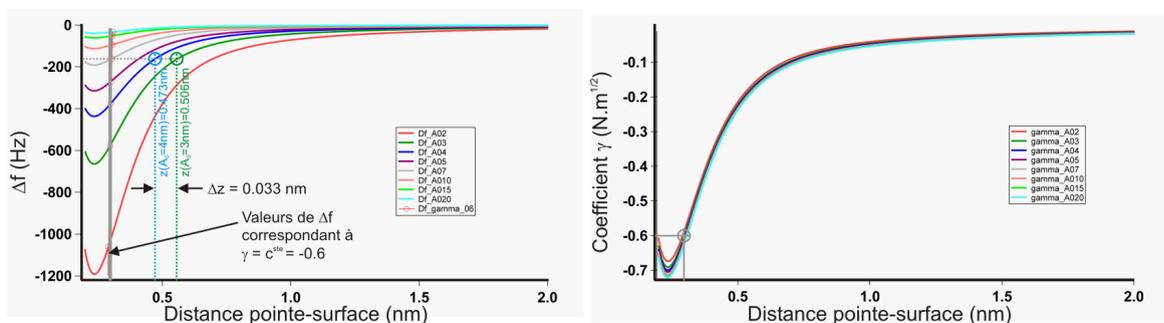


Fig. 2.15: **A.** Courbes théoriques Δf vs. z (nm) pour différentes amplitudes d'oscillation. **B.** Courbes théoriques du Δf normalisé, γ , vs. de z (nm) pour les mêmes amplitudes d'oscillation.

On remarque immédiatement la non-linéarité de la relation amplitude en fonction de la distance (issue de la non-linéarité du Δf avec la distance z), puisque pour une valeur de Δf donnée, une réduction d'amplitude donnée, par exemple de 4 à 3nm (courbes verte

à bleu, respectivement, *cf.* droite horizontale sur la figure 2.15 **A.**), ne conduit pas à un déplacement vertical de la surface d'un montant équivalent à la réduction d'amplitude faite, soit $\Delta A_0 = 1$ nm, mais dans ce cas à seulement $\Delta z = 0.033$ nm.

Pour s'affranchir de cette non linéarité tout en conservant le bénéfice de la calibration en z de la céramique piézo-électrique, on calcule pour chaque courbe le coefficient $\gamma(z)$ introduit par Giessibl et correspondant à un " Δf normalisé".

$$\gamma(z) = \frac{kA_0^{3/2}}{f_0} \Delta f(z)$$

La figure 2.15 **B** reporte les courbes γ en fonction de z dérivées des courbes $\Delta f(z)$ précédentes. A l'exception des petites amplitudes, les courbes présentent toutes un comportement qui n'est effectivement plus "amplitude-dépendant", mais uniquement "distance-dépendant". On a aussi reporté sur la figure **A** les valeurs de Δf correspondant à une valeur de gamma constante = $-0.6 \text{ N.m}^{-0.5}$. On voit là encore que toutes ces valeurs correspondent à une même valeur de z , indépendamment de la valeur de l'amplitude. La calibration de l'amplitude d'oscillation devient alors possible.

Expérimentalement, on fixe arbitrairement une valeur référence de γ , γ_{ref} , correspondant à une valeur de Δf proche du régime répulsif. Puis, pour chaque amplitude $A_0^1, A_0^2, \dots, A_0^{(n)}$, on calcule la valeur de $\Delta f^{(1)}, \Delta f^{(2)}, \dots, \Delta f^{(n)}$ telle que :

$$\Delta f^{(i)} = \frac{f_0 \gamma_{ref}}{kA_0^{(i)3/2}}$$

Chaque valeur de Δf ainsi obtenue est ensuite injectée dans la PLL comme signal de référence, et on mesure les déplacements en z de la céramique associés à chacune de ces valeurs.

La figure 2.16 présente une courbe obtenue expérimentalement de la variation de z en fonction de A_0 . On s'assure préalablement que la pointe sonde les forces courtes portées, et que le drift vertical soit suffisamment faible. On obtient donc par cette méthode la conversion voulue V/nm. Le coefficient directeur de la droite obtenue est de $b = 10.8 \text{ \AA/mV rms}$. Avec notre instrument, le seuil d'oscillation minimum, stable et détectable par la PLL, étant de l'ordre de 1.5 mV rms, on déduit que cela correspond à 1.6 nm rms, soit 4.6 nm pic-pic. Cette valeur est typique des AFM fonctionnant en détection optique. Cette calibration est à faire pour chaque levier.

Aspects expérimentaux Les cantilevers utilisés sont fabriqués en Silicium n^+ de résistivité égale à $R = 0.01-0.02 \text{ } \Omega/cm$ et fournis par la marque NanoSensors®. Ces cantilevers ont une fréquence de résonance $f_0 = 146-236 \text{ KHz}$, une constante de raideur

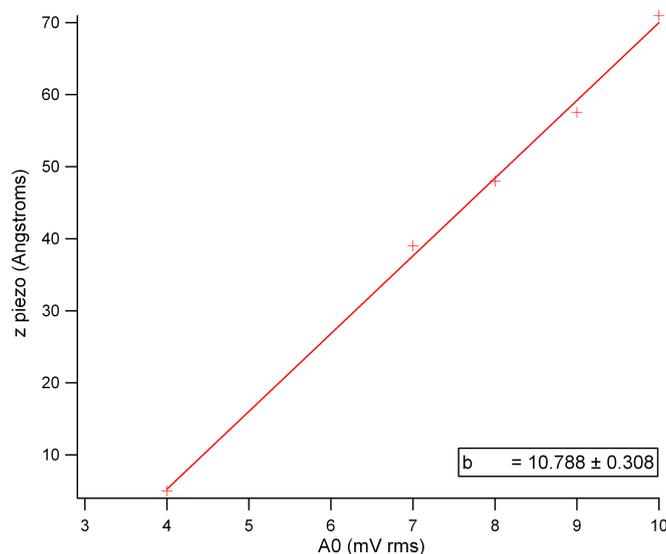


Fig. 2.16: Courbes expérimentales $z(\text{nm})$ vs. de $A_0(\text{mV rms})$. ($\gamma = -221$, échantillon = KBr).

$k = 21\text{-}98 \text{ N/m}$, et peuvent être "non-coated" (PPP-NCI-50) ou "Pt/Ir coated" (PPP-NCIPt-20).

Outre la qualité de la pointe (taille, forme), six paramètres sont impliqués dans l'imagerie nc-AFM :

- la constante de raideur du cantilever k ($k = 21\text{-}98 \text{ N/m}$)
- la fréquence de résonance du cantilever f_0 ($f_0 = 146\text{-}236 \text{ KHz}$)
- le facteur de qualité du cantilever Q ($Q \simeq 30\,000$)
- l'amplitude d'oscillation A_0 (A_0 de 5 à 20 nm selon les leviers)
- le décalage en fréquence du cantilever Δf ($\Delta f \simeq 2\text{-}120 \text{ Hz}$)
- le voltage V appliqué entre la pointe et l'échantillon ($V \simeq \pm 5 \text{ V}$)

Les trois premiers paramètres dépendent uniquement du cantilever utilisé. Les trois derniers sont librement ajustables par l'expérimentateur durant la mesure.

2.3. Substrats et molécules utilisées

2.3.1 Préparation des substrats sous UHV

Ag(111) La surface du monocristal d'Ag(111) est nettoyée sous ultravide par plusieurs cycles de décapage par des ions Ar^+ (tension d'accélération 1.5 kV, courant d'émission 1.2 μA), puis reconstruite par recuits à environ 450°C pendant 1 min.

KCl et HOPG Les échantillons de KCl(001) et de graphite (HOPG) sont clivés à l'air puis rapidement introduits dans l'enceinte. Une fois sous ultravide, ils sont chauffés à 200°C pendant 30-45 min pour désorber les contaminants de surface.

La propreté et l'état de la surface de ces échantillons sont ensuite contrôlés au moyen des techniques d'analyse à disposition (STM, LEED, XPS, UPS). En nc-AFM, on cherche aussi, pour chaque surface avant le dépôt de molécules, la tension entre la pointe et l'échantillon permettant de s'affranchir des forces électrostatiques longues portées.

La seconde phase de la préparation des échantillons consiste à déposer les molécules sur la surface propre à l'échelle atomique. Les molécules sont préalablement purifiées sous vide secondaire ($\simeq 10^{-7}$ mbar) pour éliminer la plus grande partie des contaminants. Ensuite, sous ultravide, elles sont de nouveau chauffées graduellement jusqu'à leur température de sublimation. La procédure de purification est terminée lorsque la pression cesse d'augmenter avec le chauffage du creuset où sont stockées les molécules. Lors d'un dépôt, la surface est amenée devant le creuset qui est chauffé à quelques degrés au-dessus de la température de sublimation des molécules. Le taux d'évaporation dépend de la température et de la molécule concernée, et peut être mesuré avec une balance à quartz.

2.3.2 La molécule d'HexaHydroxy TriPhénylène (HHTP)

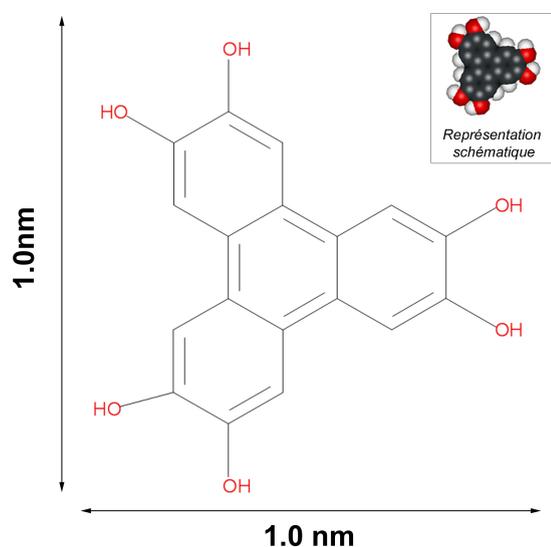


Fig. 2.17: Molécule de 2, 3, 6, 7, 10, 11-hexahydroxy triphénylène (HHTP). Dans l'encart, la représentation schématique de la molécule utilisée dans ce manuscrit.

La figure 2.17 est une représentation chimique de la molécule de 2, 3, 6, 7, 10,11-hexahydroxy triphénylène (HHTP) fournie par la société Aldrich®. Cette molécule de formule $C_{18}H_{12}O_6$ est constituée de trois cycles aromatiques centraux et de six groupes fonctionnels alcools -O-H en périphérie.

Le dépôt de la molécule d'HHTP est fait par le chauffage d'un creuset en molybdène ou en nitrure de bore chauffé à environ 235°C qui est mis en regard de la surface. A cette température, l'évaporation correspond à un flux moléculaire de 0.1 MC/min.

2.3.3 La molécule de Benzene-1,4-diborique (BDDBA)

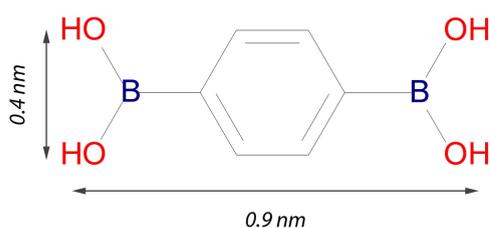


Fig. 2.18: Représentation schématique de la molécule de Benzene-1,4-diborique (BDDBA).

Une représentation schématique de la molécule de Benzene-1,4-diborique (BDDBA) (Benzene Di-Boronique Acid-BDDBA) est présentée figure 2.18. Cette molécule, de formule $C_6H_8B_2O_4$ et fournie par la société Aldrich®, est composée d'un cycle benzénique central et de deux groupements acides boriques $B(OH)_2$ en périphérie. Elle est le sujet de nombreuses recherches depuis quelques années pour des applications médicales comme antibiotique [144, 145], inhibiteur [146] ou pour le traitement de tumeurs [147] du fait de ces capacités de reconnaissance moléculaire de précurseurs bio-chimiquement actifs [148, 149]. Cette molécule, et plus particulièrement le groupement acide borique, s'avèrent être également un outil puissant pour l'élaboration de cristaux organiques maintenus par des ponts hydrogène [150, 151]. De plus, la possibilité de former des architectures covalentes en solution par la formation de liaisons chimiques B-O-B entre plusieurs molécules de BDDBA a récemment été mis en évidence [84].

La molécule de BDDBA est déposée par le chauffage d'un creuset en molybdène ou en nitrure de bore chauffé à environ 130°C mis en regard du substrat. Une évaporation à cette température correspond généralement à un flux moléculaire de 0,2 MC/min. Cependant, cette molécule possède la caractéristique de polymériser avec elle-même, et cette polymérisation d'une partie de la poudre contenue dans le creuset intervient irrémédiablement durant les évaporations. Il est donc nécessaire après plusieurs dépôts d'augmenter la température du creuset pour maintenir un flux moléculaire constant.

Chapitre 3. Etude de réseaux supramoléculaires : HHTP sur Ag(111)

Ce chapitre s'intéresse à l'étude structurale de films organiques de molécules de 2, 3, 6, 7, 10,11-hexahydroxy triphenylène (HHTP) sur une surface cristalline d'Ag(111). On montrera que la croissance des films d'HHTP est dépendante des conditions de preparation et conduit à différentes structures moléculaires en surface. Dans un premier temps, on décrira structurellement par LEED et STM les deux phases autoassemblées obtenues pour des préparations dites "faibles températures". A plus hautes températures, deux nouvelles phases moléculaires que nous décriront apparaissent sur la surface.

Enfin, par l'étude comparative de ces différentes structures moléculaires, on mettra en évidence la modification chimique des molécules sur la surface. Cette dénaturation consiste en une oxydation des fonctions alcools de la molécule par déshydrogénéation. Nous montrerons que ce changement chimique induit un renforcement des interactions intermoléculaires.

3.1. Phases supramoléculaires "faibles températures"

3.1.1 Phase supramoléculaire P1

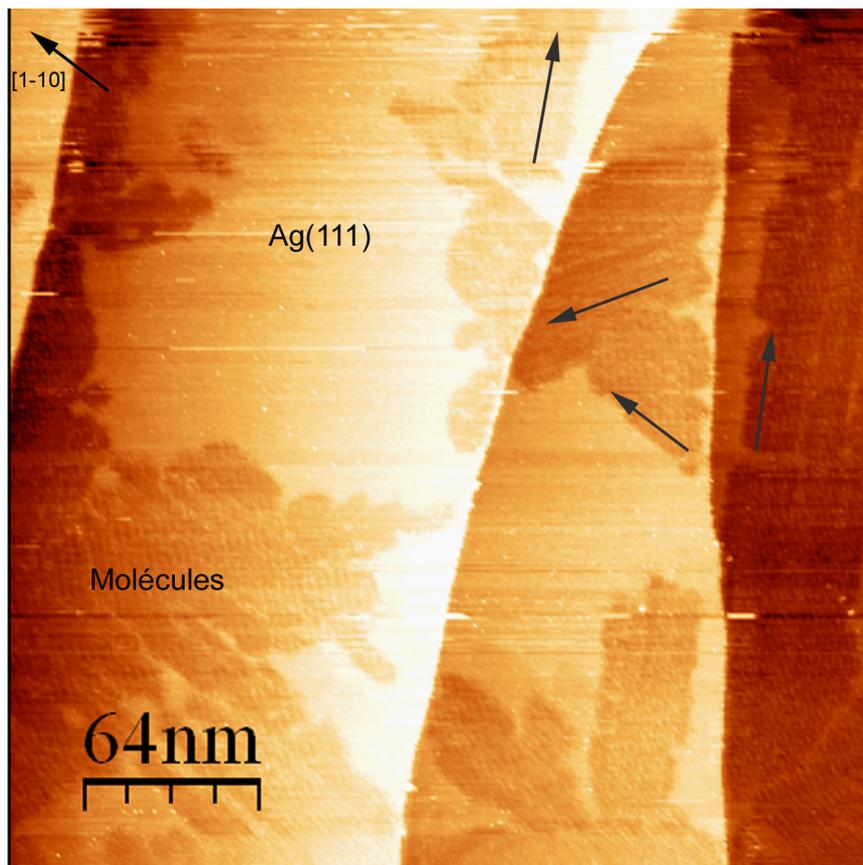


Fig. 3.1: Image STM (300×300) nm² des domaines moléculaires obtenus après évaporation d'HHTP sur le substrat d'Ag(111) à température ambiante, ($I = 0.6$ nA, $V = +0.17$ V).

La figure 3.1 présente une image STM de (300×300) nm² obtenue après un dépôt sur le substrat d'argent à température ambiante. Le taux de couverture du film moléculaire est d'environ 0.6 monocouche. D'une manière générale, la croissance des domaines moléculaires sur la surface s'effectue à partir des bords de marches, et s'étend sur les terrasses. Cela témoigne d'une diffusion importante des molécules à température ambiante, puisqu'elles sont susceptibles de s'auto-assembler en domaines bi-dimensionnels étendus sur de grandes surfaces. La croissance démarre dans un régime couche par couche au moins jusqu'à la seconde couche. Les domaines moléculaires sont allongés selon les directions représentées sur la figure par des flèches noires, et s'avèrent être parfaitement alignées avec les directions $\{111\}$ de l'argent.

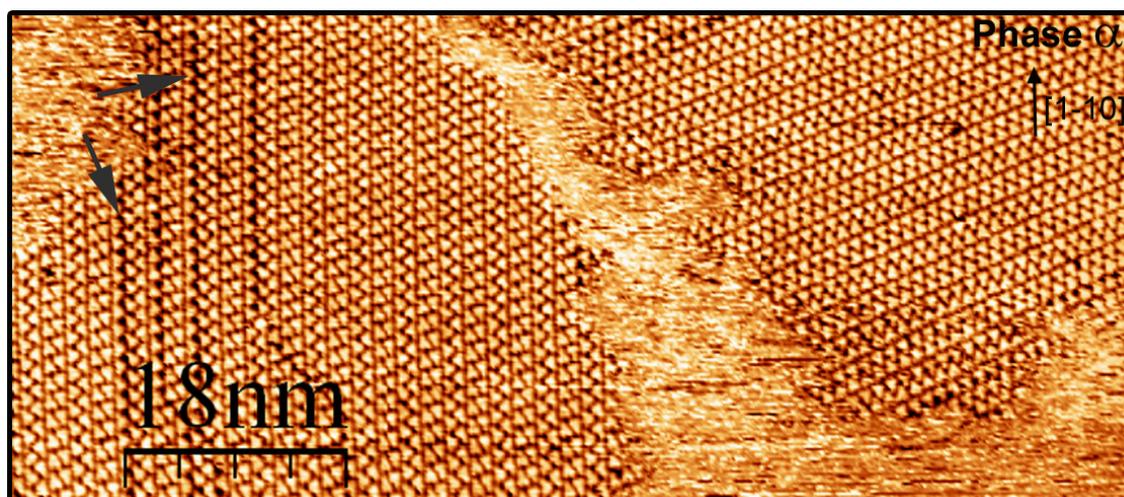


Fig. 3.2: Image STM de $(80 \times 35) \text{ nm}^2$ de deux domaines anisotropes d'HHTP sur Ag(111) après dépôt sur le substrat à température ambiante, ($I = 0.9 \text{ nA}$, $V = + 0.23 \text{ V}$). Les molécules ont une forme triangulaire dont la taille est compatible avec une adsorption à plat. Des lignes de fautes dans la structure moléculaire sont pointées par une flèche sur la figure.

L'image STM de la figure 3.2 présente la résolution moléculaire de la phase P1. On remarque que la molécule présente une forme triangulaire dont la taille est compatible avec une adsorption à plat ($\simeq 1 \text{ nm}$). La corrugation à l'intérieur d'un domaine est égale en moyenne à 1 \AA . Sur l'image STM, on remarque deux domaines anisotropes tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle de 120° . La structure moléculaire dans chaque domaine consiste en une juxtaposition de rangées parallèles de molécules d'HHTP, dont les orientations sont alignées avec les directions $\{1-10\}$ de la surface d'argent. Ces rangées sont constituées, à la manière d'une fermeture éclair, par deux lignes de molécules d'HHTP parallèles et enchevêtrées l'une dans l'autre. Lorsque cet enchevêtrement n'est pas respecté, il y a apparition de lignes de fautes dans la structure marquées par une flèche sur l'image.

D'après l'image STM de la figure 3.3, les molécules sont légèrement tournées de $\pm 5^\circ$ par rapport à la direction $[1-10]$ de l'argent. La structure, dont un modèle est présenté sur cette figure, consiste en réalité en une alternance de deux rangées moléculaires tournées de $+5^\circ$ puis de deux rangées tournées de -5° . La cohésion du film est assurée par deux types d'interactions intermoléculaires, pouvant être décomposés respectivement par une interaction suivant la direction des rangées, et par une interaction suivant la direction perpendiculaire aux rangées. Etant donnée l'anisotropie des domaines, on déduit que l'interaction dans la direction des rangées est plus favorable que celle intervenant entre

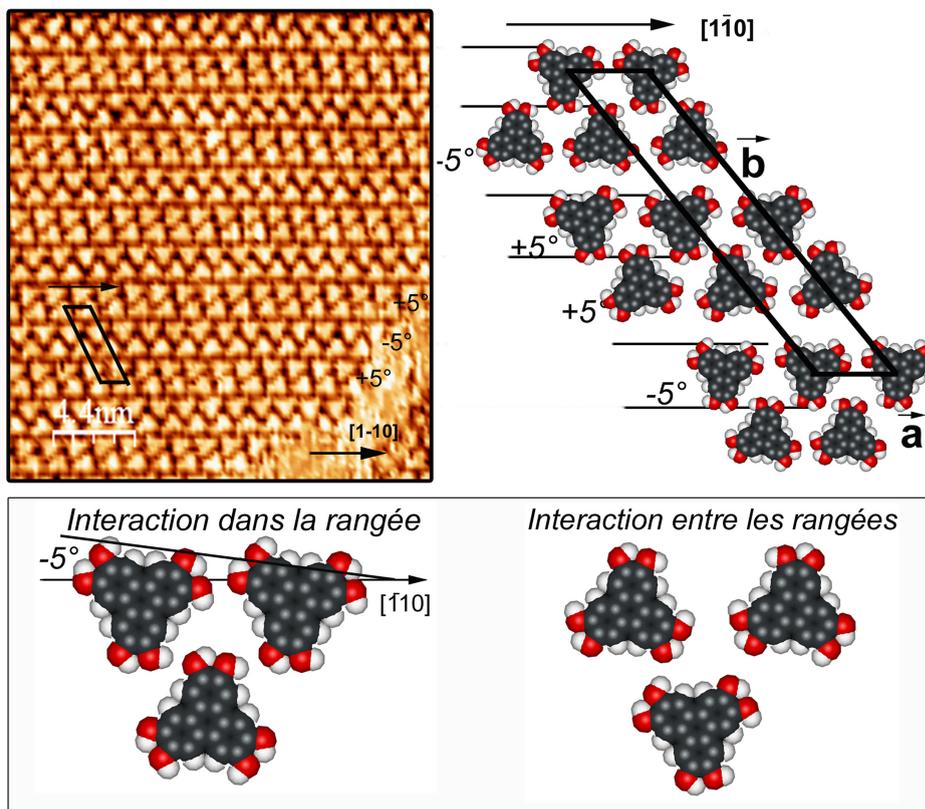


Fig. 3.3: Image STM de $(25 \times 25) \text{ nm}^2$ d'un domaine moléculaire organisé en phase P1, ($I = 0.5 \text{ nA}$, $V = + 0.3 \text{ V}$). Deux types d'interactions intermoléculaires dans la bande et entre les bandes assurent la cohésion de la structure. La maille hexagonal P1 est une $p(4 \times 16)$ de paramètre de maille $a = 11.4 \text{ \AA}$ et $b = 45 \text{ \AA}$.

rangées. La maille élémentaire a un paramètre de maille égale à $a = 11.4 \text{ \AA}$ et $b = 45 \text{ \AA}$ et contient 4 molécules par maille. Sa compacité est d'environ à $0.8 \text{ molécule/nm}^2$. D'après les mesures STM, cette maille est une $p(4 \times 16)$ par rapport à la maille de l'argent. Les mesures LEED, présentées sur la figure 3.4, montre un cliché compatible avec cette maille.

3.1.2 Evolution structurale en fonction de la température

La figure 3.5 est constituée de trois images STM, **A**, **B** et **C**, obtenues après évaporation des molécules d'HHTP sur la surface d'Ag(111) chauffée respectivement à 50°C , 100°C et 150°C .

L'image STM **A** montre l'apparition de fautes, notées P2, dans la structure P1. En général, lorsque la température de l'Ag(111) est augmentée ($\simeq 60^\circ - 100^\circ$), le nombre de ces lignes de fautes devient alors plus important dans les domaines moléculaires.

L'image **B** décrit un domaine P2 après le dépôt de molécules d'HHTP sur la surface

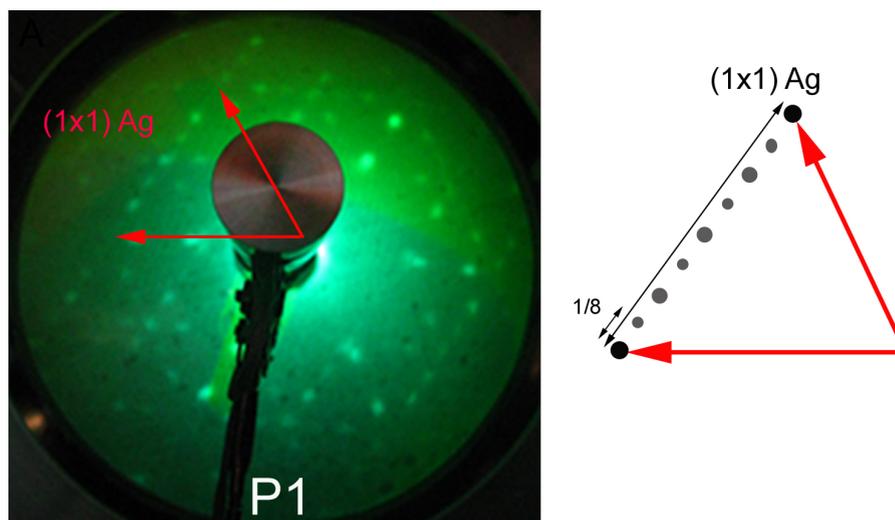


Fig. 3.4: Cliché LEED de la structure moléculaire *P1* obtenu à 65 eV.

chauffée à 100°C. A cette température, l'organisation de ces lignes de fautes devient prépondérante sur la surface, et on assiste en réalité à la formation d'une nouvelle structure. Cette nouvelle phase, nommée *P2*, se développe donc sur la surface au profit de la phase *P1* par activation thermique. On remarque sur l'image que les rangées de molécules organisées en *P1* deviennent alors des parois de domaines de la phase *P2*, et le séparent en plusieurs triangles équilatéraux.

L'image STM **C**, obtenue suite au chauffage à 150°C de l'Ag(111) pendant l'évaporation, montre la structure *P2* développée sur de grandes étendues sans qu'il y ait disparition de cette organisation périodique triangulaire.

3.1.3 Phase supramoléculaire *P2*

L'image STM de la figure 3.6 présente un domaine de la phase *P2*. Cette structure est constituée d'un assemblage de lignes parallèles de molécules d'HHTP toutes orientées de la même manière. D'après les mesures STM, le réseau moléculaire *P2* présente une structure hexagonale de paramètre de maille de $a = 11 \pm 1 \text{ \AA}$, alignée avec les trois directions de haute symétrie [1-10] du substrat d'Ag(111). La maille élémentaire contient une molécule ce qui correspond à une densité moléculaire de surface d'environ 0.8 molécule/nm². Sur l'encart de la figure 3.6, on remarque que les molécules d'un domaine présentent une configuration d'adsorption tournée d'un angle de 9° par rapport à la direction [1-10] de l'argent. Cette configuration d'adsorption est identique pour toutes les molécules constituant un domaine mais la rotation peut varier de $\pm 9^\circ$ entre les domaines.

A partir des données expérimentales, nous avons construit un modèle structural

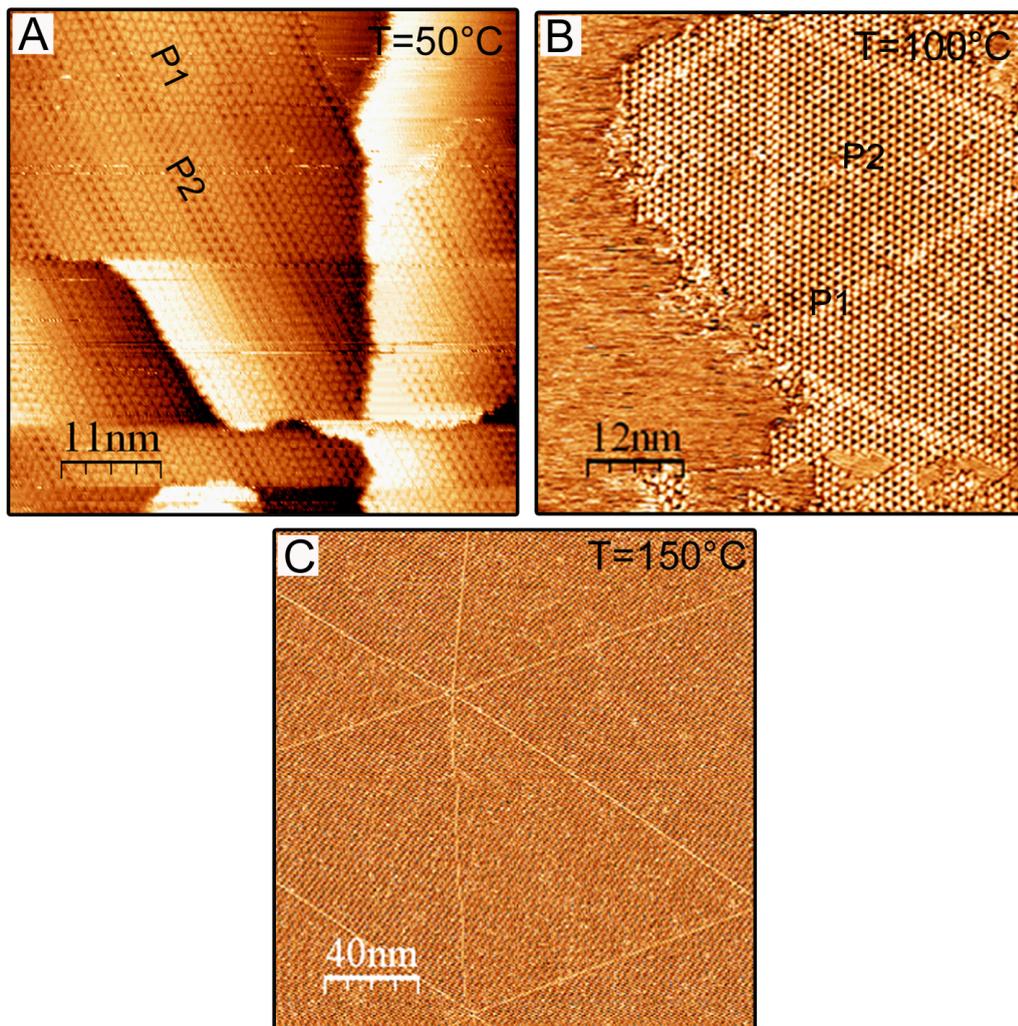


Fig. 3.5: Images STM obtenues après dépôt des molécules d'HHTP sur le substrat chauffé à 50°C **A** ($I = 0.4 \text{ nA}$, $V = -0.6 \text{ V}$), 100°C **B** ($I = 1.9 \text{ nA}$, $V = +0.2 \text{ V}$) et 150°C **C** ($I = 0.3 \text{ nA}$, $V = +0.7 \text{ V}$). Selon la température de la surface pendant l'évaporation, les domaines moléculaires peuvent s'organiser en phase P1 ou P2.

présenté figure 3.6 **B**. La cohésion de cette structure est due à des interactions localisées entre les "têtes" des molécules. Compte tenu des distances intermoléculaires, on suppose la formation d'un cycle d'interactions de type liaison hydrogène entre les précurseurs. L'anisotropie de croissance observée dans la phase P1, conséquence de deux interactions, disparaît alors dans la structure P2 avec ce cycle d'interactions.

Un cliché LEED de cette structure est présenté sur la figure 3.7 et montre une commensurabilité $p(4 \times 4)$ avec la maille de surface compatible avec les observations STM.

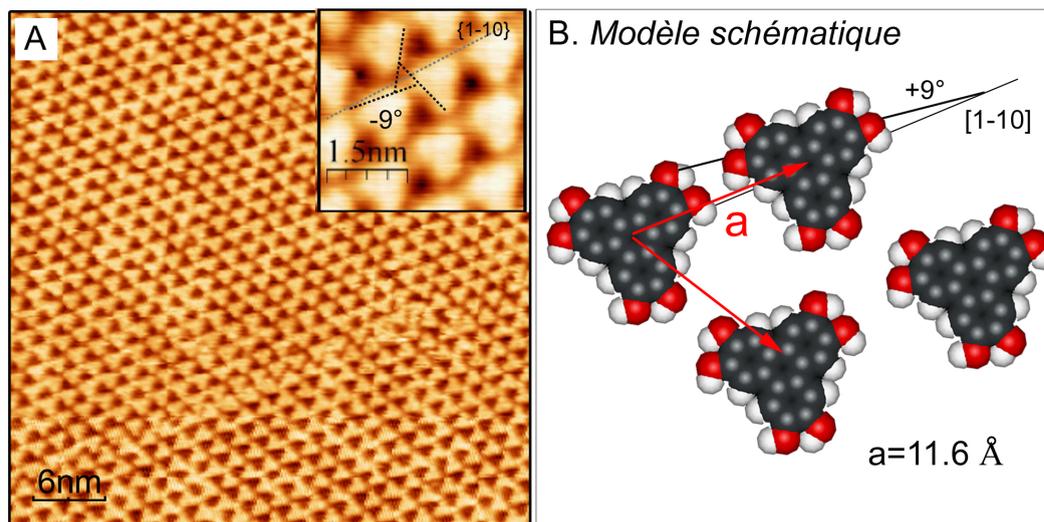


Fig. 3.6: **A** Image STM de $(25 \times 25) \text{ nm}^2$ d'un domaine moléculaire P2, obtenu après le dépôt d'HHTP sur le substrat à $T = 150^\circ \text{C}$. La périodicité de la structure hexagonale formée par les molécules vaut 11.4 \AA . **B** Modèle schématique de la structure.

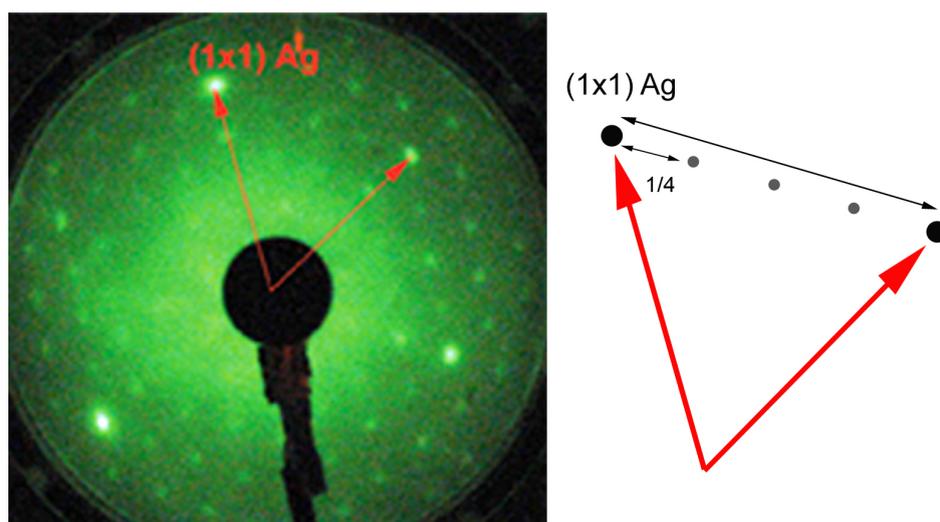


Fig. 3.7: Cliché LEED de la structure moléculaire P2 obtenu à 45 eV .

3.1.4 Calcul DFT de la phase P2

La figure 3.8 présente les calculs DFT de la configuration la plus stable de la molécule d'HHTP (**A**), et de la structure P2 (**B**). Le schéma **A** de la molécule isolée montre la formation de liaisons hydrogène intra-moléculaires entre les fonctions alcools. Ces liaisons sont représentées en traits pointillés sur le schéma.

Le calcul **B** de la structure effectué au laboratoire [152] considère une cellule unité de la structure P2. Ce calcul DFT (code SIESTA, fonctionnelle GGA, type PBE) consiste à disposer les molécules à partir des observations expérimentales (symétrie et taille de

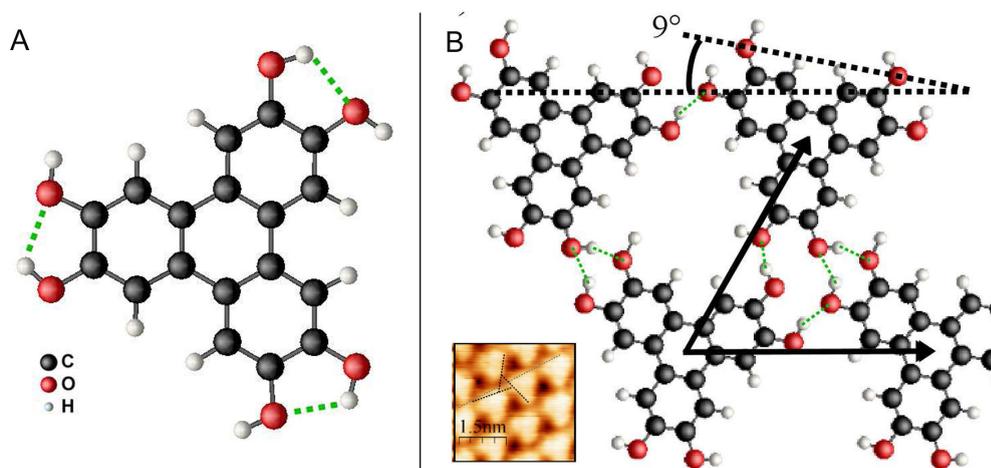


Fig. 3.8: **A.** Molécule d'HHTP dans sa configuration la plus stable simulé numériquement. **B.** Calcul DFT de la maille élémentaire de la structure P2. Le paramètre de maille est de 11.6 Å, la cohésion du réseau est assurée par des liaisons inter-moléculaires de type liaison hydrogène représentées sur le schéma entre les fonctions alcools des molécules. L'encart rappelle une image STM de (9×9) nm² de la structure P2.

la maille moléculaire), puis à relaxer le système à maille constante sans considérer le substrat afin d'obtenir la configuration la plus favorable énergétiquement.

La cohésion inter-moléculaire est assurée par la formation de cycles de liaisons hydrogène, situés entre les pointes des molécules d'HHTP. Ces liaisons apparaissent entre les groupes hydroxyles périphériques de chacune des trois molécules adjacentes, et sont représentées en trait pointillés sur la figure B. Ces trois molécules interagissent donc par quatre liaisons hydrogène et nécessitent la rupture d'une liaison hydrogène intra-moléculaire d'une des molécules. En effet, nous remarquons qu'un des six groupes hydroxyles engagés est tourné par rapport aux autres de 120° ce qui entraîne un changement de conformation d'une des molécules. Au final, l'énergie de liaison par molécule est de 0.45 eV.

3.1.5 Superstructure P2

Comme nous l'avons vu précédemment, la phase P2 peut être développée jusqu'à la monocouche complète lorsque le dépôt moléculaire est effectué pendant environ 5 min sur la surface à 150°C. Les images STM de grande taille ont également mis en évidence la formation d'une superstructure.

La figure 3.9 présente deux images STM de la superstructure P2 développée sur Ag(111). Ce réseau consiste en un arrangement de domaines triangulaires traversés par

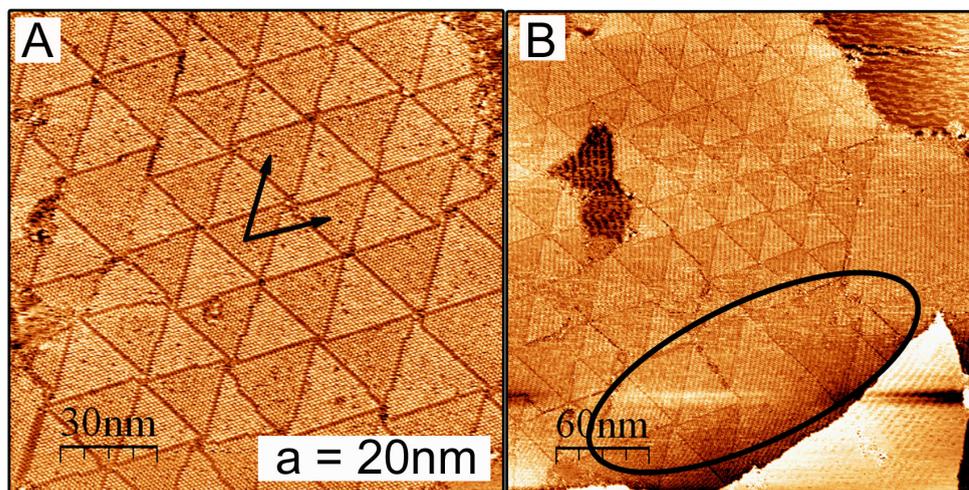


Fig. 3.9: Images STM : **A.** Image STM de $(150 \times 150) \text{ nm}^2$, ($I = 0.4 \text{ nA}$, $V = -0.18 \text{ V}$). **B.** Image STM de $(400 \times 400) \text{ nm}^2$ de la superstructure P2 obtenue après le dépôt des molécules d'HHTP sur l'Ag(111) chauffé à 150°C , ($I = 1.4 \text{ nA}$, $V = -0.4 \text{ V}$). Le paramètre de maille de la superstructure est d'environ 20 nm. Au voisinage de défauts ou en périphérie des domaines (cercle noir sur l'image **B**), la période de la superstructure peut varier.

des joints de grains. Ces triangles montrent une remarquable périodicité d'environ 20 nm qui correspond à un alignement d'environ 17 molécules. Cette période peut varier au voisinage de défauts ou de marches atomiques et en périphérie des domaines, comme en atteste le cercle noir de l'image STM **B**. Cette superstructure peut être étendue jusqu'à la monocouche complète.

La figure 3.10 est une image STM de $(75 \times 75) \text{ nm}^2$, qui montre une période de cette superstructure. Ce réseau est une alternance de domaines P2, notés (1) et (2) sur la figure, dont les molécules sont tournées de $\pm 60^\circ$ entre chaque domaine. Lorsque deux domaines d'orientations opposées se rencontrent, il y a formation d'un joint de grains constitué de deux lignes de molécules enchevêtrées l'une dans l'autre. Cet enchevêtrement est identique à celui rencontré dans une rangée de la phase P1. Ces lignes de P1 sont alignées selon les directions de haute symétrie de l'argent et à leurs intersections des trous dans la couche moléculaire apparaissent.

Dans la littérature, une telle périodicité dans un film moléculaire a rarement été répertoriée. A notre connaissance, seuls les exemples de la molécule de TPTZ/Au(111) [153] et de TiOPc/Ag(111) [154] ont présenté des réseaux aux dimensions comparables à celles de la superstructure P2.

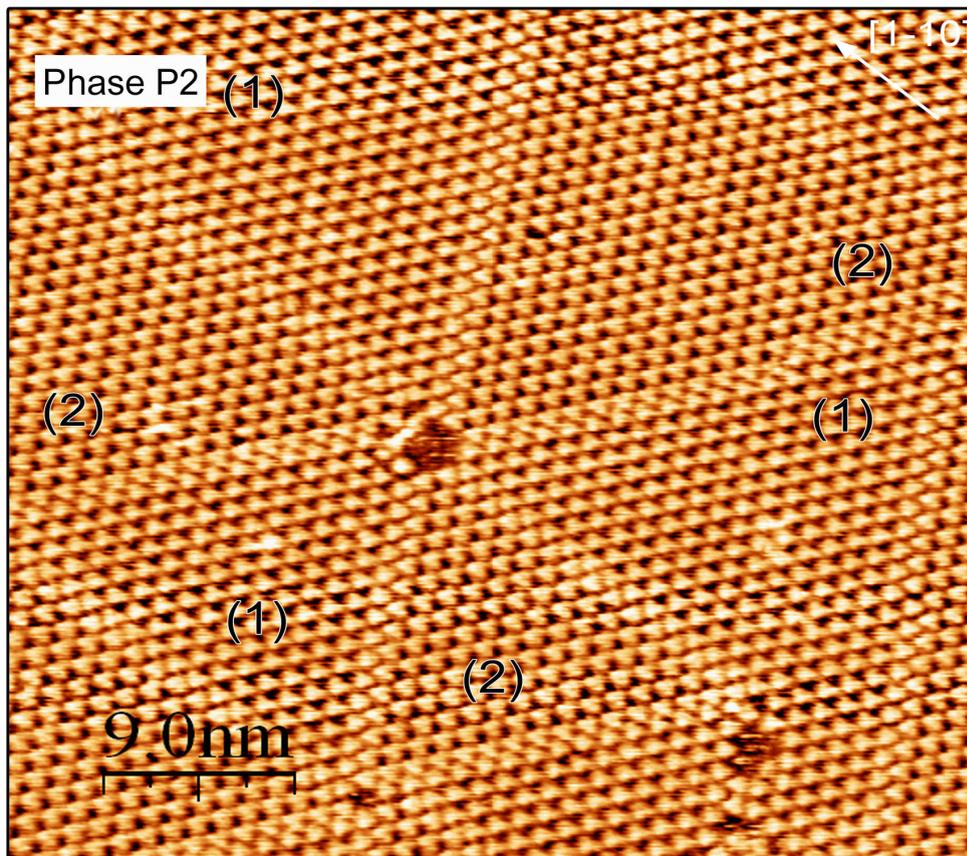


Fig. 3.10: Image STM (75×75) nm² de la superstructure P2. La phase moléculaire présente une structure de joints de grains où résident des domaines P2 symétriques notés (1) et (2), ($I = 0.8$ nA, $V = -0.8$ V).

En étudiant la formation de cette superstructure, il s'avère que la périodicité du réseau ne varie pas avec la température, ce qui signifie que le système est dans une configuration stable. La cinétique ne semble pas être à l'origine de la périodicité de la superstructure. On a donc essayé d'interpréter cette superpériodicité en considérant des interactions longues distances entre molécules, de type élastique et de type électrostatique.

L'hypothèse élastique suppose la formation de cet arrangement à grande échelle suite à l'accumulation d'énergies élastiques dans le film organique qui limiterait la taille des domaines. Ainsi, les parois de domaines P1 seraient des dislocations permettant la relaxation de la contrainte emmagasinée dans la structure P2 lors de la croissance. Cependant, une commensurabilité de la phase P2 avec le réseau d'argent a été démontrée expérimentalement en LEED et par STM, et le désaccord de maille entre le réseau moléculaire sans substrat simulé numériquement par DFT et le réseau moléculaire sur Ag(111) a été évalué inférieur à 1 %. De plus, la cohésion de P2 est assurée par un ensemble de ponts hydrogène, connus pour être des liaisons élastiques capable de se compresser ou de s'étendre facilement lorsqu'elles sont contraintes. Le développement

de dislocations est donc difficile à envisager comme étant le seul effet influant la formation de la superstructure.

Dans un second temps, on a considéré des forces d'origine électrostatique. En effet, l'organisation périodique observée dans la structure $P2$ est compatible en distance avec la portée des forces électrostatiques. Cette hypothèse considère donc l'apparition d'interactions dipolaires entre les différents domaines triangulaires, qui permettraient cette organisation. Ces dipôles proviendraient du changement de conformation des molécules dans la phase $P2$ comme présenté sur la figure 3.8. Là encore, il paraît difficile que ces dipôles soient la seule origine du réseau observé. De plus, ce type d'interactions faibles est difficilement quantifiable par l'expérience.

Pour expliquer ce réseau, il semble donc nécessaire de prendre en compte ces deux contributions énergétiques probablement la conséquence de phénomènes cinétiques durant la croissance.

3.2. Phases supramoléculaires "hautes températures"

3.2.1 Phase $P3$ "nid d'abeille"

La figure 3.11 présente une image STM d'une évaporation d'HHTP sur la surface d'argent à la température de 230°C qui conduit à la phase $P3$. La croissance de cette structure démarre à partir des bords de marches du substrat d'argent et s'étend sur les terrasses. Les molécules s'organisent en une structure nanoporeuse de type "nid d'abeille". Ce réseau est orienté d'un angle de $\pm 6^\circ$ avec la direction $[1-10]$ de la surface d'argent, repérée par une flèche grise sur la figure. Deux domaines équivalents sont observables sur la surface correspondant à une rotation de $+6^\circ$ ou -6° par rapport à cette direction $[1-10]$ de l'argent. Sur l'image, on remarque également la présence de domaines de molécules désorganisées.

La figure 3.12 présente trois images de la phase $P3$ obtenues sur Ag(111). L'image **A** montre en détail la structure hexagonale nanoporeuse dont la périodicité est égale à $22 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$. La cellule unité contient deux molécules ce qui correspond à une densité moléculaire de 0.48 molécule par nm^2 . Les mesures STM permettent de conclure à une superstructure : $\begin{pmatrix} 7 & 1 \\ -1 & 8 \end{pmatrix}$. Les clichés LEED, assez diffus, sont compatibles avec cette structure complexe. On note aussi que certaines alvéoles du réseau sont remplies par une ou plusieurs molécules piégées, comme décrit sur la figure par une flèche noire.

L'image STM **B** montre que le réseau "nid d'abeille" est constitué de molécules

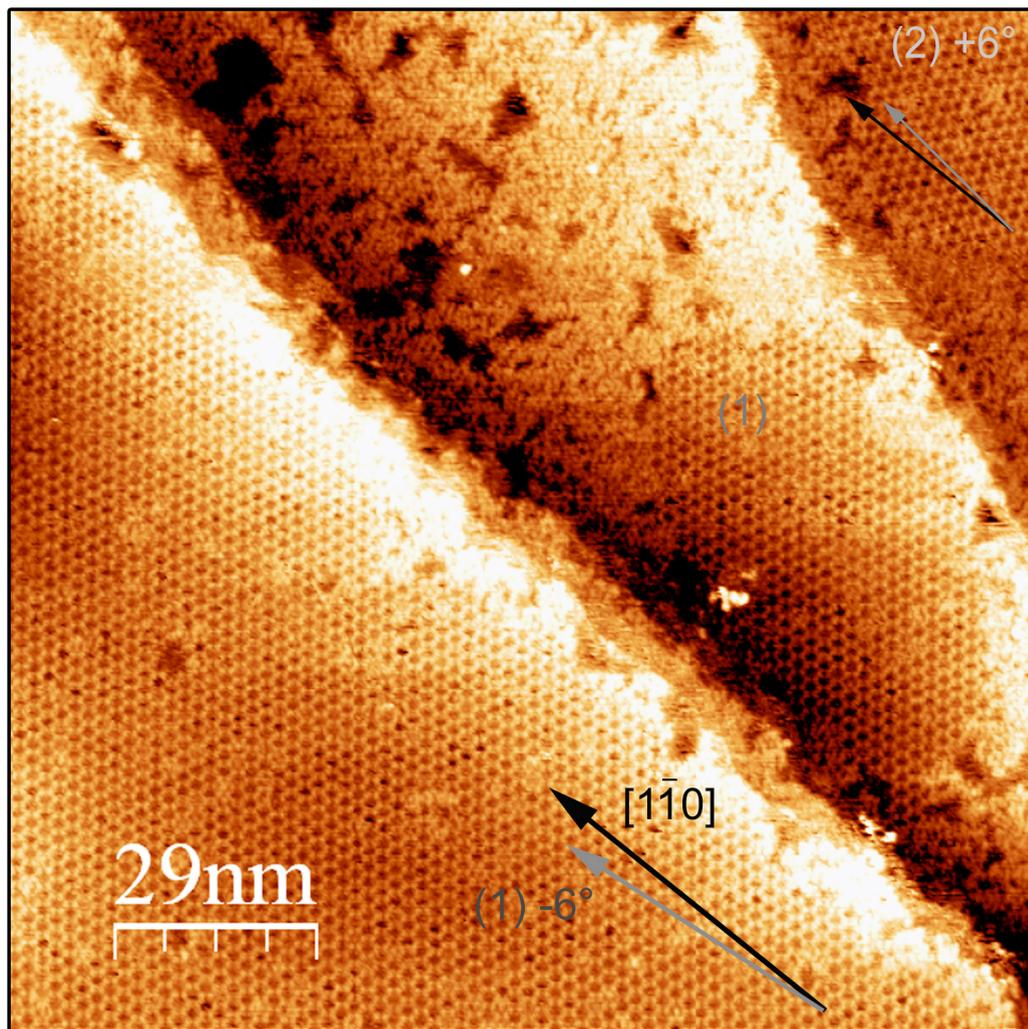


Fig. 3.11: Image STM de $(150 \times 150) \text{ nm}^2$ de la phase P3 sur Ag(111), ($I = 0.7 \text{ nA}$, $V = -1.9 \text{ V}$). Cette structure est stable jusqu'à 350°C .

adsorbées à plat sur la surface et interagissant par leurs pointes. On remarque la présence de ruptures des jonctions intermoléculaires, avec des jonctions sombres cerclées en traits pointillés et notées (A) et des jonctions brillantes (B) en nombre moins important cerclées par traits pleins. Les jonction (B) sont distribuées aléatoirement dans les trois directions du réseau et sont stables dans le temps, nous pouvons donc exclure tout effet de pointes. Les distances inter-moléculaires sont similaires entre (A) et (B), et aucune distorsion du film n'a été vue en STM. On déduit donc que deux types de configurations de liaisons existent dans le réseau moléculaire. Les images STM obtenues suite à des recuits de la structure n'ont pas montré d'évolution de la proportion de ces jonctions. Cette structure présente une haute stabilité en température, puisque la surface a pu être recuite jusqu'à des températures de 350°C sans dégradation du réseau. Au-delà de cette température, l'organisation moléculaire disparaît.

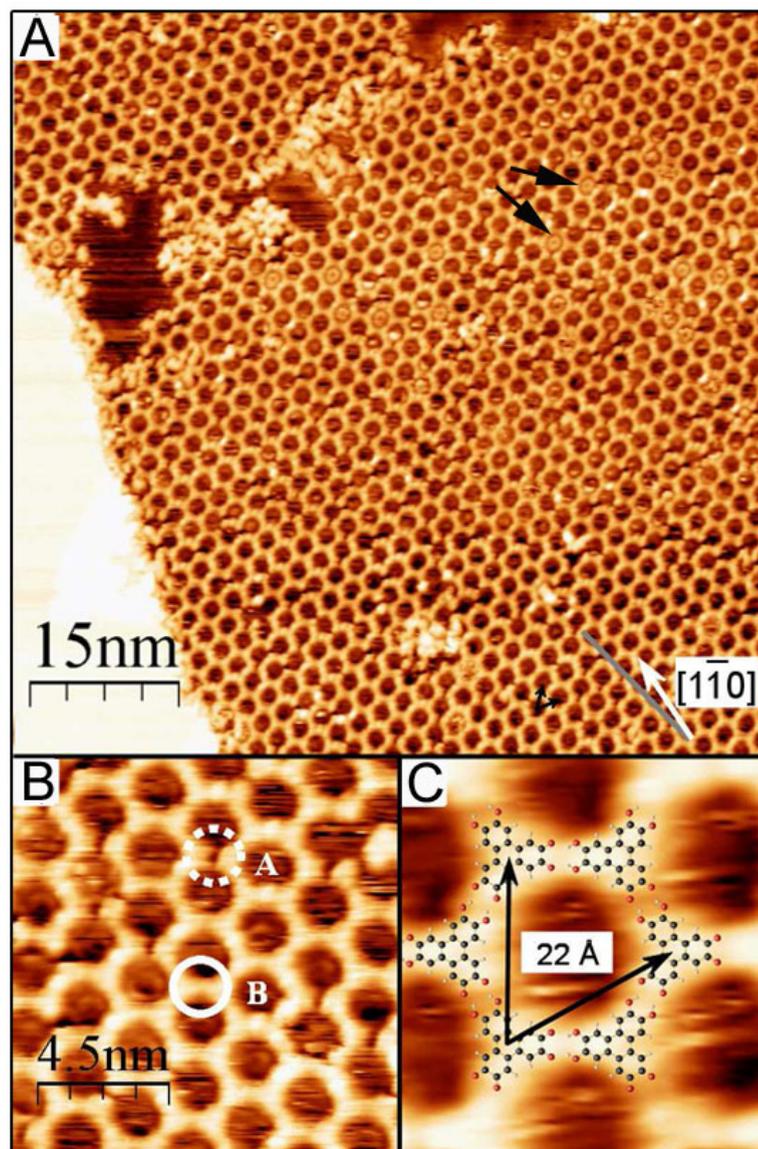


Fig. 3.12: **A.** Image STM de $(80 \times 80) \text{ nm}^2$ de la structure P3, ($I = 0.25 \text{ nA}$, $V = -1.6 \text{ V}$). **B.** Image de $(20 \times 20) \text{ nm}^2$ où l'on peut remarquer une hétérogénéité des jonctions intermoléculaires, ($I = 0.5 \text{ nA}$, $V = +1.4 \text{ V}$). Deux configurations de liaisons existent dans cette structure, cerclées respectivement en pointillés et en traits pleins sur l'image B. **C.** Image STM de $(7 \times 7) \text{ nm}^2$ de la maille élémentaire de la structure dont le paramètre de maille est de 22 \AA .

La figure 3.13 présente quatre images STM, notées **A**, **B**, **C** et **D**, obtenues respectivement pour des chauffages du substrat à 215°C , 235°C , 250°C et 275°C pendant le dépôt des molécules d'HHTP.

A. L'image STM, obtenue après dépôt sur l'échantillon à 225°C , montre la coexistence des phases P2 (marche inférieure de l'image) et P3 sur la surface. D'une manière générale, à cette température, les domaines "nid d'abeille" sont moins étendus que ceux

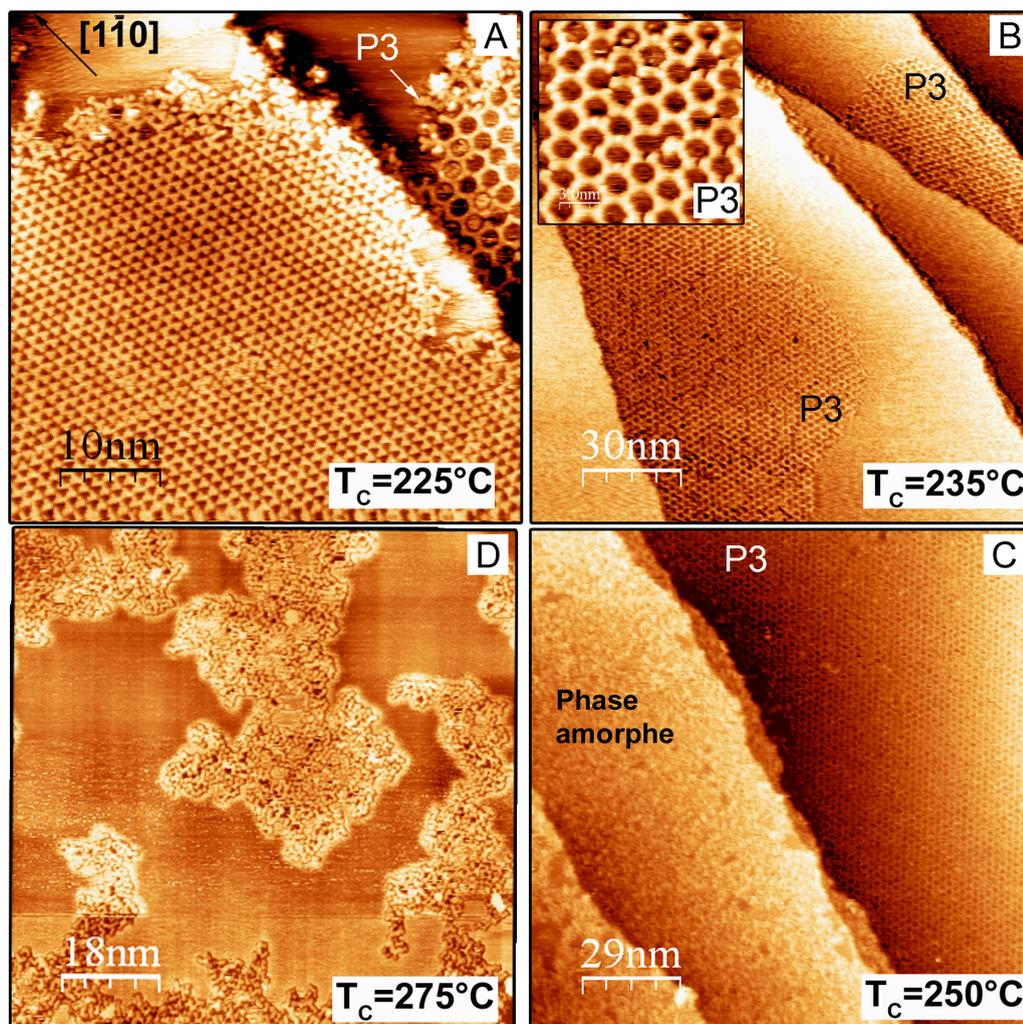


Fig. 3.13: Images STM des films moléculaires obtenues pour différentes températures du substrat pendant l'évaporation des molécules d'HHTP. Les températures utilisées pour **A** ($I = 0.3 \text{ nA}$, $V = -1.4 \text{ V}$), **B**, ($I = 0.2 \text{ nA}$, $V = -1.5 \text{ V}$) **C** ($I = 0.5 \text{ nA}$, $V = -0.7 \text{ V}$) et **D** ($I = 0.35 \text{ nA}$, $V = +1.8 \text{ V}$) sont respectivement 225°C , 235°C , 275°C et 250°C .

auto-assemblés en phase *P2*.

B. Lorsque la température du substrat avoisine 235°C pendant l'évaporation, seule la phase *P3* se développe sur de grandes étendues de la surface. Dans l'encart, cette structure est présentée plus en détails.

C. A 250°C , le réseau *P3* se développe (zone supérieure droite de l'image) toujours sur la surface, mais une partie des molécules déposées se dégrade et forme des domaines désorganisés.

D. A plus de 275°C , aucun domaine de la phase *P3* ne se développe. La surface est couverte d'une phase moléculaire désorganisée.

Le développement du réseau "nid d'abeille" est donc fortement dépendant de la

température de recuit du substrat pendant le dépôt. La température optimale pour étendre la phase *P3* est de 230°C. Au-delà de cette température, la phase moléculaire désorganisée va se développer au profit de la phase "nid d'abeille" *P3*.

3.2.2 Phase désorganisée

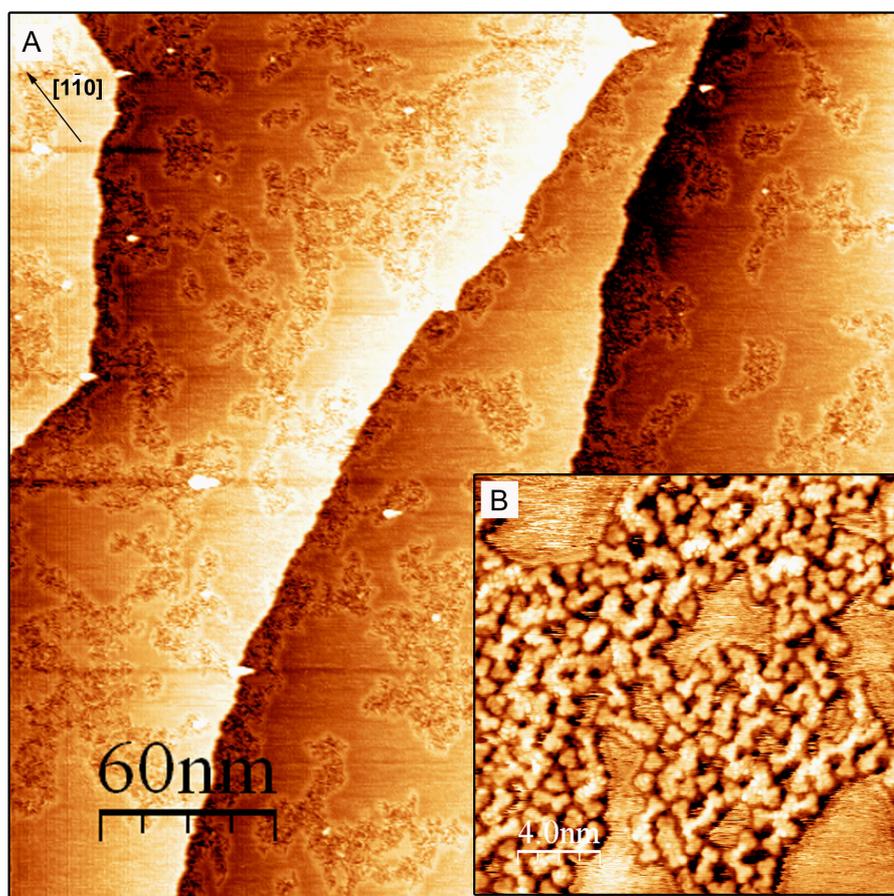


Fig. 3.14: **(A)** Image STM de $(300 \times 300) \text{ nm}^2$ de la phase désorganisée obtenue par dépôt de molécules sur une surface à une température $\geq 275^\circ\text{C}$, ($I = 0.35 \text{ nA}$, $V = -0.7 \text{ V}$). **(B)** Image STM de $(20 \times 20) \text{ nm}^2$ d'un domaine, ($I = 0.2 \text{ nA}$, $V = -0.2 \text{ V}$)

La formation de la phase désordonnée est permise soit par un recuit à plus de 350°C de la phase *P3*, soit par le dépôt de molécules d'HHTP sur un substrat à 275°C.

La figure 3.14 présente deux images STM d'un dépôt de molécules d'HHTP sur la surface chauffée à 280°C. L'image **A** montre la surface couverte de domaines moléculaires sans structure particulière et aléatoirement répartis. La forme triangulaire des molécules d'HHTP, observable dans l'encart **B** de la figure, est retrouvée confirmant leurs présences sur la surface. Leurs dimensions sont similaires à celles observées dans les phases précédentes. Ces domaines ne présentent pas de structure à grande distance.

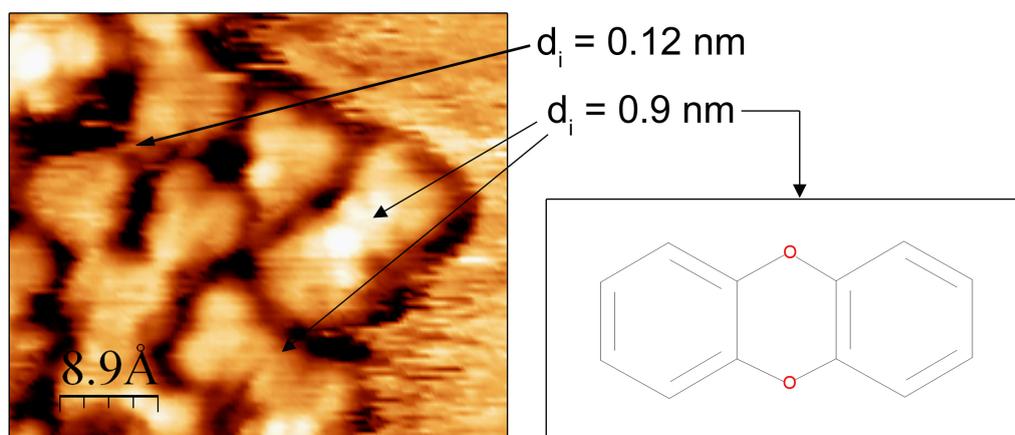


Fig. 3.15: Image STM des molécules de la phase désordonnée, ($I = 0.2 \text{ nA}$, $V = + 0.3 \text{ V}$). d_i représente la distance entre les molécules des dimères.

La figure 3.15 montre la phase désordonnée en détails. On remarque que les molécules ont tendance à se coupler deux à deux par leurs pointes (dimérisation) dans une configuration similaire à celle observée dans la phase $P3$. Cependant, la distance entre les barycentres des molécules de ces dimères est de 0.9 nm, valeur inférieure à celle mesurée entre les précurseurs constituant la phase $P3$ (1.2 nm). Compte tenu de la distance inter-moléculaire et de la température à laquelle est formé le dimère, on peut supposer que ce couplage est obtenu par la formation de liaisons C-O-C suite à une réaction de polymérisation sur la surface.

Effectivement, cette phase présente une cohésion exceptionnelle puisqu'elle peut être chauffée jusqu'à des températures importantes ($T \geq 400^\circ\text{C}$). La désorption de cette phase n'a pu être mise en évidence, puisqu'au delà de cette température, les atomes d'argent de surface diffusent.

3.2.3 Configurations chimiques stables après déshydrogénation de la molécule d'HHTP

Tout d'abord, nous avons considéré les modifications chimiques possibles de la molécule d'HHTP initiale permettant de conserver un précurseur final stable. Lors de l'observation de la phase $P3$, nous avons vu que les molécules de la structure ont une taille comparable avec celle observée dans les phases $P1$ et $P2$. Nous avons donc considéré une modification chimique partielle issue de la déshydrogénation des fonctions alcools périphériques. Cette déshydrogénation moléculaire consiste à éliminer deux atomes d'hydrogène au minimum et six au maximum par molécule et à former de une à trois molécules de di-hydrogène.

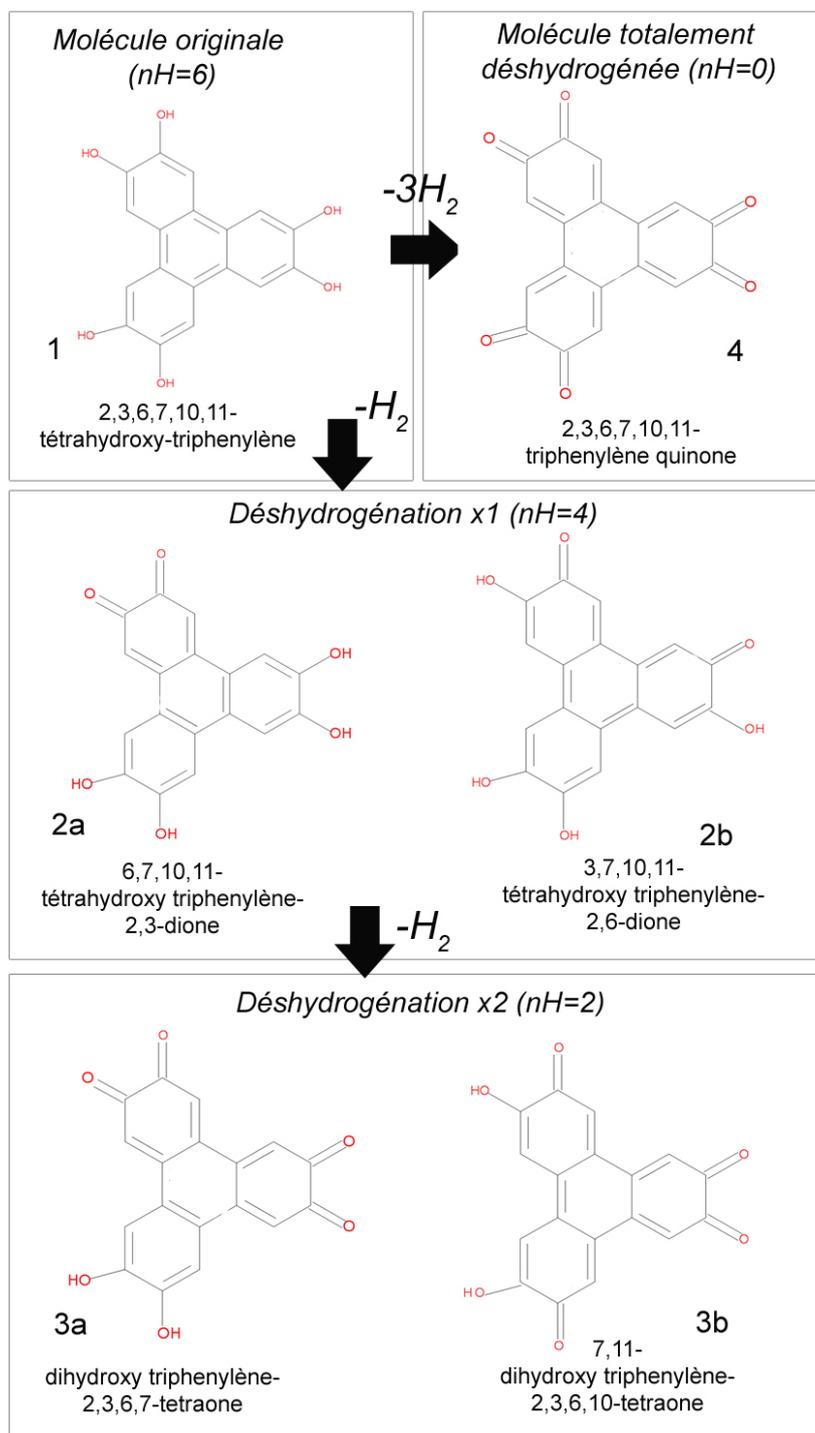


Fig. 3.16: Configurations chimiques stables suite à une ou plusieurs déshydrogénations de la molécule d'HHTP. Ces déshydrogénations impliquent l'élimination d'un nombre pair d'atomes d'hydrogène des fonctions alcools de la molécule d'HHTP, pour permettre la formation d'au moins une molécule de dihydrogène.

La figure 3.16 présente une liste exhaustive des configurations chimiques stables après une ou plusieurs déshydrogénations de la molécule d'HHTP. Le schéma de la molécule **1** décrit le composé original de la molécule d'hexahydroxy triphénylène et le schéma **4**,

la molécule complètement oxydée de triphénylène hexaone. Les configurations partiellement déshydrogénées sont également présentées sur cette figure : celles notées **2a** et **2b** montrent deux possibilités suite à une déshydrogénation de la molécule d'HHTP ; celles notées **3a** et **3b** montrent deux configurations possibles suite à deux déshydrogénations de la molécule. Tous ces précurseurs dérivés respectent la règle de l'octet et perdent un nombre paire d'atomes d'hydrogène assurant la formation de molécules complètes de di-hydrogène. Nous remarquons que les composés une fois et deux fois déshydrogénés présentent chacun deux configurations différentes, dépendantes de la position des groupements oxydés les uns par rapport aux autres.

Ces précurseurs dérivés de la molécule d'HHTP possèdent des fonctions périphériques oxydées dont l'électro-négativité est différente de celle d'une fonction alcool. Par conséquent, les possibilités d'interactions intermoléculaires entre ces groupements alcools oxydés ou non deviennent nombreuses et les forces des liaisons hydrogène peuvent être modifiées.

3.2.4 Modélisation des interactions intermoléculaires

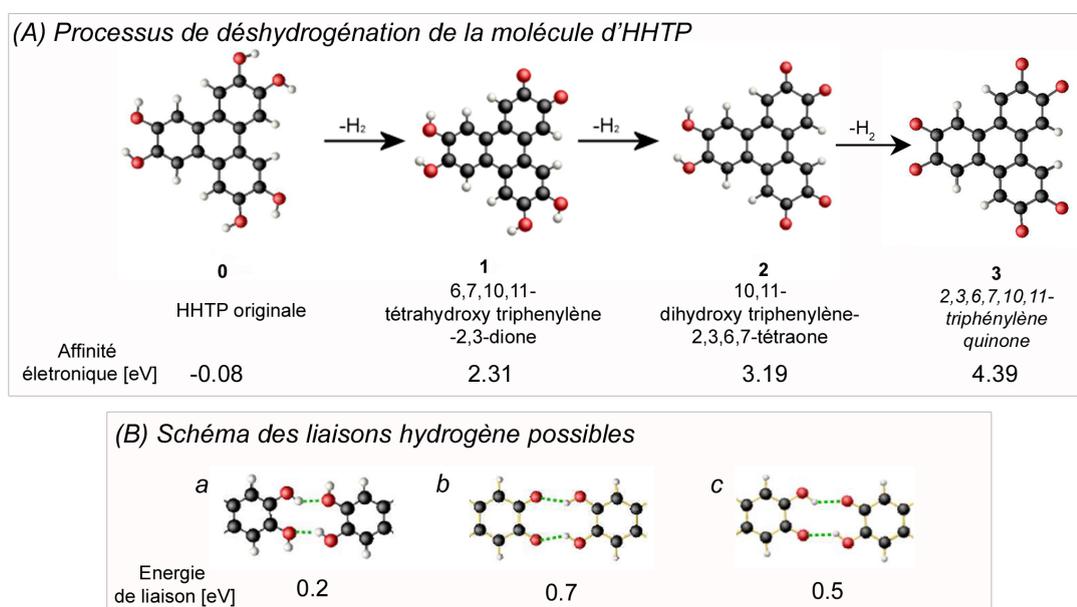


Fig. 3.17: Calculs DFT de : (A). Le processus de déshydrogénation le plus probable de la molécule d'HHTP. (B). Les interactions possibles entre différents groupements déshydrogénés ou non de la molécule d'HHTP [152].

La figure 3.17 présente les calculs DFT des configurations stables de la molécule d'HHTP déshydrogénée une et deux fois (A), et les interactions intermoléculaires possibles entre différents groupements périphériques de ces dérivés chimiques (B).

La réaction de déshydrogénation séquentielle **(A)** que nous supposons la plus probable met en jeu les molécules **2a**, **3a** et **4** de la figure 3.17. Ce choix a été dirigé par les calculs DFT [152], qui prédisent l'interaction la plus forte entre deux fonctions alcools sur un cycle benzénique et deux fonctions alcools oxydées sur un autre cycle benzénique en regard. Cette configuration est présentée en **(B).b** sur la figure.

Les affinités électroniques des molécules **1**, **2** et **3** augmentent en fonction du degré de déshydrogénation. On a respectivement des valeurs de -0.08 eV, 2.31 eV, 3.19 eV et 4.39 eV pour la molécule d'HHTP initiale **0**, la molécule une fois déshydrogénée **1**, la molécule deux fois déshydrogénée **2** et la molécule de trois fois déshydrogénée **3**.

Les liaisons intermoléculaires envisageables, de type liaison hydrogène, présentent donc différentes énergies de liaisons dépendantes des fonctions mises en jeu. Les liaisons hydrogène entre deux fonctions di-hydroxyles (OH)₂ **(a)**, entre des fonctions di-hydroxyles (OH)₂ et quinones (C=O)₂ **(B.b)**, et entre deux groupements hybrides hydroxyle-quinone **(B.c)** sont répertoriées sur la figure 3.17. On déduit que l'oxydation des fonctions alcools périphériques des molécules d'HHTP entraîne un renforcement de la liaison hydrogène par rapport à celle développée entre des fonctions alcools intactes (0.7 eV contre 0.2 eV pour la liaison hydrogène originale). La configuration la plus robuste est celle obtenue pour la collaboration entre des fonctions di-quinone et di-hydroxyle présentées en **B.b**.

Cette augmentation de l'énergie d'interaction entre molécule permet d'expliquer la meilleure stabilité du réseau moléculaire obtenue à haute température (350°C). Cependant, pour pouvoir former une phase bidimensionnelle étendue à partir des interactions de type **B.b**, il faut autant de groupes diquinones que de groupes dihydroxyles. En moyenne, il faut donc trois groupes quinone ou hydroxyle par molécule du réseau. Comme la déshydrogénation ne peut faire apparaître qu'un nombre paire de groupe quinone sur la périphérie d'une molécule, on considère un mélange de dérivés chimiques avec 0, 2, 4 ou 6 fonctions quinone qui permet de produire en moyenne les trois fonctions quinone par molécule. Pour cela, une des combinaisons les plus simples est un mélange équimolaire entre des molécules possédant deux ou quatre fonctions quinone (**1** et **2**), mais toutes les autres combinaisons entre les molécules **0**, **1**, **2** et **3** de la figure 3.17 sont envisageables. Seules des mesures de photoémission permettraient d'obtenir la concentration des différentes espèces dans le réseau.

Lorsque l'activation thermique en surface est augmentée ($T > 350^\circ\text{C}$), la modification

chimique des molécules est encore favorisée. Il y a production de molécules fortement déshydrogénées et, la structure $P3$ disparaît au profit de la phase désorganisée composée de dimères d'HHTP. On suppose que ce réseau puisse être la conséquence d'une polymérisation radicalaire des molécules entre elles par des liaisons covalentes C-O-C. Cette hypothèse permettrait d'expliquer les distances entre molécules des dimères observées expérimentalement (cf. figure 3.15) et la stabilité thermique importante du film.

3.3. Synthèse du chapitre

Ce chapitre a montré l'étude par STM et LEED de réseaux de molécules d'HHTP étendus sur la surface d'Ag(111). Dans un premier temps, l'apparition de deux phases bi-dimensionnelles, $P1$ et $P2$, produites après le dépôt des molécules sur la surface chauffée à des températures inférieures à 150°C a été mise en évidence. Ces phases présentent des arrangements compacts de type hexagonal soutenus par un ensemble de liaisons hydrogène (C-O-H...O-C) appuyées par des calculs DFT. La stabilité thermique de ces structures a été évaluée à 60°C pour $P1$ et 230°C pour $P2$. La phase $P2$ a également montré la particularité de former une superstructure hexagonale de joints de grains de période avoisinant 20 nm, dont l'origine est encore difficile à expliquer.

A plus haute température du substrat pendant le dépôt, deux nouvelles structures apparaissent. La première, notée $P3$, a une structure hexagonale ouverte de type "nid d'abeille" stable en température jusqu'à 350°C. Cette phase est permise par la modification chimique des fonctions alcools de la molécule d'HHTP initiale sur la surface. La réaction consiste en des déshydrogénations successives de la molécule permettant la production de nouveaux précurseurs chimiques stables sur la surface, susceptibles ensuite de s'autoassembler. Des calculs DFT ont montré que le degré de déshydrogénation de la molécule d'HHTP provoque une augmentation de l'affinité électronique des dérivés chimiques. Un renforcement des liaisons hydrogène a aussi été mis en évidence par la formation de fonctions oxydées (C=O) et le développement de liaisons C-O-H...O=C. Ce renforcement de la liaison permet une augmentation de l'énergie de cohésion du système $P3$ par rapport aux réseaux autoassemblés à plus faible température. La stabilité de la phase $P3$ est donc permise par la production, activée thermiquement en surface, de précurseurs chimiques dérivés de la molécule d'HHTP permettant le développement de liaisons hydrogène renforcées.

La seconde phase, constituée de molécules sans organisation particulière à longue distance, est obtenue en chauffant le substrat à plus de 350°C pendant l'évaporation. Les dimères qui composent cette phase présentent une distance entre molécules inférieure à celle observée dans les phases précédentes, et possèdent une stabilité exceptionnelle à la température puisqu'il est impossible de les désorber de la surface. Au vu de ces observations, nous supposons que l'interaction liant les molécules de cette phase est produite par un processus de polymérisation en surface permettant un couplage covalent des précurseurs entre eux.

Cette étude structurale a montré la possibilité de modifier les interactions assurant la cohésion de films supramoléculaires d'HHTP par la dénaturation des précurseurs sur la surface. Cette stratégie est une approche originale pour la construction de réseaux supramoléculaires aux robustesses contrôlées et modulables.

Chapitre 4. Elaboration d'architectures organiques covalentes en surface

La construction d'architectures moléculaires en surface, suite à la formation de liaisons covalentes entre molécules, est actuellement une approche en émergence. Ces polymères offrent en effet un panel inédit de propriétés : cohésion importante, haute conductivité électrique [41, 85, 98]. Ces systèmes moléculaires covalents sont élaborés par réaction chimique *in-situ* entre les molécules, i.e. les monomères, sur la surface. Cependant, ces réactions, inspirées de celles mises en œuvre par les chimistes de synthèse en solution, sont difficiles à contrôler en surface.

Ce chapitre présente l'étude par microscopie à effet tunnel des premiers exemples de polymères étendus sur une surface métallique [39]. Nous avons utilisé la homopolymérisation de la molécule de Benzene-1,4-diborique (BDBA) ainsi que la copolymérisation des molécules de BDBA et HHTP pour élaborer ces systèmes covalents sur Ag(111). La molécule de BDBA est présentée sur la figure 4.1.

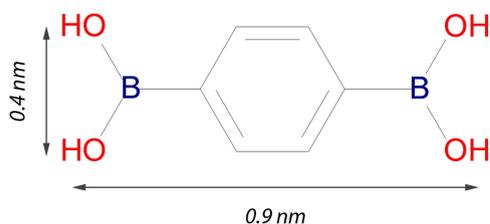


Fig. 4.1: Représentation schématique de la molécule de Benzene-1,4-diborique (BDBA).

4.1. Polymère 2D étendu : BDBA/Ag(111)

4.1.1 La polymérisation des molécules de BDBA sur Ag(111)

Côté et *al.* ont mis en évidence en 2005 la synthèse de solides cristallins à base de molécules BDBA liées entre elles de manière covalente. Ce polymère nanoporeux est obtenu par la déshydratation de la molécule et plus particulièrement de ses fonctions acides diboriques $B(OH)_2$. En utilisant cette chimie, Yaghi et *al.* ont montré la cristallisation avec succès d'un nombre important de réseaux covalents (COF : Covalent Organic Frameworks) [155, 156, 157].

Expérimentalement, la cristallisation de cette structure covalente est provoquée en solution (dioxane de mesitylène) dans un creuset en verre par un recuit à 120°C pendant 72 heures [84]. Cette architecture organique tri-dimensionnelle présente une croissance lamellaire, et s'avère stable jusqu'à des températures élevées d'au moins 400°C.

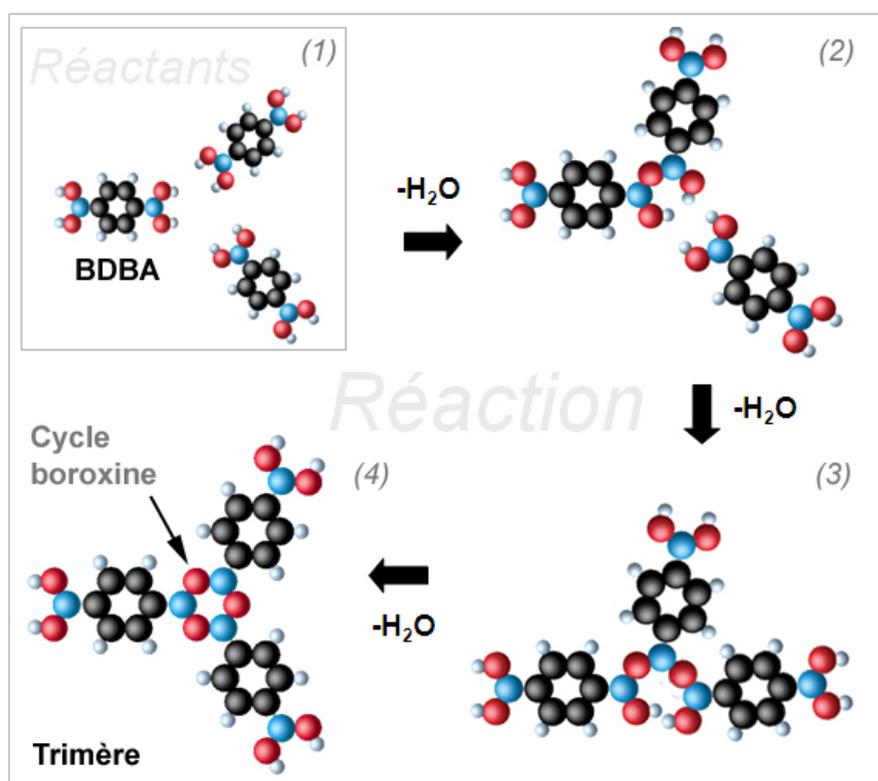


Fig. 4.2: Représentation schématique de la structure formée par la déshydratation des molécules de BDBA.

La figure 4.2 représente la structure issue de la polymérisation du monomère de BDBA. Dans cette représentation schématique simplifiée, on suppose un processus "étape par étape", typique des réactions de condensation, impliquant trois molécules. Les atomes de bore, d'oxygène, d'hydrogène et de carbone sont représentés respectivement en bleu,

rouge, blanc et noir.

(2) Deux molécules se rencontrent et se lient de manière covalente. Il y a aussi formation d'une molécule d'eau. Cette molécule d'eau est synthétisée par la mise en commun d'un groupement O-H de la première molécule avec un atome d'hydrogène du groupement O-H de la seconde. Par déshydratation, les deux molécules forment ainsi entre elles une liaison "chimique" covalente B-O-B.

(3) La troisième molécule rencontre le dimère formé à l'étape précédente, et se lie à son tour par l'élimination d'une nouvelle molécule d'eau. Les trois molécules forment un trimère dont le cycle central est le siège d'interactions covalentes entre trois atomes de bore et quatre atomes d'oxygène. On note que dans cette configuration une molécule d'eau potentielle est toujours présente à l'intérieur du cycle.

(4) La dernière molécule d'eau est éliminée pour former le cycle "boroxine anhydre" B_3O_3 . Cet anneau est régi strictement par des interactions covalentes, puisqu'il est composé de liaisons chimiques entre atomes de bore et d'oxygène. Il existe donc une cohésion forte entre les trois molécules de BDBA.

La déshydratation des molécules de BDBA conduit à la formation d'un cycle boroxine et à un trimère. Néanmoins, on dénombre six groupes hydroxyles intacts en périphérie du trimère. La réaction peut donc continuer et la croissance va dépendre de l'apport ou non de molécules supplémentaires.

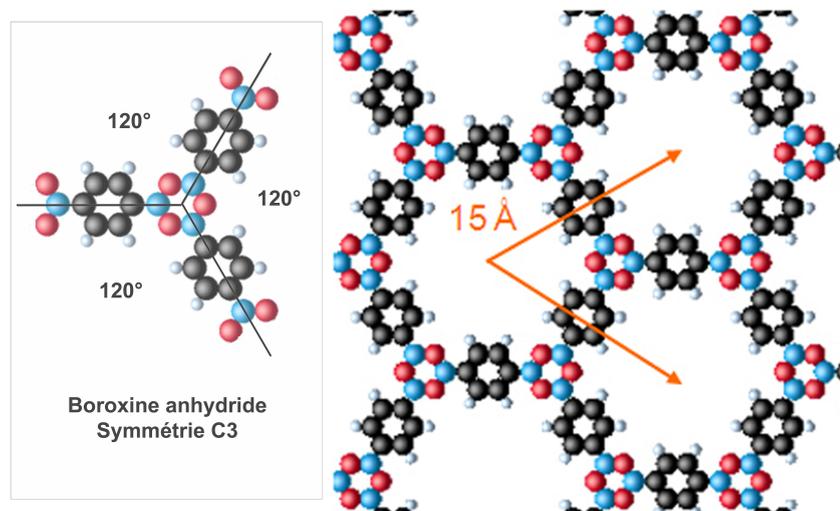


Fig. 4.3: Structure théorique formée par les molécules de BDBA après réaction. Le paramètre de maille théorique est de 15.3\AA

La figure 4.3 présente le réseau théorique des molécules de BDBA. Cette structure poreuse présente une symétrie hexagonale de paramètre de maille égale à 15.3\AA . Ce caractère nanoporeux découle de la symétrie C_3 imposée aux molécules par le cycle bo-

roxine anhydride covalent issu de la réaction.

D'autre part, les atomes qui constituent cet anneau sont contenus dans un plan identique à celui des cycles aromatiques moléculaires. Par conséquent, ce réseau est strictement bi-dimensionnel. Cette croissance lamellaire a été mise en évidence expérimentalement lors de la formation du cristal 3D en solution [84, 156, 158].

Sous UHV, le polymère de BDBA sur Ag(111) est obtenu après évaporation des molécules d'un creuset en molybdène chauffé entre 110°C et 150°C sur l'échantillon à température ambiante. Un chauffage de la surface pendant ou après la préparation est souhaitable afin de faciliter l'imagerie STM en désorbant les molécules d'eau produites.

4.1.2 Caractérisation STM du polymère de BDBA

4.1.2.1. Etude STM de la croissance du film organique

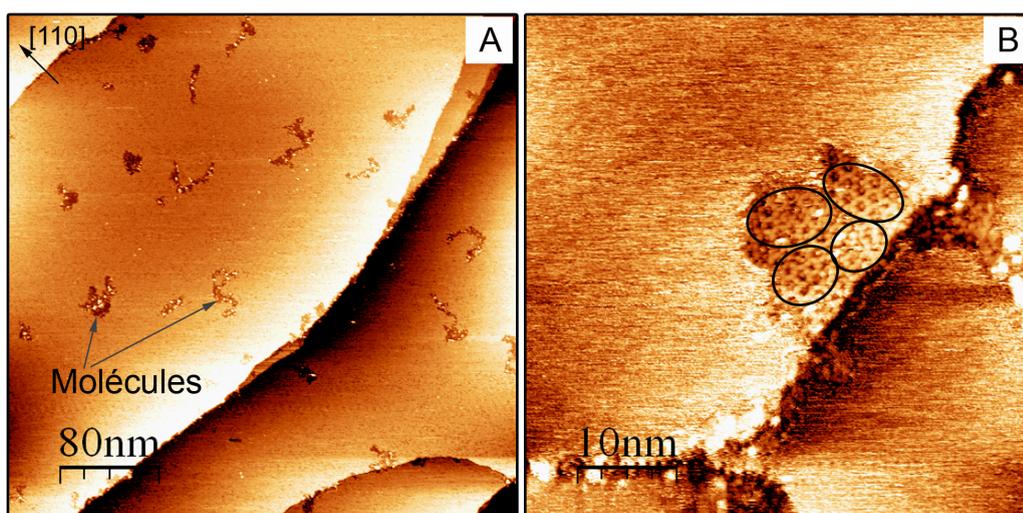


Fig. 4.4: **A.** Image STM de $(250 \times 250) \text{ nm}^2$ de la surface d'argent après dépôt des molécules de BDBA sur la surface à température ambiante, ($I = 0.4 \text{ nA}$, $V = + 1.1 \text{ V}$). **B.** Image STM de $(50 \times 50) \text{ nm}^2$ d'un domaine en bord de marche, ($I = 0.7 \text{ nA}$, $V = - 0.93 \text{ V}$).

La figure 4.4 présente deux images STM de la surface d'argent après une minute de dépôt des molécules de BDBA sur Ag(111). Sur l'image **A**, des domaines moléculaires sont visibles et présentent des hauteurs apparentes plus basses que le substrat. Nous remarquons que pour des taux de couverture faible ($< 1\%$ de monocouche) les domaines sont repartis aléatoirement sur la surface.

L'image **B** montre un domaine moléculaire, dont la nucléation s'est produit en bord

de marche supérieure typique de l'effet Schwoebel. On remarque également que le réseau est constitué de plusieurs petits domaines d'orientations diverses cerclés sur la figure.

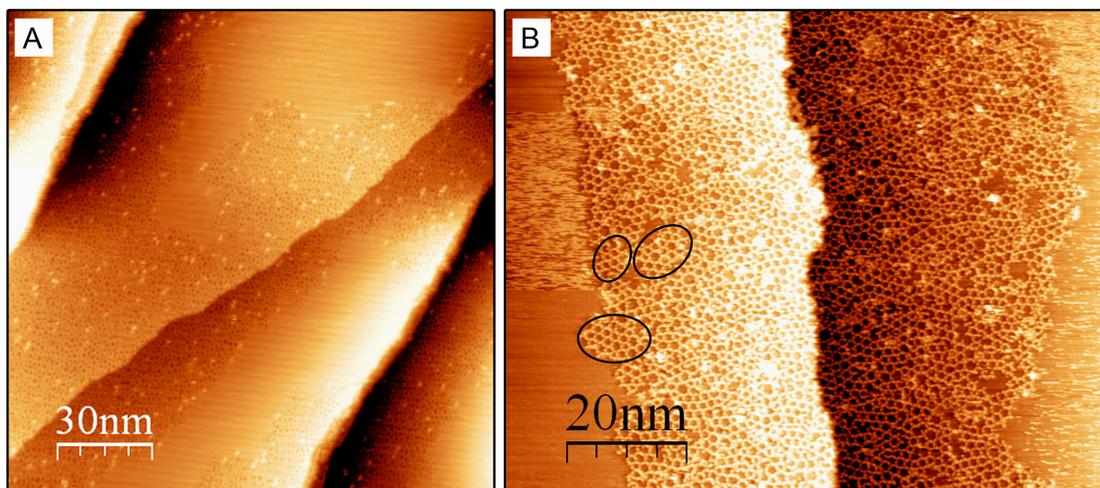


Fig. 4.5: **A.** Image STM de (150×150) de la structure de BDBA après un dépôt de 5 min sur l'Ag(111) chauffé à 100°C , ($I = 0.3\text{nA}$ $V = -1.7\text{V}$). **B.** Image STM de $(100 \times 100) \text{ nm}^2$ de la structure, ($I = 0.8\text{nA}$ $V = -1.4\text{V}$).

La figure 4.5 présente deux images STM obtenues après un dépôt de 5 min sur le substrat chauffé à 100°C . On remarque sur l'image **A** que le taux de couverture du film organique atteint 0.6 monocouche. Cette image STM montre que les domaines moléculaires décorent préférentiellement les bords de marches, et s'étendent sur les terrasses adjacentes. L'image **B** obtenue à plus petite échelle confirme qu'il s'agit du même réseau moléculaire que celui obtenu après évaporation sur le substrat à température ambiante, puisque l'on retrouve la présence des domaines d'orientations diverses.

La figure 4.6 présente deux images STM après une évaporation sur la surface d'argent chauffée à 200°C . Sur l'image **A**, la couche moléculaire s'étend sur 0.9 monocouche tout en conservant sa structure. On remarque qu'il est possible d'observer le substrat d'Ag(111), de contraste sombre, repéré sur la figure. L'image **B** montre le réseau organique pour un taux de couverture supérieur à la monocouche. Chaque terrasse du substrat est complètement couverte. Bien qu'aucune commensurabilité particulière avec le substrat n'ait été mise en évidence par STM ou par LEED, le film conserve l'organisation nanoporeuse observée précédemment même au dessus de la monocouche.

4.1.2.2. Mise en évidence de la polymérisation

La figure 4.7 présente en détails le réseau nanoporeux formé par les molécules de BDBA sur Ag(111). L'image **A** montre la structure observée expérimentalement par

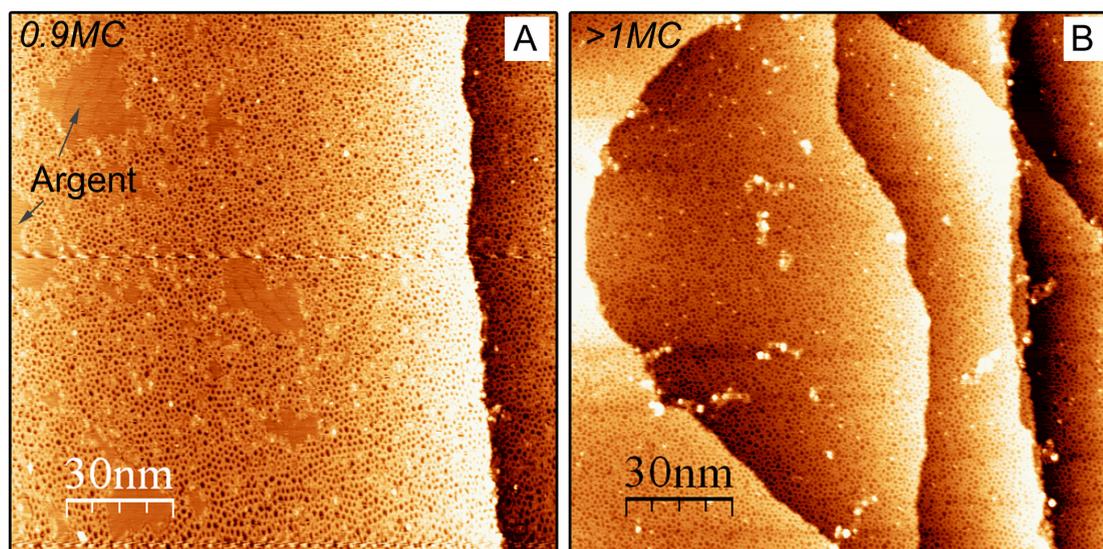


Fig. 4.6: **A.** Image STM de (250×250) du polymère formé après un dépôt de 8 min sur l'argent chauffé à 200°C , ($I = 1.2\text{nA}$ $V = -1.1\text{V}$). **B.** Image STM de (250×250) nm^2 obtenue après dépôt de 10 min sur $\text{Ag}(111)$ chauffé à 200°C , ($I = 0.8\text{nA}$ $V = -2.4\text{V}$).

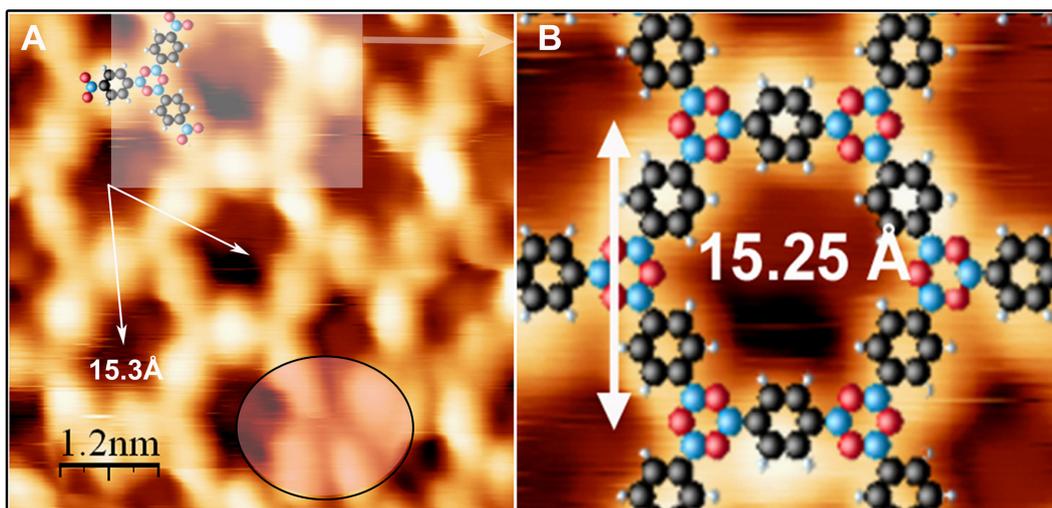


Fig. 4.7: **A** Image STM de (6×6) nm^2 de la structure obtenue après polymérisation des molécules de BDBA. Le paramètre de maille expérimental est de 15.3Å , ($I = 0.7\text{nA}$ $V = -2.6\text{V}$). **B** La structure théorique ($a = 15.25\text{Å}$) issue de calculs DFT, superposée sur un pore de l'image.

STM. Ce réseau de symétrie hexagonale possède un paramètre de maille d'environ 15.3Å , où chaque pore est constitué de plusieurs molécules liées entre elles comme présenté sur la figure 4.7 **B**. L'image **B** est un zoom d'un pore de l'image **A** sur lequel est superposée la structure du polymère, obtenue par un calcul DFT [39]. Il prédit un paramètre de

maille de la structure polymérisée sans considération du substrat de 15.25 Å qui est compatible avec la valeur trouvée expérimentalement de 15.3 Å. Ce film organique est donc la conséquence de la réaction de polymérisation des molécules de BDBA sur la surface.

Cependant, on remarque sur l'image **A** de la figure 4.7 qu'il peut exister des défauts dans la structure du polymère suite à une absence de réaction locale. En effet, le cercle sur l'image STM met en évidence la collaboration de quatre molécules, qui ne peuvent donc être liées de façon covalente. Ainsi, bien qu'intégrées au film moléculaire, il existe des molécules qui n'ont pas réagi chimiquement.

4.1.3 Discussion

4.1.3.1. Analyse statistique de la structure

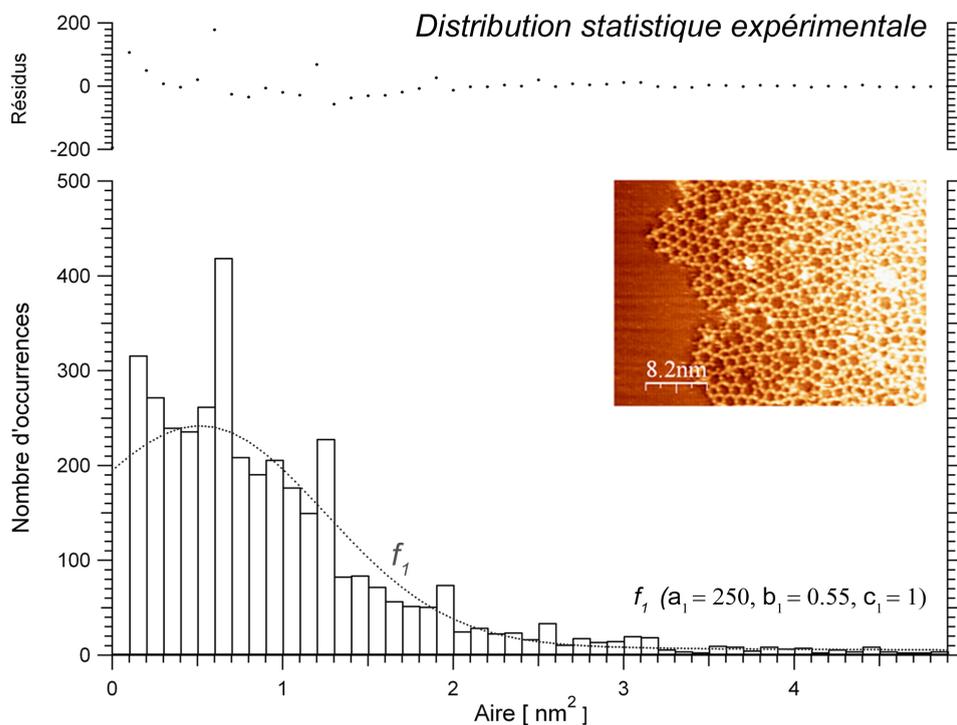


Fig. 4.8: Distribution statistique des pores du polymère en fonction de leurs aires, obtenue par traitement numérique des images STM [159].

La figure 4.8 est une distribution statistique expérimentale des pores constituant le polymère en fonction de leurs aires obtenue par traitement numérique de plusieurs images STM avec le logiciel WSXM[®] 1 [159]. Cet histogramme a été approximé par une fonction

1. Le principe est de délimiter des zones de l'image en fonction de leurs hauteurs, dans notre cas, les différences de contrastes entre les molécules et le substrat. Cette technique est sensible aux

gaussienne moyenne, notée f_1 sur la figure, de la forme :

$$f(x) = a \cdot \exp \frac{-(x - b)^2}{2 \cdot c^2}$$

Cette fonction, dont les paramètres sont présentés sur la figure, est centrée sur la valeur de 0.55 nm^2 avec une dispersion, i.e. largeur à mi-hauteur de la courbe, égale à $1,0 \text{ nm}^2$. La valeur moyenne du paramètre de maille extraite également de ce traitement est de 14.8 \AA , soit un écart à la valeur théorique de la structure (15.3 \AA) de 3 %. On remarque également que cette distribution est composée de plusieurs pics distincts correspondant aux aires des différents pores. Le pic le plus important est situé à 0.70 nm^2 , d'autres pics apparaissent respectivement à 0.3 nm^2 , 1.3 nm^2 et 2.5 nm^2 . Il est intéressant de noter que le nombre de pics présents correspond au nombre de polygones que nous avons observés dans la partie précédente. Nous avons donc estimé théoriquement l'aire de ces polygones pour tenter de les corrélérer aux aires de cette distribution statistique.

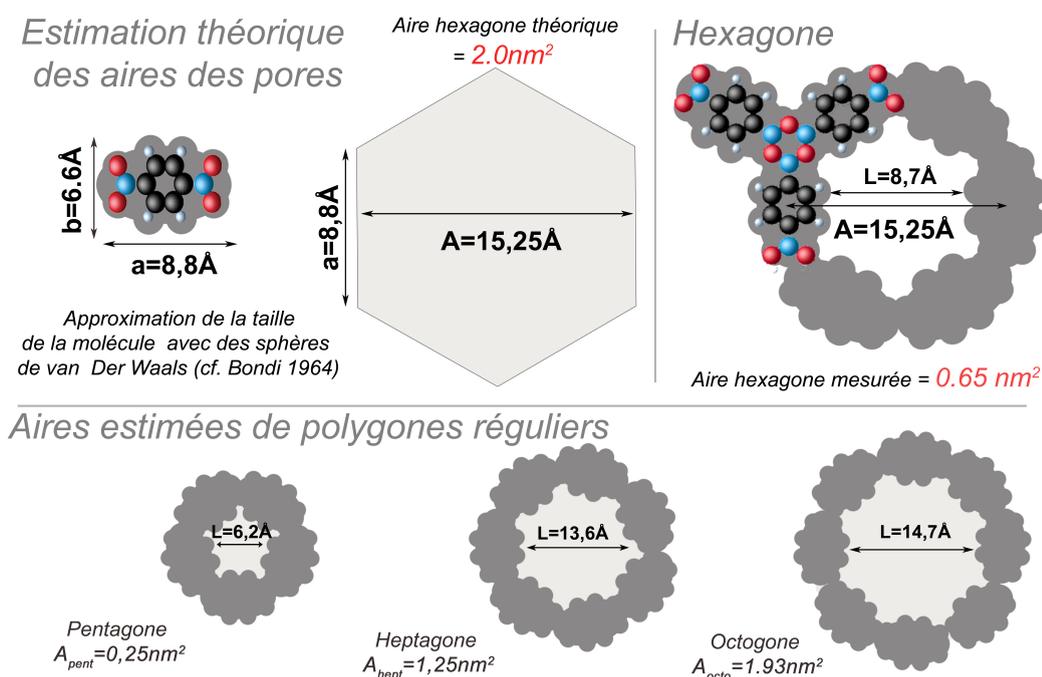


Fig. 4.9: Estimation de l'aire mesurée en STM de pores polygonaux parfaits. Les aires des pores pentagonaux, hexagonaux, heptagonaux et octogonaux sont respectivement égales à 0.25 nm^2 , 0.65 nm^2 , 1.25 nm^2 et 1.93 nm^2 en bon accord avec les aires issues de la distribution statistique.

La figure 4.9 présente une estimation schématique de l'aire mesurée des différents pores polygonaux. Si l'on considère un hexagone régulier de côté $a = 8,8 \text{ \AA}$, son aire est de $2,0 \text{ nm}^2$. A cette valeur, il est nécessaire de soustraire l'aire des molécules constituant la effets d'imagerie STM.

structure, où chaque atome est approximé par une sphère dont le rayon est le rayon de van der Waals. Ainsi, l'aire du polygone régulier hexagonal devient égale à environ 0.65 nm^2 . De la même manière, les surfaces des polygones réguliers pentagonaux, heptagonaux et octogonaux valent respectivement 0.25 nm^2 , 1.25 nm^2 et 1.93 nm^2 . Nous pouvons aussi en déduire la largeur des pores égales à 5.6 \AA , 9.0 \AA , 12.6 \AA et 15.5 \AA respectivement pour le pentagone, l'hexagone, l'heptagone et l'octogone. Ces aires estimées sont en bon accord avec celles observées sur la distribution statistique. Elles nous ont permis de normaliser les histogrammes, en ajustant l'aire du pic principal de la statistique à la valeur estimée de l'hexagone. Ainsi, il nous a été possible de distinguer les pics caractéristiques des polygones constituant la structure.

La figure 4.10 montre la distribution statistique normalisée de la structure du polymère, sur laquelle les pics caractéristiques des aires des polygones pentagonaux, hexagonaux, heptagonaux et octogonaux ont été approximées par des fonctions gaussiennes f_n . Le facteur n est représentatif du nombre de molécules constituant les polygones de la structure du polymère ($n=5, 6, 7, 8$).

Cette approximation permet de déterminer numériquement la dispersion en aires de chacun des polygones dans la structure. Ces coefficients de dispersion sont égales à $c_5 = 0.18$, $c_6 = 0.29$, $c_7 = 0.19$ et $c_8 = 0.32$ respectivement pour le pentagone, l'hexagone, l'heptagone et l'octogone. Les occurrences correspondant aux pentagones, aux heptagones, aux heptagones et aux octogones représentent respectivement 27 %, 41%, 25 % et 7 % des occurrences totales.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence la présence des différents pores dans la structure du polymère. La dispersion de leurs aires met en évidence l'élasticité de la structure du polymère.

4.1.3.2. Etude locale de la structure du polymère

La figure 4.11 est une analyse locale des divers défauts présents dans le film moléculaire. Ils conduisent à la formation de différents polygones déjà mis en évidence. De haut en bas sont représentés respectivement l'hexagone (**A**), le pentagone (**B**), l'heptagone (**C**), l'octogone (**D**) accompagnés de modèles structuraux schématisés.

L'objectif de cette analyse est de reproduire schématiquement les liaisons formées entre molécules en respectant les observations STM. La formation de polygones réguliers, différents de l'hexagone, implique une déformation de la structure du polymère.

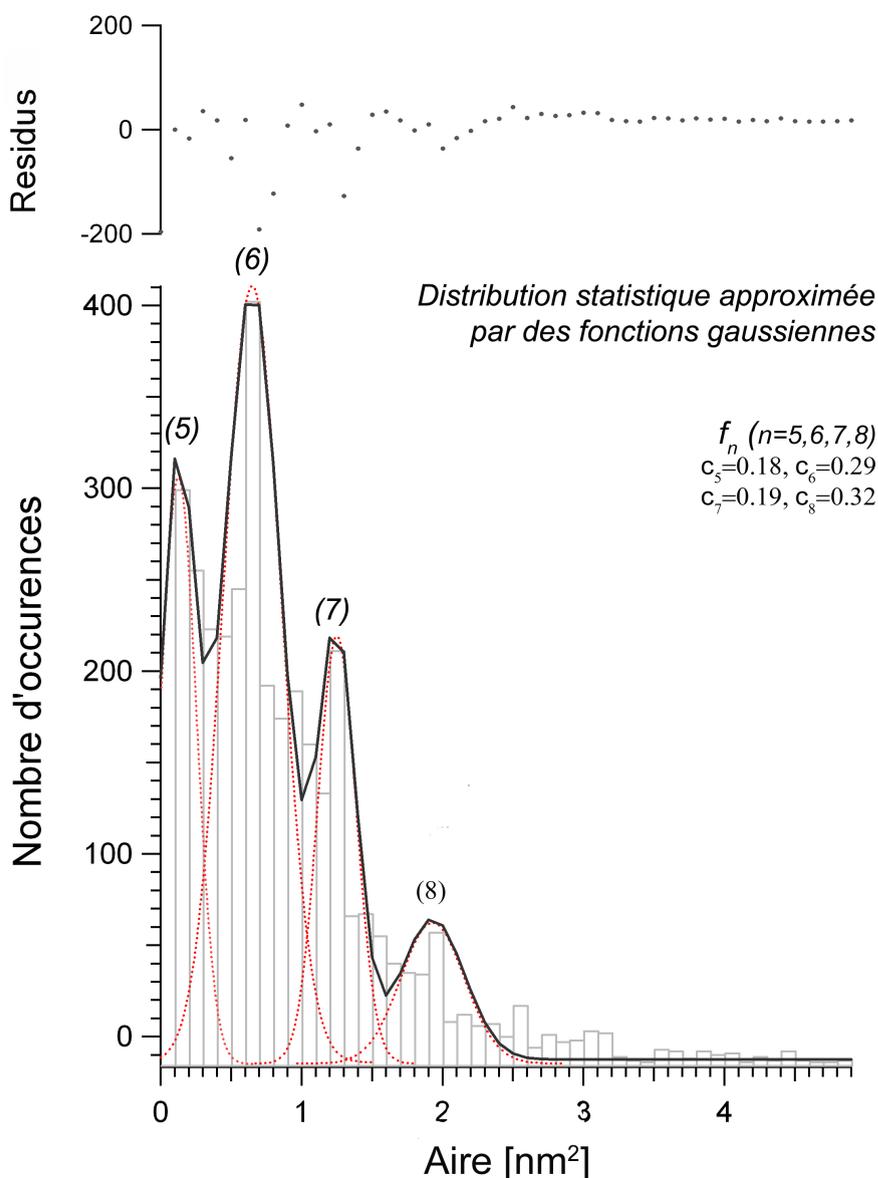


Fig. 4.10: Distribution statistique approximée par quatre fonctions gaussiennes représentatives des pores pentagonaux, hexagonaux, heptagonaux et octogonaux.

Dans un premier temps, intéressons nous aux trois polygones réguliers : le pentagone (27 %), l'hexagone (41 %) et l'heptagone (21 %). L'hexagone est la forme parfaite, obtenue par la collaboration de 12 molécules de BDBA et la formation de six cycles boroxines anhydrides B_3O_3 . Ces cycles imposent un angle de 120° entre les molécules. Le pentagone est quant à lui constitué de 10 molécules liées entre elles par cinq cycles boroxines anhydrides. Les angles intérieurs du pentagone valent en moyenne 108° alors que ceux de l'hexagone valent 120° ; il existe donc une déformation de 12° de cet angle par rapport à la structure parfaite. L'heptagone est constitué de 14 molécules liées entre

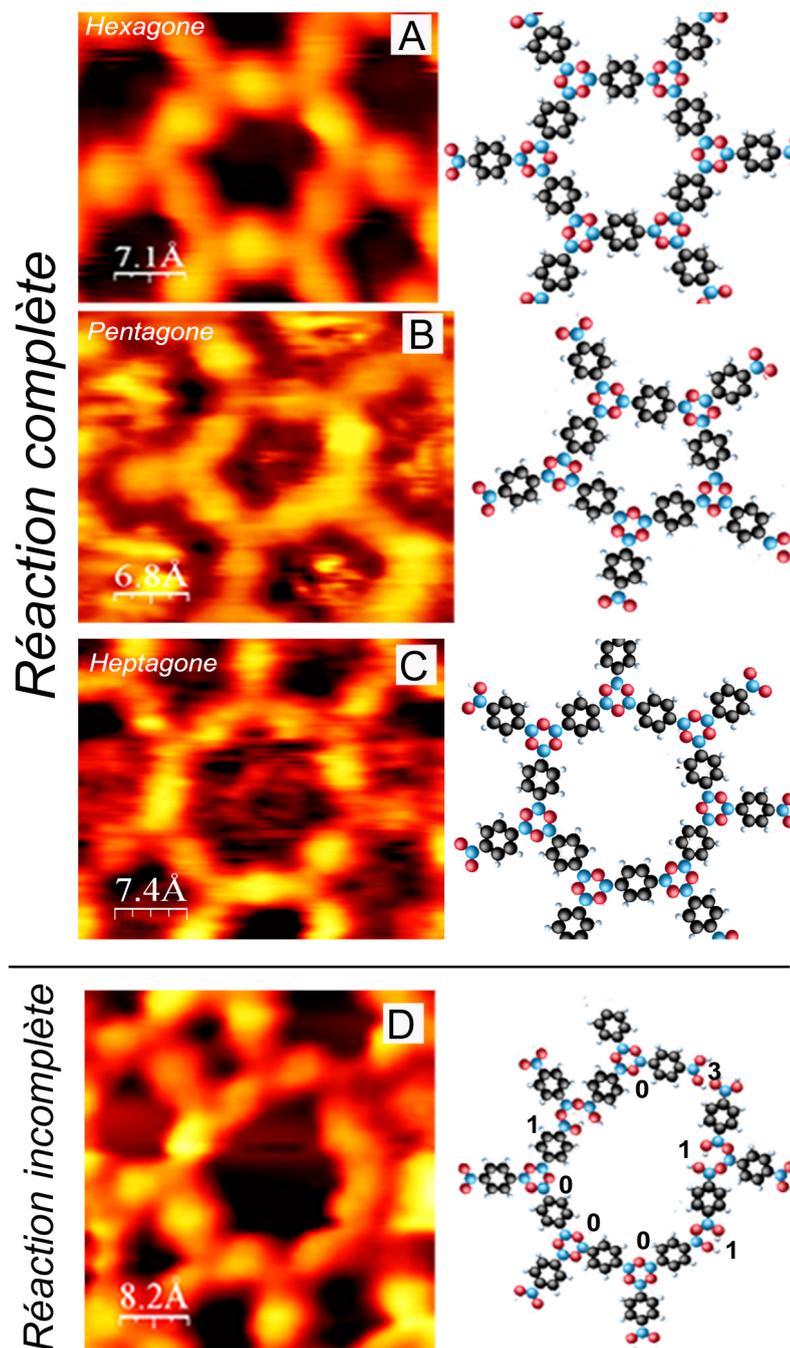


Fig. 4.11: Observations STM des différents polygones constituant les macromolécules du polymère. De haut en bas, l'hexagone (A), le pentagone (B), l'heptagone (C) et l'octogone (D) avec leurs modèles structuraux théoriques. Les polygones A, B et C présentent des structures fermées qui témoignent d'une réaction chimique complète. L'octogone (D) résulte d'une réaction incomplète. Sur la figure est noté le nombre de molécules d' H_2O par cycle qui restent à réagir pour compléter la réaction.

elles par sept cycles broroxines anhydrides. Pour ce polygone, l'angle intérieur est de $\alpha = 128^\circ$ ce qui correspond à un écart angulaire avec l'angle intérieur de l'hexagone de α

= 8°. Nous pouvons donc déduire que l'angle intérieur des polygones fermés peut varier de - 12° à + 8°. Cette déformation par rapport à la structure parfaite hexagonale est la conséquence de la flexion de certaines liaisons du polymère. Par conséquent, le polymère a la capacité d'emmagasiner des contraintes élastiques sans former de défauts de liaison. Au delà de cette déformation, les contraintes, trop importantes, empêchent la formation de polygones fermés et la réaction devient localement incomplète .

L'octogone, présenté sur l'image STM **D**, est constitué de 14 molécules liées entre elles par des cycles de différentes natures. Il est une des formes les moins répandues dans le polymère ($\simeq 7\%$) et contient des défauts de liaisons entre molécules. On remarque la présence de cycles boroxines anhydrides B_3O_3 classiques, mais aussi la formation de cycles où la réaction est incomplète. Certains groupements $B(OH)_2$ n'ont pas réagi complètement avec les groupements voisins, et présentent toujours des molécules d' H_2O potentielles, notées **1** sur la figure.

Ce film est donc susceptible d'emmagasiner de l'énergie élastique et de se déformer localement. Comme nous l'avons vu dans le cas de l'octogone, lorsque la contrainte est trop grande, la réaction de polymérisation à l'échelle de quelques cycles boroxines devient incomplète. Pour tenter d'éliminer ces défauts issus de réaction incomplète, nous avons effectué des recuits successifs du polymère.

4.1.3.3. Effet de la température sur le polymère

La figure 4.12 montre deux images STM du polymère de BDBA sur Ag(111) après un recuit de la surface à 350°C pendant 15 heures (**A**), et après un recuit à 450°C pendant 15 heures (**B**). Les analyses structurales de ces images STM sont également présentées sur la figure.

L'analyse statistique de l'image STM **A** ne semble pas montrer un réarrangement particulier de la structure du polymère. En effet, elle présente une distribution similaire à celle obtenue précédemment (*cf.* figure 4.8 page 77). Elle est représentative des polygones déjà répertoriés. Aucun ré-arrangement n'a donc lieu après formation du polymère. Après un recuit à 450°C pendant 15H de la surface, le polymère se dégrade et perd sa structure. En conséquence, on remarque sur la distribution statistique de l'image un effondrement du nombre d'occurrences correspondant aux aires les plus importantes, i.e. comprises entre 0.5 et 1.5 nm², par rapport à celles du polymère intacte.

La diffusion des domaines polymérisés sur la surface est probablement presque nulle puisque nous n'avons jamais remarqué la coalescence de domaines entre eux. Après cristallisation, le polymère est stable en température jusqu'à 450°C et ne peut être struc-

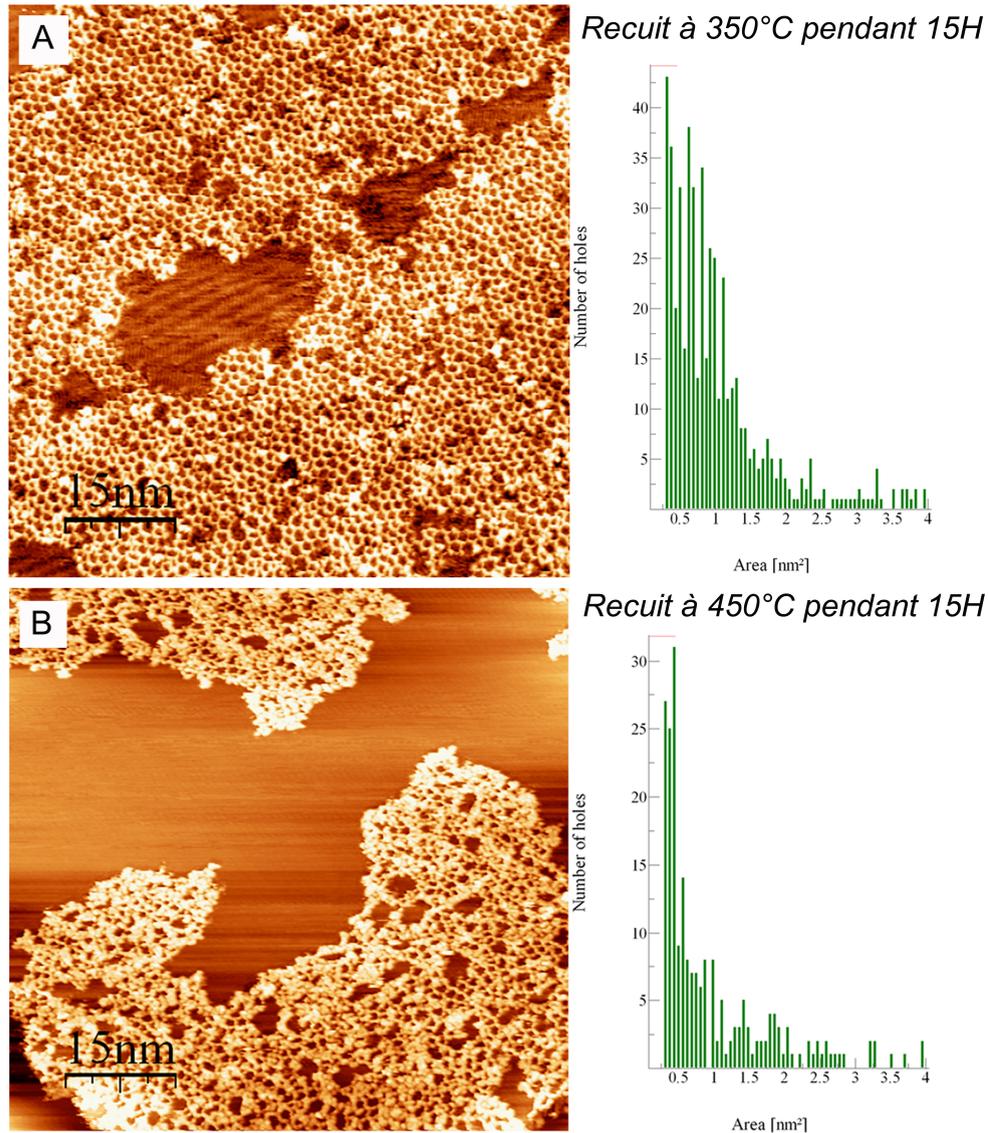


Fig. 4.12: **A.** Image STM du polymère après recuit à 350°C pendant 15H accompagnée d'une distribution statistique en aires de la structure, ($I = 3.0 \text{ nA}$, $V = + 0.77 \text{ V}$). **B.** Image STM du polymère après recuit à 450°C pendant 15H, ($I = 1.3 \text{ nA}$, $V = + 0.3 \text{ V}$).

turalement modifié par la suite.

4.1.4 Conclusion

Cette étude STM du dépôt de molécules de BDBA sur Ag(111) a montré le premier exemple de réseau moléculaire étendu dont la cohésion est assurée de manière covalente. Ce polymère, issu d'une réaction de condensation confinée en surface à température ambiante, possède un caractère nanoporeux et une importante stabilité en température (450°C). Sa structure de type "nid d'abeille" s'avère être constituée de pores polygo-

naux, principalement de symétries hexagonales, mais aussi pentagonales, heptagonales et octogonales. Une étude approfondie en STM nous a permis de démontrer que leur présence est la conséquence d'une élasticité intrinsèque de la structure et de la formation de défauts de liaisons issus d'une réaction localement incomplète. Ces défauts ne peuvent pas être "guéris" par la suite avec un recuit de la structure.

4.2. Copolymère 2D étendu : (BDBA+HHTP)/Ag(111)

4.2.1 La copolymérisation entre HHTP et BDBA

Les travaux de Côté et *al.* [84, 155, 156, 157, 160] ont montré en solution la possibilité de former par copolymérisation une seconde structure covalente. Ce copolymère, issu de l'estérification de la molécule de Benzene-1,4-diborique de BDBA par celle d'HHTP, montre la capacité de moduler en taille ces cristaux covalents. La figure 4.13 présente la

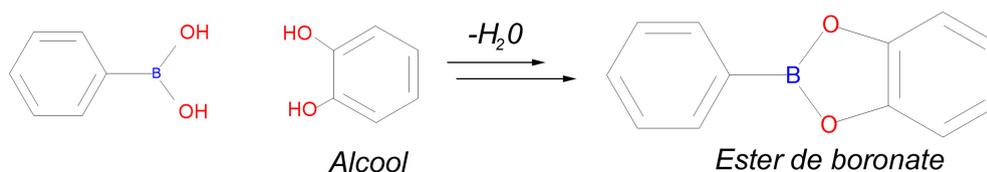


Fig. 4.13: Réaction d'estérification entre l'acide diborique et une fonction alcool.

réaction d'estérification entre la fonction acide diborique et la fonction alcool et d'HHTP. Le copolymère est obtenu de cette manière, par estérification, conduisant à la formation d'ester de boronate et la production de molécules d' H_2O . La figure 4.14 présente la structure issue de la réaction de copolymérisation entre les molécules de BDBA et d'HHTP. Nous supposons que le mécanisme réactionnel s'effectue étape par étape.

(1) La première étape suppose que les deux molécules déposées sur la surface soient intègres et susceptibles de se rencontrer.

(2) Dans des conditions favorables, la fonction acide (BO_2) d'une molécule de BDBA va interagir avec une fonction alcool de la molécule d'HHTP, former une liaison covalente O-B-O inter-moléculaire et produire deux molécules d' H_2O . Cette réaction est régio-sélective puisqu'elle se produit en périphérie des molécules, et assure à ce stade la formation d'un dimère.

(3) De la même manière d'autres liaisons O-B-O vont se former en périphérie de ces deux précurseurs organiques. Dans cette étape, toutes les fonctions alcools de la molécule d'HHTP ont réagi. Il y a donc formation de trois liaisons O-B-O entre la molécule d'HHTP et trois molécules de BDBA.

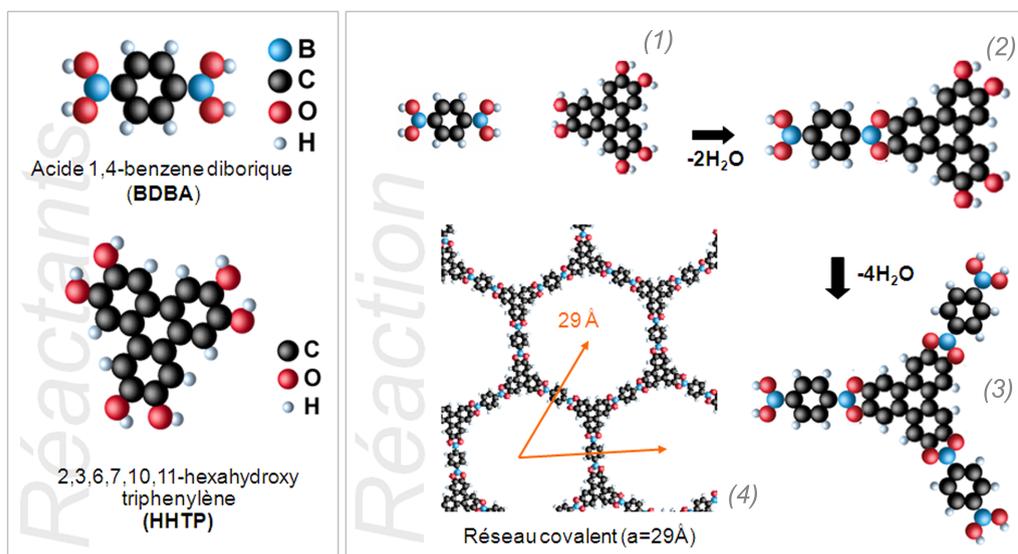


Fig. 4.14: Structure du copolymère issue de la réaction de d'estérification de la molécule de BDBA avec celle d'HHTP

(4) Si la réaction continue, il y a formation d'un réseau covalent hétéro-moléculaire et nanoporeux. Le paramètre théorique de cette structure hexagonale est de 29 Å.

4.2.2 Caractérisation STM du copolymère

Cette partie est dédiée à la caractérisation par STM de la copolymérisation de molécules de BDBA avec la molécule d'HHTP sur Ag(111). Nous décrivons les observations expérimentales concernant le co-dépôt des deux molécules sur Ag(111). Ensuite, nous discuterons la structure de ce réseau et la comparerons à celle du polymère de BDBA.

4.2.2.1. Etude STM de la croissance du film organique

La figure 4.15 présente le réseau moléculaire obtenu après la coévaporation des molécules de BDBA et d'HHTP sur Ag(111).

On rappelle que la molécule de BDBA polymérise avec elle-même sur Ag(111) à température ambiante, et que la réaction de copolymérisation nécessite une stœchiométrie (1 : 1) des précurseurs organiques sur le substrat. Expérimentalement, les deux molécules sont évaporées sur la surface par le chauffage d'un creuset en molybdène ou en nitrure de bore (120°-150°C pour BDBA, 235°C pour HHTP).

Le copolymère peut être développé sur la surface si : 1- une monocouche d'HHTP auto-assemblée est préalablement formée sur le substrat ; 2- les deux molécules sont co-évaporées simultanément sur la surface chauffée à 120°C. De cette manière, on assure en

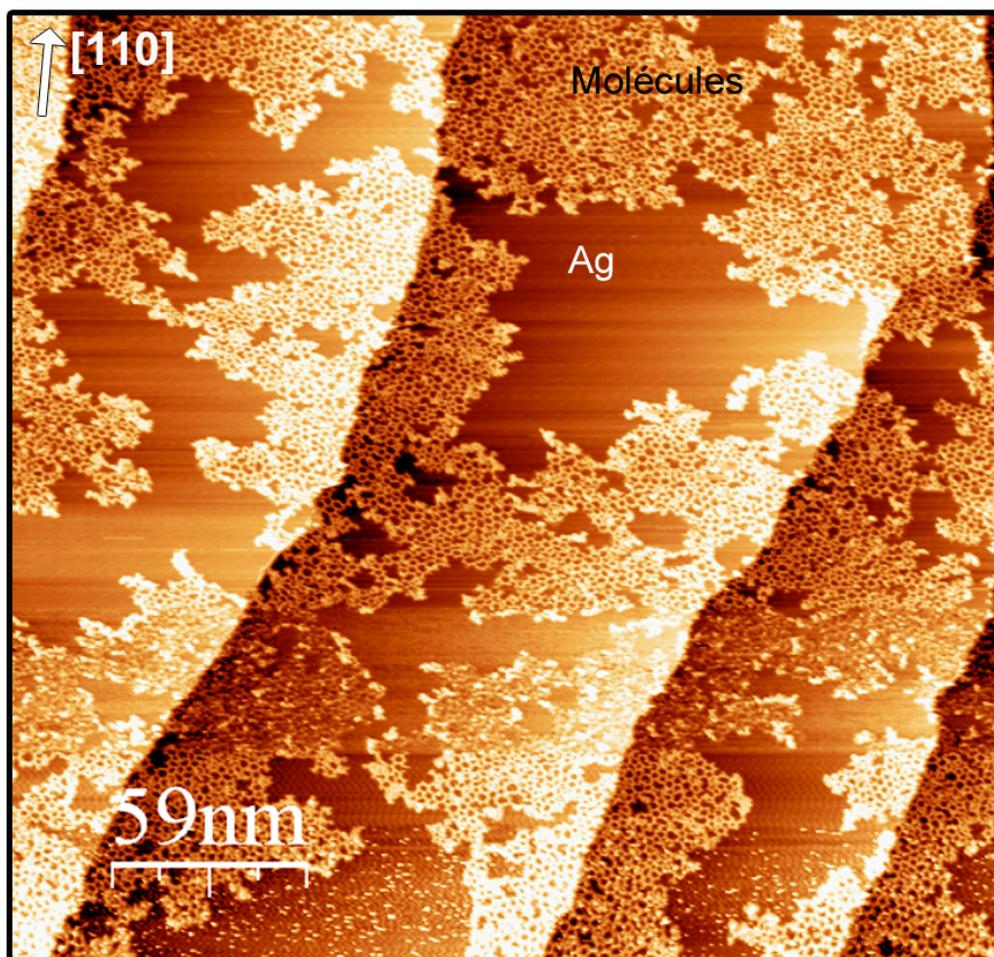


Fig. 4.15: Image STM de (250×250) nm² du copolymère β résultant de la réaction de condensation entre les molécules d'HHTP et les molécules de BDBA, ($I = 0.2$ nA $V = -1.2$ V). La croissance de la structure débute en bords de marches et s'étend le long des terrasses.

permanence un excès de molécules d'HHTP et la formation uniquement du copolymère.

D'après l'image STM de la figure 4.15, le copolymère ainsi formé démarre sa croissance sur les bords inférieurs et supérieurs des marches de l'argent, et s'étend le long des terrasses. Le film organique présente un taux de couverture d'environ 0.6 monocouche. La structure possède un caractère nanoporeux qui suggère la polymérisation des deux précurseurs sur la surface. Les clichés LEED de ce réseau moléculaire sont constitués des spots de l'argent et d'un fond diffus important, démontrant la non-commensurabilité de ce système avec le substrat d'argent.

La figure 4.16 présente le film organique en détails. L'image STM **(A)** présente la structure hexagonale du copolymère, de type "nid d'abeille". Ce réseau est composé des molécules de BDBA en configuration plane (arrêtes des polygones) et des molécules HHTP elles aussi en configuration plane (sommets des polygones). La structure présente

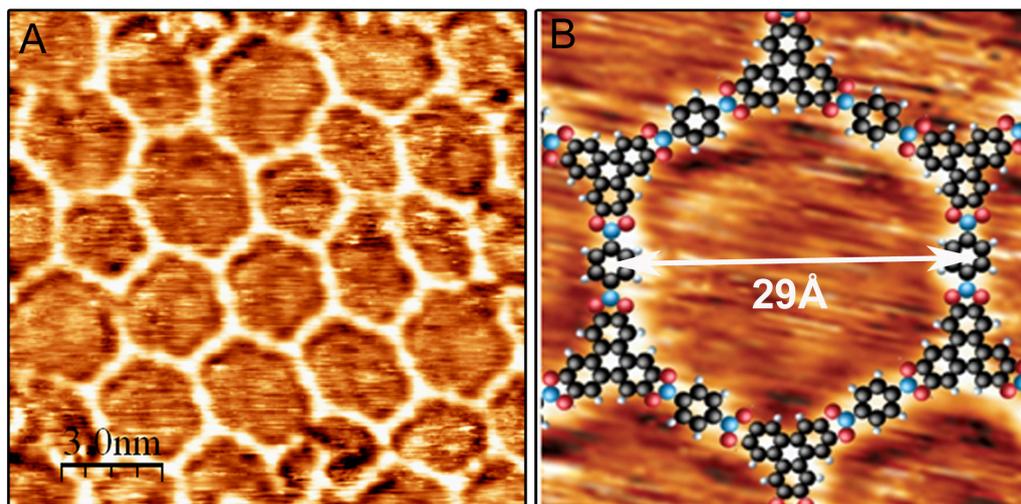


Fig. 4.16: **A.** Image STM de $(20 \times 20) \text{ nm}^2$ du copolymère β sur Ag(111), ($I = 1.3 \text{ nA}$ $V = 2.2 \text{ V}$). Le paramètre expérimental moyen est de 28 \AA . **B.** Structure théorique issue des calculs DFT superposée sur un zoom de l'image. Le paramètre de maille est de 29 \AA .

un paramètre de maille expérimental voisin de 28 \AA et une corrugation moyenne d'environ 1.5 \AA . Des calculs DFT [39] de la structure polymérisée prédisent un paramètre de maille de $a = 29 \text{ \AA}$ en bon accord avec celui obtenu expérimentalement ($\simeq 28 \text{ \AA}$). Sur l'image **(B)**, nous avons superposé le modèle de la structure du copolymère obtenu par simulation numérique DFT sur un zoom de l'image.

La difficulté de cette préparation est de mettre en jeu une réaction avec une stœchiométrie (1 : 1) sur la surface entre deux molécules de natures différentes. Ces précurseurs ont en effet un comportement différent sur la surface puisque leurs énergies d'adsorption et de diffusion sont différentes. La figure 4.17 présente deux images STM typiques de réactions mises en œuvre sur la surface pour des stœchiométries différentes. Dans les deux cas, les molécules sont co-déposées sur la surface chauffée à 130°C , puis recuite à 200°C . L'image **A** montre le réseau formé pour une réaction appauvrie en molécules d'HHTP. On remarque que la croissance du réseau, marquée β sur la figure, débute en bord de marche jusqu'à l'épuisement total des molécules d'HHTP en surface. En périphérie de ce domaine, le polymère de BDBA (marqué α) dont la taille se distingue de celle du copolymère, se développe. Le premier polymère développé sur la surface est celui dont la croissance a débuté en bord de marche puisque ce sont les sites de nucléations préférentiels. Sur l'image, c'est le copolymère.

L'image **(B)** de la figure 4.17 est une image obtenue pour une réaction enrichie en

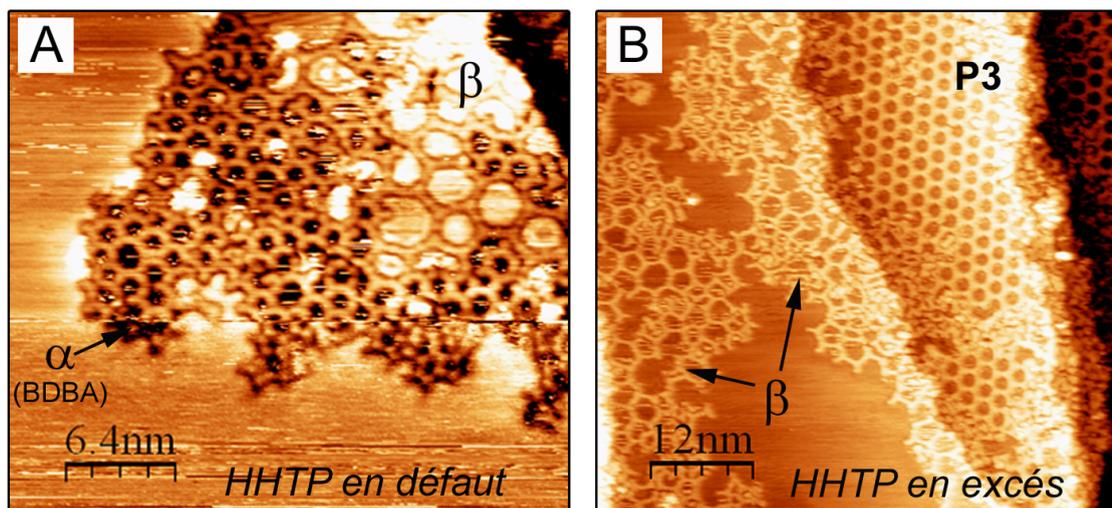


Fig. 4.17: **A.** Image STM de $(50 \times 50) \text{ nm}^2$ du polymère résultant d'une réaction où les molécules d'HHTP sont en défaut, ($I = 1.8 \text{ nA}$ $V = 1.2 \text{ V}$). **B.** Image STM de $(80 \times 80) \text{ nm}^2$ du polymère résultant d'une réaction enrichie en HHTP, ($I = 1.2 \text{ nA}$ $V = 0.7 \text{ V}$). Le polymère de BDBA, le copolymère et une phase supramoléculaire d'HHTP sont respectivement notés α , β et P3 sur les images.

molécules d'HHTP. On remarque la coexistence sur la surface du copolymère, β , et de domaines supramoléculaires d'HHTP notés P3. Durant cette préparation, la formation du copolymère a consommé toutes les molécules de BDBA présentes sur la surface. Ensuite sous l'effet de la température, les molécules d'HHTP excédentaires ont formé un réseau "nid d'abeille", structure préalablement décrite dans la section 3.2.1 page 59.

La cristallisation de cette nanostructure nécessite donc un contrôle précis de la stœchiométrie des réactants sur la surface tout au long de la réaction, afin d'éviter la formation de réseaux autres que le copolymère.

4.2.2.2. Effet de la température pendant/après cristallisation

Un autre aspect important de cette réaction avec la stœchiométrie est la température appliquée à la surface durant la réaction et après la réaction. En effet, la température influe sur la diffusion des précurseurs organiques et l'activation de la réaction d'estérification entre les différentes fonctions.

La figure 4.18 présente plusieurs images STM obtenues pour différentes températures de cristallisation notée T_c , i.e. température du substrat d'argent pendant l'évaporation. Les quatre images **A**, **B**, **D** et **E** ont été obtenues après des co-dépôts des molécules de

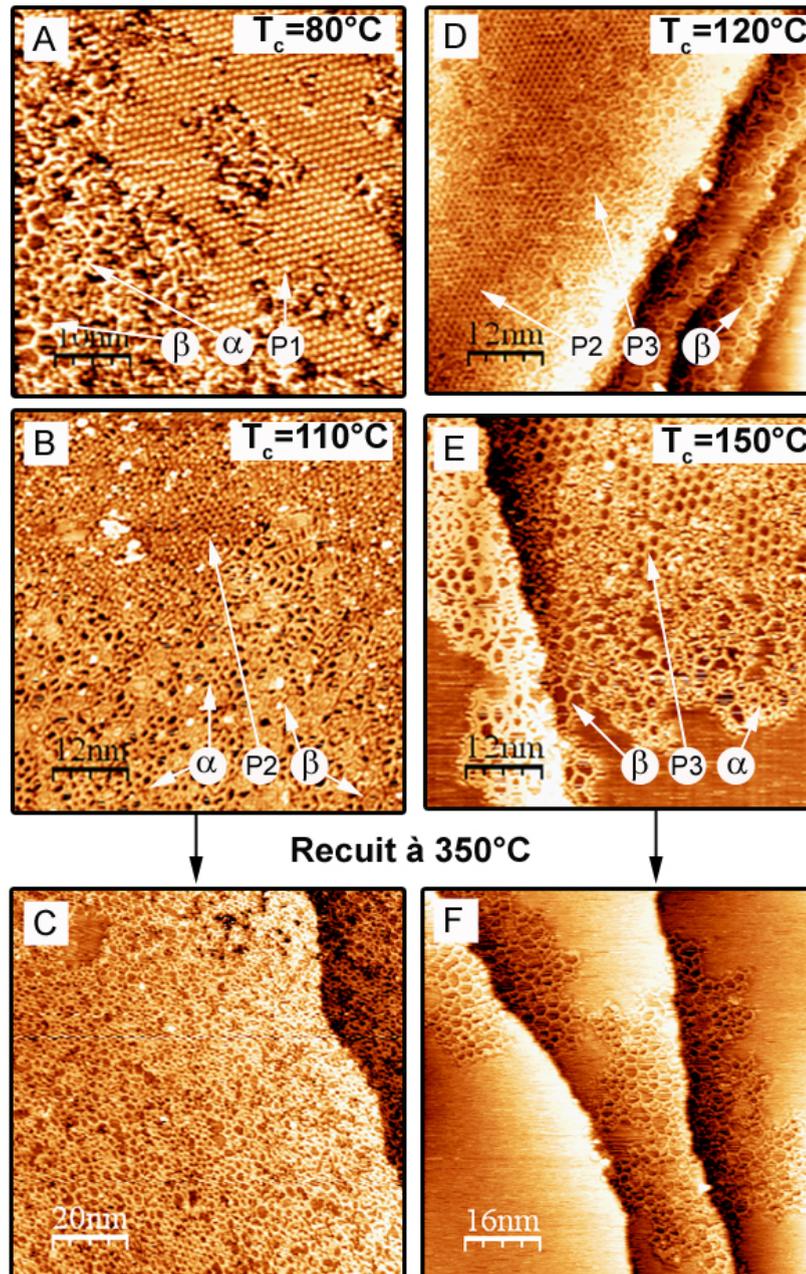


Fig. 4.18: Images STM présentant le copolymère produit à différentes températures de cristallisation T_c . Les images **A** ($I = 1.8 \text{ nA}$, $V = -1.2 \text{ V}$), **B** ($I = 1.8 \text{ nA}$, $V = 0.74 \text{ V}$), **D** ($I = 0.6 \text{ nA}$, $V = -1.1 \text{ V}$) et **E** ($I = 0.8 \text{ nA}$, $V = -0.9 \text{ V}$) ont respectivement été obtenues pour des températures de la surface égales à 80°C , 110°C , 120°C et 150°C . Les images **C** ($I = 0.7 \text{ nA}$, $V = -0.8 \text{ V}$) et **F** montrent le film organique après un recuit de la surface à 350°C . Le polymère de BDBA α , le copolymère β , les phases supramoléculaires d'HHTP, P1, P2 et P3 sont pointés sur les images STM.

BDBA et d'HHTP sur la surface chauffée respectivement à 80°C, 110°C, 120°C et 150°C. Dans un second temps, ces surfaces ont été recuites à 350°C pour désorber toutes les espèces non polymérisées, les images correspondantes à ce recuit sont notées **C** et **F**.

Les images **A** et **B**, obtenues à des températures inférieures à 110°C, présentent des morphologies similaires. On remarque sur ces deux images que des domaines supramoléculaires d'HHTP, de polymères de BDBA et de copolymère coexistent et s'entremêlent. Ces domaines d'HHTP, qui présentent plusieurs phases (*cf.* chapitre 3 page 49), sont notés respectivement $P1$, $P2$ et $P3$. Le polymère de BDBA est noté α , le copolymère β . Pour $T_c=80^\circ\text{C}$, on observe la formation des polymères α et β à l'intérieur de domaines de molécules d'HHTP auto-assemblées en phase $P1$. L'image obtenue pour $T_c=110^\circ\text{C}$ présente également un film organique constitué des phases α , β et $P2$. Ces morphologies obtenues à des températures inférieures à 110°C témoignent de la faible mobilité des molécules pendant la cristallisation entraînant une croissance multiphasée et désordonnée. Lorsque ce film organique est recuit, le résultat présenté sur l'image **C** de la figure montre un polymère final hétérogène et de faible cristallinité.

Les images STM **D** et **E** montrent les films organiques obtenus pour des chauffages respectifs du substrat pendant l'évaporation de 120°C et 150°C. Sur ces images, la coexistence de réseaux de différentes natures persiste puisque l'on peut remarquer les phases supramoléculaires $P2$ et $P3$ d'HHTP, ainsi que les polymères α et β . A 120°C, les molécules d'HHTP se présentent ordonnées en phase $P2$ (image **D**), alors qu'à plus de 150°C, la phase "nid d'abeille" $P3$ est majoritaire (images **E**). On remarque aussi que la croissance du copolymère β se fait en périphérie des domaines d'HHTP. D'une manière générale, ces préparations n'engendrent pas ou peu la formation du polymère de BDBA α . La meilleure longueur de diffusion des molécules sur la surface ainsi que l'activation complète de la réaction de copolymérisation permise par la température favorisent donc la formation du copolymère β au profit des autres phases moléculaires.

Un recuit à 350°C de ces films organiques, présenté sur l'image **F**, montre la désorption complète de toutes espèces excédentaires non polymérisées sur la surface ; c'est à dire les phases d'HHTP $P2$ et $P3$. Seul le copolymère est toujours présent sur la surface.

Expérimentalement, il s'avère donc important de co-évaporer les deux molécules sur une surface chauffée au minimum à 120°C pour permettre une diffusion suffisante des espèces organiques, et l'activation de la réaction. Dans ces conditions, le copolymère BDBA-HHTP est susceptible d'être étendu sur la surface d'argent jusqu'à la monocouche.

4.2.3 Discussion

Cette partie se concentre sur l'étude structurale du copolymère obtenu sur Ag(111). Dans un premier temps, nous évaluerons statistiquement puis localement les différents polygones constituant sa structure. Ensuite, nous comparerons les résultats de cette étude à ceux obtenus dans le cadre du polymère de BDBA.

4.2.3.1. Analyse statistique du copolymère

L'histogramme de la figure 4.19 a été obtenu par traitement numérique d'images STM [159] du copolymère BDBA-HHTP, obtenu par dépôt des molécules sur une surface chauffée à 130°C. Ce graphique, normalisé à l'aire estimée d'un hexagone, décrit les pores rencontrés dans la structure du copolymère en fonction de leurs aires.

On repère sur le graphique deux parties. La première partie, qui a été grisée sur la figure, englobe les aires comprises entre 0 et 2.3 nm². Cet intervalle décrit des surfaces n'appartenant pas à la structure du copolymère car trop petites. Nous les attribuons à la présence de pores du polymère homo-moléculaire, d'impuretés dans les pores du copolymère et aux erreurs issues du traitement de l'image. En effet, il a été mis en évidence par STM que le polymère de BDBA peut être parfois formé durant la réaction de copolymérisation sur la surface ; sa distribution statistique se situe effectivement dans cet intervalle. La fonction f_1 déduite de l'analyse structurale du polymère de BDBA (cf. figure 4.8 77) est présentée sur la figure en traits pointillés. Ces occurrences peuvent aussi être attribuées aux imperfections du réseau (molécules piégées dans les pores, impuretés) qui interfèrent avec la mesure et diminuent l'aire des occurrences mesurées. Nous avons donc choisi de ne pas considérer cette partie de l'histogramme pour définir statistiquement le copolymère.

La deuxième partie de l'histogramme, pour des aires supérieures à 2.3 nm², présente deux pics, marqués (5) et (6) sur la figure, se démarquant du fond respectivement à 3 nm² et 4.9 nm². Ces aires correspondent respectivement aux aires des pores pentagonaux et hexagonaux du copolymère. Les occurrences à 6.7 nm² notées (7) représentent quant à elle les formes heptagonales des pores. Ces pics ont été approximés par des fonctions gaussiennes d'équation :

$$f_n(x) = a \cdot \exp \frac{-(x - b)^2}{2 \cdot c^2}.$$

Les paramètres de ces fonctions sont notés sur la figure. D'après cette distribution, le copolymère est composé principalement de polygones pentagonaux (47 %) et hexagonaux (41%) en bon accord avec les observations en STM. L'heptagone est quant à lui peu

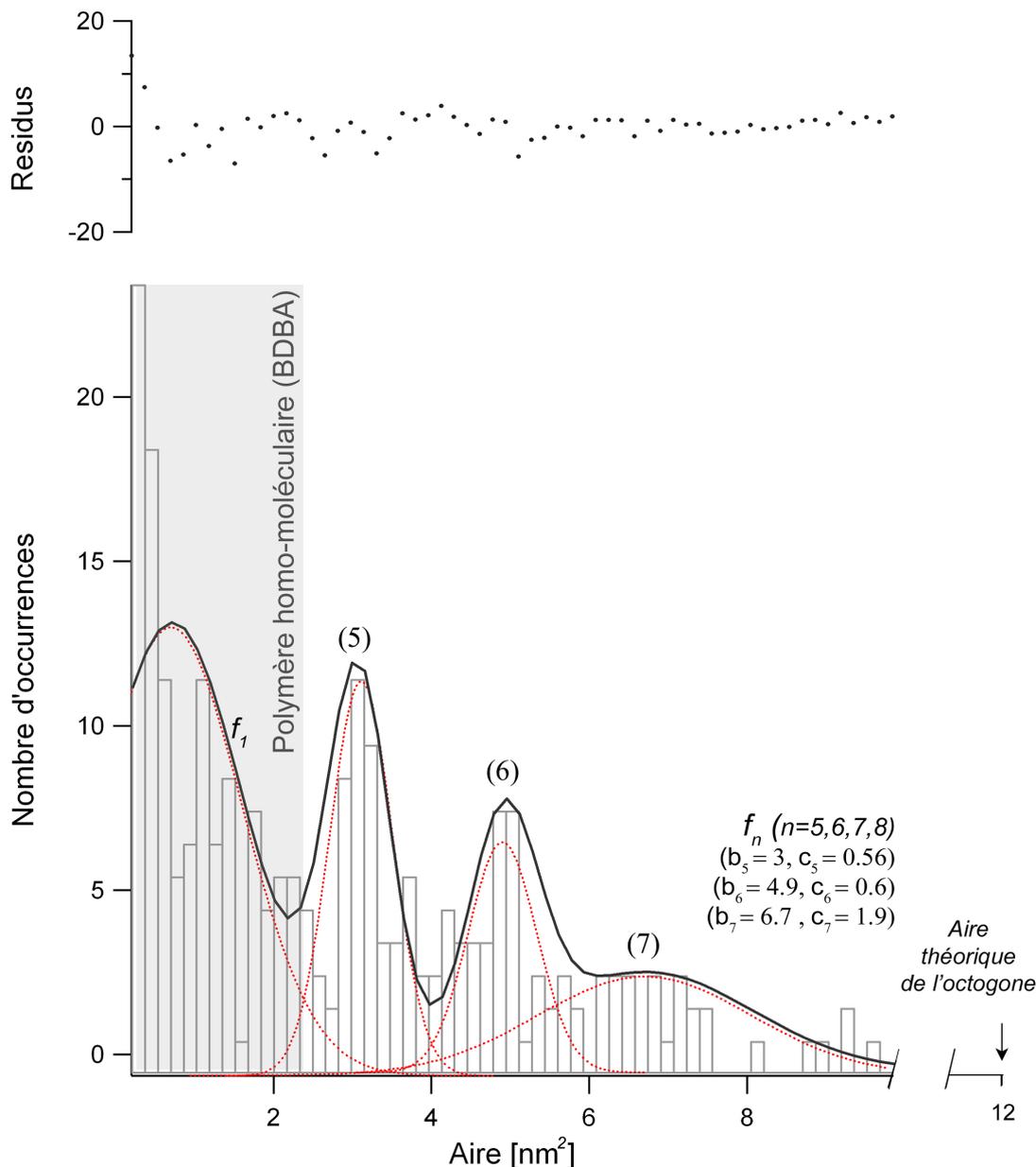


Fig. 4.19: Distribution statistique normalisée du nombre de pores de la structure du copolymère en fonction de leurs aires. Les pics marqués (5), (6) et (7) représentent respectivement les pores pentagonaux, hexagonaux et heptagonaux. La zone grisée décrit les occurrences correspondant aux pores du polymère homomoléculaire de BDBA qui peut parfois se former durant la copolymérisation, aux impuretés piégées dans la structure du copolymère ou aux erreurs issues du traitement numérique.

présent dans la structure ($\simeq 5\%$). On remarque aussi que les pores octogonaux dans la structure du polymère, dont l'aire estimée est de $\simeq 12.5-13 \text{ nm}^2$, n'ont jamais été mis en évidence lors des mesures statistiques. Les largeurs caractéristiques de ces pores ont été estimées à 19 \AA , 25 \AA et 30 \AA respectivement pour le pentagone, l'hexagone et le

pentagone.

La coévaporation des molécules de BDBA et d'HHTP sur la surface d'argent chauffée à 120°C conduit donc à la formation d'un copolymère dont la structure hexagonale de type nid d'abeille est constituée de pores de différentes symétries.

4.2.3.2. Etude locale de la structure du copolymère

La figure 4.20 présente plusieurs images STM des pores rencontrés dans la structure du copolymère, accompagnées de modèles structuraux schématisés. Les images **A**, **B** et **C** présentent respectivement les pores hexagonaux, pentagonaux et heptagonaux.

Quel que soit le pore considéré, chacune des molécules est identifiable dans la structure du copolymère. Toutes ces formes géométriques sont donc constituées des deux molécules liées entre elles *via* les groupes boronates covalents (O-B-O) issus de la réaction chimique de condensation. Par conséquent, l'existence de ces polygones dans la structure n'est pas due à une réaction localement incomplète. Toutes les liaisons intermoléculaires sont donc covalentes.

Si l'on considère les modèles structuraux des polygones réguliers, hexagonaux pentagonaux et heptagonaux, les angles intérieurs de ces structures valent respectivement 120°, 108° et 128°. L'existence de pores possédant ces symétries nécessite donc une déformation locale de la structure moléculaire. Étant donnée la robustesse des centres carbonés de chacune des molécules et conformément aux observations STM, nous supposons que cette déformation a lieu au niveau des liaisons intermoléculaires (groupe boronate). Pour la construction des modèles schématisés, nous avons donc supposé arbitrairement cette déformation comme étant la conséquence de la flexion de la liaison C-B dans le plan du réseau, i.e. de la surface. Cependant, la déformation de la liaison O-B-O est aussi une hypothèse plausible.

Le copolymère est donc susceptible d'emmagasiner de l'énergie élastique par la variation $\Delta\alpha$ de l'angle entre les axes de symétries des molécules. Cette variation est estimée égale à $-12^\circ < \Delta\alpha < +8^\circ$. En comparant ces observations à celles du polymère de BDBA, seules 3 formes polygonales sont présentes dans le copolymère alors que nous en avons répertorié quatre pour le polymère de BDBA. On ne trouve en effet aucune forme octogonale. Pour le réseau de BDBA, nous avons montré que la présence de ces pores est permise par la formation de défauts de certains cycles boroxines suite à une réaction incomplète (*cf.* section 4.1.3.2 page 79).

L'ajout d'un réactant supplémentaire complique la mise en œuvre expérimentale

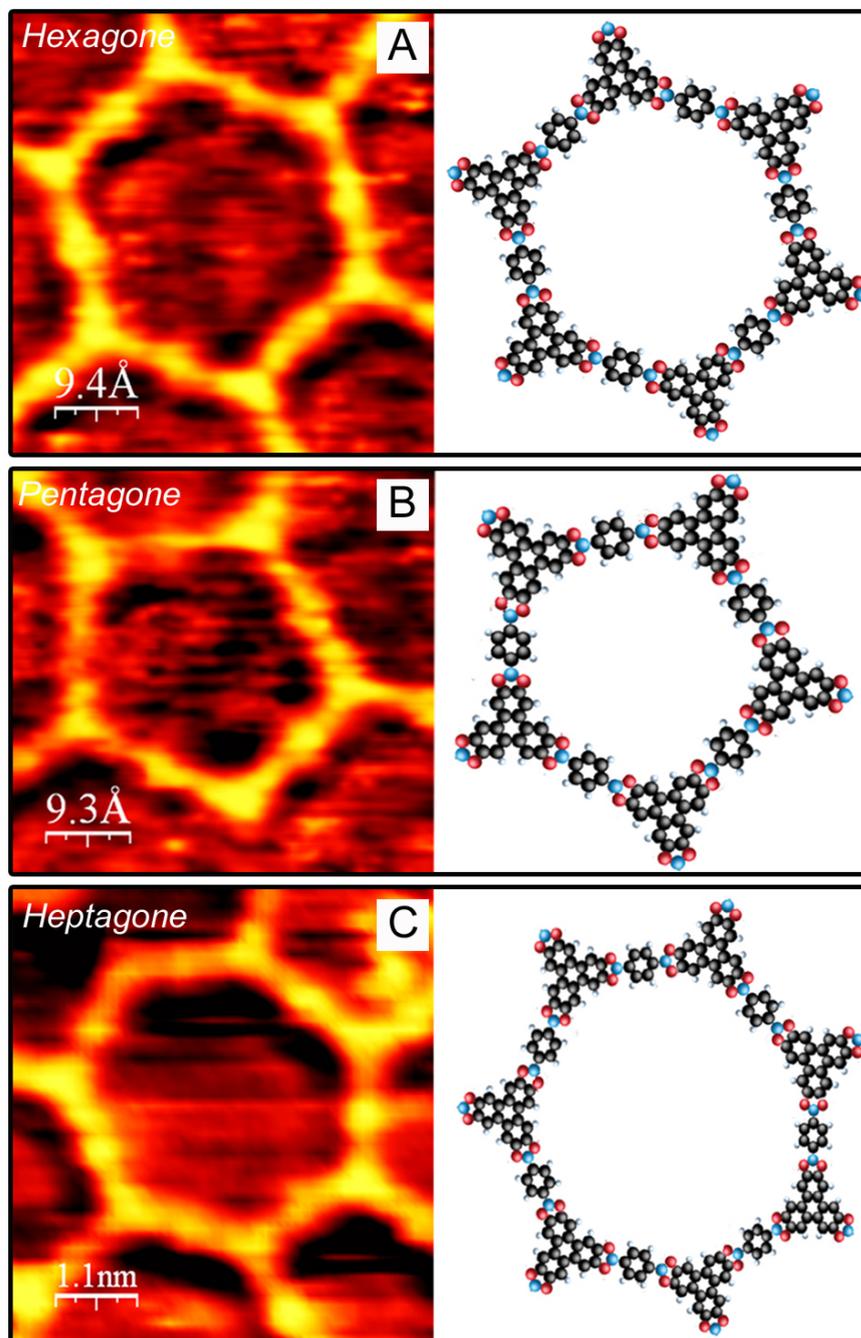


Fig. 4.20: Observations STM des différents polygones constituant le copolymère. Les images **A**, **B** et **C** montrent respectivement des pores hexagonaux, pentagonaux et heptagonaux, accompagnés de modèles structuraux théoriques. Ces modèles montrent l'élasticité du polymère permise par la flexion des liaisons chimiques C-B ou O-B-O.

du processus de polymérisation en surface. Un contrôle minutieux des conditions de préparation de cette structure est nécessaire pour favoriser cette réaction. Cependant en comparant la polymérisation des molécules BDBA et la copolymérisation des molécules

de BDBA avec celles d'HHTP, on remarque que les liaisons O-B-O qui assurent la cohésion du copolymère proviennent de la collaboration d'une molécule de BDBA et d'une d'HHTP, alors que les cycles boroxines covalents B_3O_3 du polymère de BDBA sont quant à eux issus de la participation de trois molécules de BDBA lors de la réaction. La réaction du copolymère est donc moins complexe que celle du polymère de BDBA, et limite la formation de défauts dans la structure issus d'une réaction chimique incomplète. Le copolymère sera néanmoins toujours constitué de trois types de pores car ils sont la conséquence de l'élasticité intrinsèque de la structure.

4.3. Synthèse du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude STM des premiers exemples de réseaux organiques étendus sur une surface dont la cohésion est assurée de manière covalente.

Dans un premier temps, le dépôt par sublimation de molécules de Benzene-1,4-diborique (BDBA) sur Ag(111) à température ambiante a montré la formation d'un polymère bi-dimensionnel nanoporeux. Ce réseau covalent possède un paramètre de maille de 15 Å et peut être étendu jusqu'à plus d'une monocouche. Il présente également une stabilité thermique jusqu'à 450°C. Sa cohésion, assurée par des liaisons covalentes entre molécules, est due à la production de cycles boroxines B_3O_3 suite à une réaction de condensation entre les fonctions $B(OH)_2$ de chaque molécule. Par ailleurs, la structure nanoporeuse du polymère s'avère être constituée de pores polygonaux de différentes géométries, permises par une élasticité intrinsèque de la structure et la formation de défauts locaux issus d'une réaction incomplète.

La seconde partie de ce travail a montré, suite à la co-évaporation des molécules de BDBA et d'HHTP sur l'Ag(111) la formation d'un copolymère bi-dimensionnel de paramètre de maille égale à 29 Å, présentant une haute stabilité thermique (450°C). Ce copolymère est produit par la formation de liaisons covalentes boronates O-B-O sur la surface, suite à une réaction de condensation entre les fonctions acides $B(OH)_2$ de la molécule de BDBA et les fonctions alcools de la molécule d'HHTP. Bien qu'issu d'une réaction à deux molécules, un contrôle précis de la stœchiométrie et des conditions de cristallisation permet d'étendre ce polymère jusqu'à la monocouche. Sa structure nanoporeuse présente aussi plusieurs géométries de pores également permises par l'élasticité de la structure.

Chapitre 5. Etude nc-AFM de BDBA sur KCl(001) et HOPG

Ce chapitre concerne l'étude structurale par nc-AFM de films de BDBA sur des substrats cristallins de KCl(001) et de graphite (HOPG) en milieu ultravide. La motivation de ce travail est de reproduire la réaction de polymérisation de la molécule de BDBA observée sur la surface d'Ag(111) à température ambiante, détaillée aux chapitres précédents, dans l'espoir de former des réseaux moléculaires liés par des interactions covalentes.

Ce chapitre s'organise de la manière suivante :

- Nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus par nc-AFM après dépôts de la molécule de BDBA sur les surfaces de KCl(001) et de HOPG à température ambiante.
- Nous discuterons les résultats obtenus sur ces deux surfaces, puis nous les confronterons à ceux issus des mesures STM sur Ag(111).

5.1. Croissance à température ambiante

Cette section décrit les surfaces de KCl(001) et graphite HOPG après dépôt de BDBA en nc-AFM. Les films organiques ont tous été obtenus par le dépôt moléculaire à $T_{\text{sublim}} = 130^\circ \text{C}$ sur ces substrats à température ambiante.

5.1.1 La surface de KCl(001)

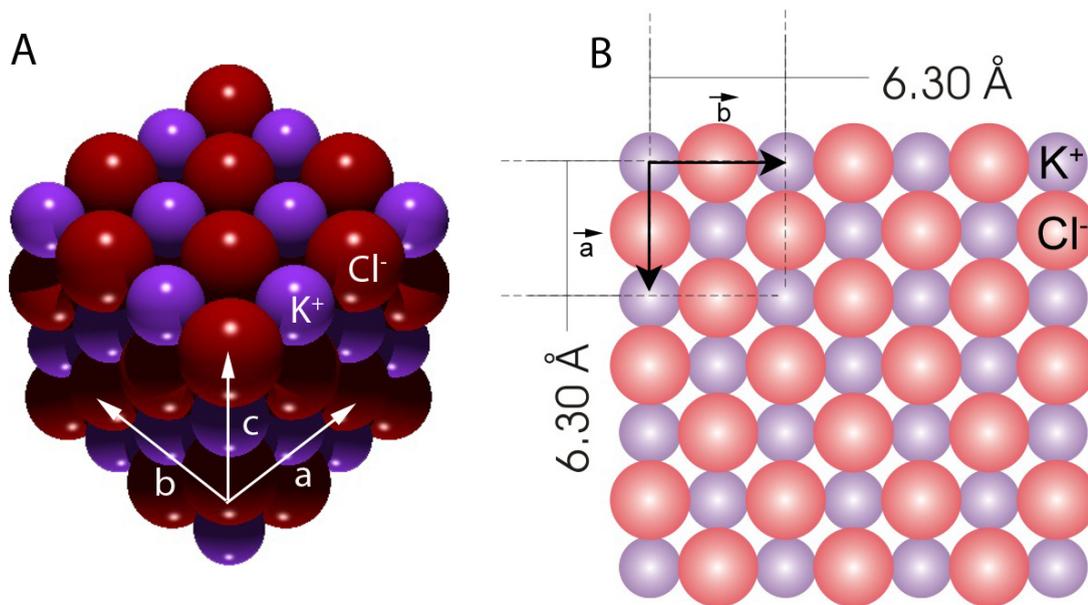


Fig. 5.1: **A.** Représentation schématique du cristal de chlorure de potassium (KCl). La structure du cristal est de type cubique centré, avec $a = b = c = 6.3 \text{ \AA}$. La distance entre anions et cations adjacents est donc de 3.15 \AA

La figure 5.1 **A** décrit le cristal de chlorure de potassium (KCl), qui est un assemblage d'ions K^+ et Cl^- en une structure cubique centré. La maille élémentaire comporte deux atomes par maille, un de potassium et un de chlore. Le paramètre de maille du cristal est de 6.3 \AA . La surface KCl(001) utilisée dans cette étude est présentée schématiquement sur la figure 5.1 **B**. Conformément au cristal, la surface a une maille élémentaire carrée, composée d'une alternance de sites atomiques K^+ et Cl^- .

La figure 5.2 montre deux images nc-AFM de la surface de KCl propre à l'échelle atomique, obtenue après clivage de l'échantillon à l'air puis chauffage sous ultraviolet pendant une heure. L'image **A** montre plusieurs terrasses du substrat dont la hauteur apparente varie entre 300 pm pour une marche monoatomique et quelques nanomètres. Les terrasses peuvent être larges de plusieurs centaines de nanomètres en fonction de la température et du temps de chauffage de l'échantillon. L'image **B** présente la résolution

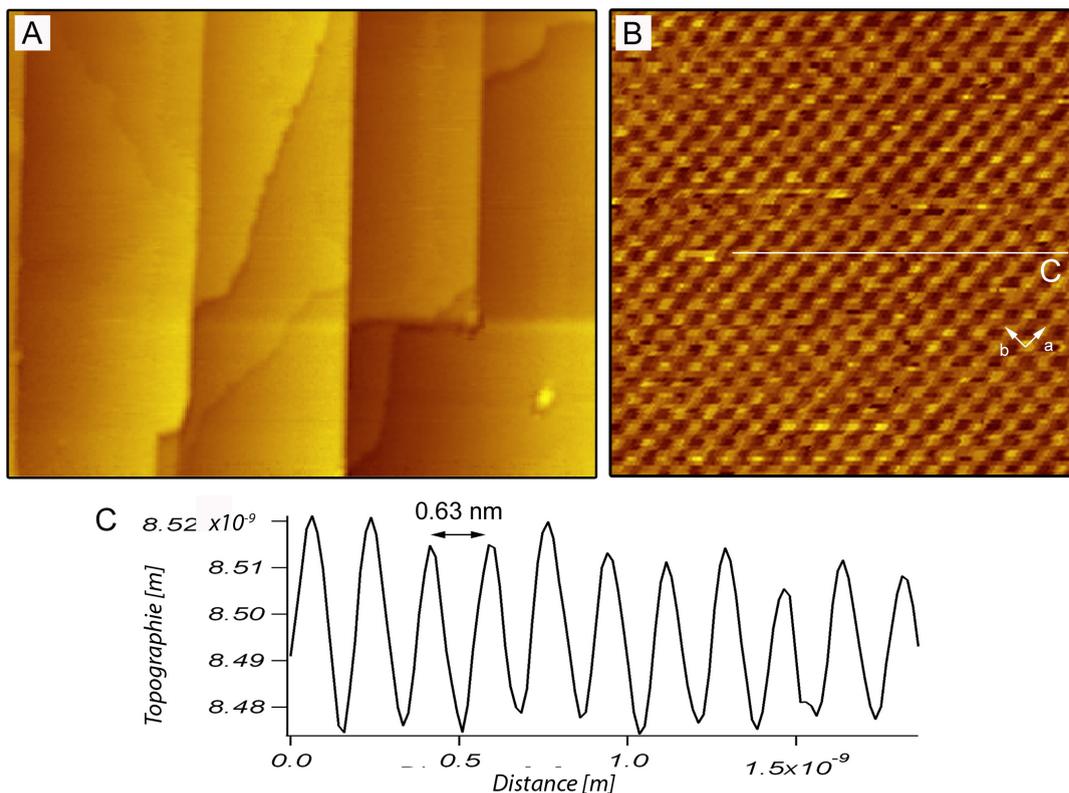


Fig. 5.2: **A.** Images nc-AFM de $(380 \times 240) \text{ nm}^2$ du substrat de KCl obtenue après clivage à l'air, puis chauffage sous ultravide à 150°C pendant 1H, ($\Delta f = -6 \text{ Hz}$, $A_0 = 18.4 \text{ nm}$). **B.** Image nc-AFM de $(9 \times 9) \text{ nm}^2$ de la résolution atomique du KCl obtenue sur les terrasses de KCl, ($\Delta f = -92 \text{ Hz}$, $A_0 = 18.4 \text{ nm}$). **C.** Profil suivant le segment C. La mesure expérimentale est compatible avec le paramètre de maille théorique.

atomique de la surface de KCl(001) obtenue sur une des terrasses de l'image précédente. Le profil **C** montre la distance mesurée entre atomes suivant le segment C. La valeur obtenue est de 6.3 \AA ce qui correspond à la distance entre deux atomes de surface de même nature (cf. figure 5.1 B.). Ceci est la conséquence de la pointe AFM qui n'est sensible qu'à un des deux atomes présents en surface. Ce phénomène dépendant de la terminaison de la pointe est connu sur les sels ioniques [161, 162]. Sur ces surfaces, des travaux théoriques basés sur des calculs d'interactions atomistiques ont montré que le contraste à l'échelle atomique ne peut se produire que lorsque un cluster ionique stable s'est formé en bout de pointe, suite par exemple à un "crash" de la pointe dans la surface. Dans ce cas, selon la terminaison du cluster (anion ou cation), les cations de la surface seront imagés comme des protrusions ou des dépressions et inversement pour les anions. Pour connaître quelles espèces sont imagées comme des protrusions ou comme des dépressions, et par là caractériser également la structure atomique de la pointe, il faut

avoir recours à des mesures de force en fonction de la distance sur chaque site atomique, puis comparer les données expérimentales aux calculs atomistiques. Cela est possible à température ambiante, mais requiert une étude spécifique et délicate. Ceci n'a pas été l'objet de notre travail [162, 163, 164, 165]. Il faut encore noter que le contraste vertical de l'image est de 40 pm environ, ce qui montre toute la sensibilité en force requise par l'instrument pour obtenir ce genre de contraste.

5.1.2 BDBA/KCl(001)

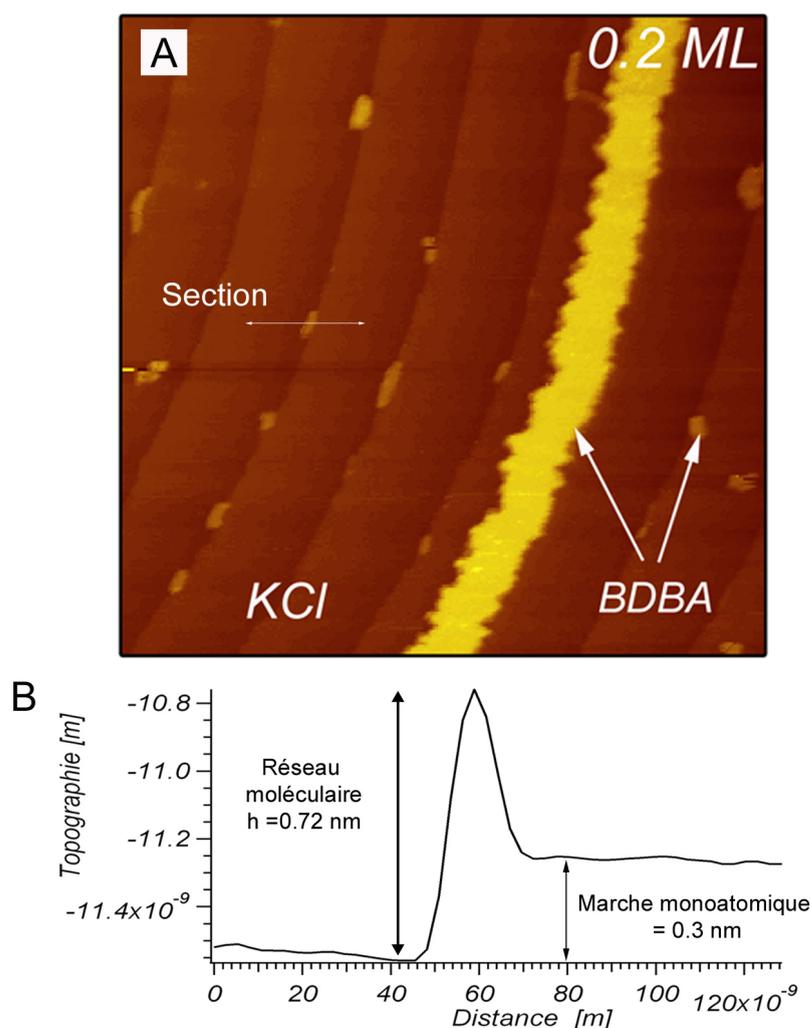


Fig. 5.3: **A.** Image nc-AFM (700×700) nm^2 du substrat de KCl(001) après dépôt des molécules de BDBA pendant 30 s ($\Delta f = -12$ Hz, $A_0 = 18.4$ nm). **B.** Profil suivant la flèche "section" de l'image.

La figure 5.3 présente deux images nc-AFM obtenues après un dépôt de 30s des molécules de BDBA sur le substrat de KCl(001) à température ambiante. L'image **A** montre que la surface comporte plusieurs marches mono-atomiques de hauteur apparente

~ 0.3 nm (cf. profil **C**) et des terrasses larges d'environ 100 nm. Le taux de couverture du film avoisine 0.2 monocouche. On observe un domaine moléculaire étendu traversant l'image et un nombre important de petits domaines situés en bords de marche. Leur hauteur apparente est comprise entre 0.7 nm et 1.5 nm. Ces petits domaines décoorent les bords de marche inférieurs du KCl qui sont connus des sites de nucléation préférentiels sur les sels ioniques durant la croissance [30]. Le domaine de BDBA étendu, de contraste brillant sur l'image, recouvre presque entièrement la marche de KCl sur toute sa longueur. Les molécules peuvent donc diffuser sur la surface à température ambiante, puisqu'elles sont capables de former de larges domaines sur plusieurs nm^2 . Cette caractéristique est commune aux sels ioniques qui présentent une faible réactivité de surface [30].

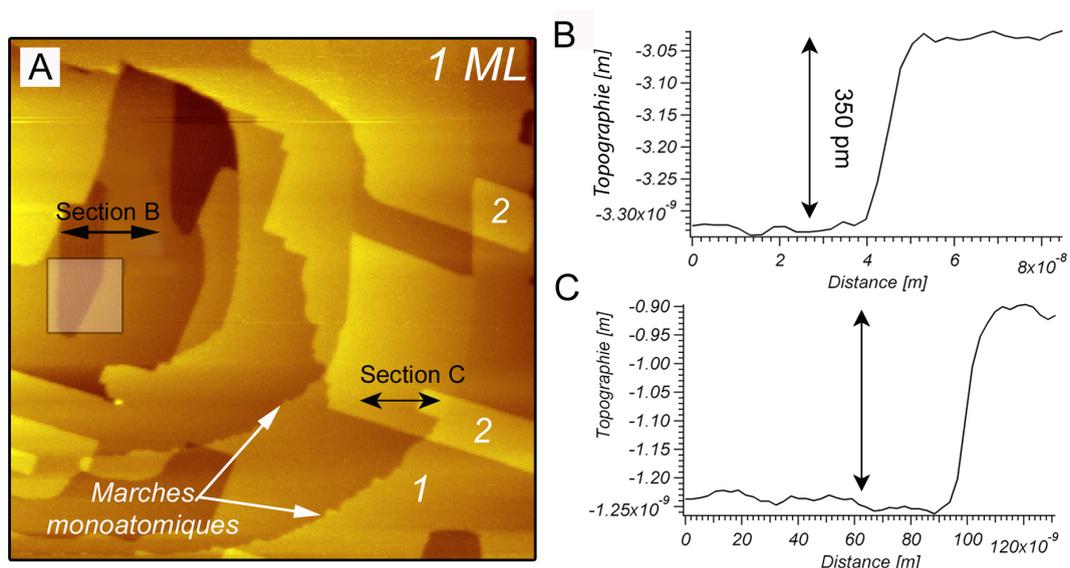


Fig. 5.4: **A.** Image *nc*-AFM (700×700) nm^2 du substrat de KCl(001) après dépôt des molécules de BDBA pendant 2 min ($\Delta f = -12$ Hz, $A_0 = 18.4$ nm). **B.** Profil suivant la flèche "section B" entre deux couches moléculaires. **C.** Profil suivant la flèche "section C" entre le substrat et la première couche moléculaire.

La figure 5.4 montre la surface de KCl obtenue après évaporation des molécules de BDBA pendant 2 min sur l'échantillon à température ambiante. Sur l'image **A**, on remarque que la surface est couverte par plus d'une monocouche de molécules, plusieurs marches mono-atomiques sont également visibles. Sur les terrasses, des domaines moléculaires de première couche, notés **1**, et de seconde couche, **2**, s'étendent. La première couche moléculaire présente une hauteur apparente de $\simeq 350$ pm par rapport au KCl comme en atteste le profil **B**. A noter que la résolution atomique du KCl a été obtenue dans la zone encadrée de l'image. Cette première couche couvre quasiment toute

la surface en une phase bi-dimensionnelle et étendue. La seconde couche présente aussi une hauteur apparente de 350 pm (profil **C**) et un caractère 2D. La croissance de ce film organique débute donc couche par couche. En comparant ces hauteurs apparentes ($\simeq 0.35$ nm) avec celle de la figure précédente ($\simeq 0.70$ nm, on peut supposer un processus de démouillage du film moléculaire pour de faible de taux couverture.

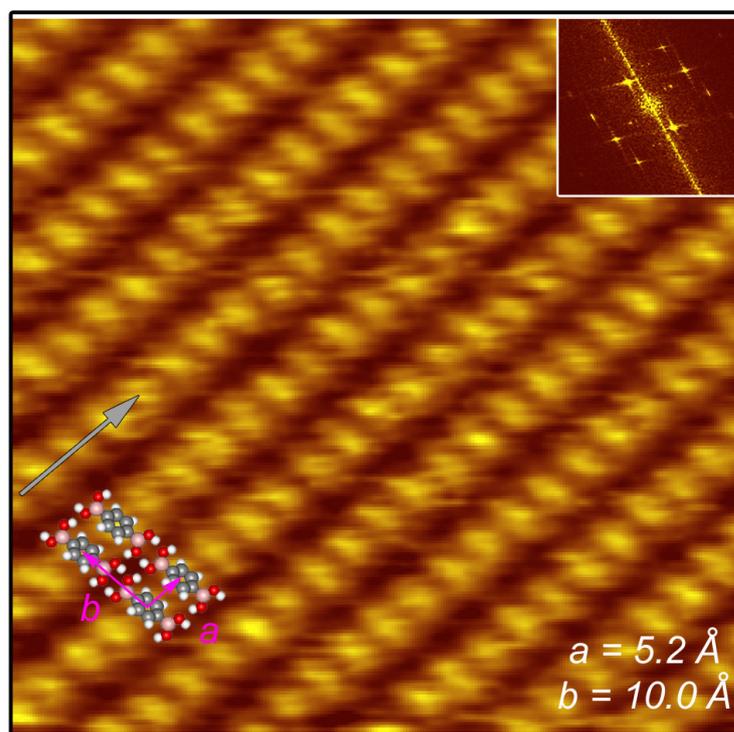


Fig. 5.5: Image nc-AFM de (9×9) nm². Les molécules de BDBA s'organisent en un réseau rectangulaire de paramètre de maille égale à $a = 5.2$ Å et $b = 10.0$ Å ($\Delta f = -60$ Hz, $A_0 = 18.4$ nm). En encart est présentée la transformée de Fourier de l'image obtenue numériquement.

La figure 5.5 présente une image de la résolution moléculaire du réseau de BDBA sur KCl. Le contraste vertical de l'image est de 30 pm seulement. Les molécules ont une forme apparente elliptique de longueur égale à 9 Å et de largeur d'environ 4 Å. La structure est constituée de rangées denses de molécules parallèles entre elles. L'espacement latéral entre rangées est de 1 nm. Leur orientation est montrée par une flèche sur la figure. Nous avons superposé sur la figure l'arrangement des molécules qui constituent la maille élémentaire de la structure. Le modèle structural sera discuté dans la section suivante. La maille élémentaire de la structure est rectangulaire de paramètre égale à $a = 5.2$ Å, $b = 10.0$ Å confirmée par la transformée de Fourier de l'image nc-AFM (cf. encart de la figure). Le réseau comporte une molécule par maille, sa compacité est de 0.5 mol/nm².

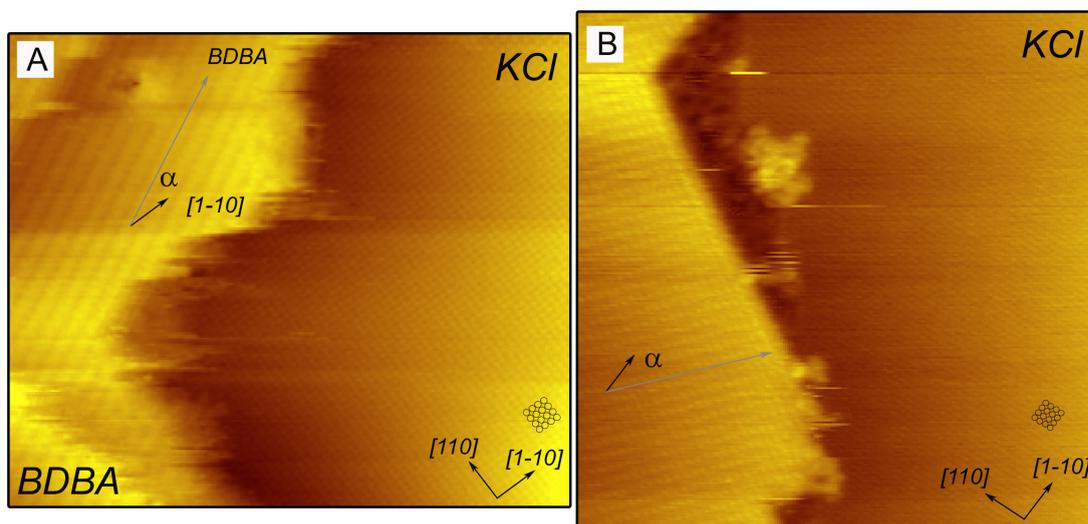


Fig. 5.6: **A.** Image nc-AFM de $(35 \times 25) \text{ nm}^2$ du film de BDBA sur KCl après un dépôt de 45 s sur la surface à température ambiante, ($\Delta f = -15 \text{ Hz}$, $A_0 = 18.4 \text{ nm}$). **B.** Image nc-AFM de $(30 \times 30) \text{ nm}^2$ après un dépôt de 1 min, ($\Delta f = -18 \text{ Hz}$, $A_0 = 18.4 \text{ nm}$). Les rangées denses de la structure moléculaire sont tournées d'environ $\alpha = 28^\circ$ par rapport à une des directions du substrat

La figure 5.6 montre deux images nc-AFM obtenues après des dépôts d'environ une minute sur l'échantillon à température ambiante. Ces évaporations assurent des taux de couvertures inférieures à la monocouche et nous ont permis d'obtenir simultanément la résolution du réseau moléculaire et de la maille de surface.

L'image **A**, obtenu après 45 s de d'évaporation, décrit l'assemblage moléculaire (à droite) et le substrat de KCl (à gauche) simultanément. Dans le film moléculaire, on retrouve les rangées denses de molécules dont l'orientation est décrite par une flèche sur la figure. Sur la zone montrant la surface de KCl, des flèches noires décrivent les directions de hautes symétries [110] et [1-10] du substrat. En comparant la maille de surface à la maille moléculaire, on s'aperçoit que les rangées denses sont tournées d'environ 28° par rapport à la direction [1-10] du substrat. L'image **B**, obtenue suite à un autre dépôt de 1 min sur échantillon à température ambiante, présente également les deux mailles simultanément, et montre également une orientation de 28° des rangées denses de la structure moléculaire par rapport aux directions du substrat (*cf.* flèche noire et grise sur l'image **B**). Il ne nous a toutefois pas été possible à partir des images AFM ni de mettre en évidence une commensurabilité nette de la structure supramoléculaire avec le substrat, ni d'identifier une orientation particulière des molécules par rapport aux rangées denses du substrat. Des mesures en LEED à bas courant d'émission (non disponible lors de cette étude) seraient donc nécessaires pour s'assurer de cette commensurabilité à

grande échelle.

5.1.3 BDBA/HOPG

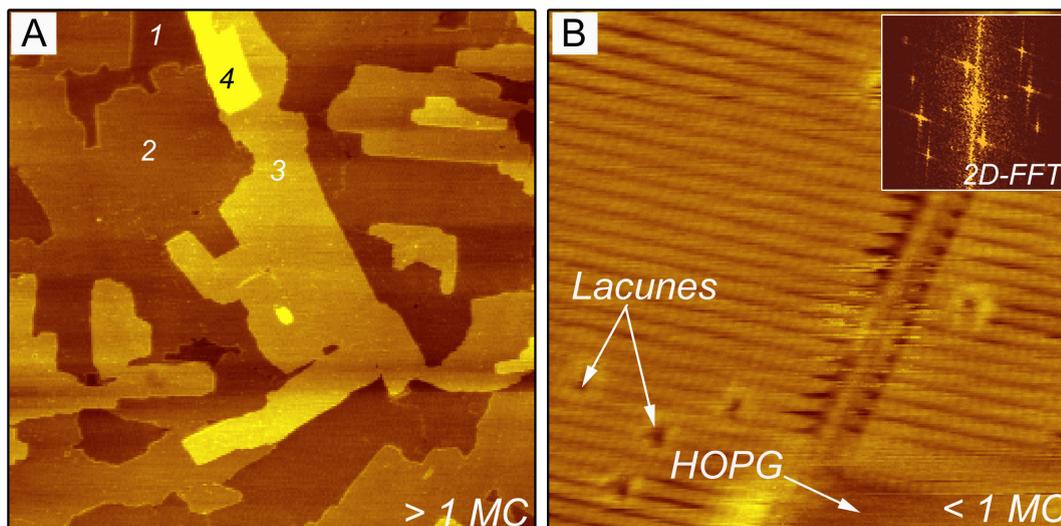


Fig. 5.7: **A.** Image *nc*-AFM de $(700 \times 700) \text{ nm}^2$ après le dépôt des molécules pendant 5 min sur le graphite à température ambiante. On aperçoit jusqu'à quatre couches moléculaires différentes sur l'image, notées de 1, 2, 3 et 4. ($\Delta f = -3 \text{ Hz}$, $A_0 = 18.4 \text{ nm}$). **B.** Image *nc*-AFM de $(25 \times 25) \text{ nm}^2$ obtenue après un dépôt de 30s. Les molécules de BDBA s'organisent en un réseau rectangulaire de paramètre de maille $a = 5.2 \text{ \AA}$ et $b = 10.0 \text{ \AA}$. ($\Delta f = -12 \text{ Hz}$, $A_0 = 18.4 \text{ nm}$). En encart est présenté la transformée de Fourier de l'image décrivant le réseau moléculaire.

Les préparations des films organiques de BDBA sur graphite ont été faites de manière identique à celles sur KCl(001), i.e. par sublimation de BDBA sur l'échantillon à température ambiante.

La figure 5.7 montre deux images typiques de la surface après un dépôt de 5 min pour **A** et 30s pour **B** sur l'échantillon à température ambiante. L'image **A** de $(700 \times 700) \text{ nm}^2$ montre le film de BDBA développé sur graphite dans le régime multi-couche. On observe jusqu'à quatre couches moléculaires empilées les unes sur les autres marquées sur la figure respectivement 1, 2, 3 et 4. Ces couches ont toutes un caractère bi-dimensionnel et étendu.

L'image **B**, obtenue après un dépôt de 30 s sur le graphite à température ambiante, montre le film organique dans le régime de la sous-monocouche. On peut y observer les molécules individuellement, des lacunes, et la surface de graphite. Les molécules, dont la forme et la taille sont similaires à celles observées sur KCl(001), s'auto-assemblent sur cette surface en une maille rectangulaire compacte identique à celle obtenue sur KCl. Le

paramètre de cette structure est de $a = 5.2 \text{ \AA}$, $b = 10.0 \text{ \AA}$. La transformée de Fourier du réseau moléculaire qui confirme ces mesures est présentée en encart. Bien que l'imagerie en nc-AFM de la surface de graphite soit difficile à température ambiante, on déduit néanmoins de ces observations que le réseau moléculaire de BDBA formé à température ambiante sur HOPG et KCl(001) est identique.

En conclusion, l'évaporation de molécules de BDBA sur les surfaces de KCl(001) et de graphite à température ambiante conduit à la formation d'une structure organique compacte bi-dimensionnelle et étendue de maille rectangulaire $a = 5.2 \text{ \AA}$, $b = 10.0 \text{ \AA}$. Ce réseau diffère structuralement de celui obtenu par polymérisation des molécules de BDBA entre elles dans les mêmes conditions sur Ag(111). Cette phase supramoléculaire n'est donc pas issue de la polymérisation des molécules de BDBA en surface.

5.2. Modèles structuraux

Les observations expérimentales permettent de postuler différents modèles d'arrangements moléculaires. Nous allons discuter ici leur pertinence en terme de taille de structure et du nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires engagées.

5.2.1 Modèles structuraux

La figure 5.8 présente la configuration la plus stable de la molécule isolée de BDBA (cadre **A**) simulée numériquement par DFT¹ sans considérer de surface de KCl.

Si l'on essaie de construire un réseau de molécules adsorbées à plat en respectant les paramètres de maille expérimentaux \vec{a} et \vec{b} (image **B**), on obtient le réseau du modèle **C** de la figure 5.8. Les distances entre les fonctions B(OH)_2 ($\simeq 10 \text{ \AA}$) des molécules sont néanmoins compatibles avec la formation d'interactions de type liaison hydrogène. Ces liaisons sont marquées par un trait sur la figure. Cependant dans ce modèle, on remarque l'apparition de gênes stériques entre les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques des molécules (cercle noir), ce qui rend impossible la formation de ce réseau. On déduit donc que les molécules observées sur les surfaces de KCl et HOPG ne peuvent pas être adsorbées à plat.

La figure 5.10 propose deux modèles structuraux respectant la maille expérimentale, mais pour lesquels on suppose une liberté de rotation des molécules hors du plan de la surface.

1. M. Sassi et V. Oison, communication personnelle

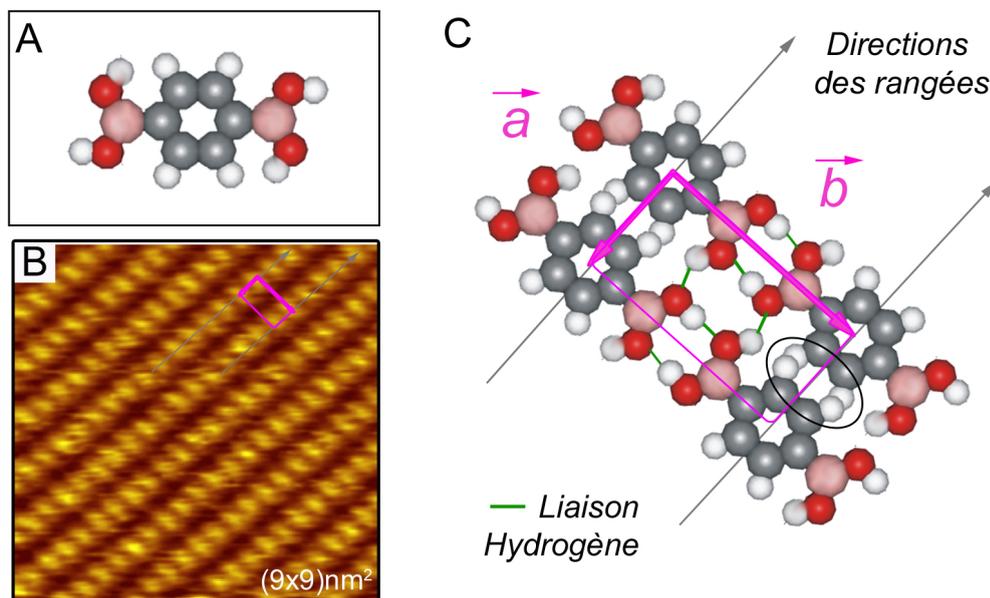


Fig. 5.8: **A.** La configuration la plus stable de la molécule de BDBA, simulée par DFT, est celle pour laquelle la molécule est plane. **B.** Image nc-AFM (9×9) nm² de la phase supramoléculaire de BDBA. **C.** Modèle structural de la maille élémentaire construit à partir des données expérimentales avec la molécule à plat ($a = 5.2$ Å, $b = 10.0$ Å). Ce modèle n'est pas envisageable du fait d'encombrements stériques.

Le modèle **A** présente un schéma de la structure constituée de molécules inclinées entièrement d'un angle arbitraire de 45° par rapport au plan de la surface. Dans ce cas, les encombrements stériques entre atomes d'hydrogène des cycles benzéniques sont éliminés, et la cohésion du film est assurée par des liaisons hydrogène suivant la direction \vec{a} (cf. trait vert sur la figure). On dénombre donc pour cette configuration structurale deux liaisons hydrogène par maille élémentaire.

Le modèle **B** présente un schéma de cette structure où seuls les cycles aromatiques des molécules sont inclinés de 45° par rapport au plan de la surface, les groupements $B(OH)_2$ restent eux à plat. Dans ce cas, les encombrements stériques disparaissent également, et les fonctions $B(OH)_2$ permettent la formation de liaisons hydrogène dans les directions \vec{a} et \vec{b} du réseau (cf. traits verts sur le modèle). On dénombre donc 4 liaisons hydrogène par maille élémentaire pour ce modèle qui semble donc plus favorable que le modèle **A**.

Des mesures de diffraction RX de la phase volumique non polymérisée des molécules de BDBA ont été effectuées par Rodriguez-Cuamatzi et al. [150], et ont montré un auto-assemblage 3D lamellaire. Dans cette phase cristalline 3D non polymérisée de BDBA, si la cohésion inter-feuillets est assurée par des interactions van der Waals, la cohésion

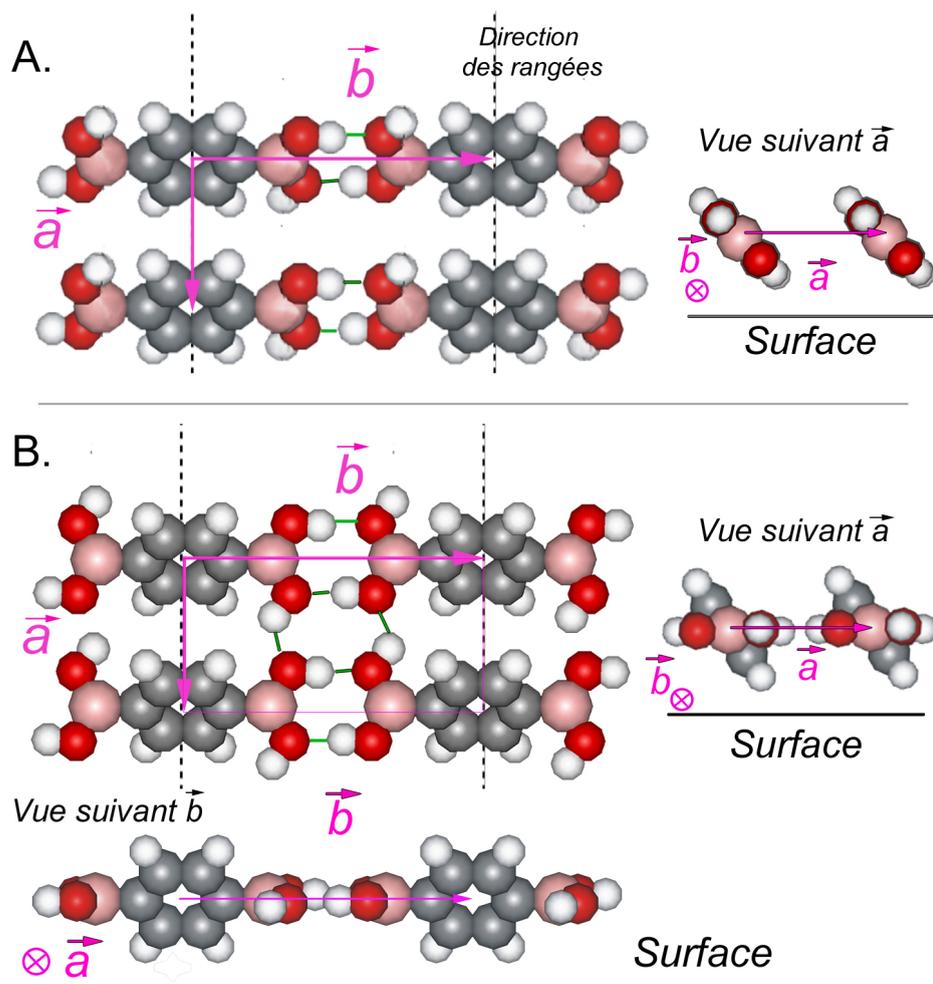


Fig. 5.9: Modèles schématiques de la phase supramoléculaire de BDBA. **A.** Les molécules sont inclinées arbitrairement de $+45^\circ$ par rapport au plan de la surface pour éliminer les gênes stériques observées lors de l'adsorption à plat des molécules. Dans ce modèle, la cohésion est assurée par deux liaisons hydrogène entre les fonctions $B_2(OH)_2$ suivant \vec{a} . **B.** Seul le cycle aromatique de la molécule est incliné de 45° . La cohésion du réseau est assurée par quatre liaisons hydrogène.

de chaque feuillet est elle assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires très semblables à celles du modèle précédent. En comparant la structure d'un feuillet de cette maille avec le réseau 2D obtenu sur les surfaces de KCl et HOPG, on remarque que leurs symétries et leurs tailles sont similaires. Le film observé sur ces surfaces est donc semblable à celui d'une couche isolée de la structure tri-dimensionnelle de BDBA.

5.2.2 Calcul DFT de la phase supramoléculaire 2D

La cellule unité de ce réseau supramoléculaire de BDBA a été simulée par V. Oison et M. Sassi. Ce calcul DFT (code SIESTA, fonctionnelle GGA, type PBE) a consisté à

disposer les molécules à partir des observations expérimentales (symétrie et taille de la maille moléculaire) puis à relaxer le système sans considérer le substrat pour trouver la configuration la plus favorable énergétiquement.

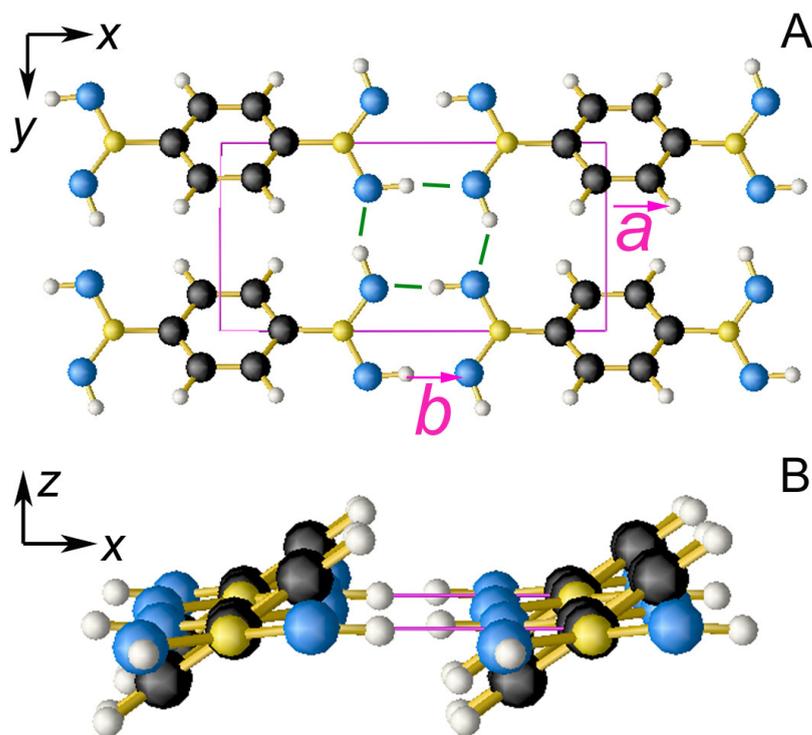


Fig. 5.10: Réseau supramoléculaire de BDBA simulé par DFT. **A.** Vue de dessus. La maille de la cellule unitaire est de $a = 4.99 \text{ \AA}$ et $b = 10.14 \text{ \AA}$, compatible avec les mesures expérimentales. Elle comporte quatre liaisons hydrogène par maille. **B.** Vue de côté suivant \vec{b} . Les molécules présentent une rotation des cycles aromatiques de 36° par rapport aux fonctions $B(OH)_2$.

La figure 5.10 présente la configuration la plus stable du réseau supramoléculaire de BDBA. Cette structure a un paramètre de maille rectangulaire de $a = 4.99 \text{ \AA}$ et $b = 10.14 \text{ \AA}$, en bon accord avec les mesures expérimentales ($a = 5.2 \text{ \AA}$ et $b = 10 \text{ \AA}$). La cohésion de la phase est assurée par un ensemble de liaisons hydrogène entre les fonctions $B(OH)_2$ des molécules (cf. traits verts sur la figure). Chaque molécule est engagée dans quatre liaisons hydrogène, deux suivant la direction \vec{a} et deux suivant \vec{b} . Les cycles aromatiques des molécules du réseau apparaissent inclinés par rapport au plan des fonctions $B(OH)_2$ de $+36^\circ$. De cette configuration moléculaire résulte un squelette de liaisons hydrogène contenu dans un plan unique. Le calcul montre également (cf. **B**), qu'il n'existe pas d'interaction de type π - π entre les cycles benzéniques des molécules d'une même couche. L'énergie de cohésion de la structure a été estimée à 0.95 eV par molécule. Chaque liaison hydrogène apporte donc environ 0.24 eV (soit 5.52 kcal/mol)

d'énergie de cohésion à la molécule dans la maille. Selon la classification de Jeffrey (cf. table 1.2, chapitre 1 page 4), l'intensité de cette liaison H peut être qualifiée de modérée, et son origine est plus de nature électrostatique que dispersive.

Le calcul de la structure d'un feuillet de la phase 3D est proche du modèle structural décrit précédemment. Il existe donc sur les surface de KCl(001) et de HOPG une adaptation conformationnelle des molécules consistant en une rotation des cycles aromatiques des molécules par rapport au plan des fonctions acides boriques. Ce processus, qui a été démontré sur métaux [166], n'a encore jamais été reporté sur une surface isolante. La similitude entre les structures observées sur les surfaces de KCl(001) et de HOPG et la structure volumique montre que le processus d'assemblage du réseau de BDBA est dirigé principalement par la création des liaisons hydrogène intermoléculaires.

5.2.3 Conclusions

Bien que les substrats de KCl(001) et de HOPG soient de natures chimiques et de symétries différentes, le réseau supramoléculaire de BDBA formé sur ces surfaces semble identique, du moins dans la limite des barres d'erreur de l'imagerie en nc-AFM. La structure supramoléculaire, dont la maille élémentaire est rectangulaire, n'est rendue possible que par une adaptation conformationnelle de la molécule qui consiste en l'inclinaison significative de son cycle aromatique par rapport au plan des groupement $B(OH)_2$, parallèle au plan de la surface. Ainsi chaque molécule développe quatre liaisons hydrogène avec ses voisines, qui stabilisent la phase supramoléculaire et permettent sa croissance. Cette structure a été confirmée par des calculs DFT qui ne décrivent pas la surface sous-jacente. Même si ce résultat n'a pas pu être mis en évidence expérimentalement, il est possible que l'adaptation de la structure supramoléculaire sur la surface de KCl et de HOPG se fasse en modifiant un peu l'angle d'inclinaison du cycle aromatique, de sorte que la structure supramoléculaire entre les deux surfaces ne soit pas rigoureusement la même. Néanmoins, l'apparente similitude entre les phases sur KCl et HOPG tend à montrer qu'il y a un découplage clair de la phase supramoléculaire par rapport à la surface.

La seconde conclusion concerne la nature chimique de la molécule avant et après sublimation. On a vu que les molécules de BDBA, contenues dans le creuset avant évaporation (phase 3D) et sur les surfaces de KCl et HOPG après évaporation, présentent des structures proches. Les précurseurs constituant ces phases sont également les mêmes. On conclut qu'il n'y a pas de modification chimique de la molécule pendant sa sublimation du creuset sur la surface. Les molécules sont donc déposées intègres.

La dernière conclusion importante concerne la polymérisation des molécules de BDBA. Sur KCl et HOPG pour des dépôts à température ambiante, on observe la formation d'une phase supramoléculaire dirigée par des liaisons hydrogène ; alors que dans des conditions similaires de préparation sur Ag(111) (cf. chapitre 4 page 71), c'est le polymère de BDBA qui se développe. Puisque la sublimation ne dénature pas chimiquement la molécule, c'est que le processus de polymérisation est initié sur la surface. La conclusion est donc que, par rapport à l'argent, les substrats faiblement réactifs de KCl et HOPG ne permettent pas la polymérisation des molécules de BDBA à température ambiante.

5.3. Discussion sur l'influence des surfaces

Une question fondamentale de cette thèse concerne donc l'influence de la surface sur la mise en œuvre de la polymérisation des molécules de BDBA. En comparant les résultats sur les différentes surfaces, il est clair que la réaction est substrat-dépendante. Le substrat d'argent est un "catalyseur" de la polymérisation en comparaison des surfaces de KCl(001) et d'HOPG. On discute ci-après plusieurs éléments dont on pense qu'ils influent sur la polymérisation :

- **La conductivité électrique.** La première remarque concerne la métallicité du substrat d'argent par rapport aux surfaces de KCl ou d'HOPG. Il est possible que le facteur favorisant la réaction soit la conductivité du milieu dans lequel elle a lieu. Cependant, les calculs DFT effectués par M. Sassi [167] montrent que : 1- l'adsorption des molécules de BDBA est planaire sur la surface d'argent, 2- il n'y a pas de transfert de charge entre la molécule et le substrat, 3- la diffusion moléculaire est importante sur cette surface. Dans le cadre de notre hypothèse, la deuxième conclusion issue de ces calculs exclut la nécessité d'un apport d'électrons dans le processus de polymérisation des molécules de BDBA.
- **La nature chimique.** On pourrait également considérer que la nature chimique du substrat influence la réaction. Mais, nos observations expérimentales et les calculs DFT montrent que l'atome d'argent ne participe pas directement aux réseaux polymérisés. De plus, des travaux récents ont montré la polymérisation des molécules de BDBA sur Cu(111)² (cf. figure 5.11). La seule conclusion possible pour le moment est donc que la réaction de polymérisation est possible sur les surfaces de différents métaux de transition alors qu'elle ne l'est pas sur les surfaces plus inertes de KCl et HOPG.

2. en cours de publication

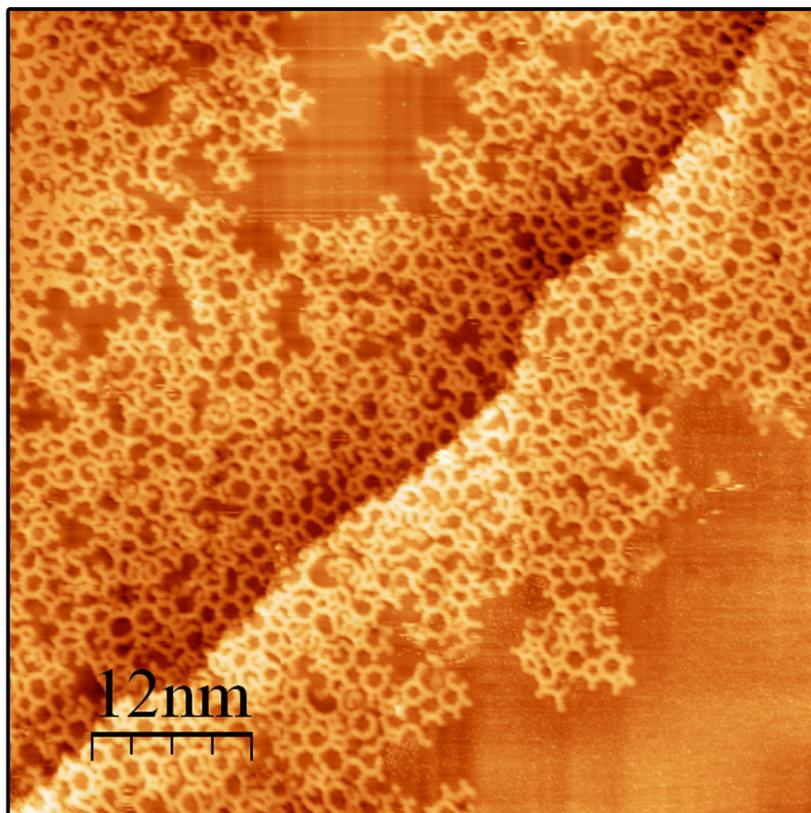


Fig. 5.11: Polymère de BDBA sur Cu(111) suite à un dépôt de 5 min sur l'échantillon à température ambiante.

- **La diffusion des molécules.** Sur ces surfaces, les molécules présentent des vitesses de diffusions variables. Ces cinétiques de diffusions moléculaires peuvent avoir des conséquences sur le processus de polymérisation (temps de rencontre entre molécules, sites de rencontre). Si l'on compare la croissance de la phase polymérisée sur argent avec celle de la phase supramoléculaire sur KCl(001), dans les deux cas les domaines moléculaires nucléent préférentiellement en bords de marche, puis s'étendent le long des terrasses. Par conséquent, les longueurs de diffusions semblent suffisantes sur les deux surfaces pour que les molécules atteignent les sites préférentiels de nucléations où elles auront la possibilité de réagir entre elles. Sur Cu(111), la diffusion des molécules, plus faible à cause de la réactivité importante de la surface, limite l'extension des domaines polymérisés en comparaison de ceux développés sur Ag(111). Là encore, dans le cas de l'Ag comme dans celui de KCl ou de HOPG, la diffusion des molécules sur la surface ne semble pas être le facteur qui discrimine la faisabilité de la polymérisation.
- **L'énergie d'adsorption.** Dans la grande majorité des études publiées, les surfaces

métalliques ont tendance à favoriser l'adsorption des molécules en configuration planaire. Il se peut que cette énergie d'adsorption sur métaux joue un rôle important durant la polymérisation. En effet, sur les surfaces de KCl(001) et de HOPG où l'énergie d'adsorption est faible, les précurseurs de BDBA préfèrent la formation d'un auto-assemblage 2D où ils adoptent une conformation proche de celle d'une molécule de la phase volumique. Cette différence d'énergie d'adsorption est peut être un facteur influant l'activation de la polymérisation.

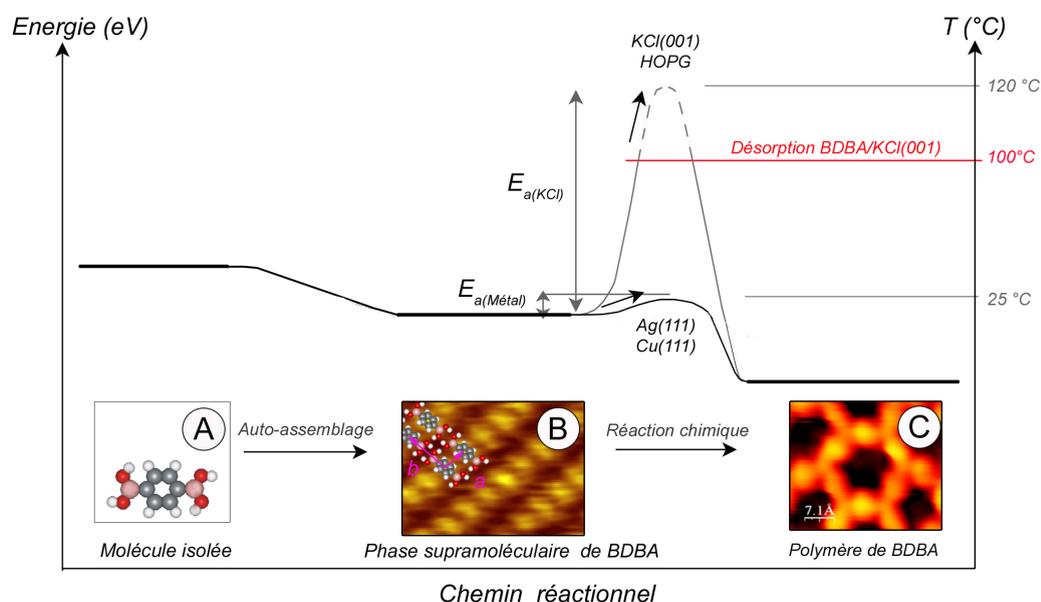


Fig. 5.12: Chemin réactionnel de la polymérisation de BDBA en fonction de la surface considérée.

La figure 5.12 propose un chemin réactionnel qualitatif des molécules en fonction de la surface considérée. Pour cela, on suppose que la molécule de BDBA adopte trois configurations stables sur la surface qui sont : **A**. l'état "molécule isolée" ; **B**. l'état "phase supramoléculaire" ; et **C**. l'état "polymérisé" .

Le passage de l'état A vers l'état B, i.e. de la molécule isolée vers la phase supramoléculaire, apporte un gain en énergie au système. Le passage de l'état **B** vers l'état **C** consiste en une réaction chimique entre plusieurs molécules conduisant à la formation de liaisons covalentes intermoléculaires. En général, l'activation d'un processus chimique nécessite l'apport d'une certaine quantité d'énergie au système, appelée énergie d'activation E_a de la réaction, pour permettre la transition d'un état vers un autre plus favorable énergétiquement. Les observations expérimentales montrent que cette transition existe à température ambiante sur métaux (Ag(111) et Cu(111)), mais pas sur les surfaces de KCl(001) et de HOPG. On conclut donc que sur métaux la barrière énergétique $E_{a(metal)}$

entre la phase supramoléculaire (**B**) et le polymère (**C**) est faible, de l'ordre ou inférieure à $k_B T$, soit $E_{a(metal)} \leq k_B T$ (cf. figure 5.12). Sur les substrats de KCl(001) et de HOPG, aucune polymérisation des BDBA n'a été observée à température ambiante. Dans ce cas, la barrière d'activation de la polymérisation, $E_{a(KCl)}$ est plus importante que $k_B T$ et ne peut être franchie par les molécules à température ambiante. Le démarrage de la polymérisation n'a pas lieu, et les molécules restent dans la configuration accessible la plus stable qui est l'auto-assemblage par des liaisons hydrogène. Les surfaces métalliques ont donc un effet catalytique sur la polymérisation dans ce sens qu'elles abaissent l'énergie d'activation de la réaction par rapport aux surfaces moins réactives de KCl et HOPG ($E_{a(KCl)} \gg E_{a(metal)}$).

Une possibilité pour activer cette réaction sur les surfaces de KCl et de HOPG serait le franchissement de la barrière réactionnelle par élévation de température. En effet en solution (mésitylène-dioxane), le processus de polymérisation des BDBA a lieu à 120 °C [84]. Des tentatives de recuit (jusqu'à environ 100°C) de la phase supramoléculaire et de dépôt des molécules sur substrat chaud ont été tentées avec KCl et HOPG, mais sans succès. On observe effectivement une désorption des molécules de la phase supramoléculaire de la surface dès 60°C environ. Nous pensons qu'une alternative possible pour initier la polymérisation sur KCl et HOPG serait de préalablement déposer sur la surface des clusters métalliques d'argent. Cela pourrait permettre d'abaisser localement la barrière d'activation de la polymérisation et d'initier des nuclei polymérisés de BDBA, en espérant que la croissance du polymère puisse continuer de se faire au-delà de ces nuclei.

D'une manière générale, l'établissement d'une réaction en surface est donc lié aux deux énergies dépendantes du couple molécule/substrat considéré : 1- l'énergie d'activation de la polymérisation $E_{activation}$, 2- l'énergie d'adsorption de la molécule sur la surface $E_{adsorption}$. On suppose que si $E_{activation} < E_{adsorption}$, la réaction peut être engendrée thermiquement car l'énergie d'adsorption est suffisante pour maintenir le précurseur en surface jusqu'à l'établissement du processus. Si $E_{activation} > E_{adsorption}$, les conditions thermiques nécessaires au démarrage de la réaction ne peuvent pas être atteinte car la molécule désorbe avant de réagir.

5.4. Synthèse du chapitre

Ce chapitre a montré l'étude par nc-AFM de réseaux supramoléculaires formés par le dépôt de molécules de BDBA sur les substrats de KCl(001) et de HOPG à température ambiante. Bien que ces surfaces soient de natures chimiques et de symétries différentes, la réseau organique observée présente une structure bi-dimensionnelle similaire. Elle peut être étendue jusqu'à plus de la monocouche, et est gouvernée par un ensemble de liaisons hydrogène intermoléculaires. Ce réseau, qui a été simulé numériquement par DFT, est permis par une adaptation conformationnelle de la molécule en surface, qui consiste en une inclinaison de son cycle aromatique par rapport au plan de la surface. La structure 2D s'avère également proche de celle observée dans la phase volumique solide. Cela laisse supposer un couplage peu important du réseau supramoléculaire sur la surface.

En comparant ces résultats avec les observations du polymère de BDBA obtenus sur Ag(111), on s'aperçoit que la réaction de polymérisation des BDBA n'a pas lieu sur les surfaces de KCl(001) et HOPG à température ambiante. Dans ce chapitre, nous discutons les éléments susceptibles selon nous d'influencer la réaction en comparant ces différentes surfaces. L'établissement de réaction en surface semble lié à deux grandeurs énergétiques dépendantes du couple molécule/substrat considéré : l'énergie d'activation du processus chimique et l'énergie d'adsorption de la molécule sur la surface.

Conclusions et perspectives

Les études fondamentales de la croissance de nanostructures moléculaires en surface constituent un axe majeure recherches en nanosciences. Le mécanisme d'assemblage de molécules organiques déposées sur des surfaces solides dépend d'un équilibre souvent subtil entre les interactions molécule-molécule et les interactions molécule-substrat. Le contrôle de ces assemblages effectués spontanément sur la surface requiert donc une compréhension aussi complète que possible des forces et interactions mises en jeu. Récemment, suivant un objectif de former des assemblages moléculaires robustes, les études se sont plus particulièrement focalisées sur la possibilité de réaliser de véritables réactions chimiques en surface, ceci afin d'établir des liaisons covalentes entre molécules. Les travaux décrits dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce contexte, et se concentrent sur la caractérisation structurale de réseaux moléculaires originaux formés par auto-assemblage ou par réaction chimique en surface. Pour cela, les microscopies à effet tunnel (STM) et à force atomique en mode non contact (nc-AFM) sous ultravide, permettant de visualiser dans l'espace direct les systèmes adsorbés à l'échelle atomique, ont été des outils de caractérisation essentiels et principaux.

Les chapitres 1 et 2 ont présenté, respectivement, quelques éléments introductifs de base et l'essentiel des méthodes expérimentales.

Dans le chapitre 3 de cette thèse, nous avons présenté l'étude de la croissance de molécule de 2, 3, 6, 7, 10,11-hexahydroxy triphenylène (HHTP) sur Ag(111). L'évaporation de cette molécule conduit à la formation de trois phases auto-assemblées par liaisons hydrogènes, et dont les structures dépendent de la température du substrat. Les phases étendues sur la surface présentent des stabilités en température différentes. Les observations expérimentales et des calculs DFT ont montré que la forte cohésion de la phase

formée à haute température (230 °C), est dû, si on la compare à la phase formée à plus basse température (150 °C), à un renforcement des liaisons hydrogènes. Ce renforcement est induit par une modification chimique, activée thermiquement, des précurseurs sur la surface. Il intervient suite à l'oxydation des fonctions alcools périphériques par déshydrogénation, et la formation de nouvelles liaisons hydrogènes plus "robustes".

Le chapitre 4 a présenté deux exemples originaux de la croissance d'architectures liées de manière covalente sur une surface d'Ag(111). Le premier exemple reporte la polymérisation de la molécule de 1,4-diborique acide benzoïque (BDBA) après un dépôt sur la surface d'argent à température ambiante. Obtenue suite à la déshydratation de la molécule de BDBA et la formation sur la surface de cycles intermoléculaires covalents "boroxines", la structure du polymère développe un réseau bidimensionnel nano poreux de type "nid d'abeille". Ce film moléculaire covalent s'étend jusqu'à obtenir une monocouche complète, et possède une stabilité thermique exceptionnelle (450°C). L'étude détaillée des pores de la structure a montré la présence en majorité de cavités hexagonales, mais aussi pentagonales, heptagonales et octogonales. Ces figures de polygones proviennent de la présence assez nombreuse de défauts, dont l'origine peut être attribué à une réaction locale incomplète dû à des blocages cinétiques et à l'élasticité intrinsèque de la structure.

Le second exemple de ce chapitre démontre la polymérisation des molécules de BDBA et d'HHTP suite à leur codépôt sur l'Ag(111) à température ambiante. Cette réaction de condensation consiste à former des liaisons covalentes O-B-O intermoléculaires par déshydratation des fonctions acides de la molécule de BDBA et par les fonctions alcools de celle d'HHTP. Expérimentalement, lorsque cette réaction est maîtrisée, le copolymère peut être étendu jusqu'à la monocouche complète en un réseau bidimensionnel nanoporeux. Une fois formé, ce film présente aussi une stabilité en température importante (450°C). La structure de type "nid d'abeille" a montré différents pores pentagonaux, hexagonaux et heptagonaux; cependant aucun pore octogonal n'a été répertorié. Là encore, cette distribution de pores est corrélée à une réaction locale incomplète.

Ces résultats montrent pour la première fois la possibilité de former sur une surface des polymères 2D étendues jusqu'à la monocouche. L'intégration d'un second précurseur dans la réaction chimique a aussi permis de faire varier la taille des pores dans ces réseaux polymérisés. L'extension jusqu'à la monocouche, la stabilité importante et la modulation potentielle des dimensions de pores dans ces polymères ouvrent des perspectives nouvelles pour la conception d'objets nanométriques.

Dans le chapitre 5, nous souhaitons reproduire la réaction de polymérisation des molécules de BDBA sur un substrat isolant. Nous avons donc entrepris l'étude en nc-AFM de dépôts de molécules de BDBA sur KCl(001) à température ambiante. Il a été montré que les molécules de BDBA ne polymérisent pas sur la surface, mais qu'il y a formation d'un film supramoléculaire étendu. Ce réseau rectangulaire est constitué de molécules interagissant par des liaisons hydrogènes entre leurs fonctions acides boriques. Un changement conformationnel des molécules de la structure a été aussi mis en évidence en nc-AFM et appuyé par des calculs DFT. Cet arrangement particulier s'est avéré être proche de celui de la phase volumique moléculaire, ce qui indique un très faible couplage du film organique sur la surface de KCl. Ce résultat constitue le premier exemple de réseaux gouvernés par des liaisons hydrogènes sur isolant³. Il montre que la formation et l'extension de structures organiques sur substrats inertes est favorisée par le renforcement des liaisons intermoléculaires.

En comparant ces observations à celles du polymère de BDBA formé sur Ag(111) (chapitre 4), la faible réactivité de la surface de KCl(001) par rapport au substrat d'argent souligne le rôle de la nature de la surface sur le processus de polymérisation, et plusieurs hypothèses ont été discutées. Néanmoins, des études expérimentales supplémentaires ainsi que des calculs numériques complémentaires, seront nécessaires afin de mieux comprendre les conditions thermodynamiques et cinétiques requises pour activer une polymérisation bidimensionnelle sur une surface. La formation de réseaux polymérisés sur ces surfaces reste un défi majeur au vu des applications potentielles de structures moléculaires découplées électroniquement du substrat.

Deux approches sont actuellement étudiées pour la réalisation de réseaux moléculaires de pas nanométriques sur des surfaces solides. La première, étudiée depuis quelques années, exploite les connaissances de la chimie supramoléculaire, et a démontré avec une remarquable efficacité la formation de réseaux hautement structurés *via* des interactions non-covalentes. A l'avenir, l'utilisation de réseaux supramoléculaires nanoporeux, dans lesquels des espèces inorganiques, organiques ou biologiques peuvent être accueillies, est une perspective prometteuse pour fonctionnaliser ces films. Par exemple, le positionnement avec précision de ces espèces sur la surface à l'intérieur de ces cavités offre la possibilité de nouveaux concepts de stockage à l'échelle de nanomètre [168].

La deuxième tendance en émergence cherche à construire des réseaux 2D liés de

3. en cours de publication

manière covalente par le biais de réactions chimiques activées *in-situ* en surface. Cette stratégie prend sa source dans la chimie des polymères. Elle est cependant difficile à mettre en œuvre et pour l'instant, peu d'exemples ont réussi à démontrer l'extension de ces polymères sur de larges domaines et avec une bonne cristallinité. Un des prochains défis dans ces systèmes covalents en surface est la conception de polymères 2D conjugués, car ils présentent déjà de larges perspectives d'applications comme composants actifs optoélectroniques [160] ou électroniques ("gate" dans un transistor). Les propriétés de rectification [169] ou de hautes conductivités métalliques de ces polymères devront être aussi étudiées sans influence électronique du substrat par l'utilisation de surfaces isolantes. A l'avenir, la synthèse maîtrisée de polymère 2D en surface devrait s'imposer comme un axe fort de la construction par voie "bottom-up" d'architectures fonctionnelles à l'échelle moléculaire.

Bibliographie

- [1] G. Binnig. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49 :57, 1982.
- [2] G. Binnig; H. Rohrer; and C. Gerber. 7×7 reconstruction on si(111) resolved in real space. *Physical Review Letters*, 50 :120, 1983.
- [3] C. Gerber G. Binnig, C.F. Quate. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56 :930, 1986.
- [4] A. Aviram; and M. A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical Physic Letter*, 29 :277, 1974.
- [5] J. V. Barth; G. Constantini; and K. Kern. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature*, 347 :671, 2005.
- [6] J.M. Lehn. *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*. VHC, 1995.
- [7] Jean-Marie Lehn. Toward self-organization and complex matter. *Science*, 295 :2400, 2002.
- [8] S.R. Forrest. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques. *Chem. Rev.*, 97 :1793, 1997.
- [9] J.K. Gimzewski; and C. Joachim. Nanoscale science of single molecules using local probes. *Science*, 283 :1683, 1999.
- [10] G. M. Whiteside; J.P. Mathias; and C.T. Seto. Molecular self-assembly and nanochemistry- a chemistry strategy for the synthesis of nanostructures. *Science*, 424 :619, 2003.
- [11] T. Yokoyama; S. Yokoyama; T. Kamikado; Y. Okuno; and S. Mashiko. Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape. *Nature*, 413 :619, 2001.
- [12] M. Abel; A. Dmitriev; R. Fasel; N. Lin; J.V. Barth; and K. Kern. Scanning tunneling microscopy and x-ray photoelectron diffraction investigation of c_{60} films on cu(100). *Physical Review B*, 67 :245407, 2003.
- [13] W.W. Pai; C.L. Hsu; M.C. Lin; K.C. Lin; and T.B. Tang. Structural relaxation of adlayers in the presence of adsorbate-induced reconstruction : $C_{60}/cu(111)$. *Physical Review B*, 69 :125405, 2004.
- [14] D. Bonifazi; H. Spillmann; A. Kiebele; M. de Wild; P. Seiler; F. Cheng; H.-J. Guntherodt; T. Jung; and F. Diederich. Supramolecular patterned surfaces driven by cooperative assembly of c_{60} and porphyrins on metal substrates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 :4759, 2004.
- [15] J. van Esch; S. De Feyter; R. M. Kellogg; F. De Schryver; and B. L. Feringa. Self-assembly of bisurea compounds in organic solvents and on solid substrates. *Chem. Eur. J.*, 3 :8, 1997.
- [16] J.V. Barth; J. Weckesser; C. Cai; P. Gunter; L. Burgi; O. Jeandupeux; and K. Kern. Building supramolecular nanostructures at surfaces by hydrogen bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 :1230, 2000.
- [17] J. A. Theobald; N. S. Oxtoby; M. A. Phillips; N. R. Champness; and P. H. Beton. Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies. *Nature*, 424 :1029, 2003.
- [18] N. Lin; A. Dmitriev; J. Weckesser; J.V. Barth; and K. Kern. Real-time single-molecule imaging of the formation and dynamics of coordination compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 :4779, 2002.
- [19] A. Dmitriev; H. Spillmann; N. Lin; J. V. Barth; and K. Kern. Modular assembly of twodimensional metalorganic coordination networks at a metal surface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 :2670, 2003.

- [20] S. Stepanow; M. Lingerfelder; A. Dmitriev; H. Spillmann; E. Delvigne; X/ Deng; C. Cai; J.V. Barth; and K. Kern. Steering molecular organization and hostguest interactions using twodimensional nanoporous coordination systems. *Nature Materials*, 3 :229, 2004.
- [21] N. Lin; S. Stepanow; F. Vidal; J. V. Barth; and K. Kern. Manipulating 2d metal organic networks via ligand control. *Chemical Communication*, page 1681, 2005.
- [22] F. Rosei; M. Schunack; Y. Naitoh; P. Jiang; A. Gourdon; E. Laegsgaard; I. Stensgaard; C. Joachim; and F. Besenbacher. Properties of large organic molecules on metal surfaces. *Progress in Surface Science*, 71 :95, 2003.
- [23] S. De Feyter; and F. C. De Schryver. Self assembly at the liquid solid interface : Stm reveals. *J. Phys. Chem. B*, 109 :4290, 2005.
- [24] R. Otero; M. Schock; L. M. Molina; E. Laegsgaard; I. Stensgaard; B. Hammer; and F. Besenbacher. Guanine quartet networks stabilized by cooperative hydrogen bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 :2270, 2005.
- [25] M. Abel; V. Oison; M. Koudia; C. Maurel; C. Katan; and L. Porte. Designing a new two-dimensional molecular layout by hydrogen bonding. *ChemPhysChem*, 7 :82, 2006.
- [26] S. Clair; S. Pons; S. Fabris; S. Baroni; and H. Brune. Monitoring two-dimensional coordination reactions : Directed assembly of co terephthalate nanosystems on au(111). *J. Phys. Chem. B*, 110 :5627, 2006.
- [27] Johannes V. Barth. Molecular architectonic on metal surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58 :375, 2007.
- [28] U. Schlickum; R. Decker; F. Klappenberger; G. Zoppellaro; S. Klyatskaya; W. Auwrter; S. Nepl; K. Kern; H. Brune; M. Ruben; and J. V. Barth. Chiral kagom lattice from simple ditopic molecular bricks. *Journal of American Chemical Society*, 130 :11778, 2008.
- [29] D. Kuhne; F. Klappenberger; R. Decker; U. Schlickum; H. Brune; S. Klyatskaya; M. Ruben; and J.V. Barth. High-quality 2d metal organic coordination network providing giant cavities within mesoscale domains. *Journal of American Chemical Society*, 131 :3881, 2009.
- [30] L. Nony; E. Gnecco; A. Baratoff; A. Alkauskas; R. Bennewitz; O. Pfeiffer; S. Maier; A. Wetzel; E. Meyer and Ch. Gerber. Observation of individual molecules trapped on a nanostructured insulator. *Nanoletters*, 4 :2185, 2004.
- [31] T. Kunstmann; A. Schlarb; M. Fendrich; Th. Wagner; and R. Moller. Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on kbr(001). *Phys. Rev. B*, 71 :121403, 2005.
- [32] S. Fostner; J. M. Mativetsky; S. A. Burke and P. Grutter. Nanoscale pits as templates for building a molecular device. *Small*, 5 :818, 2007.
- [33] S. A. Burke; J. M. Mativetsky; S. Fostner; and P. Grutter. C_{60} on alkali halides : Epitaxy and morphology studied by noncontact afm. *Physical Review B*, 76 :035419, 2007.
- [34] S. Maier; L.-A. Fendt; L. Zimmerli; T. Glatzel; O. Pfeiffer; F. Diederich; and E. Meyer. Nanoscale engineering of molecular porphyrin wires on insulating surfaces. *Small*, 8 :1115, 2008.
- [35] T. Dienel; C. Loppacher; S. C. B. Mannsfeld; R. Forker; and T. Fritz. Growth mode induced narrowing of optical spectra of an organic adlayer. *Advanced Materials*, 20 :959, 2008.
- [36] S. A. Burke; J. M. LeDue; Y. Miyahara; J. M. Topple; S. Fostner; and P. Grutter. Determination of the local contact potential difference of ptcda on nacl : a comparison of techniques. *Nanotechnology*, 20 :264012, 2009.
- [37] L. Grill; M. Dyer; L. Lafferentz; M. Persson; M. V. Peters; and S. Hecht. Nanoarchitectures by covalent assembly of molecular building blocks. *Nature Nanotechnology*, 2 :687, 2007.
- [38] S. Weigelt; C. Busse; C. Bombis; M. M. Knudsen; K. V. Gothelf; E. Laegsgaard; F. Besenbacher; and T. R. Linderoth. Surface synthesis of 2d branched polymer nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 :4406, 2008.
- [39] N. A. A. Zwaneveld; R. Pawlak; M. Abel; D. Catalin; D. Gigmes; D. Bertin; and L. Porte. Organized formation of 2d extended covalent organic frameworks at surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 2008.

- [40] A. Gourdon. On-surface covalent coupling in ultrahigh vacuum. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 :6950, 2008.
- [41] Dmitrii F. Perepichka and Federico Rosei. Extending polymer conjugation into the second dimension. *Science*, 323 :216, 2009.
- [42] A. William Johnson. *Invitation a la chimie organique*. De Boeck University, 2002.
- [43] Peter William Atkins; Loretta Jones; and Andrew Pousse. *Chimie : Molécules, matière, métamorphoses*. De Boeck Université, 1998.
- [44] Gautam R. Desiraju; and Thomas Steiner. *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford University Press, 2001.
- [45] T. Steiner. The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 :48, 2002.
- [46] G. A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. University Press, 1997.
- [47] L.H. Sperling. *Introduction to Polymer Physical Science*. Wiley Interscience, 2006.
- [48] N. Heymans; H.H. Kausch-Blecken von Schemling; C.-J. Plummer; and P. Decroly. *Matériaux Polymères : Propriétés mécaniques et physiques*. PPUR Presses Polytechniques, 2001.
- [49] P. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [50] J. A. A. W. Elemans; S. Lei; and S. De Feyter. Molecular and supramolecular networks on surfaces : From two-dimensional crystal engineering to reactivity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 :7298, 2009.
- [51] J.K. Gimzewski; E.Stoll; and R.R. Schlittler. Scanning tunneling microscopy of individual molecules of copper phthalocyanine adsorbed on polycrystalline silver surfaces. *Surface Science*, 181 :267, 1986.
- [52] M. Hietschold K. Walzer. -. *Surface Science*, 471 :1, 2001.
- [53] J. Y. Grand; T. Kunstmann; D. Hoffmann; A. Haas; M. Dietsche; J. Seifritz; and R. Moller. Epitaxial growth of copper phthalocyanine monolayers on ag(111). *Surface Science*, 366 :403, 1996.
- [54] M. Lackinger; and M. Hietschold. Determining adsorption geometry of individual phthalocyanine molecules on ag(111) a stm study at submonolayer coverage. *Surface Science*, 520 :L619, 2002.
- [55] X. Lu; and K. W. Hipps. Scanning tunneling microscopy of metal phthalocyanines : d6 and d8 cases. *Journal of Physical Chemistry B*, 101 :5391, 1997.
- [56] S. Mannsfeld; H. Reichhard; and T. Fritz. Leed and stm investigation of chloro(subphthalocyaninato)boron on au(1 1 1). *Surface Science*, 525 :215, 2003.
- [57] S. Irie; A. Hoshino; K. Kuwamoto; S. Isoda; M. J. Miles; and T. Kobayashi. Point-on-line coincidence in epitaxial growth of cupccl16 on graphite. *Applied Surface Science*, 113 :310, 1997.
- [58] R.J. Wilson; G. Meijer; D.S. Bethune; R.D. Johnson; and D.D. Chambliss. Imaging c₆₀ clusters on a surface using a scanning tunneling microscope. *Nature*, 348 :621, 1990.
- [59] R.J. Colton E.L. Atman. -. *Surface Science*, 279 :49, 1992.
- [60] Y. Kuk; D.K. Kim; Y.D. Suh; K.H. Park; H.P Noh; S.J Oh; and S.K Kim. Stressed c₆₀ layers on au(001). *Physical Review Letter*, 72 :1036, 1993.
- [61] P.W. Murray; M.O. Perderson; E. Laegsgaard; I. Stensgaard; and F. Besenbacher. Growth of c₆₀ on cu(110) and ni(110) surfaces :c₆₀-induced interfacial roughening. *Physical Review B*, 55 :9360, 1997.
- [62] J. Weckesser; C. Cepk; R. Fasel; J.V. Barth; F. Baumberger; T. Greber; and K. Kern. Binding and ordering of c₆₀ on pd(110) : Investigations at the local and mesoscopic scale. *Journal of Chemical Physics*, 115 :9001, 2001.
- [63] T. A. Jung; R. R. Schlittler; J. K. Gimzewski; H. Tang; and C. Joachim. Controlled room-temperature positioning of individual molecules : Molecular flexure and motion. *Science*, 271 :181, 1996.
- [64] T. A. Jung; R. R. Schlittler; and J. K. Gimzewski. Conformational identification of individual adsorbed molecules with the stm. *Nature*, 386 :696, 1997.

- [65] H. Yanagi; H. Mukai; K. Ikuta; T. Shibutani; T. Kamikado; S. Yokoyama; and S. Mashiko. Molecularly resolved dynamics for two-dimensional nucleation of supramolecular assembly. *Nanoletters*, 2 :601, 2002.
- [66] L. Gavioli; M. Fanetti; M. Sancrotti; and M.G. Betti. Long-range-ordered pentacene chains assembled on the cu(119) vicinal surface. *Phys. Rev. B*, 72 :035458, 2005.
- [67] S. Berner; M. de Wild; L. Ramoino; S. Ivan; A. Baratoff; H.-J. Güntherodt; H. and Suzuki. Adsorption and two-dimensional phases of a large polar molecule : Sub-phthalocyanine on ag(111). *Phys. Rev. B*, 68 :115410, 2005.
- [68] C.L. Woei Wu Pai; K.C. Hsu; L.Y. Lin; B. Sin Tong B. Tang. Characterization and control of molecular ordering on adsorbate-induced reconstructed surfaces. *Applied Surface Science*, 1 :194, 2005.
- [69] Q. Chen; A. J. McDowall; and N. V. Richardson. Growth and evolution of perylene thin films on cu(110). *Chem. Matter.*, 15 :4113, 2003.
- [70] L. Gao; Z. T. Deng; W. Ji; X. Lin; Z. H. Cheng; X. B. He; D. X. Shi; and H.-J. Gao. Understanding and controlling the weakly interacting interface in perylene/ag(110). *Physical Review B*, 73 :075424, 2006.
- [71] J.V. Barth; J. Weckesser; N. Lin; A. Dmitriev; and K. Kern. Supramolecular architectures and nanostructures at metal surfaces. *Appl. Phys. A*, 76 :645, 2003.
- [72] A. Dmitriev; N. Lin; J. Weckesser; J. V. Barth; and K. Kern. Supramolecular assemblies of trimesic acid on a cu(100) surface. *J. Phys. Chem. B*, 106 :6907, 2002.
- [73] S. Clair; S. Pons; A. P. Seitsonen; H. Brune; K. Kern; and J. V. Barth. Stm study of terephthalic acid self assembly on au(111) : Hydrogen bonded sheets on an inhomogeneous substrate. *J. Phys. Chem. B*, 108 :14585, 2004.
- [74] S. De Feyter; and F. C. De Schryver. Two-dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy. *Chem. Soc. Rev.*, 32 :139, 2003.
- [75] S. De Feyter; A. Gesquière; M. Klapper; K. Mullen; and F. C. De Schryver. Toward twodimensional supramolecular control of hydrogenbonded arrays : The case of isophthalic acids. *Nanoletters*, 3 :1485, 2003.
- [76] D. Bleger; D. Kreher; F. Mathevet; A.J. Attias; G. Schull; A. Huard; L. Douillard C. Fiorini Debuischert; and F. Charra. Surface noncovalent bonding for rational design of hierarchical molecular self assemblies. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 :7404, 2007.
- [77] D. Bleger; D. Kreher; F. Mathevet; A.J. Attias; I. Arfaoui; G. Metg; L. Douillard; C. Fiorini Debuisschert; and F. Charra. Periodic positioning of multilayered 2,2 paracyclophane based nanopillars. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 :8412, 2007.
- [78] L. M. A. Perdigo; E. W. Perkins; J. Ma; P. A. Staniec; B. L. Rogers; N. R. Champness; and P. H. Beton. Bimolecular networks and supramolecular traps on au(111). *J. Phys. Chem. B*, 110 :12539, 2006.
- [79] B. Calmettes; S. Nagarajan; A. Gourdon; M. Abel; L. Porte; and R. Coratger. Bicomponent supramolecular packing in flexible phthalocyanine networks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 :6994, 2008.
- [80] L. Gross; F. Moresco; P. Ruffieux; A. Gourdon; C. Joachim; and K.H. Rieder. Tailoring molecular self-organization by chemical synthesis : Hexaphenylbenzene, hexa-perihexabenzocoronene, and derivatives on cu (111). *Phys. Rev. B*, 71 :165428, 2005.
- [81] P. Messina; A. Dmitriev; N. Lin; H. Spillmann; M. Abel; J.V. Barth; and K. Kern. Direct observation of chiral metal-organic assembled on a cu(100) surface. *Journal of American Chemical Society*, 124 :14000, 2002.
- [82] T. Classen; G. Fratesi; G. Costantini; S. Fabris; F. L. Stadler; C. Kim; S. de Gironcoli; S. Baroni; and K. Kern. Templated growth of metal organic coordination chains at surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 :6142, 2005.
- [83] A. P. Seitsonen; M. Lingenfelder; H. Spillmann; A. Dmitriev; S. Stepanow; N. Lin; K. Kern; and J. V. Barth. Density functional theory analysis of carboxylate-bridged diiron units in two-dimensional metal organic grids. *Journal of American Chemical Society*, 128 :5634, 2006.
- [84] A.P. Côté; A.I. Benin; N;W. Ockwing; M. O'Keeffe; A.J. Matzger; and O.M. Yaghi. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 310 :1166, 2005.

- [85] J. Sajmoto; J. van Heilst; O. Lukin; and A. D. Schlüter. Two-dimensional polymers : Just a dream of synthetic chemists? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 :2, 2009.
- [86] B.Tieke; G. Wener; D. Naegele; and H. Ringsdorf. -. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 15 :764, 1976.
- [87] Y. Okawa and M. Aono. -. *Nature*, 409 :683, 2001.
- [88] A. Miura; S. De Feyter; M.M.S. Abdel-Mottaleb; A. Gesquiere; P.C.M. Grim; G. Moessner; M. Sieffert; M. Klapper; K. Müllen; and F.C. De Schryver. Oxidative polymerization of aniline to polyaniline (pan) in sulfuric acid. *Langmuir*, 19 :6474, 2003.
- [89] H. Sakaguchi; H. Matsumara; and H. Gong. -. *Nature Materials*, 3 :514, 2004.
- [90] H.Sakaguchi; H. Matsumara; H. Gong; and A.M. Abouelwafa. -. *Science*, 310 :1002, 2005.
- [91] M. Matena; T. Riehm; M. Störh; T. A. Jung; and L. H. Gade. Transforming surface coordination polymers into covalent surface polymers linked polycondensed aromatics through oligomerization of n-heterocyclic carbene intermediates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 :2414, 2008.
- [92] S. Weigelt; C. Busse; C. Bombis; M. Knudsen; K. V. Gothelf; T. Strunskus; C. W M. Dahlbom; B. Hammer; E. Laegsgaard; F. Besenbacher; and T. R. Linderoth. Covalent interlinking of an aldehyde and an amine on a au(111) surface in ultrahigh vacuum. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 :9227, 2007.
- [93] S. Weigelt; C. Bombis; C. Busse; M.M. Knudsen; K.V. Gothelf; E. Laegsgaard; F. Besenbacher; and T.R. Linderoth. Molecular self-assembly from building blocks synthesized on a surface in ultrahigh vacuum : Kinetic control and topo-chemical reactions. *ACS Nano*, 2 :651–660, 2008.
- [94] S. Weigelt; J. Schnadt; A. K. Tuxen; F. Masini; C. Bombis; C. Busse; C. Isvoranu; E. Ataman; E. Laegsgaard; F. Besenbacher; and T. R. Linderoth. Formation of trioctylamine from octylamine on au(111). *Journal of American Chemical Society*, 130 :5838, 2007.
- [95] F. Ullmann; G. M. Meyer; O. Loewenthal; and O. Gilli. -. *Justus Liebig s Annalen der Chemie*, 331 :38, 1904.
- [96] J.A. Lipton-Duffin; O. Ivasenko; D.F. Perepichka; and F. Rosei. Synthesis of polyphenylene molecular wires by surface-confined polymerization. *Small*, 2009.
- [97] S.-W. Hla; L. Bartels; G. Meyer and K.-H. Rieder. Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip : Towards single molecule engineering. *Physical Review Letters*, 85 :2777, 2000.
- [98] L. Lafferentz; F. Ample; H. Yao; S. Hecht; C. Joachim; and L. Grill. Conductance of a single conjugated polymer as a continuous function of its length. *Science*, 323 :1193, 2009.
- [99] M. In t Veld; P.Iavicoli; S. Haq; D. B. Amabilino; and R. Raval. Unique intermolecular reaction of simple porphyrins at a metal surface gives covalent nanostructures. *Chemical Commun*, page 1536, 2008.
- [100] M. Treier; N. V. Richardson; and R. Fasel. Fabrication of surface-supported low-dimensional polyimide networks. *Journal of the American Chemical Society*, 130 :14054, 2008.
- [101] M. Treier; R. Fasel; N. R. Champness; S. Argent; and N. V. Richardson. Molecular imaging of polyimide formation. *PhysChemchemPhys*, 11 :1209, 2009.
- [102] R. Gutsler; H. Walch; G. Eder; S. Kloft; W. M. Heckl; and M. Lackinger. Surface mediated synthesis of 2d covalent organic frameworks : 1,3,5-tris-(4-bromophenyl)benzene on graphite(001), cu(111) and ag(110). *Chemical Commun*, page 4456, 2009.
- [103] Y. Z. Li; J. C. Patrin; M. Chander; J. H. Weaver; L. P. F. Chibante; and R. E. Smalley. Ordered overlayers of c_{60} on gaas(110) studied with scanning tunneling microscopy. *Science*, 252 :547, 1991.
- [104] X.D. Wang; T. Hashizume; H. Shinohara; Y. Saito; Y. Nishina; and T. Sakurai. Adsorption of c_{60} and c_{84} on the si(100)2x1 surface studied by using the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 47 :15923, 1993.

- [105] Y. Z. Li; M. Chander; J. C. Patrin; J. H. Weaver; L. P. F. Chibante; and R. E. Smalley. Adsorption of individual c_{60} molecules on si(111). *Phys. Rev. B*, 45 :13837, 1992.
- [106] W. Chen; S. Chena; H. L. Zhanga; H. Xua; D. C. Qia; X. Y. Gaoa; K. P. Lohb; and A.T. S. Wee. Probing the interaction at the c_{60} sic nanomesh interface. *J. Phys. Chem. B*, 601 :2994, 2007.
- [107] N. Papageorgiou; E. Salomon; T. Angot; J.-M. Layet; L. Giovanelli; and G. Le Lay. Physics of ultrathin phthalocyanine films on semiconductors. *Progress in Surface Science*, 77 :139, 2004.
- [108] G. Dufour; C. Poncey; F. Rochet; H. Roulet; S. Iacobucci; M. Sacchi; F. Yubero; N. Motta; M. N. Piancastelli; A. Sgarlata; and M. De Crescenzi. Metal phthalocyanines (mpc, m=ni, cu) on cu(001) and si(001) surfaces studied by xps, xas and stm. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 76 :219, 1995.
- [109] A. Capobianchi; A. M. Paoletti; G. Penesi; G. Rossi; and G. Scavia. UHV deposition of titanium bis-phthalocyanine on the gaas(100)-beta2-(2x4) and on graphite surface : an STM-UHV study. *Surface Science*, 356 :536, 2003.
- [110] Q. Chen; T. Rada; T. Bitzer; and N.V. Richardson. Growth of ptcda crystals on h :si(1 1 1) surfaces. *Surface Science*, 547 :385, 2003.
- [111] Y. Makoudi; F. Palmino; M. Arab; E. Duverger; and F. Cherioux. Complete supramolecular self-assembled adlayer on a silicon surface at room temperature. *Journal of American Chemical Society*, 130 :6670, 2008.
- [112] M.S. Yenageh; S.M. Dougal; R.S. Polizzotti; and P. Rabinowitz. Interfacial atomic structure of a self assembled alkyl thiol monolayer / au(111) : A sum frequency generation study. *Physical Review Letter*, 74 :1811, 1995.
- [113] H. Uetsuka; H. Onishi; A. Sasahara; and T. Ishibashi. Molecule dependent topography determined by noncontact atomic force microscopy : carboxylates on tio2(110). *Applied Surface Science*, 188 :257, 2002.
- [114] A. Sasahara; H. Uetsuka; T. Ishibashi; and H. Onishi. A needle like organic molecule imaged by noncontact atomic force microscopy. *Applied Surface Science*, 188 :265, 2002.
- [115] J. Schutte; R. Bechstein; P. Rahe; M. Rohlfing; and A. Kuhnle. Imaging perylene derivatives on rutile tio2(110) by noncontact atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 79 :045428, 2009.
- [116] K. Kobayashi; H. Yamada; T. Horiuchi; and K. Matsushige. Imaging of fullerene molecules on si(111) 7x7 surface with ncafm. *Applied Surface Science*, 157 :228, 2000.
- [117] S. A. Burke; J. M. Mativetsky; R. Hoffmann; and P. Grutter. Nucleation and submonolayer growth of c_{60} on kbr. *Physical Review Letters*, 94 :096102, 2005.
- [118] F. Giessibl. Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy. *Science*, 267 :68, 1995.
- [119] H. Yamada; T. Fukuma; K. Umeda; K. Kobayashi; and K. Matsushige. Local structures and electrical properties of organic molecular films investigated by non-contact atomic force microscopy. *Applied Surface Science*, 188 :391, 2002.
- [120] L. Nony; R. Bennewitz; E. Gnecco; A. Baratoff; E. Meyer; T. Eguchi; A. Gourdon; and C. Joachim. Cu tbpp and ptcda molecules on insulating surfaces studied by ultra high vacuum non contact afm. *Nanotechnology*, 15 :91, 2004.
- [121] J. M. Mativetsky; S. A. Burke; S. Fostner; and P. Grutter. Templated growth of 3,4,9,10-perylenetetra-carboxylic dianhydride molecules on a nanostructured insulator. *Nanotechnology*, 18 :105303, 2007.
- [122] S. A. Burke; J. M. LeDue; J. M. Toppo; S. Fostner; and P. Grutter. Relating the functional properties of an organic semiconductor to molecular structure by nc-afm. *Advanced Materials*, 21 :1, 2009.
- [123] M. Fendrich; T. Kunstmann; D. Paulowski; and R. Moller. Molecular resolution in dynamic force microscopy : topography and dissipation for weakly interacting systems. *Nanotechnology*, 18 :084004, 2007.
- [124] M. Fendrich; and T. Kunstmann. Organic molecular nanowires : N,n-dimethylperylene-3,4,9,10-(bisdicarboximide) on kbr(001). *Applied Physics Letters*, 91 :023101, 2007.

- [125] M. Fendrich; M. Lange; C. Weiss; T. Kunstmann; and R. Moller. N,n-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on alkali halide (001) surfaces. *Journal of Applied Physics*, 105 :094311, 2009.
- [126] T. Glatzel; L. Zimmerli; S. Koch; S. Kawai; and E. Meyer. Molecular assemblies grown between metallic contacts on insulating surfaces. *Applied Physics Letters*, 94 :063303, 2009.
- [127] B. Grevin; R. Demadrille; M. Linares; R. Lazzaroni; and P. Leclere. Probing the local conformation within pi-conjugated one-dimensional supramolecular stacks using frequency modulation atomic force microscopy. *Advanced Materials*, 21 :1, 2009.
- [128] S. Fremy; A. Schwarz; K. Lammle; M. Prosenic; and R. Wiesendanger. The monomer-to-dimer transition and bimodal growth of co salen on nacl(001) : a high resolution atomic force microscopy study. *Nanotechnology*, 20 :0957, 2009.
- [129] John G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effects between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, 34 :1793, 1963.
- [130] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 50 :1998, 1983.
- [131] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31 :805, 1985.
- [132] J. Bardeen. -. *Physical Review Letters*, 6 :57, 1961.
- [133] E. Meyer; H. J. Hug; and R. Bennewitz. *Scanning Probe Microscopy : a lab on a tip*. Springer, 2004.
- [134] S. Morita; R. Wiesendanger; and E. Meyer. *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Springer, 2002.
- [135] Sarah A. Burke. *Building foundations for molecular electronics : growth of organic molecules on alkali halides as prototypical insulating substrates*. PhD thesis, McGill University, 2008.
- [136] L. Olsson; N. Lin; V. Yakimov; and R. Erlandsson. -. *Journal of Applied Physics*, 84 :4060, 1998.
- [137] Laurent Nony. *Analyse de la microscopie de force dynamique : application à l'étude de l'A.D.N.* PhD thesis, Université Bordeaux I, 2000.
- [138] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1991.
- [139] A. S. Foster; A. L. Shluger; and R. M. Nieminen. Quantitative modelling in scanning force microscopy on insulators. *Applied Surface Science*, 188 :306–318, 2002.
- [140] Ricardo Garcia; and Ruben Perez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports*, 47 :197, 2002.
- [141] Franz J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Review of Moderns Physics*, 75 :949, 2003.
- [142] F. J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B*, 56 :16010, 1997.
- [143] A. I. Livshits; A. L. Shluger; A. L. Rohl; and A.F. Foster. Model of noncontact scanning force microscopy on ionic surfaces. *Physical Review B*, 59 :2346, 1999.
- [144] D. Miklos; D. N. J. White; Y. Berlin; R. Marusic; J.D. Dunitz; D. M. Hawley; and V. Prelog. -. *Helv. Chim. Acta*, 54 :1709, 1971.
- [145] H. Nakamura; Y. Litacaka; T. Kitahara; Y. Okasaki; and Y. Okami. -. *Journal of Antibiotics*, 30 :714, 1977.
- [146] A. B. Shenvi. -. *Biochemistry*, 25 :1286, 1986.
- [147] A. H. Soloway; W. Tjarks; R.-A. Barnum; F.-G. Rong; R. F. Barth; I. M. Codogni; and J. G. Wilson. -. *Chemical Review*, 98 :1515, 1998.
- [148] K. Nozaki; T. Tsutsumi; and H. Takaya. . *Journal Organic Chemistry*, 60 :6668, 1995.
- [149] S. Shinkai; M. Ikeda; A. Sugasaki; and M. Takeuchi. .. *Acc. Chem. Res.*, 34 :494, 2001.
- [150] P. Rodriguez-Cuamatzi; G. Vargas-Diaz; T. Maris; J. D. Wuest; and H. Hopfl. 1,4-phenylenediboronic acid. *Acta Cryst.*, 60 :1315, 2004.

- [151] K. E. Maly; N. Malek; J.-H. Fournier; P. Rodriguez-Cuamatzi; T. Maris; and J. D. Wuest. Engineering crystals built from molecules containing boron. *Pure Appl. Chem.*, 7 :1305, 2006.
- [152] R. Pawlak; S. Clair; V. Oison; M. Abel; O. Ourdjini; N. A. A. Zwaneveld; D. Gigmes; D. Bertin; L. Nony; L. Porte. Robust supramolecular network on ag(111) : Hydrogen bond enhancement through partial alcohol dehydrogenation. *ChemPhysChem*, 2008.
- [153] J. Zhang; B. Li; X. Cui; B. Wang; J. Yang; and J. G. Hou. Spontaneous chiral resolution in supramolecular assembly of 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine on au(111). *Journal of American Chemical Society*, 131 :5885, 2009.
- [154] S. W. Robey Y. Y. Wei and J. E. Reutt-Robey. -. *Journal of Physical Chemistry C*, 47 :18537, 2008.
- [155] A. P. Côté; H. M. El-Kaderi; H. Furukawa; J. R. Hunt; and O. M. Yaghi. Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2d covalent organic frameworks. *Journal of American Chemical Society*, 129 :12914, 2007.
- [156] R. W. Tilford; Sam J. Mugaver III; Perry J. Pellechia and John J. Lavigne. Tailoring microporosity in covalent organic frameworks. *Advanced Materials*, 20 :2741, 2008.
- [157] R. W. Tilford; W. R. Gemmill; H.-C. zur Loye; and J. J. Lavigne. Facile synthesis of a highly crystalline, covalently linked porous boronate network. *Chem. Matter.*, 18 :5296, 2006.
- [158] A. P. Côté; H. El-Kaderi; H. Furukawa; J. R. Hunt; and O. M. Yaghi. Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2d covalent organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 129 :12914, 2007.
- [159] I. Horcas; R. Fernandez; J.M. Gomez-Rodriguez; J. Colchero; J. Gomez-Herrero; and A.M. Baro. Wsxn : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78 :013705, 2007.
- [160] S. Wan; J. Guo; J. Kim; H. Ihee; and D. Jiang. A belt-shaped, blue luminescent, and semiconducting covalent organic framework. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 :1, 2008.
- [161] O. H. Pakarinen; C. Barth; A. S. Foster; R. M. Nieminen; and C. R. Henry. High resolution scanning force microscopy of gold nanoclusters on the kbr (001) surface. *Physical Review B*, 73 :235428, 2006.
- [162] R. Hoffmann; L. N. Kantorovich; A. Baratoff; H. J. Hug; and H.J. Guntherodt. Sublattice identification in scanning force microscopy on alkali halide surfaces. *Physical Review Letters*, 92 :146103, 2004.
- [163] M.A. Lantz; R. Hoffmann; A.S. Foster; A. Baratoff; H.J. Hug; H.R. Hidber; and H.J. Guntherodt. Site specific force distance characteristics on nacl(001) : Measurements versus atomistic simulations. *Physical Review B*, 74 :224506, 2006.
- [164] Y. Sugimoto; P. Pou; M. Abe; P. Jelinek; R. Perez; S/ Morita; O. Custance. Single atom identification and manipulation using atomic force microscopy. *Nature*, 446 :64, 2007.
- [165] A. Foster; C. Barth; and C. Henry. Chemical identification of ions in doped nacl by scanning force microscopy. *Physical Review Letters*, 102 :256103, 2009.
- [166] F. Klappenberger; M.E. Canas-Ventura; S. Clair; S. Pons; U. Schlickum; Z.-R. Qu; H. Brune; K. Kern; T. Strunkus; C. Woll; A. Comisso; A. De Vita; M. Ruben; and J.V. Barth. Conformational adaptation in supramolecular assembly on surfaces. *ChemPhysChem*, 8 :1782, 2007.
- [167] M. Sassi; V. Oison; J.-M. Debierre; and S. Humbel. Modelling the two-dimensional polymerization of 1,4-benzene diboronic acid on a ag surface. *ChemPhysChem*, 2009.
- [168] D. Bonifazi; S. Mohnani; and A. Llanes Pallas. Supramolecular chemistry at interfaces : Molecular recognition on nanopatterned porous surfaces. *Chemistry-A European Journal*, 29 :7004, 2009.
- [169] L. S. Roman; M. Berggren and; O. Inganäs. Polymer diodes with high rectification. *Applied Physics Letters*, 75 :3557, 1999.

Annexe

Interaction Ion-dipôle (Coulomb) Le moment dipolaire d'une molécule apparaît lorsque les barycentres des charges positives et négatives de la molécule ne coïncident pas. Dans ce cas de figure la molécule est dite polarisée. Des forces coulombiennes peuvent donc s'exercer entre les charges de cette molécule et un ion, de charge positive ou négative propre. La figure i présente un schéma de cette interaction considérant la rotation de la molécule possible. L'énergie d'interaction entre un ion de charge q situé

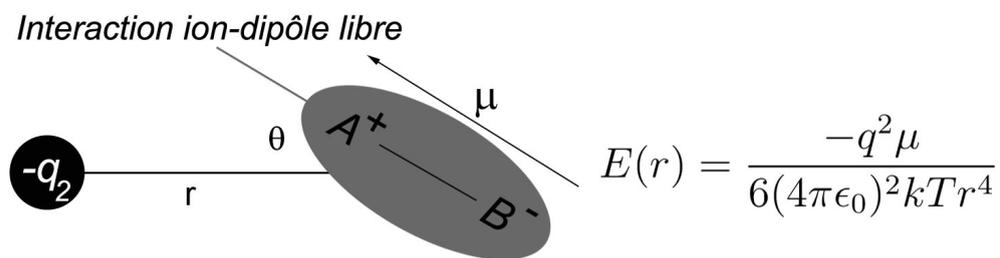


Fig. i: Représentation schématique de l'interaction ion-dipôle. La figure présente l'interaction entre un ion de charge $-q_2$ et une molécule polaire de moment μ et possédant la liberté de rotation. L'énergie d'interaction résultante est intense et de longue portée.

à la distance r d'une molécule polaire fixe de moment μ , et formant un angle θ avec la droite joignant les deux espèces. Cette interaction est à longue portée ($1/r^2$). Son intensité dépend fortement de l'orientation de la molécule polaire par rapport à l'ion. Le second cas présente l'énergie d'interaction entre un dipôle libre et un ion. Lorsque l'interaction ion-dipôle est de l'ordre de kT du fait de la distance r ou des charges mises en jeu, le dipôle peut tourner naturellement (par activation thermique). L'énergie d'interaction coulombienne se trouve être dans ce cas être une énergie moyenne; elle reste néanmoins intense et à longue portée. Son ordre de grandeur varie entre 0.5 et 2 eV [27].

Les interactions dipolaires (*van der Waals*) La figure ii présente les énergies d'interactions associées aux interactions entre dipôles (**Keesom**) (a), dipôle-molécule apolaire (**Debye**) (b) et entre molécules apolaires (**London**) (c) de haut en bas. La somme de ces trois interactions constitue l'interaction dite de **Van der Waals** dont l'ordre de grandeur varie entre 0.02 et 0.1 eV [27].

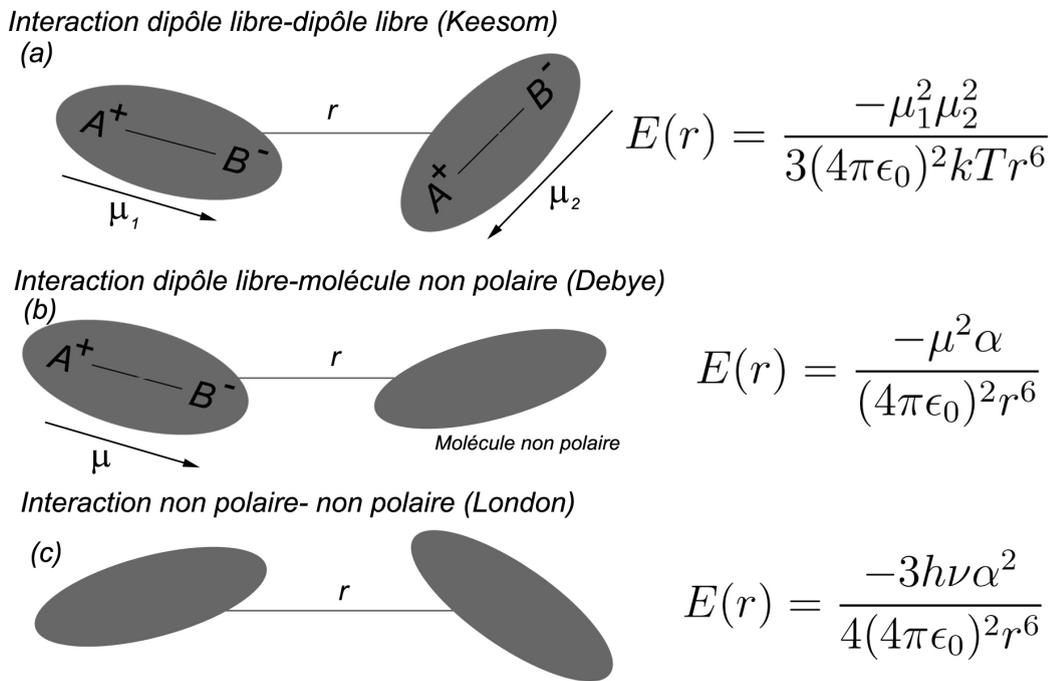


Fig. ii: Représentation des énergies d'interaction constituant l'interaction de Van der Waals, (a) interaction dipôle-dipôle (Keesom), (b) interaction dipôle-molécule non polaire (Debye) et (c) interaction entre molécules apolaires (London).

Dipôle-Dipôle (Keesom) : L'interaction entre deux molécules polaires distantes de r se calcule en sommant toutes les contributions coulombiennes entre charges de la molécule. Le potentiel d'interaction instantanée est fortement dépendante de r et de l'orientation des dipôles entre eux, et s'écrit :

$$U(r) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi]$$

où θ_1 , θ_2 et φ sont les angles qui définissent l'orientation des deux molécules entre elles (cf. figure ii). Les facteurs μ_1 et μ_2 représentent respectivement les dipôles permanents de chacune des molécules. L'énergie d'interaction associée, dite de *Keesom*, est présentée sur la figure ii. Cette interaction est à longue portée, mais son intensité est plus faible que celle des interaction ion-ion ou ion-dipôle par exemple. Cette expression de l'énergie considère que les deux dipôles, de moments dipolaires respectifs μ_1 et μ_2 ,

sont libres de rotation.

Dipôle-molécule non polaire (Debye) : Une moléculaire non-polaire a la caractéristique de ne pas influencer électrostatiquement son environnement. Cependant, elle peut être influencée par les champs électrostatiques de molécules polaires voisines (ou d'ions). Cela se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire induit, proportionnel au champs de polarisation externe E à la molécule. L'expression de ce moment dipolaire induit est $\mu_{ind} = \alpha E$, avec α la polarisabilité de la molécule. La figure ii (b) présente l'expression de l'énergie d'interaction dans le cas dipôle-molécule apolaire (*Debye*). Nous remarquons que l'expression de l'énergie d'interaction a en facteur la polarisabilité α de la molécule apolaire. La présence de ce facteur est donc la conséquence du moment dipolaire induit par le champ électrostatique de la molécule polaire. Cette interaction est toujours à longue portée et son intensité est très faible (< 0.1 eV).

Dipôle instantané-Dipôle instantané (London) : Pour l'interaction de *London*, aucune molécule ne possède de moment dipolaire permanent. Cependant, on suppose que même dans l'état fondamental les électrons d'un atome ou d'une molécule sont en mouvement continu. Cela entraîne des distributions de charges particulières à un instant t et la formation de dipôles "instantanés". L'expression de l'énergie d'interaction entre dipôles instantanés est décrite sur la figure ii (c). De toutes les interactions connues, l'interaction de London est la plus faible.

Tab. 5.1: Résumé des interactions intra/inter-moléculaires

Type d'interaction	Energie (eV)	Dépendance énergie-distance
Liaison Ionique	$E \geq 1$ eV	Longue portée ($\sim 1/r$)
Liaison Covalente	$E \geq 1$ eV	Moyenne, directionnelle ($\simeq 1/r^2$)
Liaison Hydrogène	$E \simeq 0.05-0.7$ eV	Moyenne, directionnelle ($\simeq 1/r^2$)
Ion-dipôle	$E \simeq 0.5-2$ eV	Moyenne ($\simeq 1/r^2$)
Ion-dipôle induit	$E \simeq 0.5-1$ eV	Courte ($\simeq 1/r^4$)
Dipôle-dipôle	$E_{max} \simeq 0.1$ eV	Courte , ($\simeq 1/r^3$)
Dipôle-dipôle induit	$E_{max} \simeq 0.1$ eV	extrêmement courte ($\simeq 1/r^6$)
London	$E_{max} \simeq 0.1$ eV	extrêmement courte ($\simeq 1/r^6$)

Le tableau 5.1 récapitule les diverses interactions qui agissent sur les espèces chimiques. Elles sont classées par ordre de force décroissante, depuis les liaisons ioniques

et covalentes jusqu'aux très faibles forces de London. Ce tableau répertorie les ordres de grandeurs des énergies de chacune de ces interactions ainsi que leurs portées.

Résumé : Ce travail présente la formation et la caractérisation sous ultravide de monocouches moléculaires issu de l'auto-assemblage et de la polymérisation de molécules organiques (hexahydroxy triphénylène-HHTTP et acide diborique benzoïque-BDBA) sur des surfaces monocristallines métalliques et isolantes. L'adsorption de molécules HHTTP sur Ag(111) donne lieu à plusieurs réseaux moléculaires dépendants de la température. Cette étude, menée par microscopie à effet tunnel (STM), montre qu'un réseau robuste est obtenu suite à la déshydrogénation, activée thermiquement, des groupes alcool périphériques. Cela induit la formation de liaisons hydrogène entre les fonctions alcools et cétones ainsi obtenues. L'étude STM de molécules de BDBA vapo-déposé sur Ag(111) a démontré la formation d'architectures bidimensionnelles étendues, liées de manière covalente, suite à la polymérisation des précurseurs en surface. Un résultat similaire a pu être obtenu par la copolymérisation des molécules de BDBA et d'HHTTP. Ces polymères nanoporeux s'étendent en monocouche et présentent une stabilité en température exceptionnelle. Enfin, l'étude de BDBA sur le substrat isolant de KCl, menée par microscopie à force atomique en mode non contact (nc-AFM), montre un auto-assemblage étendu par des liaisons hydrogène, et met en évidence le rôle décisif de la nature chimique du substrat sur la faisabilité de la polymérisation de ces molécules en surface. L'approche développée dans ce travail, mettant en jeu des réactions chimiques en surface, constitue une voie nouvelle pour la conception de nano-architectures moléculaires originales et robustes sur surfaces.

Mots Clés : *Auto-assemblage, polymérisation, liaison hydrogène, liaison covalente, STM, nc-AFM, BDBA, HHTTP, Ag(111), KCl(001).*

Self-Assembly and 2D-polymerization of organic molecules on surface

Abstract : This work deals with the investigation under ultra high vacuum of organic monolayers either resulting from the self-assembly or from the polymerization of individual molecular building blocks (hexahydroxy triphenylene-HHTTP and diboronic acid-BDBA) at the surface of a metal and an insulator. By means of scanning tunneling microscopy (STM), we have shown that HHTTP molecules condense on Ag(111) into distinct supramolecular phases depending on the substrate temperature. A robust network can be obtained by partial dehydrogenation of the peripheral alcohol groups of HHTTP, hence yielding H-bonds between the newly formed quinone groups and the alcohol groups remaining intact. STM studies of BDBA on Ag(111) revealed an organic network resulted from the creation of covalent bonds between BDBA molecules, by a two-dimensional polymerization confined on surface. On the same surface, another kind of surface covalent organic framework (SCOF) was also evidenced by copolymerization between HHTTP and BDBA molecules. The SCOF's exhibits a well-extended bi-dimensional character with an exceptional thermal stability. Finally, the study by non-contact atomic force microscopy (nc-AFM) of BDBA on KCl(001) has shown a bi-dimensional and well-extended phase stabilized by intermolecular H-bonds. The latter example evidences the influence of the chemical nature of the substrate to initiate the 2D-polymerization process on surface. Our results suggest that the use of chemical reactions at surfaces opens up a new approach for the development of robust and original molecular architectures.

KeyWords : *Self-assembly, polymerization, Hydrogen bond, covalent bond, STM, nc-AFM, BDBA, HHTTP, Ag(111), KCl(001).*

Laboratoire : IM2NP-Université Aix-Marseille, Marseille (France).

