



HAL
open science

Manipulations électroniquement induites de molécules individuelles à la surface de semiconducteurs : vers les dispositifs bi-moléculaires

Hatem Labidi

► **To cite this version:**

Hatem Labidi. Manipulations électroniquement induites de molécules individuelles à la surface de semiconducteurs : vers les dispositifs bi-moléculaires. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112265 . tel-01124055

HAL Id: tel-01124055

<https://theses.hal.science/tel-01124055>

Submitted on 6 Mar 2015

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

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

Université Paris Sud - UFR sciences d'Orsay

École Doctorale Onde et Matière

T H È S E de PHYSIQUE

Présentée pour obtenir le titre de

Docteur en Physique de l'université Paris-Sud

par

Hatem Labidi

**Manipulations électroniquement induites de molécules
individuelles à la surface de semiconducteurs : vers les
dispositifs bi-moléculaires**

soutenue le 26 octobre 2012 devant le jury composé de

Sylvie Retailleau	Présidente du jury
Roland Coratger	Rapporteur
Bruno Grandidier	Rapporteur
Damien Riedel	Directeur de thèse
Jean-Marc Themlin	Examineur
Frédéric Chérioux	Examineur

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été effectué entre octobre 2009 et octobre 2012. Il a été réalisé sous la direction de Dr. Damien Riedel au sein du groupe Nanosciences Moléculaires à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), unité mixte de recherche université Paris-sud /CNRS (UMR 8214).

Tous droits réservés ©.

Hatem Labidi

Orsay, Octobre 2012.

Membres du jury :

Mme. Sylvie Retailleau Présidente du jury

Professeur, doyenne de l'Université Paris-Sud, Institut d'Électronique Fondamentale (IEF), Orsay.

M. Rolond Coratger Rapporteur

Professeur à l'université Paul Sabatier, Centre d'élaboration des Matériaux et d'étude Structurale (CEMES), Toulouse.

M. Bruno Grandidier Rapporteur

Directeur de recherche CNRS, Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, Université des Sciences et Technologies de Lille.

M. Damien Riedel Directeur de thèse

Chargé de recherche CNRS, Institut des sciences moléculaire d'Orsay (ISMO), Université Paris-Sud, Orsay.

M. Jean-Marc Themlin Rapporteur

Professeur à l'université d'Aix-Marseille, Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP), Marseille.

M. Frédérique Chérioux Examineur

Directeur de recherche CNRS, Directeur du département MN2S, Femto-st, Besançon.

Remerciements

Au-delà du travail scientifique présenté dans ce manuscrit, j'ai vécu ces trois années de thèse comme une véritable aventure humaine ! Je souhaite à travers ces quelques lignes témoigner de ma gratitude à ceux qui m'ont aidé à faire de cette aventure une réussite.

Tout d'abord, je souhaite exprimer ma reconnaissance à Damien Riedel qui a dirigé mes travaux de thèse et à qui je suis redevable du savoir faire expérimental que requiert l'utilisation du LT-STM. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec lui au quotidien et grâce aux innombrables discussions qu'on a eues, j'ai pu acquérir des connaissances indispensables pour la poursuite d'une carrière de chercheur. Aussi, je le remercie infiniment pour son soutien indéfectible et pour la confiance qu'il m'a accordée en ce qui concerne plusieurs prise de décision relative à l'évolution du projet de thèse.

Ma rencontre avec Gérard Dujardin pendant mon Master2 a sans doute été l'élément déclencheur pour le commencement de ce travail de thèse. Je tiens à lui témoigner ma gratitude pour sa confiance, son soutien et l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail. Je le remercie aussi pour nos différentes discussions que j'ai toujours trouvé très enrichissantes.

Avec un peu de recul, je me sens très chanceux d'avoir effectué ma thèse au sein du groupe Nanoscience moléculaire. J'ai pu apprécier une vie de labo très dynamique et profiter de l'expérience des différents membres du labo et en particulier du groupe nano : Georges Raseev, Elizabeth Boer-Duchemin, Genviève Comtet et Eric Le Moal, que je remercie chaleureusement. Un grand merci à Andrew Mayne en particulier pour son aide et pour avoir toujours répondu à mes nombreuses questions avec beaucoup de patience. Je remercie aussi Niloufar Shafizadeh du groupe astro pour toutes les discussions qu'on a eues à propos des porphyrines.

Je tiens aussi à remercier Philippe Brechignac, directeur de l'ISMO, les collègues du groupe astro ainsi que l'ensemble des services communs de l'ISMO et en particulier le service administratif pour leur aide précieuse.

J'adresse mes sincères remerciements aux collègues théoriciens Philippe Sonnet, Lev Kantorovich, Henry Pinto et David Bowler avec qui j'ai eu le plaisir de travailler dans le cadre de collaborations nouées pendant cette thèse. J'exprime ma gratitude en particulier à Philippe Sonnet pour son soutien, sa disponibilité et pour les échanges très enrichissants qu'on a pu avoir.

Je remercie chaleureusement Sylvie Retailleau, Roland Coratger, Bruno Grandidier, Jean-Marc Themlin et Frédéric Chérioux de m'avoir fait l'honneur d'être membres de mon jury de thèse. Je les remercie également pour leur commentaires et corrections qui ont permis l'amélioration du manuscrit.

Outre mes travaux de recherche, j'ai eu le privilège de participer à des enseignements pour divers niveaux de licence et de master au département de physique dans le cadre de mon contrat doctoral. Ce fut une expérience très enrichissante et je tiens à remercier Elizabeth Boer-Duchemin et Arne Keller pour leur confiance en m'accordant la responsabilité de ces enseignements. J'exprime ma reconnaissance en particulier à Elizabeth pour sa disponibilité et pour m'avoir transmis son expérience pédagogique.

La convivialité au bureau 59 des doctorants a rendu les longues et fastidieuses journées d'analyse des données supportables. Je tiens donc à remercier Marie Basire, Tao Wang, Béranger Gans, Heejun Yang, Yvain Carpentier, Émilie Bulard, Héla Friha, Young Zhang, Benoit Rogez et Patrick Jacquet.

La vie personnelle et sociale est très souvent mal menée à cause du rythme de travail très intense ainsi que les problèmes que peut générer la frustration due au manque constant de temps. Heureusement, j'ai été soutenu par mon cercle de proches pour surmonter ces difficultés. À ce titre, je souhaite remercier Raphael Thon, Géraldine Feraud, Serhiy Mochalsky et mes deux meilleurs amis Tamara Ovrachenko et Ahmed Ben Abdelkrim. Aussi, je ne remercierai jamais assez Guy Taieb qui m'a toujours soutenu et entouré de ses conseils avisés.

Évidemment, ceux qui étaient toujours en première ligne pour m'apporter leur soutien sur tous les plans sont mes Parents Elhem et Nejib et mes deux sœurs Myriam et Mabrouka. C'est bien à eux, en grande partie, que je dois ma réussite. Je les remercie affectueusement et leur exprime ma reconnaissance pour tout. Enfin, je remercie la femme que j'aime, Svitlana Panenko, qui a ensoleillé la période plutôt sombre de la rédaction. Elle a cru en moi et m'a soutenu constamment dans tous mes projets.

Hatem Labidi.

Edmonton, novembre 2012.

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'explorer le contrôle de processus électroniquement induits dans diverses molécules fonctionnalisées adsorbées sur la surface du Si(100). Ce travail s'inscrit dans le contexte des nanosciences moléculaires et a été réalisé à l'aide d'un microscope à effet tunnel (STM) à basse température (9K). Nous avons utilisé une approche combinant étude statistique et modélisation théorique afin de pouvoir explorer la physique des divers processus observés.

Cette thèse débute par l'étude de la molécule d'hexaphényle benzène (HPB) dont les phényles latéraux permettent un découplage électronique entre la molécule et la surface du silicium. Grâce à cet effet, nous avons pu contrôler la diffusion directive et réversible de la molécule d'HPB physisorbée le long des marches de type S_A à la surface du $Si(100) - 2 \times 1$ à travers un processus combinant l'action des électrons tunnels et celle du champ électrostatique induit par la pointe du STM.

Ces premiers résultats ont permis d'envisager l'étude d'un couple de molécules de tétra-phényles porphyrines métalliques adsorbées à la surface du $Si(100) - 2 \times 1$. Il s'agit de NiTPP et de CuTPP qui, comme pour l'HPB, possèdent des cycles phényles latéraux. Plusieurs conformations d'adsorption de ces deux molécules ont été caractérisées et leurs réponses à des excitations électroniques étudiées. Ceci nous a permis, pour la molécule de NiTPP, d'aboutir au contrôle de l'activation réversible d'un bistable intra-moléculaire en dépit de la chimisorption partielle de la molécule sur le silicium. L'étude de la molécule de CuTPP, quant à elle, montre des courbes de conductance $I(V)$ en forme d'hystérésis associées à des changements réversibles de conformations réalisant ainsi une fonction mémoire.

Dès lors, nous avons pu réaliser la co-adsorption des molécules de NiTPP et de CuTPP sur le Si(100) afin de réaliser un binôme moléculaire. Divers couples de molécules ont pu être étudiés. Sur l'un d'entre eux, nous avons pu activer des processus d'excitations inter-moléculaires en excitant électroniquement l'une des molécules afin d'observer un changement de conformation de la seconde molécule du binôme. Ce résultat montre ainsi le contrôle électronique d'un dispositif bi-moléculaire en s'affranchissant des processus électroniques induits via le substrat.

Enfin, à titre de perspective, ce travail de thèse présente un procédé novateur permettant le contrôle local de l'hydrogénation de la surface de Si(100). Ceci est réalisé grâce à la passivation de la pointe du STM par l'hydrogène moléculaire à 9K. Les électrons tunnels sont ensuite utilisés pour induire la dissociation intra-dimer des molécules d' H_2 sur la surface du Si(100). Cette technique peut être envisagée pour la passivation du Si(100) ou pour agir localement sur des circuits moléculaires.

Table des matières

Table des figures	xvii
Abréviations	xxiii
Introduction	1
1 Techniques expérimentales et surface utilisée	5
1.1 Théorie du STM	5
1.1.1 L'effet tunnel et le courant dans une jonction STM	5
1.1.2 Principe de base de la microscopie à effet tunnel	9
1.1.3 Spectroscopie tunnel STS	10
1.2 Le STM basse température LT-STM	11
1.2.1 Le dispositif expérimental	11
1.2.2 Scanner piézoélectrique et isolation acoustique	11
1.2.3 L'Ultra-haut vide (UHV)	13
1.2.4 Cryogénie	13
1.2.5 Préparation des pointes	14
1.3 Étude STM de la surface de Si(100)	16
1.3.1 Préparation de la surface de Si(100)	16
1.3.2 Structure électronique de la surface de Si(100)	18
1.3.3 Bord de marche de type S_A	20
1.4 Etude de molécules adsorbées sur la surface de Si(100)	20
1.4.1 Technique de dépôt utilisée	20
1.4.2 Manipulation	22

TABLE DES MATIÈRES

2 Étude de la molécule d'HPB adsorbée sur Si(100) : contrôle de la diffusion	23
2.1 Structure et propriétés de la molécule d'HPB	24
2.1.1 Structure de la molécule en phase gaz	24
2.1.2 Propriétés de la molécule d'HPB	24
2.1.3 État de l'art	25
2.2 Dépôt de la molécule d'HPB sur la surface de Si(100)	26
2.2.1 Conditions de dépôt	26
2.2.2 Premières topographies suivant le dépôt et sites d'adsorption	26
2.3 Molécule d'HPB au bord des marches de type S_A	28
2.3.1 Étude topographique	28
2.3.2 Étude spectroscopique	30
2.3.3 Calcul DFT	32
2.4 Contrôle directif et réversible de la diffusion de la molécule d'HPB au bord des marches type S_A	35
2.4.1 Contrôle de la diffusion : état de l'art	36
2.4.2 Nature de l'excitation électronique	36
2.4.3 Propriétés des mouvements induits	38
2.5 Étude statistique : nature du processus	40
2.5.1 Étude des mouvements induits	40
2.5.2 Les différents chemins réactionnels	42
2.5.2.1 Les changements de conformation	42
2.5.2.2 La Désorption	44
2.5.3 Influence du champ électrique	45
2.6 Modélisation du contrôle de la diffusion	46
2.6.1 Hypothèses de départ et conditions	46
2.6.2 Modèle théorique pour le contrôle de la diffusion	46
2.6.2.1 Charge de la molécule	46
2.6.2.2 Action du champ électrique de la pointe	49
2.7 Conclusion	52

3	Étude de la molécule de NiTPP sur Si(100)	53
3.1	les métallo-porphyrines	53
3.1.1	État de l'art	53
3.1.2	Motivations pour l'étude STM des M-TPP : CuTPP et NiTPP, sur la surface de Si(100)	54
3.1.3	Propriétés intrinsèques de la molécule de NiTPP	56
3.1.3.1	Structure électronique	57
3.1.3.2	Symétrie et géométrie de la molécule	57
3.1.3.3	NiTPP sur des substrats métalliques : rôle des cycles phényles latéraux	58
3.2	Étude topographique de la molécule de NiTPP sur Si(100) à 5K	59
3.2.1	Condition de dépôt	59
3.2.2	Les différents sites d'adsorption	60
3.3	Etude de la conformation C_1	61
3.3.1	Étude topographique	61
3.3.1.1	Structure interne de NiTPP dans la conformation C_1	62
3.3.1.2	Évolution en fonction de la tension de topographie	63
3.3.2	Symétrie et chiralité de la molécule de NiTPP adsorbée sur la surface de Si(100)	65
3.3.2.1	Symétrie	65
3.3.2.2	Chiralité induite par la surface	67
3.3.3	Étude par spectroscopie tunnel STS	67
3.3.4	Hypothèse sur l'interaction avec la surface	69
3.3.5	Changement de conformation irréversible de C_1 vers C_2	70
3.4	Etude de la conformation C_2	72
3.4.1	Étude Topographique	72
3.4.1.1	Structure interne de la molécule	73
3.4.1.2	Topographies à différentes tensions	73
3.4.2	Étude spectroscopique	75
3.4.3	Calcul DFT : interaction de NiTPP dans la conformation C_2 avec la surface de Si(100)	76
3.4.3.1	Méthode de calcul utilisée	77
3.4.3.2	Images STM simulées	77

TABLE DES MATIÈRES

3.4.4	Une variante de la conformation C_2 : $C_2 - t$	79
3.4.5	Étude comparative de $C_2 - b$ et $C_2 - t$	79
3.5	Étude de $C_2 - h$: fonction bistable intramoléculaire	83
3.5.1	Topographie de $C_2 - h$	83
3.5.2	Spectroscopie de $C_2 - h$	83
3.5.3	Excitation électronique du bistable intramoléculaire	85
3.5.4	Processus associé au basculement du bistable	86
3.5.4.1	Processus électronique	86
3.5.4.2	Résolution énergétique	88
3.5.4.3	Désactivation de la fonction bistable	88
3.5.5	Conclusion sur le bistable intramoléculaire	90
4	Étude de la molécule de CuTPP sur Si(100)	91
4.1	Propriétés intrinsèques de la molécule de CuTPP	91
4.1.1	Structure électronique	91
4.1.2	Symétrie et géométrie de la molécule en phase gaz	92
4.2	Étude topographique de la molécule de CuTPP sur Si(100)	92
4.2.1	Conditions de dépôt	92
4.2.2	Les différents sites d'adsorption	94
4.3	Étude de la conformation TL	94
4.3.1	Etude topographique	94
4.3.1.1	Structure interne	94
4.3.1.2	Évolution, en fonction de la tension de surface, de la topographie	97
4.3.1.3	État précurseur ?	97
4.3.2	Étude spectroscopique	100
4.3.3	Basculement vers l'état excité TL-BB	102
4.3.3.1	Conditions pour induire le basculement	102
4.3.3.2	Topographie de l'état TL-BB	102
4.3.4	Caractéristique I(V) de la conformation TL	105
4.3.4.1	Symétrie de la bande brillante de l'état TL-BB	105
4.3.4.2	Étude Spectroscopique de l'état TL-BB	107

4.3.4.3	Influence de l'interaction locale de la molécule de CuTPP avec la surface de Si(100)	107
4.4	Étude de la conformation MT	109
4.4.1	Étude Topographique	109
4.4.1.1	État MT-R	109
4.4.1.2	Évolution de la topographie de la conformation MT en fonction de la tension,	113
4.4.1.3	Propriété particulière du lobe central 5 de l'état MT-R	114
4.4.1.4	Structure interne de l'état MT-S	116
4.4.1.5	Buckling statique	118
4.4.2	Spectroscopie I(V) de la conformation MT : hystérésis de conduction	118
4.4.3	Étude spectroscopique de la conformation MT	122
4.4.3.1	Spectroscopie de l'état MT-R	122
4.4.3.2	Spectroscopie de l'état MT-S	124
4.4.4	Calcul DFT pour la conformation MT-S	125
4.4.4.1	Méthodes de calcul employées et modélisation du système	125
4.4.4.2	Configuration calculée et images STM simulées	126
4.4.5	Étude statistique de la transition MT-R vers MT-S	128
4.4.5.1	Mode opératoire pour l'excitation électronique	128
4.4.5.2	Nature du processus	129
4.4.6	Discussion sur le contrôle de l'état de charge de la molécule	130
4.5	Étude de la conformation TR	131
4.5.1	Topographique de la conformation TR	131
4.5.2	Spectroscopique de la conformation TR	131
4.6	Conclusion	133
5	Étude de la coadsorption de molécules de CuTPP et NiTPP	135
5.1	Motivation	135
5.2	Technique expérimentale pour la réalisation du co-dépôt	137
5.3	Topographie de la surface après le co-dépôt	138
5.4	Étude d'un binôme de molécules de CuTPP	139
5.4.1	Topographie et identification du couple de molécules	139
5.4.2	Évolution de la topographie du binôme en fonction de la tension	140

TABLE DES MATIÈRES

5.4.3	Spectroscopie STS du binôme	141
5.4.4	Étude de l'excitation électronique d'un couple de molécules	142
5.4.4.1	Principe	142
5.4.4.2	Excitation du binôme de molécules de CuTPP(TR)	142
5.4.4.3	Discussion	144
5.5	Conclusion	147
6	Contrôle de l'hydrogénation à l'échelle atomique sur la surface de silicium Si(100)- (2 × 1)	149
6.1	Préparation du STM et introduction de l'hydrogène	151
6.2	Etude de l'hydrogénation d'un seul dimère de silicium	151
6.2.1	Activation du processus	151
6.2.2	Étude statistique de l'hydrogénation d'un seul dimère	152
6.2.3	Étude des hydrogénations successives	153
6.3	Passivation locale de la surface de Si(100) par l'hydrogène	154
6.3.1	Passivation par topographie	154
6.3.2	Désorption locale d'atome d'hydrogène d'une zone passivée	156
6.4	Calculs DFT	157
6.4.1	Méthode de calcul et modélisation du système	157
6.4.2	Simulation d'images STM d'une surface de Si(100) propre avec un dimère hydrogéné	157
6.5	Modélisation	159
6.5.1	Adsorption de l'hydrogène moléculaire sur la pointe du STM	159
6.5.2	Ionisation de la molécule d'H ₂	160
6.5.3	Pointes en cuivre	164
6.5.4	Adsorption intra-dimère	164
6.5.5	Intra-dimère Vs Inter-dimère	165
6.6	Conclusion	165
	Conclusion	167

A Annexe A : Études supplémentaires concernant la molécule de NiTPP	171
A.1 Étude des conformation C_3 et C_4	171
A.1.1 Étude de C_3	171
A.1.2 Étude de C_4	171
A.2 Résultat des différents études statistique du basculement du bistable intra-moléculaire de la molécule NiTPP	173
A.3 Résultats des calculs DFT et images STM simulées pour diverses configurations d'adsorption de la conformation C_2	175
B Annexe B : Etude de la molécule de CuTPP sur Si(100) dopé p	177
B.0.1 Les différents sites d'adsorption	177
B.0.2 Topographie à différentes tension de la conformation MT	178
B.0.3 Spectroscopie de MT-S	179
C Annexe B : Calcul DFT pour l'hydrogénation induite dans le cas de Si(100)-c(4x2)	181
Références	183

TABLE DES MATIÈRES

Table des figures

1.1	Principe général du fonctionnement d'un STM	7
1.2	Description du dispositif expérimental LT-STM	12
1.3	Préparation des pointes pour les expériences STM	15
1.4	Représentation schématique de la reconstruction de la surface de Si(100)	16
1.5	Caractérisation des propriétés électroniques de la surface de Si(100) par STM	17
1.6	Topographie à différentes tension de la surface propre de Si(100)	19
1.7	Cartographie du potentiel d'énergie au bord d'une marche S_A de la surface de Si(100)	19
1.8	Procédure pour le dépôt par sublimation directe de molécule sur la surface de Si(100)	21
1.9	Représentation schématique des principale technique utilisé pour la manipulation d'atome ou de molécule à l'aide d'un STM	21
2.1	Représentation 3D de la géométrie de la molécule d'HPB	25
2.2	Molécule d'HPB initialement physisorbée à la surface de silicium Si(100) à 5 K	27
2.3	Topographie typique d'une molécule d'HPB au bord d'une marche de type S_A	29
2.4	Topographie à différentes tensions de la molécule d'HPB au bord d'une marche type S_A	29
2.5	Spectroscopie STS de la molécule d'HPB au bord d'une marche de type S_A	31
2.6	Résultat des calculs DFT pour la détermination de la configuration d'adsorption de la molécule d'HPB au bord de la marche de type S_A	34
2.7	Structure d'un pulse de tension typique pour induire la diffusion de la molécule d'HPB au bord d'une marche de type S_A	37
2.8	Série de mouvements consécutifs électroniquement induits	39
2.9	Analyse des traces du courant enregistré lors de l'excitation électronique	41

TABLE DES FIGURES

2.10	Probabilité des différentes réactions induites suite à une excitation électronique susceptible d'induire la diffusion de la molécule	42
2.11	Changement de conformation d'une molécule d'HPB au bord d'une marche type S_A suite à une excitation susceptible d'induire la diffusion	43
2.12	Exemple typique d'une désorption induite d'une molécule d'HPB au bord d'une marche S_A	43
2.13	Influence du champ électrique sous l'apex de la pointe	45
2.14	Modélisation de la charge de la molécule d'HPB	47
2.15	Modélisation de l'action du champ électrique sur la molécule d'HPB chargée négativement et l'activation de la diffusion	51
3.1	Structure de métallo-porphyrine	55
3.2	Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de NiTPP et Cu-TPP	55
3.3	Caractéristiques de la molécule de NiTPP	56
3.4	Structure optimisée de la géométrie de la molécule de NiTPP par calcul DFT	58
3.5	Les différents sites d'adsorption de la molécule de NiTPP sur la surface de Si(100) à 5K	61
3.6	Principale caractéristique de la conformation C_1 de la molécule de NiTPP à travers les topographies des états occupés et inoccupés	62
3.7	Topographie à différentes tensions de la molécule de NiTPP dans la conformation C_1	64
3.8	Évolution des profils d'hauteur apparente en fonction de la tension de topographie	64
3.9	Symétrie de la molécule de NiTPP dans sa conformation C_1	66
3.10	Chiralité induite de la molécule de NiTPP dans la conformation C_1	66
3.11	Spectroscopie dI/dV de la molécule de NiTPP dans sa conformation C_1	69
3.12	Changement de conformation de C_1 vers C_2 de la molécule de NiTPP suite à une spectroscopie STS	71
3.13	Structure interne de la molécule de NiTPP dans sa conformation C_2	72
3.14	Topographies à différentes tensions de la molécule de NiTPP dans la conformation C_2	74
3.15	Spectroscopie de la molécule NiTPP dans la conformation C_2 ($C_2 - b$)	76
3.16	Résultat des calculs DFT de la molécule de NiTPP adsorbé selon la conformation C_2 sur la surface de Si(100)	78

3.17	Transformation de la molécule de NiTPP de $C_2 - t$ vers $C_2 - h$	80
3.18	Topographie à différentes tensions de la molécule de NiTPP dans la conformation $C_2 - t$	80
3.19	Relation entre les différentes variantes de la conformation C_2	81
3.20	Différences entre les conformations $C_2 - t$ et $C_2 - b$	82
3.21	Comparaison de la topographie de $C_2 - t$ avec celle de $C_2 - h$	84
3.22	Spectroscopie de la molécule de NiTPP dans l'état $C_2 - h$	84
3.23	Contrôle du basculement du bistable intramoléculaire par un pulse de tension	86
3.24	Étude statistique du contrôle du basculement du bistable intramoléculaire de NiTPP dans la conformation $C_2 - h$	87
3.25	Superposition de la variation du Yield du basculement du bistable en fonction de la tension avec le spectre dI/dV obtenu sur le lobe 2.	89
3.26	Désactivation de la fonction bistable intramoléculaire	89
4.1	Structure de la molécule de CuTPP	93
4.2	Principaux sites d'adsorption de la molécule de CuTPP sur la surface propre de Si(100) à 5K	93
4.3	Structure interne de la molécule de CuTPP dans sa conformation TL	95
4.4	Changement de configuration d'adsorption de la molécule de biphenyle sur Si(100)	96
4.5	Évolution, en fonction de la tension, de la topographie de la molécule de CuTPP dans sa conformation TL adsorbée sur Si(100) dopé n	98
4.6	Variation, en fonction de la tension, de la hauteur relative des différents lobes constituant la topographie des états inoccupés de la molécule de CuTPP dans sa conformation TL	98
4.7	État précurseur pour la molécule de CuTPP dans la conformation TL ?	99
4.8	Spectroscopie caractéristique de la conformation TL de la molécule de CuTPP adsorbée sur Si(100)	101
4.9	Basculement de la conformation TL de la molécule de CuTPP adsorbée sur Si(100) suite à une spectroscopie $I(V)$	103
4.10	Topographie à différentes tensions de la conformation TL-BB de la molécule de CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100)	104

TABLE DES FIGURES

4.11	Effet du changement d'état de TL vers TL-BB sur le buckling des dimères aux voisinage de la molécule	104
4.12	Correspondence entre la topographie des états occupés et celle des états inoccupés de l'état TL-BB de la molécule de CuTPP adsorbée sur Si(100)	105
4.13	Superposition de l'évolution du courant tunnel et de la topographie de la molécule de CuTPP (initialement dans l'état TL) en fonction du courant	106
4.14	Spectres STS mesurés sur les différents lobes constituant la topographie des états inoccupés de la molécule de CuTPP dans l'état TL-BB.	108
4.15	Deux type d'interactions de la conformation TL de la molécule de CuTPP avec la surface de Si(100)	108
4.16	Structure interne de la topographie des états occupés et inoccupés de la molécule de CuTPP dans la conformation MT-R	110
4.17	Calculs préliminaire de l'interaction de la molécule de CuTPP (selon l'état MT-R) avec la surface de Si(100)	112
4.18	Évolution en fonction de la tension de la topographie de la molécule de CuTPP adsorbées sur Si(100) initialement dans la conformation MT-R	113
4.19	Comparaison entre les positions haut et bas du lobe central dans l'état MT-R de la molécule de CuTPP.	115
4.20	Corrélation entre la position du lobe central (désigné par 5) et le basculement entre les deux état MT-R et MT-S	115
4.21	Structure interne de la conformation MT-S de la molécule de CuTPP.	117
4.22	Evolution des profils de hauteur apparente au niveau de la molécule en fonction de la tension	119
4.23	Comparaison entre les deux états de la molécule de CuTPP, MT-R et MT-S	119
4.24	Spectroscopie I(V), mesurée sur un large intervalle de tension, caractéristique de la conformation MT de la molécule de CuTPP	121
4.25	Spectroscopie STS de l'état MT-R de la molécule de CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100)	123
4.26	Spectroscopie STS de l'état MT-S de la molécule CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100)	125
4.27	Configuration relaxée suite au calculs DFT de l'adsorption de la molécule de CuTPP sur la surface de Si(100) selon la conformation MT-S	127

4.28	Confrontation entre les topographies STM expérimentales et simulées de la molécule de CuTPP dans sa conformation MT-S	127
4.29	Étude de l'excitation électronique de la molécule de CuTPP pour induire la transition de l'état MT-R vers l'état MT-S	129
4.30	Topographie à différentes tensions de la conformation TR de la molécule de CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100)	132
4.31	Spectroscopie de la conformation TR de la molécule de CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100)	132
5.1	Feuille de route vers l'intégration technologique de dispositif d'électronique moléculaire	136
5.2	Représentation schématique de l'étude STM d'un dispositif bimoléculaire . . .	136
5.3	Topographies de la surface de Si(100) après la co-déposition de molécules de NiTPP et CuTPP	139
5.4	Binôme de molécules de CuTPP dans la conformation TR	140
5.5	Série de topographies à différentes tensions du binôme de molécules CuTPP(TR)	141
5.6	Topographie des états occupés du binôme de molécules de CuTPP(TR) avant et après la topographie à +1.5V	141
5.7	Spectroscopie STS locale en différents points du binôme de molécules de CuTPP(TR)	143
5.8	Étude de l'excitation du binôme de molécules de CuTPP(TR) ; couplage inter-moléculaire	145
5.9	Diagramme de type Antoniewicz décrivant le couplage entre les deux molécules A et B du binôme CuTPP(TR)	147
6.1	Étude expérimentale de l'hydrogénation électriquement induite d'un dimère de silicium	150
6.2	Etude de la l'hydrogénation électriquement induite de deux dimères de silicium voisins	153
6.3	Passivation par l'hydrogène d'une grande zone	155
6.4	Désorption d'un atome d'hydrogène électriquement induite par la pointe STM sur une zone localement hydrogénée de la surface de Si(100)	156
6.5	Confrontation entre les images STM expérimentale de la surface de Si(100) obtenue suite à la création d'une seule structure HD et celles simulées avec un dimère hydrogéné	158

TABLE DES FIGURES

6.6	Hydrogénation locale de la surface de Si(100) à proximité d'une molécule de CuTPP dans la conformation MT-R	161
6.7	Courbes de potentiels de H_2 , H_2^+ et H_2^- en phase gaz	161
6.8	Représentation d'une molécule H_2^- physisorbée sur une surface de tungstène	163
6.9	Expérience d'hydrogénations locales réalisées avec une pointe en cuivre	163
6.10	Représentation schématique de l'ionisation de H_2^- puis de son attraction vers la surface de Si(100)	165
A.1	Spectroscopie STS de la conformation C_3	172
A.2	Topographie à différentes tensions de la conformation C_4	172
A.3	Résultats complets de l'étude statistique sur le basculement du bistable intramoléculaire (01)	173
A.4	Résultats complets de l'étude statistique sur le basculement du bistable intramoléculaire (02)	174
A.5	Principales configurations d'adsorptions de la molécule de NiTPP obtenues par calculs DFT	175
A.6	Images STM simulées des principales conformations envisagées pour l'adsorption de la molécule de NiTPP dans la conformation C_2 sur la surface de Si(100). Si(100)	176
B.1	Les différents sites d'adsorption de la molécule de CuTPP sur la surface de Si(100) dopé p.	178
B.2	Topographie à différente tension de la conformation MT de la molécule de CuTPP adsorbée sur une surface de Si(100) dopé p.	179
B.3	Spectroscopie d'une molécule de CuTPP, dans l'état MT-S, adsorbée sur une surface de Si(100) dopé p.	180
C.1	Résultats des calculs DFT et images STM simulées dans le cas de la surface de Si(100)-c(4x2) avec un dimer hydrogéné	182

Abréviations

E_F	Energie du niveau de Fermi
CuTPP	Copper TetraPhényle Porphyrine
DFT	Density Functionnal Theory
DOS	Density Of States
GGA	General Gradient Aproximation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPB	HexaPhenyle Benzene
LDOS	Local Density Of States
LT-STM	Low Temerature STM
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NiTPP	Nickel TetraPhényle Porphyrine
PAW	Projector Augmented-Wave
PBE	Perdew, Buke and Ernzerhof
PDOS	Projected DOS
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
STM	Scanning Tunneling Microscope
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
SUMO	Singly Unoccupied Molecular Orbital
TIBB	Tip Induced Band Bending
UFF	Unified Force Field
UHV	Ultra High Vaccuum
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package

Introduction

Longtemps considérés comme relevant de la science-fiction, les nanosciences et nanotechnologies se sont établies de nos jours comme des domaines d'études scientifiques majeurs [1]. L'émergence de ces disciplines étudiant la matière à l'échelle de l'infiniment petit s'est accompagnée de la convergence de plusieurs disciplines scientifiques traditionnellement séparées notamment la physique, la chimie et la biologie. Ceci a permis d'ouvrir de nouvelles perspectives pour l'étude de phénomènes inédits à l'échelle nanométrique puis de les intégrer dans des dispositifs relatifs à différents domaines technologiques.

Les avancées fulgurantes réalisées dans certains domaines scientifiques ne peuvent que témoigner de l'énorme potentiel de cette nouvelle approche. Ainsi, la découverte de la magnéto-résistance géante [2], phénomène étudié en premier lieu au niveau fondamental à l'échelle nanométrique, a permis le développement d'une nouvelle technologie pour augmenter considérablement les capacités des disques durs. Cette découverte a permis de poser les fondations de ce qui est connu de nos jours par la spintronique [3]. On comprend à travers cet exemple les raisons de l'engouement actuel autour des nanosciences qui attisent tous les espoirs pour la découverte de phénomènes susceptibles de déboucher sur des découvertes scientifiques majeures et d'applications technologiques révolutionnaires.

Historiquement, l'évolution des nanosciences a été intimement liée au développement de nouvelles techniques expérimentales. En cela, l'invention du microscope par effet tunnel (STM) par *G. Binnig et H. Rohrer* en 1982 [4] constitue un tournant décisif. En effet, cet outil a rendu possible la caractérisation de la matière à l'échelle atomique dans l'espace réel (*Cf. Chapitre 1*) ouvrant ainsi la voie au développement de divers techniques de caractérisation par sonde locale [5] notamment l'AFM [6]. Aussi, depuis les expériences pionnières de *D.M. Eigler et E.K. Schweizer* [7] en 1991, manipuler la matière pour la création de structure artificielle à l'échelle atomique est devenu une réalité scientifique [8]. Aussi, plusieurs techniques de manipulation de

Introduction

molécules fonctionnalisées ont été développées [9]. Ceci a permis de concrétiser au niveau fondamental le concepts de nanomachines moléculaires [10] et d'envisager pour le long terme des applications qui y sont relatives. A plus court terme, des applications telles que l'électronique moléculaire [11] semblent en bonne voie pour une proche intégration technologique.

L'électronique, justement, représente sans aucun doute la discipline où les nouvelles approches des nanosciences suscitent tous les espoirs. En effet, outre le marché gigantesque que cela représente, le développement des technologies de l'information de manière générale est devenu un catalyseurs pour impulser le développement d'autres disciplines [1]. Jusqu'à présent, l'industrie de la microélectronique a pu assurer un rythme de miniaturisation et d'intégration des technologies CMOS très soutenu. Cependant, cette miniaturisation selon une approche descendante dite Top-Down¹ finira par atteindre des limites relevant de la physique fondamentale et qui lui seraient donc impossible à surmonter [11, 12].

Face à ce défi, plusieurs alternative sont actuellement à l'étude au niveau fondamental selon une approche ascendante (bottom-up²). L'une des voies les plus prometteuses selon cette approche est celle de l'électronique moléculaire. Bien que les bases de cette nouvelle technologie furent émises par *A. Aviram et M.A. Ratner* en 1974 [13], ce n'est qu'au début des années 2000 que son réel potentiel fut établi. Ainsi, tirant profit des avancées fulgurantes dans le domaine de l'ingénierie chimique, il est parfaitement possible de construire des édifices moléculaires aux propriétés mécaniques, optiques ou électroniques uniques. Ces molécules fonctionnalisées qu'on peut aussi assimiler à des nanomachines moléculaires [10], pourraient alors effectuer des opérations très diverses combinant à la fois une très haute fréquence et un bas coût énergétique exploitant pour cela les propriétés quantiques du transport électronique dans les molécules. Cette technologie intéresserait aussi l'industrie car elle permettrait potentiellement de réduire les coûts de fabrication [12]. Cependant, plusieurs étapes doivent encore être franchies au niveau fondamental avant de parvenir à l'intégration technologique de tels dispositifs d'électronique moléculaire.

Le travail que j'ai réalisé dans le cadre de ma thèse et que je présente dans ce manuscrit s'inscrit dans cette optique. L'étude est conduite à l'aide d'un STM basse température (LT-STM³) qui reste l'outil idéal dont on dispose à ce jour pour l'étude de systèmes moléculaires. Ainsi, des molécules fonctionnalisées ont été sélectionnées pour être étudiées et manipulées

¹Partir d'une matière brute à l'échelle macroscopique qu'on sculpte en diminuant au maximum le dimensions

²Création de dispositifs à partir d'atomes et de molécules

³Low Temperature STM

suite à leur adsorption sur la surface propre de silicium Si(100). Cette dernière offre l'avantage d'avoir été largement étudiée au niveau fondamental et se trouve à la base des dispositifs de la micro-électronique. Il est donc possible de tirer profit du savoir faire de l'industrie actuelle du silicium pour la création de structures hybrides dont l'intégration technologique serait relativement rapide [11].

L'approche adoptée durant ce travail de thèse consiste à étudier dans un premier temps la molécule individuelle afin de caractériser ses propriétés intrinsèques et son interaction avec le substrat. Des études théoriques ont été menées parallèlement dans le cadre de collaborations notamment pour effectuer des calculs *ab initio*. Puis dans un second temps, l'étude de l'excitation électronique localisée de la molécule est réalisée afin de dégager une réponse particulière susceptible d'être exploitée dans des dispositifs pour l'électronique moléculaire par exemple. Enfin, l'étude de la coadsorption de deux molécules a pu être réalisée afin d'investiguer les processus de transfert d'excitations inter-moléculaires. Nous avons également pu observer que la communication entre les deux molécules peut être activée ou désactivée à souhait. Cette dernière étude des dispositifs bi-moléculaires se place alors à l'interface entre deux stratégies pour l'électronique moléculaire évoluant jusqu'à présent en parallèle. Il s'agit d'une part de l'étude des structures moléculaires auto-assemblées [14, 15, 16] et d'autre part des molécules individuelles [17, 18, 19]. L'organisation de ce manuscrit suit le cheminement logique de cette approche :

Au premier chapitre, un rappel de la théorie du STM est présenté. Ensuite, les aspects techniques propres au dispositif expérimental LT-STM utilisé tout au long de ce travail de thèse sont exposées. Aussi, les propriétés de la surface de Si(100) sont présentées ainsi que les techniques de dépôt et de manipulation des molécules en particulier celles relatives aux excitations électroniques.

Au deuxième chapitre, je présente l'étude de la molécule d'Hexaphényle Benzène (HPB). La physisorption de la molécule sur la surface très réactive de Si(100) est établie du fait de sa géométrie non planaire. Ceci montre l'intérêt que présente les cycles phényles latéraux qui seront aussi exploités dans les systèmes dont l'étude est présentée dans les chapitres suivants. L'étude des propriétés de la molécule adsorbée au bord des marches type S_A a permis d'aboutir au contrôle de leur diffusion de manière directive et réversible à travers des excitations électroniques localisées. L'étude statistique et une modélisation théorique basée sur les propriétés des mouvements induits observées expérimentalement ont permis d'établir un modèle décrivant le processus inhérent au contrôle directif de la diffusion. Cette description permet d'extraire un

Introduction

modèle général pour la diffusion contrôlée induite électroniquement sur des systèmes physisorbés.

Le troisième chapitre montre l'étude de la molécule de Nickel TetraPhenylPorphyrine (NiTPP) où deux conformations principales ont été étudiées en détail. Pour l'une des conformations (C_2), la possibilité d'induire la création d'une fonction bistable intra-moléculaire a été découverte et étudiée. Ensuite, une étude statistique permet de mieux comprendre le contrôle du basculement de ce bistable intra-moléculaire à travers un processus d'excitations électroniques spatialement localisé et énergétiquement quasi résonnant.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la molécule de Cuivre TetraPhenylPorphyrine (CuTPP) adsorbée sur la surface de Si(100) où trois conformations principales ont été identifiées. Pour deux d'entre elles, des processus électroniques de changement réversible de conformation semblent indiquer la possibilité d'un contrôle de l'état de charge de la molécule. Une conformation particulière (MT), dont les propriétés d'adsorption ont été caractérisées à travers une étude détaillée topographique, spectroscopique et calcul DFT, présente un hystérésis de conductance réalisant ainsi une fonction mémoire à l'échelle d'une molécule unique.

Suite à l'étude des deux molécules de NiTPP et CuTPP effectuée séparément, le cinquième chapitre montre l'étude de la coadsorption de ces deux molécules sur la surface de Si(100). La procédure expérimentale pour la réalisation du co-dépôts est présentée en détail. Cette procédure permet de parvenir à des co-dépôts de très bonne qualité offrant la possibilité d'étudier à la fois des molécules individuelles et des molécules couplées. L'étude d'un cas de figure, en l'occurrence un binôme de molécules de CuTPP, montre la possibilité d'activer des processus permettant de moduler la communication intermoléculaire à travers des excitations électroniques. Ceci montre ainsi le potentiel de l'approche utilisée pour parvenir à l'étude de dispositifs moléculaires hybrides en vue de leur intégration technologique.

Enfin, le sixième chapitre présente une technique de contrôle de l'hydrogénation à l'échelle atomique pouvant servir à la préparation de l'environnement d'éventuels dispositifs relatifs à l'électronique moléculaire formés selon le principe discuté dans les chapitres précédents. Ainsi, je montre que suite à l'introduction d'hydrogène moléculaire dans la chambre STM, il est possible d'induire l'hydrogénation locale de la surface de Si(100) à travers des excitations électroniques. Une étude statistique combinée à des calculs DFT permettent de conclure que l'hydrogénation localisée s'effectue en trois étapes : (i) attachement d'un électron sur H_2 initialement physisorbé sur la pointe (ii) désorption de l'anion H_2^- et son attraction vers la surface (iii) adsorption dissociative intra-dimer.

Chapitre 1

Techniques expérimentales et surface utilisée

1.1 Théorie du STM

Le microscope à effet tunnel (STM), qui a valu à ses concepteurs *G.Binnig et H.Rohrer* [4] le prix Nobel de physique en 1986 [20], représente sans aucun doute l'une des réalisations expérimentales les plus remarquables illustrant un effet de la mécanique quantique. En effet, comme son nom l'indique, le STM repose sur un processus purement quantique : l'effet tunnel [21].

1.1.1 L'effet tunnel et le courant dans une jonction STM

La figure 1.1-a montre une modélisation uni-dimensionnelle d'une barrière de potentiel formée par deux métaux séparés d'une distance d (largeur de la barrière) très faible de l'ordre du nanomètre ($d \leq 1nm$). V_0 représente la hauteur de la barrière. En considérant un électron incident d'énergie $E < V_0$, on obtient 3 domaines selon l'axe x des abscisses tel que

$$V(x) = 0 \text{ pour } x < 0 \quad (1.1)$$

$$V(x) = V_0 \text{ pour } x \in [0, d] \quad (1.2)$$

$$V(x) = 0 \text{ pour } x > d \quad (1.3)$$

L'équation de *Schrödinger* (1D) dans cette configuration s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (1.4)$$

1. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET SURFACE UTILISÉE

sa résolution dans les trois domaines décrits précédemment donne [21, 22]

$$\Psi_1(x) = A_1 e^{i\kappa x} + A'_1 e^{-i\kappa x} \quad (1.5)$$

$$\Psi_2(x) = A_2 e^{-\alpha x} + A'_2 e^{\alpha x} \quad (1.6)$$

$$\Psi_3(x) = A_3 e^{i\kappa x} \quad (1.7)$$

où $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$ et $\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)}$. $\Psi_2(x)$ décrit l'onde évanescente dans la barrière tunnel (zone 2 sur la figure 1.1-a).

Le coefficient de transmission T de la barrière est défini par :

$$T = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{4\kappa^2 \alpha^2}{4\kappa^2 \alpha^2 + (\kappa^2 + \alpha^2)^2 sh^2(\alpha d)} \quad (1.8)$$

Dans le cas de la jonction tunnel, $\alpha d \gg 1$, ce qui implique que $sh(\alpha d) \simeq e^{\alpha d}$. La relation 1.8 se réécrit :

$$T \simeq \frac{16\kappa^2 \alpha^2}{(\kappa^2 + \alpha^2)^2} e^{-2\alpha d} \quad (1.9)$$

On établit ainsi la dépendance exponentielle de la transmission de la barrière tunnel en fonction de la distance (d). Cependant, une modélisation plus réaliste serait de considérer l'extension tri-dimensionnelle du problème de la barrière de potentiel. Ceci se fait en considérant le formalisme de *Bardeen* [23]. *J. Tersoff et D.R. Hamann* se sont basés sur ce formalisme afin de proposer une modélisation de la jonction tunnel dans le cas du STM [24].

Expérimentalement, il faut appliquer une différence de potentiel afin d'être en mesure de détecter un courant tunnel 1.1-b. Selon *Lang* [25], le courant tunnel s'écrit alors¹ :

$$I(V) \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_t(E - eV) \rho_s(r, E) T(d, V, E) dE \quad (1.10)$$

où $T(d, V, E)$ représente la transmission de la barrière, $\rho_t(E - eV)$ la densité d'états locale (LDOS) de la pointe et $\rho_s(r, E)$ celle de la surface au point de coordonnées spatiales r . La dépendance exponentielle du courant par rapport à la distance est incluse ici dans l'expression de la transmission $T(d, V, E)$ qui dépend de la nature de la jonction tunnel.

¹Cette expression est valable dans l'hypothèse d'une faible tension. Voir les références [26] et [27] pour une description plus détaillée.

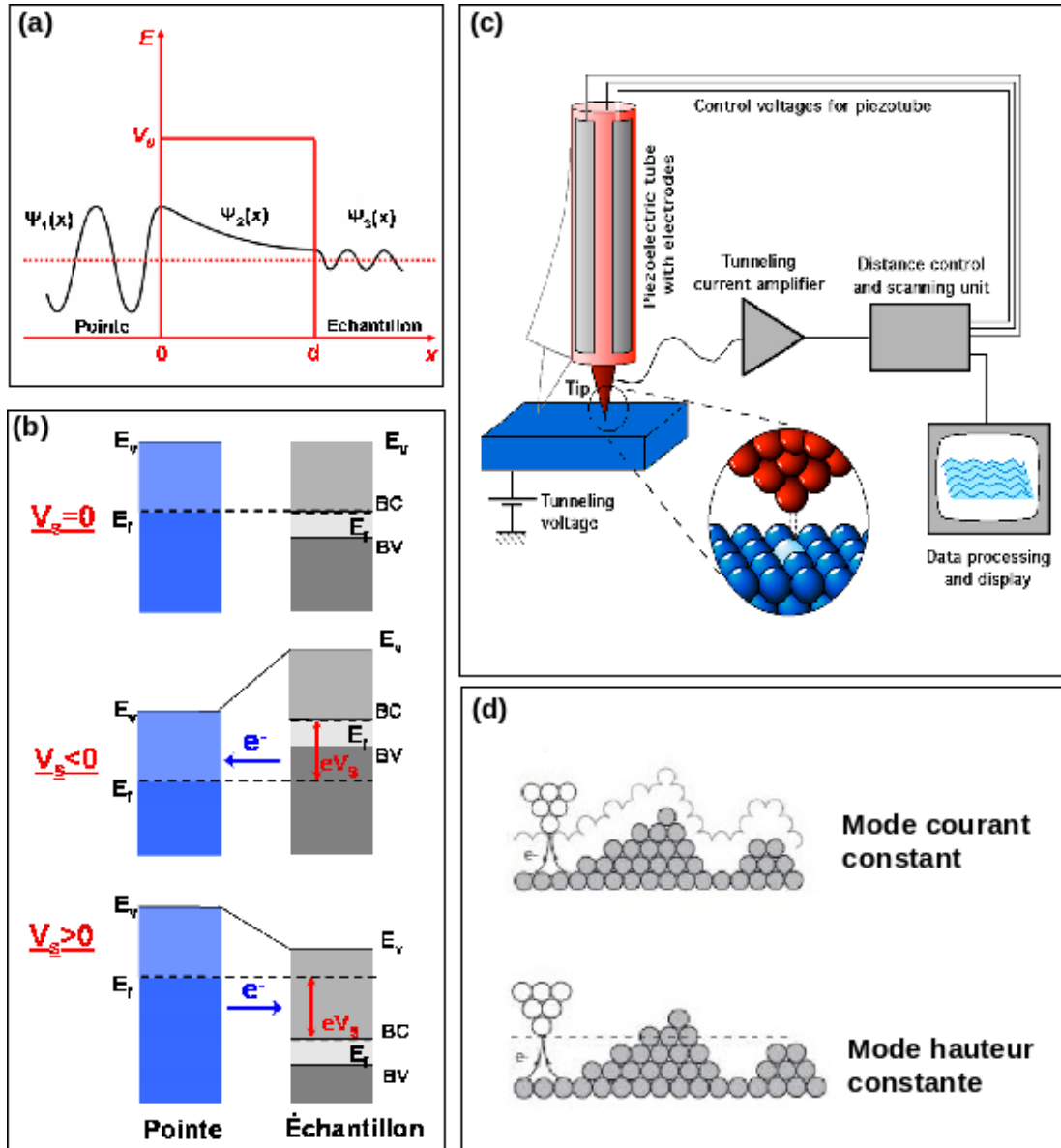


FIG. 1.1: Principe général du fonctionnement d'un STM - (a) Modélisation du problème unidimensionnel de la barrière de potentiel. (b) Représentation schématique de la jonction STM dans le cas d'une surface de Silicium (c) Représentation schématique du principe de fonctionnement du STM (figure by : Michael Schmid, TU Wien, Creative Commons 2.0).(d) Les deux modes de topographie du STM.

1. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET SURFACE UTILISÉE

1.1.2 Principe de base de la microscopie à effet tunnel

Dans le cas du STM, la jonction tunnel est formée d'une pointe effilée en métal rapprochée à une distance $d \sim 1nm$ d'une surface conductrice [4]. Comme présenté précédemment, le courant tunnel, qui n'apparaît que si la jonction est polarisée, dépend donc exponentiellement de la distance pointe-surface si bien qu'on peut considérer que quasiment tout le courant passe par l'atome du bout de la pointe [4] ce qui confère au STM sa très haute résolution spatiale ($\sim 0.1nm$ latérale, $\sim 0.01nm$ verticale) [20]. La contraction ou la dilatation des céramiques piézoélectriques selon les axes X, Y et Z, par application d'une tension de polarisation, assure les mouvements très précis (pico métrique) de la pointe (figure 1.1-c).

Deux modes de topographie peuvent alors être utilisés (figure 1.1-d) :

Topographie en mode courant constant

L'activation d'une boucle d'asservissement sur le courant tunnel permet d'ajuster/corriger la distance pointe-surface (d) de manière à respecter le courant de consigne imposé par l'expérimentateur. La topographie obtenue traduit alors les variations de cette distance, variations induites par le changement de la tension appliquée à la céramique piézoélectrique qui contrôle le mouvement vertical de la pointe (axe Z).

Topographie en mode hauteur constante

En ouvrant la boucle d'asservissement, la distance pointe-surface (d) est maintenue constante. L'image obtenue représente alors les fluctuations du courant tunnel et donc les variations des états électroniques de la surface scannée. Ce mode n'est pas très utilisé car il présente le risque de détériorer la pointe si elle rencontre une rugosité sur sa trajectoire. Cependant, son utilisation peut s'avérer très utile pour limiter les interactions entre pointe et espèces adsorbées sur la surface et permettre la réalisation de topographies souvent délicates à accomplir en mode courant constant notamment dans le cas de certaines molécules physisorbées [28].

En plus du courant de consigne, il est possible d'agir sur la tension de polarisation de la jonction STM. La figure 1.1-b montre une représentation schématique de la jonction dans le cas d'une surface de silicium fortement dopé (dégénéré) et ce pour différente tension. A $V = 0$, les niveaux de Fermi de la pointe et de la surface sont alignés et aucun courant tunnel ne passe. Si on applique une tension positive à la surface de silicium ($V > 0$), les niveaux énergétiques de cette dernière sont décalés vers le bas par rapport au niveau de Fermi de la pointe permettant ainsi le passage des électrons tunnel de la pointe vers la surface. On sonde ainsi les états inoccupés de la surface.

1. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET SURFACE UTILISÉE

Inversement, si on applique une tension négative à la surface, les électrons passent de cette dernière vers la pointe ce qui permet cette fois de sonder les états occupés.

1.1.3 Spectroscopie tunnel STS

En première approximation, il est possible de considérer dans la relation 1.10 la contribution de la pointe constante [29]. Le courant dans la jonction STM s'écrit alors

$$I(V) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(r, E) T(d, V, E) dE \quad (1.11)$$

Pour s'affranchir de la dépendance de la transmission en fonction de V , la conductance différentielle dI/dV peut être normalisée par la conductance totale. Il s'en suit que

$$\frac{(dI/dV)}{I/V} \propto \rho_s(r, eV) \quad (1.12)$$

Ainsi, en mesurant la valeur de dI/dV sur un intervalle de tension donné, on obtient un spectre STS¹ qui reflète la structure électronique du point choisi sur la surface.

Expérimentalement, on commence par réaliser une topographie de la surface à courant constant. On désigne ensuite un point de la topographie sur lequel on désire réaliser la spectroscopie. La pointe vient se positionner sur l'emplacement indiquée. La boucle de rétroaction s'ouvre et la distance pointe-surface d est maintenue constante tout au long de la mesure (d est fixée par la tension et le courant de scan de la topographie). La tension varie alors sur un intervalle prédéfini par l'expérimentateur. La conductance différentielle est mesurée [30] grâce à un amplificateur à détection synchrone lock-in (SRS 860 de Stanford Instruments) qui module la tension par une fonction sinusoïdale en fonction du temps ayant typiquement une amplitude de 50 à 70 mV, une fréquence de l'ordre de 1 KHz et un déphasage de 180°. Ainsi, pour chaque valeur de tension, on obtient la conductance qui est la dérivée partielle du courant par rapport à la tension.

¹Scanning Tunneling Spectroscopy

1.2 Le STM basse température LT-STM

1.2.1 Le dispositif expérimental

La contamination plus au moins rapide de certains échantillons à l'air (i.e. silicium) impose le travail sous ultra-haut vide (UHV¹). Par ailleurs, dès leurs premiers travaux sur le STM, *G. Binnig et H. Rohrer* se sont rendus compte de la nécessité de travailler à très basse température pour limiter la dérive thermique et être ainsi capable de réaliser des mesures spectroscopiques précises [20]. Il paraissait donc primordial de parvenir à un système combinant UHV et basse température. Cependant, les premières tentatives pour exploiter un tel système combinant vide poussé et basse température se sont soldées par des échecs tant le système était compliqué à mettre au point et à piloter [20]. Il a donc fallu attendre plus de sept ans avant le développement d'un tel système [31].

Le travail expérimental présenté dans ce manuscrit est réalisé avec un dispositif LT-STM (figure 1.2) qui représente une nouvelle génération de STM très fiable offrant un environnement de travail à très haut vide et très basse température (5 K). Il est commercialisé par la société *Createc*² et s'inspire largement du modèle développé par *G.Meyer* [32].

Afin de minimiser les vibrations internes, le système UHV (figure 1.2) a été réduit en taille [32]. Le choix a été fait alors d'avoir une seule chambre avec une vanne intégrée au lieu de deux chambres séparées par un sas. Ceci permet en outre de réduire la longueur du manipulateur et de limiter ainsi la consommation en Hélium lors de la préparation et du transfert de l'échantillon dans la chambre STM. Un spectromètre de masse est connecté à la chambre de préparation pour contrôler la qualité du vide et les dépôts. Le système assure aussi un accès optique notamment à la chambre STM permettant de visualiser par des lunettes ou par une caméra l'introduction de la pointe ou de l'échantillon. Ces accès optiques peuvent aussi servir pour la réalisation d'expériences d'électroluminescences ou encore permettre la focalisation d'un faisceau LASER sur l'échantillon [33].

1.2.2 Scanner piézoélectrique et isolation acoustique

Le scanner piézoélectrique (figure 1.2-c) utilisé dans notre LT-STM est de type Besocke inversé [32]. Ce type d'architecture parfaitement compatible avec le travail à très basse température, assure une très bonne stabilité mécanique.

¹Ultra High Vacuum

²www.createc.de

1. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET SURFACE UTILISÉE

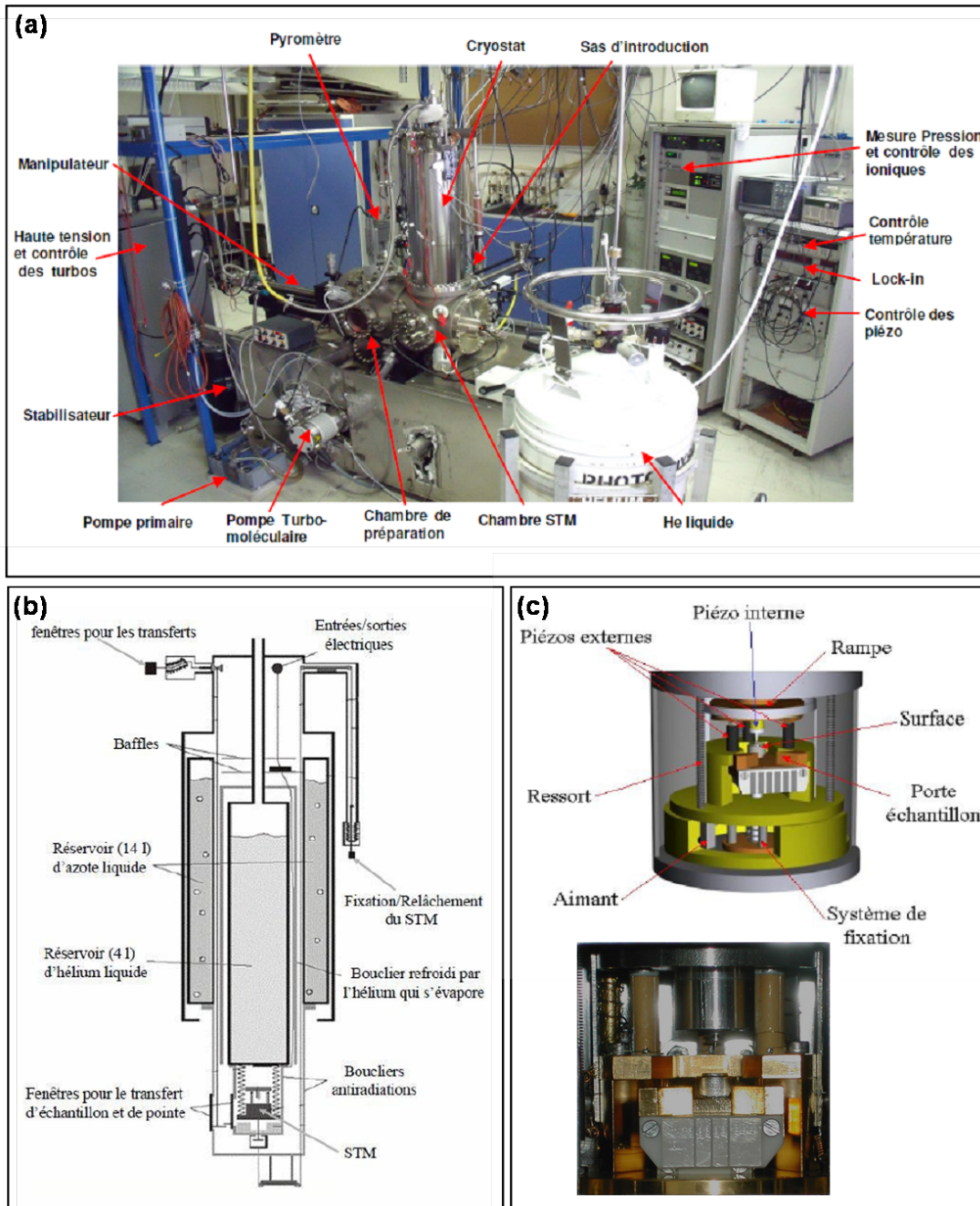


FIG. 1.2: Description du dispositif expérimental LT-STM - (a) Photographie de la salle de manipe avec les principales composantes du dispositif. (b) Représentation schématique du cryostat à bain d'hélium. (c) Modèle 3D et photo du scanner piézoélectrique

Il utilise 3 tubes piézoélectriques supportant une rampe. Un quatrième tube piézoélectrique positionné sur cette même rampe assure le mouvement vertical de la pointe. Les mouvements selon l'axe Z sont ainsi mécaniquement découplés des mouvements selon l'axe X et Y. Ce scanner est suspendu par des ressorts et amorti par courant de Foucault ce qui permet de l'isoler de la chambre UHV elle-même isolée du sol par des stabilisateurs pneumatiques (Newport Stabilizer I- 2000 Series) qui suppriment presque la totalité du bruit acoustique basse fréquence¹.

1.2.3 L'Ultra-haut vide (UHV)

Créer et maintenir un vide très poussé est d'une importance capitale dans les expériences STM si on veut étudier avec précision les propriétés électroniques de surface bien définie ou encore d'étudier et de manipuler des atomes et des molécules déposés sur ces surfaces. Ceci est d'autant plus vrai que la surface étudiée lors de ce stage, Si(100), est très réactive. Ainsi, pour arriver à ces conditions d'ultra haut vide, les deux chambres, préparation et STM, sont connectées à un système de pompage composé d'une pompe primaire sèche (Vacuugrand MD4, $33\text{ m}^3/h$), d'une pompe turbo moléculaire (Pfeifer-Balzars TPU 180 HM, 170 l/s) ainsi que d'un ensemble de pompes ioniques (meca 2000, 400 l/s) et de sublimateurs de titane (refroidis à l'eau). Durant les scans, seules les pompes ioniques sont maintenues en marche pour limiter les vibrations mécaniques. Le sublimateur de titane est activé ponctuellement pour préserver la qualité du vide à la suite d'opérations polluantes comme la préparation d'échantillons ou le dépôt de molécules.

1.2.4 Cryogénie

Les différents parties composant le scanner piézoélectrique sont faites de matériaux ayant des coefficients d'expansion thermique différents. Ainsi, à température ambiante, la position relative de la pointe par rapport à la surface ne peut pas rester stable [20]. Ce phénomène désigné par dérive thermique (thermal drift en anglais) rend certaines expériences STM, telles que l'acquisition de spectres STS ou la manipulation de molécules, particulièrement difficiles et imprécises.

De part son architecture, le scanner de type Besocke inversé permet une bonne compensation de la dérive thermique [32] mais c'est principalement la cryogénie qui permet presque de s'en affranchir.

¹Documentation du LT-STM

1. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET SURFACE UTILISÉE

Dans notre STM, le choix a été fait d'utiliser un cryostat à bain d'hélium (figure 1.2-b) [34] d'une capacité de 4 litres entouré par un réservoir d'azote liquide d'une capacité de 14 litres [32]. Le scanner suspendu par des ressorts au réservoir d'hélium se trouve alors entouré par deux boucliers anti-radiation concentriques. Le bouclier intérieur, fait en cuivre, est maintenu à 4K car directement connecté au réservoir d'Hélium liquide. Le bouclier extérieur fait en aluminium est refroidi à une température comprise entre 100 et 140 K par l'hélium qui s'évapore. L'autonomie en hélium est d'environ 55 heures alors que celle en azote est de 44 heures [30]. Il est donc indispensable, pour éviter le réchauffement de la chambre STM et les conséquences que cela pourrait impliquer, de procéder régulièrement au remplissage des deux réservoirs.

Ainsi, la dérive thermique pour un STM opérant à température ambiante (RT-STM) est de 600 Å/h alors qu'elle n'est que de 0,4 Å/h [30] pour notre LT-STM ce qui illustre très bien sa grande stabilité mécanique et thermique. Par ailleurs, la qualité du vide est améliorée grâce à un pompage cryogénique très performant [34]. Ceci nous permet de travailler pendant plusieurs mois avec un même échantillon aussi réactif que le silicium. La cryogénie permet en outre de réduire considérablement la diffusion thermique des molécules adsorbées sur la surface des échantillons. Il devient donc possible de topographier la surface et de réaliser la spectroscopie tunnel d'une manière très locale et avec une haute résolution, aussi bien sur les surfaces que sur les molécules ou atomes qui y sont adsorbés.

1.2.5 Préparation des pointes

À cause de l'architecture du scanner du STM, la longueur de la pointe constitue un paramètre critique devant être bien contrôlée. En effet, le mouvement vertical de la pointe est limité par l'angle de la rampe et ne peut dépasser une amplitude de 0,6 mm. Il est donc important qu'elle ait la bonne longueur. Un dispositif, schématisé sur la figure 1.3-a et photographié sur la figure 1.3-b, conçu à cet effet permet de contrôler la longueur de la pointe à 0,1 mm près [35].

Les pointes utilisées lors de ce travail de thèse ont été réalisées par attaque chimique d'un fil métallique de tungstène d'une épaisseur de 0,25 mm accroché à un porte pointe et plongé dans une solution de soude (1.3-a). Cette procédure permet d'obtenir des pointes très effilées comme le montre l'image agrandie d'une pointe en tungstène sur la figure 1.3-b.

Le choix du Tungstène (W) est justifié par le fait que ce matériau est un bon conducteur et perturbe peu la mesure du courant tunnel.

C'est aussi un matériau inerte vis à vis du silicium (surface étudiée lors de ce travail) et possède une température de fusion élevée et une bonne rigidité assurant ainsi une bonne stabilité à la pointe [34, 36].

Une fois l'attaque chimique terminée, la pointe est rincée à l'eau déminéralisée, séchée à l'azote sec puis introduite dans la chambre de préparation via le sas d'introduction rapide. Dans un premier temps, la pointe est dégazée par chauffage direct. On procède ensuite à une série de bombardement par faisceaux d'électrons d'une durée de 20 à 30 sec et ce en portant la pointe à une tension de 950 V et en la rapprochant d'un canon à électron [30, 34]. Lors des premiers bombardement, la pression augmente considérablement indiquant l'évaporation de trace d'eau et d'oxyde fixée sur la pointe. Une fois ces remontées de pression devenues très faibles voir inexistantes, la pointe peut être jugée propre et est introduite dans la chambre STM.

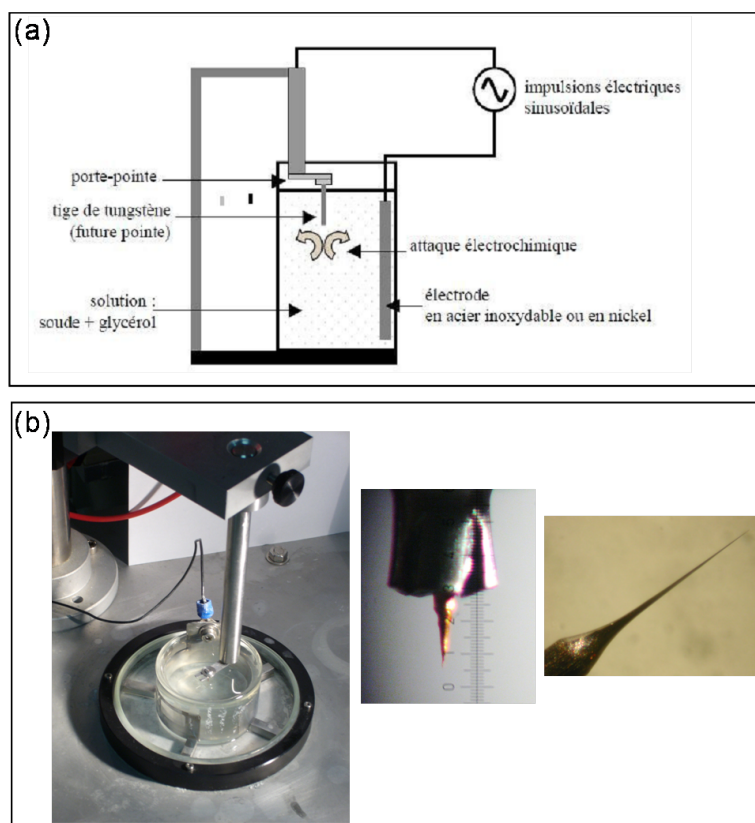


FIG. 1.3: Préparation des pointes pour les expériences STM - (a) Schéma du montage expérimental pour la préparation par attaque électrochimique des pointes en W et Cu. (b) Photographie d'un partie du montage (pointe plongée dans la solution de soude) ainsi que d'une pointe effilée en tungstène

1.3 Étude STM de la surface de Si(100)

1.3.1 Préparation de la surface de Si(100)

Initialement, le clivage d'un cristal de silicium selon le plan (100) donne une structure de surface où chaque atome porte 2 liaisons pendantes (figure 1.4-a). Pour diminuer l'énergie de surface, 2 atomes de silicium voisins peuvent se lier selon une liaison σ formant ainsi un dimère et diminuant par deux le nombre de liaisons pendantes (figure 1.4-b). Pour étudier et exploiter une surface de silicium propre, il est indispensable de travailler dans des conditions d'ultra-haut vide. La procédure utilisée dans notre dispositif de préparation et de reconstruction de la surface décrite par *Riedel et al* [35, 37] se base sur les travaux de *Hata et al* [38] pour obtenir des reconstructions de surface avec une densité de défauts inférieure à 1%.

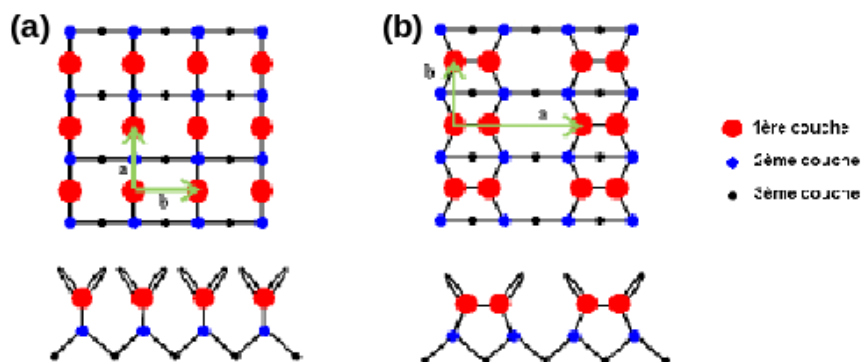


FIG. 1.4: Représentation schématique de la reconstruction de la surface de Si(100) -

Les échantillons utilisés au cours de cette thèse sont du Si(100) dopé n à l'Arsenic avec une résistivité de $\rho = 0.004 - 0.006 \Omega/cm$ et une épaisseur de $250 \mu m$. Une fois introduit dans la chambre de préparation via le sas d'introduction rapide, l'échantillon est dégazé pendant ~ 6 heures à $650^\circ C$ par un chauffage résistif. On procède ensuite à une série de premiers flashes d'une durée de ~ 30 secondes où la pression augmente fortement (pic à $\sim 1160^\circ C$) avant de baisser indiquant l'élimination de la couche d'oxyde. Une deuxième série de flashes d'une durée de 5 secondes à $\sim 1150^\circ C$ permet ensuite d'éliminer les dérivés carbonés de la surface. Aussi bien pour la première que pour la deuxième série de flash, la descente en température doit être rapide jusqu'à $950^\circ C$ puis assez lente entre $950^\circ C$ et $650^\circ C$ car c'est sur ce dernier intervalle que la reconstruction de surface est obtenue. Après la température, la pression constitue le deuxième paramètre critique pour la reconstruction.

Il faut s'assurer que celle-ci ne dépasse pas $1 \cdot 10^{-10}$ Torr [30] une fois la couche d'oxyde retirée. Ceci est facilité dans notre dispositif par le refroidissement du manipulateur par un flux d'hélium liquide assurant un pompage cryogénique très performant.

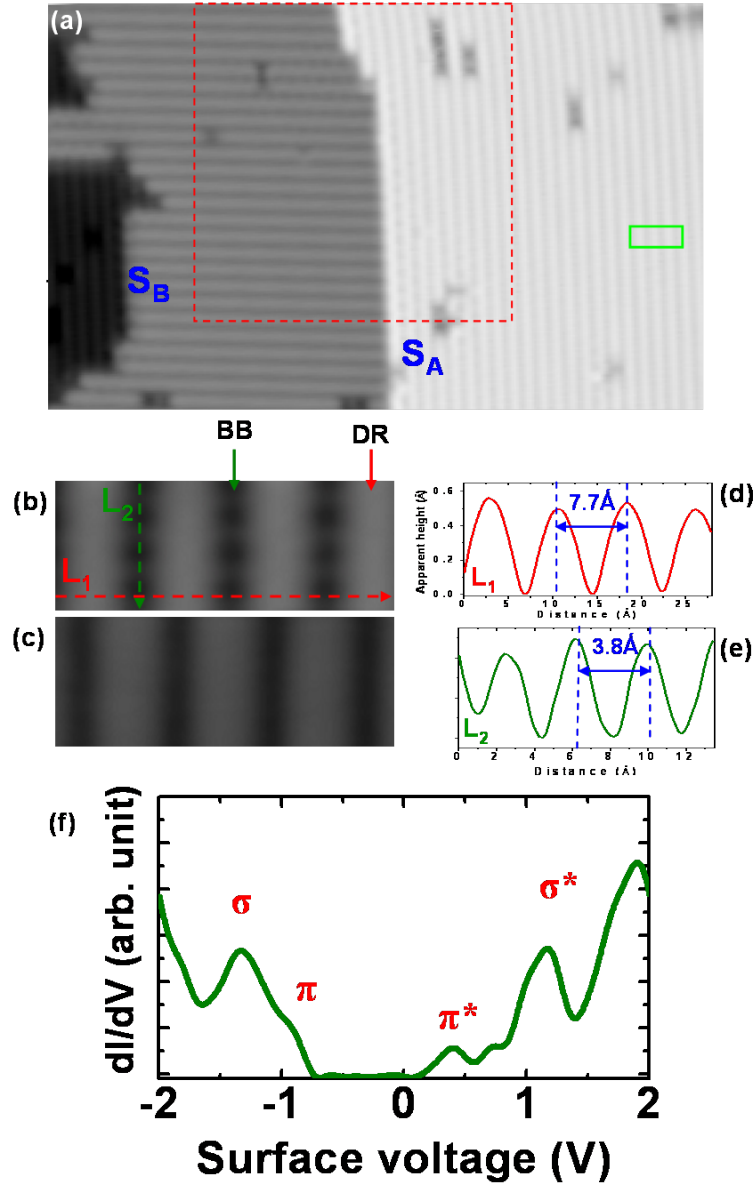


FIG. 1.5: Caractérisation des propriétés électroniques de la surface de Si(100) par STM - (a) Topographie STM ($-1.5V$; $70pA$; $(29 \times 18)nm^2$) d'une zone montrant deux marches S_A et S_B . Topographie STM ($70pA$; $1 \times 2.6nm^2$) des états occupés (b) et inoccupés (c). Profils de hauteur apparente selon la ligne L_1 (d) et L_2 (e). (f) Spectroscopie STS caractéristique de la surface propre de Si(100)

1.3.2 Structure électronique de la surface de Si(100)

La figure 1.5-a montre la topographie des états occupés (-1.5V) de la surface de Si(100) suite à sa préparation selon la procédure décrite précédemment. On constate tout d'abord la faible densité de défauts et les lignes de dimères caractéristiques de la reconstruction (2×1) [37]. Ensuite, on constate que la surface n'est pas atomiquement plane sur de larges distances. En effet, on observe des marches atomiques de type S_A et S_B .

Les figures 1.5-b et c permettent de voir la confrontation entre les topographies des états occupés et inoccupés de la surface propre de Si(100) (zoom sur le rectangle vert de la figure 1.5-a). Sur la figure 1.5-c, on peut distinguer clairement les lignes de dimères (DR^1) ainsi que les liaisons arrières (BB^2). Le profil de hauteur apparente, selon la ligne L_1 , présenté sur la figure 1.5-d permet de déduire la distance inter-dimère qui vaut 7.7 \AA [39]. Le profil selon L_2 permet quant à lui de déduire la distance entre deux dimères d'une même ligne qui vaut 3.8 \AA [39].

Afin de sonder la structure électronique de la surface de Si(100), il convient de réaliser une spectroscopie dI/dV . La figure 1.5-f montre une telle spectroscopie qui se trouve être en parfait accord avec ce qui a déjà été rapporté dans la littérature [40, 41]. On observe en particulier l'état de surface π^* caractéristique de la surface de Si(100) donnant lieu aux reconstructions de type $c(4 \times 2)$ et $p(2 \times 2)$ [41].

La figure 1.6 montre les topographies à différentes tensions sur une zone particulière de la surface de Si(100) en l'occurrence le bord de marche S_A (carré en pointillés rouges sur la figure 1.5-a). On observe en particulier le tilt des dimères révélés par la topographie à +0.5V. On distingue alors plusieurs domaines où la reconstruction semble varier entre $c(4 \times 2)$ et $p(2 \times 2)$. *Riedel et al* [37] ont montré que cela est dû à l'interaction entre la pointe du STM et la surface. Il est maintenant généralement admis que la structure fondamentale de la surface de Si(100), sujet qui a passionné les débats scientifiques pendant des décennies, est bien la $c(4 \times 2)$ [42, 43].

¹Dimer Row

²Back Bonds

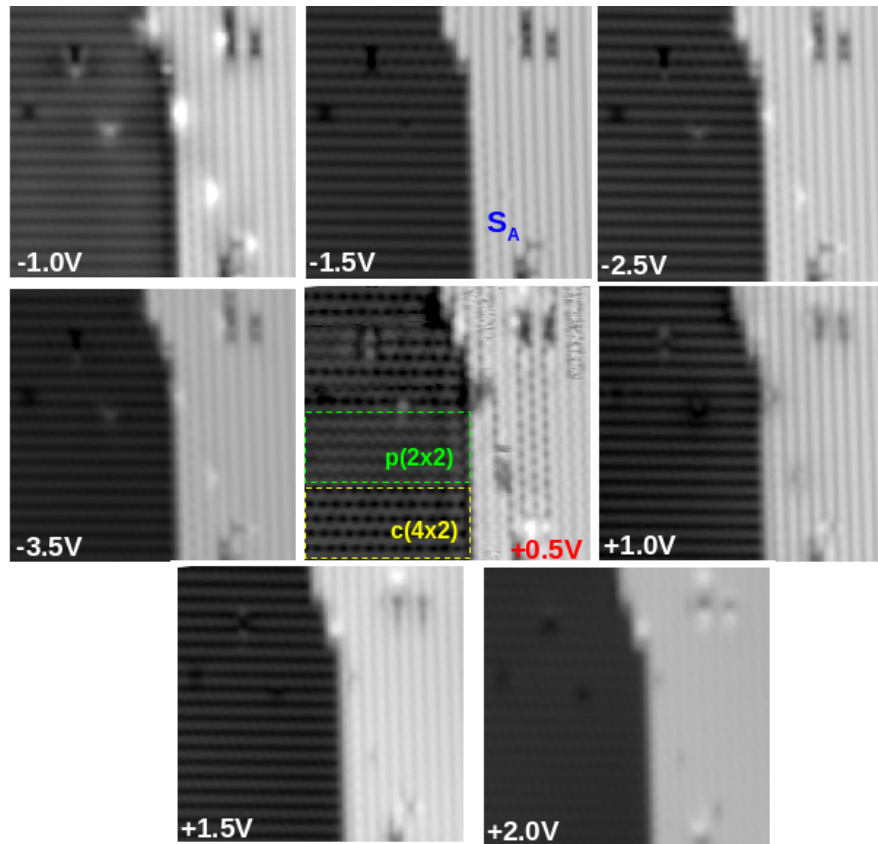


FIG. 1.6: Topographie à différentes tension de la surface propre de Si(100) - 70 pA ; $(13.2 \times 13.2) \text{ nm}^2$

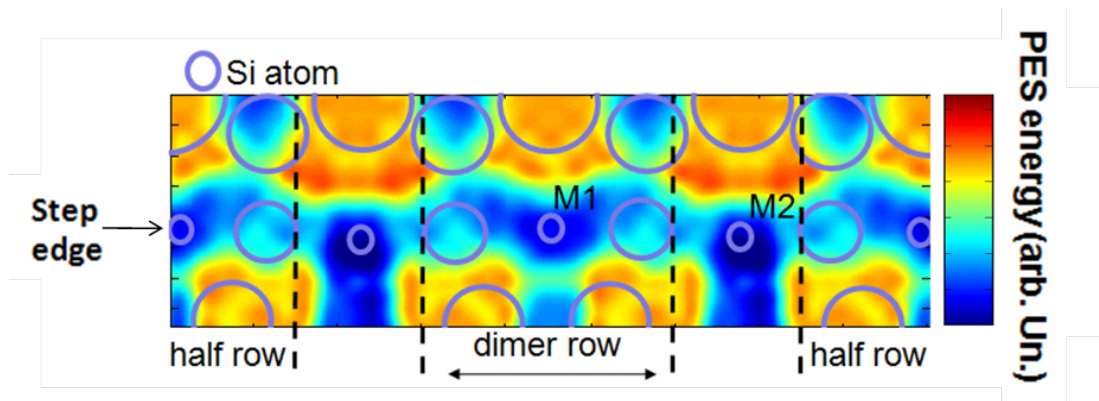


FIG. 1.7: Cartographie du potentiel d'énergie au bord d'une marche S_A de la surface de Si(100) - obtenue à partir des travaux de C. Roland et G.H. Gilmer [44]

1.3.3 Bord de marche de type S_A

L'étude de l'adsorption de la molécule de HPB a montré le rôle important que joue la marche S_A pour permettre le contrôle diréctif et réversible de la molécule d'HPB physisorbée au bord d'une marche de ce type (*Cf. Chapitre 3*). Ceci a motivé notre intérêt pour l'étude des propriétés de ce bord de marche en particulier en ce qui concerne les potentiels d'énergie locaux induits par la structure particulière de la marche atomique. La figure 1.7, basée sur les travaux de *C. Roland et G.H. Gilmer* [44], présente la cartographie des distributions d'énergie potentielle de la surface (PES¹) au bord de la marche S_A . On remarque en particulier les deux minimums notés M_1 et M_2 . On verra au chapitre 3 qu'ils constituent des sites stabilisant la molécule d'HPB physisorbée au bord des marches.

1.4 Etude de molécules adsorbées sur la surface de Si(100)

1.4.1 Technique de dépôt utilisée

Pour déposer des molécules ayant une tension de vapeur saturante très faible sur les surfaces préparées, il est possible de procéder à leur sublimation directe dans la chambre UHV [35] en utilisant une cellule Knudsen (figure 1.8-a et b). Ce procédé a été employé pour déposer toutes les molécules dont l'étude est présentée dans ce manuscrit.

La cellule utilisée (DCS 40-2x1-14xS de MBE-Komponenten, figure 1.8-b) est constituée de 2 creusets de forme canonique, usinés en nitrure de bohr pyrolytique (PBN) et isolés thermiquement par un système de refroidissement à l'eau. Avant tout dépôt, les creusets, sont dégazés pendant ~ 12 heures pour éliminer toute trace d'eau et d'éventuels polluants. La quantité de molécules à déposer est ensuite calibrée par une microbalance à quartz. La température du creuset, contrôlée par un thermocouple, est maintenue constante pendant le dépôt.

¹Potentiel Energy Surface

1.4 Etude de molécules adsorbées sur la surface de Si(100)

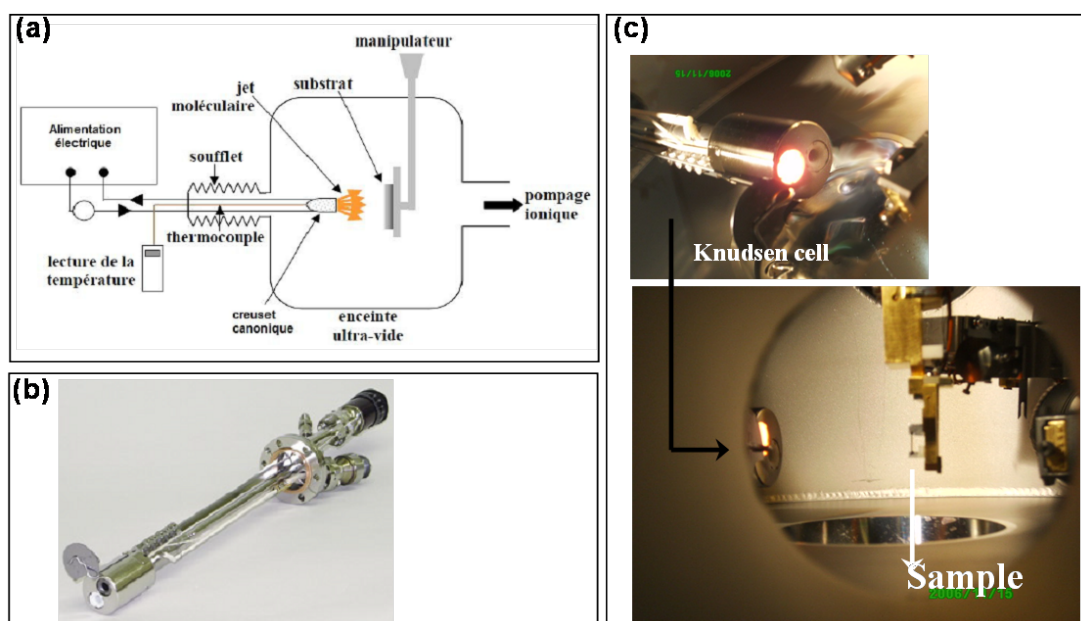


FIG. 1.8: Procédure pour le dépôt par sublimation directe de molécule sur la surface de Si(100) - Schéma (a) et photographie (b) de la chambre de préparation pendant le dépôt

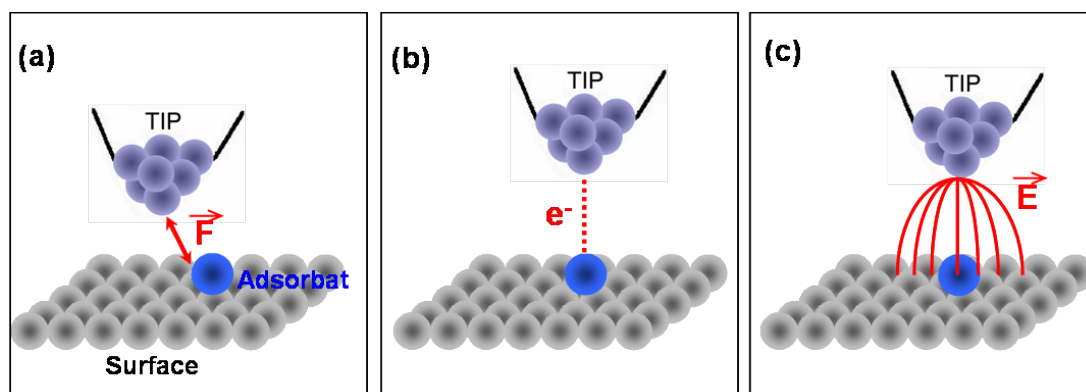


FIG. 1.9: Représentation schématique des principale technique utilisé pour la manipulation d'atome ou de molécule à l'aide d'un STM - (a) Manipulation par force d'attraction/répulsion. (b) Manipulation induite électroniquement. (c) Manipulation par champ électrique

1.4.2 Manipulation

Outre l'étude des propriétés électroniques des adsorbats, le STM permet de les manipuler (Cf. introduction). Depuis les travaux pionnier de *Eigler et Schweizer* [7], plusieurs techniques de manipulation atomique et moléculaire ont été développées [9, 19]. La figure 1.9 présente de manière schématique les trois grandes familles de techniques de manipulations assistées par la pointe du STM. La première (figure 1.9-a) repose sur l'utilisation des forces attractives ou répulsive (en fonction de la polarisation de la jonction) qui s'établit entre la pointe et l'adsorbat. Cette technique est sans doute celle qui a été le plus utilisée en particulier pour les molécules fonctionnalisées sur les surfaces métalliques [45, 46]. Ensuite, il est possible aussi d'utiliser les électrons tunnel (figure 1.9-b) comme source très locale d'excitation [17, 18]. Enfin, les manipulations peuvent être induites par l'action du champ électrique confiné sous la pointe [47].

La première technique a l'inconvénient de présenter beaucoup de risque pour la stabilité de la structure de la pointe STM. De plus, du fait que l'excitation nécessite un quasi contact avec l'adsorbat, elle n'est pas appropriée dans le contexte de l'électronique moléculaire ou encore celui des nanomachines moléculaires contrairement aux excitations électroniques. Ces derniers ont donc été utilisés tout au long de ce travail de thèse (Cf. Introduction). Une description plus détaillées de la procédure employé pour la réalisation de ce type d'excitation avec la pointe du LT-STM est présenté au chapitre 2.

Chapitre 2

Étude de la molécule d'HPB adsorbée sur Si(100) : contrôle de la diffusion

De part leur grand intérêt pour diverses applications technologiques et en particulier l'électronique moléculaire (*Cf. Introduction*), plusieurs molécules organiques polyaromatiques ont fait l'objet d'intenses études par STM [19]. Outre la caractérisation de leur propriétés électroniques sur divers substrats, de nombreuses études ont montré la possibilité de les manipuler selon diverses techniques (*Cf. Chapitre 1*) et en particulier à travers des excitations électroniques [9, 17, 48]. Tel que discuté dans le premier chapitre de ce manuscrit (*Cf. Chapitre 1*), ces dernières sont idéales dans le contexte de l'électronique moléculaire et ont l'avantage de ne pas être destructrices pour la pointe tout en permettant la réalisation d'étude statistique pour comprendre la nature des processus électroniques en jeu. La réponse des molécules à ces excitations électroniques peut être diverse. Elle varie principalement en fonction des propriétés intrinsèques des molécules et de leur interaction avec la surface. On peut citer à titre d'exemple la possibilité de contrôler la diffusion [49], les changements de conformations [9, 18], l'état de charge [50, 51] ou encore l'émission de luminescence [52, 53, 54].

L'étude de la diffusion des molécules adsorbées revêt une grande importance dans plusieurs domaines scientifiques tels que la catalyse, la biologie ou encore la pharmacologie. Grâce au développement des techniques STM, elle a pris une nouvelle dimension. En effet, le STM a rendu possible non seulement le suivi de la diffusion des adsorbats en fonction de plusieurs paramètres (nature du substrat, température, taux de couverture...), mais aussi la possibilité d'induire et d'observer la diffusion à l'échelle atomique et de la molécule unique [55].

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

On verra plus loin que l'étude de la molécule d'hexaphénylène benzène (HPB)¹ nous a permis de parvenir au contrôle de sa diffusion de manière directive et réversible et ce pour la première fois à notre connaissance sur une surface aussi réactive que le silicium Si(100). Un modèle décrivant le processus inhérent à cette diffusion induite sera présenté. Notre choix s'est porté sur la molécule d'HPB principalement à cause de sa géométrie non planaire susceptible d'assurer un fort découplage électronique avec molécule-substrat. Elle constituerait en ce sens un modèle pour d'autres systèmes d'architecture moléculaire plus complexe.

2.1 Structure et propriétés de la molécule d'HPB

2.1.1 Structure de la molécule en phase gaz

Comme le montre la figure 2.1, la molécule d'HPB, de formule brute $C_{42}H_{30}$, est formée de six benzènes périphériques reliés à un benzène central à travers des liaisons sigma simples. L'encombrement stérique causé par les benzènes périphériques est tel que la molécule est forcée d'adopter une géométrie non planaire [56]. Lors d'une étude récente, *Gagnon et al* [57] montre que l'angle dièdre entre les benzènes latéraux et le benzène central est compris entre 65.1 et 88.6°. Des valeurs confirmées plus récemment par *Lima et al* [58]. Avec les procédés modernes de la chimie de synthèse, plusieurs dérivés de la molécule d'HPB ont vu le jour et gardent un aspect non planaire. Ainsi, on peut parler d'une classe de molécules représentées par la molécule d'HPB [57]. La nécessité de comprendre les propriétés d'adsorption de cette dernière paraît donc évidente. Ceci est d'autant plus vrai qu'aucune étude, à notre connaissance, ne s'est intéressée au système HPB/Si(100).

2.1.2 Propriétés de la molécule d'HPB

L'aspect non planaire de la molécule d'HPB lui confère plusieurs propriétés très intéressantes aussi bien d'un point de vue fondamental que du point de vue de son utilisation pour des applications technologiques. En effet, *Gagnon et al* [56] ont rapporté que cette géométrie non planaire donnait lieu à une limitation de la conjugaison au sein de la molécule. Aussi, comme l'angle dièdre entre les phényles latéraux et le phényle central est assez important, les interactions intramoléculaires de type $\pi - \pi$ et $C - H \cdots \pi$ sont fortement diminuées.

¹Cette appellation est adoptée dans la suite de ce manuscrit. HPB : HexaPhenylBenzene

2.1 Structure et propriétés de la molécule d'HPB

D'après la même étude, la conséquence de cela serait un gap HOMO-LUMO relativement important et une solubilité plus grande que celle des molécules analogues planaires (i.e. HBC¹). Par ailleurs, la molécule d'HPB est d'une assez grande stabilité thermique [57] ce qui la rend facile à déposer sur des surfaces en vue soit de l'étudier par des techniques de sonde locale soit l'utiliser dans les dispositifs électroniques.

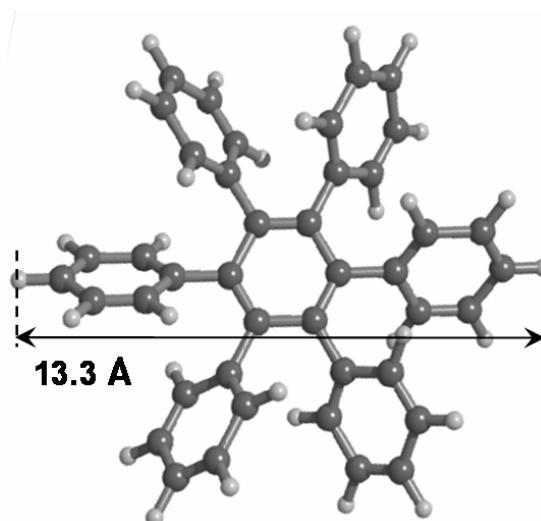


FIG. 2.1: Représentation 3D de la géométrie de la molécule d'HPB - obtenue suite à une optimisation DFT

2.1.3 État de l'art

A notre connaissance, la molécule d'HPB elle-même n'a fait l'objet que d'une seule étude STM sur une surface de cuivre en couche auto-assemblée [59]. Cependant, ses dérivées ont fait l'objet d'intenses études principalement sur les surfaces métalliques. Ainsi, *Manzano et al* [60] ont montré la possibilité d'induire la rotation pas à pas de la molécule de HB-NBP². Une étude antérieure a montré qu'une couche auto-assemblée sur la surface de cuivre de cette même molécule permet d'obtenir un système analogue à un engrenage mécanique à l'échelle nanométrique [61]. Un benzène latéral servant de marqueur permet pour confirmer la rotation sur chaque topographie. Encore plus insolite, *Gross et al* [46] ont pu montrer que la molécule de HB-HPB pouvait englober plusieurs ad-atomes de cuivre sur la surface de Cu(111).

¹ Hexa-peri-hexabenzocoronene, HBC : $C_{42}H_{18}$.

² Hexa-t-butyl-pyrimidopentaphenyl benzene, HB-NBP : $C_{64}N_2H_{76}$

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

Du point de vue technologique, les dérivés d'HPB ont déjà fait leurs preuves notamment dans le domaine de l'optronique. A titre d'exemple, leur utilisation a permis d'augmenter considérablement la durée de vie des OLED [62]. Par ailleurs, *Bonino et al* [63] ont montré que le carbone issu de la pyrolyse de l'HPB constitue un matériau très prometteur pour les batteries Li-ion.

On voit ainsi, à travers ce bref panel, que la molécule d'HPB et ses dérivés sont d'une grande importance pour les nanotechnologies. Dans ce qui suit, je présente l'étude de la molécule d'HPB adsorbée sur la surface de silicium $Si(100) - 2 \times 1$ à 9 K. Les propriétés électroniques de la molécule seront d'abord présentées avant de parvenir à l'étude de la réponse de la molécule à des excitations électroniques très locales induites par la pointe du STM.

2.2 Dépôt de la molécule d'HPB sur la surface de Si(100)

2.2.1 Conditions de dépôt

La procédure utilisée est la même que celle décrite dans le *chapitre 1*. La surface de silicium est préparée selon la technique décrite au même chapitre. Les molécules d'HPB ont été fournies par la compagnie chimique *Sigma Aldrich*¹ et se présentent sous forme de poudre de couleur blanche. Avant le dépôt, des topographies de la surface nue sont réalisées afin de s'assurer de sa qualité et en particulier de la faible densité de défaut [64]. Le dépôt est réalisé par une cellule de Knudsen (*Cf. Chapitre 1*) placée et préalablement dégazée sous ultra-vide dans la chambre de préparation. Après une série de calibration à l'aide d'une balance à quartz, les conditions idéales pour parvenir à un dépôt avec un taux de couverture inférieur à 1 *ML* sont identifiées. La surface de silicium, refroidie à 10 K, est alors exposée pendant ~ 3 secondes au flux du creuset (en PBN) de la cellule de Knudsen chauffée à une température de ~ 420 K.

2.2.2 Premières topographies suivant le dépôt et sites d'adsorption

La figure 2.2-a montre une topographie typique de la surface lorsque celle-ci est scannée pour la première fois après le dépôt des molécules d'HPB. On y voit des traînées blanches de fortes conductance indiquant que les molécules sont entraînées par la pointe pendant le scan. Les paramètres utilisés pour ces topographies sont choisis pour assurer une faible interaction entre la pointe et la surface ($V_s = -3.5$ V; $I_S = 58$ pA) mais peuvent également aider à la

¹www.sigmaldrich.com

2.2 Dépôt de la molécule d'HPB sur la surface de Si(100)

diffusion des molécules d'HPB [28]. Cette première observation est une bonne indication de la relative faible énergie de la barrière de diffusion des molécules d'HPB sur la surface de Si(100).

La physisorption des molécules organiques sur la surface nue du Si(100) est rarement observée et à notre connaissance, seuls quelques systèmes ont déjà été rapportés dans la littérature [65]. Ceci est principalement dû à la forte réactivité des états de surface qui présentent une grande densité de liaisons pendantes [42] conférant à la surface du Si(100) une forte électro-négativité¹. Dans le cas de la molécule de benzène, les orbitales π délocalisées interagissent fortement avec les dimères de silicium auxquels elles font face [66]. Cependant, dans le cas précis de la molécule d'HPB, les cycles benzènes latéraux forment des angles dièdres très grands avec le cycle benzène central [56, 57]. Ainsi, la géométrie fortement non planaire de la molécule limite l'accès aux faces π des cycles benzènes qui la constituent. Sa avec la surface de silicium est donc fortement diminuée. Aussi, le fait que la surface soit refroidie lors du dépôt constitue un élément favorable pour l'obtention de cette physisorption en diminuant fortement la réactivité vibrationnelle entre molécule et surface.

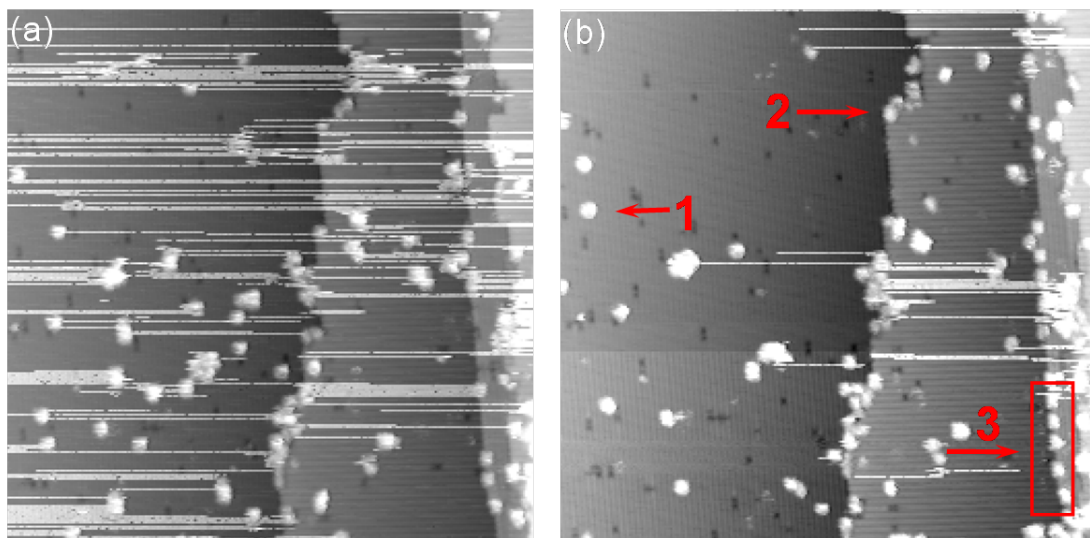


FIG. 2.2: Molécule d'HPB initialement physisorbée à la surface de silicium Si(100) à 5 K - (a) Topographie d'une zone où l'on voit les molécules entraînées par la pointe pendant les scans. (b) Stabilisation des molécules suite à des topographies successives sur la même zone. Paramètre de scan pour les deux topographies : -3.5 V ; 58 pA ; $(62.3 \times 62.3)\text{ nm}^2$.

¹On ne discutera pas ici la présence de charges partielles à la surface de Si(100) et la forte concentration des dopants.

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

Après 5 scans successifs avec les mêmes paramètres, on remarque que la topographie de la zone initialement très perturbée par les mouvements des molécules physisorbées tend à se stabiliser. La figure 2.2-b montre que les molécules se fixent préférentiellement aux bords des marches de type S_B et S_A respectivement site 2 et 3 sur la figure 2.2-b. Cependant, il subsiste des molécules sur les terrasses notées 1 sur la figure. Lors d'une étude préliminaire, nous avons appliqué des excitations électroniques sur les différents sites avec divers paramètres de tension et de courants. Seules les molécules aux bords des marches de type S_A ont montré un changement de conformation et/ou de site d'adsorption réversible permettant une étude statistique. Pour cette raison, dans ce qui suit, je présenterai dans un premier temps l'étude des propriétés électroniques de la molécule d'HPB au bord de ces marches ainsi que l'étude de leur interaction avec la surface. J'exposerai ensuite l'étude de la manipulation de ces molécules qui nous a permis de contrôler leur diffusion de manière directive et réversible.

2.3 Molécule d'HPB au bord des marches de type S_A

2.3.1 Étude topographique

Du fait de leur visiblement faible barrière de diffusion, l'imagerie des molécules d'HPB s'est avérée particulièrement difficile. En effet, même si on a pris grand soin de diminuer les valeurs du courant de consigne (typiquement voisine de $10 pA$) afin de réduire au maximum l'interaction pointe-surface, on n'est pas resté à l'abri de changements intempestifs de la conformation des molécules étudiées en particulier lorsque celles-ci sont adsorbées sur les terrasses. Il a été néanmoins possible d'identifier une topographie typique de molécule d'HPB au bord des marches telle que le montre la figure 2.3-a. La largeur expérimentale mesurée sur le profil de hauteur apparente, figure 2.3-c, est de 13.7 \AA . Elle est en bon accord avec la valeur théorique calculée (13.3 \AA) tel que le montre la figure 2.1.

La topographie sur la figure 2.3 montre la résolution de la structure interne des états occupés de la molécule d'HPB. On y distingue 5 lobes dont 2 qui se trouvent au niveau de la ligne de dimères de la marche de type S_A . Cette structure interne de la molécule est particulièrement bien résolue lorsque la tension de surface est comprise entre -3.7 et -3.5 volts. En effet, comme indiqué dans la série de topographie de la figure 2.4, lorsque la tension de surface est inférieure à $-3.5V$, la distribution de densité d'états montre des contours moins nets, indiquant que la topographie de la molécule devient perturbée, signe d'une moins bonne conductance dans la jonction tunnel [67, 68].

2.3 Molécule d'HPB au bord des marches de type S_A

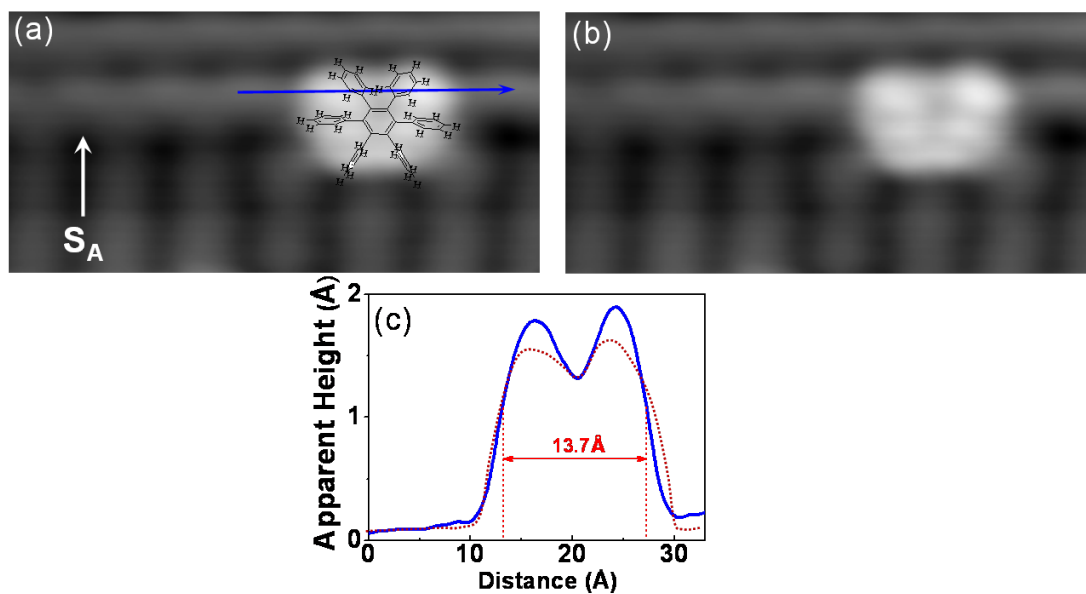


FIG. 2.3: Topographie typique d'une molécule d'HPB au bord d'une marche de type S_A - (a) et (b) Topographie ($(5.3 \times 2.8) \text{ nm}^2$) des états occupés d'une molécule d'HPB à -3.5V et 16pA . (c) Profil de hauteur apparente de la molécule selon la flèche bleue sur la topographie. La courbe rouge représente le profil calculé

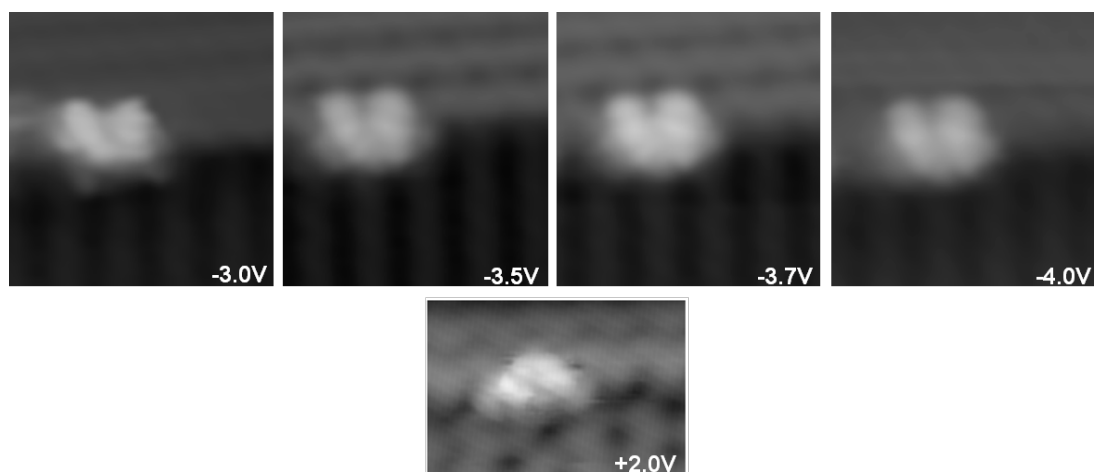


FIG. 2.4: Topographie à différentes tensions de la molécule d'HPB au bord d'une marche type S_A - Paramètres de topographie : 16pA ; $(3 \times 2.9) \text{ nm}^2$

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

La topographie au delà de $-4.1 V$ provoque soit un changement de conformation, soit la désorption de la molécule. Il est à noter que peu de topographies des états inoccupés de la molécule d'HPB ont pu être obtenues car les tentatives d'imagerie en positif se soldent en général par des changements de conformation de la molécule. L'image à $+2.0 V$ sur la figure 2.4 est l'une des meilleures topographies obtenue pour des tensions positives.

2.3.2 Étude spectroscopique

Plusieurs spectroscopies tunnel ont été réalisées sur les molécules au bords des marches pour des tensions de surface variant entre $-4.1 V$ et $+4.1 V$. La figure 2.5-A en est un exemple représentatif. Tout d'abord, on observe un gap très large entre les derniers états occupés et les premiers inoccupés indiquant que la molécule est électroniquement découplée de la surface de Si(100) [35, 67].

Le pic de densité d'états observé dans les états occupés se caractérise par son intensité. Centré à $-3.7V$ et de largeur à mi-hauteur de $0.4 eV$, ce pic peut être attribué à la HOMO de la molécule. Ceci est parfaitement cohérent avec l'évolution, en fonction de la tension, des topographies de la molécule (figure 2.4) qui montrent une structure plutôt bien résolue à $V_s = -3.7 V$, ce qui correspond au centre du pic observé sur la spectroscopie dI/dV . Lorsque la tension de surface augmente (vers $V_s > 0$), la résolution de la structure interne de la molécule tend à être moins bonne surtout dès $V_s = -3.0 V$, c'est à dire lorsqu'on commence à sonder la queue de la HOMO de la molécule d'HPB.

Pour la partie en tension positive du spectre dI/dV de la figure 2.5-A, la LUMO de l'HPB semble être située à une énergie supérieure à $+3.5 eV$ mais n'est pas aussi bien définie que la HOMO dans l'intervalle de -4 à $+4$ Volts. En effet, au-delà d'une tension de surface de 4 volts, l'énergie des électrons dans la jonction tunnel est proche du potentiel d'extraction de la surface du silicium ($\sim 4.5 eV$) ce qui rend difficile la mesure exacte de l'énergie de l'orbitale.

Outre le calcul de la configuration de la molécule d'HPB adsorbée sur Si(100), nous avons pu décrire les propriétés électroniques de la molécule en phase gaz. La courbe de PDOS correspondante est présentée sur la figure 2.5-B. Elle montre une différence d'énergie HOMO-LUMO estimée à ($\sim 3.7 eV$). Cette valeur est presque 2 fois inférieure à la différence d'énergie HOMO-LUMO observée sur le spectre dI/dV mesuré expérimentalement (2.5-A). Cette différence entre théorie et expérience peut s'expliquer si on prend en considération le caractère physisorbé de la molécule d'HPB par rapport à la surface de Si(100). Dans ces conditions, la jonction tunnel peut être décrite selon un modèle à double barrière tunnel.

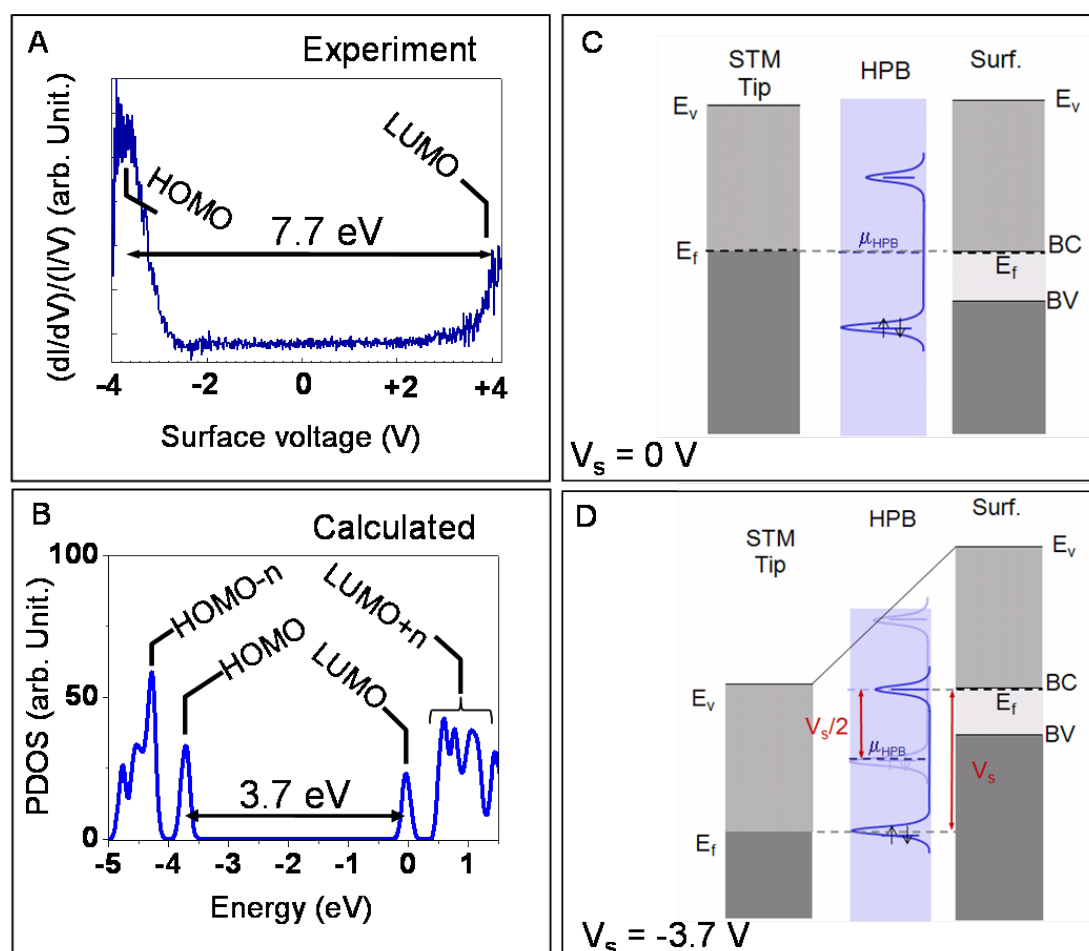


FIG. 2.5: Spectroscopie STS de la molécule d'HPB au bord d'une marche de type S_A - (A) Spectre normalisé $(dI/dV)/(IV)$ mesuré sur une molécule d'HPB au bord d'une marche. (B) PDOS calculé pour la molécule d'HPB en phase gaz. Modélisation de la double jonction tunnel Pointe-HPB-Silicium en absence de polarisation (C) et en appliquant une tension V_s sur l'échantillon (D).

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

La figure 2.5-C montre cette modélisation avec la double jonction Pointe-HPB-Silicium en l'absence de polarisation. La molécule d'HPB étant non dopée, son niveau de Fermi (noté μ_{HPB}^1) se trouve au milieu du gap HOMO-LUMO [69] et s'aligne avec les niveaux de la surface. Comme la molécule est physisorbée, on peut faire l'approximation que son gap HOMO-LUMO n'est que raisonnablement peu perturbé. La HOMO se trouve ainsi à $-1.85 eV$ et la LUMO à $+1.85 eV$ de part et d'autre du niveau de Fermi de la surface.

Si on applique à présent une tension négative V_s sur l'échantillon, le niveau de Fermi du silicium augmente de $(-V_s)$ par rapport au niveau de Fermi de la pointe. En revanche, la modélisation de la jonction STM en double jonction tunnel permet d'estimer la différence de potentiel subie par la molécule physisorbée à $\frac{V_s}{2}$ [70]. Donc le niveau de Fermi de la molécule d'HPB ne sera augmenté que de $\frac{-V_s}{2}$ par rapport à celui de la pointe comme l'illustre la figure 2.5-D. Ainsi, en appliquant une tension de $V_s = -3.7 V$ sur l'échantillon, le niveau d'énergie de la HOMO de la molécule d'HPB glissera pour se retrouver au même niveau que celui l'énergie de Fermi (E_F) de la pointe. De même si on applique une tension de $+3.7 V$, le niveau d'énergie de la LUMO de la molécule se trouverait alignée avec le niveau de Fermi de la pointe. Ainsi, cette modélisation permet d'aboutir à un gap apparent HOMO-LUMO de ($\sim 7.4 eV$). Valeur qui se trouve être en bon accord avec celle mesurée expérimentalement sur la spectroscopie dI/dV de ($\sim 7.7 eV$) (figure 2.5-A). La légère différence entre ces deux dernières valeurs peut provenir des effets de courbure de bande² induits à la surface du Si(100) du fait des hautes tensions utilisées pour sonder les niveaux HOMO et LUMO de la molécule d'HPB.

2.3.3 Calcul DFT

Afin de mieux comprendre nos observations expérimentales et notamment dans le but de confirmer le caractère physisorbé de la molécule d'HPB en bord de marches S_A de la surface du silicium, nous avons mené une collaboration avec le groupe de Ph. Sonnet³ à Mulhouse en vue de réaliser une modélisation théorique de ce système.

Les calculs ont été réalisés selon la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT⁴ aussi bien pour la molécule en phase gaz que pour la molécule adsorbée sur la surface de Si(100).

¹Potentiel chimique selon une description chimique

²Tip Induced Band Bending

³Professeur à l'Université de Haute Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse-CNRS, 68093 Mulhouse, France

⁴Density Functionnel Theory

2.3 Molécule d'HPB au bord des marches de type S_A

Le logiciel de calcul VASP¹ [71, 72] a été employé à cet effet en considérant l'approximation des ondes planes de type PAW²[73], la fonctionnelle de type PBE³ [74] pour les intégrales d'échange et de corrélation ainsi que la correction de gradient généralisée. La convergence des calculs est considérée atteinte quand la force sur chaque atome devient inférieure à $0.04 \text{ eV}/\text{\AA}$. Les images STM sont ensuite simulées selon l'approche de Tersoff-Hamann [24]. Un des points importants considéré dans les calculs est la contribution des interactions faibles de type Van Der Waals. Elles ont été calculées avec la méthode semi-empirique de Grimme [75, 76, 77]. Les calculs en spin polarisé des états excités de la molécule d'HPB ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 03⁴ en employant la méthode ZINDO pour permettre de traiter correctement l'état de charge de la molécule. Pour éviter une localisation arbitraire de l'électron supplémentaire au niveau des états de surface, la configuration chargée est calculée pour une molécule isolée dont les coordonnées sont extraites de sa relaxation sur la surface de Si(100) selon la méthode décrite précédemment.

La surface de silicium considérée dans les calculs est composée de 5 couches atomiques de 54 atomes chacune. La marche de type S_A est constituée d'une couche supplémentaire de 24 atomes. Afin de saturer les liaisons pendantes, la dernière couche inférieure du bulk est passivée par des atomes d'hydrogène. Le nombre total d'atomes (surface + molécule) considéré dans le calcul est donc de 384 atomes.

Les figures 2.6-A et B montrent respectivement les vues de dessus et de côté représentant la conformation de la molécule d'HPB après relaxation avec les contraintes décrites ci-dessus. On constate alors que les calculs sont en bon accord avec l'expérience quant à la disposition de la molécule au bord de la marche de type S_A . Ils confirment aussi la physisorption de la molécule avec une énergie d'adsorption estimée à $E_{ads} = -0.89 \text{ eV}$. La figure 2.6-D montre que la distance entre la surface de silicium et l'atome d'hydrogène de la molécule d'HPB le plus proche est de l'ordre de $E_{H-Si} = 3.4 \text{ \AA}$. Une valeur qui est tout à fait dans l'ordre de grandeur d'une interaction de type Van Der Waals [78] plutôt que d'une liaison covalente.

La figure 2.6-C montre une image STM simulée de la molécule d'HPB au bord d'une marche S_A , obtenue à partir du résultat des calculs DFT présentés précédemment.

¹Vienna Ab-initio Simulation Package, www.vasp.at

²Projector Augmented Waves

³Perdew-Burke-Ernzerhof

⁴www.gaussian.com

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

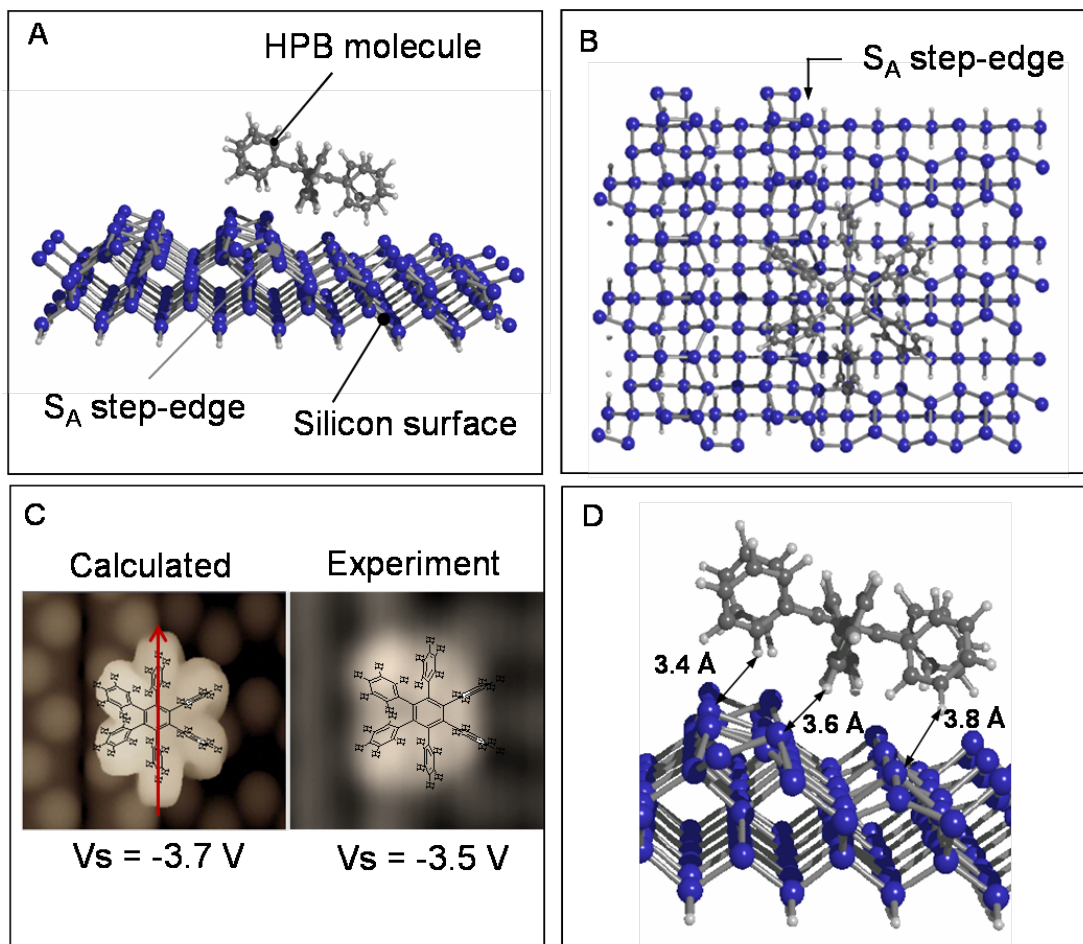


FIG. 2.6: Résultat des calculs DFT pour la détermination de la configuration d'adsorption de la molécule d'HPB au bord de la marche de type S_A - Position de la molécule par rapport au bord de marche en vue de dessus (A) et vue de côté (B). (C) Image STM simulée confrontée à la topographie de la molécule. (D) Distances, mesurées après calcul, entre la molécule et la surface de Si(100)

2.4 Contrôle directif et réversible de la diffusion de la molécule d'HPB au bord des marches type S_A

La comparaison avec la topographie STM permet de voir que la structure interne de la molécule n'est pas clairement reproduite surtout pour les 2 benzènes latéraux qui se trouvent de part et d'autre de l'extrémité de la ligne de dimères de la marche. Ce désaccord avec l'expérience peut s'expliquer par des effets de la structure de la pointe qui ne sont pas correctement pris en compte dans l'approximation de Tersoff-Hamman [79].

Les calculs réalisés ont permis d'obtenir une estimation théorique du profil de hauteur apparente de la molécule d'HPB. La figure 2.3-c (courbe rouge) montre qu'il est en bon accord avec le profil expérimental. La valeur de 2 Å pour la hauteur apparente de la molécule d'HPB par rapport à la surface de silicium est relativement en bon accord avec un système physisorbé bien qu'inférieure aux autres valeurs reportées dans la littérature [28, 67]. Une des explications possibles est que le profil expérimental considéré est obtenu pour des topographies réalisées à une énergie qui se situe à la queue de la résonance de la HOMO de la molécule d'HPB, procurant une plus grande contribution de la densité d'états de la surface par rapport à celle de la molécule.

2.4 Contrôle directif et réversible de la diffusion de la molécule d'HPB au bord des marches type S_A

À plus d'un titre, les systèmes physisorbés sont d'un grand intérêt pour les nanosciences. Du point de vue fondamental, l'étude d'une molécule individuelle physisorbée permet de dégager ses propriétés électroniques intrinsèques faiblement perturbées par les états du substrat [28, 67]. L'utilisation de tels systèmes est d'une importance capitale pour les dispositifs technologiques tels que les OLED [9], le stockage de l'hydrogène [80] ou encore les transistor à un électron [81].

Jusqu'à présent, principalement deux techniques sont connues dans la littérature pour assurer un découplage électronique efficace molécule-surface. Il s'agit d'utiliser des couches isolantes ultra-minces pour les substrats métalliques [67] et la passivation par l'hydrogène pour les substrats semiconducteurs [28]. Suite aux données présentées dans la section précédente, on a montré qu'on peut aboutir à un système physisorbé avec des surfaces semiconductrices, en l'occurrence le silicium Si(100), sans recourir à sa passivation. En effet, on a établi un lien direct entre la géométrie non plane de la molécule d'HPB et la physisorption de celle-ci. Dans ce qui suit, on verra que le système physisorbé qu'on vient de décrire permet d'aboutir au contrôle de la diffusion de la molécule d'HPB et ce à travers des excitations électroniques.

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

2.4.1 Contrôle de la diffusion : état de l'art

Depuis les expériences de *Stroscio et al* [47], l'organisation de la matière à l'échelle atomique et moléculaire est devenue une réalité scientifique. Dès lors, les efforts de plusieurs groupes de recherche de part le monde se sont multipliés afin de perfectionner ces techniques de manipulation et pour parvenir notamment au contrôle de la diffusion à l'échelle moléculaire. La technique ayant été la plus utilisée à cet effet est celle des manipulations latérales. Cependant, outre son manque de précision et les risques qu'elle présente pour la pointe [9], cette technique trouve très vite ses limites quand il s'agit de molécules adsorbées sur des surfaces semiconductrices [19, 65]. Par ailleurs, la réalisation de futurs dispositifs nanométriques suppose leur contrôle à travers des excitations extérieures (sans contact) notamment électroniques. Ceci fut une motivation pour le développement de nouveaux concepts pour le contrôle des mouvements des molécules adsorbées.

Jusqu'à présent, plusieurs travaux ont rapporté une diffusion induite via l'excitation électronique de mode de vibration. Les sources d'excitation impliquées étaient principalement les électrons tunnel [55] ou le rayonnement laser [82]. Ces études trouvent leurs limites dans l'aspect aléatoire des mouvements induits. Toutefois, notons que récemment, *Ohara et al* [83] ont montré la possibilité de contrôler de manière directive le mouvement de molécules de CH_3S chimisorbées sur la surface de Cu(111). Cependant, la molécule dans ce cas de figure est chimisorbée et sa diffusion est induite suite à l'excitation de mode de vibration.

A travers les exemples présentés ci-dessus, on voit que le contrôle de la diffusion à travers des excitations électroniques a concerné principalement des molécules de petite taille et sur des substrats exclusivement métalliques. L'impact qu'aurait la démonstration de la possibilité de contrôler la diffusion de molécules organiques polyaromatiques et de surcroît sur des surfaces aussi réactives que la surface de silicium paraît donc évident. Dans ce qui suit, j'expose la technique qui nous a permis de contrôler, et ce pour la première fois [19], les mouvements directs et réversibles d'une molécule adsorbée sur la surface de silicium Si(100).

2.4.2 Nature de l'excitation électronique

Lors d'une étude préliminaire, nous avons essayé de déterminer les paramètres de l'excitation électronique susceptible d'induire une réponse de la molécule. Tel que décrit dans le premier chapitre de ce manuscrit, on peut imposer une tension d'excitation tout en jouant sur la distance pointe-surface pour faire varier le courant.

2.4 Contrôle directif et réversible de la diffusion de la molécule d'HPB au bord des marches type S_A

Pendant cette phase d'essais, on a pu constater que pour des tensions allant jusqu'à -3.5 V , aucune réponse de la molécule n'est observée. En revanche, on a observé, à de rares occasions, la diffusion de la molécule pour des pulses de tension à -3.8 V . Ensuite, on a trouvé que la probabilité de cette diffusion induite augmente considérablement pour une tension d'excitation de -4.1 V .

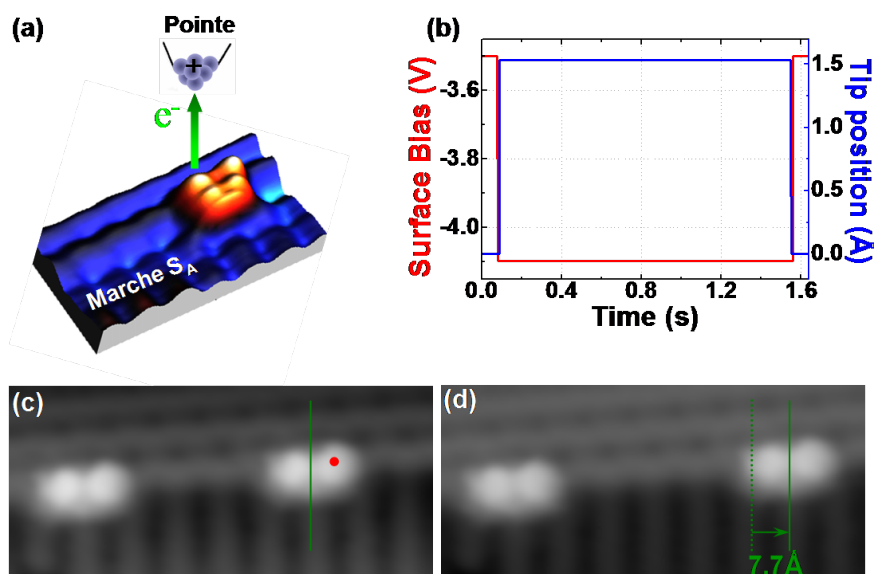


FIG. 2.7: Structure d'un pulse de tension typique pour induire la diffusion de la molécule d'HPB au bord d'une marche de type S_A - (a) Image en 3D illustrant la position de la pointe par rapport à la molécule pendant l'excitation. (b) Évolution temporelle du pulse : en bleu l'évolution de la hauteur relative de la pointe, en rouge l'évolution de la tension de différence de potentiel de la jonction. (c) Topographie de la molécule avant le pulse de tension. (d) Topographie de la même molécule après le pulse. Paramètre de topographie : -3.5V ; 16pA ; $(3.1 \sim 6.4)\text{ nm}^2$

Ainsi, on a pu déterminer une procédure pour induire et étudier la diffusion de la molécule au bord de la marche. On commence par réaliser une première topographie de la molécule typiquement à -3.5V et 16pA . La pointe est ensuite positionnée localement sur un côté de la molécule comme l'illustre la figure 2.7-a. Le point rouge sur la figure 2.7-c indique la position de l'apex de la pointe. La boucle de rétroaction est ensuite ouverte et un offset sur la position relative de la pointe peut être appliqué pour ajuster la valeur du courant tunnel [9, 84]. Ensuite, un pulse de tension à -4.1V est réalisé pendant 1.6 secondes avant de revenir aux paramètres initiaux d'imagerie. La figure 2.7-b montre un chronogramme de ces différentes étapes où la courbe en bleu décrit l'évolution de la hauteur relative de la pointe et la courbe en rouge celle de la tension. Durant l'excitation, la variation du courant tunnel au cours du temps est enregis-

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

trée (Cf. chapitre 1). Enfin, une nouvelle topographie est réalisée afin de déceler d'éventuels changements sur la topographie de la molécule adsorbée. Cette dernière topographie permet alors de constater la diffusion de la molécule tel que le montre la figure 2.7-d.

2.4.3 Propriétés des mouvements induits

La procédure d'excitation qui vient d'être décrite a été employée sur plusieurs molécules d'HPB. La figure 2.8 montre une série de mouvements contrôlés induits sur deux molécules voisines. Afin de mieux visualiser les mouvements induits, un axe passant par le milieu de la molécule d'HPB est tracé en traits pleins et interrompus respectivement avant et après la diffusion induite. L'excitation est appliquée d'un côté ou de l'autre de la molécule.

Sur les figures 2.8-A, B et C on peut observer que les mouvements peuvent être induits plusieurs fois sur une même molécule et ce dans la direction du côté excité, en l'occurrence à gauche. Il est important de noter aussi que seule la molécule excitée diffuse. Ceci exclut donc l'hypothèse selon laquelle le champ électrique dans la jonction tunnel serait à l'origine de la diffusion induite des molécules d'HPB [47]. D'ailleurs, la figure 2.8-D montre qu'il est possible d'induire cette fois la diffusion de la deuxième molécule seule. On peut noter ici que les mouvements s'effectuent toujours avec un pas constant de 7.7 \AA qui n'est rien d'autre que la distance entre deux lignes de dimères de la terrasse inférieure par rapport au bord de marche S_A .

La figure 2.8-F montre l'excitation de la première molécule à droite et sa diffusion dans la même direction. La figure 2.8-G permet de vérifier que le processus est parfaitement réversible. Il convient ici d'insister sur le fait que la diffusion s'effectue de manière contrôlée dans la direction du côté excité de la molécule. Aussi, aucun mouvement de la molécule d'HPB n'a été observé pour des excitations réalisées sur la surface de Si(100) loin ou au voisinage direct de la molécule. Ainsi, on peut conclure que les mouvements induits ont les propriétés suivantes :

1. Localisés : ils ne sont induits que si l'excitation est réalisée sur la molécule et ne concernent que la molécule excitée.
2. Directifs : s'effectuent du côté excité de la molécule.
3. Réversibles.
4. A priori résonnant avec la HOMO : des excitations à -3.5V ont été essayées sans le moindre succès.
5. S'effectuent par pas régulier de 7.7 \AA : distance entre deux lignes de dimères.

Évidemment, il faudra tenir compte de ces propriétés pour l'élaboration d'un modèle théorique susceptible de décrire ce contrôle de la diffusion de la molécule d'HPB.

2.4 Contrôle directif et réversible de la diffusion de la molécule d'HPB au bord des marches type S_A

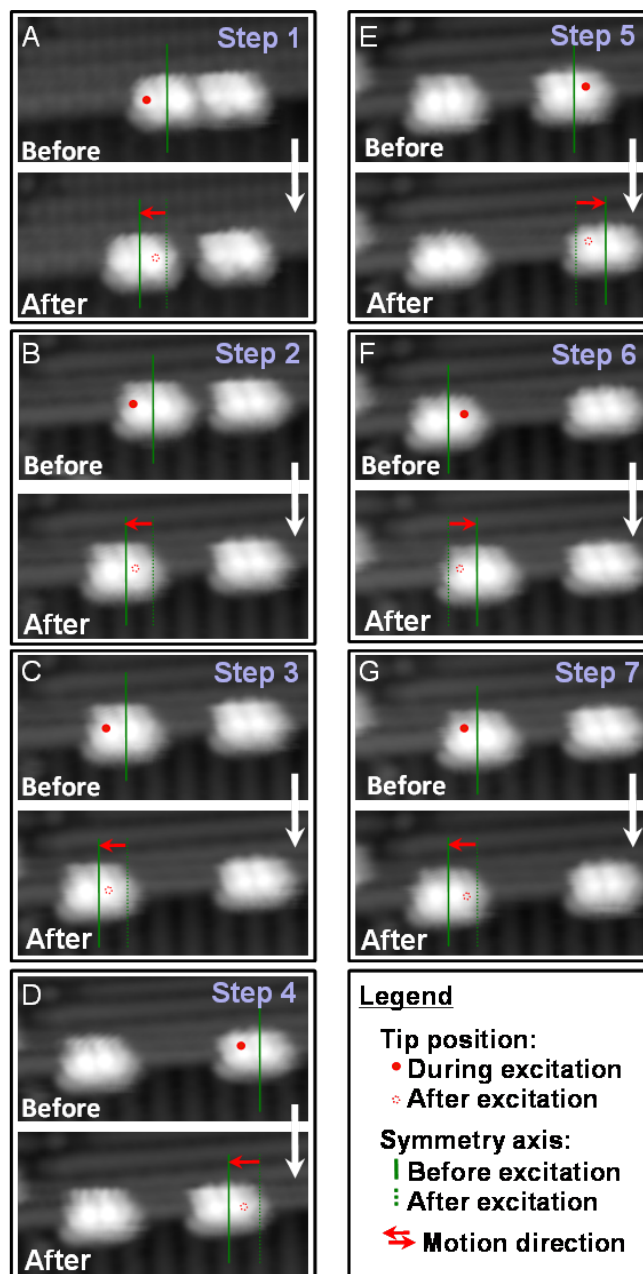


FIG. 2.8: Série de mouvements consécutifs électroniquement induits - Paramètres pour toutes les topographies : $-3.5V$; $16pA$; $(3.1 \sim 6.4) nm^2$

2.5 Étude statistique : nature du processus

Afin de mieux comprendre le processus physique inhérent au contrôle de la diffusion de la molécule d'HPB au bord des marches S_A , une étude statistique a été menée. Pour écarter l'hypothèse d'une structure de pointe particulière, différentes pointes ont été utilisées. L'étude a aussi concerné plusieurs dépôts de molécules sur différents échantillons.

2.5.1 Étude des mouvements induits

L'étude de l'ensemble des traces de courant enregistrées pendant les pulses de tensions nous a permis de définir deux catégories principales. La première est celle représentée par la figure 2.9-a où l'on voit un premier plateau suivi d'une chute de courant puis un retour vers une valeur de courant moyen proche de celle du premier plateau. La deuxième catégorie est représentée par la figure 2.9-b où l'on voit, après un premier plateau, une chute du courant tunnel (similaire à celle observée pour la première catégorie sur 2.9-a) et ce jusqu'à la fin du chronogramme. Ces deux types de traces de courant nous permettent donc d'attribuer le premier plateau, précédant la chute de courant, aux mouvements induits. Ainsi, pour chaque excitation donnant lieu à une diffusion de la molécule d'HPB, on considère le temps noté T_{exc} correspondant à ce premier plateau comme temps d'excitation. En multipliant ensuite ce temps par le courant tunnel moyen correspondant I_{exc} , on obtient une charge définie par :

$$Q_{exc} = I_{exc} T_{exc} \quad (2.1)$$

On peut ensuite représenter la distribution du nombre de mouvements induits par rapport à cette charge nécessaire pour induire la diffusion de la molécule d'HPB. La figure 2.9-c illustre cette distribution pour l'ensemble des mouvements induits obtenus pour des excitations à $V_s = -4.1 V$ et un courant moyen de $\langle I_{exc} \rangle = 1 nA$. On observe une décroissance exponentielle permettant de conclure que le processus est électroniquement induit [9, 17]. Un fit exponentiel permet ensuite de déduire le rendement quantique par électron (Yield) [84] défini par

$$Y = \frac{e}{\langle Q_{exc} \rangle} \quad (2.2)$$

où e est la charge élémentaire et $\langle Q_{exc} \rangle$ la charge moyenne déduite à partir du fit exponentiel. On trouve ainsi une valeur du Yield de $Y = (1.6 \pm 0.1)10^{-10}$.

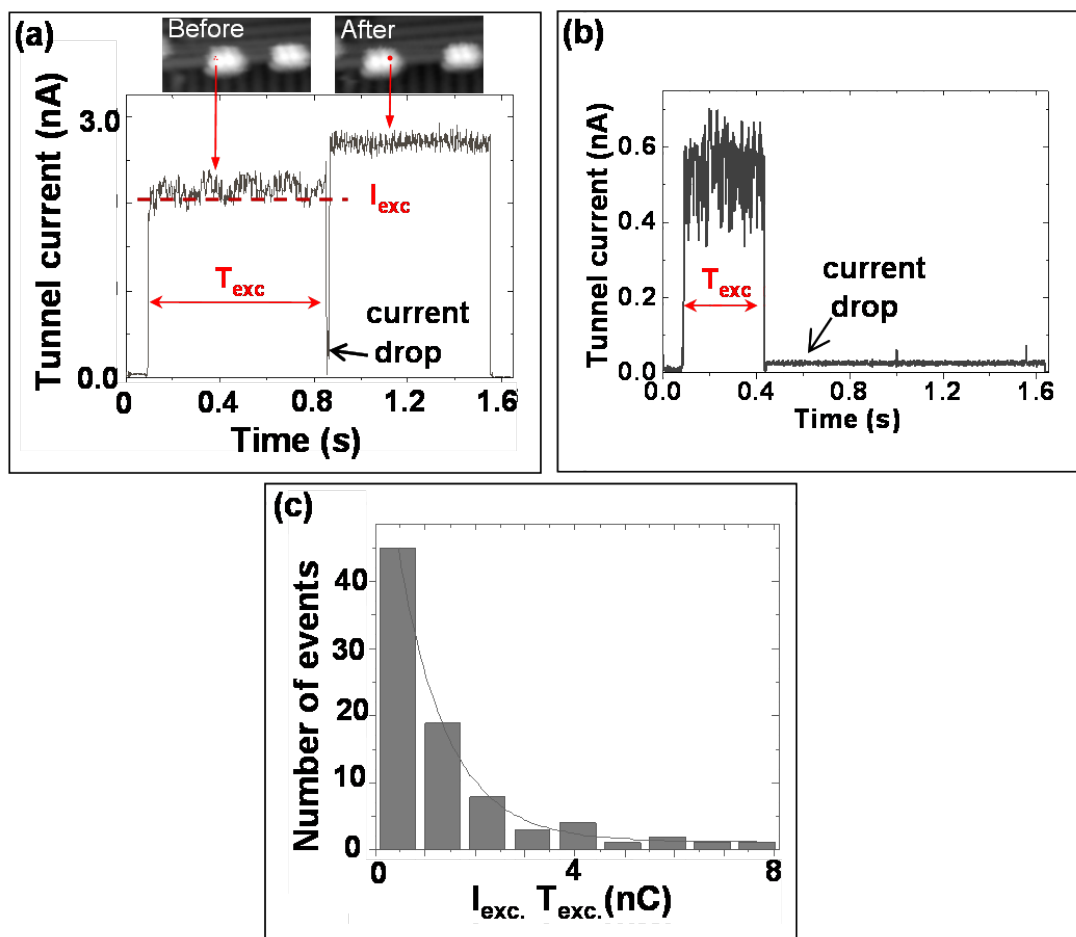


FIG. 2.9: Analyse des traces du courant enregistré lors de l'excitation électronique - (a) et (b) : les deux types de trace de courant tunnel enregistrée. T_{exc} Indique le temps considéré comme temps d'excitation de la molécule. On définit de même le courant d'excitation associé I_{exc} . (c) La distribution du nombre de mouvement (events) par rapport à la charge moyenne Q_{exc} nécessaire pour induire les mouvements contrôlés.

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

2.5.2 Les différents chemins réactionnels

L'étude statistique a révélé qu'induire la diffusion de la molécule de manière contrôlée n'était pas le seul chemin réactionnel possible. En effet, comme le montre la figure 2.10, bien qu'ils soient prédominants, les mouvements induits sont en compétition avec les désorptions (15%) et les changements de conformations (11%). On verra par la suite que l'analyse de ces deux chemins réactionnels nous apportera des éléments pour mieux cerner la nature du processus du contrôle électronique de la diffusion de la molécule d'HPB.

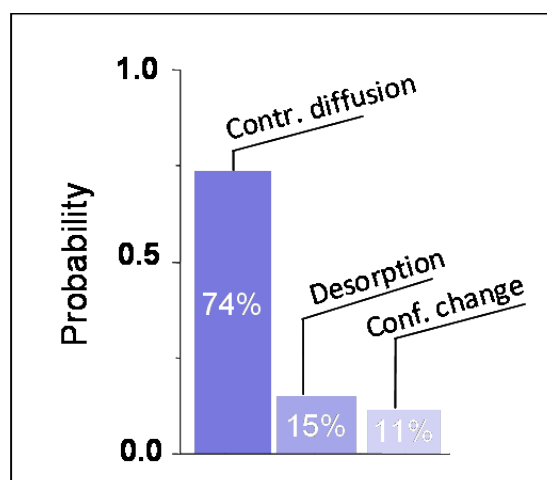


FIG. 2.10: Probabilité des différentes réactions induites suite à une excitation électronique susceptible d'induire la diffusion de la molécule -

2.5.2.1 Les changements de conformation

La figure 2.11 montre 2 molécules d'HPB au bord d'une marche S_A susceptibles de diffuser de manière contrôlée. L'excitation de la molécule de droite engendre son changement de conformation, figure 2.11-b. Suite à cela, il est devenu impossible d'induire la diffusion de la molécule même si elle est encore au bord de la marche. Ceci confirme le fait que la diffusion ne peut être induite que si la molécule se trouve dans la conformation bien particulière décrite précédemment en bord de marche. D'ailleurs, la figure 2.11-c montre qu'on a pu induire la diffusion de la molécule de gauche qui n'a pas changé de conformation initiale.

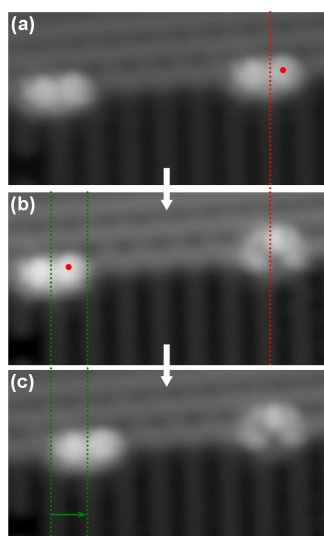


FIG. 2.11: Changement de conformation d'une molécule d'HPB au bord d'une marche type S_A suite à une excitation susceptible d'induire la diffusion - (a) et (b) : $-3.5V$; $16pA$; $(7.8 \times 7.8) nm^2$

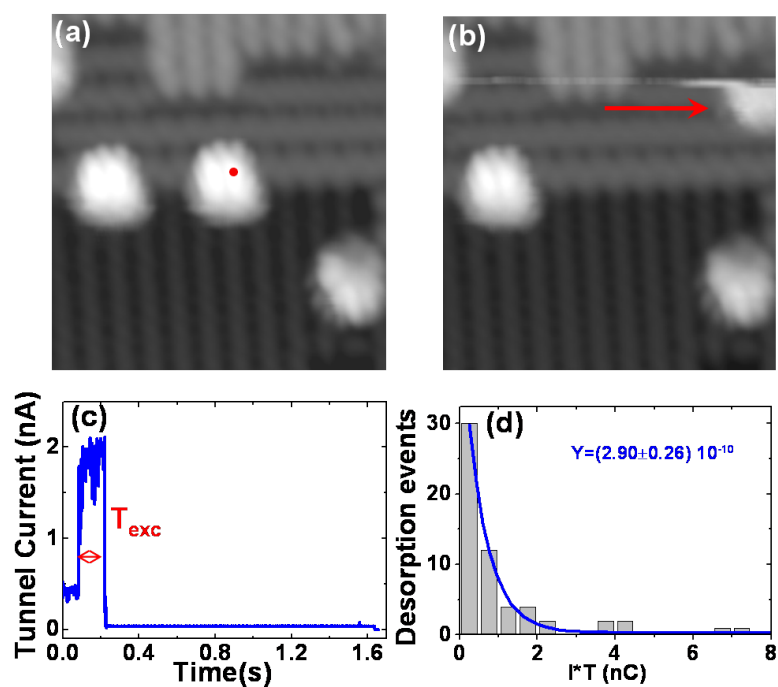


FIG. 2.12: Exemple typique d'une désorption induite d'une molécule d'HPB au bord d'une marche S_A - (a) Topographie montrant 2 molécules d'HPB. Le point rouge indique l'emplacement de la pointe lors de l'excitation. (b) Topographie suivant l'excitation. (c) Trace du courant tunnel enregistrée lors de l'excitation. (d) Distribution des désorption induite en fonction de la charge moyenne $Q_{exc} = I_{exc} T_{exc}$. Paramètres de topographie : $-3.5V$; $16pA$; $(7.8 \times 7.8) nm^2$.

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

2.5.2.2 La Désorption

La figure 2.12 montre un exemple typique de désorption d'une molécule d'HPB à la suite d'une excitation réalisée dans les mêmes conditions susceptibles d'induire une diffusion de la molécule. La désorption est alors un résultat plutôt inattendu et gênant pour notre statistique car une nouvelle molécule doit être trouvée. Néanmoins, l'analyse de ce processus de désorption nous a permis de mieux comprendre le contrôle de la diffusion induite. D'abord, les traces de courant enregistrées pendant l'excitation ayant engendré une désorption présentent toutes le même profil représenté sur la figure 2.12-c.

Sur la figure 2.12-b, tout en constatant la désorption de la molécule de sa position initiale au bord de la marche S_A , on remarque que celle-ci réapparaît après les premières lignes de scan pour se fixer sur la surface (flèche rouge sur la figure 2.12-b). Ceci démontre clairement que la molécule a été désorbée sur la pointe après l'excitation. Or, dans les conditions de l'excitation appliquée à la molécule d'HPB, la pointe est chargée positivement. On peut donc à ce stade faire l'hypothèse que la molécule d'HPB soit négativement chargée pendant l'excitation de sorte qu'elle puisse être attirée par la pointe du STM (chargé positivement).

L'analyse des traces de courant (figure 2.12-c) des excitations ayant engendré une diffusion, conformément à la méthode employée pour les mouvements, nous permet de conclure aussi à un processus électronique. En effet, la figure 2.12-d montre une décroissance exponentielle de la distribution des événements de désorption par rapport à la charge nécessaire pour les induire. On en déduit une valeur du Yield de $Y = (2.9 \pm 0.3)10^{-10}$. Valeur similaire à celle trouvée pour les mouvements induits ($Y = (1.60 \pm 0.10)10^{-10}$). Dans la mesure où la molécule d'HPB serait à priori chargée négativement durant sa désorption, le Yield du processus électronique mesuré correspondrait donc à la probabilité par électron d'induire l'ionisation de la molécule (création de HPB^-).

Il est important ici de noter que les traces de courant analysées précédemment sont identiques au deuxième type de profil de courant observé pour les diffusions induites (figure 2.9-b). On peut donc penser que la chute du courant tunnel lors d'une diffusion induite pourrait correspondre à un passage transitoire de la molécule sur la pointe avant sa diffusion. Cependant, ce type de processus a été déjà rapporté dans la littérature comme étant très peu reproductible et fortement aléatoire. Il ne peut donc pas expliquer le contrôle précis sur la directivité des mouvements induits de la molécule d'HPB.

2.5.3 Influence du champ électrique

L'application d'une différence de potentiel entre la pointe du STM et la surface engendre un champ électrique inhomogène et très localisé sous l'apex de la pointe. Ceci a été utilisé par *Stroscio et al* [47] pour induire par exemple le mouvement d'atome de césium sur une surface de GaAs(110). Un peu plus tard, *Devel et al* ont montré à l'aide de calculs DFT que le champ électrique pouvait être encore plus localisé en présence d'une molécule [85]. La figure 2.13, extraite de ce travail, montre une amplification du champ électrique pouvant aller jusqu'à un facteur 4 sous l'apex de la pointe dans le cas d'une jonction Pointe- C_{60} -Surface. On note ici que l'axe de l'apex de la pointe coïncide avec celui de la molécule de C_{60} . La différence de potentiel considérée sur cette figure est de $-4.0V$, très proche de la valeur de la tension d'excitation qu'on applique à la molécule d'HPB. Dans la mesure où cette dernière se trouve sous l'apex de la pointe STM pendant son excitation, on peut envisager une amplification du champ électrique semblable à celle décrite par *Devel et al* pour la molécule de C_{60} . Ceci sera pris en compte plus tard dans le modèle proposé expliquant le contrôle des mouvements directif et réversible de la molécule d'HPB.

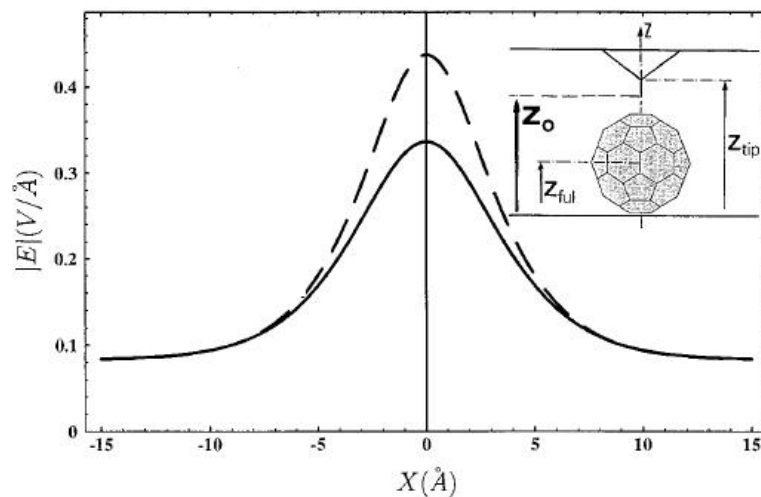


FIG. 2.13: Influence du champ électrique sous l'apex de la pointe - Variation du module du champ électrique confiné sous l'apex de la pointe du STM sans (trait plein) et en présence (traits interrompus) d'une molécule de C_{60} . Reprinted with permission from *Devel et al* [85], copyright (1996) American Physical Society.

2.6 Modélisation du contrôle de la diffusion

2.6.1 Hypothèses de départ et conditions

Comme on l'a évoqué précédemment, tout modèle susceptible d'expliquer le contrôle de la diffusion induite de la molécule d'HPB sur Si(100) se doit d'être en cohérence avec les propriétés de la jonction STM et les observations expérimentales relatives aux mouvements induits. Ces éléments sont résumés ci-après.

Propriétés concernant la jonction tunnel :

1. La molécule est physisorbée sur le bord de marche S_A de sorte qu'on puisse considérer un système formé d'une double jonction tunnel Metal-Molécule-Silicium.
2. Le champ électrique est confiné et amplifié sous l'apex de la pointe STM.
3. Lors de l'excitation, la pointe est chargée positivement.

Les propriétés des mouvements :

1. Ils sont induits uniquement si l'excitation est localisée sur la molécule.
2. Ils semblent être résonnants avec la HOMO de la molécule.
3. Ils sont directifs et réversibles : s'effectuant le long de la marche S_A dans la direction du coté excité de la molécule.
4. Ils s'effectuent par pas réguliers de 7.7 Å.
5. La chute enregistrée du courant tunnel peut perdurer longtemps pendant l'excitation.

2.6.2 Modèle théorique pour le contrôle de la diffusion

En se basant sur les éléments précédents, je présente ci-après un modèle qui permet de décrire les mouvements directifs et réversibles induits de la molécule d'HPB. Il peut se décomposer principalement en deux phases : charge de la molécule puis diffusion induite par le gradient du champ électrique sous l'apex de la pointe du STM.

2.6.2.1 Charge de la molécule

La figure 2.14-A montre la modélisation de la double jonction tunnel Pointe-HPB-Silicium pour la tension d'excitation de -4.1V. La HOMO de la molécule se retrouve alors légèrement au-dessus du niveau de Fermi de la pointe alors que la LUMO est légèrement au-dessous du niveau de Fermi de la surface de silicium. Dans cette configuration, la conduction se fait principalement à travers la HOMO de la molécule. Cependant, les états de valence de moindre énergie contribuent aussi à la conduction tout comme les états de surface [86, 87].

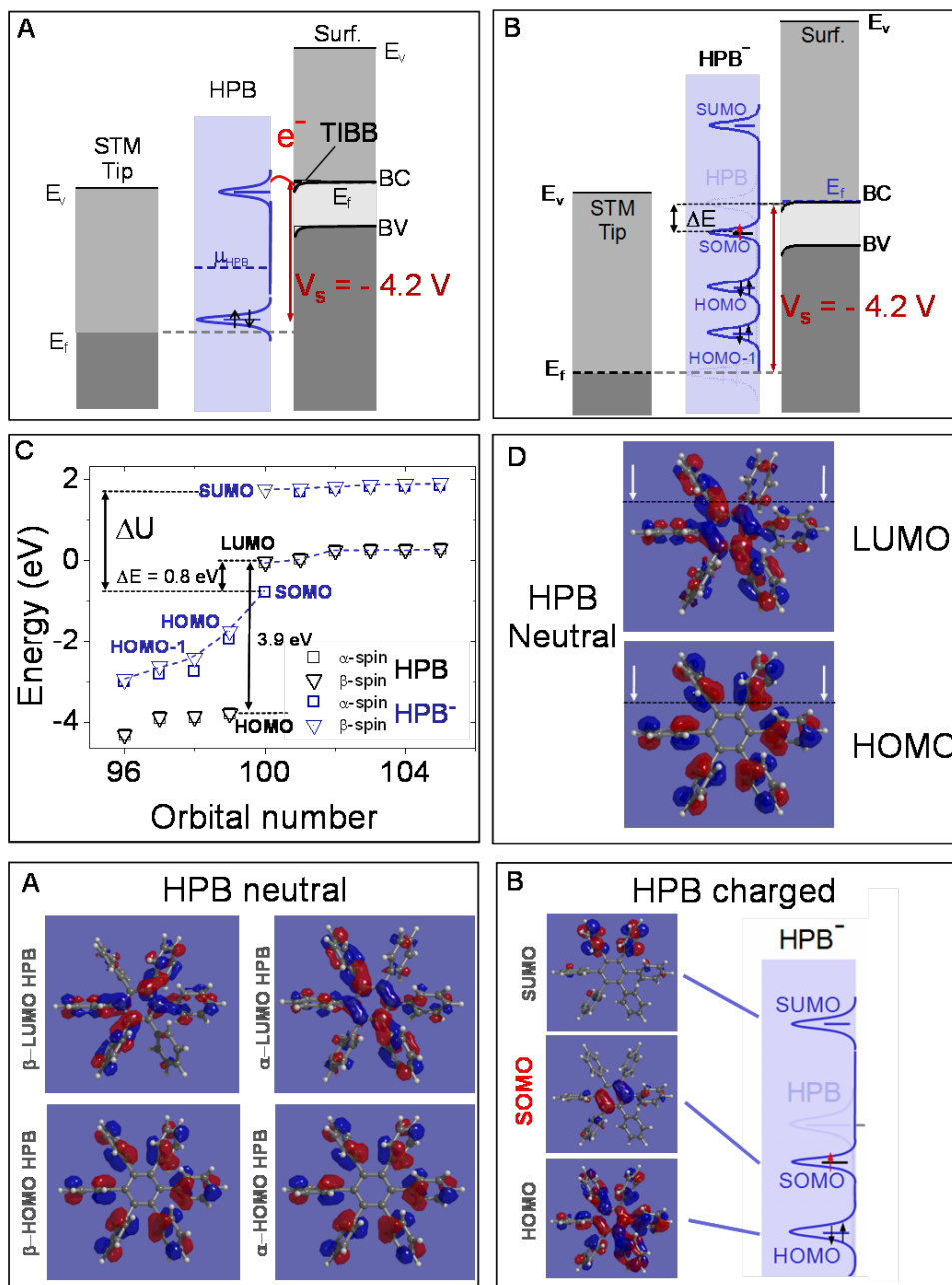


FIG. 2.14: Modélisation de la charge de la molécule d'HPB - (a) Modélisation de la double jonction tunnel Pointe-HPB-Silicium sous une polarisation de -4.1 V. On note le TIBB et la position de la LUMO proche du niveau de Fermi de la surface permettant le passage d'un électron dans la LUMO. (b) Nouvelle disposition des niveaux d'énergie de la molécule d'HPB chargée négativement, HPB⁻. (c) Calcul de l'énergie des différentes orbitales de la molécule d'HPB neutre et chargée. (d) et (e) DOS des HOMO et LUMO de l'HPB neutre. (f) DOS des SOMO, SUMO et HOMO de la molécule d'HPB chargée négativement.

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

L'échantillon étant dopé n, à des tensions négatives assez élevées, la courbure de bande à l'interface surface de silicium-vide n'est plus négligeable (TIBB¹ sur la figure 2.14-A). On se retrouve dans ces conditions en régime d'accumulation [86]. En s'appuyant sur les travaux de *Feenstra* [88], on a estimé le TIBB à 0.4eV pour une tension de (-4.1V) appliquée à l'échantillon. Ainsi, comme le montre la figure 2.14-A, un électron de la bande de conduction peut passer vers la LUMO de la molécule d'HPB qui devient alors chargée négativement, HPB^- . Ceci est d'autant plus favorable dans le cadre de la modélisation selon une double jonction tunnel où le taux de transfert (Γ) des électrons tunnel de la surface vers la molécule est supérieur au taux de transfert de la molécule vers la pointe [89].

La charge de la molécule pendant son excitation implique un réarrangement complet de sa structure électronique tel que le montre la figure 2.14-B. En effet, L'ajout d'un électron remplit partiellement la LUMO qui se transforme en une orbitale occupée par un seul électron (SOMO). Ce processus s'accompagne par la création d'une orbitale non occupée et dégénérée en spin, la SUMO [68, 90]. Ces deux dernières orbitales, SOMO et SUMO, sont séparées par l'énergie de coulomb $\Delta U \sim 2.3 eV$ comme le montre les figures 2.14-B et C.

La figure 2.14-C montre le résultat des calculs des énergies des différentes orbitales de la molécule d'HPB neutre et celles de l'état chargé HPB^- . Il devient donc possible de positionner correctement ces orbitales par rapport aux niveaux de Fermi de la surface et de la pointe. Ainsi, la figure 2.14-B montre que l'énergie de la SOMO décroît par rapport à celle de la LUMO de la molécule neutre mais reste toujours au niveau du gap de la surface de silicium. Aussi, les niveaux remplis de l' HPB^- ($HOMO^{-1}, \dots, HOMO^{-n}$) voient leur énergie diminuée (vers le niveau de Fermi de la surface). Cette nouvelle configuration a comme conséquence la réduction de la conduction dans la jonction tunnel par rapport au cas de la molécule d'HPB neutre. Ceci est cohérent avec la chute du courant tunnel observé dans les traces de courant enregistré lors des excitations.

Le fait que la SOMO se retrouve dans le gap de la surface de silicium est favorable pour maintenir la molécule d'HPB chargée négativement durant le processus d'excitation [51]. Ceci est d'autant plus propice à cause de la physisorption de la molécule d'HPB sur Si(100) combiné au TIBB. En effet, le pliage de bande permet de garder l'orbitale SOMO dans une gamme d'énergie correspondant au gap de la surface. Ainsi, suite à la charge de la molécule pendant l'excitation et la chute de conduction dans la jonction tunnel, deux cas de figure se présentent :

¹Tip Induced Band Bending

1. La molécule dans l'état HPB^- se trouve perturbée par le flux résiduel du courant tunnel ou le champ électrique. Elle peut donc se décharger et redevenir neutre. On observe donc une augmentation brutale du courant tunnel enregistré pendant le pulse à une valeur proche de celle du premier plateau. Ceci correspond donc au cas représenté dans la figure 2.9-a.
2. La molécule reste chargée jusqu'à la fin de l'excitation. Le courant dans la jonction tunnel reste donc très faible ce qui correspond au cas représenté par la figure 2.9-b.

Dans le deuxième cas de figure, le retour de la tension d'excitation (-4.1V) à la tension de topographie (-3.5V) permet à la SOMO de la molécule de se décharger. La pointe STM, chargée positivement, peut alors attirer la molécule d'HPB. Ceci donne lieu donc à une compétition entre les mouvements directifs de la molécule et la désorption tel que le montre la figure 2.10.

La création de l'état chargé HPB^- s'accompagne par des changements au niveau de la répartition de la densité d'états électroniques (DOS¹) de la molécule. La figure 2.14-D et E montre le calcul de la DOS de la HOMO et la LUMO pour le cas de la molécule neutre. On constate principalement que la densité d'états s'étale sur quasiment toute la molécule. En revanche, les calculs de la DOS de la molécule chargée HPB^- montre que la densité d'états de la SOMO est localisée au niveau du benzène central de la molécule d'HPB.

2.6.2.2 Action du champ électrique de la pointe

L'analyse précédente permet de confirmer que l'attachement d'un électron sur la LUMO de la molécule d'HPB (création de HPB^-) constitue l'élément déclencheur du processus de diffusion contrôlée. Afin d'expliquer la directivité de ce processus ainsi que le pas régulier des mouvements, il faut tenir compte respectivement de la contribution du champ électrique sous la pointe et des propriétés du bord de marche S_A .

La figure 2.15-A montre la molécule d'HPB chargée dans la position d'équilibre notée P_1 définie par le puits de potentiel décrit précédemment (Cf. Chapitre 1). Le cercle rouge schématise la charge localisée sur le centre de la molécule d'HPB. Le point vert indique la position de l'apex de la pointe lors de l'application du pulse de tension. Le gradient du champ électrique amplifié sous l'apex de la pointe (Cf. Influence du champ électrique) est représenté par un cercle de couleur bleue². Dans cette configuration, les mouvements induits de la molécule d'HPB peuvent être décrits selon les étapes suivantes :

¹Density of State

²Il est important de ne pas perdre de vue qu'il s'agit ici d'un champ électrique inhomogène [85]

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

1. Le champ électrique, localisé sous l'apex de la pointe, permet de baisser légèrement la barrière d'énergie du potentiel de la surface favorisant ainsi le passage de la molécule de sa position stable initiale P_1 vers la deuxième position stable P_2 tel que schématisé sur figure 2.15-B.
2. La molécule chargée négativement est soumise à l'action du gradient du champ électrique dont l'action est représenté par la force \vec{F} [83]. Elle est donc attirée vers l'apex de la pointe ce qui enclenche son passage vers la position P_2 . Notons en plus que la charge localisée sur le benzène central de la molécule d'HPB crée une charge image au niveau de la surface. Il s'en suit une force attractive, noté \vec{F}' , et un abaissement locale du potentiel de la surface. Ceci implique une légère diminution du potentiel à la position P_1 par rapport à P_2 sur la figure 2.15-B.
3. Du fait du potentiel de surface particulier de la marche S_A [44], le bord de marche agit comme un guide en empêchant la molécule d'HPB de passer vers la terrasse supérieure tel que le montre la figure 2.15-C.
4. Arrivée à l'aplomb de l'apex de la pointe, l' HPB^- se trouve dans une position intermédiaire notée T_1 illustrée dans la figure 2.15-D. La molécule subit alors l'action du gradient du champs électrique amplifié ($\vec{F}' > \vec{F}$). Cependant, elle subit aussi l'action de la charge image telle que le montre la figure 2.15-D. De plus, la molécule se positionne au niveau du minimum de potentiel de surface M_2 (figure 2.15-F). Ces 3 effets additionnés tendent à stabiliser la molécule dans cet état intermédiaire T_1 . Ainsi, il est parfaitement cohérent d'observer des plateaux de très faibles courants jusqu'à la fin des chronogrammes enregistrés pendant les mouvements induits.
5. A la fin du pulse, la molécule d' HPB^- , se trouvant toujours dans la position T_1 , se neutralise (du fait du passage de la tension d'excitation à la tension de topographie $V_S = -3.5 V$) et la pointe est retirée de la position d'excitation. La molécule peut alors soit retourner à sa position initiale P_1 , ce qui n'a pas été observé expérimentalement, soit passer à la position P_2 . Cependant, les calculs montrent une barrière d'énergie de $0.34 eV$ entre la molécule d'HPB neutre dans la position P_1 et celle dans la position T_1 . De plus, le passage de la molécule HPB^- de la position P_1 vers T_1 s'accompagne de la relaxation du dimère, se trouvant juste à gauche de la molécule (figure 2.15-A et C), qui passe de la position down vers la position up rendant défavorable le retour de la molécule neutre vers la position P_1 .

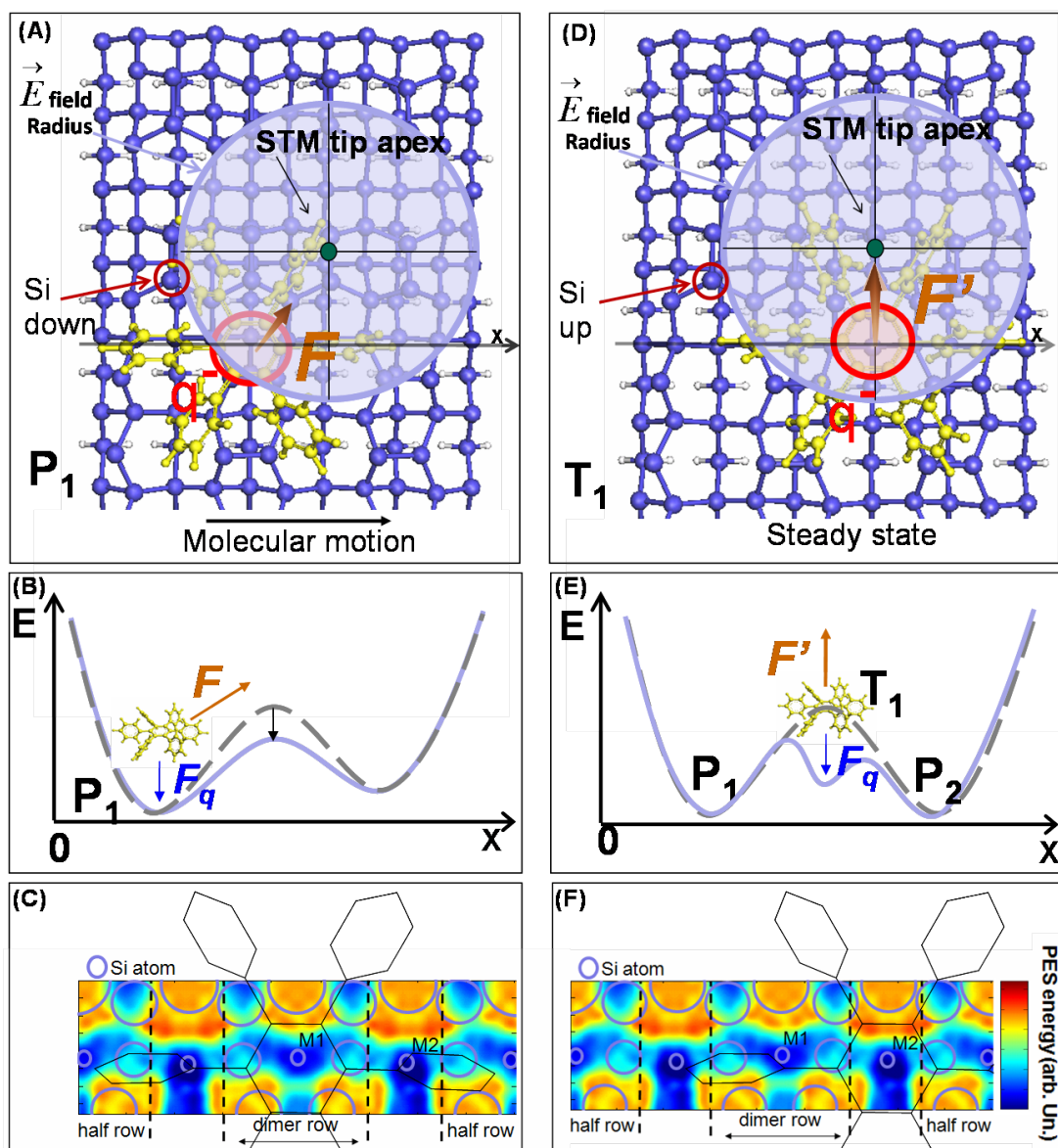


FIG. 2.15: Modélisation de l'action du champ électrique sur la molécule d'HPB chargée négativement et l'activation de la diffusion - (A) Représentation de la molécule d'HPB⁻ au bord de marche S_A soumise à l'action du gradient du champ électrique (cercle bleu) localisé sous l'apex de la pointe dans la position P_1 (A) et la position méta-stable T_1 (D). Représentation schématique de l'action des forces sur la molécule d'HPB⁻ dans les positions P_1 (B) et T_1 (E). Position de la molécule d'HPB dans le potentiel de la marche S_A (calculé à partir des travaux de Roland et al [44]) pour les positions P_1 (C) et T_1 (F).

2. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'HPB ADSORBÉE SUR SI(100) : CONTRÔLE DE LA DIFFUSION

Suite à cela, la stabilisation de la molécule dans la position P_2 est alors confirmée par une nouvelle topographie à la fin de l'excitation. Les mouvements étant parfaitement reproductibles et réversibles, le scénario précédant permet, par symétrie, de décrire la diffusion de la molécule vers la gauche.

2.7 Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence la possibilité d'aboutir à la physisorption de la molécule d'HPB sur la surface, pourtant très réactive, de Si(100) et ce grâce à la géométrie non planaire de la molécule. Les propriétés électroniques de la molécule d'HPB adsorbée au bord d'une marche de type S_A ont été sondées à travers une étude topographique et spectroscopique dont les résultats ont été confirmés par des calculs DFT. Grâce à des excitations électroniques localisées, nous avons pu aboutir au contrôle de la diffusion de la molécule le long de ces marches et ce de manière directive et réversible. L'étude statistique réalisée a montré que ce processus est en compétition avec les changements de conformation et la désorption. Cependant, la diffusion induite reste prédominante. Le modèle théorique établi par la suite permet de rendre compte des différentes propriétés des mouvements induits. Il implique l'attachement d'un électron sur la LUMO de la molécule pendant l'excitation. L' HPB^- ainsi formé subit l'action du gradient du champ électrique amplifié sous l'apex de la pointe du STM. La molécule diffuse ainsi de manière directive de 7.7 \AA , distance entre les deux minimums du potentiel périodique défini par le bord de marche S_A qui agit ainsi comme un guide aux mouvements de la molécule.

Outre son aspect novateur et l'impact qu'il pourrait avoir d'un point de vue technologique, le système décrit dans ce chapitre peut servir comme modèle notamment pour d'autres molécules fonctionnalisées. Dans la suite de ce manuscrit, je présente l'étude qui a concerné des Métallo-porphyrines qui possèdent des cycles phényles latéraux susceptibles de découpler ne serait ce que partiellement le cycle porphyrine central.

Chapitre 3

Étude de la molécule de NiTPP sur Si(100)

3.1 les métallo-porphyrines

3.1.1 État de l'art

Depuis l'antiquité, les Métallo-porphyrines sont utilisées comme pigments naturels [91]. Depuis leurs isolations, ces molécules ont fait l'objet d'intenses études et ce par diverses communautés scientifiques [91, 92, 93]. En biologie, il a été établi que la photosynthèse, processus indispensable au développement de la vie sur terre, est assurée par la chlorophylle dont la partie centrale est une porphyrine de magnésium. Aussi, le transport et le stockage de l'oxygène dans l'organisme sont assurés respectivement par l'hémoglobine et la myoglobine dont le centre est une porphyrine de Fer [91, 94, 95]. Dans le domaine médical, certaines métallo-porphyrines sont utilisées comme agent chimique de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM) [96]. Plus important encore, des molécules dont la partie centrale est une métallo-porphyrine sont actuellement à l'étude pour le développement de nouvelles techniques de traitement du cancer[97].

D'un point de vue technologique, l'utilisation de porphyrine pourrait apporter une solution à l'un des plus grands challenges du 21^{ème} siècle : l'exploitation de l'énergie solaire. Ainsi, il a été rapporté que l'utilisation de films minces de dimères de porphyrines sur une surface de TiO_2 augmente considérablement l'efficacité des cellules solaires à pigments photosensibles¹[98].

¹Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NITPP SUR SI(100)

Plusieurs travaux se sont aussi intéressés aux porphyrines comme élément central de futurs dispositifs technologiques innovants comme par exemple en spintronique [99] ou pour les capteurs [100, 101]. Aussi, dans le contexte de l'électronique moléculaire, on assiste à un véritable engouement autour de ces molécules à cause de la richesse de leurs propriétés électroniques [93]. A titre d'exemple, des effets d'hystérésis de conductance de molécules de magnésium porphyrine (MgP) ont déjà été rapportés et attribués à des changements d'état de charge de la molécule [90, 102]. Il a été proposé aussi que des mono-couches de Por-BzOH¹ auto-assemblées sur la surface de silicium seraient d'excellentes candidates pour des dispositifs à mémoire hybrides (Molécules organiques - Silicium) [103].

3.1.2 Motivations pour l'étude STM des M-TPP : CuTPP et NiTPP, sur la surface de Si(100)

Afin de parvenir à l'intégration technologique de dispositifs d'électronique moléculaire, plusieurs étapes au niveau de la recherche fondamentale doivent être franchies [104]. La première étape, et la plus importante, consiste à étudier les propriétés des molécules individuelles et leur interaction avec les substrats. Pour mener à bien ce type d'étude, le STM est sans doute l'outil idéal dont on dispose de nos jours. Vu l'intérêt qu'elles présentent pour l'électronique moléculaire, il paraît donc très surprenant que peu d'études STM ont été rapportées à leur sujet [90, 104, 105]. Ces études ont concerné principalement les porphyrines en mono-couche et sur des substrats métalliques. En dépit du grand intérêt que représentent les systèmes porphyrines-semiconducteurs [11], un seul article à notre connaissance [106] a fait état de l'étude de tels systèmes.

Le choix des M-TPP dont la structure est représentée sur la figure 3.1-a est motivé par la présence des cycles benzène latéraux et celles de l'atome de métal central. En effet, il a été déjà suggéré que les groupes phényles latéraux seraient perpendiculaires au plan du cycle porphyrine central [105]. Ainsi, tout comme on l'a démontré dans l'étude de la molécule d'HPB (*Cf. Chapitre 2*), ces phényles permettent de découpler électriquement la molécule de la surface et en particulier sa partie centrale. L'ion métallique serait donc à une distance suffisamment grande de la surface pour qu'il n'interagisse que faiblement avec cette dernière. Il pourrait ainsi former un centre privilégié de réaction réversible lors d'excitation électronique localisée. Ceci a déjà été simplement évoqué dans certaines études antérieures [95, 105] mais aucun processus de ce type n'a été clairement démontré expérimentalement.

¹benzyl alcohol-tethered porphyrin ; (5-(4-hydroxymethylphenyl)-10,15,20-trimesitylporphinatozinc(II)

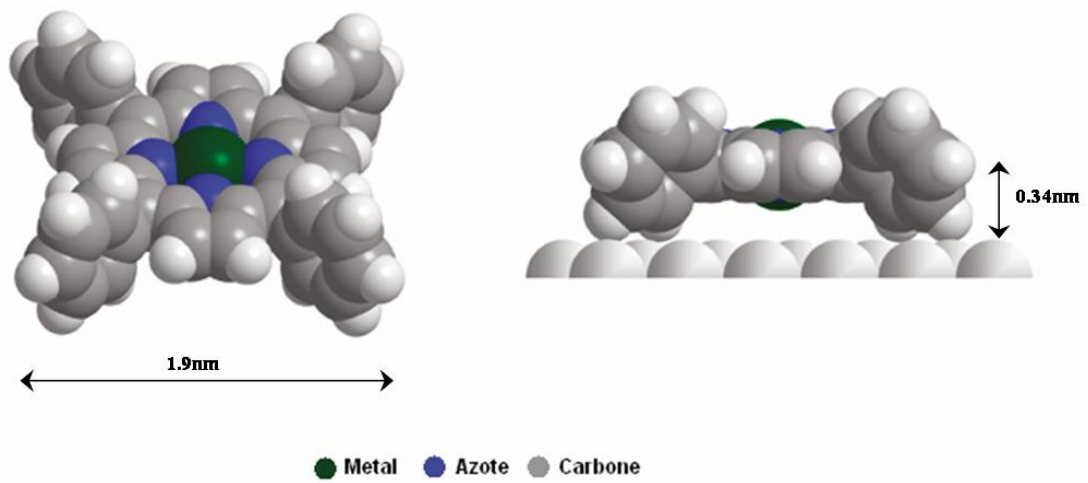


FIG. 3.1: Structure de métallo-porphyrine - (a) La molécule en phase gaz en représentation 3d. (b) métallo-porphyrine adsorbée sur une surface métallique. On remarque les cycles phényles perpendiculaires à la surface. (Extrait de la référence [105])

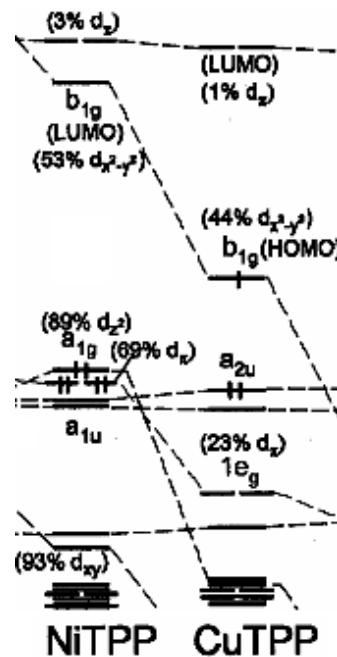


FIG. 3.2: Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de NiTPP et Cu-TTP - On notera les positions de la LUMO de NiTPP et celle de la SOMO (b_{1g}) de CuTPP. Reprinted with permission from Liao et al [107], copyright (2002) American Institute of Physics.

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NiTPP SUR Si(100)

Une fois les propriétés de la molécule unique et son interaction avec la surface bien établies, on peut s'intéresser à l'étude de système bimoléculaire en vue d'étudier puis de contrôler le transfert de charge inter-moléculaire *Cf. Chapitre 5*. Dans le cadre de cette thèse, deux métallo-porphyrines (MTPP) ont été sélectionnées à cet effet, il s'agit de NiTPP et CuTPP. Pour effectuer ce choix, on s'est basée sur l'étude théorique mené par *Liao et al* [107]. Cette étude montre que les niveaux d'énergie inoccupés de ces deux molécules sont décalés, figure 3.2. Il serait donc possible, dans la mesure où les cycles porphyrines centraux restent peu perturbés par la surface, d'induire un transfert de charge intermoléculaire entre les deux molécules. L'étude de ce type de processus est présentée au *Chapitre 5*. Dans ce qui suit, je présente l'étude de la molécule individuelle de NiTPP adsorbée sur la surface de Si(100).

3.1.3 Propriétés intrinsèques de la molécule de NiTPP

Dans la famille des métallo-porphyrines, la molécule de NiTPP, de formule brute $C_{44}H_{28}N_4Ni$ est celle qui a été le plus étudiée [94]. De par sa grande stabilité ainsi que ses propriétés électronique particulière, elle a été considéré comme modèle pour l'étude fondamentale de plusieurs phénomènes notamment photo-induits. Dans ce qui suit, j'expose brièvement ces principales propriétés qui nous ont aussi poussé à choisir cette molécule. J'expose aussi, de manière certainement non exhaustive, certaines études qui lui ont déjà été consacrées.

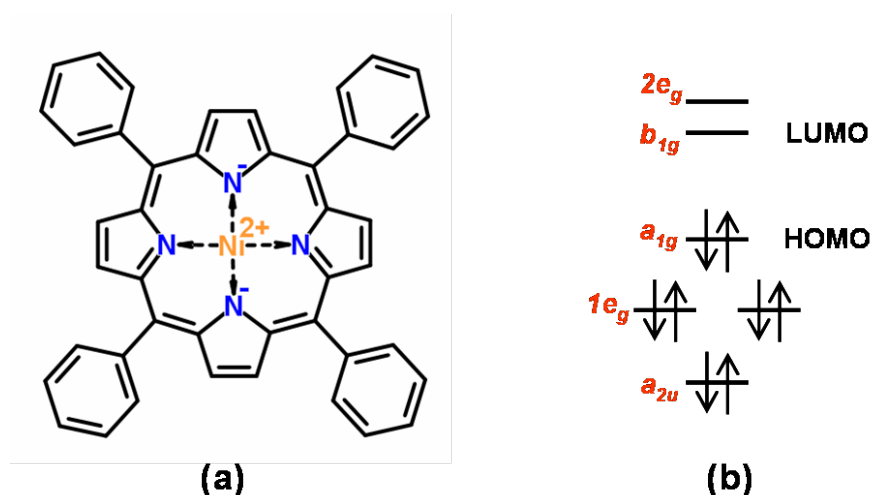


FIG. 3.3: Caractéristiques de la molécule de NiTPP - (a) Schéma de Lewis de la molécule où l'on voit apparaître le degré d'oxydation de l'atome de Nickel (+2) et les deux charge négatives sur le cycle porphyrine. (b) Diagramme des niveaux d'énergies des orbitales moléculaires de NiTPP

3.1.3.1 Structure électronique

La spécificité des M-TPP tient beaucoup aux propriétés de leur atome métallique central. Dans un solvant non-coordinant, et en l'absence de ligands apicaux, la structure de l'ion de Nickel Ni^{2+} est $3(d_{xy})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^2$, structure connue sous le nom de l'état fondamental $^1A_{1g}$. La molécule est alors tétraédrique et à faible spin¹[108]. Cependant, si la molécule se trouve dans un solvant coordinant (i.e. pipéridine²(L), NiTPP devient deux fois apicalement ligandée [108, 109]. Elle est alors octaédrique et de haut spin. L'ion Ni^{2+} se trouve alors dans la configuration $3(d_{xy})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})(d_{x^2-y^2})$ connue par l'état fondamental $^3B_{1g}(L)_2$ ³.

Dans le cadre de notre étude, la molécule de NiTPP ne possède pas de ligands apicaux. Elle est alors tétraédrique et l'atome de Nickel est dans son état fondamental $^1A_{1g}$. La figure 3.3-b montre le diagramme (partiel) d'énergie des orbitales moléculaires de NiTPP, se trouvant dans les conditions précédentes, tel que rapporté par l'étude théorique de *Liao et al* [107]. D'abord, comme confirmé par des expériences antérieures [107], il apparaît que la molécule de NiTPP est diamagnétique. Ceci justifie alors la non considération de la polarisation en spin dans les calculs DFT présentés par la suite. Ensuite, selon la même étude, les deux premières oxydations ont lieu sur l'orbitale a_{1u} donc sur le cycle porphyrine et non sur l'ion métallique central. Aussi, ce n'est qu'à la troisième réduction qu'on injecte un électron dans le métal central donc dans l'orbitale b_{1g} de NiTPP.

Bien qu'elle soit effectuée pour la molécule en phase gaz, l'étude menée par *Liao et al* [107] permet de voir que l'excitation de la molécule peut se faire de manière très localisée spatialement (métal central ou cycle porphyrine). Dans le cas de la molécule de NiTPP adsorbée, on peut donc envisager la possibilité d'induire l'oxydation ou la réduction au niveau du cycle de la porphyrine, ou encore de l'atome métallique central, qui seraient découplés de la surface. Un des objectifs de l'étude que je présente ici est de vérifier cette possibilité à travers des processus d'excitations électroniques induits par la pointe du STM.

3.1.3.2 Symétrie et géométrie de la molécule

Le fait que la molécule soit tétraédrique et de spin bas (selon la théorie du champ cristallin) implique que le cycle porphyrine central est de symétrie plane et quadratique. Cependant, du

¹selon la théorie du champ cristallin pour les métaux de transition

² $C_5H_{11}N$: principe actif du poivre

³L ici étant le ligand, en l'occurrence la molécule de pipéridine

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NiTPP SUR Si(100)

fait que la liaison N-Ni soit très courte pour correspondre à une cavité d'une porphyrine plane, cette dernière se froisse légèrement et adopte donc une géométrie non planaire. Ce phénomène, désigné dans la littérature par le terme anglais *ruffling*, est amplifié par la présence des cycles phényles latéraux [110]. Des études de spectroscopie infra-rouge et de spectroscopie Raman expérimentales [110] et théoriques (calculs DFT) [107, 110] ont montré l'existence de ces conformations non planaires de la molécule de NiTPP. Il s'agit principalement des formes de symétrie D_{2d} et S_4 . La figure 3.4 montre l'amplification du phénomène de ruffling pour ces deux formes par rapport à la forme de plus haute symétrie D_{4h} . On note ici qu'en considérant les modes de vibrations de la molécule en phase gaz tel que présentés dans les études citées ci-dessus, on peut s'attendre à avoir plusieurs sites d'adsorption de la molécule de NiTPP sur la surface de silicium Si(100).

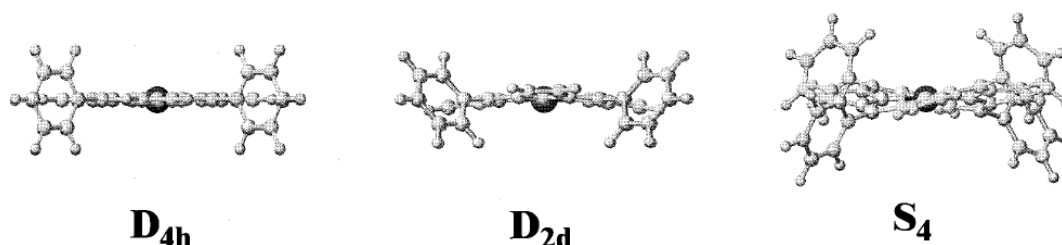


FIG. 3.4: Structure optimisée de la géométrie de la molécule de NiTPP par calcul DFT - D_{4h} : La conformation de plus haute symétrie : les phényles latéraux sont parfaitement perpendiculaires au cycle de la porphyrine centrale. D_{2d} et S_4 : Les deux conformations de plus basse symétrie où on voit l'effet du ruffling sur la structure de la molécule. Reprinted with permission from Rush et al [110], copyright (2000) American Chemical Society.

3.1.3.3 NiTPP sur des substrats métalliques : rôle des cycles phényles latéraux

En phase gaz, les phényles latéraux des MTPP sont perpendiculaires au cycle porphyrine central [107, 110]. Pour les molécules adsorbées, plusieurs études ont montré que ces cycles latéraux sont perpendiculaires au substrat. Pour n'en citer qu'une, l'étude de *Teugels et al* [111] a montré que, d'une manière générale, l'angle dièdre entre les phényle latéraux de la MTPP et le substrat métallique était compris entre 60° et 90° .

Comme mentionné précédemment, ceci peut assurer le découplage électronique entre la surface et la porphyrine centrale et en particulier l'atome métallique. Cependant, il faut noter ici que la faible interaction entre le métal central de la porphyrine et le substrat est le résultat à la fois de la géométrie de la molécule (présence de cycles phényle latéraux), mais aussi de la

3.2 Étude topographique de la molécule de NiTPP sur Si(100) à 5K

nature de l'ion métallique de la porphyrine. En effet, des études par XPS [112] et par STS [113] ont montré que l'ion cobalt dans la molécule de CoTPP est fortement lié au substrat métallique. La présence des phényles latéraux¹ n'a donc pas été suffisante pour éliminer l'interaction ion métallique de la porphyrine avec le substrat [54]. Dans le cas de NiTPP, *Chen et al* [54] ont montré récemment, à travers une étude XPS, que l'interaction entre l'atome de Nickel et la surface d'or est très faible. Ceci a été suggéré aussi par une étude STM antérieure menée par *Scudiero et al* [105]. Aussi, bien que l'étude réalisée se fait sur un substrat ayant des propriétés complètement différentes, il paraît probable de se retrouver avec des conformations pour la molécule de NiTPP où l'atome de nickel, voir le cycle porphyrine entier, soit découplé de la surface.

Dans la majorité des études citées précédemment, seule la réactivité de l'atome métallique central avec la surface est évoquée. Presque aucune information n'est clairement présentée sur la réactivité de la molécule dans son ensemble et les diverses liaisons chimiques qu'elle serait susceptible de former avec la surface. Grâce aux études topographiques à haute résolution et les spectroscopies tunnel très locales que permet d'avoir le LT-STM utilisée dans cette thèse, il nous a été possible d'aboutir à de telles informations. Évidemment, l'appui théorique que constitue les calculs DFT s'avère très important pour confirmer les résultats expérimentaux. Dans ce qui suit, je présente l'étude qui s'appuie sur ces diverses techniques des propriétés électroniques de la molécule de NiTPP adsorbée sur la surface de Si(100).

3.2 Étude topographique de la molécule de NiTPP sur Si(100) à 5K

3.2.1 Condition de dépôt

Les molécules de NiTPP ont été achetées à la compagnie *Sigma Aldrich*. Elles se présentent sous forme d'une poudre de couleur pourpre. Tel qu'expliqué au premier chapitre, une cellule de Knudsen a été utilisée pour le dépôt de la molécule de NiTPP sur la surface propre de Si(100) refroidie à une température de $\sim 12 K$. Comme pour la molécule de HPB (*Cf. Chapitre 2*), on a procédé à une première phase de longs dégazages puis de calibration afin de déterminer les conditions optimales pour l'obtention d'un faible taux de couverture permettant d'étudier les molécules individuelles. On a abouti à de telles conditions avec une température de creuset,

¹souvent désignés par "phenyl spacer groups" dans la littérature

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NiTPP SUR Si(100)

usiné en PBN, maintenue à 285°C et un temps d'exposition de ~ 3 secondes.

Un taux de couverture général¹ de 0.1 ML a été ainsi obtenu. Dans une étude thermodynamique, *M. Gamboa* et al [114] ont établi que la température de dissociation de la molécule de NiTPP est de 399°C. Une température qui est donc bien supérieure à celle calibrée pour le dépôt sur la surface de silicium. Ceci implique que dans le cadre de notre étude, les sites d'adsorption observés correspondent bien à la molécule de NiTPP non dissociée.

3.2.2 Les différents sites d'adsorption

Afin d'obtenir un dépôt de bonne qualité, une surface propre présentant une faible densité de défauts est une condition sine qua non [64]. Les surfaces, préparées selon la technique décrite au premier chapitre, ont donc été observées par STM avant chaque dépôt afin de s'assurer de leur qualité. La figure 3.5-a montre une image typique en courant constant d'une surface de Si(100) après dépôt de 0.1ML de NiTPP. Il apparaît que la densité de défauts n'a que très légèrement augmenté suite au dépôt.

L'étude topographique préliminaire nous a permis d'identifier quatre sites d'adsorption désignés par C_i où $i = 1, 2, 3, 4$ ². On constate sur les topographies à haute résolution que chacun de ces sites présente une répartition très particulière de la densité d'états électroniques, occupées dans ce cas de figure. On remarque notamment que le nombre de lobes pour les mêmes paramètres de topographie n'est pas le même pour toutes les conformations. La conformation C_1 par exemple présente 5 lobes alors que la conformation C_2 en présente 4 (figure 3.5).

On s'est intéressé en particulier aux conformation C_1 et C_2 d'une part car il s'agit des deux principales conformations observées et d'autres part pour les propriétés, notamment électronique, qu'elles présentent et qui seront exposées dans la suite de ce chapitre. De plus, il nous a été possible de manipuler les molécules se trouvant dans ces deux conformations par des excitations électroniques locales. Dans ce chapitre, seule l'étude des deux conformations C_1 et C_2 est présentée. Une brève étude des conformations C_3 et C_4 est présentée en annexe (*Cf. Annexe A*).

On pourrait ici se demander si, dans le cas de ces différentes conformations, il s'agit bien de la molécule de NiTPP complète et non de tétraphényles porphyrines ayant perdu leur atome de nickel central ou encore des fragments de molécule. Plusieurs arguments peuvent être donnés pour démontrer que cela est très peu probable. (i) Tout d'abord, il n'a pas été observé de défaut

¹Pour tous les sites d'adsorptions observés

²On notera ici que cette notation n'a rien à avoir avec les groupes de symétrie ; C pour Conformation

de reconstruction caractéristique d'une pollution par le nickel tel que reporté dans la littérature [115, 116]. (ii) Aussi, plusieurs études STM portant sur les couches auto-assemblées ou encore sur la métallisation de porphyrines [111, 117] ont rapporté des topographies semblables en tout point sauf pour la partie centrale pour les molécules sans et avec atome métallique (au centre). Ceci n'a jamais été observé dans le cadre de notre étude. (iii) Ensuite, comme exposé dans l'étude des diverses conformations présentée par la suite, la prise en compte de l'atome de Nickel est nécessaire pour rendre compte de toutes les caractéristiques des topographies observées par STM ainsi que des spectroscopies STS. (iv) Enfin, pour reproduire ces caractéristiques expérimentales par les calculs DFT, prendre en compte l'atome de nickel s'est avéré encore une fois indispensable.

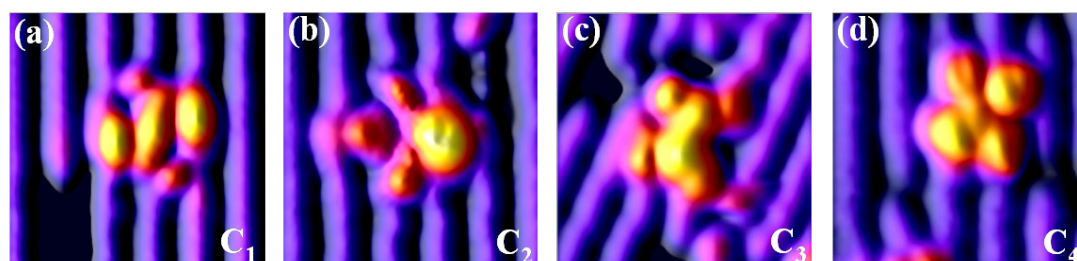


FIG. 3.5: Les différents sites d'adsorption de la molécule de NiTPP sur la surface de Si(100) à 5K - Paramètres des topographies STM : -2.0V ; 50pA (4.2×4.2) nm²

3.3 Etude de la conformation C_1

3.3.1 Étude topographique

Comme le montre la figure 3.6, il est possible de résoudre la structure interne de la molécule de NiTPP dans sa conformation C_1 aussi bien pour les états occupés que pour les états inoccupés. Aussi, la molécule ne semble pas perturbée pendant les topographies et ce pour des courants inférieurs à 1nA et des tensions dans l'intervalle [-2.0 ; +2.0]V. Cette stabilité de la molécule pendant sa topographie suggère une forte interaction entre la molécule et la surface de Si(100) au sens d'une chimisorption. Dans cette hypothèse, on peut s'interroger alors sur la localisation des liaisons entre la molécule et la surface ainsi que leur nature (covalente, coordination). Question qu'on s'est posée d'ailleurs pour tous les systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse. Par la suite, je propose des éléments de réponse à ces questions.

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NiTPP SUR Si(100)

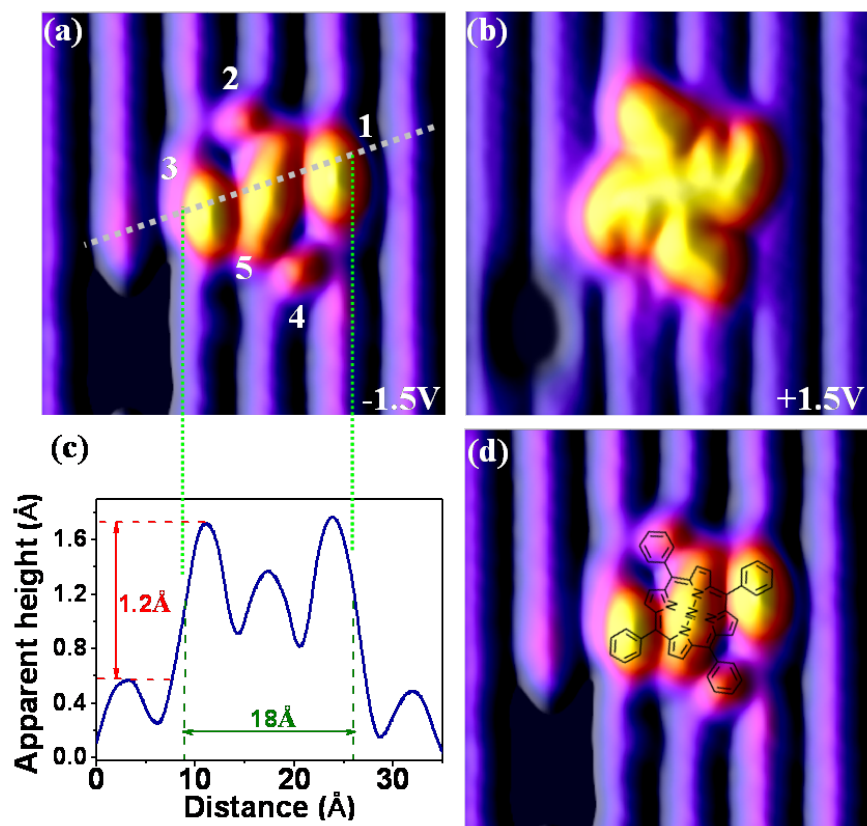


FIG. 3.6: Principale caractéristique de la conformation C_1 de la molécule de NiTPP à travers les topographies des états occupés et inoccupés - (a) Topographie des états occupés à $-1.5V$. Chaque numéro correspond à un lobe et La ligne en pointillés représente la ligne selon laquelle le profil figure c a été réalisé. (b) Topographie des états inoccupés à $+1.5V$. (c) Profils de hauteur apparente permettant d'avoir la hauteur relative de la molécule par rapport à la surface de Si(100). (d) Superposition de la structure chimique et de la topographie de états occupés de la molécule de NiTPP. Paramètres topographies : $70 p\text{\AA}$ et $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$.

3.3.1.1 Structure interne de NiTPP dans la conformation C_1

Intéressons-nous d'abord à la topographie des états occupés de la conformation C_1 visible sur la figure 3.6-a. On y distingue un lobe central, noté 5, et 4 lobes latéraux 1,2,3,4. Incliné sur la ligne de dimères du milieu (notée L_2 sur la figure 3.9-c), le lobe central fait un angle de 12° avec la normale. En examinant de plus près les 4 lobes latéraux, on s'aperçoit qu'ils sont diagonalement identiques. En effet, les lobes 1 et 3 sont de même taille et tous les deux sont disposés sur la première et la troisième ligne de dimères. Les lobes 2 et 4 quant à eux sont de même taille aussi mais se trouvent plutôt au niveau des liaisons arrière (Back-Bonds).

La topographie des états inoccupés (figure 3.6-b) révèle quant à elle une structure continue mais où on distingue également une symétrie diagonale clairement visible au niveau des extrémités de la topographie. La figure 3.6-c montre que la molécule a une hauteur apparente de 1.2 Å par rapport à la surface de silicium. La largeur de la molécule, mesurée sur la topographie STM selon la ligne en pointillés sur la figure 3.6-a, est de ~ 18 Å ce qui est en très bon accord avec les valeurs déjà reportées dans la littérature pour la molécule en phase gaz [118].

Étant donné la structure chimique de la molécule, il est légitime d'envisager le fait que le lobe 5 correspond au cycle porphyrine central et que les 4 autres lobes correspondent aux cycles phényles latéraux de NiTPP tel que suggérée sur la figure 3.6-d. Dans la suite, je me suis basé aussi bien sur les différents résultats expérimentaux cumulés que sur la littérature pour discuter cette possibilité¹. Aussi, certaines hypothèses sur la nature des liaisons entre la molécule, dans cette conformation C_1 , et la surface seront discutées. A titre d'exemple, on peut d'ores et déjà constater que l'aspect topographique des lobes 1 et 3 par exemple fait penser à la conformation Butterfly du benzène rapportée par plusieurs études [66, 119].

3.3.1.2 Évolution en fonction de la tension de topographie

En examinant les topographies des états occupés de la figure 3.7, on s'aperçoit qu'en fonction de la tension de surface la densité d'états ne change que sur certains lobes. En effet, les lobes périphériques 1 et 3 restent les mêmes sur l'intervalle [-2.0 ; -1.1] V. Par contre, la densité d'états sur les lobes 2, 5 et 4 diminue progressivement quand on augmente la tension et finit par chuter pour des tensions voisines de -1.1 V. On le vérifie plus clairement sur la figure 3.8. On y distingue les profils de hauteur apparente réalisés pour différentes tensions, et pour un même courant de consigne ($I = 70$ pA), sur deux lignes. Sur la figure 3.8-a, la ligne L_1 en pointillés rouges passe par les lobes 1, 5 et 3. Celle sur (b) en pointillés verts, notée L_2 , passe par 2, 5 et 4. Sur la figure 3.8-c, on voit que les profils de hauteurs apparentes pour différentes tensions selon L_1 se superposent sauf pour le lobe 5. La figure 3.8-c confirme que la densité d'états sur les lobes 2, 5 et 4 diminue de la même manière en fonction de la tension. Ceci indique alors que le lobe central 5 est susceptible d'être découplé électroniquement de la surface. De même pour les lobes 5 et 4. Par contre, tout semble indiquer que les lobes 1 et 3 soient d'avantage électroniquement couplés avec la surface.

Concernant les états inoccupés, on ne distingue pas de nette évolution en fonction de la tension comme celle observée pour les états occupés, du moins sur l'intervalle [+1.1 ; +2.0] V.

¹Au moment de la rédaction de cette thèse, des calculs DFT concernant C_1 étaient en cours.

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NITPP SUR SI(100)

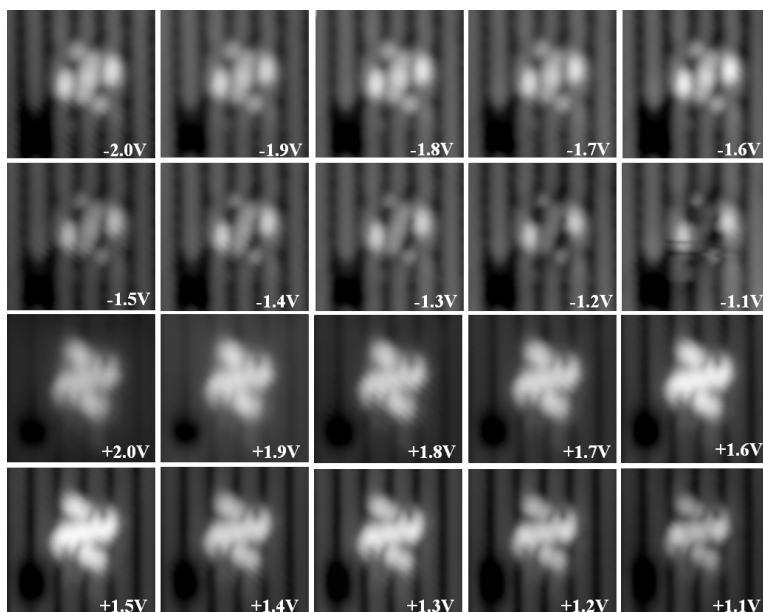


FIG. 3.7: Topographie à différentes tensions de la molécule de NiTPP dans la conformation C1 - pour les topographies des états occupés, on observe une variation au niveau des lobes 2, 4 et 5. Paramètre topographies : 70 pA ; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$.

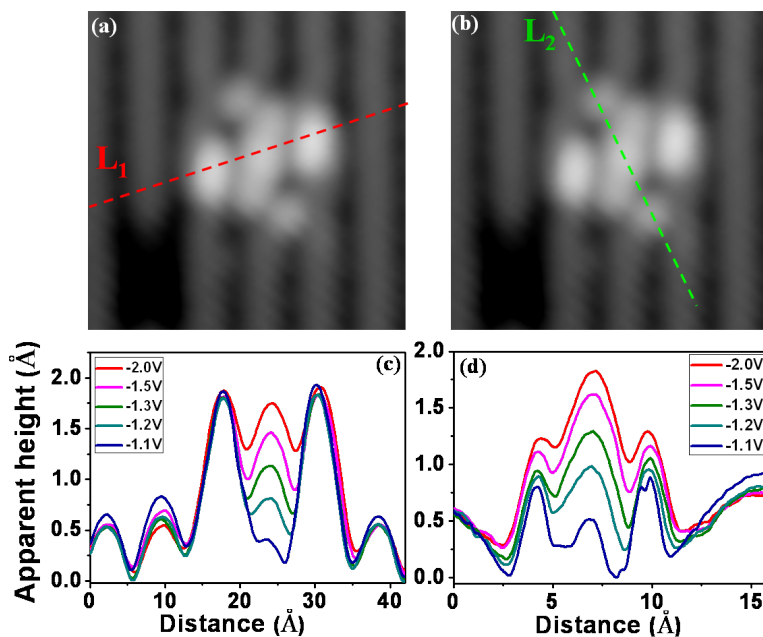


FIG. 3.8: Évolution des profils d'hauteur apparente en fonction de la tension de topographie - (a) Tracé des lignes (LineScan) L_1 et L_2 sur la topographie (-1.8V ; 70pA ; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$) des états occupés de la molécule. Évolutions des profils de hauteur apparente selon L_1 (a) et L_2 (b).

On peut tout de même remarquer une meilleure résolution pour les faibles tensions surtout au niveau de l'emplacement des lobes 2 et 4. Par ailleurs, vu la répartition spatiale de la densité des états occupés, on peut dire qu'il s'agit ici d'états délocalisés contrairement aux états occupés qui apparaissent d'avantage répartis sur certaines parties de la molécule. On se propose dans la suite de confronter ces changements de topographie en fonction de la tension avec les résultats des spectroscopies STS.

3.3.2 Symétrie et chiralité de la molécule de NiTPP adsorbée sur la surface de Si(100)

3.3.2.1 Symétrie

Comme le montre la figure 3.9-a, la topographie de la molécule de NiTPP dans sa conformation C_1 peut s'inscrire dans un carré de côté 1.9 nm . Valeur qui correspond à la largeur de la molécule [118]. Le centre de ce carré, noté S, coïncide avec le centre du lobe 5 qui n'est autre que le centre de la molécule. Précédemment, on a démontré, d'un point de vue topographique et spectroscopique, que les lobes 1 et 3 sont identiques tout comme le sont les lobes 2 et 4. Le point S représente ainsi un centre de symétrie ou centre d'inversion¹ pour la molécule de NiTPP dans sa conformation C_1 . Ceci est également vérifié pour la topographie des états inoccupés tel que le montre la figure 3.9-b. On vérifie ainsi que la molécule possède l'élément de symétrie C_i en plus de l'identité E. Par ailleurs, on peut remarquer que le lobe central 5 fait un angle de -12° avec la normale et que la droite passant par le centre des lobes 2, 5 et 4 fait un angle de $+23^\circ$ ².

En plus du centre d'inversion, la molécule admet aussi d'autres éléments de symétrie. En effet, l'axe perpendiculaire au plan et passant par le point S est un axe principal de rotation d'ordre 2 C_2 . La topographie admet aussi deux axes de rotation impropre d'ordre 2, S_2 selon les droites passant par les lobes 1-5-3 et 2-5-4 en rouge sur la figure 3.9-a. Ainsi, la molécule adsorbée selon la conformation C_1 est de symétrie D_{2d} .

Dans la phase gaz, la principale conformation est calculée pour avoir une symétrie D_{4h} tel qu'expliqué précédemment. On assiste ainsi à une réduction de la symétrie de la molécule quand elle est adsorbée sur la surface de silicium Si(100). On peut comparer ceci à l'étude des monocouches de NiTPP sur la surface d'or Au(111).

¹selon la terminologie de la théorie des groupes

²Angles selon le sens trigonométrique

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NITPP SUR SI(100)

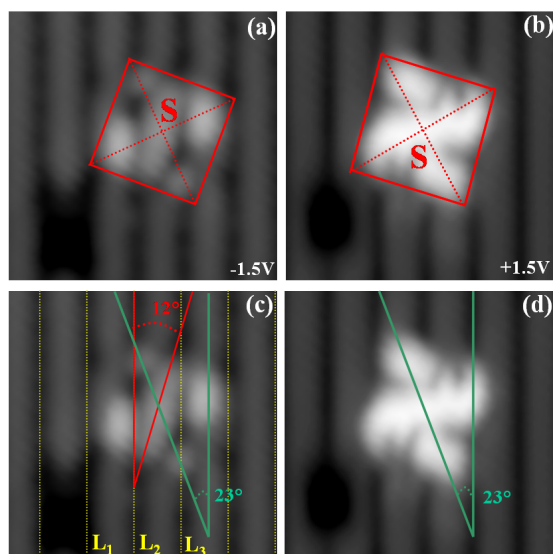


FIG. 3.9: Symétrie de la molécule de NiTPP dans sa conformation C_1 - La topographie des états occupés (a) et inoccupés (b) de la molécule s'inscrivant dans un carrée de côté 1.9 nm. Le point S dénote le centre d'inversion de la molécule adsorbée. Orientation de la topographie de la molécule par rapport au ligne de dimères (a) et au liaisons arrières (d). Paramètres topographies : 70 pA ; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$.

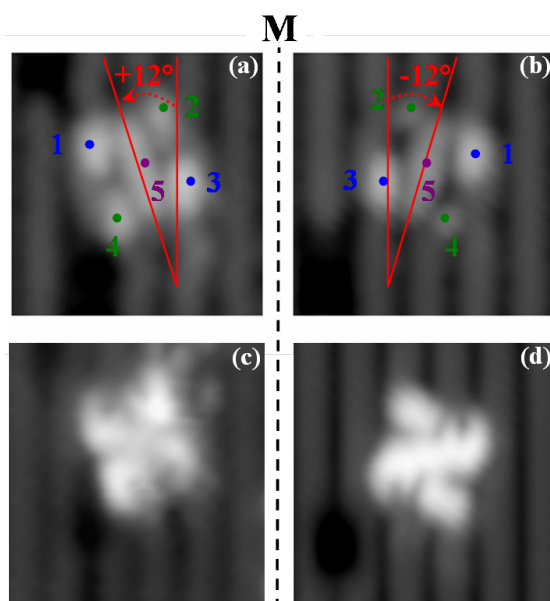


FIG. 3.10: Chiralité induite de la molécule de NiTPP dans la conformation C_1 - De part et d'autre du plan M, comparaison entre deux molécules selon : les états occupés (a) et (b), les états inoccupés (c) et (d) puis les spectroscopie STS. Paramètres topographies : 70 pA ; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$

Dans cette étude Teugels et al [111] rapportent le passage de la molécule de la symétrie D_{4h} en phase gaz à la symétrie D_{2d} suite à son adsorption sur la surface métallique.

3.3.2.2 Chiralité induite par la surface

Comme on l'a vu précédemment, la molécule de NiTPP en phase gaz possède la symétrie D_{4h} , D_{2d} ou S_4 [107, 110]. Par définition même, la molécule est donc achirale et par conséquent elle ne se superpose pas à son image à travers un miroir plan. Il a déjà été rapporté qu'une surface pouvait induire une chiralité pour les molécules adsorbées et qui sont initialement achirales en phase gaz. Un phénomène désigné dans la littérature par chirogénèse [120]. Ceci a été démontré aussi bien pour des molécules isolées [121] que pour des couches minces auto-assemblées [120, 122, 123] sur des surfaces métalliques. Cependant, la chiralité induite sur des surfaces semiconductrices n'a été que rarement rapporté dans la littérature [124, 125].

La figure 3.10 montre que la conformation C_1 peut avoir deux orientations sur la surface de Si(100). Ceci est visible principalement à cause de l'angle que fait la molécule dans cette conformation par rapport à la normale. Ainsi, sur la figure 3.10, le lobe 5 fait un angle de $+12^\circ$ avec la normale sur (a) et de -12° sur (b). On constate ainsi que la molécule de NiTPP sur la topographie (a) est l'image à travers un miroir plan de celle sur (b). On le vérifie aussi pour les états inoccupés des deux même molécules comme le montre les figures (c) et (d). On établit ainsi une chiralité induite (ou prochiralité) pour la molécule de NiTPP dans la conformation C_1 adsorbée sur la surface de Si(100).

3.3.3 Étude par spectroscopie tunnel STS

La spectroscopie tunnel (dI/dV) permet de caractériser, sur un intervalle de tension donné, les différents états de conductance de la molécule [67, 68]. Il est possible alors d'identifier les niveaux d'énergie de différentes orbitales moléculaires telles que la HOMO et la LUMO dont l'identification revêt une grande importance pour les dispositifs d'électronique moléculaire [67, 68, 104]. La spectroscopie STS vient alors en complément de l'étude topographique qui elle permet d'avoir la répartition spatiale de la densité d'états électronique des orbitales identifiées. Pour une molécule dont on a pu avoir une haute résolution de sa structure interne, la spectroscopie tunnel peut être résolue spatialement. Ainsi, comme le montre la figure 3.11, des spectres dI/dV caractéristiques de chaque lobe de la molécule de NiTPP dans la conformation C_1 , ont pu être obtenus.

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NITPP SUR SI(100)

Le premier spectre, de couleur noire, révèle tous les états caractéristiques de la surface propre de silicium Si(100) en conformité avec ce qui est largement admis dans la littérature ¹ [40]. La qualité de cette spectroscopie réalisée sur la surface nous assure donc que les spectres enregistrés pour les différents lobes de la molécule sont indépendants de l'état de la pointe. L'examen des spectroscopies réalisées sur la molécule révèle, comme le suggérait d'ailleurs l'étude topographique, une grande similitude entre d'une part les lobes 1 et 3 puis d'autre part les lobes 2 et 4. Le spectre sur le lobe 5 quant à lui est différent de tous les autres. Ceci revient donc à avoir 3 groupes de spectres.

Chacun de ces groupes est identifié sur la figures 3.11 par 3 couleurs différentes. Les spectres 1 et 3, de couleur bleue, se distinguent par la présence de 3 pics identifiés par les lettres *A*, *B* et *C*. Le pic *A*, plus étalé que les deux autres, peut en réalité être déconvolué en deux pics : l'un centré sur -0.9 V et l'autre sur -1.4 V . Ceci correspond au pic caractéristique respectivement des liaisons π et σ du dimer de silicium [40]. Le pic *B*, centré sur $+0.4\text{ V}$, coïncide avec le pic caractéristique des états π^* de la surface [35, 40]. Ainsi, les états π et π^* de la surface de silicium semblent se refléter parfaitement au niveau des spectroscopies tunnel des lobes 1 et 3 de la molécule de NiTPP dans sa conformation C_1 . Le pic *C* quant à lui ne reflète pas directement un état particulier de la surface de silicium et serait donc caractéristique de la structure électronique propre à la molécule.

Considérons maintenant le deuxième groupe, de couleur verte, constitué des spectres 2 et 4. Bien qu'ils soient très différents des autres spectres, on peut tout de même relever que le premier pic dans les états inoccupés, noté *D*, n'est que légèrement décentré par rapport au pic caractéristique de l'état σ^* de la surface.

Le spectre du lobe 5, de couleur magenta sur la figure 3.11, présente un pic assez particulier, noté *E*, centré sur $+1.2\text{ V}$. Il se caractérise par son intensité et sa relative finesse par rapport aux autres pics des différentes spectroscopies. Pour les états occupés, on remarque que la densité d'états devient quasi nulle pour des tensions supérieures à -1.1 V . La ligne rouge en pointillé sur la figure 3.11 permet de voir clairement que c'est le cas aussi pour les spectroscopies des lobes 2 et 4 mais pas pour les spectroscopies 1 et 3. Ceci est donc en parfaite cohérence avec l'étude topographique précédente.

¹Voir *chapitre 1* pour plus de détail sur la structure de la surface propre de Si(100).

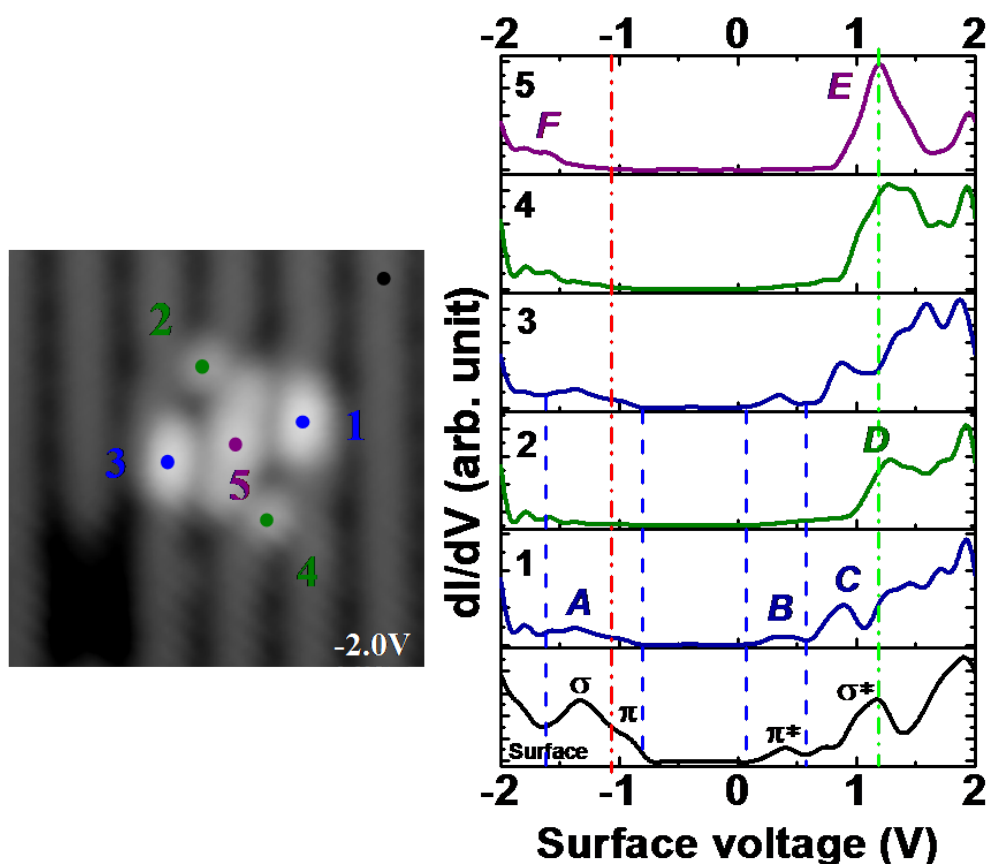


FIG. 3.11: Spectroscopie dI/dV de la molécule de NiTPP dans sa conformation C_1 - (a) Topographie STM (-1.5 V ; 50 pA ; $(3.9 \times 3.9)\text{ nm}^2$) sur laquelle ont été réalisées les spectroscopies tunnel représenté en (b) ci-contre. Les points numérotés indiquent les emplacements précis de la pointe lors des différentes spectroscopies. (b) Spectres dI/dV réalisées sur la surface et sur chacun des lobes de la molécule repéré par les numéros sur la topographie de la figure (a)

3.3.4 Hypothèse sur l'interaction avec la surface

L'analyse des faits expérimentaux relatés ci-dessus nous permet d'émettre un certain nombre d'hypothèses plausibles sur l'interaction de la molécule, dans la configuration C_1 , avec la surface. En effet, comme discuté précédemment, on peut partir de l'hypothèse que les 4 lobes périphériques de la conformation C_1 correspondent aux 4 cycles phényles latéraux de la molécule NiTPP. Les études topographiques et spectroscopiques permettent de conclure sans ambiguïté que les lobes 1 et 3 interagissent avec la surface de silicium de la même manière. Aussi, du point de vue de la topographie des états occupés, on peut se baser sur la littérature pour dire que ces deux lobes (1 et 3) pourraient correspondre à deux benzènes dans la conformation but-

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NITPP SUR SI(100)

terfly [66, 119, 126]. Par ailleurs, le fait que l'on retrouve des pics/bandes de densité d'états de la surface se refléter sur les spectroscopies tunnel de ces lobes indique la présence d'une liaison de type σ entre un atome de carbone d'un benzène et un atome de silicium de la surface. Dans la mesure où à priori aucun atome d'hydrogène ne se détache de la molécule, la possibilité la plus probable serait un attachement du benzène selon la disposition Butterfly [66, 119]. Ceci va aussi dans le sens d'une étude théorique menée par *Besley et al* [127].

Pour les lobes 2, 4 et 5, on peut partir de l'hypothèse qu'ils soient physisorbés. En effet, l'étude spectroscopique a révélé que, contrairement aux lobes 1 et 3, aucun état de surface ne se reflète clairement sur leur spectroscopies ce qui tend à indiquer une faible interaction au sens d'une absence de chimisorption avec la surface. Par ailleurs, on a vu que la densité des états occupés pour ces 3 lobes décroît de la même manière en fonction de la tension pour chuter au voisinage de $-1.1V$, figure 3.8. Ceci va dans le sens d'une similitude dans la nature de leur interaction avec la surface. Ainsi, les lobes 2 et 4 correspondraient à des benzènes physisorbés et le lobe 5 au cycle porphyrine découplé de la surface. Ceci implique donc que le gap que l'on voit entre les pics E et F sur le spectre du lobe 5 pourrait correspondre au gap HOMO-LUMO de la molécule de Nickel Porphyrine (NP). D'après le spectre, on peut l'estimer à $E_{(HOMO-LUMO)} = 2.7 eV$. D'après l'étude théorique de *Liao et al* [128], le gap HOMO-LUMO de la molécule de Nickel Porphyrine en phase gaz serait de $E_{th} = 2.6 eV$. Valeur plutôt proche de celle mesurée sur le spectre 5. Ceci tend donc à indiquer que le cycle porphyrine central de la molécule de NiTPP est vraisemblablement découplé de la surface de silicium.

3.3.5 Changement de conformation irréversible de C_1 vers C_2

Lors de l'exploration de la conformation C_1 , nous avons essayé d'obtenir des spectroscopies STS sur des intervalles plus larges que $[-2.5; +2.5]V$. C'est ainsi qu'on a découvert qu'il est possible d'induire un changement de conformation à travers l'excitation de la molécule à des tensions relativement élevées. La figure 3.12 montre un exemple d'un tel changement de la conformation C_1 vers une autre conformation nommée $C_2 - h$ dont l'étude est présentée dans la partie suivante.

La figure 3.12-a correspond à la topographie avant la réalisation de la spectroscopie. Le point rouge sur la molécule de NiTPP qui se trouve dans la conformation C_1 indique l'emplacement précis de la pointe pour la réalisation de la spectroscopie. Sur la figure 3.12-b, on voit la trace du spectre I/V dans l'intervalle $[-3.0; +3.0]V$. On observe alors une augmentation

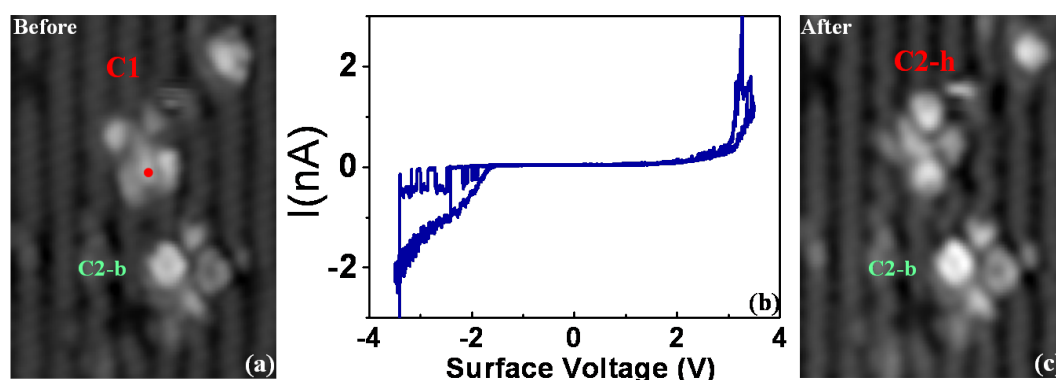


FIG. 3.12: Changement de conformation de C_1 vers C_2 de la molécule de NiTPP suite à une spectroscopie STS - (a) Topographie présentant deux molécule de NiTPP, l'une (en haut) dans l'état C_1 et la deuxième (en bas) dans l'état C_2 . Le point rouge sur la molécule du haut indique la position de la pointe lors de la réalisation de la spectroscopie $I(V)$. (b) spectre $I(V)$ aller-retour sur un intervalle $[-3.0; +3.0]V$. (c) Topographie réalisée juste après la spectroscopie $I(V)$ et montrant le changement de la conformation de la molécule du haut qui passe de la conformation C_1 vers C_2 . Paramètre de topographie : $-2.0 V$; $50 pA$; $(5.4 \times 16.4) nm^2$

brutale du courant et une différence entre l'aller et le retour ce qui est caractéristique d'un changement de la conductance de la jonction tunnel. Comme la spectroscopie I/V ne décrit pas de cycle réversible en forme d'hystérésis, il s'agit donc plutôt d'un changement de conformation [129, 130]. Une fois la spectroscopie réalisée, on revient sur le mode de topographie en courant constant et on constate le changement de conformation : la molécule qui se trouvait initialement dans l'état C_1 se transforme en un nouvel état C_2 . On note ici que l'excitation s'est faite de manière très locale car seule la molécule sur laquelle la spectroscopie a été effectuée a changé de conformation. La molécule en dessous reste dans son état initial.

Il est intéressant de noter ici que le passage de la conformation C_1 vers la conformation C_2 est irréversible. Les deux conformations sont très différentes d'un point de vue topographique. En particulier, il y a une importante réduction des éléments de symétrie de la molécule dans l'état C_2 par rapport à la phase gaz mais aussi par rapport à C_1 . Les deux conformations sont aussi très différentes d'un point de vue spectroscopique comme on va le voir plus loin dans ce chapitre.

3.4 Etude de la conformation C_2

3.4.1 Étude Topographique

Il s'agit de la conformation la plus observée sur les différents dépôts réalisés sur la surface de Si(100) dans les conditions expérimentales décrites plus haut. Comme le montre la figure 3.13, il a été possible de résoudre la structure interne de la molécule aussi bien dans les états occupés que dans les états inoccupés. De plus, de même que pour la conformation C_1 , la topographie de la molécule pour des tensions supérieures à -2.0V semble aux premiers abords stables. Cependant, notre étude a révélé que l'excitation de la molécule au-delà de cette tension et sous certaines conditions engendre l'activation d'une fonction bistable intramoléculaire. On montre par la suite que le contrôle de cette fonction est rendu possible grâce à des excitations électroniques locales.

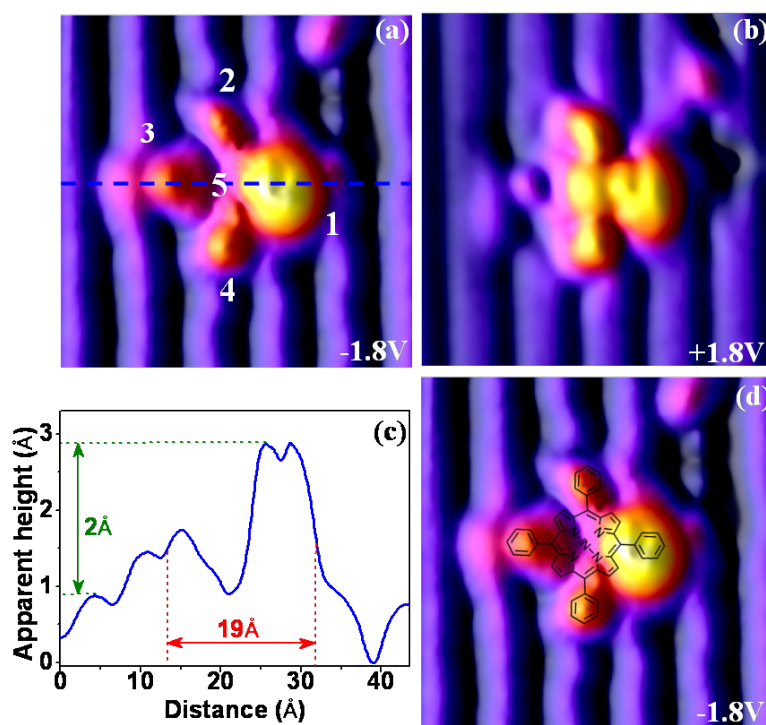


FIG. 3.13: Structure interne de la molécule de NiTPP dans sa conformation C_2 - Topographie des états occupés (a) et inoccupés (b). (c) Profil de hauteur apparente tracé selon la ligne représenté en pointillés sur (a). (d) Structure géométrique de la molécule de NiTPP superposée sur la topographie de C_2 . Paramètre des topographies : 50pA ; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$

3.4.1.1 Structure interne de la molécule

Sur la figure 3.13-a, on distingue les 4 lobes qui constituent la topographie des états occupés de la molécule dans la conformation C_2 . Vu la géométrie de la molécule de NiTPP, on peut légitimement envisager que chacun des lobes correspond à un cycle benzène périphérique tel que le suggère la figure 3.13-d. Le lobe noté 1 se distingue par une forte densité d'états comparé aux autres lobes. Ce lobe de forme circulaire s'étale sur un peu plus de 7 Å. Sa hauteur relative par rapport à la surface de silicium, qui serait aussi la hauteur relative correspondant à toute la molécule dans la conformation C_2 , est de 2 Å (figure 3.13-c). Une hauteur relative plus importante que celle mesurée pour la conformation C_1 (1.2 Å) pour une même tension d'imagerie. La même figure montre une largeur de la molécule adsorbée de 19 Å ce qui correspond à la valeur théorique de la molécule en phase gaz [105, 112].

Les lobes notés 2 et 4 sont très semblables et sont l'image l'un de l'autre par rapport au plan perpendiculaire à la molécule et passant par son milieu. De plus, vu leur positionnement par rapport aux lignes de dimer de silicium, il est fort probable que leur interaction avec la surface soit très faible. Évidemment, ces hypothèses seront à confirmer à travers l'étude des topographies à différentes tensions ainsi que les spectroscopies tunnel et les calculs DFT. Remarquons ensuite la petite protubérance blanche à gauche du lobe 3 (indiqué par une flèche sur la figure 3.13-a).

La figure 3.13-b montre une répartition des densités d'états inoccupés de la molécule qui révèle un nombre relativement élevé de lobes, en l'occurrence 7. Le lobe central est particulièrement intrigant car il apparaît très brillant dans les états inoccupés alors qu'il est inexistant dans les états occupés. Sans trop anticiper sur la suite, on ne peut pas écarter à ce stade la possibilité qu'il pourrait s'agir d'un état localisé caractéristique de l'atome de nickel de la porphyrine.

3.4.1.2 Topographies à différentes tensions

La figure 3.14 montre l'évolution de la topographie de la molécule sur l'intervalle [-2.0; +2.0]V. On peut alors constater en premier lieu la stabilité de la molécule sur cet intervalle ainsi que la variation notable de sa topographie en fonction de la tension.

Pour les états occupés, on remarque que la densité d'états au niveau du lobe 3 tend à diminuer en augmentant la tension (vers 0). De même pour les lobes 2 et 4. Seul le lobe 1 semble presque invariable sur l'intervalle [-2.0; -1.1]V.

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NiTPP SUR Si(100)

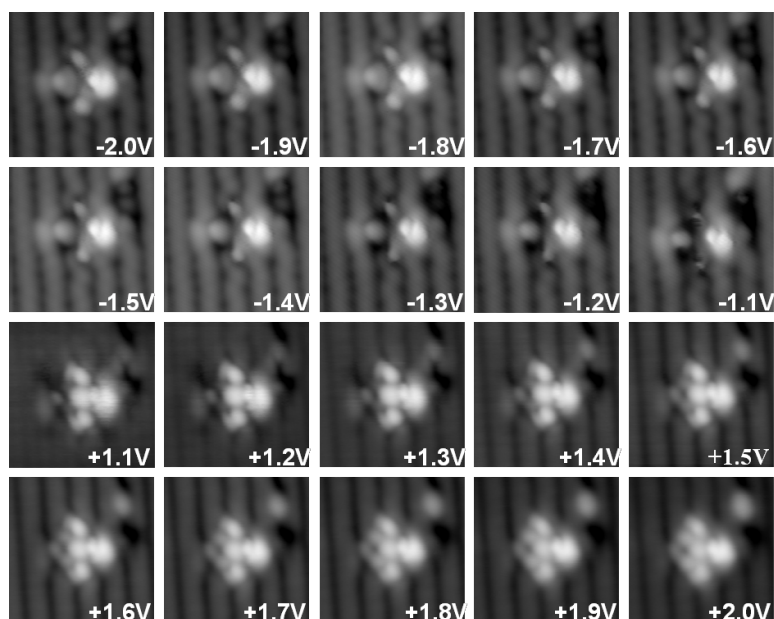


FIG. 3.14: Topographies à différentes tensions de la molécule de NiTPP dans la conformation C_2 - Paramètre de topographie pour toutes les images : 50 pA ; $(4.2 \times 4.2) \text{ nm}^2$

Pour ce qui est des états inoccupés, on observe que la densité d'états chute considérablement au niveau du lobe 3 en diminuant la tension de topographie. En revanche, elle semble peu varier sur toute la partie droite de la molécule et en particulier au niveau du lobe 1. Cette chute de la densité d'états au niveau du lobe 3 aussi bien pour les états occupés que les états inoccupés pourrait signifier que le cycle benzène associé à ce lobe (figure 3.13-c) soit physisorbé.

Le fait d'avoir le lobe 5 brillant dans les états inoccupés est en contradiction avec les études précédentes réalisés sur des substrats métalliques. En effet, dans leur étude concernant les monocouches de NiTPP sur la surface de Au(111), *Teugels et al* [111] font état de topographie montrant une dépression de la densité des états inoccupés au centre de la molécule. Ils attribuent cela à la faible probabilité d'avoir un courant tunnel à travers l'orbitale rempli d_{z^2} de l'atome de nickel. Cependant, le même argument a été utilisé dans des études antérieures, notamment celle menée par *Scudiero et al* [105], pour expliquer la différence de brillance du lobe central entre les molécules de CoTPP et NiTPP dans les états occupés. D'après cette même étude, l'atome de Co dans la molécule de CoTPP paraît beaucoup plus brillant que l'atome de Ni dans la molécule de NiTPP et ce à cause de son orbitale d_{z^2} à moitié rempli [105]. Ainsi, ce qu'on observe pour le lobe central est en cohérence avec les études menées sur les métaux dans les états occupés mais pas pour les états inoccupés.

Comme on l'a vu précédemment, l'interaction du métal central d'une MTPP avec le sub-

strat est fonction des phényles latéraux ¹ et de la structure de l'atome métallique [54, 105]. Pour NiTPP, l'atome de nickel serait en faible interaction avec les surfaces métalliques d'après ce qui a été rapporté dans la littérature. En est-il de même dans le cas de la surface de silicium Si(100) ? Les phényles latéraux continuent-ils à jouer leur rôle de *spacer* pour la partie centrale de la molécule ? Pour essayer de répondre à ces questions, on s'est attelé à confronter cette étude topographique avec une étude spectroscopique. Des calculs DFT, présentés plus loin, ont aussi été réalisés.

3.4.2 Étude spectroscopique

Dans la mesure où la molécule dans la conformation C_2 s'est avérée être très stable, il nous a été possible de réaliser des spectroscopies sur un intervalle de tension relativement large, en l'occurrence [-2.5 ; +2.5]V. La figure 3.15 représente un exemple caractéristique de spectroscopie STS locale réalisée sur les différents lobes d'une molécule de NiTPP visible sur l'image à gauche.

On remarque d'abord que les spectres des lobes 2 et 4 sont identiques tout comme le suggère l'étude topographique précédente. Ils présentent un pic caractéristique en positif noté *B* centré sur +1.6V. On remarque aussi un pic à +0.5V qui reflète celui de l'état de surface π^* ce qui indique la physisorption des benzènes associés à ces lobes tel que le suggérait d'ailleurs l'étude topographique. Le spectre du lobe 1 quand à lui se caractérise par un pic centré à -0.65V noté *A* sur la figure. Ce pic qui suggère une forte interaction entre la molécule et la surface explique parfaitement pourquoi on continue à voir une densité d'états relativement élevée, sur les topographies des états occupés, seulement sur le lobe 1. En effet, la ligne rouge d'abscisse -1.1V montre que la conductance sur les différents lobes de la molécule tend à s'annuler au voisinage de -1.1V sauf pour le lobe 1.

Tout comme pour la conformation C_1 , on ne peut pas réellement parler de HOMO ou de LUMO de la molécule adsorbée dans la mesure où celle-ci est chimisorbée. En effet, comme le montre la figure 3.15, les spectres des différents lobes sont différents et présentent des gaps entre les états occupés et inoccupés variables comme le suggérait d'ailleurs l'étude topographique précédente.

¹groupement chimique périphérique d'une manière générale : spacer

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NITPP SUR SI(100)

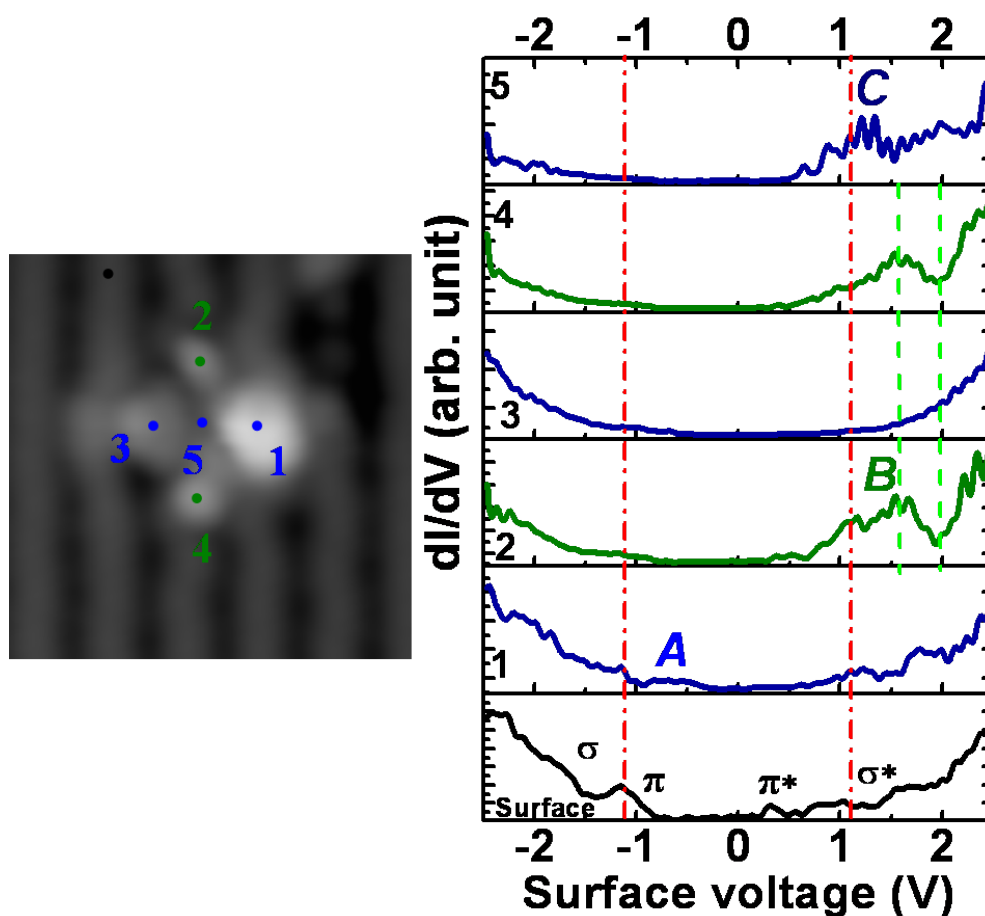


FIG. 3.15: Spectroscopie de la molécule NiTPP dans la conformation C_2 (C_2-b) - Les numéros sur la topographie à gauche correspondent au spectre numéroté. Paramètres de topographie : -2.0 V ; 50 pA ; $(3.9 \times 3.9)\text{ nm}^2$.

3.4.3 Calcul DFT : interaction de NiTPP dans la conformation C_2 avec la surface de Si(100)

Dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Henry Pinto¹, des calculs DFT de la molécule NiTPP adsorbée sur la surface de Si(100) ont été réalisés. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, les calculs ne sont pas complètement finis. Cependant, les résultats obtenus jusqu'à présent permettent d'obtenir des tendances et de confirmer, comme on le verra dans ce qui suit, certaines hypothèses sur l'interaction de la molécule avec la surface de Si(100).

¹Interdisciplinary Center for Nanotoxicity, Department of Chemistry, Jackson State University, Jackson, Mississippi 39217-0510, USA

3.4.3.1 Méthode de calcul utilisée

Les calculs ont été réalisés avec le logiciel VASP [71, 72] utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Buke and Ernzerhof [74]. Les électrons de cœurs $C - 1s^2$, $N - 1s^2$, Ni-[Ar] et Si-[Ne] sont décrits avec des potentiels de type PAW [131]. En utilisant un cutoff d'énergie cinétique de 400eV et une grille de Monkhorst-Pack avec un espacement entre les points k de 0.03 \AA^{-1} , on considère que l'énergie totale converge pour des valeurs inférieures à 1 meV par atome. Les optimisations ioniques ont été employées jusqu'à ce que toutes les forces soient inférieures à 0.02 eV\AA^{-1} .

La surface de silicium Si(100) a été modélisée par une super maille de $Si(100)6 \times 8$ d'une épaisseur de 5 couches séparées de 21 \AA selon l'axe (001). Toutes les liaisons pendantes à la base de ce slab ont été passivées par des atomes d'hydrogène. La molécule de NiTPP est placée en haut de la surface avec la super maille de Si(100)6x8. Dans cette modélisation, la dernière couche de Si-H est maintenue fixe pendant la relaxation.

Pour la simulation des images STM en mode courant constant ainsi que pour l'obtention des profils de hauteur apparente, le logiciel bSKAN [132] fut utilisé. Ce dernier utilise comme input les fonctions d'ondes calculées en amont par VASP pour déterminer le courant tunnel selon l'approche de Tersoff-Hamman [24]. On suppose alors que le courant est proportionnel aux densités d'états locales au niveau de la surface.

3.4.3.2 Images STM simulées

La figure 3.16 montre la confrontation des topographies STM avec les images simulées selon la méthode décrite précédemment. En (a), les topographies STM à différentes tensions de la conformation C_2 prise comme référence. En (b), les images simulées, selon la méthode exposée précédemment, correspondant aux différentes topographies de référence. En (c), la représentation géométrique après relaxation de la molécule adsorbée sur la surface de Si(100). On distingue alors les différentes liaisons covalentes qui s'établissent entre la molécule et la surface. Plusieurs conformations (8) ont été testées (*Cf. Annexe A*). La figure 3.16 représente celle où l'on a observé la meilleure correspondance avec l'expérience.

On constate en premier lieu que les lobes 2 et 4 sont parfaitement reproduits par les calculs DFT. C'est le cas d'ailleurs pour toutes les conformations testées présentées en annexe (*Cf. Annexe 2*). On confirme ainsi la physisorption des deux benzènes associés à ces deux lobes de

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NiTPP SUR Si(100)

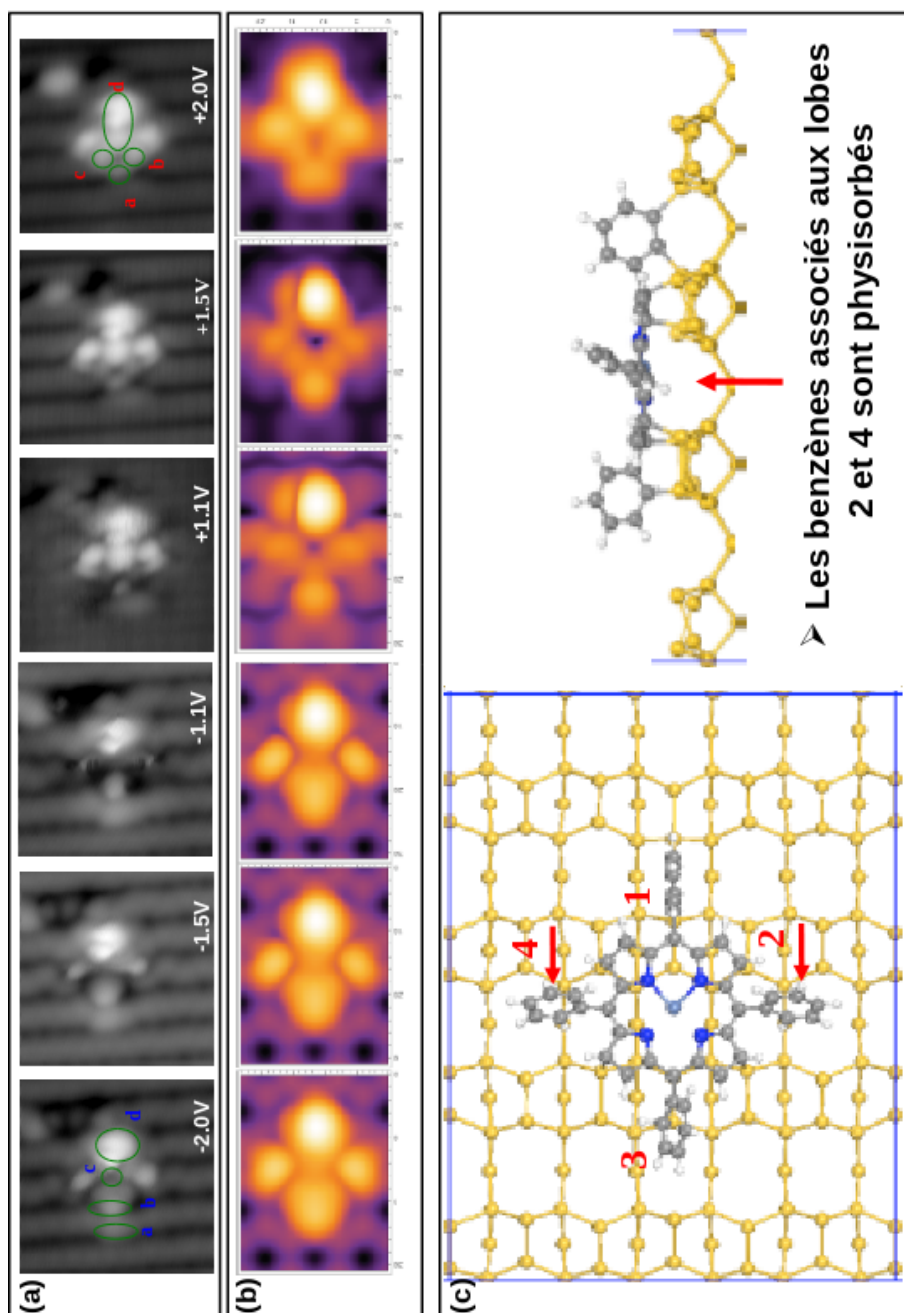


FIG. 3.16: Résultat des calculs DFT de la molécule de NiTPP adsorbé selon la conformation C_2 sur la surface de Si(100)- (a) Images STM de $C_2 - b$ prises comme référence. (b) Images STM simulées à partir du résultat des calculs DFT. (c) Configuration d'adsorption considérée en (b) montrant la physisorption des benzènes associés aux lobes 2 et 4.

densité d'états. Plus loin, on verra que cela est très important pour le contrôle du basculement du switch intramoléculaire.

Le lobe 1 est bien reproduit par les images STM simulées tout comme le lobe 3. On notera cependant l'absence de lobe brillant au centre de la molécule dans les images STM simulées. Précédemment, nous avons évoqué le fait que ce lobe pouvait correspondre à un état localisé de l'atome de nickel central. Dans cette hypothèse, une des pistes envisagées consiste à prendre en compte l'état d'oxydation de cet atome métallique. Cependant, cela semble assez délicat à implanter du point de vue des codes de calculs.

3.4.4 Une variante de la conformation C_2 : $C_2 - t$

Au cours de l'étude de la conformation C_2 , on s'est aperçu que sur certains sites la molécule change de conformation lors de topographies à des tensions inférieures à -2.0 V. La figure 3.17 montre un exemple d'un tel changement. Sur l'image (a) de la figure, on voit la topographie de la molécule à -2.0 V à priori normale. Sur l'image (b), on constate qu'en passant à une tension de -2.4 V, on induit le passage de la molécule à une conformation assez étrange où la densité d'états semble très perturbée au cours du balayage. Des études précédentes ont montré un phénomène similaire qui a été attribué à des changements de conformation suite à l'excitation de la molécule [90]. En revenant à une tension de -2.0 V, on constate qu'en réalité, ce qui est observé sur la topographie (b) est une superposition de deux états ou deux conformations relativement instables de la molécule à des tensions inférieures à -2.0 V (pour un courant de 50 pA). Les topographies (d) et (e) de la même figure permettent de distinguer ces deux nouvelles conformations. En comparant ces deux images, on constate qu'il s'agit à priori d'un même état avec une orientation différente de la bande brillante apparue suite à l'excitation de la molécule lors de la topo à haute tension. Un état qu'on a nommé $C_2 - h$ et qu'on se propose d'étudier en détail dans la suite. Cependant, une question se pose d'abord. Pour quelle raison certains sites C_2 se transforment en $C_2 - h$ et pas d'autres ?

3.4.5 Étude comparative de $C_2 - b$ et $C_2 - t$

Pour répondre à la question précédente, une étude comparative entre ces deux sites a été menée. Les molécules de NiTPP dans la conformation C_2 ont été divisées en deux sous-groupes : $C_2 - b$ pour les sites qui ne se transforment pas en $C_2 - h$ (b pour bloquée) et $C_2 - t$ pour les sites transformables (t pour transformable) ; voir figure 3.19. Une étude topographique, illustrée dans la figure 3.18, a ensuite été réalisée sur $C_2 - t$ sur l'intervalle de tension $[-1.8; +1.8V]$ V.

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NiTPP SUR Si(100)

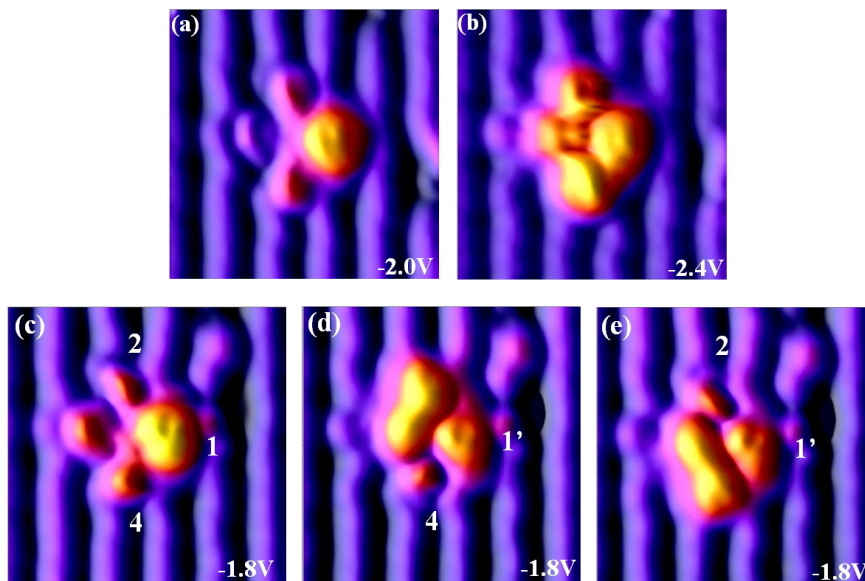


FIG. 3.17: Transformation de la molécule de NiTPP de $C_2 - t$ vers $C_2 - h$ - (a) Topographie de la molécule à $-2.0V$ avant transformation. (b) La même molécule topographiée à $-2.4V$. Comparaison de la molécule dans l'état $C_2 - t$ et les deux états bistable de $C_2 - h$ en (d) et (e). Paramètres de topographie : $50 pA$; $(3.9 \times 3.9) nm^2$

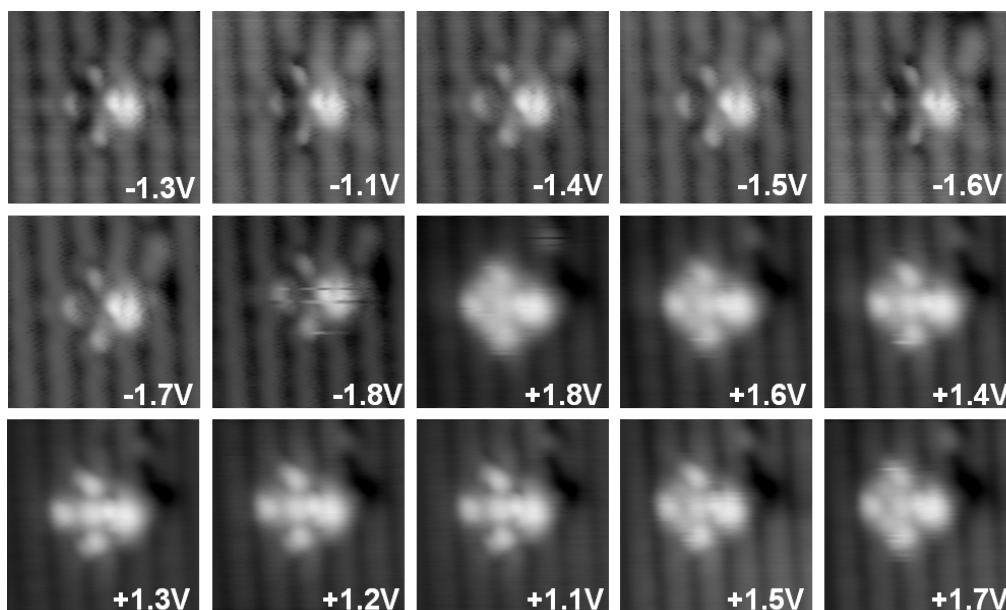


FIG. 3.18: Topographie à différentes tensions de la molécule de NiTPP dans la conformation $C_2 - t$ - Paramètre de topographie pour toutes les images : $50 pA$, $(4.2 \times 4.2) nm^2$

On s'est restreint à ce stade à cet intervalle afin de ne pas risquer d'induire le basculement vers la conformation $C_2 - h$.

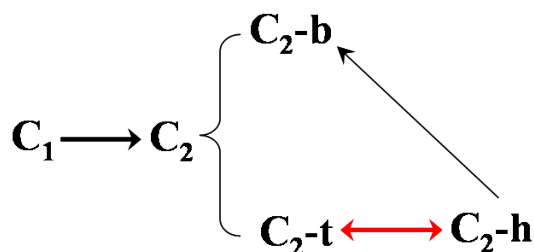


FIG. 3.19: Relation entre les différentes variantes de la conformation $C_2 -$

Au premier abord, des différences subtiles peuvent être remarquées dans l'évolution des topographies à différentes tensions entre la conformation $C_2 - t$ et $C_2 - b$. Des différences qui semblent ne concerner que la partie gauche de la molécule (selon l'orientation initialement adopté).

Afin de confirmer cela, une comparaison directe entre les deux conformations est présentée sur la figure A.6. Cette figure peut se diviser en trois domaines. Sur le premier, on voit l'évolution de la topographie de $C_2 - t$ pour des tension de -1.8V, -1.3V, +1.3V et +1.8V. Sur le deuxième domaine, on voit l'évolution de la topographie de $C_2 - b$ pour les mêmes tensions. Sur le dernier domaine, on voit la superposition des profils de hauteurs apparentes de $C_2 - t$ et $C_2 - b$ tracés selon la même ligne sur toutes les topographies et repérées par deux tirets en rouge sur la première topographie de la figure A.6.

Au premier abord, on remarque que sur les topographies à -1.8V une légère différence entre $C_2 - b$ et $C_2 - t$. En effet, on constate que le lobe 3 parait un peu plus étalé dans le cas de $C_2 - b$ que dans le cas de $C_2 - t$. Aussi, la petite protubérance à gauche de ce lobe décrite précédemment dans l'étude topographique de $C_2 - b$ n'est quasiment plus visible pour $C_2 - t$. Indiqué par une flèche sur la figure A.6, cette protubérance est encore plus visible à -1.3V pour la conformation $C_2 - b$.

L'examen de l'ensemble des figures de superposition de hauteur apparente permet de constater qu'aussi bien dans les états occupés que dans les états inoccupés, les profils des deux conformations $C_2 - t$ et $C_2 - b$ coïncident en tout point sauf pour la partie gauche de la molécule au niveau justement du lobe 3 et de la protubérance blanche. On constate ainsi que pour les topographies à des tensions négatives, la densité d'états est plus élevée au niveau de la partie gauche de la molécule (la protubérance blanche incluse) sur la conformation $C_2 - b$ par rapport à $C_2 - t$. La tendance s'inverse pour les densités d'états inoccupé où celle de $C_2 - t$ est plus élevée que $C_2 - b$.

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NITPP SUR SI(100)

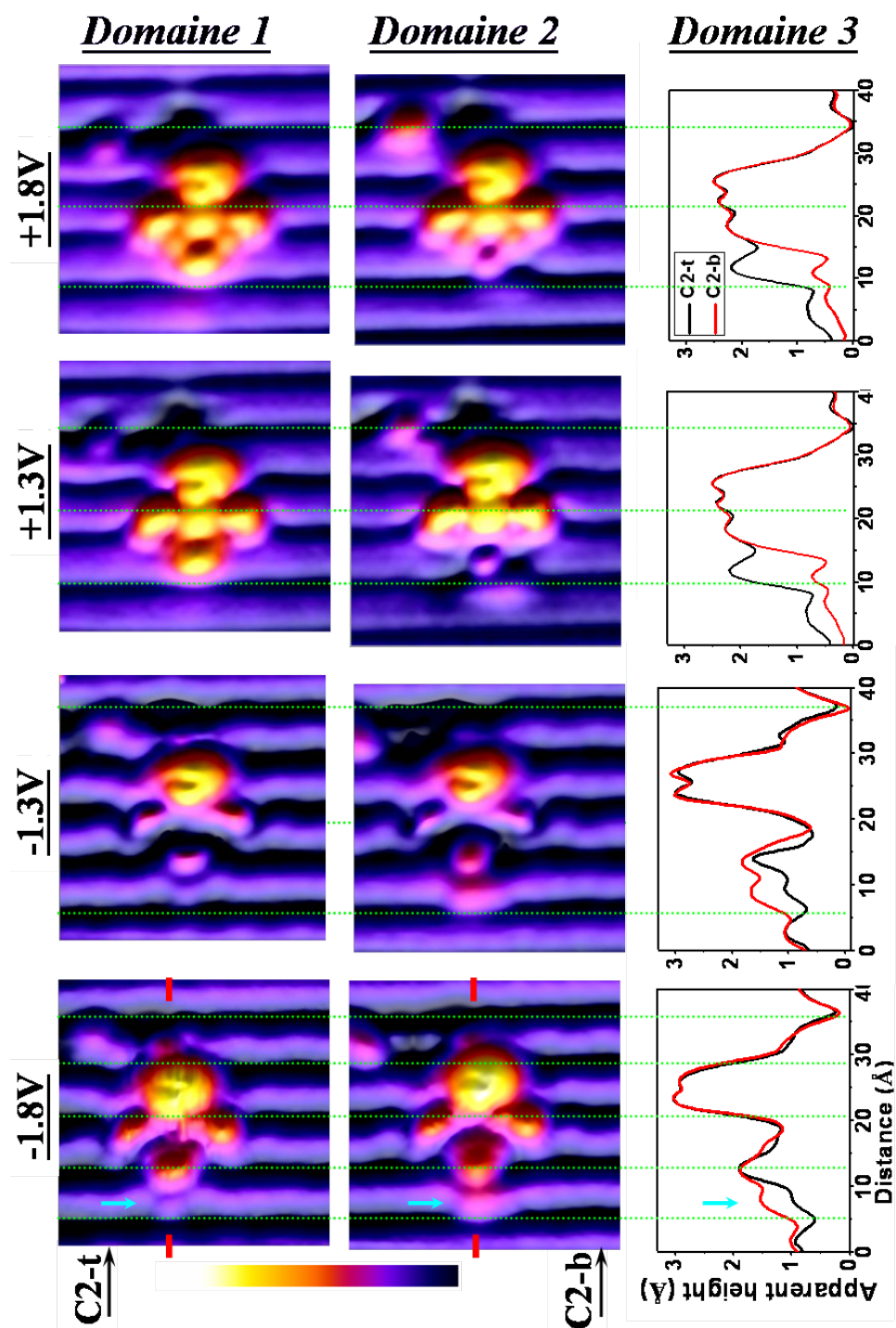


FIG. 3.20: Domaine 1 : topographies de C_2-t . Domaine 2 : topographies de C_2-b . Domaine 3 : superposition des profils de hauteurs apparentes de C_2-t et C_2-b . A cause du temps assez long entre les topographies des deux conformations, une légère dérive thermique est apparue. Les positions des images par rapport aux profils de hauteurs apparentes ont été alors légèrement corrigées. Paramètres de topographie pour toutes les images STM : 50pA ; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$

Ainsi, on vérifie que la différence entre les deux sites se situe uniquement au niveau du lobe gauche de la molécule numéro 3. On peut donc en conclure que le benzène associé à ce lobe interagit de manière différente avec la surface de Si(100) selon que la molécule est dans l'état $C_2 - t$ ou $C_2 - b$.

3.5 Étude de $C_2 - h$: fonction bistable intramoléculaire

3.5.1 Topographie de $C_2 - h$

Une fois la conformation $C_2 - t$ clairement identifiée, on peut maintenant étudier l'état $C_2 - h$ qui résulte de son excitation comme on l'a vu précédemment. La figure 3.21 permet de voir les éléments caractéristiques de la topographie de $C_2 - h$. On remarque d'abord qu'en passant à cet état, le lobe 1 de $C_2 - t$ change. Le nouveau lobe obtenu, noté 1', paraît moins étalé. On constate aussi que si la bande brillante est vers le haut, le lobe 4 garde le même aspect topographique qu'il avait initialement sur $C_2 - t$. De même pour le lobe 2 dans le cas où la bande brillante est vers le bas.

3.5.2 Spectroscopie de $C_2 - h$

Lors de notre investigation sur la conformation $C_2 - h$, les spectroscopies tunnel STS étaient très difficiles à obtenir du fait de l'efficacité de l'excitation électronique sur cette conformation. On a tout de même réussi à obtenir des spectroscopies sur un intervalle de tension ($[-1.5; +1.5]$ V) où cette excitation est de faible probabilité et ce en minimisant l'interaction pointe surface avec un courant de consigne relativement faible (15 pA) et une tension de topographie de $-1.5V$ ¹. La figure 3.22 montre les spectroscopies réalisés sur les différents lobes de la conformation $C_2 - h$.

Intéressons nous en particulier au spectre obtenu sur le lobe 2. La figure 3.22-c montre une comparaison directe entre ce dernier et le spectre obtenu sur le lobe 2 dans le cas de $C_2 - b$. Dans la mesure où on a déjà établi que les lobes 2 et 4 sont parfaitement identiques pour l'état $C_2 - t$ et $C_2 - b$, on peut en conclure ici qu'il en est de même pour le lobe 2 ou 4 de $C_2 - h$. Le benzène associé à ce lobe reste donc imperturbé et physisorbé après l'activation de la fonction bistable.

¹Les paramètres de la topographie qui précède la réalisation de la spectroscopie STS fixent la distance pointe-surface avant l'ouverture de la boucle de rétro-action.

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NITPP SUR SI(100)

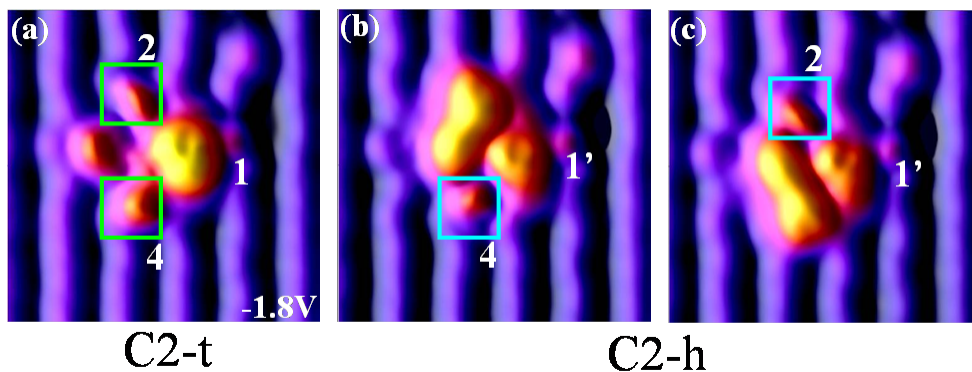


FIG. 3.21: Comparaison de la topographie de $C_2 - t$ avec celle de $C_2 - h$ - Topographie des états occupés à $-1.8V$ de (a) $C_2 - t$, (b) $C_2 - h$ avec la bande brillante vers le haut et (c) avec la bande brillante en bas. Paramètres des topographies : $50pA$; $(3.9 \times 3.9) nm^2$.

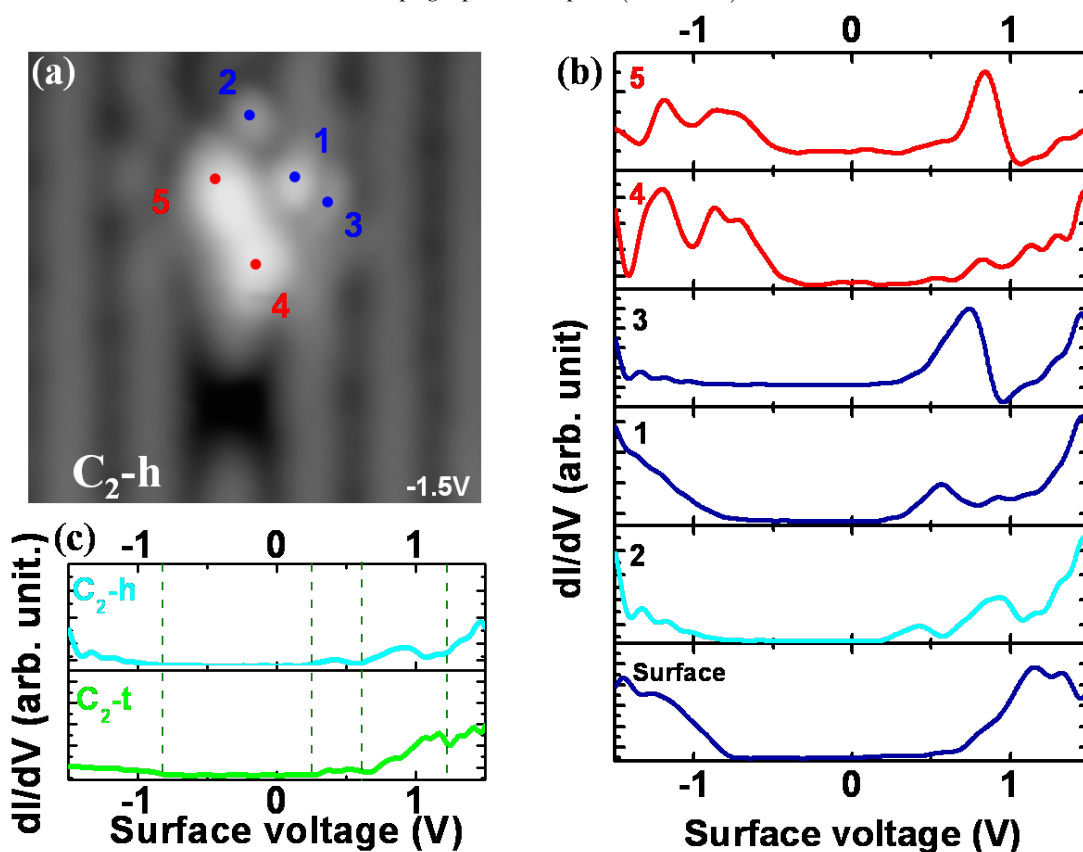


FIG. 3.22: Spectroscopie de la molécule de NiTPP dans l'état $C_2 - h$ - (a) Paramètre de topographie : $15 pA$, $(4.1 \times 4.1) nm^2$. (c) Comparaison entre le spectre STS obtenu sur le lobe 2 de $C_2 - h$ et celui obtenu sur le même lobe de $C_2 - t$

3.5.3 Excitation électronique du bistable intramoléculaire

Précédemment, nous avons observé que la position de la bande brillante pouvait basculer entre les deux positions haut et bas pour des tensions généralement supérieures à $-2.0V$. Afin de contrôler le basculement du bistable entre ces deux positions, nous avons entrepris de réaliser des séries de pulses de tension pour exciter la molécule.

Une étude préliminaire a permis de confirmer que le basculement ne peut être induit si le pulse est appliqué sur la surface, ni au voisinage direct de la molécule. Une statistique réalisée sur l'ensemble des lobes formant la topographie des états occupés de la molécule a permis de conclure que c'est au niveau des lobes 2 et 4 que la probabilité d'induire le basculement du bistable était (de loin) la plus élevée. On vérifie ainsi que le processus du basculement du bistable est local.

La figure 3.23 illustre la procédure employée pour induire le basculement du bistable intramoléculaire [9, 18]. On commence par réaliser une première topographie de la molécule avec des paramètres de topographie ne permettant pas d'induire le basculement, en l'occurrence $-1.8V$, $15pA$. La pointe du STM est ensuite positionnée sur le lobe 2 si la bande brillante est en bas (bistable down) ou 4 si la bande brillante est en haut (bistable up). Un offset peut alors être appliqué sur la position de la pointe afin de contrôler la valeur du courant d'excitation. A la fin du pulse, une nouvelle topographie en courant constant de la molécule est réalisée. Le basculement est alors détecté en terme de changement de topographie. On peut alors établir une corrélation entre le basculement et la variation du courant tunnel enregistré pendant l'excitation¹.

Dans l'exemple de la figure 3.23, le point vert indique la position de l'apex de la pointe. Elle se trouve initialement au-dessus du lobe 2 avec la bande brillante en bas, configuration désignée ici par $2d$ (d pour dark). Le premier plateau de faible courant, sur la trace de courant tunnel de la figure 3.23-b, correspond alors à la molécule dans cette configuration $2d$ en cohérence avec la faible densité d'états sur ce lobe. La distance pointe surface étant maintenue constante, on observe après un certain temps un saut au niveau du courant vers une valeur beaucoup plus élevée. Ceci est cohérent avec une augmentation de la densité d'états et donc avec le basculement de la bande brillante du bas vers le haut. Le lobe 2 initialement sombre $2d$ devient alors brillant $2b$ (b pour bright).

¹Cf. chapitre 2 pour plus de détail sur la procédure d'excitation

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NITPP SUR SI(100)

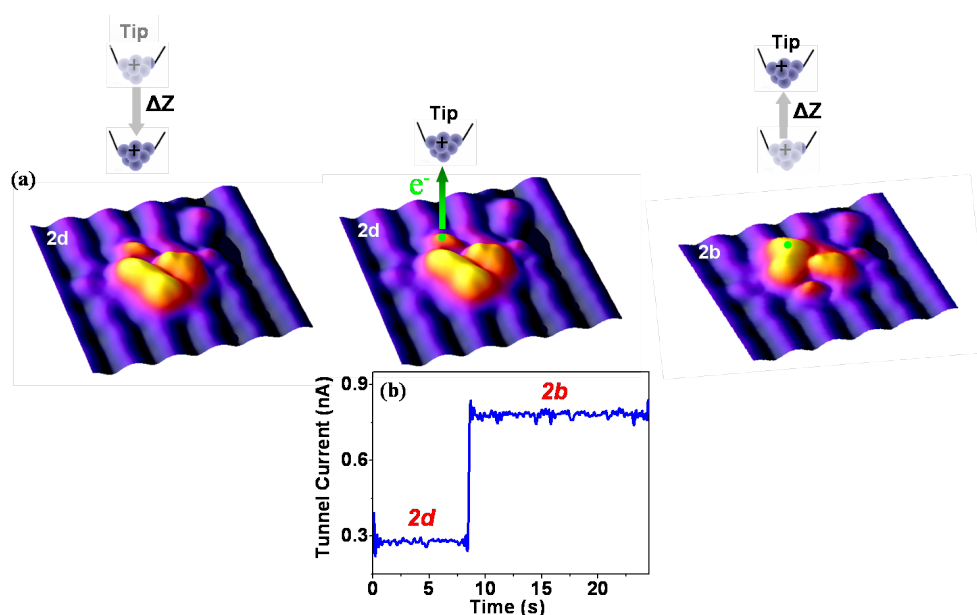


FIG. 3.23: Contrôle du basculement du bistable intramoléculaire par un pulse de tension - (a) Procédure d'excitation locale du bistable. (b) Trace de courant enregistrée pendant le pulse de tension à -2.0V . les deux plateaux de courant bas et haut correspondent respectivement aux états $2d$ et $2b$. Paramètres des topographies : -1.8V ; 50pA ; $(3.9 \times 3.9)\text{nm}^2$

3.5.4 Processus associé au basculement du bistable

Pour mieux comprendre le processus inhérent au contrôle de la fonction bistable intramoléculaire, une étude statistique fut réalisée. Elle a concerné les excitations réalisées selon différentes conditions initiales (pulse de tension sur $2b$, $3d$ et $3d$). Par souci de simplification, seule la transition $2d$ vers $2b$ est présentée ci-après. Les statistiques selon les autres conditions initiales sont présentées en annexe de ce manuscrit (Cf. Annexe A).

3.5.4.1 Processus électronique

La figure 3.24 montre les traces de courant tunnel enregistrées lors de l'excitation du bistable pour un même courant mais pour différentes tensions : -2.5V , -2.2V et -2.0V . Comme vu précédemment, on peut identifier les temps de transitions entre les états $2d$ et $2b$ ainsi que les courants moyens correspondants. il est possible alors de définir la charge moyenne susceptible d'activer le processus de basculement telle que $q_{2d \rightarrow 2b} = t_{2d \rightarrow 2b} * I_{2d \rightarrow 2b}$. On peut ensuite tracer la distribution du nombre d'événements de basculement enregistré en fonction de cette charge moyenne (Cf. Chapitre 2). Sur la figure 3.24, on observe que cette distribution suit une loi exponentielle décroissante. On en déduit alors que le processus de basculement est induit électroniquement [17, 18, 84] et ce pour chaque tension.

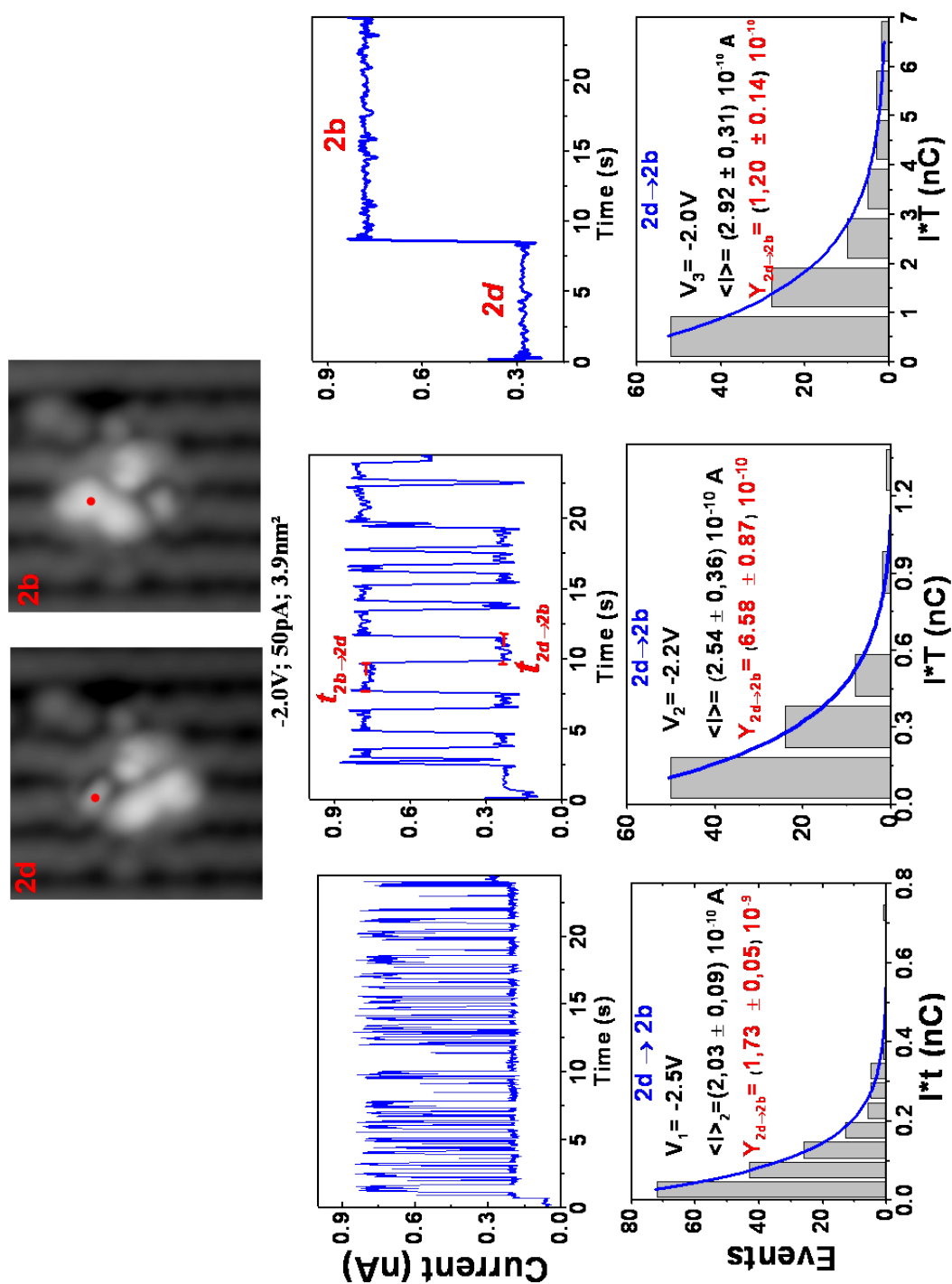


FIG. 3.24: Étude statistique du contrôle du basculement du bistable intramoléculaire de NiTPP dans la conformation $C_2 - h$ - On représente d'abord la topographie du bistable down (2d) et up (2b). Le point rouge indique la position de l'apex de la pointe pendant l'excitation. Sur la première ligne sont représentées les traces du courant tunnel enregistrés pendant l'excitation pour les 3 tensions étudiées. Juste en dessous, la distribution des évènements de basculement en fonction de la charge moyenne. Sont mentionnés sur chaque histogramme : la nature de la transition, la tension d'excitation, le courant moyen et le rendement quantique par électron (Yield)

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NITPP SUR SI(100)

Dans la mesure où sur la même trace de courant on peut définir le temps de transition $t_{2b \rightarrow 2d}$ et le courant moyen associé, on peut établir aussi une statistique pour la transition $2b \rightarrow 2d$. Dans le cas où la bande brillante est initialement en haut, on peut réaliser l'excitation sur le lobe 4. Ainsi, on définit 4 transitions possible : $2d \rightarrow 2b$, $2b \rightarrow 2d$, $4d \rightarrow 4b$ et $4b \rightarrow 4d$. La statistique sur ces transitions est présentée en annexe.

3.5.4.2 Résolution énergétique

Les traces de courant tunnel de la figure 3.24 permettent de déduire que la fréquence de transition diminue en fonction de la tension. En effet, pour un pulse de même durée et avec les mêmes conditions de topographie initiale, on remarque un grand nombre de transitions à -2.5 V. Ce nombre diminue pour une tension de -2.2 V et se réduit à une seule transition pour la tension de -2.0 V. Ceci est parfaitement cohérent avec la diminution des valeurs de rendement quantique par électron (Yield) mesuré pour chaque tension où $Y = (1.73 \pm 0.05)10^{-9}$, $(6.58 \pm 0.87)10^{-10}$ et $(1.20 \pm 0.14)10^{-10}$ respectivement pour -2.5V, -2.2V et -2.0V.

L'étude présentée dans la figure 3.24 concerne la transition $2d$ vers $2b$. Les pulses sont alors appliqués initialement sur le lobe 2. Comme on l'a vu précédemment, la densité d'états au niveau de ces lobes 2 et 4 reste inchangée après l'activation de la fonction bistable à partir de l'état $C_2 - t$. Le benzène associé à ce lobe reste alors physisorbé. Sur la figure 3.25 sont superposés l'évolution des yields en fonction de la tension et le spectre dI/dV obtenu sur le lobe 2. On peut alors constater que la chute du yield du basculement du bistable intramoléculaire est parfaitement corrélée à la chute de la densité d'états au niveau du lobe 2. Ainsi, on peut en conclure que le basculement du bistable est énergétiquement résonnant avec l'état C du spectre dI/dV du lobe 2.

3.5.4.3 Désactivation de la fonction bistable

Lors de notre étude statistique, on s'est rendu compte que dans certains cas, on pouvait induire le basculement de la molécule de l'état $C_2 - h$ vers l'état $C_2 - t$. Dans ce cas, la trace de courant tunnel enregistré lors de l'excitation est assez caractéristique. La figure 3.26 montre un exemple où on observe effectivement le retour de la molécule à l'état $C_2 - t$ et donc la désactivation de la fonction bistable intramoléculaire. Bien qu'aucune étude statistique ne fut réalisée pour cette transition, le fait de l'avoir observée à plusieurs reprises et pour différentes molécules nous conforte dans l'idée qu'il s'agit bien d'un processus susceptible d'être contrôlé.

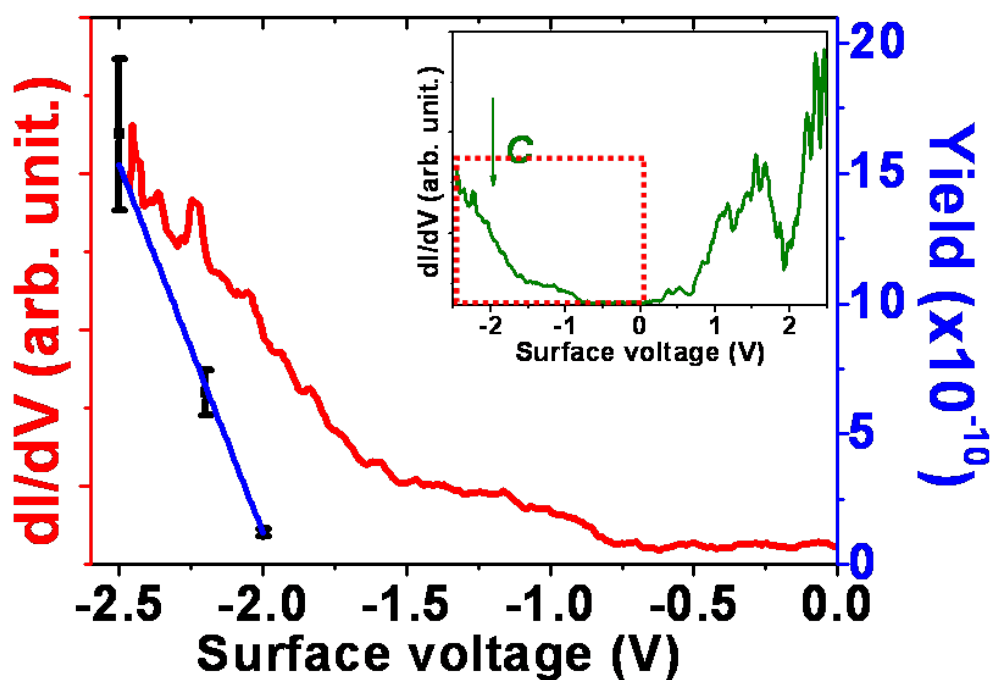


FIG. 3.25: Superposition de la variation du Yield du basculement du bistable en fonction de la tension avec le spectre dI/dV obtenu sur le lobe 2. - *Insert* : Partie du spectre STS (cadre en pointillés rouges) employé pour la comparaison.

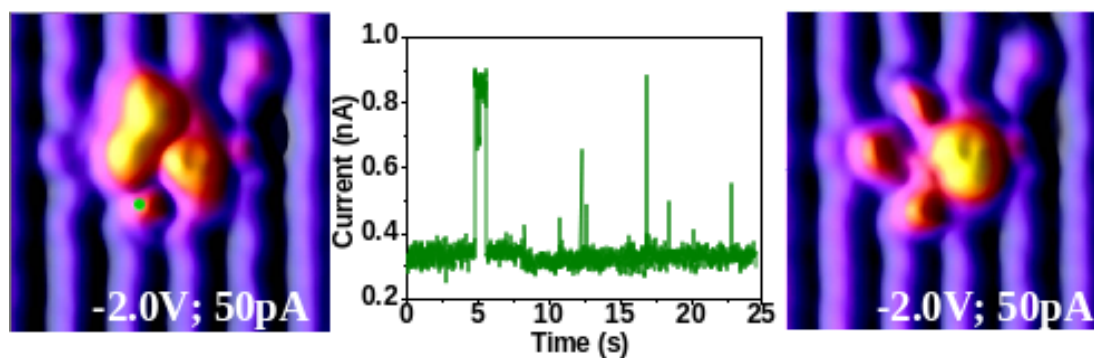


FIG. 3.26: Désactivation de la fonction bistable intramoléculaire - *Topographie STM* ($-2.0V$; $50pA$; $(3.9 \times 3.9) nm^2$) avant (a) et après (c) l'application d'un pulse de tension (b) engendrant la désactivation de la fonction bistable intramoléculaire (le point vert indique l'emplacement du pulse).

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE NITPP SUR SI(100)

3.5.5 Conclusion sur le bistable intramoléculaire

Cette étude nous a donc permis d'activer une fonction bistable intra-moléculaire. Grâce à des excitations électroniques, il nous a été possible de contrôler le basculement du bistable entre deux positions up et down. Le processus inhérent à ce basculement est :

- Spatialement localisé sur un des lobes 2 ou 4 imperturbé. Le cycle benzène associé à ce lobe est physisorbé.
- Électroniquement induit comme le prouve l'étude statistique.
- Énergétiquement résonnant avec l'état C du spectre dI/dV obtenu sur le lobe sur lequel est réalisé l'excitation donc soit 2 soit 4.

Il est important de noter ici que les lobes sur lesquels l'excitation électronique pour activer le basculement du bistable est appliquée, en l'occurrence les lobes 2 et 4, sont physisorbés. Ceci indique que le processus de basculement du bistable fait intervenir en premier lieu des processus internes à la molécule et non via son interaction avec la surface telle que la brisure ou la création d'une liaison covalente. On peut ainsi envisager l'activation du basculement du bistable à travers l'excitation non locale d'une molécule en contact directe avec l'un des lobes 2 ou 4. Ce type de configuration sera étudié lors du dernier chapitre de ce manuscrit : Étude des dispositifs bimoléculaires (*Cf. Chapitre 5*).

Chapitre 4

Étude de la molécule de CuTPP sur Si(100)

Cette étude fait suite à celle entreprise pour NiTPP dans le chapitre précédent. La stratégie adoptée reste la même à savoir : commencer par étudier les propriétés électroniques de la molécule ainsi que son interaction avec la surface avant d'étudier d'éventuels processus de manipulation à travers des excitations électroniques. Contrairement à la molécule de NiTPP qui a été considérée comme une molécule modèle pour l'étude de divers processus (*Cf. Chapitre 3*), très peu d'études ont concerné la molécule de CuTPP. L'étude présentée dans ce chapitre montre que cette molécule mérite plus d'attention. En effet, cette étude révèle qu'adsorbée sur la surface propre de Si(100), la molécule de CuTPP montre des propriétés électroniques très intéressantes (changement de conformation, fonction mémoire...) qui en font une bonne candidate pour de potentiels dispositifs d'électronique moléculaire.

4.1 Propriétés intrinsèques de la molécule de CuTPP

4.1.1 Structure électronique

D'après la représentation de Lewis de la figure 4.1, la molécule de CuTPP, de formule brute $C_{44}H_{28}N_4Cu$, ne se distingue au premier abord de la molécule de NiTPP que par son atome métallique central. Aussi minime que cette différence peut paraître, on verra dans la suite de ce chapitre qu'elle engendre pour les deux molécules des propriétés d'adsorption sur la surface de Si(100) complètement différentes. Tel que représenté sur la figure 4.1-a, l'atome de cuivre au centre de la molécule de CuTPP est oxydé deux fois [133].

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

Sa configuration électronique ($Cu^{2+} : [Ar] 3(d_{xy})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1$) fait alors que la molécule présente un électron non apparié sur l'orbitale moléculaire de plus haute énergie [107] (b_{1g} sur la figure 4.1-b).

Le caractère paramagnétique de la molécule, qu'on peut prédire du fait de la présence de cet électron non apparié sur le diagramme d'énergie, a déjà été démontré expérimentalement [133, 134]. Donc, contrairement au cas de la molécule de NiTPP, les calculs DFT pour le cas de la molécule de CuTPP nécessiteront la prise en compte de la polarisation en spin.

4.1.2 Symétrie et géométrie de la molécule en phase gaz

Tout comme la molécule de NiTPP (Cf. Chapitre 4), la molécule de CuTPP peut être dans une forme de symétrie D_{4h} . La prise en compte des modes de vibration de la molécule fait apparaître aussi des formes de moindre symétrie et en particulier D_{2d} et S_4 dont l'existence a déjà été confirmée [134]. Vu les diverses possibilités de symétrie de la molécule, il est possible d'anticiper en envisageant l'existence de plusieurs conformation de la molécule adsorbée sur la surface de Si(100).

Récemment, *Diller et al* [135] ont montré qu'une fois adsorbées sur la surface de Cu(100), les molécules de CuTPP organisées en monocouches adoptent une symétrie non planaire. Ainsi, d'après cette étude, les cycles phényles font un angle compris entre 40 et 50° par rapport au plan médian du macro-cycle porphyrine. Donc, ces cycles sont susceptibles de jouer le rôle de *spacer* (Cf. chapitre 3). Serait-ce suffisant pour ne pas avoir de forte interaction entre d'une part le cycle porphyrine central (en particulier l'atome de cuivre) et d'autre part la surface ?

4.2 Étude topographique de la molécule de CuTPP sur Si(100)

4.2.1 Conditions de dépôt

Les molécules de CuTPP ont été achetées à la compagnie Sigma Aldrich. Elles se présentent sous forme de poudre de couleur rouge. La technique de dépôt est identique à celle employée pour le dépôt de la molécule de NiTPP (Cf. chapitre 3). Pour aboutir à des taux de couverture de l'ordre de 0.1 ML , la surface propre de silicium, refroidie à 12 K , a été exposée pendant ~ 3 secondes au flux du creuset de la cellule de Knudsen portée à une température de 260 °C. L'étude thermodynamique de *M. Gamboa et al* [114] permet de vérifier que la température calibrée pour le dépôt de CuTPP est bien inférieure à la température de dissociation ; $T_{dis} = 399$ °C.

4.2 Étude topographique de la molécule de CuTPP sur Si(100)

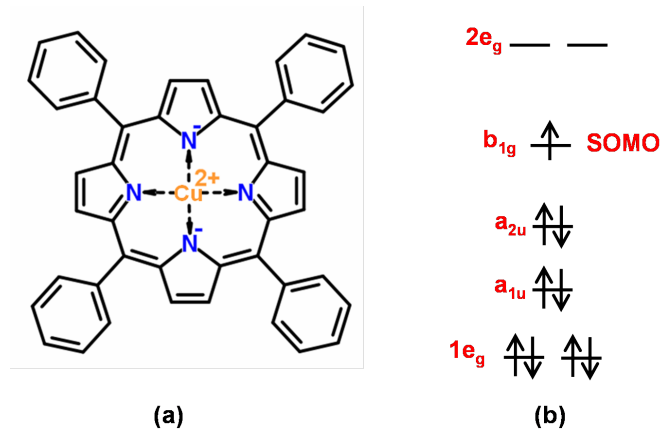


FIG. 4.1: Structure de la molécule de CuTPP - (a) Représentation 2D de la géométrie de la molécule faisant apparaître l'état d'oxydation de l'atome de cuivre. (b) Diagramme des niveaux d'énergie moléculaires selon Liao et al [107]

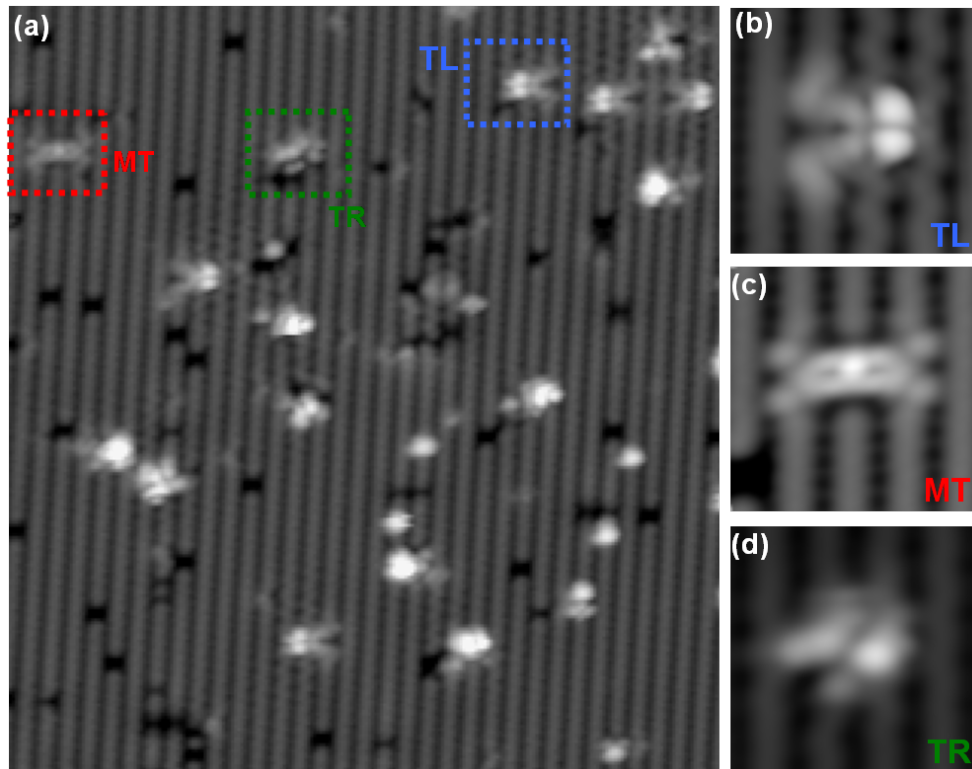


FIG. 4.2: Principaux sites d'adsorption de la molécule de CuTPP sur la surface propre de Si(100) à 5K - (a) Topographie caractéristique d'une surface de silicium Si(100) à 5K après dépôt de molécule de CuTPP (50pA, $(27.3 \times 27.3) \text{ nm}^2$). Topographie à haute résolution (50 pA; $(3.4 \times 3.4) \text{ nm}^2$) des états occupés des conformations TL, MT et TR respectivement (b), (c) et (d).

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

Ceci tend à indiquer que les sites d'adsorption observés correspondent à des molécules de CuTPP non dissociées. Les dépôts dont l'étude est présentée dans ce chapitre ont été réalisées sur la surface de Si(100) dopé n. Une étude préliminaire réalisée sur des échantillons dopés p est présentée en annexe (Cf. *Annexe 2*).

4.2.2 Les différents sites d'adsorption

La figure 4.2-a présente une topographie caractéristique de la surface de Si(100) après un dépôt de molécules de CuTPP. On constate tout d'abord la faible densité de défauts ce qui va encore une fois dans le sens de la non dissociation de la molécule lors du dépôt. Ensuite, l'étude topographique préliminaire a permis d'identifier 3 principaux sites d'adsorption. Ils sont repérés sur la topographie de la figure 4.2-a par des rectangles de couleur différente. Désignés par TL, MT et TR, les topographies à haute résolution des états occupés de ces trois sites sont présentées respectivement en (b), (c) et (d) de la même figure 4.2. Dans la suite, j'expose les propriétés électroniques et l'interaction avec la surface de chacune de ces conformations ainsi que leurs réponses à des excitations électroniques.

4.3 Étude de la conformation TL

Dans les conditions de dépôt présentées précédemment et sur la surface d'un échantillon dopé n ¹, la conformation TL est celle qu'on observe le plus comme le suggère d'ailleurs la figure 4.2-a. Elle fut donc naturellement la première conformation à être étudiée.

4.3.1 Etude topographique

4.3.1.1 Structure interne

La figure 4.3 montre la résolution d'une structure interne complexe de la molécule de CuTPP dans sa conformation nommée TL. Tout d'abord, aussi bien dans la topographie des états occupés que celle des états inoccupés, on remarque que la molécule présente une symétrie miroir par rapport au plan passant par la droite M (en pointillés verts). Ainsi, si on considère les lobes 2 et 3 de la figure 4.3-b, on remarque qu'ils sont identiques respectivement aux lobes 1 et 4. Ceci sera confirmé ultérieurement par l'étude spectroscopique. Cette symétrie miroir permet évidemment de simplifier nos hypothèses sur l'interaction de la molécule avec la surface.

¹Cela est différent dans le cas d'un échantillon dopé p (Cf. *Annexe B*)

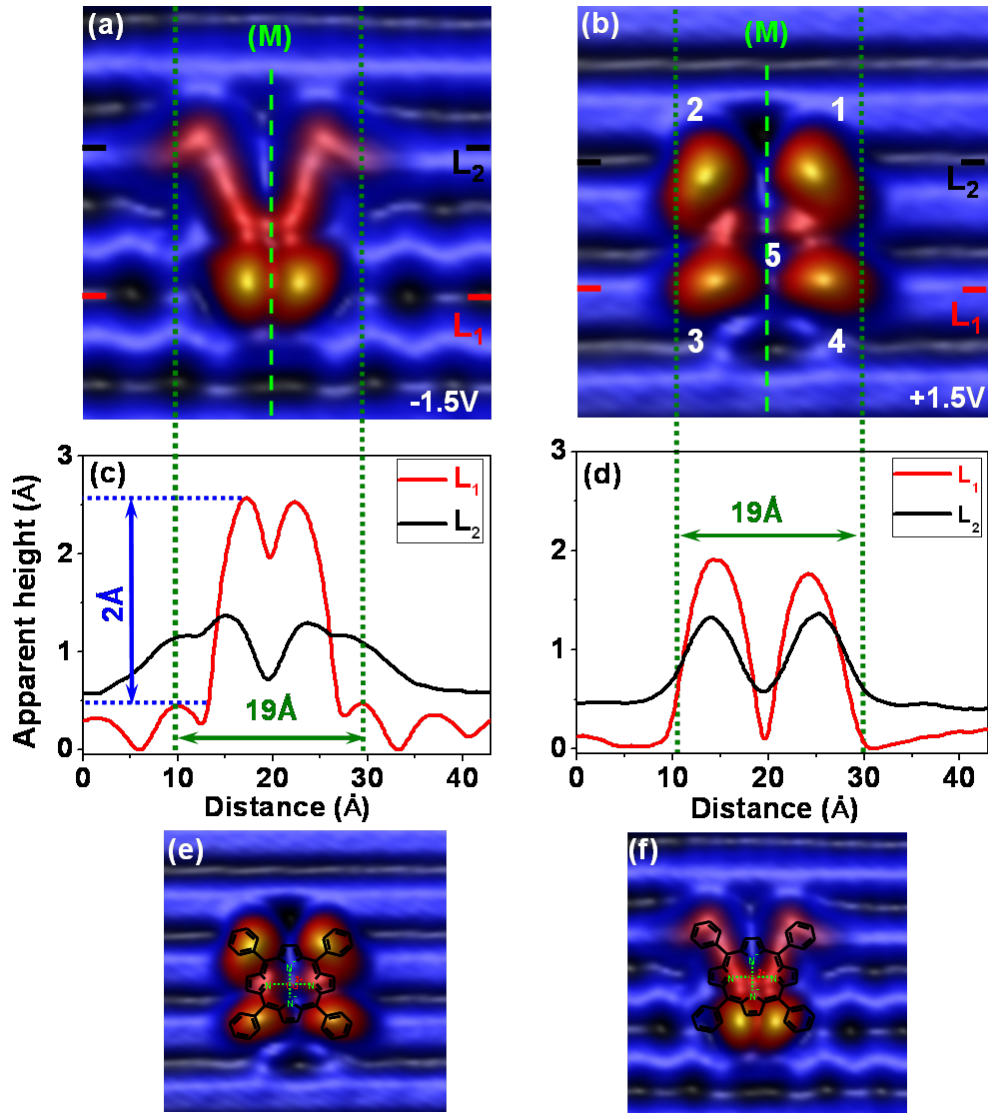


FIG. 4.3: Structure interne de la molécule de CuTPP dans sa conformation TL - Topographies à haute résolution (50pA ; $(4 \times 4)\text{nm}^2$) des états occupés (a) et inoccupés (b). (c) et (d) profils des hauteurs apparentes, respectivement des états occupés et inoccupés, selon les lignes L_1 et L_2 . Superposition de la structure chimique et des topographies des états inoccupés (e) et occupés (f) de la molécule de CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100)

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

En examinant à présent les profils de hauteur apparente, on constate qu'ils reflètent la symétrie de la molécule. Ensuite, on vérifie qu'on retrouve la largeur théorique de la molécule $\sim 19 \text{ \AA}$ [107, 133]. La hauteur apparente de la molécule par rapport à la surface de silicium, de l'ordre de 2 \AA , est donnée par le profil selon la ligne L_2 (figure 4.3-c).

En tenant compte de la géométrie de la molécule, on peut associer chacun des lobes visibles sur la topographie des états inoccupés de la molécule de CuTPP à un cycle phényle (figures 4.3-e et 4.3-f) de sorte que la structure chimique de la molécule et les topographies STM se superposent. On peut remarquer sur les topographies larges (figure 4.2) et celles à plus grande résolution (figure 4.3-a) une propriété très intéressante. En effet, on remarque le buckling des dimères de silicium autour de la molécule et plus précisément autour des lobes 3 et 4, alors que les dimères de silicium apparaissent symétriques autour des lobes 1 et 2. Différentes études menées par *D. Riedel et al* [65, 126] montrent que lorsqu'une partie d'une molécule est physisorbée, cela s'accompagne par le buckling des dimères adjacents (partie gauche de la figure 4.4-a, molécule de biphenyle). Aussi, il a été montré que si cette partie libre de la molécule s'attache à la surface, cela s'accompagne par la disparition du buckling des dimères (partie droite de la figure 4.4-a). Une autre étude menée par *O. Warschkow* [136] décrit le même phénomène dans le cas de la molécule d'acétone partiellement physisorbée sur Si(100). Ceci indique, dans le cas de CuTPP sur Si(100), que les deux benzènes associés aux lobes 3 et 4 provoquent le buckling des dimères qui leurs sont adjacents et seraient donc physisorbés.

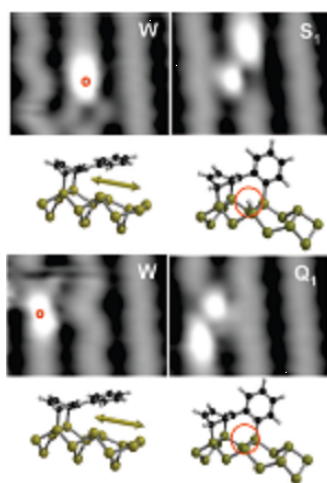


FIG. 4.4: Changement de configuration d'adsorption de la molécule de biphenyle sur Si(100)
- L'état *W* correspond à la conformation où l'un des phényles est physisorbé. On voit alors le buckling des dimères. Le passage aux états chimisorbés S_1 et Q_1 (suite à un pulse électrique) engendre la disparition du buckling des dimères. Paramètres topographie : -1.2 V ; 240 pA ; $(2.2 \times 1.8) \text{ nm}^2$. Reprinted with permission from Riedel et al [65], copyright (2009) American Chemical Society.

4.3.1.2 Évolution, en fonction de la tension de surface, de la topographie

La figure 4.5 montre l'évolution de la topographie de la molécule de CuTPP dans la conformation TL en fonction de la tension. On constate tout d'abord la stabilité des topographies de cette conformation sur l'intervalle $[-1.7 ; +2.0]$ V. Ensuite, on remarque que la topographie dans les états occupés n'évolue quasiment pas alors qu'on observe une grande évolution sur les topographies des états inoccupés. En effet, on peut constater que la densité d'états au niveau des lobes 3, 4 et 5, bien résolus pour des tensions supérieures à $+1.7$ V, s'atténue progressivement jusqu'à disparaître quasiment au voisinage de $+1.1$ V. Par contre, la densité de charge au niveau des lobes 1 et 2 reste quasiment identique tant pour les états occupés $[-1.7, -1.0]$ V que pour les états inoccupés $[+0.9 ; +1.9]$ V. Notons ici la perturbation de la topographie de la molécule observée pour une tension de -1.8 V.

La figure 4.6 permet de vérifier cette évolution particulière des lobes constituant la topographie des états inoccupés de la conformation TL. On peut voir clairement que les profils de hauteur apparente pour différentes tensions, selon la ligne en pointillés rouges, se superposent sur le lobe 1. Par contre, on observe une nette croissance de la hauteur apparente sur les lobes 5 et 3 lorsque la tension de surface augmente. Cependant, cette évolution n'est pas uniforme car on voit que la hauteur apparente pour le lobe 3 n'augmente plus au delà de $+1.7$ V contrairement au lobe central 5. Ceci suggère que les lobes 3 et 4 soient sensiblement découplés électroniquement du lobe 5. On verra par la suite que ceci est parfaitement cohérent avec les spectroscopies STS locales réalisées sur chaque lobe.

4.3.1.3 État précurseur ?

Lors de l'exploration de la surface à grande échelle, des sites particuliers, repérés par une flèche verte sur la figure 4.7-a ont attiré notre attention. Cependant, généralement les tentatives de les imager à plus petites échelles se soldent par un changement de conformation vers la conformation TL. Il convient ici de rappeler que quand on passe à haute résolution tout en gardant la même tension et le même courant de topographie, le nombre d'électrons injectés par unité de surface augmente. Ainsi, la molécule sur les topographies à petite échelle est exposée à plus d'électrons que quand on la topographie à grande échelle. Donc, Afin de parvenir à topographier ce qu'on pensait être un état précurseur de la conformation TL, on a baissé le courant de consigne pour les topographies à petites échelles.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

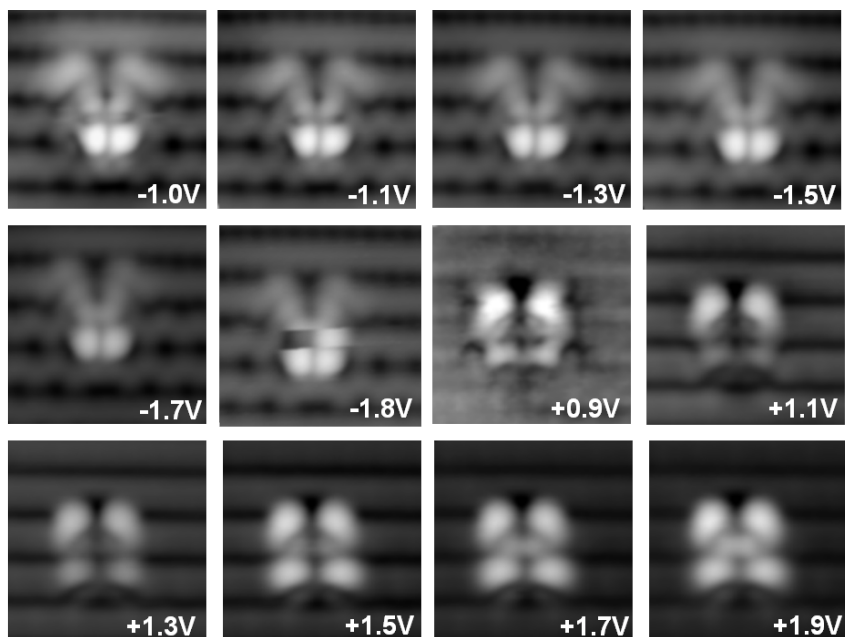


FIG. 4.5: Évolution, en fonction de la tension, de la topographie de la molécule de CuTPP dans sa conformation TL adsorbée sur Si(100) dopé n - Paramètres pour toutes les topographies : 70 pA, $(3.4 \times 3.4) \text{ nm}^2$

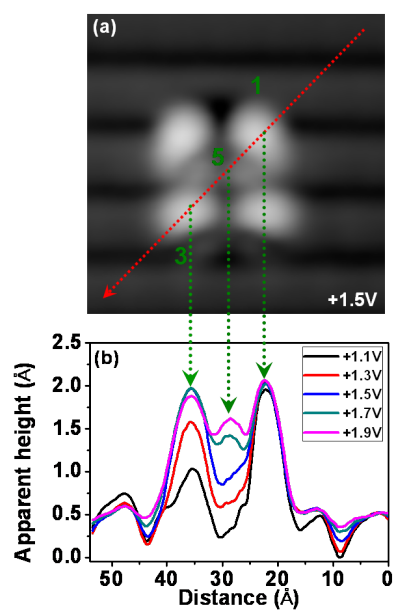


FIG. 4.6: Variation, en fonction de la tension, de la hauteur relative des différents lobes constituant la topographie des états inoccupés de la molécule de CuTPP dans sa conformation TL

En effet, la figure 4.7-c permet de voir qu'il est possible d'induire le basculement de cet état vers la conformation TL en augmentant le courant de consigne, de 15pA à 50 pA, tout en gardant la même tension et la même échelle de topographie. La figure 4.7-d permet de vérifier que la molécule de CuTPP reste stable dans sa conformation TL obtenue après le changement de conformation.

Plus loin, on verra que l'état désigné à tort ici par état précurseur correspond en réalité à la topographie des états occupés d'un site d'adsorption particulier, nommé TL-BB, obtenu suite à une excitation appliquée localement à la molécule de CuTPP (initialement dans la conformation TL).

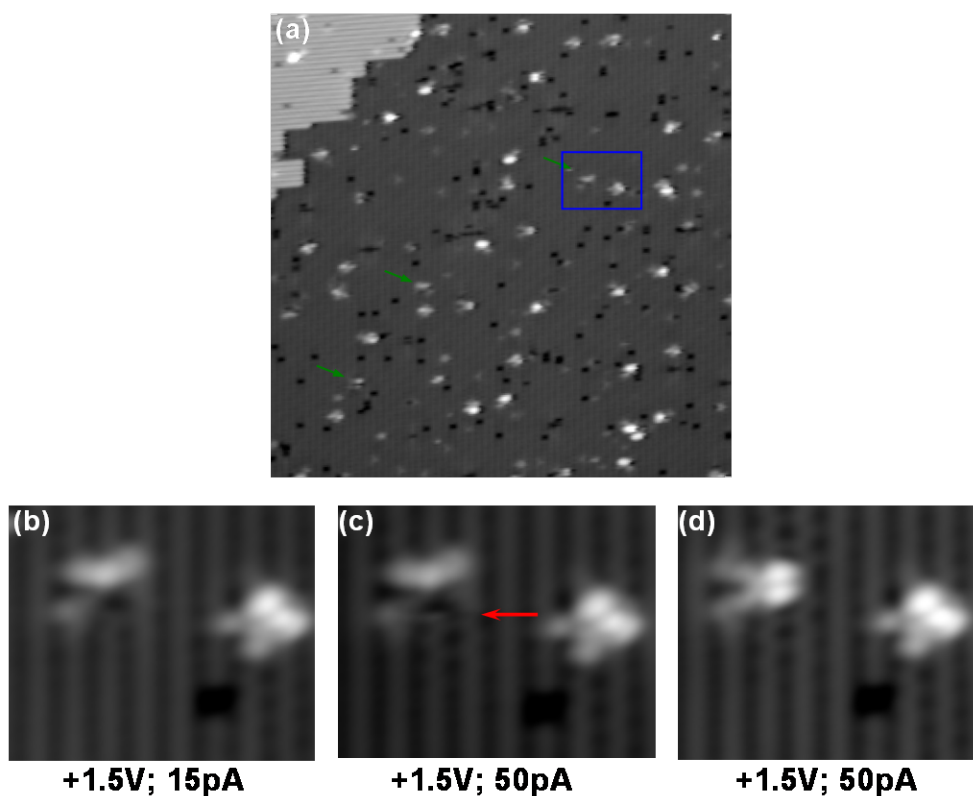


FIG. 4.7: État précurseur pour la molécule de CuTPP dans la conformation TL ? - (a) Topographie large de la surface de Si(100) après dépôt de molécules de CuTPP. Les flèches vertes indiquent les états précurseur. Le cadre en bleu désigne la zone sur laquelle un zoom est réalisé pour obtenir les figures (b) puis (c) et (d).

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

4.3.2 Étude spectroscopique

Afin de caractériser au mieux les propriétés de la molécule de CuTPP/Si(100) dans la conformation TL, l'étude topographique présentée ci-dessus a été complétée par une étude spectroscopique. La topographie des états inoccupés de cette conformation a été choisie comme base pour la définition des points de spectroscopie étant donné l'évolution particulière qu'elle présente en fonction de la tension constaté au cours de l'étude topographique.

La figure 4.8-b montre la spectroscopie STS réalisée sur les différents points repérés sur la topographie ci-contre. Tout d'abord, on vérifie bien que le premier spectre (en noir) réalisé sur la surface reproduit tout les éléments caractéristiques de la surface propre de Si(100) ce qui permet d'assurer l'absence de l'influence de la pointe sur les spectroscopies réalisés. On peut ensuite affirmer que, conformément à l'étude topographique précédente, les lobes 1 et 2 sont parfaitement identiques vu leur spectre STS repéré en bleu. Il en est de même pour les lobes 3 et 4 de couleur verte.

Examinons à présent de plus près la structure, dans les états inoccupés, de chacun des spectres présentés sur la figure 4.8. D'abord, les spectres mesurés sur les lobes 1 et 2 présentent deux bandes notées *A* et *B* qui semblent suivre l'évolution de la spectroscopie STS des états de la surface. On remarque ensuite que la bande *C* du spectre mesuré sur les lobes 3 et 4 est centrée sur $+1.5 V$ et est décalée par rapport au pic *A* qui, lui, est centré sur $+1.1 V$. Le pic *E* caractéristique du lobe central 5 est quant à lui centré sur $+2.0 V$.

En ce qui concerne les états occupés de la molécule dans sa conformation TL, les lobes 3 et 4 présentent une bande étroite de densité d'états centrée autour de $-0.8V$ alors que les lobes 1 et 2 montrent une très faible bande centrée à $\sim -1.3V$. On notera que la similitude des spectres sur les lobes 1 et 2 avec celui de la surface se limite aux états inoccupés. D'autres part, on remarque que les densité d'états mesurées sur le point 5 se situent à plus haute énergie que les autres lobes ($-1.5 V$ et $+2.0 V$). Finalement, nous avons mesuré la variation de la densité d'états sur le point 6 en fonction de la tension. Celle-ci montre deux bandes étroites (*F*) et (*G*) centrées à $-1.0 V$ et $+1.2 V$, respectivement. L'analyse de ces données spectroscopiques combinées aux observations topographiques précédentes nous indique que les lobes 1 et 2 sont probablement en forte interaction avec la surface alors que les lobes 3 et 4 sont visiblement peu couplés avec le silicium. La spectroscopie du point 6 est en bonne cohérence avec la topographie des états occupés de la conformation TL.

La spectroscopie mesurée sur le point 5 montre que le centre de la molécule de CuTPP dans sa conformation TL est peu couplé aux benzènes latéraux ainsi qu'à la surface.

Sur les spectre STS caractéristiques des lobes 3 et 4, le pic *D* est particulièrement intéressant. En effet, il ne reflète aucun état de la surface de silicium et ne se retrouve sur aucun autre point de spectroscopie. Il serait donc caractéristique de la molécule. Le même constat peut être fait concernant le pic *C* des mêmes spectres. Ceci va donc dans le sens d'une très faible interaction de la molécule au niveaux de ces lobes avec la surface.

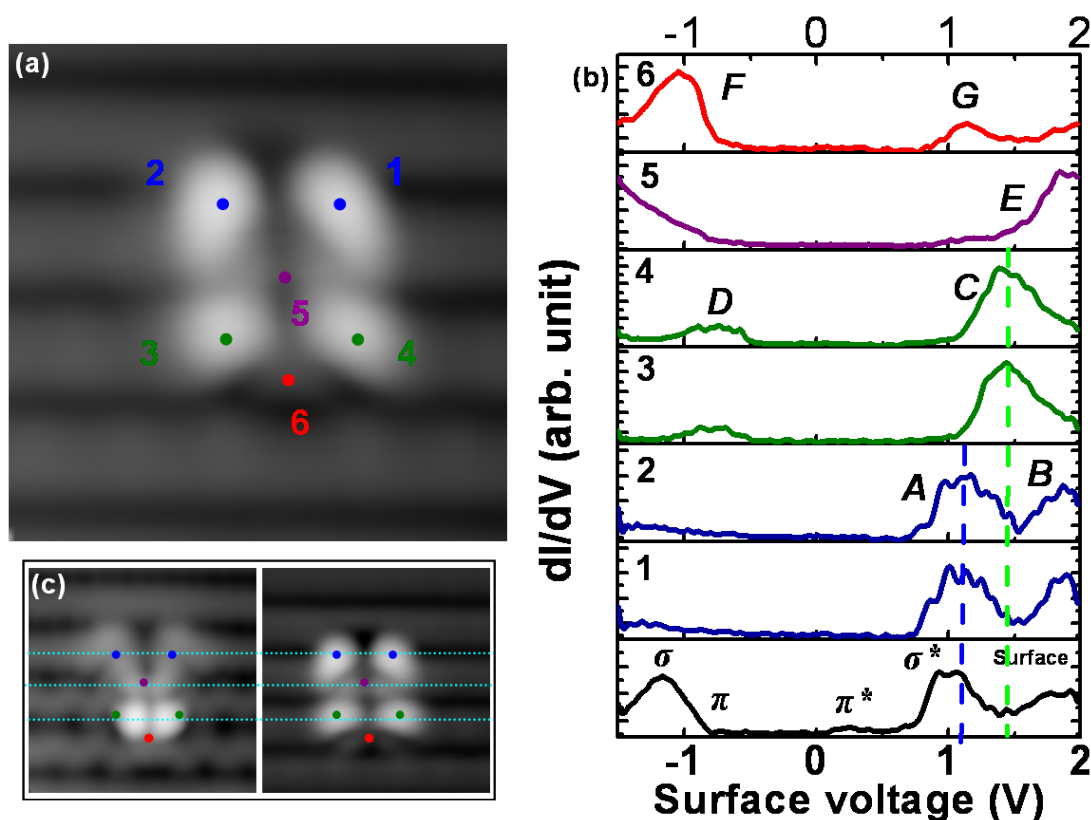


FIG. 4.8: Spectroscopie caractéristique de la conformation TL de la molécule de CuTPP adsorbée sur Si(100) - (a) Topographie des états inoccupés de la conformation TL considérés pour la réalisation de spectroscopies locales (+1.5 V; 70 pA; $(3.4 \times 3.4) \text{ nm}^2$). Spectroscopie STS Caractéristique de la conformation TL de la molécule de CuTPP.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

4.3.3 Basculement vers l'état excité TL-BB

4.3.3.1 Conditions pour induire le basculement

Lors de l'étude de l'évolution de la topographie de la molécule de CuTPP dans sa conformation TL (figure 4.5), on a relevé que, pour un courant de 70 pA, on observe une instabilité de la molécule à partir de $-1.7 V$. D'après la topographie à cette tension, le perturbation semble affecter le lobe 3. Afin de comprendre ce phénomène, on a tenté d'élargir progressivement l'intervalle de tension pour les spectroscopies locales.

Sur l'intervalle $[-1.8 ; +2.0]V$ par exemple, on a observé que les spectroscopies $I(V)$ réalisées sur les lobes 1 et 2 sont parfaitement stables contrairement à celles réalisées sur le lobe 3 (point bleu sur la figure 4.9-a). En effet, la figure 4.9-b montre que l'évolution de la caractéristique $I(V)$ est tout à fait normale de $+2.0 V$ jusqu'au voisinage de $-1.8 V$ où on observe une chute brutale du courant tunnel. Suite à cela, on voit clairement (figures 4.9-b et d) qu'on obtient une évolution différente du courant dans la jonction tunnel en fonction de la tension. La topographie réalisée après cette excitation $I(V)$ montre une conformation (figure 4.9) très différente de la conformation TL initiale où l'on voit notamment l'apparition d'une bande brillante latérale sur le coté opposé du point d'excitation (en rouge). Cette nouvelle conformation dont la topographie des états inoccupés est a priori stable est désignée sous l'appellation TL-BB.

4.3.3.2 Topographie de l'état TL-BB

Une fois la molécule de CuTPP dans l'état excité TL-BB, il est parfaitement possible de la topographier à différentes tensions de surface positives tel que le montre la figure 4.10. Par contre, la molécule bascule vers la conformation initiale TL au cours de topographie des états occupés. Ce problème a pu être résolu en topographiant à des tensions et des courants relativement faibles, en l'occurrence $-1.1 V$ et $15 pA$ sur la figure 4.13.

Cette dernière topographie (figure 4.13) qui dévoile les états occupés de la molécule de CuTPP dans l'état TL-BB est identique à celle discutée au début de ce chapitre comme étant un possible état précurseur (figure 4.7). On vérifie ainsi qu'effectivement, il ne s'agit pas d'un état précurseur de la molécule de CuTPP. En effet, si c'était le cas, le passage TL vers TL-BB s'effectuerait de manière irréversible. Or, comme on vient de le voir, topographier la molécule excitée en TL-BB dans les états occupés et à des courants relativement faibles ($\sim 20 pA$) engendre son basculement vers l'état initial TL.

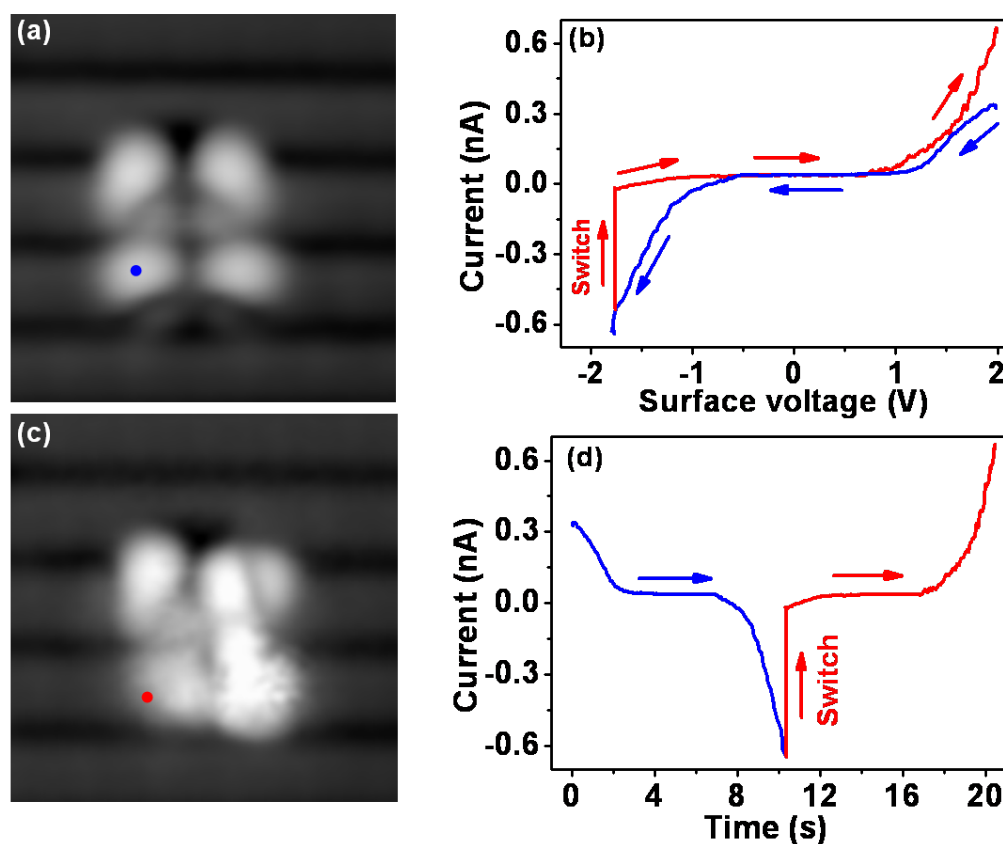


FIG. 4.9: Basculement de la conformation TL de la molécule de CuTPP adsorbée sur Si(100) suite à une spectroscopie I(V) - (a) Topographie des états inoccupés de la conformation TL à +1.5 V; 70 pA; (3.9×3.9) nm². Le point bleu sur le lobe 3 repère l'emplacement de l'apex de la pointe lors de la réalisation de la spectroscopie I(V). (b) Spectroscopie I(V) sur l'intervalle [-1.8; +2.0]V. (c) Topographie de la même molécule après la spectroscopie I(V) sur le lobe 3. (d) Évolution, en fonction du temps, du courant dans la jonction tunnel pendant la spectroscopie I(V).

Il est important de noter ici que le basculement de l'état TL-BB vers l'état TL s'effectue dès les premières lignes de scan sur la molécule et à des courants relativement faibles (~ 20 pA).

La comparaison entre les deux topographies de la figure 4.11 permet de voir que, pour les mêmes conditions de topographie, le passage de la molécule de l'état TL vers l'état TL-BB engendre la disparition du buckling des dimères. Dans la section précédente, la possibilité que les lobes 3 et 4, au niveau desquels apparaît le buckling, soient physisorbés a été discutée. La disparition du buckling dans le cas de TL-BB peut ainsi signifier une augmentation de l'interaction de la molécule avec la surface de silicium au niveau des mêmes lobes.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

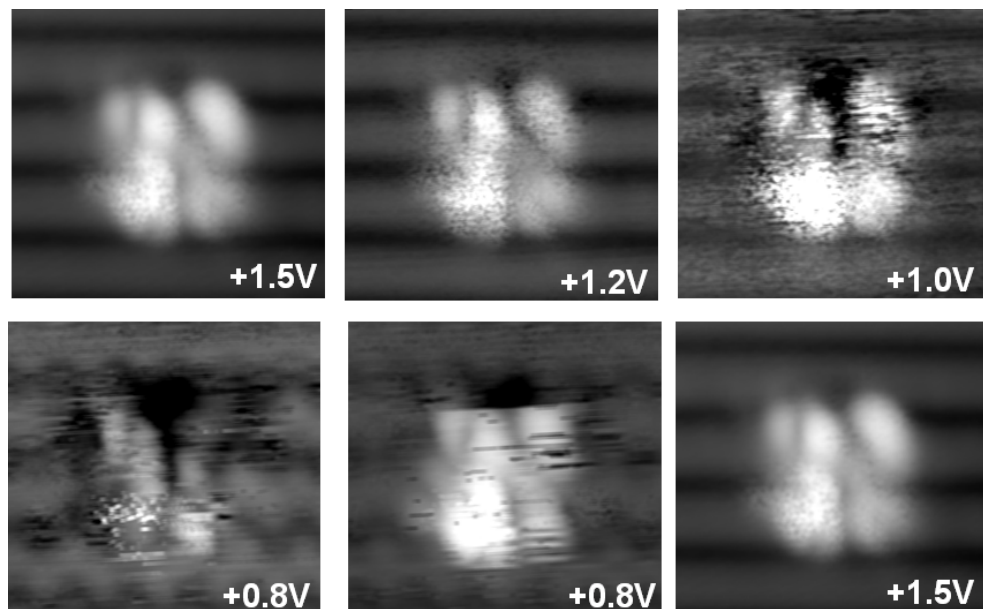


FIG. 4.10: Topographie à différentes tensions de la conformation TL-BB de la molécule de CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100) - Paramètres pour toutes les topographies : 70 pA; $(3.1 \times 3.4) \text{ nm}^2$

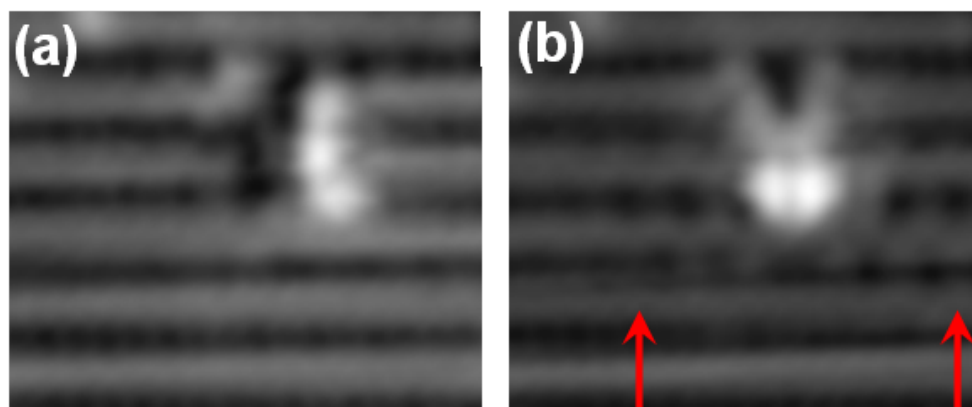


FIG. 4.11: Effet du changement d'état de TL vers TL-BB sur le buckling des dimères aux voisinage de la molécule - Une même molécule topographiée dans les états occupés dans TL-BB (a) et TL (b). Paramètres des topographies : -1.1 V ; 15 pA.

4.3.4 Caractéristique I(V) de la conformation TL

La figure 4.13 montre le spectre I(V) obtenu suite à l'excitation de la molécule dans son état initial TL. On peut suivre par la suite l'évolution de cette topographie pour différentes tensions de surface par rapport à l'évolution du courant tunnel dans la jonction¹. On vérifie bien ainsi que la courbe bleue du spectre caractérise la conductance de la jonction tunnel dans le cas où la molécule se trouve dans l'état TL. La courbe en rouge caractérise donc la conductance de la jonction avec la molécule se trouvant dans l'état TL-BB.

Dans les intervalles de tensions considérés, on n'a jamais observé de changement de la molécule de l'état TL-BB vers l'état TL pour des tensions de surface positives. Par contre, comme on l'a déjà relevé, le simple fait de passer aux tensions négatives sur la molécule engendre son basculement d'où la difficulté de produire des topographies stables de la conformation TL-BB à des tensions de surface négatives.

4.3.4.1 Symétrie de la bande brillante de l'état TL-BB

En examinant tous les cas de figure de molécule de CuTPP que nous avons pu étudier dans l'état TL-BB, on s'est aperçu que la bande brillante caractéristique de cet état pouvait être située d'un côté ou de l'autre de la molécule avec une symétrie miroir par rapport à l'axe croisant verticalement le centre de la molécule dans l'état TL. La figure 4.12 montre la correspondance entre les états inoccupés et les états occupés de la molécule dans l'état TL-BB.

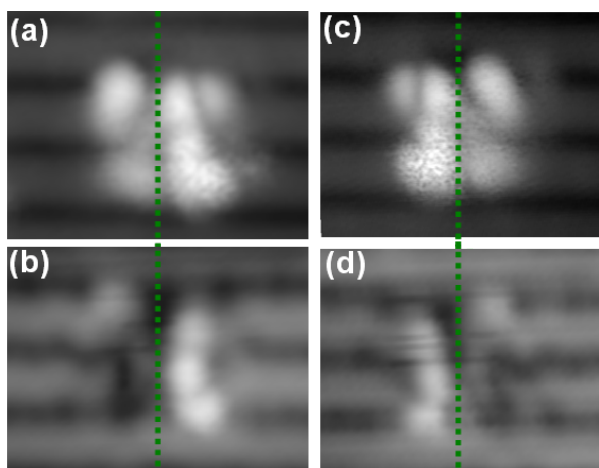


FIG. 4.12: Correspondance entre la topographie des états occupés et celle des états inoccupés de l'état TL-BB de la molécule de CuTPP adsorbée sur Si(100) - Symétrie miroir de la position de la bande brillante par rapport à l'axe en pointillés vert. Paramètres des topographies : (+1.5 V; 70 pA) pour (a) et (c), (-1.1 V; 15 pA) pour (b) et (d). Taille des topographies : $(2.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$

¹La distance pointe surface étant maintenue constante pendant la spectroscopie I(V)

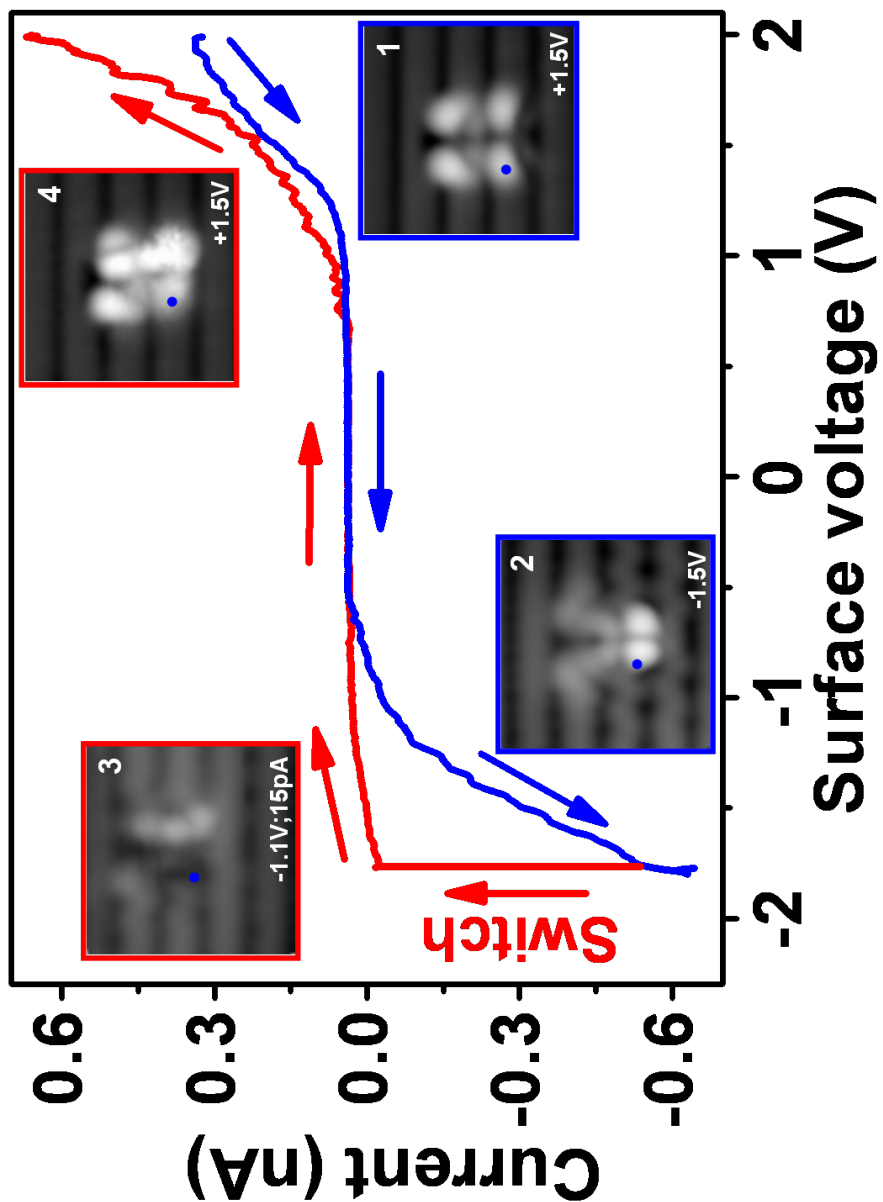


FIG. 4.13: Superposition de l'évolution du courant tunnel et de la topographie de la molécule de CuTPP (initialement dans l'état TL) en fonction du courant-La courbe en bleu est la caractéristique I(V) de l'état TL de CuTPP. La courbe en rouge est celle de l'état TL-BB. Paramètre de topographie pour les inserts 1, 2 et 4 : 70 pA ; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$. pour 3 : 15 pA ; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$

4.3.4.2 Étude Spectroscopique de l'état TL-BB

Dans son ensemble, la topographie de la molécule de CuTPP dans l'état TL-BB est assez différente de celle de l'état TL. Cependant, on peut remarquer une certaine ressemblance entre le lobe noté 3 sur la topographie de la figure 4.14 avec les lobes 1 et 2 de l'état TL. En examinant la spectroscopie associée à ce point, on trouve effectivement des similitudes avec les spectres enregistrés pour les lobes 1 et 2 de l'état TL (figure 4.8). On peut donc en conclure que la partie de la molécule associée à ce lobe n'est à priori pas concernée par le changement d'état globale. D'ailleurs, on peut aussi le remarquer sur la topographie des états occupés comme le montre la figure 4.12.

Le pic noté S sur le spectre 6 de la figure 4.14 a été observé sur toutes les spectroscopies réalisées au niveau du point 6 de toutes les molécules étudiées. Il ne s'agit donc pas d'un artefact de mesure. En examinant de nouveau la figure 4.10, on constate l'instabilité de la topographie de la molécule pour la tension de $+0.8\text{ V}$. Valeur qui correspond à celle du pic S.

4.3.4.3 Influence de l'interaction locale de la molécule de CuTPP avec la surface de Si(100)

La figure 4.15 montre deux molécules de CuTPP dans la conformation TL. La flèche verte indique une légère différence entre les deux topographies. En (a), on retrouve la topographie typique de la conformation TL dans les états occupés. En (b), on observe une légère différence qui consiste en une forme de distorsion au niveau du lobe indiqué par la flèche à trait plein. La figure 4.15 où l'on voit la superposition des profils de hauteur apparente des deux molécules confirme cette différence. La zone affectée par cette légère distorsion correspond au lobe 3 de la topographie des états occupés. La forte probabilité d'induire la transition de l'état TL vers l'état TL-BB relevé précédemment pourrait donc y être corrélé.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

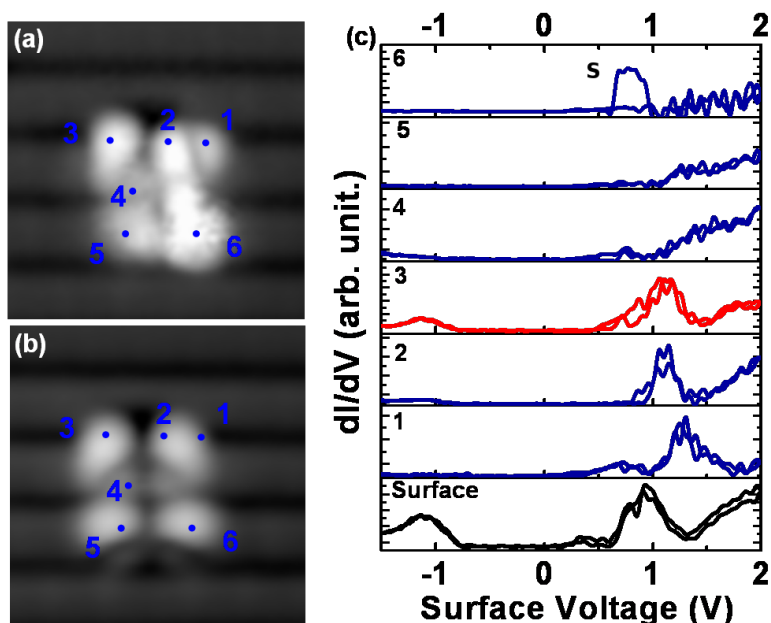


FIG. 4.14: Spectres STS mesurés sur les différents lobes constituant la topographie des états inoccupés de la molécule de CuTPP dans l'état TL-BB. - (a) Topographie des états inoccupés de la molécule dans l'état TL-BB. (b) Superposition des points de spectroscopies avec la topographie de la molécule dans l'état TL. (c) Spectres dI/dV mesurés localement sur les différents points de l'image (a). Paramètres des topographies : $+1.5\text{ V}$; 70 pA ; $(3.9 \times 3.9)\text{ nm}^2$.

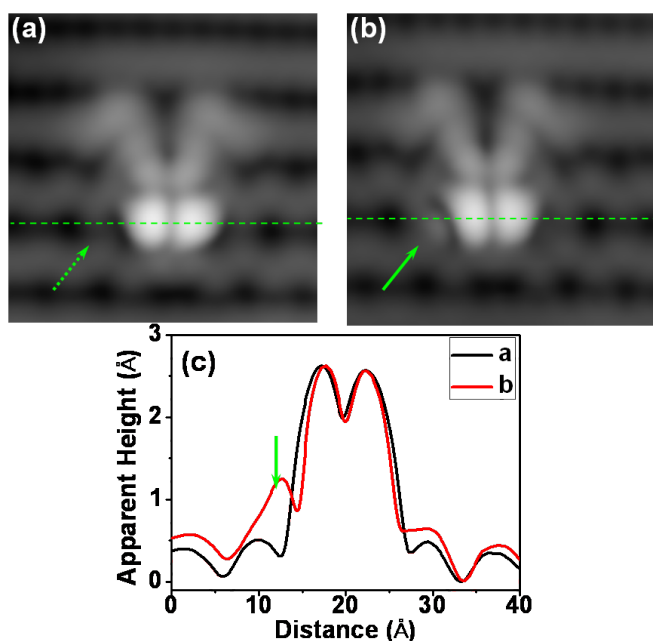


FIG. 4.15: Deux type d'interactions de la conformation TL de la molécule de CuTPP avec la surface de Si(100) - (a) Topographie typique des états occupés de la molécule. (b) La flèche verte indique le détail faisant la différence avec (a). (c) Superposition des profils de hauteur apparente pris selon la ligne en pointillé. Paramètres des topographies : -1.5 V ; 70 pA ; $(3.9 \times 3.9)\text{ nm}^2$.

4.4 Étude de la conformation MT

Bien qu'elle soit moins présente que la conformation TL, la conformation MT n'en est pas moins intéressante. On verra par la suite qu'outre les caractéristiques particulières d'interaction avec la surface de Si(100) qu'elle présente, cette conformation montre des propriétés très intéressantes d'hystérésis de conductance associés à des basculements réversibles entre deux états bistables. Avant de présenter l'étude de l'activation et du contrôle de la transition entre ces deux états, je commence par présenter dans ce qui suit l'étude topographique et spectroscopique ainsi que les résultats des calculs DFT réalisés à ce stade.

4.4.1 Étude Topographique

4.4.1.1 État MT-R

Sur les topographies de larges zones, comme celles présentées au début de ce chapitre (figure 4.2), on peut facilement repérer les molécules de CuTPP qui se trouvent dans la conformation MT-R. La figure 4.16 montre la structure interne de cette conformation dans les états occupés et inoccupés respectivement en (a) et (b). Intéressons-nous à la topographie des états occupés où la répartition de la densité d'états est assez intrigante. On distingue d'abord le lobe central 5 qui se trouve, dans ce cas de figure¹, à la limite supérieure de la cavité définie par le lobe en forme d'anneau noté 6. Le profil réalisé selon la ligne L_1 , présenté sur la figure 4.16-c, permet de vérifier la différence de hauteur relative entre ces deux lobes 5 et 6. On en conclut aussi que le lobe 6 s'étale sur une distance de 19 Å, longueur théorique de la molécule de CuTPP en phase gaz [107], et que la hauteur relative de la molécule par rapport à la surface de silicium est de ~ 1.2 Å.

Considérons ensuite les 4 lobes périphériques désignés sur la figure 4.16 par 1, 2, 3 et 4. Ces lobes sont identiques aussi bien du point de vue topographique que du point de vue spectroscopique comme on le verra plus loin (*Cf. Étude spectroscopique*). En considérant la structure géométrique de la molécule, on peut envisager qu'ils correspondent aux 4 cycles phényle latéraux de la molécule de CuTPP. Cependant, la figure 4.16 montrant la superposition à l'échelle entre la structure géométrique de la molécule et sa topographie des états occupés ne permet pas d'avoir une bonne correspondance.

¹On verra plus loin que ce lobe 5 peut être dans deux position stable : soit en haut soit en bas par rapport à la molécule.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

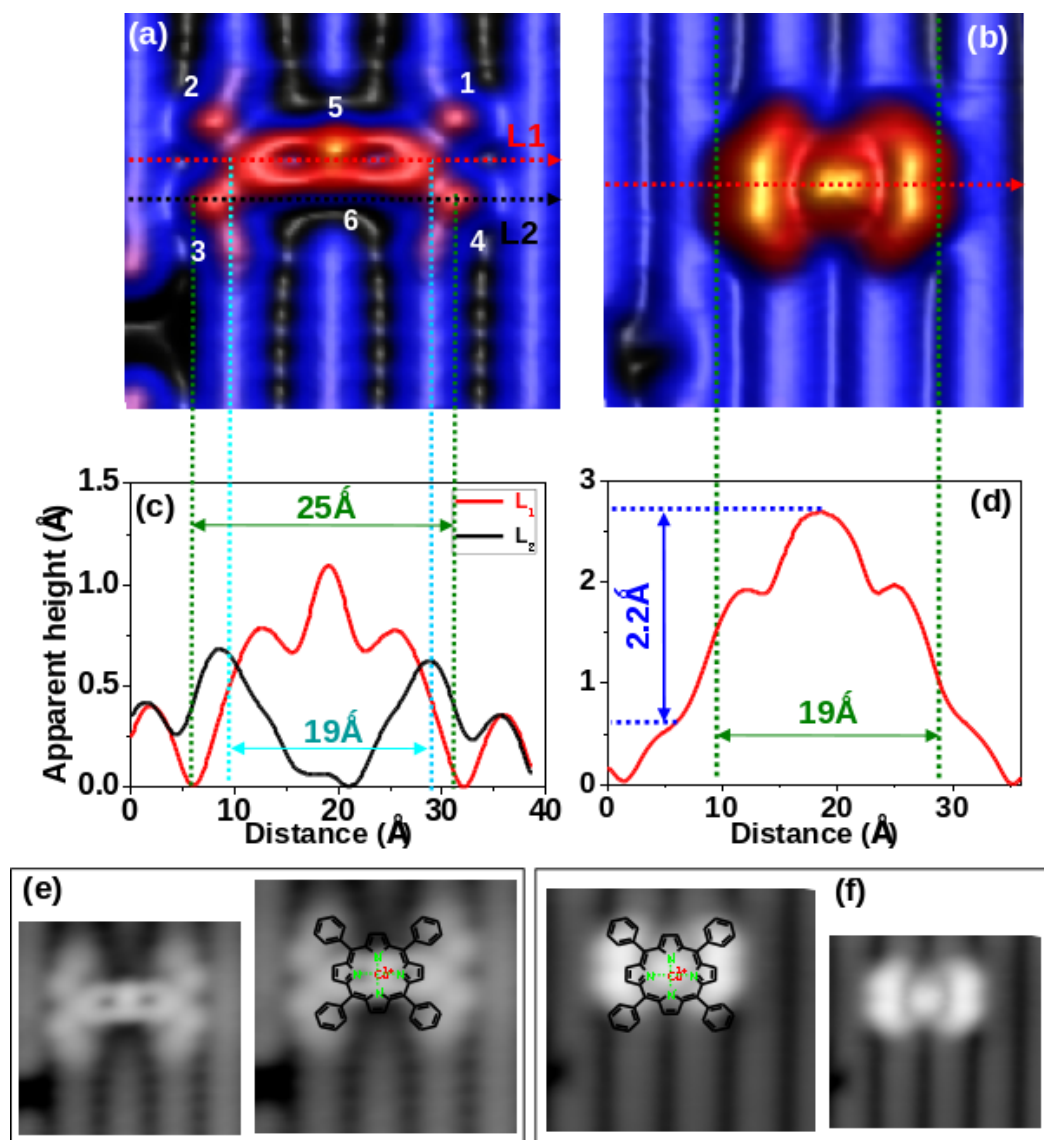


FIG. 4.16: Structure interne de la topographie des états occupés et inoccupés de la molécule de CuTPP dans la conformation MT-R - (a) Topographie de états occupés (-1.2 V; 55 pA; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$). On distingue les 6 lobes caractéristiques. (b) Topographie des états inoccupés (+1.2 V; 55 pA; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$). (c) et (d) : Profile de hauteurs apparente selon les lignes représentées par des pointillés sur les topographies (a) et (b). Superposition de la structure géométrique de la molécule (représentation de Lewis) et les topographies des états occupés (e) et inoccupés (f) de la conformation MT-R de la molécule de CuTPP

De plus, la distance entre deux lobes sur une même ligne est de l'ordre de 25 Å tel que le montre le profil de hauteur apparente selon L_2 sur la figure 4.16-c. Une longueur qui est donc bien supérieure à la longueur théorique de la molécule de CuTPP. On peut alors émettre l'hypothèse selon laquelle ces protubérances ne correspondent pas en réalité à la molécule mais seraient dus plutôt aux tilts des dimères de silicium au voisinage direct des phényles latéraux de la molécule. Ces derniers seraient chimisorbés ce qui peut expliquer d'ailleurs l'absence du buckling statique observé pour la molécule de CuTPP dans la conformation TL ou encore l'état MT-S (Cf. étude de MT-S).

La figure 4.17 montre une représentation de l'adsorption de la molécule prenant en compte l'hypothèse précédente. Bien qu'ils ne soient que préliminaires¹, ces calculs montrent une bonne correspondance avec les éléments expérimentaux. D'abord, on voit que les atomes de silicium indiqués par une flèche rouge sur 4.17-b sont tiltés du fait de la contrainte exercée par l'attachement du benzène sur l'atome du même dimère. D'après la configuration considérée sur la figure 4.17-b, les dimères d'une même ligne impliqués dans une interaction avec les benzènes latéraux de CuTPP sont séparés par 3 dimères. Cela est encore cohérent avec l'expérience si on examine la figure 4.17. En effet, cette dernière montre que la distance entre les densités d'états périphériques (les plus extérieures) de la topographie de la molécule de CuTPP est de ~ 11.6 Å (figure 4.17-a). La distance entre deux dimères de silicium étant de 3.84 Å [39], on en déduit que les benzènes attachés à la surface tel que suggéré sont bien séparés par 3 dimères ($(3 \times 3.84) \simeq 11.5$). On note ici que la distance entre deux dimères peut être déduite de la figure 4.17-a grâce à la résolution des liaisons arrière de la surface de Si(100).

Considérons à présent la topographie des états inoccupés de la molécule. Tel que le montre la figure 4.16-b, on distingue un lobe central très brillant entouré par deux lobes en forme de croissant. Ces deux derniers sont symétriques par rapport à un plan miroir qui passe par le milieu du lobe central. Le profil de hauteur apparente selon la ligne en pointillé permet de vérifier qu'on retrouve la distance de 19 Å caractéristique de la molécule.

¹Relaxation de la conformation réalisée en UFF (Universal Force Field) [137] avec un gradient de convergence 10^{-3} kcal/mol/Å.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

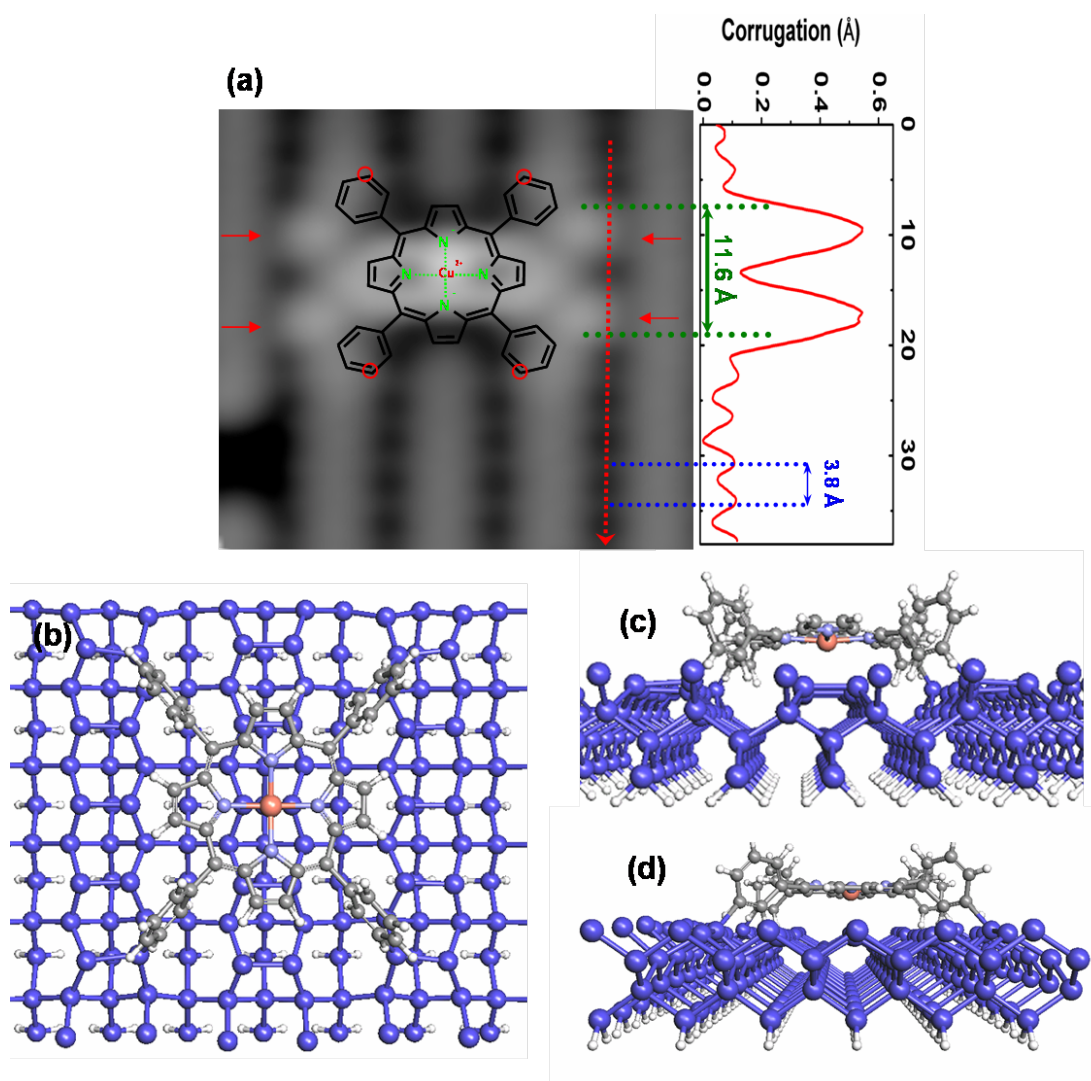


FIG. 4.17: Calculs préliminaire de l'interaction de la molécule de CuTPP (selon l'état MT-R) avec la surface de Si(100) - (a) Superposition de la structure de la molécule avec la topographie de son état occupés (-1.4 V; 55 pA; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$). Le profil de hauteur apparente permet de vérifier la distance entre les dimères impliqués dans une liaison avec la molécule. Les cercles rouges indiquent les points envisagés pour l'attachement de la molécule à la surface. (b), (c) et (d) représentent les différentes vues du résultat des calculs en UFF.

4.4.1.2 Évolution de la topographie de la conformation MT en fonction de la tension,

Sur la figure 4.18, on observe l'évolution de la topographie d'une molécule de CuTPP se trouvant initialement dans la conformation MT-R. On constate d'abord que cette conformation est stable de -1.0V jusqu'à -1.4V, pour les tensions de topographie négatives, et jusqu'à des tensions relativement élevées pour les tensions positives (au moins de +1.0V à +2.0V). Ensuite, on remarque que la diminution de la tension à -1.5V engendre une instabilité de la topographie de la molécule. En effet, les topographies prises à -1.5 V et -1.6 V montrent un changement, dès les premières lignes de scans sur la molécule, vers une nouvelle conformation noté MT-S. Ce nouvel état de la conformation MT se stabilise pour les tensions inférieurs à -1.6 V. Une fois stabilisé, il est possible de topographier cette conformation pour des tensions supérieurs à -1.5 V, en l'occurrence -1.2V (figure 4.18), sans pour autant induire le passage vers l'état MT-R. Bien que très difficile, il est aussi possible, sous certaine conditions¹, de topographier les états inoccupés de la molécule lorsqu'elle est stabilisée dans l'état MT-S. Ainsi, il est possible d'observer deux états différents de la molécule de CuTPP pour une même tension. Le passage d'un état vers l'autre étant parfaitement réversible. Je présente par la suite les processus physiques susceptibles d'expliquer le basculement entre MT-S et MT-R.

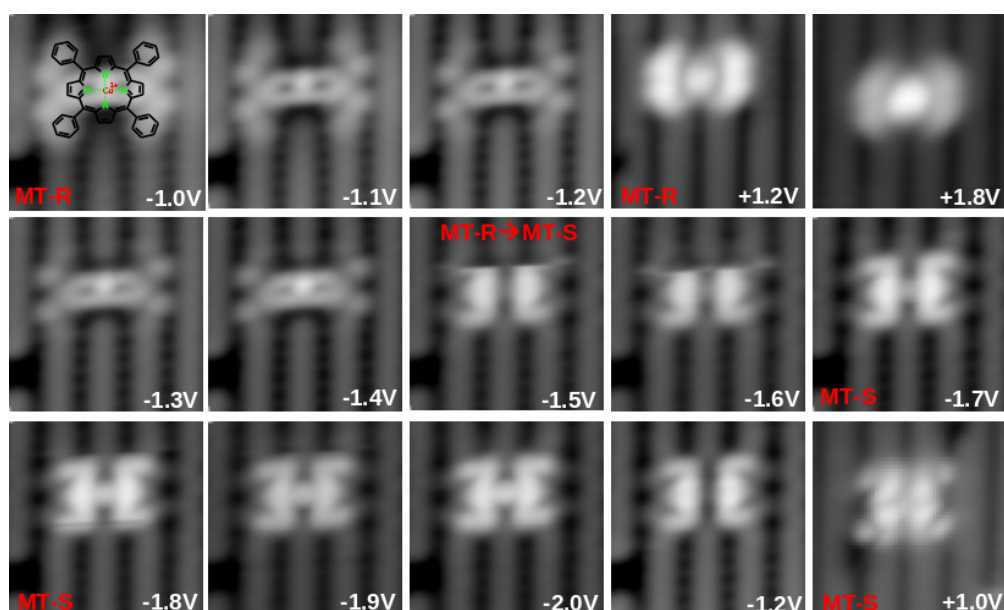


FIG. 4.18: Évolution en fonction de la tension de la topographie de la molécule de CuTPP adsorbées sur Si(100) initialement dans la conformation MT-R - Les topographies sont successives. Paramètre pour toutes les topographies : 55 pA, $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$.

¹Il s'agit ici principalement de diminuer la tension de balayage à +1.0 V et d'utiliser des courants <20 pA afin de réduire les excitations électroniquement induites.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

Pour ce qui est de l'évolution de la topographie de chaque conformation en fonction de la tension, on constate principalement une évolution au niveau des lobes latéraux pour MT-R. En effet, ils apparaissent très larges, notamment pour -1.0 V , puis rétrécissent rapidement lorsque la tension diminue (à partir de -1.2 V). Ainsi, conformément aux hypothèses émises précédemment sur l'interaction de MT-R avec la surface de Si(100), la topographie à -1.0 V permet de voir aussi bien les dimères tiltés que les densités d'états associés aux benzènes latéraux de CuTPP (figure 4.18). Pour l'état MT-S, seul le lobe central semble être affecté par la variation de tension.

4.4.1.3 Propriété particulière du lobe central 5 de l'état MT-R

Aussi bien du point de vue topographique que du point de vue spectroscopique (*Cf. Etude ci-après*), le lobe central 5 semble être découplé des autres lobes constituant la topographie des états occupés de la molécule dans l'état MT-R. L'examen de l'ensemble des molécules étudiées nous a permis de constater que le lobe 5 pouvait avoir deux positions stables. En effet, tel que le montre la figure 4.19, il peut être soit en haut soit en bas par rapport à l'axe horizontal de la molécule. La figure 4.19 montre la superposition des profils de hauteur apparente réalisés dans les deux cas de figure précédents. On constate alors que les deux courbes de profils sont symétriques et que le maximum absolu est associé au lobe 5 (indiqué par une flèche).

En examinant les différents cas de basculement de la molécule entre les deux états MT-R et MT-S, on s'est aperçu que le changement entre les positions haut/bas du lobe central y sont souvent corrélé. La figure 4.20 en présente un exemple. On part de la molécule dans l'état MT-R avec le lobe central en haut (a) à une tension de -1.2 V . On change ensuite la tension de topographie de manière à provoquer le basculement de la molécule vers l'état MT-S puis son retour à l'état MT-R (b). Enfin, de retour à une tension de topographie de -1.2 V (c), on retrouve l'état MT-R stable mais cette fois avec le lobe central vers le bas.

A première vue, le basculement du lobe central entre ces deux positions stables haut et bas n'affecte pas la topographie globale de la molécule. Cependant, la figure 4.20-d montre qu'on a une sorte de redressement du lobe 6 dans le sens opposé de l'orientation du lobe 5. Ceci est d'autant plus visible sur les topographies à -1.5 V où on remarque l'apparition de petits détails, repérés par une flèche verte, du côté opposé du lobe central. Ainsi, même si elle est minime, la position du lobe central 5 semble avoir une incidence sur la répartition de la densité d'états électroniques de la molécule de CuTPP dans l'état MT-R.

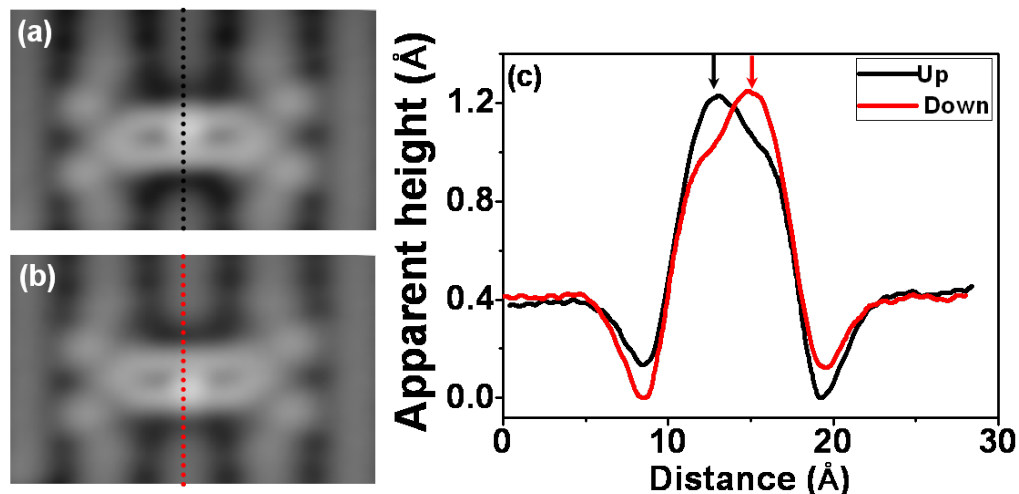


FIG. 4.19: Comparaison entre les positions haut et bas du lobe central dans l'état MT-R de la molécule de CuTPP. - Topographie à (-1.2V; 55pA; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$) de l'état MT-R avec le lobe central en position haut (a) et bas (b). (c) Superposition des deux profils de hauteur apparentes selon les lignes en pointillés sur les topographies ci-contre.

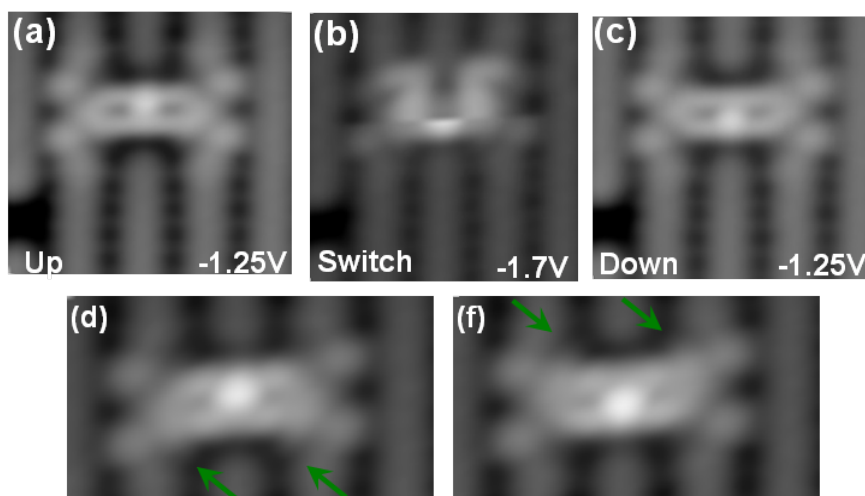


FIG. 4.20: Corrélation entre la position du lobe central (désigné par 5) et le basculement entre les deux états MT-R et MT-S - (a) Topographie stable de l'état MT-R à -1.25V. (b) Basculement entre les états MT-R et MT-S. (c) Retour vers une topographie stable de l'état MT-R à -1.25V. Paramètre des topographie a, b et c : 55pA; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$. Influence de la position du lobe 5 (up (a) et down (b)) sur le lobe 6. Topographies à : 55 pA; $(3.9 \times 2.8) \text{ nm}^2$

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

4.4.1.4 Structure interne de l'état MT-S

La topographie haute résolution, des états occupés de la conformation MT-S pour différentes tensions révèle que celle-ci se compose de 3 lobes. D'abord les 2 lobes désignés par 1 et 2 sur la figure 4.21. Ils sont symétriques par rapport au plan miroir passant par le centre de la molécule et s'étalent sur une longueur de $\sim 19 \text{ \AA}$. Ensuite, le lobe désigné par 3 qui semble être découplé des deux autres. La figure 4.21-c montre une hauteur apparente de la molécule par rapport à la surface de silicium de $\sim 1 \text{ \AA}$.

En examinant l'évolution en fonction de la tension de topographie de la molécule, on remarque que seule la densité d'états au niveau du lobe central 3 semble varier. La figure 4.22-b montre les profils de hauteur apparente selon la ligne en pointillés sur la topographie des états occupés ci-contre (a). On vérifie alors que toutes les courbes se superposent largement sauf au niveau du lobe central où la densité d'états augmente en diminuant la tension. On constate aussi que la hauteur apparente au niveau du lobe central de la molécule de CuTPP dans la conformation MT-S tend à coïncider avec celle de la ligne de dimères de silicium au voisinage de -1.25V . Ceci est cohérent avec le fait que le centre de la molécule semble être transparent au voisinage de cette tension. Ainsi, le lobe central de la molécule topographiée qui pourrait correspondre à l'atome de cuivre, tel que le suggère la figure 4.21-e, serait électroniquement découplé aussi bien de la surface que des deux lobes symétriques 1 et 2.

Considérons à présent la topographie des états inoccupés de la conformation MT-S présenté sur la figure 4.21-b. On constate l'apparition d'une structure plus complexe composée de divers lobes concentrés au centre de la molécule. Les parties périphériques de la répartition de la DOS, moins intenses, se positionnent entre les lignes de dimères, ce qui est en cohérence avec les observations précédentes concernant la structure de MT-R pour laquelle les phényles latéraux correspondraient aux cycles phényle latéraux de CuTPP permet d'avoir une longueur de 19\AA caractéristique de la molécule.

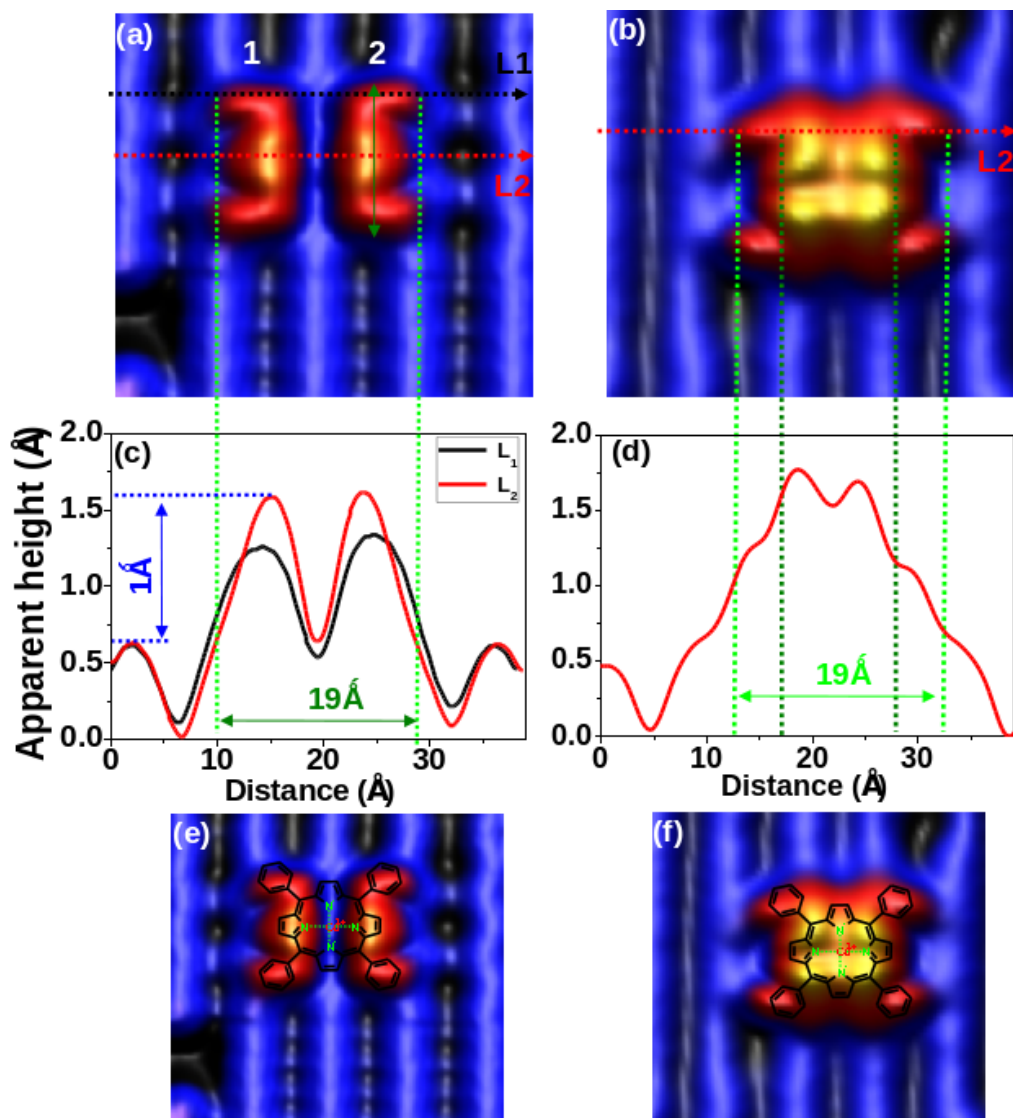


FIG. 4.21: Structure interne de la conformation MT-S de la molécule de CuTPP. - Topographie à haute résolution des états occupés (a) et inoccupés (b). Profils de hauteur apparente de la molécule de la conformation MT-S pour les états occupés (c) et inoccupés (d). (e) et (f) Superposition entre la structure géométrique de la molécule et la topographie de sa conformation MT-S.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

4.4.1.5 Buckling statique

L'une des caractéristiques de la conformation MT-S est le buckling statique¹ des dimères de silicium au voisinage des lobes symétriques 1 et 2. Ceci est parfaitement visible aussi bien sur les topographies de large zone (figure 4.23-b) que celle de haute résolution (figure 4.21). La figure 4.23-b montre que ce buckling n'est plus visible au delà de la deuxième ligne de dimères de part et d'autre du centre de la molécule. Ceci est vérifié par les profils de hauteur apparente réalisés suivant les deux lignes L_2 et L_3 et présentés respectivement sur les figures 4.23-d et 4.23-e. D'après la topographie, le nombre de dimères tiltés sur la ligne de dimères est de 9. La figure 4.23-c, montrant le profil de hauteur apparente selon la ligne L_1 , permet de le confirmer. En effet, sur une longueur de 35 Å, on observe une variation brusque de la corrugation ce qui correspond au buckling des dimères de silicium. On retrouve d'ailleurs la distance entre deux dimères d'une même ligne qui est de 3.84 Å [39, 138]. On divisant 35 Å par 3.84 Å on trouve ~ 9 ce qui correspond au nombre de dimères tiltés.

Précédemment (Cf. *Étude de la conformation TL*), il a été montré que le buckling statique des dimères pouvait être dû à la physisorption d'une partie de la molécule [126, 136]. Or, il n'est pas visible dans le cas de la conformation MT-R. Ceci va donc dans le sens d'une chimisorption des phényles latéraux de la molécule de CuTPP dans la conformation MT-R. Le passage vers l'état MT-S serait donc dû à la physisorption de la partie périphérique de la molécule de CuTPP.

4.4.2 Spectroscopie I(V) de la conformation MT : hystérésis de conduction

Lors de l'étude topographique concernant la conformation MT, on a vu que le basculement de la molécule initialement dans MT-R vers MT-S est observé à $\sim -1.6V$. En effectuant une spectroscopie I(V) au niveau du lobe 6 de l'état MT-R, on observe (figure 4.4.2) une chute brutale du courant tunnel détecté donc de la conductance de la molécule. L'évolution de la caractéristique I(V) de la molécule continue par la suite mais selon une autre courbe en l'occurrence celle de couleur rouge sur la figure 4.4.2. Les topographies réalisées pour une même tension avant et après la chute de courant prouve que cette dernière est due à un changement de l'état MT-R vers l'état MT-S.

¹Statique dans le sens d'indépendant des conditions de topographies : tension et/ou courant.

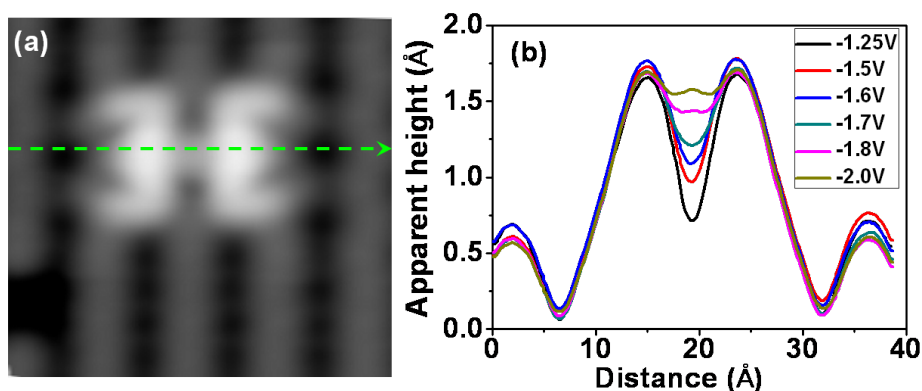


FIG. 4.22: Evolution des profils de hauteur apparente au niveau de la molécule en fonction de la tension - (a) Topographie de MT-S à -1.5V ; 55pA ; $(3.9 \times 3.9)\text{nm}^2$. (b) Profils des hauteurs apparentes pour différentes tensions selon la lignes en pointillés verts sur la topographie (a).

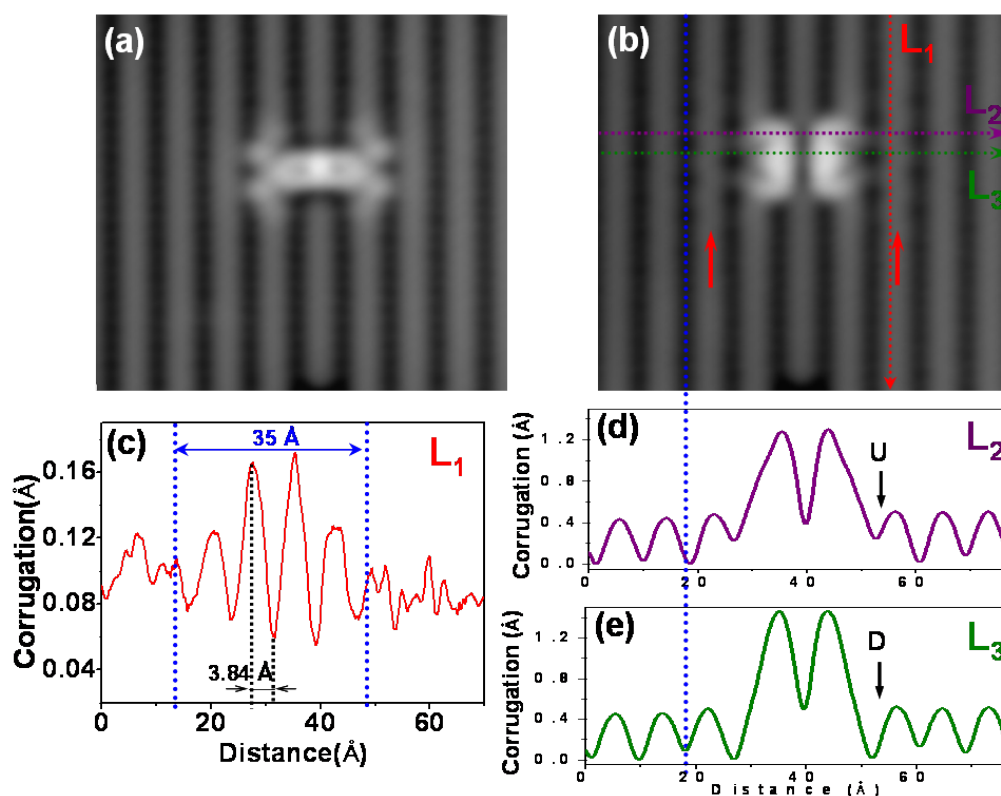


FIG. 4.23: Comparaison entre les deux états de la molécule de CuTPP, MT-R et MT-S - Absence du buckling des dimères adjacents dans le cas de MT-R (a) et son apparition dans le cas de MT-S (b), les 2 topographies à -1.3V ; 49pA ; $(3.9 \times 3.9)\text{nm}^2$. (c) Comparaison directe entre les topographies à haute résolution des états occupés pour MT-R et MT-S. (d) Changement de la superposition de la structure géométrique de la molécule avec les topographies des états occupés de MT-R et MT-S

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

En suivant ensuite l'évolution selon la courbe rouge de la caractéristique $I(V)$ de la molécule de CuTPP qui se trouve désormais dans l'état MT-S, on observe cette fois une augmentation brutale du courant tunnel au voisinage de $+1V$ ¹. En accord avec l'étude de l'évolution de la topographie de la conformation MT en fonction de la tension, ceci est attribué au changement de la molécule de l'état MT-S vers l'état MT-R. La caractéristique $I(V)$ de la molécule de CuTPP continue par la suite à suivre son évolution selon la courbe noire qui correspond donc à celle de l'état MT-R.

Il est important de noter ici qu'avant d'entreprendre la réalisation des mesures STS ou $I(V)$, on s'est assuré de la qualité de la pointe notamment en réalisant des spectroscopies sur la surface et en vérifiant que celles-ci sont reproductibles et conformes à ce qui est connu dans la littérature [40] (*Cf. Chapitre 1*). En retrouvant les états caractéristiques de la surface, on s'assure que les mesures $I(V)$ réalisées sur la molécule ne dépendent pas de la structure de la pointe. Aussi, cette évolution particulière de $I(V)$ n'a pas été observée sur la surface de Si(100) ni même au proche voisinage de la molécule. Ceci confirme donc qu'il s'agit bien d'un phénomène impliquant la molécule de CuTPP.

En considérant donc la courbe $I(V)$ de la figure 4.4.2 dans son ensemble, il est possible de parler d'hystérésis de conductance pour la conformation MT de la molécule de CuTPP adsorbée sur Si(100). Cet hystérésis de conductance et le basculement entre les 2 états MT-R et MT-S qui l'accompagne peut être expliqué soit par l'action du champ électrique sous la pointe [139] soit par une excitation électroniquement induite [90]. En étudiant différents cas, on a remarqué que les tensions de basculement sont quasiment indépendantes de la distance pointe surface. En effet, cette dernière est déterminée par les paramètres de la topographie sur laquelle est réalisée la spectroscopie $I(V)$. Donc, un courant de consigne élevé donne lieu à une faible distance pointe-surface et inversement. Or pour différents courants de consigne de topographie, on n'a quasiment pas observé de changement pour les tensions de basculement sur les caractéristiques $I(V)$. Les transitions sont ainsi quasi-indépendantes de la distance pointe surface. Ceci indique que les basculements entre les deux états stables MT-R et MT-S ne sont pas dus principalement au champ électrique [139]. On verra par la suite que l'étude statistique de l'excitation de la molécule par pulse de tension prouve qu'il s'agit bien d'un processus électronique. Mais attardons-nous d'abord sur l'étude spectroscopique de la conformation MT ainsi que sur les premiers éléments des calculs DFT obtenus à ce stade de ma thèse².

¹Il faut prendre en considération ici les conditions initiales de topographie (courant et tension) qui déterminent la position de la pointe par rapport à la surface avant l'ouverture de la boucle d'asservissement

²Lors de la rédaction de ce manuscrit, l'étude théorique est en cours.

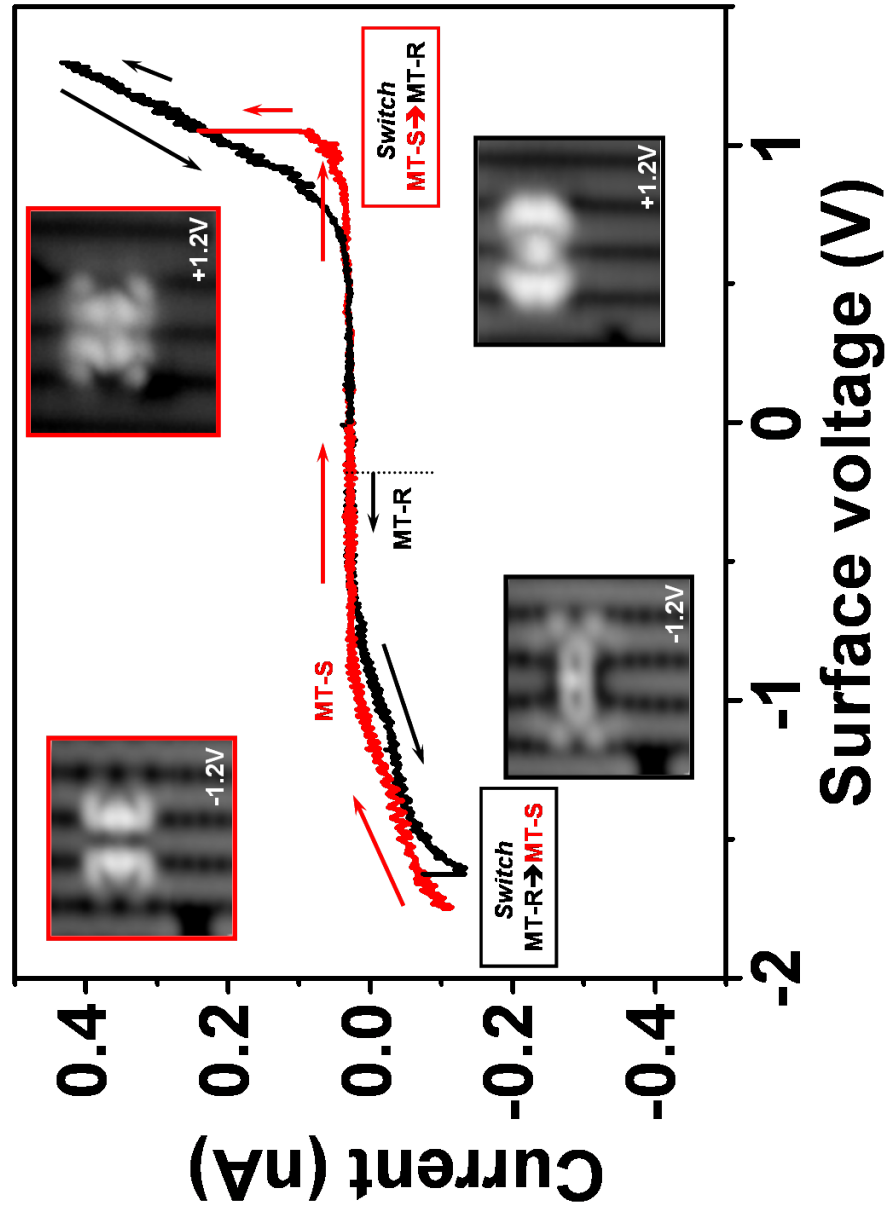


FIG. 4.24: Spectroscopie I(V), mesurée sur un large intervalle de tension, caractéristique de la conformation MT de la molécule de CuTPP- Les topographies encadrées représentent l'état dans lequel se trouve le molécule sur une branche donnée de la courbe I(V). On observe ainsi les états occupés et inoccupés de MT-R et MT-S

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

4.4.3 Étude spectroscopique de la conformation MT

Afin de mieux comprendre les différences entre les deux états MT-R et MT-S, une étude spectroscopique a été réalisée sur l'ensemble des lobes identifiés et caractérisés lors de l'étude topographique précédente.

4.4.3.1 Spectroscopie de l'état MT-R

Vu le basculement de la molécule de la conformation MT-R vers la conformation MT-S telles que discutées précédemment, nous avons limité l'intervalle de tension de spectroscopie à $[+1.2; -1.2]$ V. Les différents points d'acquisition des spectroscopies STS sont visible sur la topographie des états occupés en 4.25-a et celle des états inoccupés en 4.25-a.

La figure 4.25-c montre que les quatre spectres en bleu, obtenus sur les points 1, 2, 3 et 4 de la topographie des états occupés sont identiques. Lors de l'étude topographique de MT-R, les lobes de densité d'états associés à ces points ont été attribués à un tilt de dimère. Comme évoqué précédemment (Cf. *étude topographique de MT-R*), les benzènes latéraux de CuTTPP interagissent fortement avec des dimères de silicium de la surface. Les spectroscopies locales qui y sont associées tiennent alors compte du potentiel transfert de charge entre le benzène et le silicium. La spectroscopie tunnel en serait donc affectée en décalant les pics des spectres STS réalisés sur les points en bleu vers le niveau de Fermi [18]. Le spectre noir est présenté pour repérer les états caractéristiques de la surface propre de Si(100) [40].

Comme le montre la figure 4.25-d, les spectres mesurés sur les 4 points de couleurs vertes localisés sur la DOS en forme d'anneau qui définit le lobe 6 sont tous identiques. Ceci indique que la DOS est délocalisée sur tout l'anneau. On notera ici que les états occupés des lobes 1 à 4 se situent dans la même gamme d'énergie que la bande de DOS située sur le lobe 6. Cependant, les fines résonances observées sur les points 1 à 4 indiquent une correspondance avec les DOS de la surface.

Le spectre de couleur magenta de la figure 4.25-c réalisé sur le lobe central 5 révèle un profil différent des autres, ce qui tend à montrer qu'il est découplé à la fois de la surface et du reste de la molécule conformément d'ailleurs à l'étude topographique. On notera en particulier la plus large bande d'états inoccupés entre 0 et $+1.2$ V.

La figure 4.25-b montre la superposition des différents points précédents considérés pour la spectroscopie sur la topographie des états inoccupés. On peut remarquer alors que le point 5 (de couleur magenta) coïncide avec le lobe central de la topographie des états inoccupés.

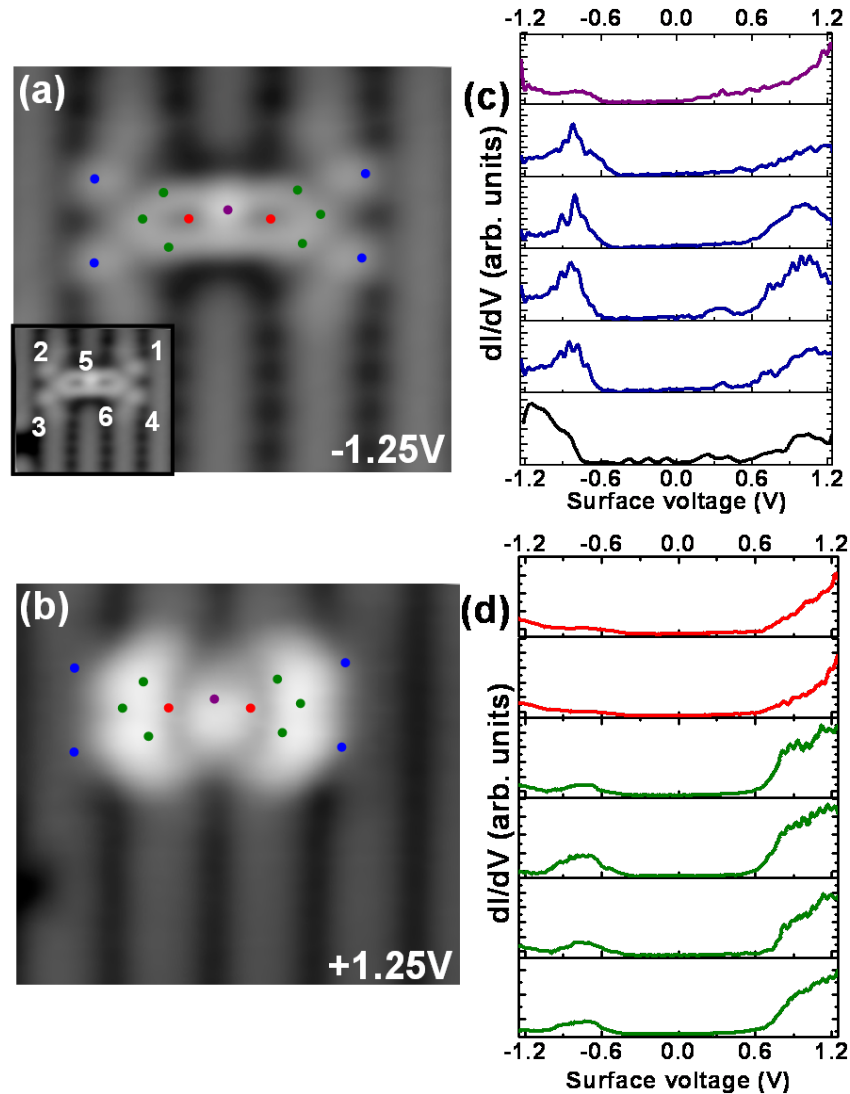


FIG. 4.25: Spectroscopie STS de l'état MT-R de la molécule de CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100) - (a) Topographie des états occupés de MT-R prise comme repère pour la spectroscopie. Les points de couleurs différentes indiquent l'emplacement de l'apex de la pointe lors de la réalisation de la spectroscopie locale STS. Insert : la même topographie indiquant les numéros des lobes attribués lors de l'étude topographique de MT-R. (b) Superposition des mêmes points précédents sur la topographie des états inoccupés de la même molécule. (c) et (d) Spectres STS réalisés sur les points de couleurs différentes repérés sur les topographies.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

La différence entre le spectre STS qui lui est associé et les spectres mesurés sur les points associés au lobe 6 devient alors évidente. On peut aussi remarquer que les points bleus sont en dehors des densités d'états définissant la topographie de la molécule. Par ailleurs, les deux spectres rouges caractérisent la déplétion de la DOS entre le lobe 6 et le lobe 5 qui peut se superposer à la zone de déplétion de la DOS sur la topographie des états inoccupés (4.25-b.)

4.4.3.2 Spectroscopie de l'état MT-S

La figure 4.26-b montre les spectres STS obtenus en différents points sur la conformation MT-S et repérés par différentes couleurs sur la topographie ci-contre de la molécule de CuTPP dans l'état MT-S. La comparaison de tous les spectres a permis de les classer en trois différentes familles notée 1, 2 et 3 repérées respectivement par les couleurs bleu, vert et rouge. Chaque famille comprend des spectres identiques mesurés à différents endroits de la molécule. Du fait de la transition MT-S vers MT-R (figure 4.4.2), il ne nous a malheureusement pas été possible d'acquérir des spectres STS pour les tensions positives au delà de $+1.0 V$.

D'abord, la première famille de spectres de couleurs bleus regroupe les mesures réalisés sur les 4 parties périphériques de la topographie (la forme en Σ). On confirme ainsi que ces parties sont identiques tel que le suggère la topographie. Les spectres de cette famille se caractérisent par deux bandes très distinctes. La première est centrée à $\sim -0.9 V$ et la deuxième à $\sim -1.9 V$. La structure du spectre se distingue donc nettement de celle de la surface de Si(100) ce qui va dans le sens d'une faible interaction avec cette dernière [40].

La deuxième famille est constituée des deux spectres de couleur verte réalisés de part et d'autre du lobe central. Ces spectres présentent en particulier une bande plus large de DOS centrée à $\sim -1.2 V$.

La troisième famille est constituée du seul spectre de couleur rouge mesuré au centre de la molécule. Comme le suggérait l'étude topographique, ce spectre obtenu sur le lobe central confirme que ce dernier soit découplé électroniquement du reste de la molécule et de la surface (Cf. *Structure interne de MT-S, figure 4.22*). En effet, on n'observe quasiment pas de densité d'états sur la courbe rouge avant $-1.6 V$, ce qui est cohérent avec la chute de la densité d'états observée au niveau de ce lobe sur les topographies des états occupés de la conformation MT-S. Cette bande de DOS est relativement fine en énergie ($FWHM \sim 250 m\text{eV}$) et dont le centre est légèrement décalé ($\sim 1.75 eV$) par rapport aux bandes des courbes bleues relatives aux parties hautes et basses de la molécule.

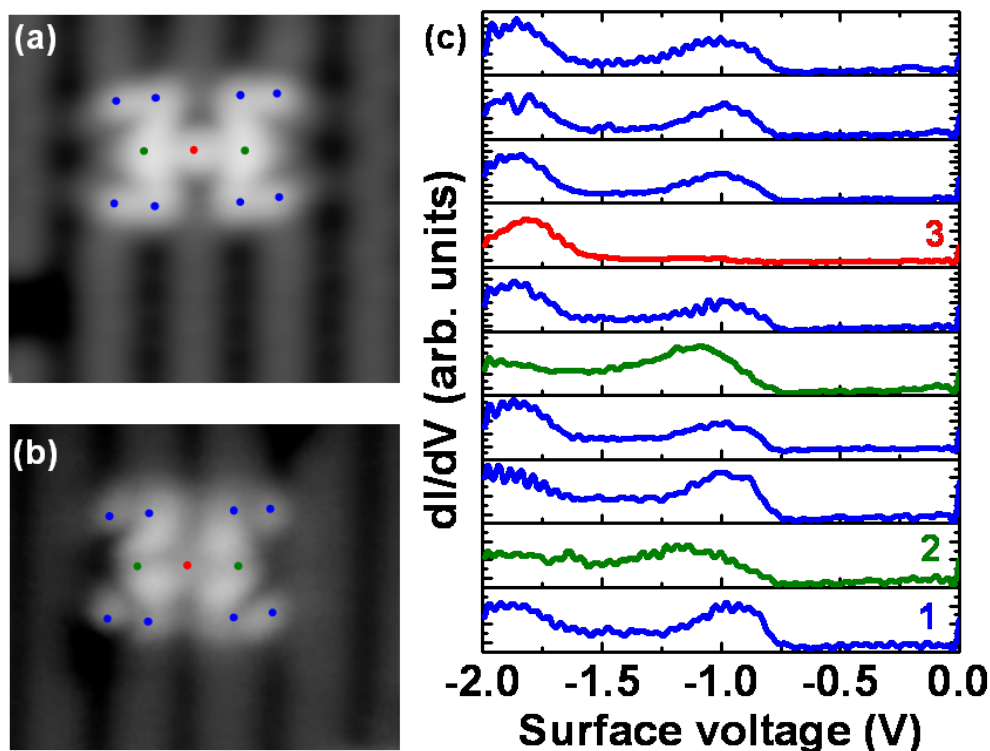


FIG. 4.26: Spectroscopie STS de l'état MT-S de la molécule CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100) - (a) Topographie (à -2.0 V; 55 pA; $(3.9 \times 3.9) \text{ nm}^2$) des états occupés de MT-S prise comme repère pour la spectroscopie. (b) Spectre STS réalisé sur les points de couleurs différentes sur la topographie de la molécule ci-contre

4.4.4 Calcul DFT pour la conformation MT-S

Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Professeur David Bowler¹, nous avons mené une étude théorique afin de mieux caractériser l'interaction de la molécule de CuTPP avec la surface. Bien que l'avancement des calculs au moment de la rédaction de ce manuscrit ne permet pas d'apporter une réponse complète quand à la nature de la transition entre les deux états bistable MT-R et MT-S, on peut d'ores et déjà entrevoir certaines tendances.

4.4.4.1 Méthodes de calcul employées et modélisation du système

Les calculs ont été réalisés selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle d'échange et de corrélation corrigée en gradient de PBE telle que implantée dans le code de simulation VASP [71, 72].

¹Department of Physics and Astronomy, University College London, London WC1E 6BT, U.K.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

Les électrons de cœurs ont été décrit par la méthode PAW [73, 131]. Un cutoff de 250 eV a été fixé pour l'énergie cinétique de la base des ondes planes. La zone de Brillouin a été échantillonnée avec les grilles de Monkhorst-Pack [140].

Les structures ont été en premier lieu optimisées avec un critère de 10^{-5} eV pour l'énergie totale, 0.02 eV/Å pour les forces et l'échantillonnage des points Gamma de la zone de Brillouin. Ensuite, les structures les plus stables ont été optimisées de nouveau avec un critère de 10^{-6} sur l'énergie totale, 0.01 eV pour les forces et une grille de Monkhorst-Pack de $(3 \times 3 \times 1)$.

Le paramètre de maille du substrat de silicium a été optimisé. Les paramètres de la cellule de simulation de la surface sont de $(23.202\text{Å} \times 23.202\text{Å} \times 30.0\text{Å})$ ce qui permet d'avoir une faible distance de vide entre les images périodiques du modèle atomique (13 Å). La cellule de simulation contient donc 3 lignes de dimères chacune constituée de 6 dimères de silicium. Le slab de silicium est fait de 10 couches atomiques de Si. Les liaisons pendantes à la base du slab ont été saturées par des atomes d'hydrogène. La position de ces atomes d'hydrogène ainsi que celle des deux couches de silicium à la base du slab a été fixée.

Les images STM ont été simulées en utilisant l'approche de Tersoff-Hamann [24].

4.4.4.2 Configuration calculée et images STM simulées

Plusieurs configurations ont été testées pour décrire l'interaction de la molécule de CuTPP avec la surface de Si(100). La figure 4.27 représente celle qui fut retenue pour l'adsorption de la molécule selon la conformation MT-S. Selon cette configuration, les cycles phényles latéraux sont physisorbés (figure 4.27-b) ce qui est cohérent avec les observations expérimentales développés précédemment et en particulier en ce qui concerne le buckling statique (*Cf. Etude topographique de MT-S*). Les cycles pyroles indiqués par deux flèches rouges sur la figure 4.27-a sont attachés par deux liaisons σ sur deux atomes de silicium d'un même dimère. Les deux autres cycles pyroles sont tiltés vers le haut par rapport au plan médian de la molécule (figure 4.27-c).

La figure 4.28 révèle une bonne correspondance entre les topographies STM expérimentales et simulées confirmant ainsi la validité de la configuration d'adsorption de la molécule de CuTPP avec la surface de Si(100) décrite ci-dessus.

Les calculs présentés ici ont été réalisés avec la molécule de CuTPP neutre. Ainsi, dans l'hypothèse où les changements de conformation MT-R \rightarrow MT-S correspondraient à un changement de l'état de charge de la molécule, la conformation MT-R correspondrait à la molécule de CuTPP chargée négativement. Des calculs sont en cours afin de vérifier cette hypothèse.

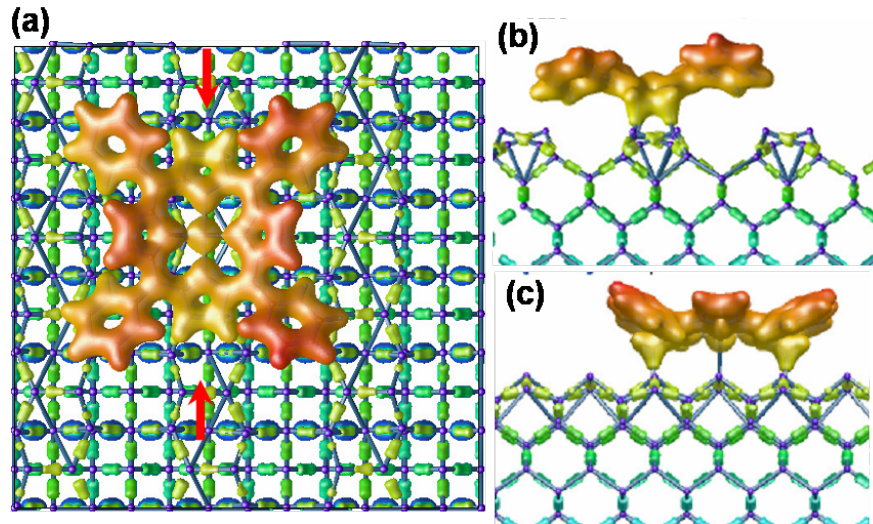


FIG. 4.27: Configuration relaxée suite au calculs DFT de l'adsorption de la molécule de CuTPP sur la surface de Si(100) selon la conformation MT-S - Différentes vues en 3D montrant les liaisons entre CuTPP et Si(100).

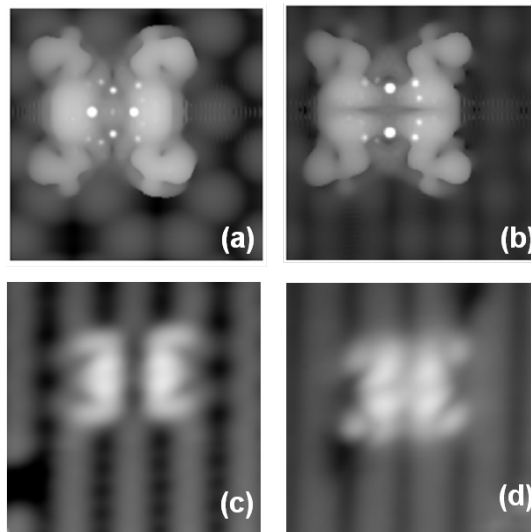


FIG. 4.28: Confrontation entre les topographies STM expérimentales et simulées de la molécule de CuTPP dans sa conformation MT-S - Image STM simulées des états occupés -1.6 V (a) et inoccupés $+1.1$ V (b) de la molécule de CuTPP adsorbée sur Si(100). Topographies STM (3.9×3.9 nm²) expérimentales des états occupés (c) et inoccupés (d) respectivement à -1.4 V et $+1.1$ V (55 pA) de CuTPP/Si(100).

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

4.4.5 Étude statistique de la transition MT-R vers MT-S

4.4.5.1 Mode opératoire pour l'excitation électronique

Comme on l'a vu lors de l'étude de la spectroscopie $I(V)$ (figure 4.4.2), il est possible d'obtenir une topographie stable de la molécule de CuTPP dans la conformation MT-R à $-1.2V$ puis, à la même tension, dans la conformation MT-S suite au basculement MT-R \rightarrow MT-S pour une tension de jonction supérieure à $\sim (-1.6V)$. Il convient de noter ici que la valeur de la tension de basculement dépend légèrement du courant de topographie et probablement aussi de l'environnement de la molécule [18]. Cependant, les molécules considérées lors de cette étude statistique sont loin de tout défaut ou adsorbats susceptibles d'influencer ses propriétés d'interaction avec la surface [18]. De plus, on fixe de manière générale un courant de topographie de $55 pA$. Ainsi, le basculement a lieu à $-1.6V$ pour quasiment toutes les molécules étudiées. C'est pour cela qu'on a fixé une valeur de $-1.7V$ pour le pulse de tension d'excitation. Lors du pulse, la boucle de rétro-action est ouverte et donc la distance pointe-surface reste constante. Cette distance étant définie par les paramètres de la topographie sur laquelle est appliquée l'excitation [84] (Cf. Chapitre 2 pour plus de détails concernant l'excitation électronique par pulse de tension).

Afin de déterminer les points précis susceptibles de donner lieu à la transition MT-R vers MT-S, une étude préliminaire fut réalisée. A l'issue de cette étude, on a trouvé que seule l'excitation sur les lobes 5 ou 6 peut induire très efficacement le basculement MT-R \rightarrow MT-S. Cependant, on a constaté une plus grande efficacité sur le lobe 6. On a donc décidé d'en faire le lieu principal de l'excitation. Précédemment, on a établi que la densité d'états au niveau du lobe 6 était délocalisée. Cependant, le point rouge sur la figure 4.29 fut choisi comme position de l'apex de la pointe lors du pulse de tension car ce point coïncide avec le lobe 6 pour l'état MT-R et le lobe 1 de MT-S. Vu la relative grande différence de la densité d'états électroniques entre les deux conformations pour cette position, la transition est donc plus facile à détecter sur les traces de courant tunnel enregistrées lors de l'excitation.

Le basculement de la molécule est détecté en terme de changement de la topographie de la molécule pour les mêmes paramètres de topographie. On réalise donc une première topographie de la molécule à $-1.2V$, on applique ensuite le pulse de tension et on image la molécule à nouveau à $-1.2V$. Évidemment, l'augmentation de la valeur du courant tunnel vers un nouveau plateau permet de voir qu'il y a eu basculement. Une fois la molécule dans l'état MT-S, on réalise une topographie à une tension supérieure à $+1.2V$ ce qui provoque le basculement de la molécule dans l'état MT-R conformément à ce qu'on a pu relever précédemment (figure 4.4.2). On peut alors refaire une deuxième excitation.

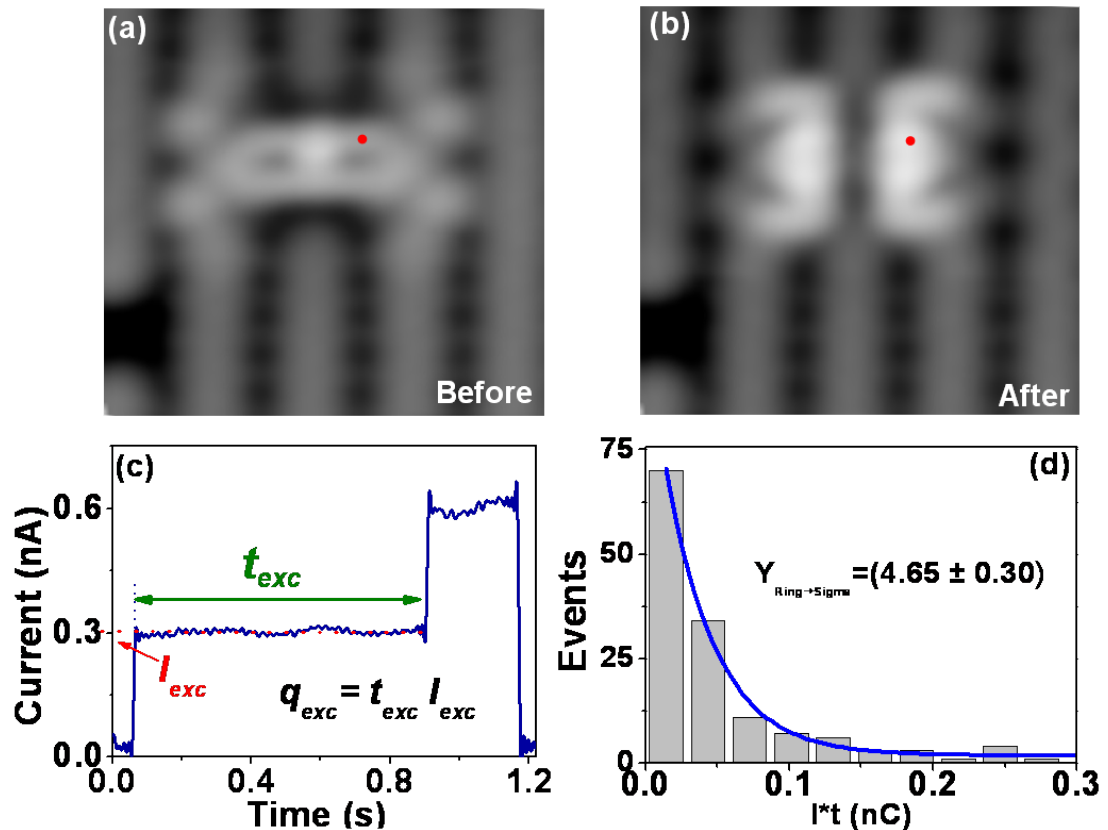


FIG. 4.29: Étude de l'excitation électronique de la molécule de CuTPP pour induire la transition de l'état MT-R vers l'état MT-S - (a) Topographie de la molécule dans l'état MT-R avant l'excitation. Le point rouge désigne la position de la pointe lors de l'application du pulse de tension. (b) Topographie, selon les mêmes paramètres, de la molécule après l'excitation électronique. (c) Profil typique d'une trace de courant tunnel enregistrée lors du pulse de tension.

4.4.5.2 Nature du processus

La figure 4.29-c montre un exemple représentatif des traces de courant enregistrées lors d'une excitation électronique de la molécule de CuTPP ayant engendré une transition de l'état MT-R vers MT-S. Le premier plateau correspond donc au courant de la jonction tunnel avec la molécule dans l'état MT-R. Il s'agit alors du courant d'excitation I_{exc} qui vaut sur cet exemple 0.3 nA. Le temps moyen désigné par t_{exc} définit le temps d'excitation. Ainsi, la charge moyenne d'excitation est définie par $q_{exc} = I_{exc} t_{exc}$. L'augmentation brutale du courant après le temps t_{exc} correspond au basculement vers l'état MT-S.

Une fois la charge moyenne définie pour chaque transition étudiée, on peut réaliser une distribution du nombre d'événements de basculement par rapport à cette dernière. La figure 4.29-d montre que cela donne lieu à une exponentielle décroissante.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

Ceci permet d'affirmer que le processus inhérent à la transition MT-R vers MT-S est électronique [17, 18, 126].¹ Le fit exponentiel de la courbe précédente permet de définir le rendement quantique par électron [17]. On trouve alors $Y_{MT_R \rightarrow MT_S} = (4.65 \pm 0.30)10^{-9}$.

4.4.6 Discussion sur le contrôle de l'état de charge de la molécule

Contrôler l'état de charge d'une molécule unique pourrait constituer une grande avancée pour la réalisation de dispositifs d'électronique moléculaire en particulier la possibilité d'avoir des fonctions mémoire [90]. Au jour d'aujourd'hui, ceci continue à constituer un grand challenge notamment après les travaux de *Repp et al* [50] démontrant la possibilité de contrôler la charge d'un atome d'or via une excitation électronique par la pointe du STM.

Jusqu'à présent, on a montré que le basculement entre les deux états MT-R et MT-S était dû à un transfert de charge localisé sur la molécule. Pouvons-nous affirmer qu'on est bien en mesure de contrôler l'état de charge de la molécule ? Auquel cas, les deux états MT-R et MT-S correspondraient à des états de charge différents de la molécule de CuTPP. *Wu et al* [90] ont déjà rapporté un hystérésis de conductance et un basculement entre deux états bistables mais pour un système complètement différent, en l'occurrence une molécule de porphyrine magnésium (MgP) adsorbée sur une couche ultra-mince d'alumine sur un substrat de NiAl. Ils ont attribué cet effet hystérésis de la conductance à la charge et à la décharge de la molécule. Une hypothèse qu'il confirme notamment à travers des calculs DFT [102]. Récemment, *Swart et al* [51] ont montré un comportement similaire pour des molécules de CuPC et 4NCuPC. Ils ont en outre insisté sur l'importance du choix du substrat en particulier le travail de sortie par rapport aux niveaux d'énergie des orbitales moléculaires. Cependant, il s'agit là encore de molécules déposées sur des couches ultraminces sur un substrat métallique (NaCl/Cu(100)). A notre connaissance, aucune étude n'a fait état d'un contrôle de charge de molécules déposées sur des surfaces semiconductrices nues.

Les éléments dont on dispose à ce stade de notre compréhension semblent indiquer que le système constitué de la molécule de CuTPP dans la conformation MT adsorbée sur la surface propre de Si(100) permet d'aboutir au contrôle de l'état de charge de la molécule via un processus d'excitation électronique. Les calculs DFT en cours pourraient apporter une confirmation à cela.

¹Cf. Chapitre HPB pour plus de détail.

4.5 Étude de la conformation TR

Sur l'ensemble des dépôts réalisés sur une surface de silicium Si(100) dopé n, la conformation TR a été plus souvent observée que la conformation MT mais reste moins fréquente que la conformation TL. L'étude présentée en annexe (*Cf. Annexe 2*) montre que cette tendance s'inverse pour les dépôts réalisés sur des substrats dopés p. Les études préliminaires n'ont pas permis d'identifier des propriétés de changement de conformation ou de la conductance de la molécule de CuTPP dans la conformation TR via des excitations électroniques ou autres. Néanmoins, vu l'implication de cette conformation dans les dispositifs bi-moléculaires étudiés au chapitre suivant, il est important de présenter les propriétés d'interaction de cette conformation avec la surface de Si(100) qu'on a pu identifier à ce stade de notre compréhension.

4.5.1 Topographique de la conformation TR

Comme le montre la figure 4.30, la topographie de la molécule de CuTPP dans la conformation TR est stable sur un large intervalle de tension, en l'occurrence $[-2.0; +2.5]V$. Dans les états occupés, on distingue une nette évolution de la topographie de la molécule. En effet, on constate qu'à $-1.5V$, la densité d'états chute au niveau des lobes notés 1 sur la figure 4.31-a.

Pour ce qui en est des états inoccupés, la distribution de la densité d'états semble peu varier en fonction de la tension. On peut néanmoins relever qu'on a une meilleure résolution des lobes constituant la topographie pour une tension de $+1.5V$.

4.5.2 Spectroscopique de la conformation TR

La figure 4.31 montre les spectroscopies STS réalisées sur les différents lobes identifiés en (a). Le premier constat qu'on peut faire est l'absence de similitude entre les différents spectres ce qui confirme la différence entre les différents lobes de la molécule que suggérait les topographies à différentes tensions. Ainsi, Si on associe chacun des 4 lobes observés à une partie de la molécule impliquant une interaction entre la surface de Si(100) et les benzènes latéraux de CuTPP, ces derniers seraient attachés de manière complètement différente les uns des autres, contrairement au cas des autres conformations TL et MT.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

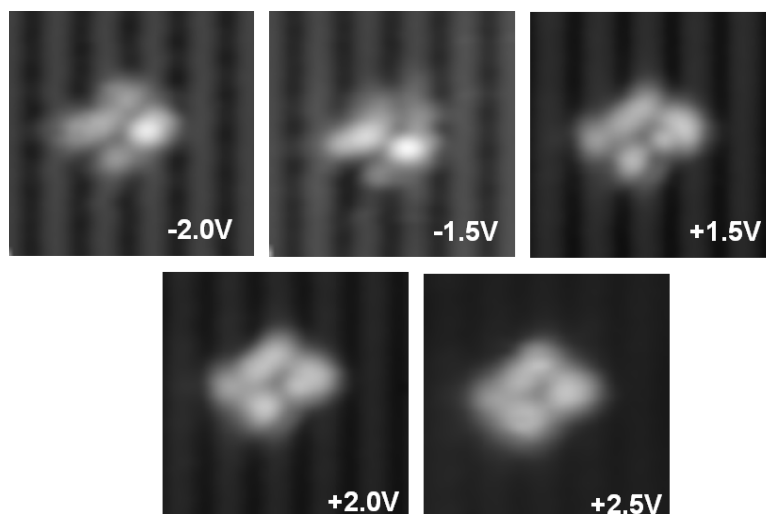


FIG. 4.30: Topographie à différentes tensions de la conformation TR de la molécule de CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100) - topographies à $55pA$; $(3.8 \times 3.8) nm^2$.

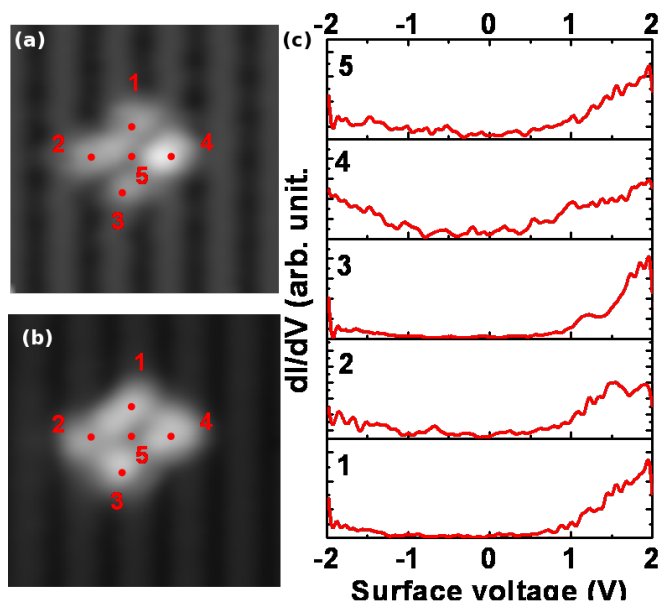


FIG. 4.31: Spectroscopie de la conformation TR de la molécule de CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100) - Topographie des états occupés (a) et inoccupés (b) de la molécule de CuTPP. Les points rouges notés de 1 à 5 désignent les points d'acquisition des spectres STS présentés en (c).

4.6 Conclusion

L'étude de la molécule de CuTPP adsorbée sur la surface de Si(100) a permis d'identifier 3 conformations principales (TL, MT et TR). L'interaction de la molécule avec la surface fut caractérisée dans chacune des conformations à travers une étude topographique et spectroscopique détaillée en particulier pour TL et MT.

La première conformation abordée dans ce chapitre, nommée TL, montre des propriétés particulières de changement de conformation vers un état nommé TL-BB. L'étude des spectroscopies I(V) a permis d'identifier un processus pour contrôler les transitions TL \leftrightarrow TL-BB. Contrairement aux topographies des états occupés, les topographies des états inoccupés de TL-BB sont parfaitement stables même pour des tensions de surface assez élevées. L'étude topographique de TL-BB montre que la bande brillante latérale caractéristique de cet état peut se situer d'un côté ou de l'autre par rapport à l'axe de symétrie de la molécule dans la conformation TL.

La deuxième conformation étudiée dans ce chapitre, nommée MT, présente des hystérésis de conductance (sur les courbes I(V)) associés à des changements réversibles de conformation (MT-R \leftrightarrow MT-S) ce qui suggère un changement réversible de l'état de charge de la molécule. L'étude statistique de l'excitation par pulses de tension montre que la transition MT-R \rightarrow MT-S s'effectue via un processus électronique. En se basant sur les divers éléments de l'étude expérimentale, les calculs DFT d'une configuration particulière de l'interaction de la molécule de CuTPP neutre sur la surface de Si(100) ont permis de reproduire les topographies STM de la conformation MT-S. Dans l'hypothèse d'un contrôle de l'état de charge de la molécule (Cf. discussion), la transition MT-S \rightarrow MT-R correspondrait donc à la charge de la molécule. Ceci revient donc à contrôler une fonction mémoire à l'échelle d'une molécule unique.

4. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100)

Chapitre 5

Étude de la coadsorption de molécules de CuTPP et NiTPP

5.1 Motivation

Depuis les travaux pionniers de *Aviram et al* [13], l'élaboration et l'étude de dispositifs d'électronique moléculaire d'un point de vue fondamental n'a cessé de progresser notamment suite aux avancées récentes dans les techniques de caractérisation par sonde locale [12, 93]. Cependant, comme l'illustre la figure 5.1 [104], plusieurs étapes restent encore à franchir avant de parvenir à l'intégration technologique de dispositifs d'électronique moléculaire.

Jusqu'à présent, deux approches ont progressé de manière parallèle. La première consiste à étudier les propriétés électroniques des molécules individuelles [17, 104], leur interaction avec les substrats [19, 28, 65, 126] et la possibilité de les manipuler [17, 18, 19] notamment dans une vision futuriste où une seule molécule peut contenir plusieurs fonctions. La deuxième vise l'étude de structures moléculaires auto-assemblées [14, 15, 16]. L'étude présentée ici se veut à l'interface entre ces deux approches. Il s'agit donc d'étudier des dispositifs bi-moléculaires comme modèle pour la compréhension et le contrôle de la communication inter-moléculaire dans les dispositifs électroniques.

Comme présentée dans l'introduction de ce manuscrit, l'approche suivie dans le cadre de ce travail de thèse est de commencer par étudier les propriétés des deux molécules individuelles impliquées dans le dispositif bi-moléculaire. Ceci fut réalisé pour les molécules de NiTPP et CuTPP (*Respectivement Chapitres 3 et 4*). Après la caractérisation des propriétés électroniques de ces molécules et de leur interaction avec la surface, on étudie leur réponse à des excitations

5. ÉTUDE DE LA COADSORPTION DE MOLÉCULES DE CUTPP ET NITPP

électroniques afin de dégager une fonction particulière de la molécule pour une conformation donnée. Ainsi, dans le cas de NiTPP par exemple, il a été démontré qu'on aboutit au contrôle d'une fonction bistable intramoléculaire. Fort de l'étude de chaque système à part, on peut s'attaquer maintenant à l'étude de la co-adsorption des deux molécules.

Bien qu'elle soit préliminaire, l'étude présentée dans ce chapitre permet de vérifier la validité de l'approche employée. En effet, on verra que suite à la co-déposition, on parvient à étudier aussi bien des molécules de CuTPP et NiTPP individuelles que des couples de molécules. A travers l'étude d'un exemple, en l'occurrence un binôme de molécules de CuTPP(TR)¹, on montrera la possibilité de moduler la communication électronique entre les deux molécules à travers des excitations locales induites par la pointe du STM selon le principe illustré par la figure 5.2.

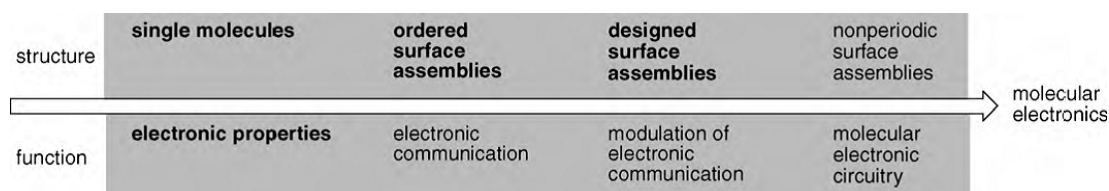


FIG. 5.1: Feuille de route vers l'intégration technologique de dispositif d'électronique moléculaire - *En gras, les étapes en cours d'étude et pour lesquelles des résultats existent déjà. En italique les étapes qui représentent un champ d'étude quasi vierge. Figure extraite du travail de J. Otsuki [104]*

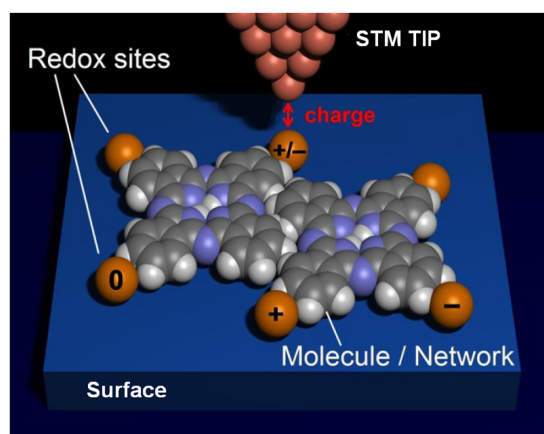


FIG. 5.2: Représentation schématique de l'étude STM d'un dispositif bimoléculaire - *Extrait du site www.zurich.ibm.com*

¹Cette notation indique qu'il s'agit de la molécule de CuTPP dans la conformation *TR*.

5.2 Technique expérimentale pour la réalisation du co-dépôt

La cellule de Knudsen intégrée à notre dispositif LT-STM dispose de deux creusets dont les températures de chauffage peuvent être contrôlées indépendamment l'une de l'autre (Cf. Chapitre 1). Tout comme pour les dépôts des molécules individuelles, une phase de calibration avec la balance à quartz fut réalisée afin de déterminer les conditions optimales pour aboutir à un co-dépôt avec un faible taux de couverture permettant d'étudier d'éventuels binômes isolés. Cette phase de calibration est d'autant plus importante que le fait de chauffer les deux creusets en même temps induit de légers écarts de leurs température dus aux échanges thermiques (malgré le refroidissement à l'eau du four). Les températures de dépôt de chaque molécule en sont alors influencées.

Le contrôle de la température des creusets se fait de manière manuelle de même que l'ouverture et la fermeture du shutter¹ qui doit se faire de manière précise et très rapide (~ 2 secondes). La procédure adoptée pour la réalisation du co-dépôt peut être décrite selon les étapes suivantes :

1. Après la reconstruction de la surface, le manipulateur est maintenu refroidi avec la circulation d'hélium liquide ce qui permet d'améliorer aussi la qualité du vide dans la chambre de préparation. L'échantillon refroidi à $\sim 12K$ est maintenu loin de la cellule de Knudsen.
2. Les deux creusets contenant les molécules de CuTPP et NiTPP sont chauffés jusqu'à la température de $\sim 260^\circ C$ avec le shutter fermé.
3. Tout en maintenant le creuset contenant CuTPP à une température de $260^\circ C$, on augmente la température du creuset contenant les molécules de NiTPP.
4. A la température de $262^\circ C$, on aligne l'échantillon selon l'axe de la cellule de Knudsen à une distance de $\sim 10cm$.
5. A $265^\circ C$, le shutter est ouvert partiellement de manière à exposer l'échantillon uniquement au flux du creuset contenant les molécules de NiTPP. Après un temps d'exposition de ~ 2 secondes, on referme le shutter et on coupe complètement le chauffage sur le creuset contenant NiTPP.
6. L'échantillon maintenu en position, on augmente la température du creuset contenant les molécules de CuTPP.

¹Il s'agit d'un obturateur en métal placé devant les creusets et dont l'ouverture est ajustée par une vis (Cf. Chapitre 1)

5. ÉTUDE DE LA COADSORPTION DE MOLÉCULES DE CUTPP ET NITPP

7. Le dépôt de CuTPP est ensuite réalisé à la température de 265°C pendant ~ 2 secondes. Puis l'échantillon est retiré de sa position face à la cellule de Knudsen.

5.3 Topographie de la surface après le co-dépôt

A la fin de la procédure de co-déposition, l'échantillon est introduit dans la chambre STM. Les topographies de zones larges révèlent alors le succès de la procédure. Car, comme l'illustre la figure 5.3, la densité de défauts reste très faible ce qui tend à indiquer la non dissociation des molécules pendant le co-dépôt (*Cf. Chapitre 3 et 4*). De plus, on distingue nettement les molécules de CuTPP et NiTPP qu'il est possible de différencier grâce aux topographies caractéristiques de leurs différentes conformations étudiées dans les deux chapitres précédents. Ainsi, la figure 5.3-b montre sur une petite zone une molécule de CuTPP dans la conformation MT-S et deux molécules de NiTPP dans les conformations C_1 et C_2 .

La figure 5.3-c montre une topographie à haute résolution de la zone en pointillés sur la figure 5.3-a. On distingue alors clairement un binôme formé d'une molécule de CuTPP dans la conformation TR et d'une molécule de NiTPP dans la conformation $C_2 - b$. La zone de couplage indiquée par une flèche verte sur la figure 5.3-b est située au niveau du lobe 4 de NiTPP(C_2) (*Cf. Chapitre 3*) et du lobe 2 de CuTPP(TR) (*Cf. Chapitre 4*). L'augmentation de la brillance au niveau de cette zone tend à indiquer un couplage entre les deux molécules.

Il est intéressant de relever ici qu'à part cette petite zone de couplage, l'aspect topographique des deux molécules semble peu perturbé et on arrive parfaitement à reconnaître chaque molécule. Ceci est très important pour la modulation de la communication entre les deux molécules. En effet, du fait de ce couplage, l'excitation par les électrons tunnel d'une molécule peut engendrer un changement au niveau de la deuxième molécule.

L'excitation du couple de la figure 5.3-b n'a pas révélé de possibilité d'induire des processus de transfert électronique inter-moléculaire. Par contre, l'étude suivante d'un couple de molécules de CuTPP a révélé des propriétés allant dans le sens de la modulation d'un tel transfert.

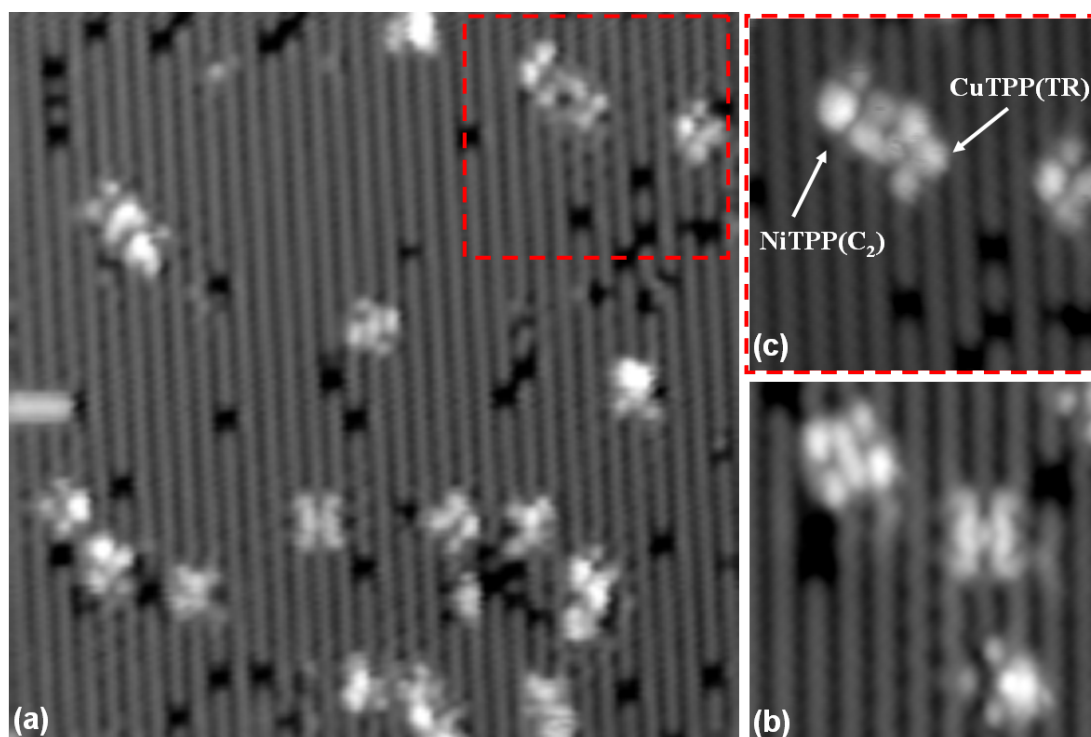


FIG. 5.3: Topographies de la surface de Si(100) après la co-déposition de molécules de NiTPP et CuTPP - (a) Topographie STM (-2.0 V ; 50 pA ; $(24 \times 24) \text{ nm}^2$) d'une zone large montrant à la fois des molécules individuelles et des binômes de molécule. (b) Zoom sur la zone en pointillés de (a), paramètre topographie : (-2.0 V ; 50 pA ; $(11.4 \times 11.4) \text{ nm}^2$). (c) Topographie (-2.0 V ; 50 pA ; $(6.8 \times 6.8) \text{ nm}^2$) d'une zone montrant de haut en bas des molécules de NiTPP(C_1), CuTPP(MT-S) et NiTPP(C_2)

5.4 Étude d'un binôme de molécules de CuTPP

5.4.1 Topographie et identification du couple de molécules

La figure 5.4-a montre la topographie des états occupés à -2.0V de deux molécules, notées A et B, formant un binôme. En confrontant la molécule A à la topographie de la molécule présentée sur la figure 5.4-b, on peut conclure sans ambiguïté que A correspond bien à une molécule de CuTPP dans la conformation TR (Cf. Chapitre 4). De même, la confrontation entre la molécule B et la figure 5.4-c permet de conclure qu'il s'agit aussi d'une molécule de CuTPP dans la conformation TR. La différence entre les deux molécules réside dans leur orientation par rapport aux lignes de dimer de la surface de Si(100). En effet, la molécule présentée sur la figure 5.4-c n'est autre que l'image à travers un miroir plan de la molécule présentée sur la figure 5.4-c. La zone de couplage entre les deux molécules se situe au niveau du lobe 3 pour la

5. ÉTUDE DE LA COADSORPTION DE MOLÉCULES DE CUTPP ET NITPP

molécule A et du lobe 1 pour la molécule B. On observe d'ailleurs une légère modification de la densité d'état au niveau de cette zone.

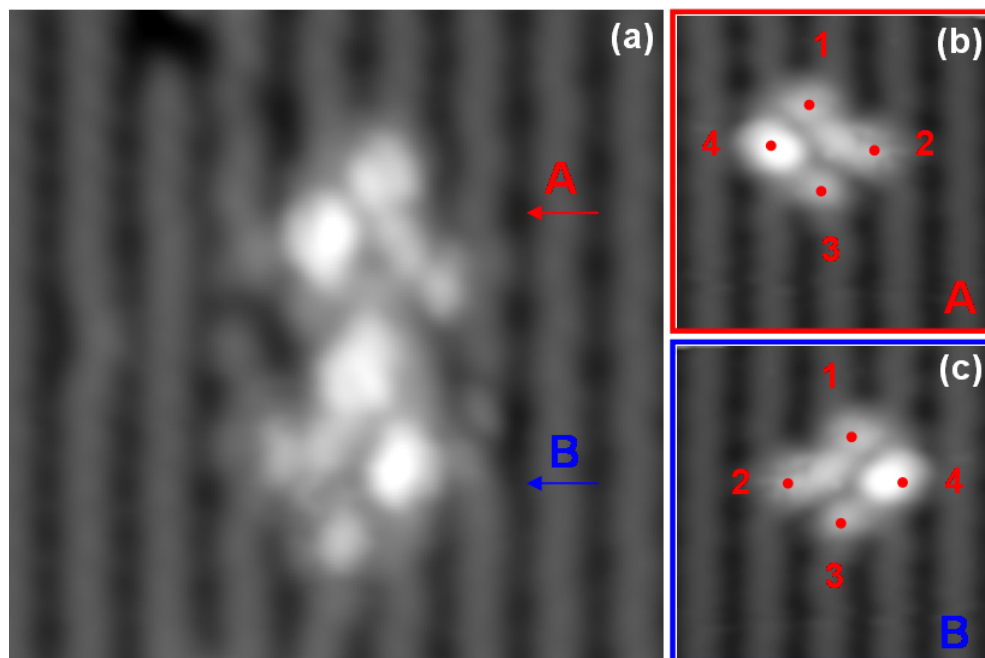


FIG. 5.4: Binôme de molécules de CuTPP dans la conformation TR - (a) Topographie des états occupés du binôme ($-2.0V$; $60pA$; $(6.3 \times 6.3) nm^2$). (b) et (c) Topographie ($-2.0V$; $60 pA$; $(3.4 \times 3.4) nm^2$) des états occupés d'une molécule de CuTPP individuelle dans la conformation TR selon deux orientations différentes : (c) est l'image à travers un miroir plan de (b).

5.4.2 Évolution de la topographie du binôme en fonction de la tension

La figure 5.5 montre une évolution en fonction de la tension de la topographie des états occupés du binôme typique de celle observée pour les molécules de CuTPP(TR) individuelles (Cf. Chapitre 5). Par contre, pour les états inoccupés, on observe une perturbation de la topographie à $+1.5V$ (flèche rouge) qui concerne la zone correspondant au lobe 4 de la molécule A du binôme.

La figure 5.6 permet de confronter la topographie des états occupés, à $-2.0 V$, avant (a) et après (b) le changement survenu pendant la topographie à $+1.5 V$ de la série de topographie de la figure 5.5. On observe alors un changement au niveau du lobe 3 de la molécule B du binôme (flèche rouge). Or, la perturbation observée à $+1.5 V$ sur la figure 5.6 ne semble toucher que le lobe 4 de la molécule A du binôme. Ainsi, le fait d'avoir topographié le binôme à $+1.5V$ a permis d'activer le couplage entre les molécules A et B. Sans trop anticiper sur la suite,

l'hypothèse d'un transfert électronique entre les deux molécules du binôme, du fait du couplage entre elles, semble tout à fait plausible.

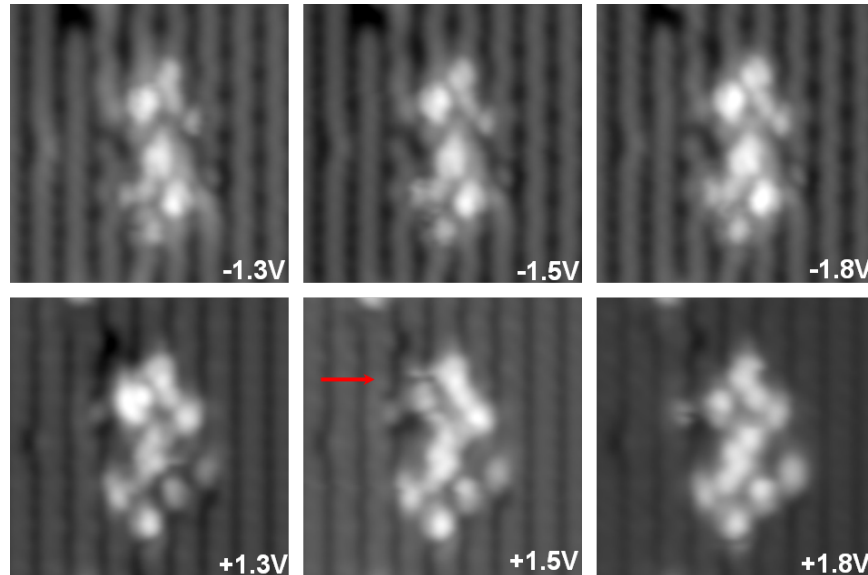


FIG. 5.5: Série de topographies à différentes tensions du binôme de molécules CuTPP(TR) - La flèche rouge indique un changement induit suite à la topographie à +1.5 V

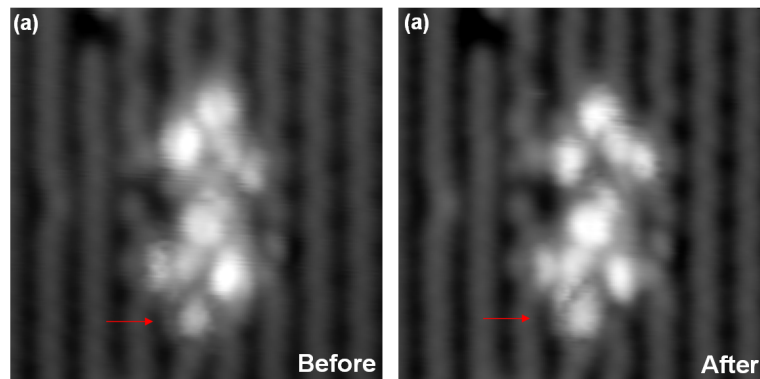


FIG. 5.6: Topographie des états occupés du binôme de molécules de CuTPP(TR) avant et après la topographie à +1.5V - -2.0 V; 60 pA; $(6.3 \times 6.3) \text{ nm}^2$

5.4.3 Spectroscopie STS du binôme

Suite au changement induit par la topographie du binôme à la tension de +1.5V, des spectroscopies tunnel STS ont été réalisées sur différents lobes de densité d'état composant le binôme de molécules CuTPP(TR). Les différents spectres de la figure 5.7-b sont alors classés en trois

5. ÉTUDE DE LA COADSORPTION DE MOLÉCULES DE CUTPP ET NITPP

familles repérées par 3 couleurs différentes ; rouge, vert et bleu pour respectivement les spectres obtenus sur la molécule A, la zone de couplage et la molécule B. Chaque spectre est repéré par le numéro du point d'acquisition sur la topographie du binôme de la figure 5.7-a.

Grâce à la figure 5.7-c et malgré quelques différences, il est tout de même possible de faire des analogies entre les spectres de la molécule unique et ceux d'une molécule du binôme. On constate alors que les spectres 1, 2, 3 et 4 obtenus sur la molécule A du binôme sont assez similaires à ceux obtenus pour la molécule de CuTPP(TR) isolée. De même, les spectres 7 et 8 obtenus sur la molécule B du binôme sont similaires aux spectres obtenus sur les lobes localisés sur la même zone de la molécule individuelle.

Si on considère à présent les spectres 5 et 6 (couleur verte) obtenus sur la zone de couplage, on remarque des différences par rapport aux spectres obtenus pour les lobes correspondants de la molécule isolée. Ceci est cohérent avec le changement de la répartition de la densité d'état qui serait dû au couplage électronique entre les deux molécules.

5.4.4 Étude de l'excitation électronique d'un couple de molécules

5.4.4.1 Principe

Une manière de caractériser le couplage entre deux molécules consiste à observer les changements de topographie survenus suite à l'application d'une excitation locale sur une des molécules. Dans le cas de figure du binôme de molécules de CuTPP(TR), il convient par exemple de réaliser une première topographie du binôme puis d'appliquer une excitation électronique locale sur la molécule A et enfin de refaire une deuxième topographie du binôme. Si des changements en terme de topographie de la molécule B sont décelés, cela suggère que le couplage électronique entre les deux molécules en est partiellement ou totalement à l'origine du processus. Ensuite, en fonction des éléments expérimentaux il serait possible d'attribuer cela à un processus de transfert électronique inter-moléculaire.

5.4.4.2 Excitation du binôme de molécules de CuTPP(TR)

Après plusieurs essais et en se basant sur les observations précédentes (figure 5.5), la tension de $+1.5 V$ a été sélectionnée comme tension d'excitation. Ensuite, une étude préliminaire fut conduite pour déterminer les points d'excitation susceptible d'engendrer une réponse particulière de la molécule. Ceci a permis de distinguer deux processus d'excitation illustrés sur la figure 5.8.

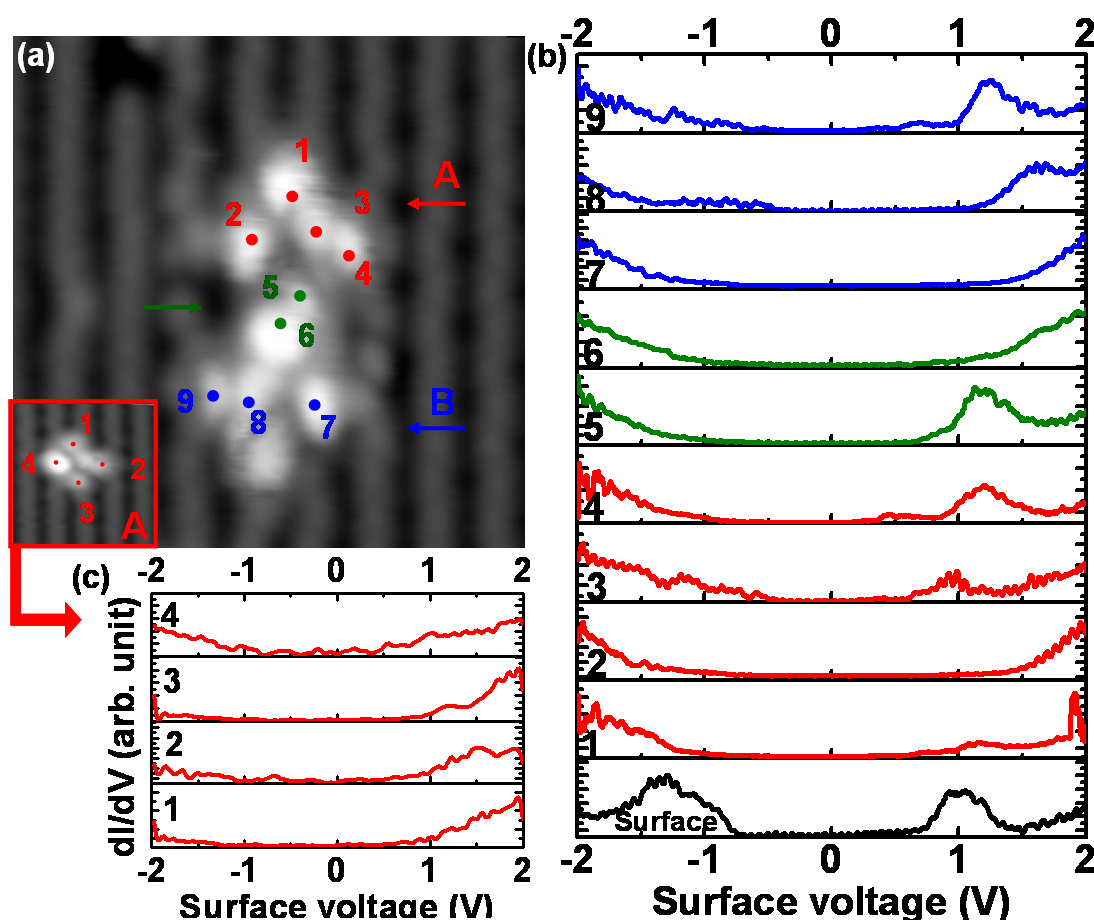


FIG. 5.7: Spectroscopie STS locale en différents points du binôme de molécules de CuTPP(TR) - Les points spectrales sont pris sur différents points et désignés par 3 couleurs ; rouge, vert et bleu respectivement pour la molécule A, la zone de couplage et la molécule B

Considérons la configuration du binôme obtenue suite à la topographie de la molécule à $+1.5\text{ V}$. Comme relevé précédemment, cette configuration se distingue par l'apparition d'une densité d'état perturbée au niveau du lobe 3 de la molécule B du binôme (indiqué par une flèche rouge sur la figure 5.6-b).

En appliquant un pulse de tension à $+1.5\text{ V}$ d'une durée de ~ 0.6 secondes sur le point rouge de la figure 5.8), on observe une chute du courant tunnel sur les traces de courant enregistrées pendant l'excitation tel que le montre la figure 5.8-e. La topographie du binôme à la suite de l'excitation montre la disparition de la densité d'état perturbée et le réarrangement de la densité d'état au niveau de la molécule B. On observe aussi une très légère rotation de cette dernière dans le sens trigonométrique. La chute du courant tunnel enregistrée pendant l'excitation correspond alors au changement de conformation de la molécule B du binôme ce qui prépare la

5. ÉTUDE DE LA COADSORPTION DE MOLÉCULES DE CUTPP ET NITPP

molécule pour son excitation ultérieure à travers la molécule A. Ceci permet donc de définir un temps d'excitation t_{exc} et un courant d'excitation I_{exc} (Cf. *Chapitre 2*). La figure 5.8-g montre la distribution du nombre d'événements de changement de conformation induite sur la molécule B par rapport à la charge nécessaire pour induire le processus défini par $q_{exc} = t_{exc} \cdot I_{exc}$ [84]. On observe alors une décroissance exponentielle indiquant que le processus inhérent à ce changement induit sur la molécule B du binôme est de nature électronique avec un rendement quantique par électron de $Y = (2.2 \pm 0.4)10^{-9}$ [17, 18, 84].

L'étude statistique menée montre que le processus décrit précédemment est parfaitement réversible. En effet, tel que le montre la figure 5.8-b, il est possible de retrouver de nouveau la densité d'état perturbée sur le lobe 3 de la molécule B du binôme. Cette manipulation permet d'activer la conformation de la molécule B qui pourra ensuite être activée par la molécule A (figure 5.8-b). Suite à cela, une excitation sur le point 1 de la molécule A (figure 5.8-c) provoque le basculement de la molécule B dans sa conformation initiale (figure 5.8-d). La comparaison des topographies des binômes avant (figure 5.8-c) et après (figure 5.8-d) l'excitation sur le point 1 de la molécule A, révèle que seule la molécule B a subi un changement de conformation. Ceci se produit en dépit du fait que l'excitation ait été appliquée sur un lobe de densité d'état de la molécule A. Ceci est d'autant plus vrai que sur les traces de courant tunnel enregistrées pendant l'excitation de la molécule A (figure 5.8) on n'observe pas de variation brusque du courant indiquant que la densité d'état au point d'excitation ne change pas.

5.4.4.3 Discussion

Le couplage électronique entre les deux molécules A et B peut se représenter en utilisant un modèle simple de type Antoniewicz [84] dans lequel chacune des molécules A et B sont décrites par un potentiel dans l'état neutre et un potentiel dans l'état excité (figure 5.9). Suivant ce modèle, la molécule A peut atteindre l'état excité (anionique) A^- suite à une excitation (pulse de tension) et ensuite ;

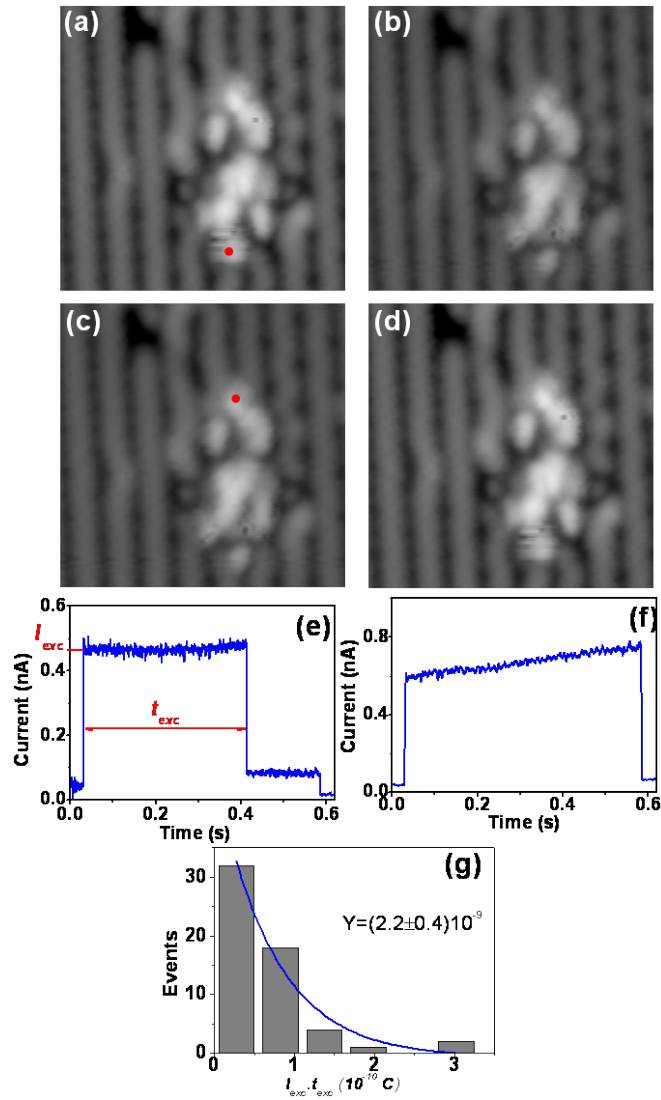


FIG. 5.8: Étude de l'excitation du binôme de molécules de CuTPP(TR); couplage inter-moléculaire - Topographie STM (-2.0 V; 60 pA; $(6.4 \times 6.4) \text{ nm}^2$) avant (a) et après (b) l'excitation sur le lobe 3 de la molécule B. Topographie STM (-2.0 V; 60 pA; $(6.4 \times 6.4) \text{ nm}^2$) avant (c) et après (d) l'excitation du lobe 1 de la molécule A. Trace de courant tunnel enregistré pendant l'excitation du lobe 3 de B (e) et du lobe 1 de A (f). Distribution des événements de changement induits sur le lobe 3 de la molécule B par rapport à la charge q_{exc} .

Important : La numérotation ici est différente de celle adopté pour la spectroscopie.

5. ÉTUDE DE LA COADSORPTION DE MOLÉCULES DE CUTPP ET NITPP

(i) Soit se coupler rapidement à l'état excité de la molécule B afin de lui transférer sa charge supplémentaire et former l'état excité B^- qui, lors de sa relaxation vers l'état fondamental, permettra à la molécule B de changer de conformation. (ii) Soit de relaxer rapidement (neutralisation) vers l'état fondamental A de sorte que la molécule gagne de l'énergie vibrationnelle. Cette énergie vibrationnelle est alors partiellement transférée de A vers B permettant le changement de conformation de la molécule B. On notera ici que ce modèle simple n'intègre pas la possible interaction entre les molécules et la surface et notamment la possibilité d'exciter B à travers A via un processus non local longue distance [141]. En effet, comme l'indiquent nos résultats expérimentaux, l'excitation de A vers B ne fait pas intervenir les états de surface car nous n'avons pas pu provoquer l'excitation (mouvement de B) lorsque le pulse de tension est appliquée sur la surface autour du binôme moléculaire.

Nos données expérimentales ne permettent pas de discriminer clairement lequel des deux processus évoqués ci-dessus (transfert de la vibration ou transfert de la charge) est prépondérant. Ceci provient principalement du fait que le STM est 'aveugle' aux états excités et à la dynamique moléculaire.

Cependant, on peut émettre plusieurs hypothèses permettant de favoriser l'un ou l'autre de ces processus. Tout d'abord les expériences étant menées à basse température, la propagation de la vibration n'est pas très favorable facilitant ainsi le processus de transfert de charge. Cependant, on observe expérimentalement que la molécule A ne change pas de conformation pendant l'excitation quel que soit le résultat (succès ou échec) de l'excitation. Ceci est plutôt favorable au transfert de la quantité de mouvement de A vers B à l'image des billes de Newton. Cependant, il serait naïf de croire que les processus électroniques et vibrationnels sont régis par les lois de la mécanique classique. En effet, il est probable que le principe de Frank-Condon [142] soit fortement favorisé dans le cas présenté d'un binôme moléculaire couplant deux molécules identiques adsorbées dans la même configuration. Dans ce contexte, plusieurs perspectives peuvent être envisagées afin d'améliorer l'analyse de l'excitation de ce type de système. La première consiste à réaliser une statistique de l'excitation $A \rightarrow B$ sans occurrence dans le courant tunnel afin de pouvoir la comparer au rendement mesuré lorsque l'excitation a lieu directement sur B. Cette méthode est lourde et fastidieuse et ne permet d'avoir qu'une mesure succincte du coefficient de couplage électronique ou vibrationnel entre les deux molécules. Une autre solution consiste à chauffer légèrement le STM de façon à légèrement favoriser les processus vibrationnels par rapport au processus électronique. Ainsi, le rendement quantique de $A \rightarrow B$

sera favorisé si celui-ci est principalement régi par le transfert vibrationnel entre les deux molécules. Enfin, le transfert de charge entre A et B peut être accompagné par une émission de lumière, qui détectée en champ lointain peut permettre de fournir davantage d'informations sur le processus d'excitation électroniquement induit. Malheureusement, je n'ai pas pu, faute de temps, réaliser ces expériences.

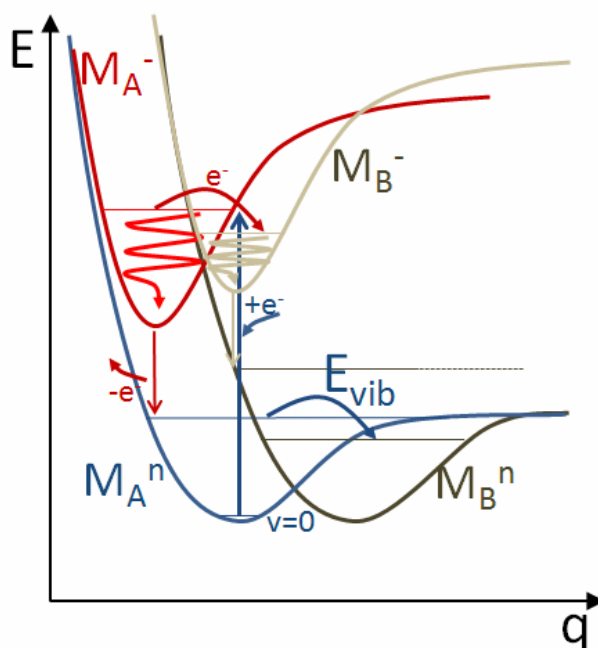


FIG. 5.9: Diagramme de type Antoniewicz décrivant le couplage entre les deux molécules A et B du binôme CuTPP(TR) - M_A et M_B désignent respectivement les molécules A et B. L'indice n indique le potentiel de la molécule neutre et l'indice $-$ le potentiel de la molécule ionisée.

5.5 Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre a permis d'établir une procédure pour la réalisation d'un co-dépôt de deux métallo-porphyrine, en l'occurrence CuTPP et NiTPP. L'étude topographique qui s'en suit révèle le succès de la procédure. Il est alors possible d'étudier aussi bien des molécules isolées que des binômes de molécules plus au moins couplées entre elles. Vu les diverses conformations que peut adopter chacune des molécules adsorbées, plusieurs type de binômes peuvent être observés et étudiés.

Dans le cas de figure du binôme composé de deux molécules de CuTPP(TR) présenté dans ce chapitre, il a été possible de caractériser aussi bien d'un point de vue topographique que

5. ÉTUDE DE LA COADSORPTION DE MOLÉCULES DE CUTPP ET NITPP

spectroscopique (STS) les différents états électroniques de binôme et de les comparer avec ceux de la molécule de CuTPP(TR) isolée. La topographie du binôme à des tensions voisines de $+1.5 V$ a révélé l'activation du couplage entre les deux molécules du binôme. Une étude statistique a permis ensuite de caractériser la nature électronique de ce couplage. A ce stade de notre compréhension de ce système, sans vraiment l'affirmer, l'hypothèse d'une modulation d'un transfert électronique inter-moléculaire dans le cas de figure de ce binôme CuTPP(TR) paraît plausible.

La caractérisation d'autres couples de molécules, notamment ceux impliquant des molécules de NiTPP pour lesquelles on a montré la possibilité de contrôler une fonction bistable intra-moléculaire, permettrait de mieux caractériser de tels processus de transfert électroniques inter-moléculaire. Vu la richesse des propriétés électronique des molécules de CuTPP et NiTPP adsorbées sur la surface de Si(100), on peut s'attendre à des dispositifs bi-moléculaires dont l'intégration technologique serait d'un impact considérable.

Chapitre 6

Contrôle de l'hydrogénation à l'échelle atomique sur la surface de silicium

Si(100)-(2 × 1)

La passivation par l'hydrogène de la surface de Si(100)-2x1 a fait l'objet d'intenses études depuis plusieurs décennies [143, 144]. Ceci a été motivé par l'importance cruciale de ce procédé dans plusieurs domaines technologiques tels que la fabrication des transistors MOS-FET [145, 146], la production de cellules solaires [147] ou encore l'électronique moléculaire [28, 143]. Grâce au développement du STM, l'étude fondamentale des surfaces passivées a connu un tournant décisif et la littérature abondante sur ce sujet en témoigne [143, 148]. En effet, il a été possible de caractériser, à titre d'exemple, la structure électronique des différentes reconstructions de la surface après sa passivation [149], la réactivité de la surface à l'échelle atomique [150] ainsi que les propriétés des molécules adsorbées [28]. De plus, la pointe du STM a été utilisée comme source d'électrons pour désorber localement, via des processus électroniques, des atomes d'hydrogène de la surface passivée [141, 151, 152]. Les structures ainsi créées offrent un grand potentiel pour être intégrées dans de futurs dispositifs nanoélectroniques [153]. Bien qu'il fut déjà étudié [154], le processus inverse à savoir l'attachement local de l'hydrogène sur une surface de silicium propre n'est pas encore maîtrisé.

L'étude présentée dans ce chapitre met en évidence un procédé novateur permettant de maîtriser l'hydrogénation à l'échelle atomique de la surface de silicium propre Si(100) via un processus électronique. Un procédé susceptible d'avoir un impact considérable sur diverses applications technologiques telles que l'électronique moléculaire [150, 155], la photonique [84],

6. CONTRÔLE DE L'HYDROGÉNATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE SUR LA SURFACE DE SILICIUM SI(100)-(2 × 1)

ou encore le stockage de l'hydrogène [156]. Fort des éléments expérimentaux de cette étude et appuyé par des calculs DFT (simulation de topographie STM), la modélisation proposée du processus d'hydrogénation permet d'expliquer les premières étapes de la dynamique d'adsorption dissociative intra-dimère de l'hydrogène moléculaire (H_2) sur la surface propre de Si(100).

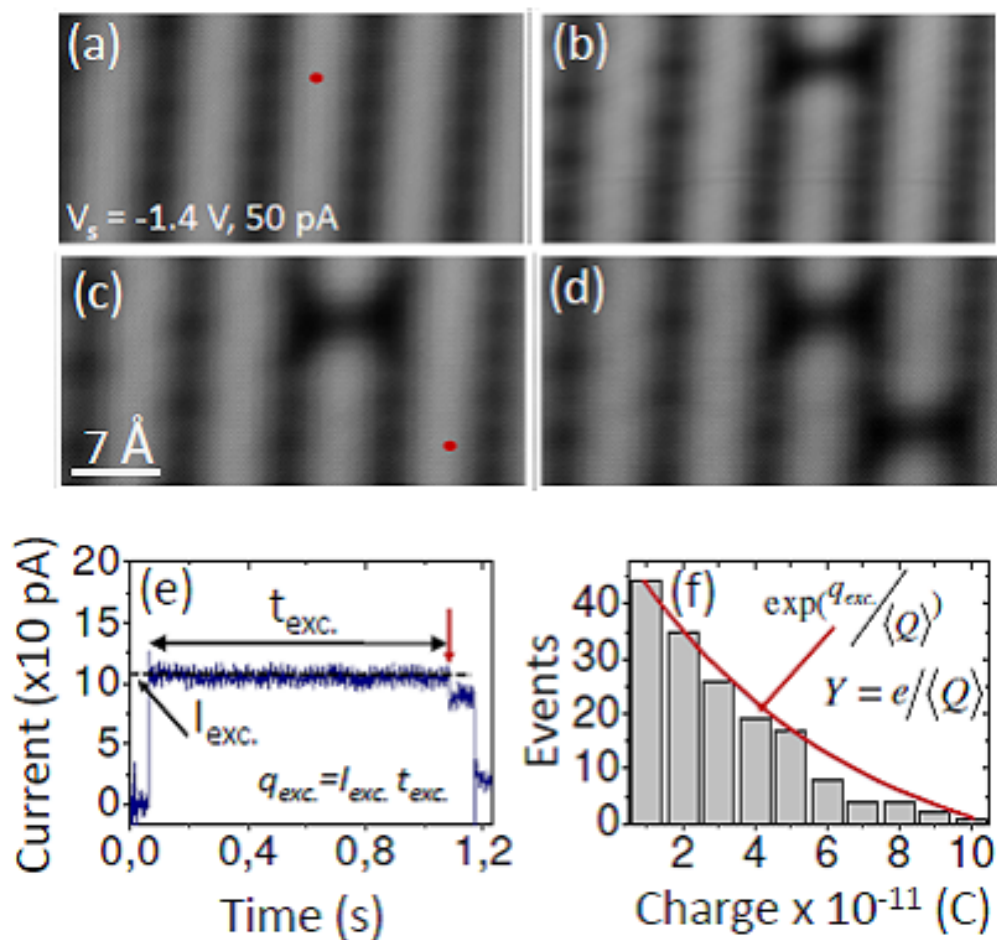


FIG. 6.1: Étude expérimentale de l'hydrogénation électronique induite d'un dimère de silicium - (a) à (d) : Topographies STM (-1.4V, 50pA, $(3 \times 1.5)nm^2$) avant (a) et après (b) une première réaction induite électroniquement puis avant (c) et après une deuxième réaction. (e) Une trace de courant tunnel typique enregistrée lors du pulse de tension. (f) Distribution de la charge électronique mesurée ($t_{exc} \times I_{exc}$) nécessaire pour induire la réaction observée sur (b) et (d).

6.1 Préparation du STM et introduction de l'hydrogène

Les pointes en tungstène et en cuivre utilisées lors de cette étude ont été préparées par attaque électrochimique puis nettoyées de leurs couches d'oxyde par bombardement électronique dans l'enceinte ultra-vide [37, 150] (*Cf. Chapitre 1*). Les échantillons de Si(100), fortement dopés à l'arsenic ($\rho = 0.005 \Omega.cm$), ont été nettoyés par chauffage résistif [37] tel que décrit au premier chapitre. Après la reconstruction de la surface, l'échantillon refroidi (12 K) est introduit dans la chambre STM et on peut s'assurer de la qualité de la surface [64].

Suite à cette première phase de préparation, L'hydrogène moléculaire pur (grade 5.6 fourni par MESSER¹) est introduit dans la chambre STM par une vanne de fuite et ce pendant 2 minutes à une pression de $1.10^{-6} torr$. Il est important de noter ici que l'hydrogène est de type 5.6. Cela veut dire que les polluants potentiels (CO_2 , CO , N_2 , O_2 , H_2O , THC) ne peuvent être présents que sous forme de trace et ont une concentration $\sim 10^7$ fois inférieure à celle de l'hydrogène moléculaire. De plus, un piège à azote liquide a été installé pour piéger de potentiels polluants résiduels en amont de la vanne d'introduction de H_2 . Ceci implique que la réaction électriquement induite par la pointe STM décrite dans ce chapitre ne concerne que l'hydrogène moléculaire H_2 . Afin d'écarter toute hypothèse d'une éventuelle structure de pointe à l'origine du processus d'hydrogénation, les expériences ont été réalisées avec différents échantillons et différentes pointes.

6.2 Etude de l'hydrogénation d'un seul dimère de silicium

6.2.1 Activation du processus

Suite à l'introduction de l'hydrogène dans la chambre STM, la surface propre est réexaminée. On constate alors que les topographies des états occupés, aucunement perturbées lors des scans, sont parfaitement caractéristiques d'une surface de Si(100) propre (*Cf. Chapitre 1*) avec une faible densité de défauts [64] tel que le montre la figure 6.1.

Après l'acquisition d'une topographie à $-1.4 V$ et $50 pA$, la pointe STM est positionnée sur un point bien précis, comme l'indique le point rouge sur la figure 6.1-a, et un pulse de tension positive à $+1.4 V$ est appliqué. Pendant toute la durée de ce pulse d'excitation, la distance pointe-surface est maintenue constante (boucle d'asservissement ouverte) et le courant tunnel est enregistré [65, 126] (*Cf. Chapitre 1*).

¹Production et distribution de gaz industriels en France : www.messer.fr

6. CONTRÔLE DE L'HYDROGÉNATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE SUR LA SURFACE DE SILICIUM SI(100)-(2 × 1)

La figure 6.1-e montre un exemple typique d'une trace de courant tunnel enregistrée lors du pulse de tension. On observe alors qu'après un certain temps t_{exc} , le courant tunnel I_{exc} chute brusquement avant la fin du pulse (flèche rouge sur la figure 6.1-e). Une deuxième topographie de la même zone montre l'apparition d'une "structure sombre" (figure 6.1-b) centrée sur le dimère de silicium exactement où fut placée la pointe du STM pendant le pulse de tension.

A ce stade, on peut envisager le fait que cette structure créée suite à l'excitation électronique correspond à un dimère de silicium hydrogéné (HD¹). En effet, ces structures ne sont créées qu'en présence d' H_2 dans la chambre STM. De plus, on peut trouver dans la littérature [157, 158, 159, 160, 161] que les polluants d' H_2 cités précédemment présentent des topographies STM différentes de celles reportées ici. Notons ici que la création de l'HD est à l'origine de la chute de courant observée sur la trace du courant tunnel de la figure 6.1-e.

Dans la suite de ce chapitre, preuve sera faite que la structure observée résulte bien de l'adsorption dissociative d'une molécule d' H_2 sur un dimère de silicium.

6.2.2 Étude statistique de l'hydrogénation d'un seul dimère

Telle qu'illustrée par les figures 6.1-c et d, l'application de l'excitation décrite précédemment induit la création de la même structure sombre (HD) de manière répétable et localisée. Une étude statistique fut donc menée. Pour chaque excitation ayant engendré l'apparition d'un seul HD, la charge moyenne q_{exc} définie par :

$$q_{exc} = I_{exc} t_{exc} \quad (6.1)$$

est calculée. Les courants I_{exc} et temps t_{exc} d'excitations sont déterminés tel qu'indiqué sur la figure 6.1-e. La figure 6.1-f montre la distribution du nombre d'évènements pour la création de HD par rapport à cette charge. On observe alors une évolution selon une exponentielle décroissante ce qui indique que les événements sont induits par les électrons tunnel [17, 84]. Un fit exponentiel (courbe rouge sur la figure 6.1-f permet alors de retrouver une charge moyenne $\langle Q \rangle$. On en déduit le rendement quantique par électron pour induire la création d'une structure HD défini par

$$Y = \frac{e}{\langle Q \rangle} \quad (6.2)$$

où e est la charge élémentaire. Dans les conditions expérimentales choisies ($V_{pulse} = +1.4 V$ et $I_{exc} = 110 pA$), le rendement (yield) mesuré vaut $Y_{HD} = (2.8 \pm 0.7)10^{-9}$.

¹Hydrogenated Dimer

6.2.3 Étude des hydrogénations successives

Notre étude statistique a révélé que pour des courants compris entre 50pA et 100pA on aboutit à la création d'une seule structure HD dans 87% des cas. Pour les 13% restant, on observe la création de deux structures tel que le montre la figure 6.2. En augmentant le courant d'excitation à ~ 200 pA, la proportion de structures HD double augmente à 60%. Notons que la création du dimère hydrogéné reste locale dans la mesure où, tel que le montre les figures 6.2-a à c, elle n'a lieu qu'au niveau du point d'excitation (point rouge).

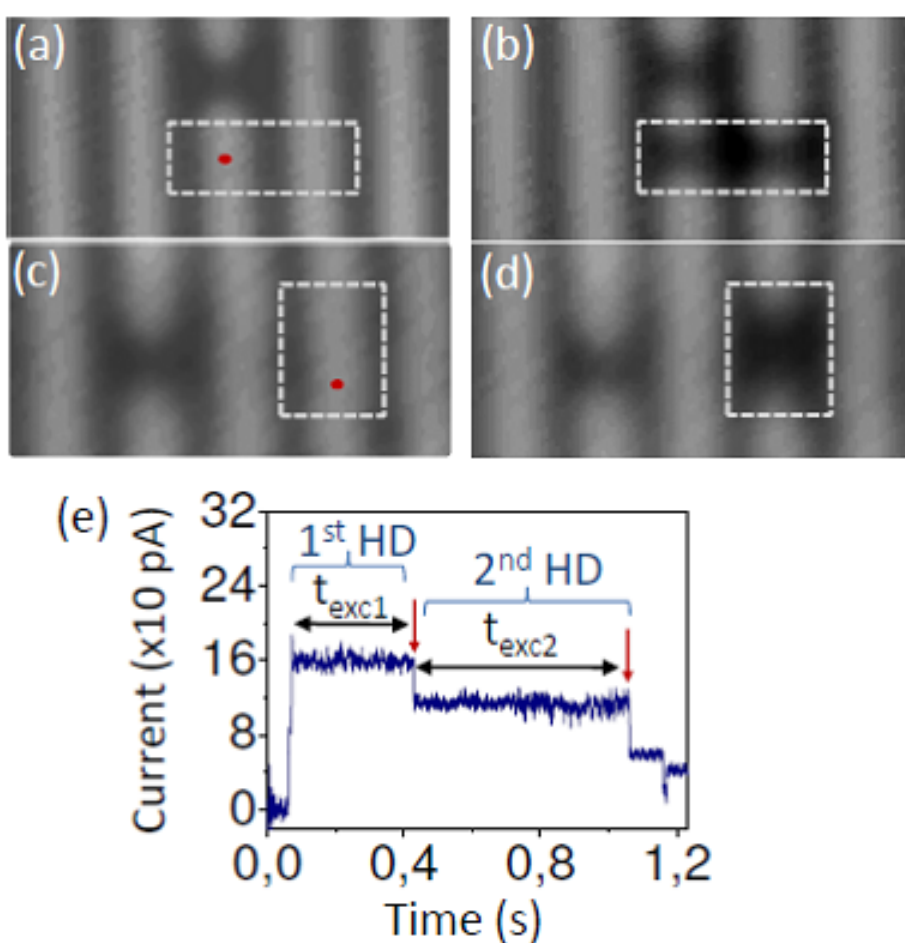


FIG. 6.2: Étude de la l'hydrogénation électriquement induite de deux dimères de silicium voisins - Topographies STM (-1.4 V, 50 pA, $(3 \times 1.5) \text{ nm}^2$) avant (a) et après (b) la création de de HD sur deux dimères adjacents sur deux lignes voisines (horizontal) et aussi avant (c) et après (d) la création de deux dimères adjacents d'une même ligne (vertical). Les points rouges indiquent la position de la pointe STM pendant l'excitation et les rectangles en pointillés permettent de mieux visualiser la création des doubles structures HD.

6. CONTRÔLE DE L'HYDROGÉNATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE SUR LA SURFACE DE SILICIUM SI(100)-(2 × 1)

Les traces de courant correspondant à la création d'une structure HD double présentent deux plateaux (figure 6.2). Ceci indique que les structures hydrogénées HD sont créées successivement et de manière indépendante. Ainsi, l'étude statistique a permis de déterminer un yield de $Y_{HD1} = (2.7 \pm 0.9)10^{-9}$ pour la création de la première structure HD et de $Y_{HD2} = (2.2 \pm 0.7)10^{-9}$ pour la création de la deuxième. On remarque alors que les valeurs de ces deux yields mesurés pour un courant d'excitation de 160 pA sont similaires à celle présentée précédemment pour l'étude de la création d'une seule structure HD ($Y_{HD} = (2.8 \pm 0.7) 10^{-9}$.) réalisée à un courant d'excitation de 110 pA. La probabilité d'induire électroniquement l'hydrogénation d'un dimère de silicium est donc indépendante du courant ce qui indique qu'il s'agit d'un processus à un électron [17, 84].

6.3 Passivation locale de la surface de Si(100) par l'hydrogène

6.3.1 Passivation par topographie

La figure 6.3-a montre la topographie (-1.4 V, 50 pA) d'une zone de la surface de Si(100) obtenue suite à l'introduction de l'hydrogène dans la chambre STM tel que décrit précédemment. On constate alors que la topographie n'est pas perturbée lors des scans et qu'elle est parfaitement caractéristique des états occupés d'une surface de Si(100) propre à -1.4 V (Cf. Chapitre 1). La figure 6.3-b montre la même zone mais topographiée cette fois à la tension de +1.4V afin d'induire la création des structures HD. Le courant de consigne a été augmenté à 200 pA pour favoriser le processus d'hydrogénation.

La figure 6.3-c montre une large topographie STM à -1.4 V centrée sur la zone imagée en (a) et (b). On observe alors juste au centre un "carré sombre" d'à peu près la même taille que celle de la zone topographiée en 6.3-b. Ainsi, la topographie à +1.4V a induit une réaction locale sur la surface de Si(100) correspondant à la création des structures HD.

La figure 6.3-c montre une superposition de deux spectres dI/dV ; le premier, de couleur noire, est mesuré sur la surface propre de Si(100) (point noir sur la figure 6.3-b), le deuxième de couleur rouge est mesuré sur la partie ayant réagi (point rouge sur la figure 6.3-c). On peut alors constater la disparition des états π^* et l'apparition d'un gap de $\sim 2 eV$ sur la partie de la surface ayant réagi par rapport à la surface propre. Ces différences sont connues dans la littérature pour être caractéristiques de la passivation par l'hydrogène de la surface propre de Si(100) [35, 41].

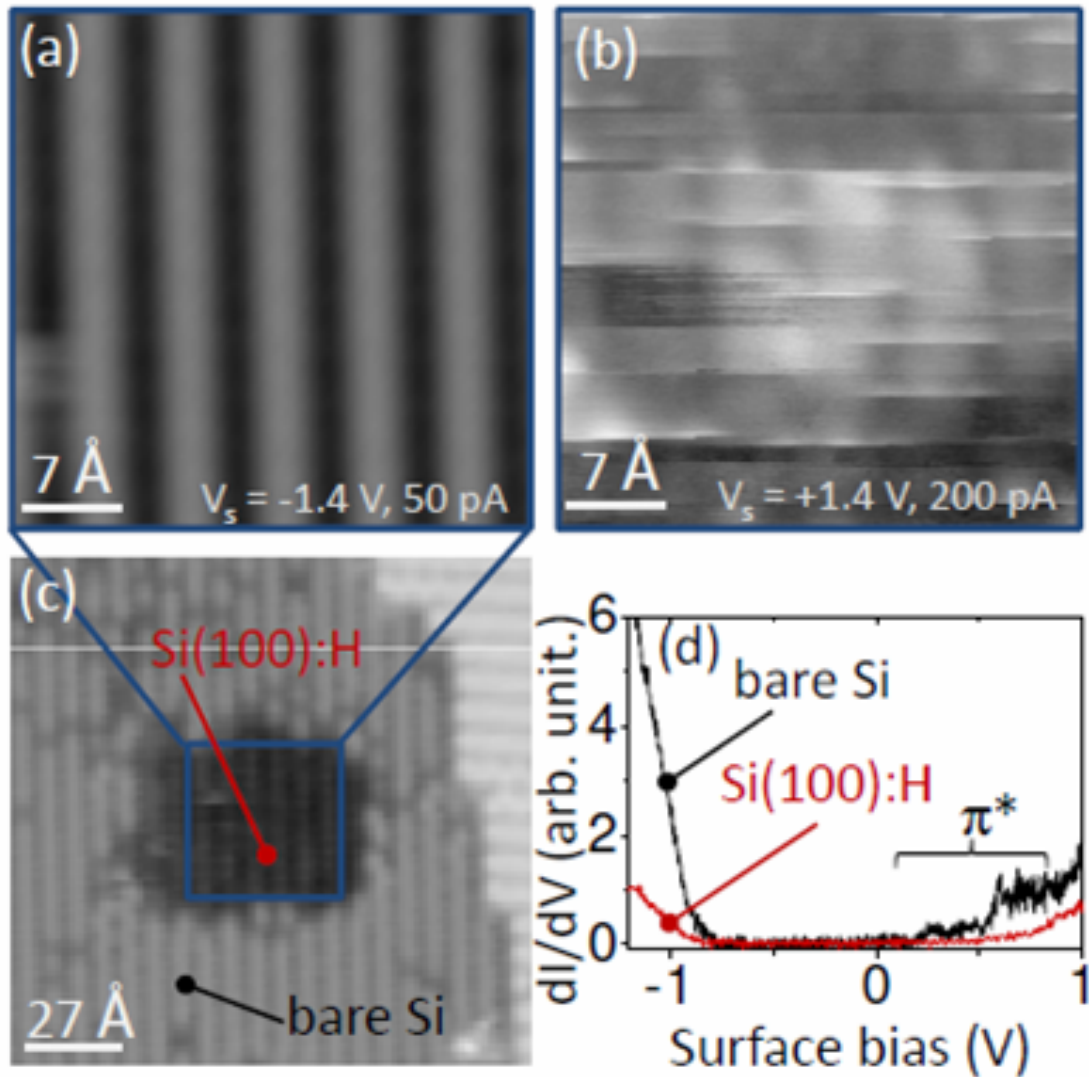


FIG. 6.3: Passivation par l'hydrogène d'une grande zone - Topographies STM ($(4.6 \times 4.6) \text{ nm}^2$) d'une même zone de la surface propre de Si(100) avec des paramètres de scan de $(-1.4 \text{ V}, 50 \text{ pA})$ pour (a) et $(+1.4 \text{ V}, 200 \text{ pA})$ pour (b). La vitesse de scan étant de (1000 \AA/s) . (c) Topographie STM $(-1.4 \text{ V}, 50 \text{ pA})$ centrée sur la zone déjà topographiée selon (b). (d) Spectres dI/dV mesurés sur la surface propre de Si(100) (courbe noire) et la zone topographiée en (b) (courbe rouge).

6. CONTRÔLE DE L'HYDROGÉNATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE SUR LA SURFACE DE SILICIUM $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$

6.3.2 Désorption locale d'atome d'hydrogène d'une zone passivée

La désorption électriquement induite d'atomes d'hydrogène de la surface de $\text{Si}(100) : \text{H}$ est un processus plutôt bien décrit dans la littérature [35, 48, 153]. La figure 6.4 montre qu'il est possible d'appliquer ce processus sur la zone de surface ayant réagi suite à la topographie à $+1.4 \text{ V}$ (figure 6.3-c). En effet, sur la topographie suivant l'application d'un pulse de tension à $(+2.5 \text{ V})$, on observe l'apparition d'une protubérance blanche caractéristique d'une liaison pendante (DB^1) à l'emplacement exact de l'excitation (point rouge sur 6.4-a). Ceci constitue donc une preuve supplémentaire que la zone montrée sur la figure 6.3-c correspond bien à une zone passivée par l'hydrogène à la suite de la la topographie à $(+1.4 \text{ V})$.

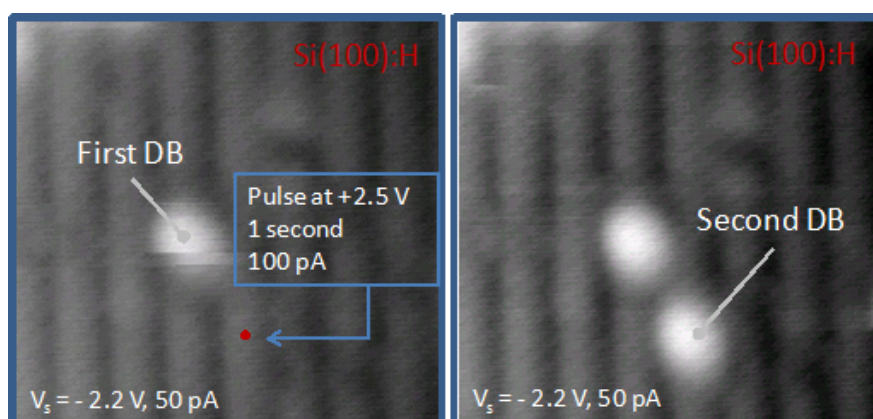


FIG. 6.4: Désorption d'un atome d'hydrogène électriquement induite par la pointe STM sur une zone localement hydrogénée de la surface de $\text{Si}(100)$ - Topographie STM ($(6 \times 6) \text{ nm}^2$) avant (a) et après (b) l'application d'un pulse de tension de $(+2.5 \text{ V})$. Le point rouge montre la position de la pointe pendant l'excitation.

Cependant, nos expériences montrent que cette désorption induite électriquement est très peu efficace quand la pointe du STM est passivée par l'hydrogène. Il est donc très difficile d'induire la désorption d'atome d'hydrogène tel que le montre la figure 6.4 directement après la création de la zone hydrogénée. Ceci peut être expliqué par le fait que le processus de désorption est en compétition avec le processus d'hydrogénation intra-dimère décrit précédemment vu que ces deux processus ont lieu dans le même intervalle de tension (entre $+1.2$ et $+2.5 \text{ V}$). Ces observations peuvent aussi être un indicateur du rôle primordial que joue la pointe STM dans le processus de désorption dans la mesure où l'atome d'hydrogène peut s'y adsorber suite à sa désorption de la surface [162]. Nous avons montré que pour retrouver des conditions propices à la désorption, il est nécessaire d'évacuer l'hydrogène introduit dans la chambre STM.

¹Dangling Bond, apparaît à la suite de la désorption d'un atome d'hydrogène de la surface de $\text{Si}(100) : \text{H}$

Ceci est réalisé en ouvrant rapidement (quelques secondes) les boucliers thermiques ce qui induit un léger réchauffement (>14 K) du STM à cause notamment des radiations infra-rouges. Par conséquent, l'hydrogène sur la pointe est évacué et la désorption devient donc possible.

6.4 Calculs DFT

Dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Lev Kantorovitch¹, une étude théorique fut menée afin de la confronter à nos observations expérimentales et confirmer en particulier que la création de la structure HD induite électroniquement correspond bien à l'adsorption dissociative d'une molécule de H_2 .

6.4.1 Méthode de calcul et modélisation du système

Les calculs ont été effectués avec le logiciel VASP [71, 72] en considérant l'approximation de gradient généralisé (GGA) pour les intégrales d'échange et de corrélation [74] et la méthode PAW [131] pour les pseudo-potentiels. Les images STM sont ensuite simulées selon l'approximation de Tersoff-Hamman [24].

La surface est modélisée par un slab d'une épaisseur de 6 couches d'atomes de silicium. Pendant la relaxation, les deux dernières couches sont maintenues fixes. Les liaisons pendantes de la dernière couche du fond sont passivées par des atomes d'hydrogène.

6.4.2 Simulation d'images STM d'une surface de Si(100) propre avec un dimère hydrogéné

La figure 6.5 montre la confrontation des images STM obtenues expérimentalement et celle simulées selon la méthode décrite ci-dessus. On peut alors conclure sans ambiguïté à une concordance parfaite.

En effet, la figure 6.5-g montre la simulation d'une topographie des états occupés d'une surface propre de Si(100) avec un seul dimère hydrogéné. On observe alors une dépression de la densité d'états locale, à l'emplacement même de ce dimère hydrogéné (indiqué par un rectangle rouge), identique à celle induite par la création d'une structure HD (figure 6.5-a). La figure 6.5-e permet de voir que la simulation de la LDOS sans dimère hydrogéné est caractéristique d'une surface propre et ne montre aucune structure particulière. La comparaison des figures 6.5-b et 6.5-h montre aussi une très bonne correspondance entre respectivement les images STM et les LDOS calculées des états inoccupés de la surface de Si(100) avec un dimère hydrogéné.

¹King's College London, London WC2R 2LS, United Kingdom

6. CONTRÔLE DE L'HYDROGÉNATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE SUR LA SURFACE DE SILICIUM SI(100)-(2 × 1)

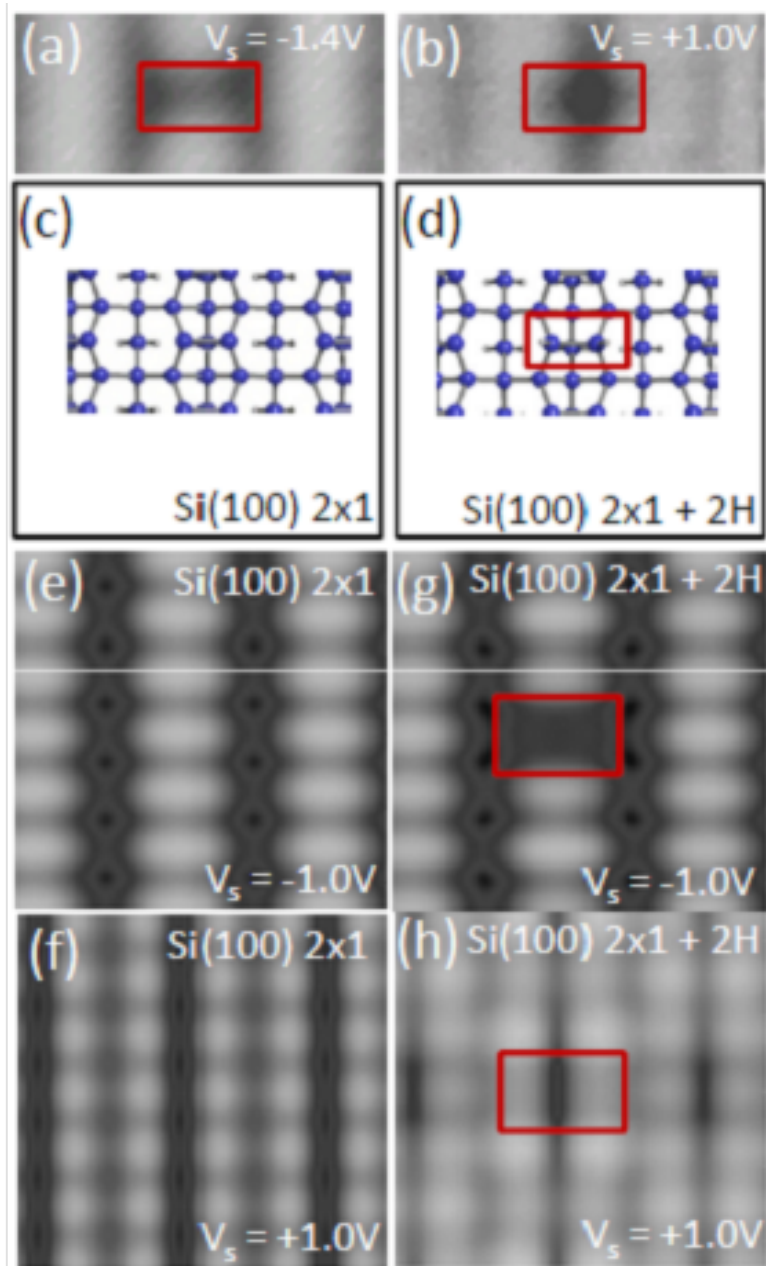


FIG. 6.5: Confrontation entre les images STM expérimentale de la surface de Si(100) obtenue suite à la création d'une seule structure HD et celles simulées avec un dimère hydrogéné - Topographie STM (50 pA, $(2.3 \times 1.3) \text{ nm}^2$) de la surface propre de Si(100) avec un seul dimère hydrogéné repéré par un rectangle rouge. Modélisation géométrique de la structure de la surface propre de Si(100) (c) et de la surface avec un dimère hydrogéné (d). Images des LDOS calculées des états occupés (e) et inoccupés (f) de la surface propre de Si(100). Images des LDOS calculés des états occupés (g) et inoccupés (h) de la surface propre de Si(100) avec un dimère hydrogéné

Notons ici que pour faciliter la comparaison avec les résultats expérimentaux, les calculs DFT présentés sur la figure 6.5 tiennent compte d'une structure symétrique $Si(100) - 2 \times 1$ de la surface. Les calculs tenant compte d'une structure asymétrique $c(4 \times 2)$, connue pour être la structure fondamentale de la surface de Si(100) [42, 43, 163], sont présentés en annexe de ce manuscrit (Cf. *Annexe C*).

Ainsi, au vu des résultats de cette étude théorique et des éléments expérimentaux précédents, on peut conclure sans ambiguïté que la création de la structure HD correspond à une adsorption dissociative intra-dimère d'une molécule de H_2 sur la surface propre de Si(100). Reste donc à comprendre l'origine des molécules d' H_2 impliquées dans la réaction d'hydrogénation ainsi que la dynamique moléculaire à l'origine de la dissociation de ces molécules d' H_2 . Dans ce qui suit, je présente un modèle permettant d'expliquer ces différents aspects.

6.5 Modélisation

6.5.1 Adsorption de l'hydrogène moléculaire sur la pointe du STM

Lors de la phase de préparation décrite précédemment, le STM est exposé à 120 Langmuir de H_2 ($1 \cdot 10^{-6} \text{ torr}$ pendant 120 secondes). Vu que ce dernier est refroidi à ($\sim 9 \text{ K}$), les molécules d' H_2 se condensent rapidement sur toutes les parois qui le composent laissant une quantité résiduelle négligeable de H_2 dans la jonction tunnel [164]. Aussi, les topographies STM de la surface de Si(100) sont identiques avant et après l'introduction de l'hydrogène moléculaire ce qui indique l'absence de multi-couches de H_2 en particulier au niveau de la jonction tunnel où la pointe peut facilement balayer l' H_2 résiduel faiblement adsorbés sur la surface de Si(100). Ceci est d'autant plus vrai que plusieurs travaux ont déjà rapporté le faible attachement des molécules d' H_2 sur la surface de Si(100) à 9 K [165, 166]. La figure 6.6 en présente une preuve supplémentaire. En effet, on distingue en (a) la topographie des états occupés caractéristiques d'une molécule de CuTPP sur la surface propre de Si(100) après introduction de l'hydrogène moléculaire. On n'observe alors aucune différence entre la topographie de la figure 6.6-a et celles présentées dans le chapitre 4 étudiées en l'absence d'introduction de H_2 . Ensuite, après avoir appliqué une impulsion de tension (point rouge) sur l'un des côtés de la molécule, on observe sur la figure 6.6-b un changement local de la topographie de la molécule (flèches rouges) caractéristique d'une hydrogénation locale.

À 9 K , les molécules d' H_2 s'adsorbent de manière beaucoup plus efficace sur la pointe en tungstène que sur la surface [167]. En effet, même à cette faible température, les molécules d' H_2 se dissocient sur le tungstène cristallin avec un taux de couverture saturant à 0.8 ML .

6. CONTRÔLE DE L'HYDROGÉNATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE SUR LA SURFACE DE SILICIUM SI(100)-(2 × 1)

Il se forme ainsi des zones entièrement passivées par l'hydrogène sur la surface de la pointe en tungstène. Les molécules d' H_2 supplémentaires sont alors physisorbées sur ces zones passivées similairement à ce qui se passe pour les surfaces des métaux nobles pour lesquelles on n'observe pas initialement de dissociation de H_2 [168, 169]. Ainsi, la pointe du STM agit comme une source de molécules d' H_2 ce qui implique que ces dernières doivent être désorbées de la pointe avant de s'adsorber sur la surface de silicium.

L'énergie nécessaire pour désorber des molécules H_2 d'une pointe de tungstène amorphe est difficile à estimer de manière précise. Toutefois, il a été rapporté qu'elle serait de l'ordre d'une centaine de meV [170, 171]. Une fois désorbées de la pointe, les molécules d' H_2 doivent surmonter la barrière d'énergie d'adsorption intra-dimère sur la surface de Si(100) estimée à ($\sim 0.6 eV$) [172, 173]. Fournir une telle énergie à la molécule implique son excitation via un processus à plusieurs électrons ce qui est en contradiction avec les données expérimentales qui révèlent clairement un processus d'hydrogénation à un électron. De plus, dans cette approche, la somme des énergies de désorption de la pointe et d'adsorption sur la surface reste largement inférieure au seuil d'énergie mesurée expérimentalement à ($\sim 1.2 eV$) nécessaire pour induire l'hydrogénation.

6.5.2 Ionisation de la molécule d' H_2

Les observations expérimentales mentionnées précédemment indiquent que l'attachement d'un électron sur la molécule d' H_2 semble être à l'origine du processus d'hydrogénation induite. Cette approche est similaire aux travaux rapportés dans le cas de la désorption de molécules d' H_2 de la surface de certains métaux [174]. Ainsi, le rendement quantique mesuré précédemment représente la probabilité par électron de créer un anion H_2^- sur la pointe en tungstène.

En phase gaz, l'énergie nécessaire pour la création de H_2^+ est supérieure à 15 eV tel que le montre la figure 6.7 (voir E_4) issue des travaux de *Sharp* [175]. Cette énergie étant inaccessible pour des électrons tunnel du STM, ceci exclut de fait la possibilité d'arracher un électron de la molécule d' H_2 pour enclencher le processus d'hydrogénation. En revanche, l'énergie E_1 nécessaire pour la création de H_2^- en phase gaz n'est que de ($\sim 2eV$) (figure 6.7). En prenant en considération l'interaction entre la molécule d' H_2 et la surface de tungstène, cette énergie devient :

$$U = 2 eV - V_{int} \quad (6.3)$$

où V_{int} décrit l'interaction H_2 -surface.

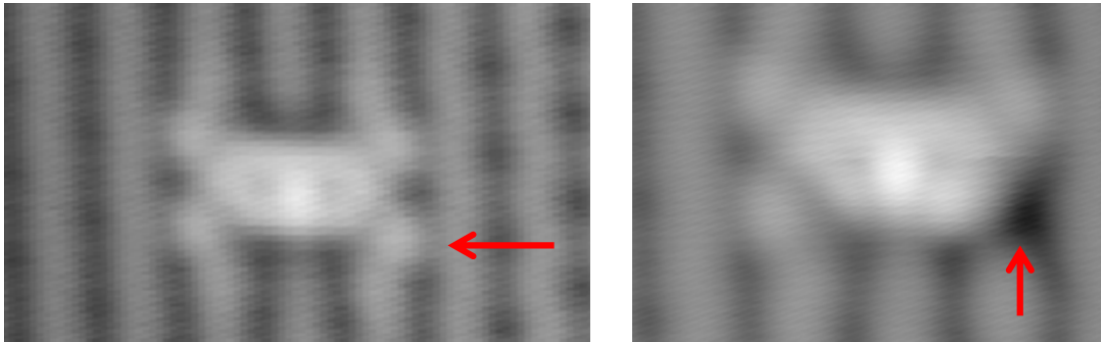


FIG. 6.6: Hydrogénation locale de la surface de Si(100) à proximité d'une molécule de CuTPP dans la conformation MT-R - (a) La topographie des états occupés de la molécule de CuTPP avant (a) et après (b) un pulse de tension à +2.5 V. On observe alors la structure sombre caractéristique d'une hydrogénation locale (flèches rouges)

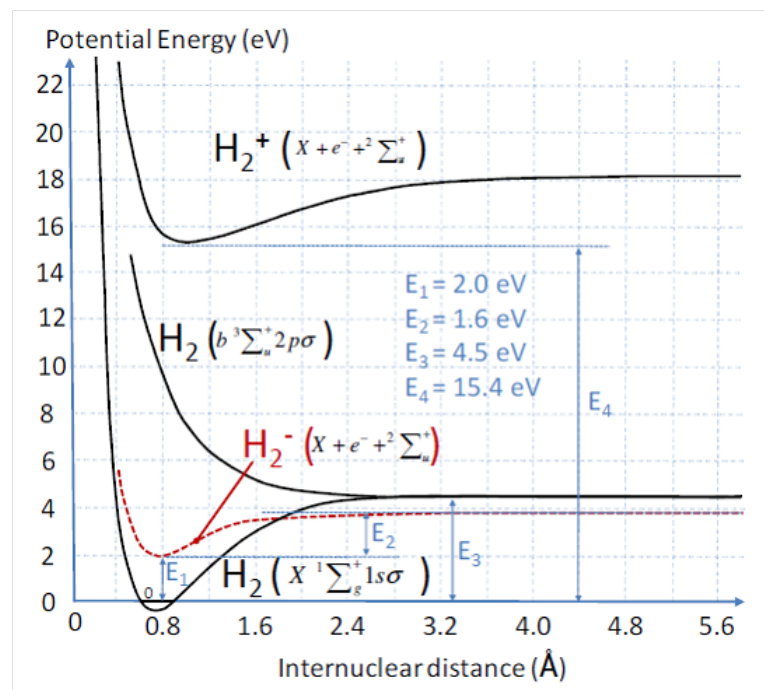


FIG. 6.7: Courbes de potentiels de H_2 , H_2^+ et H_2^- en phase gaz - extraites du travail de T.E. Sharp [175]

6. CONTRÔLE DE L'HYDROGÉNATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE SUR LA SURFACE DE SILICIUM SI(100)-(2 × 1)

Suite à l'attachement d'un électron, la structure électronique de la molécule d' H_2^- devient $(1s\sigma_u)^2(1s\sigma_u^*)^1$. L'orbitale $(1s\sigma_u^*)^1$ est similaire à une orbitale de Rydberg relativement éloignée de l'orbitale liante $(1s\sigma_u)^2$ de sorte que l'on puisse la considérer comme une charge ponctuelle (figure 6.8). L'interaction d' H_2^- avec la surface peut alors être réduite à une interaction electron-surface et décrite par un potentiel de charge image tel que :

$$V_{int} = \frac{-q^2}{4(z_1 - z_0)} \quad (6.4)$$

où z_0 est la position effective de la surface de tungstène [176] et z_1 est la distance entre H_2^- et la surface (figure 6.8). On peut se baser sur la littérature pour estimer z_1 . En fonction de la structure cristallographique de la surface et le site d'adsorption, cette distance varie généralement entre 4 et 5 [28]. La position effective de la surface z_0 est reliée au rayon de Wigner-Seitz (r_{ws}) selon la relation [177] :

$$z_0 = 0.2 r_{ws} - 1.25 \quad (6.5)$$

Le rayon de Wigner-Seitz r_{ws} est défini par :

$$r_{ws} = \left(\frac{3}{4\pi\rho_s}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.6)$$

où ρ_s est la densité de charge du tungstène. Le niveau de Fermi de ce dernier étant de 4.5 eV, on trouve $\rho_s = 0.34 \cdot 10^{29}$ ce qui permet d'avoir $r_{ws} = 1.91 \cdot 10^{-10}$. Ainsi, on peut estimer la valeur de z_0 à (~ 0.9).

En revenant à la relation (6.4) et en considérant les estimations de z_0 et z_1 , on trouve :

$$0.9 \text{ eV} < V_{int} < 1.1 \text{ eV} \quad (6.7)$$

Par conséquent, l'énergie U (décrite par la relation 6.3) nécessaire pour créer H_2^- sur la pointe en tungstène est comprise entre 0.9 et 1.1 eV. Valeur qui est en bon accord avec le seuil nécessaire pour induire l'hydrogénation locale d'un dimère de silicium ($\sim 1.2 \text{ V}$). Ceci indique donc que le processus d'hydrogénation intra-dimère se déclenche suite à la création d'un ion H_2^- à la surface de la pointe STM.

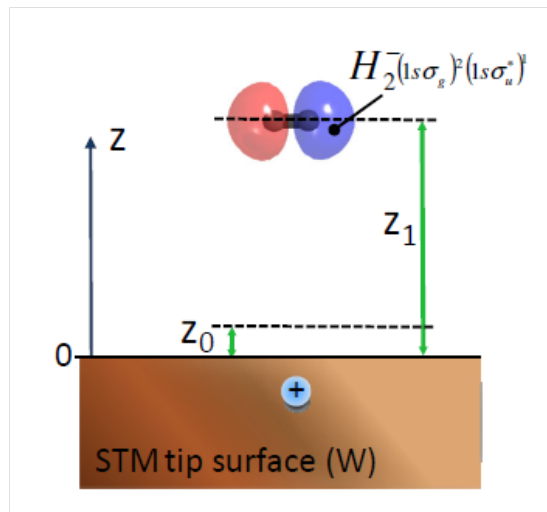


FIG. 6.8: Représentation d'une molécule H_2^- physisorbée sur une surface de tungstène - z_0 décrit la position effective de la surface de tungstène et z_1 la distance molécule-surface.

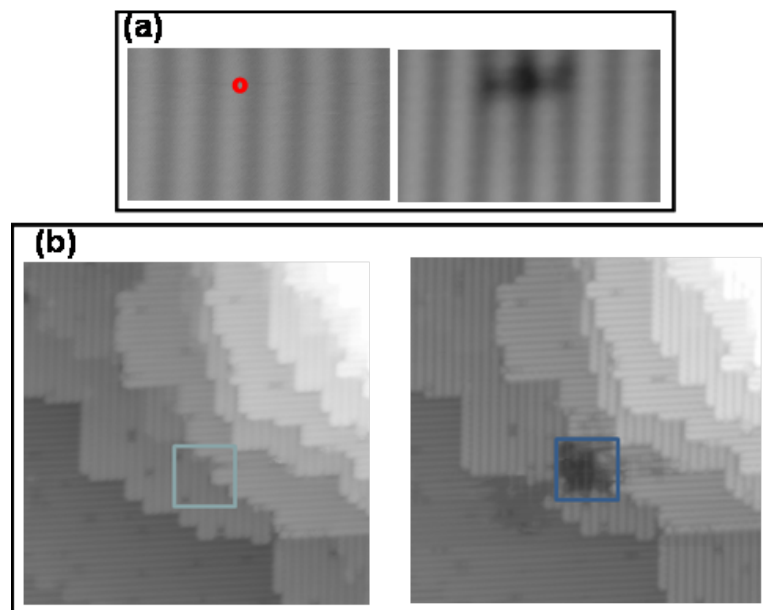


FIG. 6.9: Expérience d'hydrogénations locales réalisées avec une pointe en cuivre - (a) Hydrogénation induite localement de deux dimères de silicium. (b) Création d'une zone hydrogénée suite à une topographie.

6. CONTRÔLE DE L'HYDROGÉNATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE SUR LA SURFACE DE SILICIUM SI(100)-(2 × 1)

6.5.3 Pointes en cuivre

Afin de valider le modèle proposé précédemment, des expériences avec des pointes en cuivre ont été réalisées. Vu que le niveau de Fermi du cuivre ($\sim 7 eV$) est supérieur à celui du tungstène, la surface de cuivre offre un potentiel de charge image plus élevé que celui induit par la surface de tungstène. Selon la modélisation précédente (relation 6.3), on s'attend à ce que l'énergie nécessaire pour ioniser la molécule de H_2 adsorbée sur la pointe en cuivre soit inférieure à celle de la molécule adsorbée sur la pointe en tungstène.

La figure 6.9 montre que suite à l'introduction de l'hydrogène moléculaire dans la chambre STM en présence d'une pointe en cuivre, il est parfaitement possible d'induire l'hydrogénation locale du silicium Si(100) (figure 6.9-a) et de créer des zones passivées par topographie (figure 6.9-b). De plus, ces expériences montrent que le seuil d'énergie pour induire l'hydrogénation locale d'un dimère de silicium avec une pointe de cuivre est de $\sim 1.0 eV$. Valeur légèrement inférieure à celle trouvée pour les pointes en tungstène ($\sim 1.2 eV$) ce qui valide le modèle proposé. On peut ainsi affirmer que les molécules se désorbent de la pointe STM dans leur état ionique H_2 .

6.5.4 Adsorption intra-dimère

Une fois l'ion H_2^- formé, il se trouve soumis à l'action du champ électrique de la jonction tunnel ($+1.4 V$) et est attiré vers la surface de silicium chargée positivement. En estimant la distance pointe-surface à $\sim 1 nm$, le temps de vol de l'ion H_2^- avant d'impacter la surface est de ($\sim 300 ps$). Sachant que la durée de vie de l'état H_2^- est de l'ordre de quelque millisecondes, ce temps de vol relativement court exclut la dissociation ou la neutralisation de l'ion H_2^- avant qu'il n'impacte la surface de Si(100).

Ainsi, la création de H_2^- sur la pointe STM puis son attraction vers la surface de silicium, telles que schématisées sur la figure (6.10), expliquent parfaitement nos observations expérimentales et en particulier la localisation du processus d'hydrogénation. Ceci explique aussi la raison pour laquelle cette hydrogénation induite n'a pas lieu pour les tensions de surface négative. En effet, dans le cas de figure où ($V_S < 0$), l'éventuel ion H_2^- créé sur la pointe du STM ne serait pas attiré vers la surface de silicium chargée négativement et aura une grande probabilité de se neutraliser sur la pointe chargée positivement.

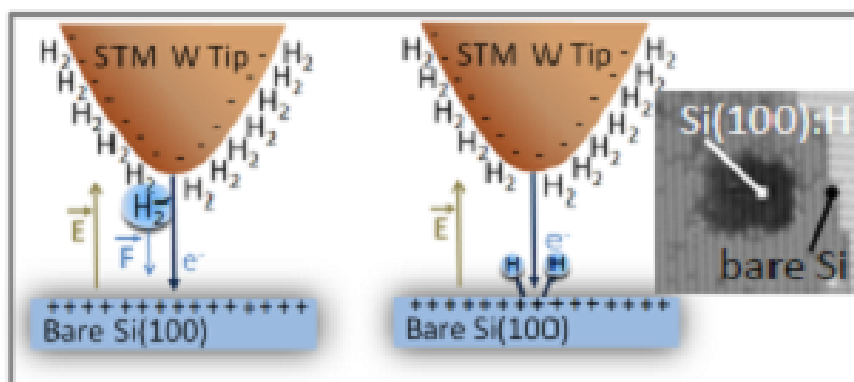


FIG. 6.10: Représentation schématique de l'ionisation de H_2^- puis de son attraction vers la surface de Si(100) -

6.5.5 Intra-dimère Vs Inter-dimère

L'étude présentée dans ce chapitre montre que l'adsorption dissociative intra-dimère des molécules d' H_2^- sur la surface de Si(100) est privilégiée. Cependant, plusieurs études précédentes établissent clairement un modèle d'adsorption inter-dimère pour décrire la passivation de la surface de Si(100) par l'hydrogène [178, 179]. Plusieurs éléments peuvent être présentés pour expliquer cette différence. En premier lieu, dans le cas de nos expériences, le travail à 9K implique que la vibration du réseau est fortement réduite [180]. Ensuite, l'énergie de dissociation de H_2^- ($1.5 eV$) est très faible par rapport à celle de H_2 [171]. Enfin, la surface de silicium est connue pour avoir une structure $c(4 \times 2)$ (Cf. Annexe C) où apparaissent de petits moments dipolaires sur les dimères tiltés. Ceci implique que lors de l'interaction d'un dimère tilté avec l'anion H_2^- , ce dernier pourrait s'orienter le long du dimère avant sa dissociation favorisant ainsi un processus d'hydrogénation intra-dimère.

6.6 Conclusion

Ce chapitre présente un procédé inédit permettant d'induire l'hydrogénation locale de la surface de silicium Si(100). Un pulse de tension positive permet d'induire la création d'un dimère hydrogéné à l'emplacement exact de l'application de l'excitation. L'étude théorique réalisée reproduit parfaitement les structures créées confirmant qu'il s'agit bien d'une adsorption dissociative intra-dimère d'une molécule d' H_2 .

Une étude statistique des pulses d'excitation a permis d'établir que l'hydrogénation est induite via un processus à un électron avec un seuil d'énergie de $1.2 eV$ et $1.0 eV$ pour, respectivement, les pointes en tungstène et en cuivre. On démontre ensuite que le processus est

6. CONTRÔLE DE L'HYDROGÉNATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE SUR LA SURFACE DE SILICIUM SI(100)-(2 × 1)

à l'origine de la création d'un ion H_2^- qui enclenche la désorption de la molécule d'hydrogène de la pointe STM. Se trouvant soumise à l'attraction de la surface chargée positivement, la molécule d' H_2 s'y adsorbe juste sous l'apex de la pointe. Cette étude a démontré aussi la possibilité d'hydrogéner des zones entières de la surface de Si(100) en les topographiant à des tensions d'excitation positives.

Du point de vue fondamental, cette étude a permis de comprendre la dynamique de la molécule d' H_2 à l'origine du processus d'hydrogénation intra-dimère de la surface de Si(100). Du point de vue technologique, la grande précision de ce processus à un électron serait d'une importance considérable pour de futurs dispositifs nanoélectroniques [153]. Dans le contexte de l'électronique moléculaire, ce procédé pourrait être utilisé, par exemple, pour induire des réactions locales au niveau de dispositifs impliquants des molécules polyaromatiques fonctionnalisées sur la surface de Si(100).

Conclusion générale et perspectives

S’inscrivant dans le contexte des nanosciences et en adressant en particulier celui de l’électronique moléculaire, ce travail de thèse présente une étude inédite des propriétés électroniques de plusieurs molécules fonctionnalisées (HPB, Ni-TPP, Cu-TPP) adsorbées sur la surface propre de Si(100) à basse température (9 K). Une approche combinant études statistiques et modélisations théoriques a permis d’identifier de nouveaux processus inhérents au contrôle de la bistabilité intra-moléculaire ou au transfert d’excitation dans ces molécules. Ces processus ont été effectués par des excitations localisées induites par les électrons tunnel de la pointe du STM. Ce travail de thèse montre, de plus, qu’il est possible dans le cas de la co-adsorption de deux molécules préalablement étudiées individuellement (NiTPP et CuTPP), de mieux comprendre les propriétés et la communication électronique des dispositifs bi-moléculaires (*Cf. Introduction*).

A plus d’un titre, ce travail ouvre la voie vers plusieurs axes de recherche combinant l’emploi de substrats de silicium nus ou en envisageant de poursuivre cette recherche avec l’utilisation de surfaces de semi-conducteur passivées ou épitaxiées. Ainsi, bien qu’il s’agisse d’abord d’un travail en recherche fondamentale visant à comprendre l’interaction nano-objet surface et leurs propriétés électroniques, l’éventuelle intégration technologique des systèmes étudiés n’a pas été perdue de vue. Dans ce qui suit, je présente de manière succincte les principaux résultats obtenus pour chaque système ainsi que les perspectives pour de potentiels travaux supplémentaires ou d’éventuelles applications.

La molécule d’HPB adsorbée sur la surface de Si(100) a été le premier système à être considéré (*Cf. Chapitre 2*). Son étude a permis de montrer l’importance de la présence des cycles benzène latéraux pour assurer un découplage électronique molécule-surface et d’obtenir une molécule physisorbée sans avoir recours aux techniques utilisant la formation de couches minces isolantes. L’étude de l’excitation électronique de la molécule d’HPB a révélé la possibilité de contrôler sa diffusion de manière directive et réversible au bord des marches S_A du Si(100). En se basant sur les divers éléments expérimentaux et des calculs DFT ad-hoc, une modélisation d’un processus inédit combinant l’attachement électronique stationnaire sur la

Conclusion

molécule d'HPB et l'attraction de la molécule par la pointe du STM est présentée. Étant donné l'importance de pouvoir obtenir des systèmes physisorbés sur la surface très réactive du Si(100) dans le cadre de l'électronique moléculaire, cette étude suscitera certainement beaucoup d'intérêt notamment dans le cas d'arrangements moléculaires hybrides. Cette caractéristique représente un double avantage car le fait de travailler avec des systèmes physisorbés (ou faiblement chimisorbés) sur des surfaces très réactives permet d'exploiter les propriétés intrinsèques de la molécule non perturbée, ou une partie de la même molécule, s'il est ensuite possible d'induire un ou plusieurs points "d'ancrage" (chimisorption) avec la surface. Chaque zone d'interaction forte entre la molécule et la surface pouvant alors servir de point de localisation d'une résonance moléculaire [18]. Plusieurs de ces aspects ont été observés dans les divers chapitres de ce manuscrit.

Les deux molécules de NiTPP et CuTPP ont été sélectionnées du fait de la présence de cycles phényles latéraux susceptible de découpler la partie central de la molécule, à l'image des résultats obtenus avec la molécule d'HPB. Les propriétés électroniques de ces molécules en phase gaz ou sur des surfaces ont été largement décrites dans la littérature [92, 107, 110, 181]. Outre la caractérisation de certaines propriétés très intéressantes (prochiralité, état précurseurs d'adsorption...) l'étude de la molécule de NiTPP a révélé la possibilité de contrôler une fonction bistable intra-moléculaire (BIM) qui peut être activée ou désactivée par excitation induite électroniquement. La précision spatiale nécessaire au contrôle du basculement du BIM en fait un bon candidat pour de potentielles applications en nanotechnologie et illustre la possibilité d'avoir un point d'excitation de la molécule qui est physisorbée alors que d'autres parties de la molécule sont en interaction fortes avec la surface. Bien que l'étude soit assez avancée, il reste plusieurs questions à résoudre. En premier lieu, le rôle de l'ion métallique central reste encore mal défini et sa description électronique lors des simulations théorique est souvent peu précise. La littérature ne reporte que très peu ces effets et nous pensons que c'est un sujet d'étude à approfondir.

L'étude de la molécule de CuTPP, quant à elle, a abouti notamment à l'identification d'hystérésis de conductance associée à des changements de conformation réversibles (sur site) de la molécule. Le phénomène d'hystérésis observé réalise ainsi une fonction mémoire puisqu'il est possible d'observer deux configurations moléculaires à deux tensions de surface différentes. Ceci tend à indiquer la possibilité de contrôler l'état de charge de la molécule. Aussi, d'un point de vue théorique, la prise en compte de cet état de charge dans les calculs DFT constitue à lui seul un véritable challenge. D'autre part, une seconde conformation d'adsorption de la molécule de Cu-TPP nous a permis d'observer, comme pour la molécule de Ni-TPP, l'activation de deux conformations bistables. Cette fonction, qui semble inhérente aux molécules de la famille des métalo-TPP révèle une interaction spécifique de ces molécules avec la surface

de Si(100) pour laquelle les propriétés de l'atome métallique central peuvent s'avérer très subtiles. Une étude plus approfondie de ces processus communs peut s'avérer très intéressante. L'étude de l'adsorption des trois molécules précédentes sur la surface de silicium hydrogénée Si(100) :H sera certainement très intéressante. En effet, la surface de Si(100) :H étant chimiquement inerte, il serait d'autant plus facile d'induire la charge ou la décharge de la molécule. Cette étude fut envisagée au début de ma thèse mais n'a malheureusement pas pu être réalisée faute de temps.

Fort des informations obtenues suite à l'étude des deux molécules de NiTPP et de CuTPP, j'ai pu étudier leur co-adsorption (*Cf. Chapitre 5*). Bien que préliminaire, le point fort de cette étude montre la possibilité d'induire des processus de transfert d'excitation électronique inter-moléculaire sur des systèmes chimisorbés sans faire intervenir des processus non-locaux via le substrat. Il est certain qu'une étude systématique de plusieurs couples de molécules permettrait d'identifier des processus très intéressants. A titre d'exemple, on peut penser au contrôle de la fonction mémoire observée avec la molécule de CuTPP à travers le basculement du bistable intra-moléculaire (NiTPP). La simulation numérique de ces dispositifs bi-moléculaires constitue une voie de recherche quasi vierge et représente également une sorte de paradigme tant expérimental que théorique dans ce domaine. Aussi, la démonstration de la faisabilité du couplage et du transfert de charge inter-moléculaire est susceptible d'avoir un fort impact car il représente une étape cruciale pour le développement de futurs dispositifs d'électronique moléculaire.

Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit représente un point de départ pour de futures perspectives et montre qu'il est possible d'observer de nouveaux phénomènes physiques bien que décrits dans la littérature comme obsolètes. Nous avons montré qu'il est possible de contrôler l'hydrogénation dissociative intra-dimer de molécules d' H_2 à basse température sur la surface de Si(100) alors qu'il a été démontré depuis 20 ans que le processus d'hydrogénation s'effectue suivant une réaction inter-dimer. Ce procédé innovant d'hydrogénation à l'échelle atomique peut intéresser diverses applications telles que le stockage de l'hydrogène, la photonique ainsi que l'électronique hybride ou moléculaire. A titre d'exemple, ce procédé peut être utilisé dans la conception de circuits nanoélectroniques ou encore pour agir localement sur des dispositifs moléculaires afin de changer certaines propriétés électroniques : on pensera par exemple à la modulation locale du gap des feuillettes de graphène par exemple. Ainsi, cette étude ouvre de nouvelles voies pour des recherches théoriques et expérimentales dont l'objectif consiste à comprendre la dynamique moléculaire pendant l'hydrogénation intra-dimer.

Conclusion

Annexe A

Annexe A : Études supplémentaires concernant la molécule de NiTPP

A.1 Étude des conformation C_3 et C_4

Comme mentionné au début de ce chapitre, d'autres conformations de la molécule de NiTPP ont été identifiées. Cependant, aucun liens direct n'a pu être démontré entre ces conformations et celles étudiées en détails précédemment, C_1 et C_2 . Par ailleurs, les tentatives de les manipuler n'ont pas abouties. Je présente tout de même ici quelques une des propriétés de ces conformations.

A.1.1 Étude de C_3

Cette conformation sera rencontrée de nouveau lors de notre étude de la coadsorption (*Cf. Chapitre 7*). Dans la topographie des états occupés, elle ressemble à un certain point à la conformation C_1 . Cependant, elle se caractérise par le fait qu'elle suit l'orientation de la ligne de dimère. Sur la figure A.1-b on peut voir une spectroscopie typique de la conformation C_3 réalisée sur les différents lobes. On voit clairement l'absence de toute ressemblance avec les spectroscopies des conformations reportées précédemment.

A.1.2 Étude de C_4

Il s'agit d'une conformation très peu rencontrée. Elle est relativement instable. La figure A.2 montre une série de topographie de cette conformation prise à différentes tensions.

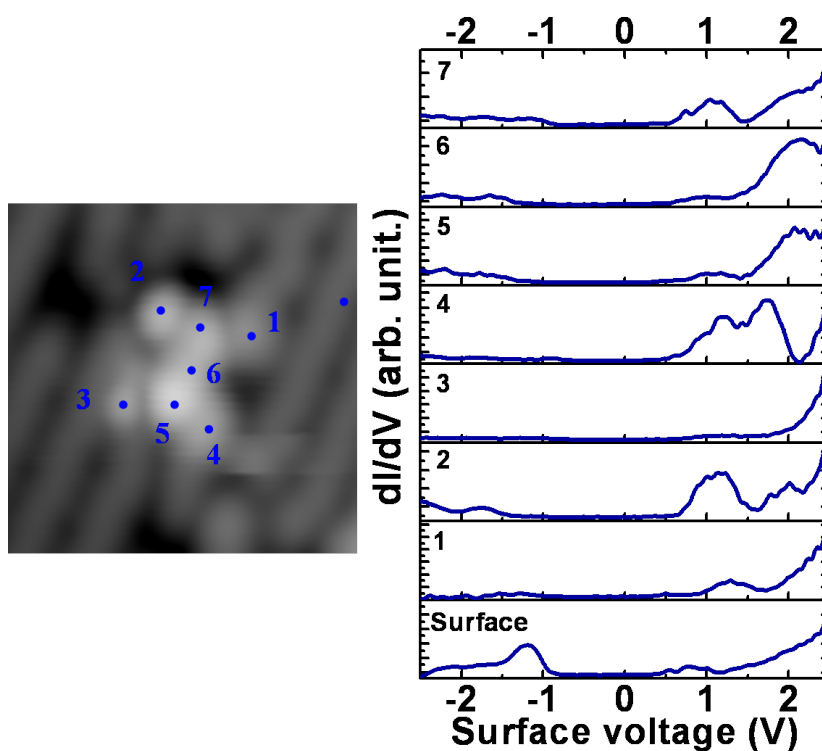


FIG. A.1: Spectroscopie STS de la conformation C_3 -

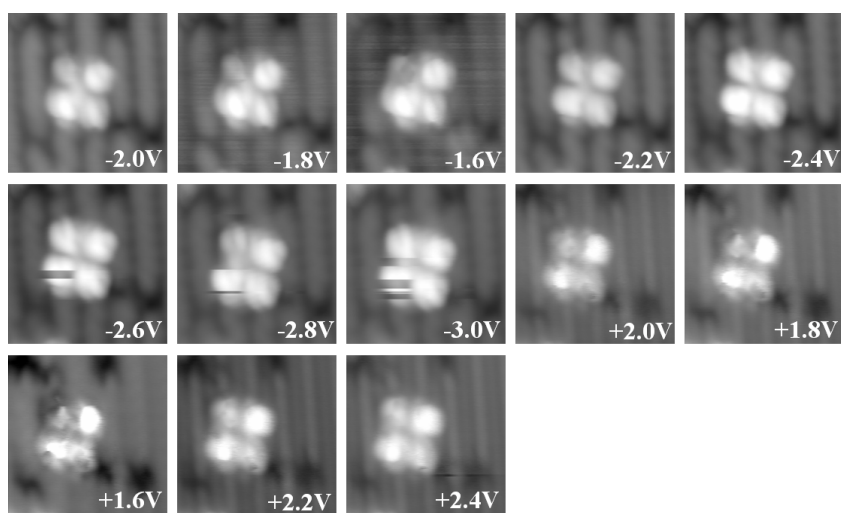


FIG. A.2: Topographie à différentes tensions de la conformation C_4 -

A.2 Résultat des différents études statistique du basculement du bistable intra-moléculaire de la molécule NiTPP

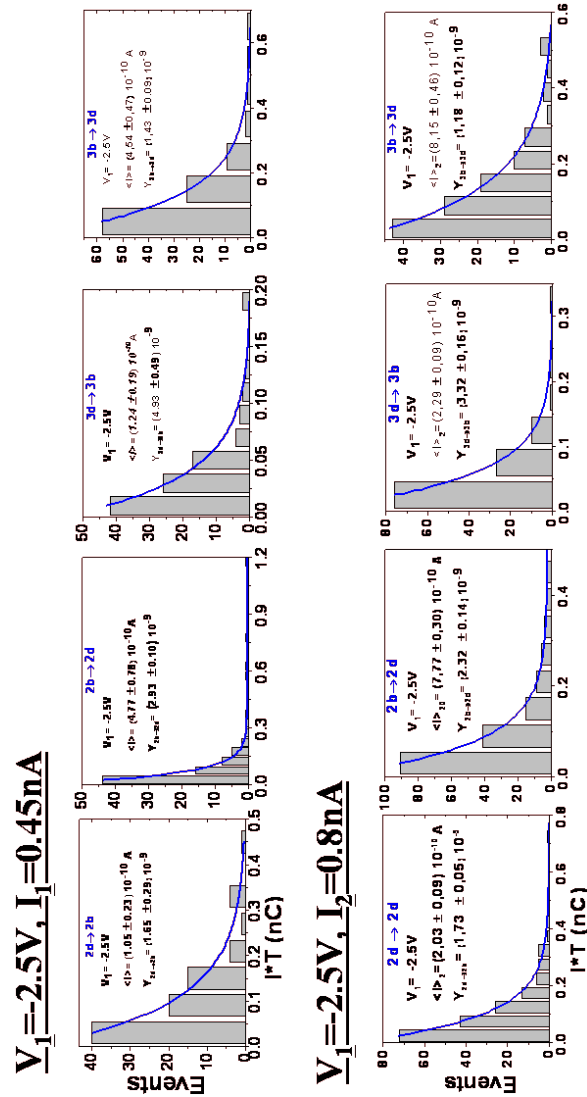


FIG. A.3: Résultats complets de l'étude statistique sur le basculement du bistable intra-moléculaire (01)

A. ANNEXE A : ÉTUDES SUPPLÉMENTAIRES CONCERNANT LA MOLÉCULE DE NITPP

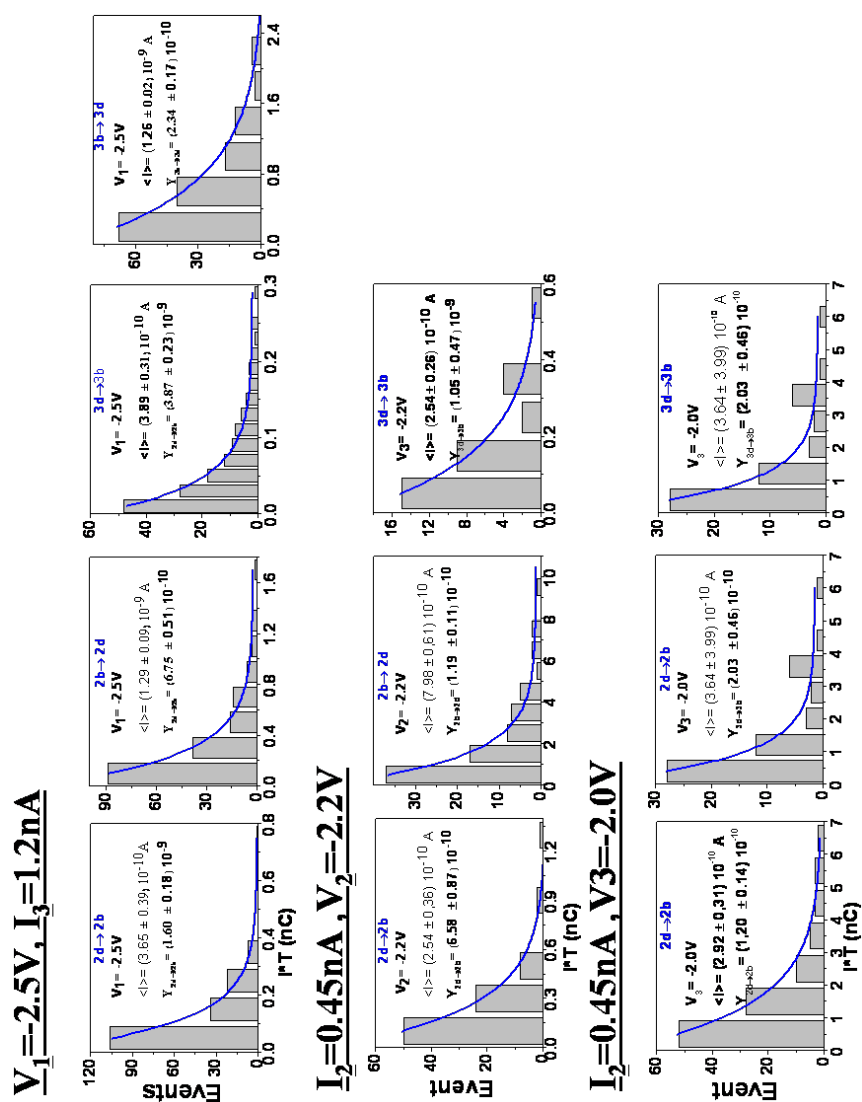


FIG. A.4: Résultats complets de l'étude statistique sur le basculement du bistable intra-moléculaire (02)

A.3 Résultats des calculs DFT et images STM simulées pour diverses configurations d'adsorption de la conformation C_2

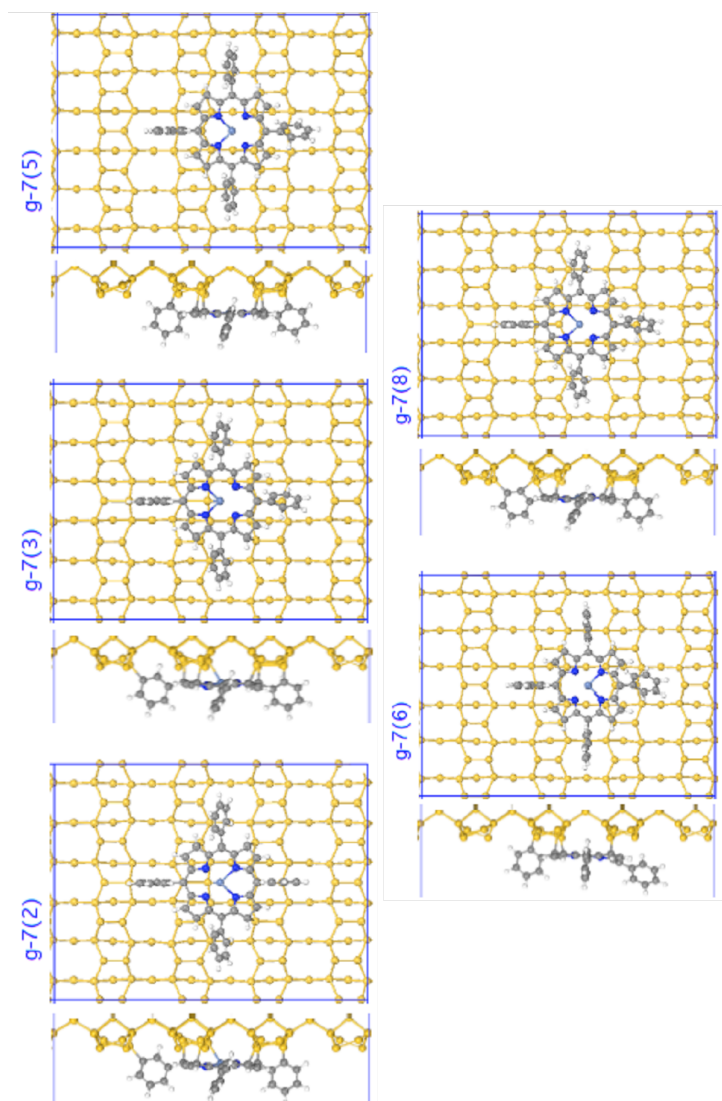


FIG. A.5: Principales configurations d'adsorptions de la molécule de NiTPP obtenues par calculs DFT

A. ANNEXE A : ÉTUDES SUPPLÉMENTAIRES CONCERNANT LA MOLÉCULE DE NITPP

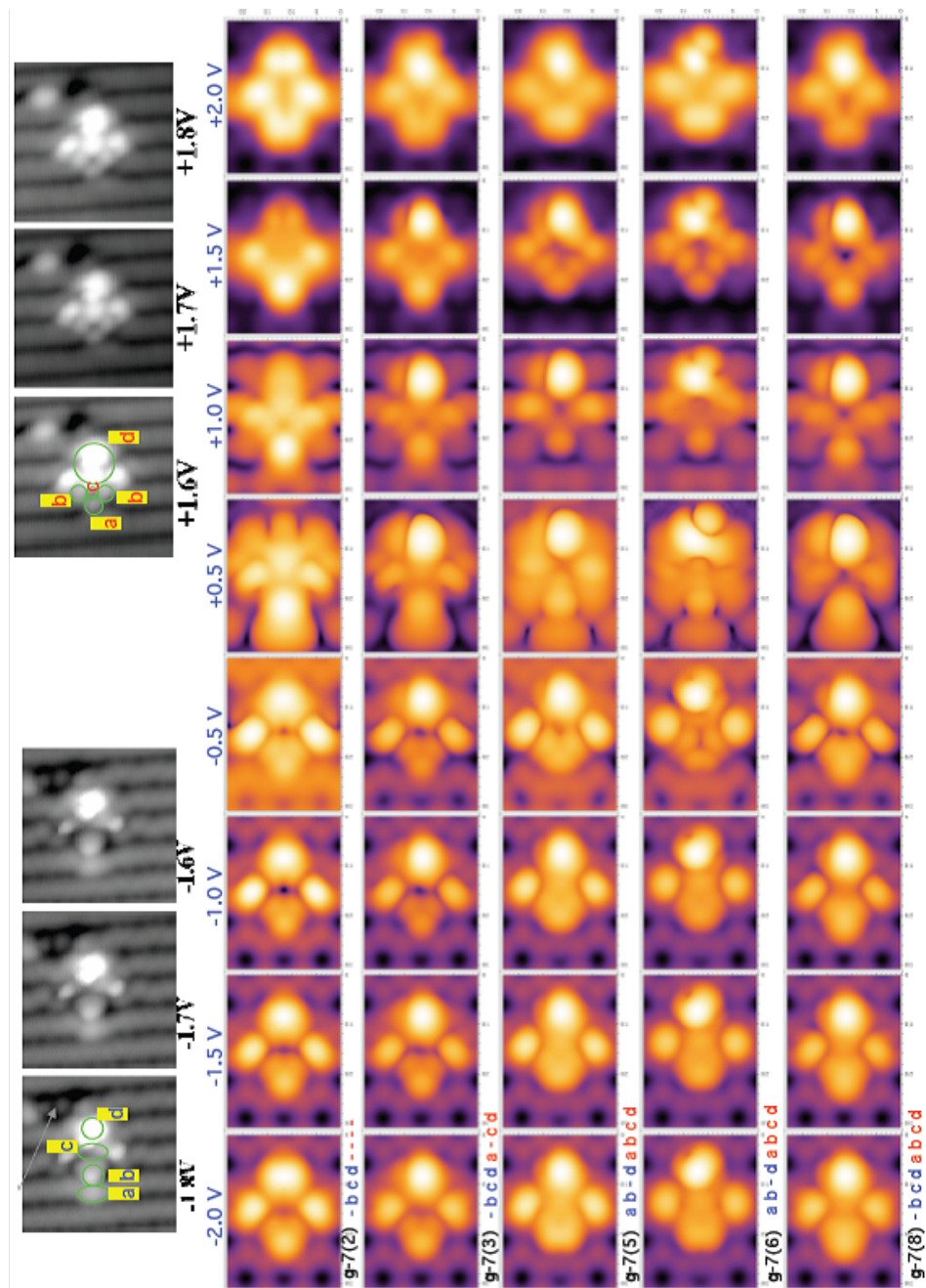


FIG. A.6: Images STM simulées des principales conformations pour l'adsorption de la molécule de $NiTPP$ dans la conformation C_2 sur la surface de $Si(100)$.

Annexe B

Annexe B : Etude de la molécule de CuTPP sur Si(100) dopé p

Afin de caractériser l'influence de la nature du dopage du substrat sur propriété d'adsorption de la molécule, nous avons entrepris de réaliser une étude comparative avec des dépôt de molécule de CuTPP sur la surface de Si(100) dopé p. Il s'agit en particulier de vérifier certaine hypothèse sur le transfert de charge entre la molécule et la surface. Avant le dépôt, la surface a été reconstruite selon la méthode décrite au chapitre 2 de ce manuscrit [37].

B.0.1 Les différents sites d'adsorption

Les dépôts sur la surface de Si(100) dopé p ont été réalisé selon les mêmes conditions que ceux réalisé sur la surface dopé n. Ainsi, comme on peut le constater sur la figure B.1-a, on obtient une faible densité de défauts et un faible taux de couverture ($<0.1\text{ML}$). En examinant cette dernière topographie large, on s'aperçoit qu'on retrouve bien les différents sites d'adsorption étudiés sur la surface dopé n, en l'occurrence les conformation TL, MT et TR visibles respectivement sur la figure B.1-b, c et d. Cependant, on constate que contrairement au cas du Si(100) dopé n, la conformation TR est plus fréquente que la conformation TL.

En prenant en compte les propriétés de chacune des conformations, on peut remarquer rapidement une grande différence concernant la conformation TL selon le type de dopage du substrat. En effet, on a vu sur le dopé n qu'il était très difficile de topographier les états occupés de TL-BB même pour des tensions et des courants faibles. Or, on voit sur la figure B.1 qu'il est relativement facile de topographier cet état pour des tensions et des courants relativement élevés (en l'occurrence -2.0V ; 66pA).

Ainsi, le décalage des densités d'état de la surface du fait du dopage (*Cf. Chapitre 2*), a engendré une sorte de décalage au niveau des densité d'état de la conformation TL permettant

B. ANNEXE B : ETUDE DE LA MOLÉCULE DE CUTPP SUR SI(100) DOPÉ P

de stabiliser l'état TL-BB pour des tensions de topographie élevées. On verra dans ce qui suit qu'un tel changement affecte aussi la conformation MT.

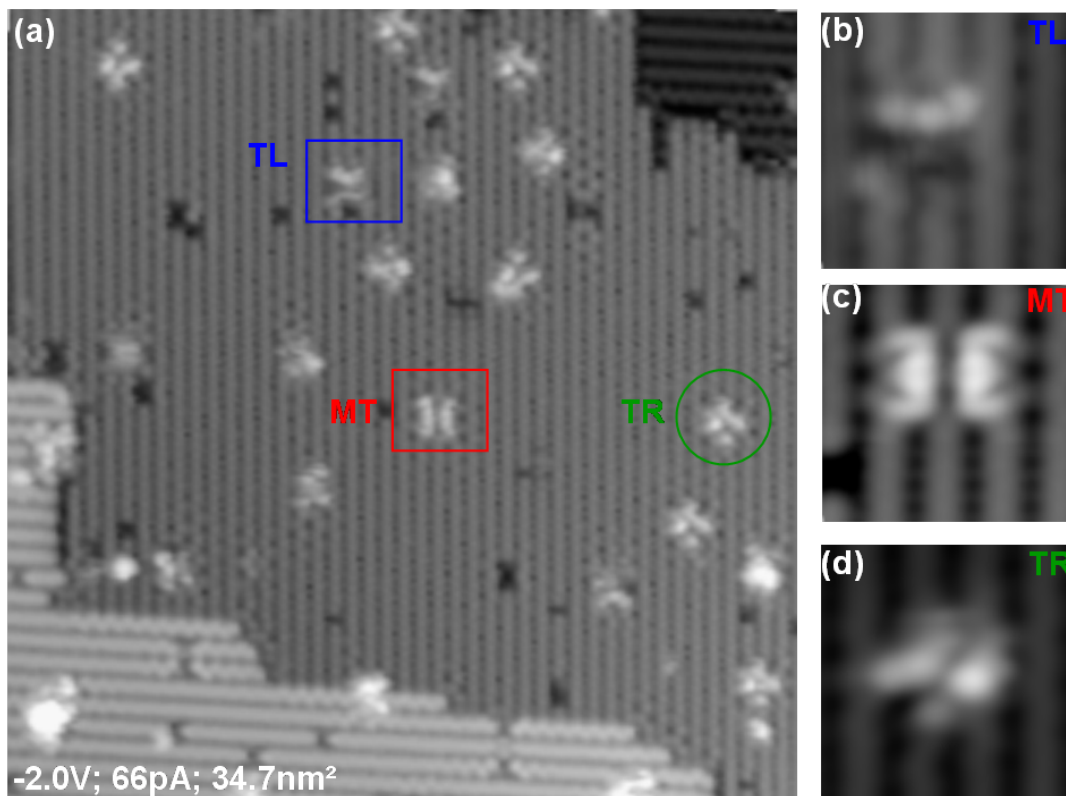


FIG. B.1: Les différents sites d'adsorption de la molécule de CuTPP sur la surface dce Si(100) dopé p. - (a) Topographie large selon les paramètres usuels, indicatives du taux de couverture, montrant les différents sites d'adsorption TL (b), MT-R (c) et MT-S (d).

B.0.2 Topographie à différentes tension de la conformation MT

La figure B.2 montre les topographies à différentes tensions de la molécule de CuTPP, sur la surface de Si(100) dopé p, initialement dans l'état MT-R. Il est ainsi possible de comparer avec la figure 4.18 dans le cas d'un substrat dopé n. On constate en premier lieu que la tension de transition de l'état MT-R vers l'état MT-S, qui est de -1.5V pour le dopé n, est de -1.9V pour le dopé p. Ce qui fait un décalage de $\sim 0.4V$.

Valeur qui correspond au décalage de l'état π selon le type de dopant [40]. La transition entre les deux états bistables serait-elle ainsi lié à l'état π de la surface ?

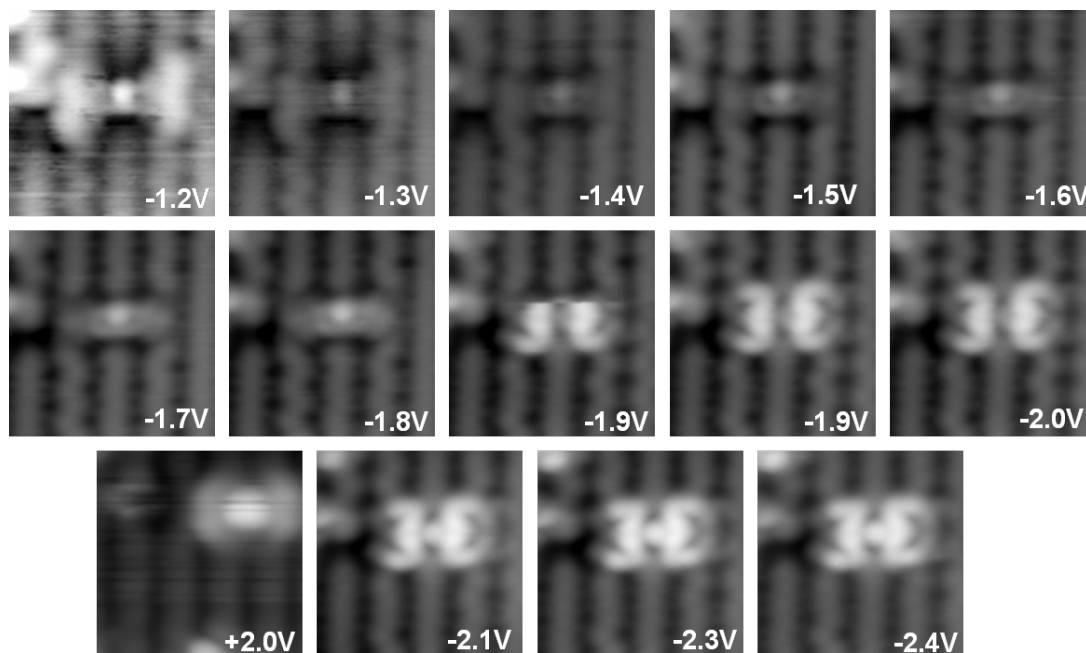


FIG. B.2: Topographie à différente tension de la conformation MT de la molécule de CuTPP adsorbée sur une surface de Si(100) dopé p. - Toutes les topographies : 55pA, 3.8nm²

B.0.3 Spectroscopie de MT-S

La figure B.3 montre une comparaison, selon le type de dopant, entre la spectroscopie STS locale d'une molécule de CuTPP dans l'état MT-S. Bien que les profils des spectres semble différents, on peu remarquer le décalage vers les tensions négatives des états repéré dans l'étude de la molécule déposée sur la surface de Si(100) dopé n. On constate en particulier le fait que les spectres réalisée sur les 2 points verts de part et d'autre du lobe central sont parfaitement identique et ce pour les deux type de dopant.

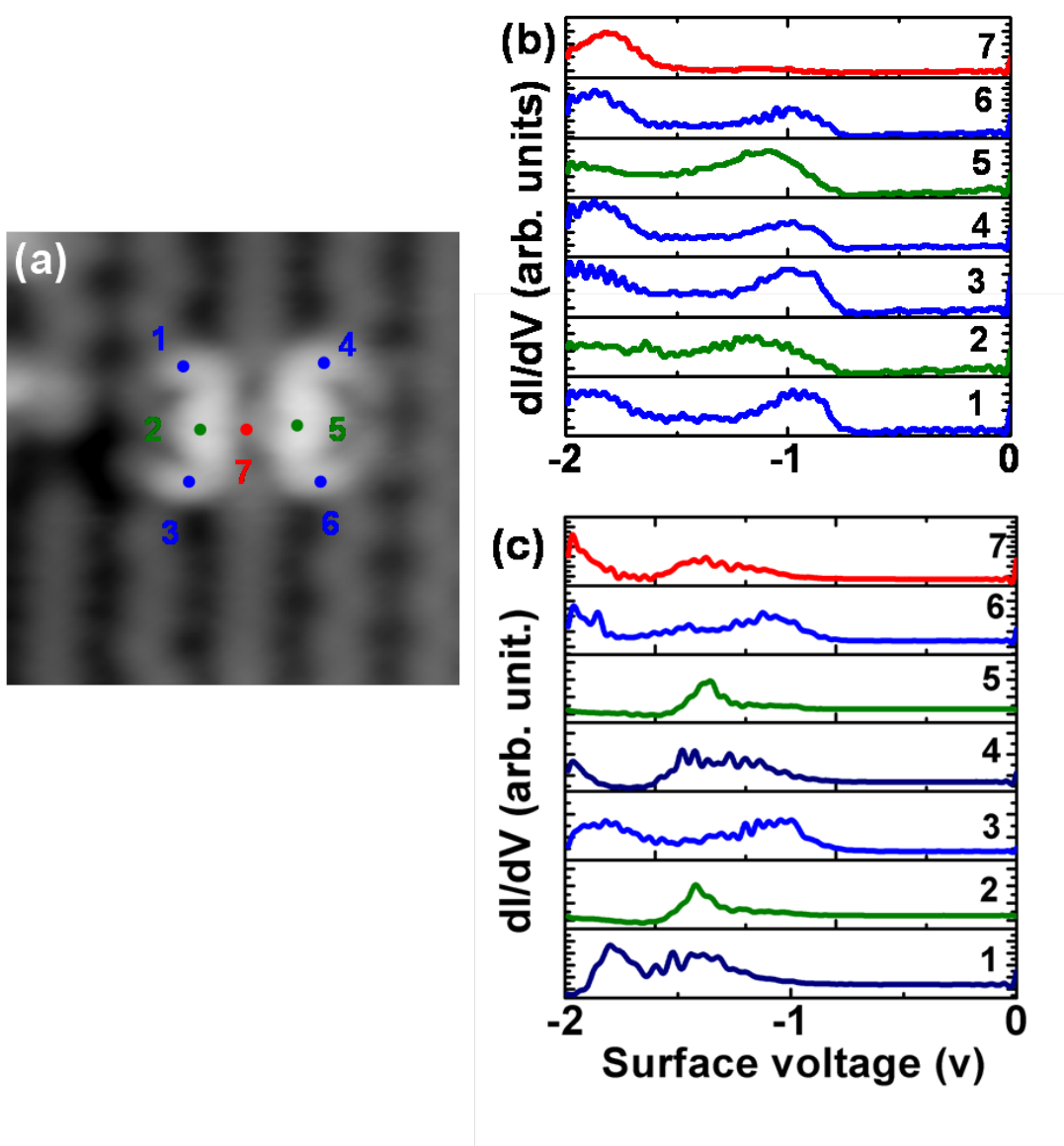


FIG. B.3: Spectroscopie d'une molécule de CuTPP, dans l'état MT-S, adsorbée sur une surface de Si(100) dopé p. - (a) Topographie des états occupés de MT-S à $-2.0V$; $55pA$; $3.8nm^2$

Annexe C

Annexe B : Calcul DFT pour l'hydrogénation induite dans le cas de Si(100)-c(4x2)

Contrairement à des études précédente établissant une prédominance du processus inter-dimer pour l'hydrogénation de la surface de Si(100), l'étude menée dans le cadre de ce travail de thèse montre clairement la prédominance d'un processus intra-dimer. Ceci serait du au mouvement du réseau réduits à basse température (9k). De plus, la surface de Si(100) est connue pour adopté une reconstruction c(4x2) à basse température où les dimers tiltés peuvent être considérés comme de petits dipôle. Comme discuté au chapitre 6, ceci est favorable à la dissociation intra-dimer. La figure C.1 présente le résultat de l'étude théorique menée dans le cas justement de Si(100)-c(4x2).

C. ANNEXE B : CALCUL DFT POUR L'HYDROGÉNATION INDUITE DANS LE CAS DE SI(100)-C(4X2)

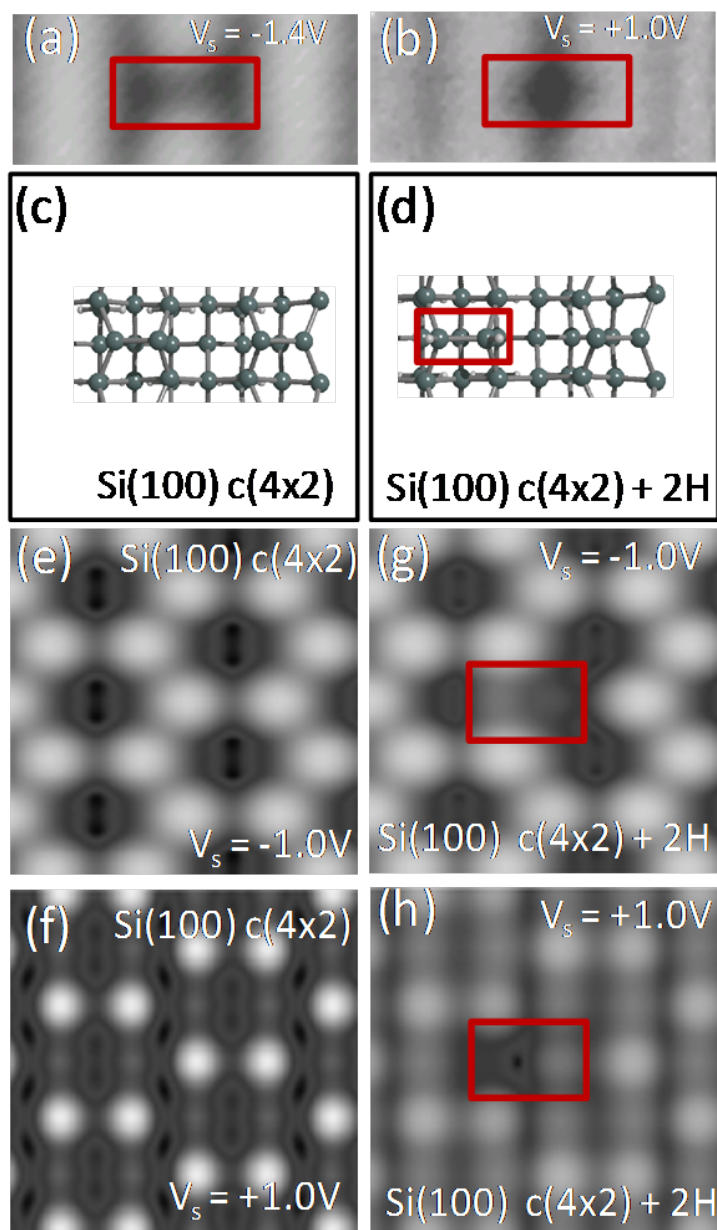


FIG. C.1: Résultats des calculs DFT et images STM simulées dans le cas de la surface de Si(100)-c(4x2) avec un dimer hydrogéné - Topographie STM (50pA , $(2.3 \times 1.3)\text{nm}^2$) de la surface propre de Si(100) avec un seul dimer hydrogéné repéré par un rectangle rouge. Modélisation géométrique de la structure de la surface propre de Si(100)-c(4x2) (c) et de la surface avec un dimer hydrogéné (d). Images des LDOS calculée des états occupés (e) et inoccupés (f) de la surface propre de Si(100). Images des LDOS calculés des états occupés(g) et inoccupés (h) de la surface propre de Si(100) avec un dimer hydrogéné

Références

- [1] Académie des sciences. *Nanoscience and nanotechnologies : hopes and concerns*. Elsevier Masson, 2011. 1, 2
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. **Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices**. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2472, 1988. 1
- [3] Albert Fert. **Origin, development, and future of spintronics**. *Rev. Mod. Phys.*, 80 :1517, 2008. 1
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. **Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy**. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :57, 1982. 1, 5, 9
- [5] C. Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, volume 2nd edition. Oxford University Press, 2008. 1
- [6] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. **Atomic Force Microscope**. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :930, 1986. 1
- [7] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. **Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope**. *Nature*, 344 :524, 1990. 1, 22
- [8] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. **In touch with atoms**. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :S324, 1999. 1
- [9] Eckart Hasselbrink and Bengt I. Lundqvist. *Handbook of Surface Science ; Dynamics*, volume 3. Elsevier Science, 2008. 2, 22, 23, 35, 36, 37, 40, 85
- [10] Geneviève Comtet, Gérald Dujardin, Andrew J Mayne, and Damien Riedel. **Principles of operating molecular nanomachines by electronic excitation**. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :S1927, 2006. 2
- [11] M C Hersam, N P Guisinger, and J W Lyding. **Silicon-based molecular nanotechnology**. *Nanotechnology*, 11 :70, 2000. 2, 3, 54
- [12] C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram. **Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices**. *Nature*, 408 :541, 2000. 2, 135
- [13] Arieh Aviram and Mark A. Ratner. **Molecular rectifiers**. *Chem. Phys. Lett.*, 29 :277, 1974. 2, 135
- [14] Frank Schreiber. **Structure and growth of self-assembling monolayers**. *Prog. Surf. Sci.*, 65 :151, 2000. 3, 135

RÉFÉRENCES

- [15] Rachel K. Smith, Penelope A. Lewis, and Paul S. Weiss. **Patterning self-assembled monolayers.** *Prog. Surf. Sci.*, 75 :1, 2004. 3, 135
- [16] Dong Wang, Li-Jun Wan, and Chun-Li Bai. **Formation and structural transition of molecular self-assembly on solid surface investigated by scanning tunneling microscopy.** *Materials Science and Engineering R*, 70 :169, 2010. 3, 135
- [17] W. Ho. **Single Molecule Chemistry.** *J. Chem. Phys.*, 117 :11033, 2002. 3, 22, 23, 40, 86, 130, 135, 144, 152, 154
- [18] M. Lastapis, M. Martin, D. Riedel, L. Hellner, G. Comtet, and G. Dujardin. **Picometer-Scale Electronic Control of Molecular Dynamics Inside a Single Molecule.** *Science*, 308 :1000, 2005. 3, 22, 23, 85, 86, 122, 128, 130, 135, 144, 168
- [19] Andrew J. Mayne and Gérald Dujardin. *Atomic and Molecular Manipulation*, volume 2. Elsevier Science, 2011. 3, 22, 23, 36, 135
- [20] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. **Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence.** *Rev. Mod. Phys.*, 59 :615, 1987. 5, 9, 11, 13
- [21] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloe. *Mécanique quantique I*, volume Tome I. Hermann, 1997. 5, 6
- [22] Habib Bouchriha. *Introduction à la physique quantique.* Centre de publication universitaire, 2002. 6
- [23] J. Bardeen. **Tunnelling from a Many-Particle Point of View.** *Phys. Rev. Lett.*, 6 :57, 1961. 6
- [24] J. Tersoff and D. R. Hamann. **Theory of the scanning tunneling microscope.** *Phys. Rev. B*, 31 :805, 1985. 6, 33, 77, 126, 157
- [25] N.D. Lang. **Theory of single-atom imaging in the scanning tunneling microscope.** *Phys. Rev. Lett.*, 56 :1164, 1986. 6
- [26] Guillaume Baffou. *Luminescence induite par microscopie à effet tunnel et étude des propriétés électroniques, chimiques et optiques de la surface de carbure de silicium 6H-SiC(0001)3×3.* PhD thesis, Université Paris-Sud, 2007. 6
- [27] N. D. Lang. **Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope.** *Phys. Rev. B*, 34 :5947, 1986. 6
- [28] A. Bellec, F. Ample, D. Riedel, G. Dujardin, and C. Joachim. **Imaging Molecular Orbitals by Scanning Tunneling Microscopy on a Passivated Semiconductor.** *Nano Letters*, 9 :144, 2009. 9, 27, 35, 135, 149, 162
- [29] Joseph A. Stroscio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein. **Electronic Structure of the Si(111)2 × 1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy.** *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2579, 1986. 10
- [30] Mathieu Lastapis. *contrôle électronique à l'intérieur d'une molécule unique.* PhD thesis, Université Paris-Sud, 2005. 10, 14, 15, 17

- [31] O. Marti, G.Binnig, H.Roher, and H.Salemink. **Low temperature scanning tunnelling microscope.** *Surf.Sci.*, 181 :230, 1987. 11
- [32] Gerhard Meyer. **A simple low [U+2010] temperature ultrahigh [U+2010] vacuum scanning tunneling microscope capable of atomic manipulation.** *Rev. Sci. Instrum.*, 67 :2960, 1996. 11, 13, 14
- [33] Damien Riedel, Roger Delattre, Andrey G. Borisov, and Tatiana V. Teperi. **A Scanning Tunneling Microscope as a Tunable Nanoantenna for Atomic Scale Control of Optical-Field Enhancement.** *Nano Lett.*, 10 :3857, 2010. 11
- [34] Uwe Weierstall. *Science of Microscopy*, volume chapter 17 : Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy. Springer New York, 2007. 14, 15
- [35] Amandine Bellec. *Transfert de charges à l'échelle atomique sur la surface de silicium (100) hydrogénée.* PhD thesis, Université Paris-Sud, 2008. 14, 16, 20, 30, 68, 154, 156
- [36] Marion Cranney. *Activation électronique de la dynamique de molécules organiques individuelles sur des semi-conducteurs.* PhD thesis, Université Paris-Sud, 2006. 15
- [37] D. Riedel, M. Lastapis, M. G. Martin, and G. Dujardin. **Influence of tip-surface interactions and surface defects on Si(100) surface structures by low-temperature (5 K) scanning tunneling microscope.** *Phys. Rev. B*, 69 :121301, 2004. 16, 18, 151, 177
- [38] K.Hata, T.Kimura, S.Ozawa, and H.Shigekawa. **How to fabricate a defect free Si(100) surface.** *J.Vac.Sci.Tech. A*, 18 :4, 2000. 16
- [39] G Nisbet, C L A Lamont, M Polcik, R Terborg, D I Sayago, M Kittel, J T Hoeft, R L Toomes3, and D P Woodruff. **The local adsorption structure of benzene on Si(001)-(2 × 1) : a photoelectron diffraction investigation.** *J. Phys. : Condens. Matter*, 20 :304206, 2008. 18, 111, 118
- [40] M. Dubois, L. Perdigão, C. Delerue, G. Allan, B. Grandidier, D. Deresmes, and D. Stiévenard. **Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of reconstructed Si(100) surfaces.** *Phys. Rev. B*, 71 :165322, 2005. 18, 68, 120, 122, 124, 178
- [41] Amandine Bellec, Damien Riedel, Gérald Dujardin, Ouarda Boudrioua, Laurent Chaput, Louise Stauffer, and Philippe Sonnet. **Electronic properties of the n-doped hydrogenated silicon (100) surface and de-hydrogenated structures at 5 K.** *Phys. Rev. B*, 80 :245434, 2009. 18, 154
- [42] Keisuke Sagisaka, Masayo Kitahara, Daisuke Fujita, Giyuu Kido, and Nobuyuki Koguchi. **Scanning tunnelling microscopy in extreme fields : very low temperature, high magnetic field, and extreme high vacuum.** *Nanotechnology*, 15 :S371, 2004. 18, 27, 159
- [43] Yan Jun Li, Hikaru Nomura, Naoyuki Ozaki, Yoshitaka Naitoh, Masami Kageshima, Yasuhiro Sugawara, Chris Hobbs, and Lev Kantorovich. **Origin of p(2x1) Phase on Si(001) by Noncontact Atomic Force Microscopy at 5 K.** *Phys. Rev. Lett.*, 96 :106104, 2006. 18, 159
- [44] Christopher Roland and George H. Gilmer. **Binding sites and diffusion barriers of single-height Si(001) steps.** *Phys. Rev. Letters*, 67 :3188, 1991. 19, 20, 50, 51

RÉFÉRENCES

- [45] L. Bartels, G. Meyer, and K.-H. Rieder. **Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip.** *Phys. Rev. Lett.*, 79 :697, 1997. 22
- [46] LEO GROSS, KARL-HEINZ RIEDER, FRANCESCA MORESCO, SLADJANA M. STOJKOVIC, ANDRE GOURDON, and CHRISTIAN JOACHIM. **Trapping and moving metal atoms with a six-leg molecule.** *Nature Mat.*, 4 :892, 2005. 22, 25
- [47] Joseph a. Stroscio and D. M. Eigler. **Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope.** *Science*, 254 :1319, 1991. 22, 36, 38, 45
- [48] Mayne AJ, Dujardin G, Comtet G, and Riedel D. **Electronic control of single-molecule dynamics.** *Chem. Rev.*, 106 :4355, 2006. 23, 156
- [49] Yasuyuki Sainoo, Yousoo Kim, Toshiro Okawa, Tadahiro Komeda, 6 Hidemi Shigekawa, 4, and Maki Kawa. **Excitation of Molecular Vibrational Modes with Inelastic Scanning Tunneling Microscopy Processes : Examination through Action Spectra of cis-2-Butene on Pd(110).** *Phys. Rev. Letters*, 95 :246102, 2005. 23
- [50] Jascha Repp, Gerhard Meyer, Fredrik E. Olsson, and Mats Persson. **Controlling the Charge State of Individual Gold Adatoms.** *Science*, 305 :493, 2004. 23, 130
- [51] Ingmar Swart, Tobias Sonleitner, and Jascha Repp. **Charge State Control of Molecules Reveals Modification of the Tunneling Barrier with Intramolecular Contrast.** *Nano Letters*, 11 :1580, 2011. 23, 48, 130
- [52] R. Berndt, R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, W. D. Schneider, and M. Tschudy. **Photon Emission at Molecular Resolution Induced by a Scanning Tunneling Microscope.** 23
- [53] Chi Chen, C. A. Bobisch, and W. Ho. **Visualization of Fermi's Golden Rule Through Imaging of Light Emission from Atomic Silver Chains.** *Science*, 325 :981, 2009. 23
- [54] Ping Chu Chi Chen, C. A. Bobisch, D. L. Mills, and W. Ho. **Viewing the Interior of a Single Molecule : Vibronically Resolved Photon Imaging at Submolecular Resolution.** *Phys. Rev. Lett.*, 105 :217402, 2010. 23, 59, 75
- [55] T. Komeda, Y. Kim, Maki Kawai, B. N. J. Persson, and H. Ueba. **Lateral Hopping of Molecules Induced by Excitation of Internal Vibration Mode.** *Science*, 295 :2055, 2002. 23, 36
- [56] Eric Gagnon, Thierry Maris, Pierre-Marc Arseneault, Kenneth E. Maly, and James D. Wuest. **Structural Features in Crystals of Derivatives of Benzene with Multiple Contiguous Phenyl Substituents.** *Cryst. Growth. Design*, 10 :648, 2010. 24, 27
- [57] Eric Gagnon, Shira D. Halperin, Valerie Metivaud, Kenneth E. Maly, and James D. Wuest. **Tampering with Molecular Cohesion in Crystals of Hexaphenylbenzenes.** *J. Org. Chem.*, 75 :399, 2009. 24, 25, 27
- [58] Carlos F. R. A. C. Lima, Marisa A. A. Rocha, Andre Melo, Lígia R. Gomes, John N. Low, and Luís M. N. B. F. Santos. **Structural and Thermodynamic Characterization of Polyphenylbenzenes.** *J. Phys. Chem. A*, 115 :11876, 2011. 24

- [59] Leo Gross, Francesca Moresco, Pascal Ruffieux, André Gourdon, Christian Joachim, and Karl-Heinz Rieder. **Tailoring molecular self-organization by chemical synthesis : Hexaphenylbenzene, hexa-peri-hexabenzocoronene, and derivatives on Cu (111).** *Phys. Rev. B*, 71 :165428, 2005. 25
- [60] C. Manzano, W.-H. Soe, H. S. Wong, F. Ample, A. Gourdon, N. Chandrasekhar, and C. Joachim. **Step-by-step rotation of a molecule-gear mounted on an atomic-scale axis.** *Nature Mat.*, 8 :576, 2009. 25
- [61] Franco Chiaravalloti, Leo Gross, Karl-Heinz Rieder, Sladjana M. Stojkovic, André Gourdon, Christian Joachim, and Francesca Moresco. **A rack-and-pinion device at the molecular scale.** *Nature Materials*, 6 :30, 2007. 25
- [62] Z.D. Popovic, S. Xie, N. Huand A. Hor, D. Fork, G. Anderson, and C. Tripp. **Life extension of organic LED's by doping of a hole transport layer.** *Thin Solid Films*, 363 :6, 2000. 26
- [63] Franco Bonino, Sergio Brutti, Michele Piana, Sergio Natale, Bruno Scrosati, Lileta Gherghel, and Klaus Mullen. **Structural and electrochemical studies of a hexaphenylbenzene pyrolysed soft carbon as anode material in lithium batteries.** *Electrochimica Acta*, 51 :3407, 2005. 26
- [64] Franco Chiaravalloti, Gérald Dujardin, Damien Riedel, Henry P. Pinto, and Adam S. Foster. **Atomic-scale study of the adsorption of calcium fluoride on Si(100) at low-coverage regime.** *Phys. Rev. B*, 8 :155433, 2011. 26, 60, 151
- [65] Damien Riedel, Marion Cranney, Marta Martin, Romain Guillory, Gerald Dujardin, Mathieu Dubois, and Philippe Sonnet. **Surface-Isomerization Dynamics of trans-Stilbene Molecules Adsorbed on Si(100)-2x1.** *JACS*, 131 :5414, 2009. 27, 36, 96, 135, 151
- [66] W. A. Hofer, A. J. Fisher, G. P. Lopinski, and R. A. Wolkow. **Adsorption of benzene on Si(100)2x1 : Adsorption energies and STM image analysis by ab initio methods.** *Phys. Rev. B*, 63 :085314, 2001. 27, 63, 70
- [67] Repp Jascha, Meyer Gerhard, Stojko Sladjana M., Gourdon Andre, and Joachim Christian. **Molecules on Insulating Films : Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals.** *Phys. Rev. Letters*, 94 :026803, 2005. 28, 30, 35, 67
- [68] Jascha Repp, Gerhard Meyer, Sami Paavilainen, Frederik Olsson, and Mats Perrson. **Imaging Bond Formation Between a Gold Atom and Pentacene on an Insulating Surface.** *Science*, 312 :1196, 2006. 28, 48, 67
- [69] Bin Li, Changgan Zeng, Jin Zhao, Jinlong Yang, J. G. Hou, and Qingshi Zhu. **Single-electron tunneling spectroscopy of single C60 in double-barrier tunnel junction.** *J. Chem. Phys.*, 124 :64709, 2006. 32
- [70] Nathan P. Guisinger, Nathan L. Yoder, and Mark C. Hersam. **Probing charge transport at the single-molecule level on silicon by using cryogenic ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy.** *PNAS*, 102 :8838, 2005. 32
- [71] G. Kresse and J. Furthmüller. **Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set.** *Comp. Mat. Sci.*, 6 :15, 1996. 33, 77, 125, 157
- [72] G. Kresse and J. Furthmüller. **Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set.** *Phys. Rev. B*, 54 :11 169, 1996. 33, 77, 125, 157

RÉFÉRENCES

- [73] P. E. Blochl. **Projector augmented-wave method.** *Phys. Rev. B*, 50 :17953, 1994. 33, 126
- [74] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. **Generalized Gradient Approximation Made Simple.** *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865, 1996. 33, 77, 157
- [75] S. Grimme. **Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction.** *J. Comp. Chem.*, 27 :1787, 2006. 33
- [76] S. Grimme. **Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation.** *J. Chem. Phys.*, 124 :034108, 2006. 33
- [77] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, and C. Mück-Lichtenfeld. **Density Functional Theory with Dispersion Corrections for Supramolecular Structures, Aggregates, and Complexes of (Bio)Organic Molecules.** *Org. Biomol. Chem.*, 5 :741, 2007. 33
- [78] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces.* Academic Press, 2011. 33
- [79] W.A. Hofer, G. Ritz, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, J. Redinger, and R. Podloucky. **Scanning tunneling microscopy of binary-alloy surfaces : is chemical contrast a consequence of alloying.** *Surf. Sci.*, 405 :L514, 1998. 35
- [80] M.G. Nijkamp, J.E.M.J. Raaymakers, A.J. van Dillen, and K.P. de Jong. **Hydrogen storage using physisorption – materials demands.** *Appl. Phys. A*, 72 :619, 2001. 35
- [81] Per Hedegard and Thomas Bjørnholm. **Charge transport through image charged stabilized states in a single molecule single electron transistor device.** *Chem. Phys.*, 319 :350, 2005. 35
- [82] Ludwig Bartels, Feng Wang, Dietmar Möller, Ernst Knoesel, and Tony F. Heinz. **Real-Space Observation of Molecular Motion Induced by Femtosecond Laser Pulses.** *Science*, 305 :5684, 2004. 36
- [83] Michiaki Ohara, Yousoo Kim, and Maki Kawai. **Electric field response of a vibrationally excited molecule in an STM junction.** *Phys. Rev. B*, 78 :201405, 2008. 36, 50
- [84] D.Riedel. **Single molecule manipulation at low temperature and laser scanning tunnelling photo-induced processes analysis through time-resolved studies.** *J. Phys. : Condens. Matter*, 22 :264009, 2010. 37, 40, 86, 128, 144, 149, 152, 154
- [85] Michel Devel, Christian Girard, and Christian Joachim. **Computation of electrostatic fields in low-symmetry systems : Application to STM configurations.** *Phys. Rev. B*, 53 :13159, 1996. 45, 49
- [86] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices.* Wiley, 1981. 46, 48
- [87] S.M. Sze W.E. Dahlke. **Tunneling in metal-oxide-silicon structures.** *Solid State Electronics*, 10 :865, 1967. 46
- [88] Feenstra RM. **Electrostatic potential for a hyperbolic probe tip near a semiconductor.** *J. Vac. Sci. Tech. B*, 21 :2080, 2003. 48
- [89] G. Mikaelian, N. Ogawa, X. W. Tu, and W. Ho. **Atomic scale control of single molecule charging.** *J. Chem. Phys.*, 124 :131101, 2006. 48

- [90] S. W. Wu, N. Ogawa, G. V. Nazin, and W. Ho. **Conductance Hysteresis and Switching in a Single-Molecule Junction.** *J. Phys. Chem. C*, 112 :5241, 2008. 48, 54, 79, 120, 130
- [91] Lionel R. Milgrom. *The colours of life, an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds.* Oxford University Press, 1997. 53
- [92] Roger Guilard, Karl Kadish, and Kevin M. Smith. *The Porphyrin Handbook.* Academic Press, 2006. 53, 168
- [93] Matthew Jurow, Amanda E. Schuckman, James D. Batteas, and Charles Michael Drain. **Porphyrins as molecular electronic components of functional devices.** *Coordination Chemistry Reviews*, 254 :2297, 2010. 53, 54, 135
- [94] Xiaoyi Zhang, Erik C. Wasinger, Ana Z. Muresan, Klaus Attenkofer, Guy Jennings, Jonathan S. Lindsey, and Lin X. Chen. **Ultrafast Stimulated Emission and Structural Dynamics in Nickel Porphyrins.** *J. Phys. Chem. A*, 111 :11736, 2007. 53, 56
- [95] Wenli Deng and K. W. Hipps. **Tip-Sample Distance Dependence in the STM-Based Orbital-Mediated Tunneling Spectrum of Nickel(II) Tetraphenylporphyrin Deposited on Au(111).** *J. Phys. Chem. B*, 107 :10736, 2003. 53, 54
- [96] Yicheng Ni. **Metalloporphyrins and Functional Analogues as MRI Contrast Agents.** *Current Medical Imaging Reviews*, 4 :69, 2008. 53
- [97] Pawel Mroz1, Jayeeta Bhaumik, Dilek K. Dogutan, Zarmeneh Aly, Zahra Kamal, Laiqua Khalid, Hooi Ling Kee, David F. Bocian, Dewey Holten, Jonathan S. Lindsey, , and Michael R. Hamblin. **Imidazole Metalloporphyrins as Photosensitizers for Photodynamic Therapy : Role of Molecular Charge, Central Metal and Hydroxyl Radical Production.** *Cancer Lett.*, 282 :63, 2009. 53
- [98] Attila J. Mozer, Matthew J. Griffith, George Tsekouras, Pawel Wagner, Gordon G. Wallace, Shogo Mori, Kenji Sunahara, Masanori Miyashita, John C. Earles, Keith C. Gordon, Luchao Du, Ryuzi Katoh, Akihiro Furube, and David L. Officer. **Zn-Zn Porphyrin Dimer-Sensitized Solar Cells : Toward 3-D Light Harvesting.** *JACS*, 131 :15621, 2009. 53
- [99] Christian Wäckerlin, Dorota Chylarecka, Armin Kleibert, Kathrin Müller, Cristian Iacovita, Frithjof Nolting, Thomas A. Jung, and Nirmalya Ballav. **Controlling spins in adsorbed molecules by a chemical switch.** *Nature Communications*, 1 :61, 2010. 54
- [100] Knud Seufert, Marie-Laure Bocquet, Willi Auwarter, Alexander Weber-Bargioni, Nicolas Lorente, Johannes V. Barth, and Joachim Reichert. **Cis-dicarbonyl binding at cobalt and iron porphyrins with saddle-shape conformation.** *Nature Chemistry*, 3 :114, 2011. 54
- [101] Aruna Dedigama, Michael Angelo, Pete Torrione, Tong-Ho Kim, Scott Wolter, William Lampert, Ayomide Atewologun, Madhavi Edirisoorya, Leslie Collins, Thomas F. Kuech, Maria Losurdo, Giovanni Bruno, and April Brown. **Hemin-Functionalized InAs-Based High Sensitivity Room Temperature NO Gas Sensors.** *J. Phys. Chem. C*, 116 :826. 54
- [102] Jeremy B. Maddox, Upendra Harbola, Kenny Mayoral, and Shaul Mukamel. **Conductance Bistability in a Single Porphyrin Molecule in a STM Junction : A Many-Body Simulation Study.** *J. Phys. Chem. C*, 111 :9516, 2007. 54, 130

RÉFÉRENCES

- [103] Qiliang Li, Guru Mathur, Srivardhan Gowda, Shyam Surhi, Qian Zhao, Lianhe Yu, Jonathan S. Lindsey, David F. Bocian, and Veena Misra. **Multibit Memory Using Self-Assembly of Mixed Ferrocene/Porphyrin Monolayers on Silicon.** *Advanced Materials*, 16 :133, 2004. 54
- [104] Joe Otsuki. **STM studies on porphyrins.** *Coordination Chemistry Reviews*, 254 :2311, 2010. 54, 67, 135, 136
- [105] L. Scudiero, Dan E. Barlow, and K. W. Hipps. **Physical Properties and Metal Ion Specific Scanning Tunneling Microscopy Images of Metal(II) , Tetraphenylporphyrins Deposited from Vapor onto Gold (111).** *J. Phys. Chem. B*, 104 :11899, 2000. 54, 55, 59, 73, 74, 75
- [106] Mohamed El Garah, Younes Makoudi, Frank Palmino, Eric Duverger, Philippe Sonnet, Laurent Chaput, Andre Gourdon, and Frederic Cherioux. **STM and DFT Investigations of Isolated Porphyrin on a Silicon-Based Semiconductor at Room Temperature.** *Chem. Phys. Chem*, 10 :3190, 2009. 54
- [107] Meng-Sheng Liao and Steve Scheiner. **Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn.** *J. Chem. Phys.*, 117 :205, 2002. 55, 56, 57, 58, 67, 92, 93, 96, 109, 168
- [108] Sergei G. Kruglik, Vladimir V. Ermolenkov, Valentin A. Orlovich, and Pierre-Yves Turpin. **Axial ligand binding and release processes in nickel(II)-tetraphenylporphyrin revisited : a resonance Raman study.** *J. Chem. Phys*, 286 :97, 2002. 57
- [109] Lin X.Chen, Wighard J. Jager, Guy Jennings, David J.Gosztola, Anneli Munkholm, and Jan P.Hessler. **Capturing a photoexcited molecular structure through time-domain X-ray absorption fine structure.** *science*, 292 :262, 2001. 57
- [110] Thomas S. Rush, Pawel M. Kozlowski, Christine A. Piffat, Ranjit Kumble, Marek Z. Zgierski, and Thomas G. Spiro. **Computational Modeling of Metalloporphyrin Structure and Vibrational Spectra : Porphyrin Ruffling in NiTPP.** *J. Phys. Chem. B*, 104 :5020, 2000. 58, 67, 168
- [111] Lieve G. Teugels, L.Gaby Avila-Bront, and S.J.Sibener. **Chiral Domains Achieved by Surface Adsorption of Achiral Nickel Tetraphenyl- or Octaethylporphyrin on Smooth and Locally Kinked Au(111).** *J. Phys. Chem. C*, 115 :2826, 2011. 58, 61, 67, 74
- [112] J. Michael Gottfried, Ken Flechtner, Andreas Kretschmann, Thomas Lukasczyk, and Hans-Peter Steinruck. **Direct Synthesis of a Metalloporphyrin Complex on a Surface.** *JACS*, 128 :5644, 2006. 59, 73
- [113] Wolfgang Hieringer, Ken Flechtner, Andreas Kretschmann, Knud Seufert, Willi Auwärter, Johannes V. Barth, Andreas Gorling, Hans-Peter Steinruck, and J. Michael Gottfried. **The Surface Trans Effect : Influence of Axial Ligands on the Surface Chemical Bonds of Adsorbed Metalloporphyrins.** *JACS*, page 6206, 2011. 59
- [114] Minerva Gamboa, Myriam Campos, and Luis Alfonso Torres. **Study of the stability of 5 10 15 20-tetraphenylporphine (TPP) and metalloporphyrins NiTPP CoTPP CuTPP and ZnTPP by differential scanning calorimetry and thermogravimetry.** *J. Chem. Thermodynamics*, 42 :666, 20. 60, 92
- [115] Ja-Yong Koo, Jae-Yel Yi, Chanyong Hwang, Dal-Hyun Kim, Sekyung Lee, and Dong-Hyuk Shin. **Dimer-vacancy defects on the Si(001)-2x1 and the Ni-contaminated Si(001)-2 surfaces.** *Phys. Rev. B*, 52 :17269, 1995. 61

- [116] JA-YONG KOO, JAE-YEL YI, CHANYONG HWANG, DAL-HYUN KIM, SEKYUNG LEE, YOUNG-JO KO, K. J. CHANG, and DONG-HYUK SHIN. **ATOMIC STRUCTURE OF Si(100) SURFACES**. *Sur. Rev and Lett.*, 1 :1–4, 1998. 61
- [117] Buchner Florian, Warnick Karl-Georg, Woolfle Thorsten, Gorling Andreas, Steinruck Hans-Peter, Hieringer Wolfgang, and Marbach Hubertus. **Chemical Fingerprints of Large Organic Molecules in Scanning Tunneling Microscopy : Imaging Adsorbate–Substrate Coupling of Metalloporphyrins**. *J. Phys. Chem. C*, 113(37) :16450, 2009. 61
- [118] L. Scudiero, Dan E. Barlow, Ursula Mazur, and K. W. Hipps. **Scanning Tunneling Microscopy, Orbital-Mediated Tunneling Spectroscopy, and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Metal(II) Tetraphenylporphyrins Deposited from Vapor**. *JACS*, 123 :4073, 2001. 63, 65
- [119] Krishnan R. Harikumar, John C. Polanyi, and Amir Zabet-Khosousi. **Directed Long-Range Migratory Reaction of Benzene on Si(100)**. *J. Phys. Chem. C*, 115 :22409, 2011. 63, 70
- [120] Philip Donovan, Abel Robin, Matthew S. Dyer, Mats Persson, and Rasmita Raval. **Unexpected Deformations Induced by Surface Interaction and Chiral Self- Assembly of CoII-Tetraphenylporphyrin (Co-TPP) Adsorbed on CuACHTUNGRE(110) : A Combined STM and Periodic DFT Study**. *Chem. Eur. J*, 16 :11641, 2010. 67
- [121] R. Raval V. Humblot, S.M. Barlow. **Two-dimensional organisational chirality through supramolecular assembly of molecules at metal surfaces**. *Prog. Surf. Sci.*, 76 :1–19, 2004. 67
- [122] W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, A. Riemann, A. Schiffrin, O. Gröning, R. Fasel, and J. V. Barth. **Self-assembly and conformation of tetrapyrrolyl-porphyrin molecules on Ag(111)**. *J. Chem. Phys.*, 124 :194708, 2006. 67
- [123] Bombis Christian, gelt Sigrid, Knudsen Martin M., Nørgaard Martin, Busse Carsten, Lægsgaard Erik, Besenbacher Flemming, Gothelf Kurt V., and Linderoth. Trolle R. **Steering Organizational and Conformational Surface Chirality by Controlling Molecular Chemical Functionality**. *ACS Nano*, 4 :297, 2010. 67
- [124] Younes Makoudi, Mohamed El Garah, Frank Palmino, Eric Duverger, Madjid Arab, and Frederic Cherioux. **Adsorption of an organic zwitterion on a Si(111)-7x7 surface at room temperature**. *Surf. Science*, 602 :2719, 2008. 67
- [125] M. El Garah, F. Palmino, F. Cherioux, S. Melinte, B. Hackens, M. Silveira Rodrigues, Bogdan, and E. Duverger. **Adsorption of zwitterionic assemblies on Si(111)-7 × 7 : A joint tunneling spectroscopy and ab initio study**. *Phys. Rev. B*, 85 :035425, 2012. 67
- [126] Damien Riedel, Marie-Laure Bocquet, Herve Lesnard, Mathieu Lastapis, Nicolas Lorente, Philippe Sonnet, and Gerald Dujdin. **Selective Scanning Tunnelling Microscope Electron-Induced Reactions of Single Biphenyl Molecules on a Si(100) Surface**. *JACS*, 131 :7344, 2009. 70, 96, 118, 130, 135, 151
- [127] Nicholas A. Besley and Adam J. Blundy. **Electronic Excited States of Si(100) and Organic Molecules Adsorbed on Si(100)**. *J. Phys. Chem. B*, 110 :1701, 2006. 70
- [128] Meng-Sheng Liao and Steve Scheiner. **Comparative Study of Metal-Porphyrins, -Porphyrazines, and -Phthalocyanines**. *J. Comp. Chem.*, 23 :1391, 2002. 70

RÉFÉRENCES

- [129] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooh, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton D. W. Price Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss. **Conductance Switching in Single Molecules Through Conformational Changes.** *Science*, 292 :2303, 2001. 71
- [130] 2 Seungchul Kim 3 Hajin Kim 1 Hyo Won Kim 1 Young Jae Song 1 Jisoon Ihm 3 Byoung-Young Choi, 1 Se-Jong Kahng and Young Kuk. **Conformational Molecular Switch of the Azobenzene Molecule : A Scanning Tunneling Microscopy Study.** *Phys. Rev. Letters*, 96 :156106, 2006. 71
- [131] G. Kresse and D. Joubert. **From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method.** *Phys. Rev. B*, 59 :1758, 1999. 77, 126, 157
- [132] K. Palotas and W. A. Hofer. **Multiple scattering in a vacuum barrier obtained from real-space wave-functions.** *J. Phys. Cond. Mat.*, 17 :2705, 2005. 77
- [133] Ian Reid, Yufeng Zhang, Alex Demasi, Andrew Blueser, Louis Piper, James E. Downes, Anne Matsuura, Greg Hughes, and Kevin E. Smith. **Electronic structure of the organic semiconductor copper tetraphenylporphyrin (CuTPP).** *App. Surf. Science*, 256 :720, 2009. 91, 92, 96
- [134] Marzena Podgorna and Jan Dziejgielewski. **Effect of the Structure of Selected Metalloporphyrins on their Chromatographic Properties.** *Journal of Planar Chromatography*, 19 :48, 2006. 92
- [135] K. Diller, F. Klappenberger, M. Marschall, K. Hermann, A. Nefedov, Ch. Wöll, and J. V. Barth. **Self-metalation of 2H-tetraphenylporphyrin on Cu(111) : An x-ray spectroscopy study.** *J. Chem. Phys.*, 136 :14705, 2012. 92
- [136] Oliver Warschkow, Irene Gao, Steven R. Schofield, Daniel R. Belcher, Marian W. Radny, Sherin A. Sarai-rehc, and Phillip V. Smith. **Acetone on silicon (001) : ambiphilic molecule meets ambiphilic surface.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 :2747, 2009. 96, 118
- [137] A. K. Rappi, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, and W. M. Ski. **UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations.** *JACS*, 114 :10024, 1992. 111
- [138] R.M. Tromp, R.J. Hamers, and J.E. Demuth. **Si(001) Dimer Structure Observed with Scanning Tunneling Microscopy.** *Phys. Rev. Lett.*, 55 :1303, 1985. 118
- [139] X. H Qiu, Nazin G. V, and W. Ho. **Mechanisms of Reversible Conformational Transitions in a Single Molecule.** *Phys. Rev. Lett.*, 93 :196806, 2004. 120
- [140] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. **Special points for Brillouin-zone integrations.** *Phys. Rev. B*, 13 :5188, 1976. 126
- [141] A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, and Ph. Sonnet. **Nonlocal Activation of a Bistable Atom through a Surface State Charge-Transfer Process on Si(100)-(2×1) :H.** *Phys. Rev. Lett.*, 105 :048302, 2010. 146, 149
- [142] J. Franck and E. G. Dymond. **Elementary processes of photochemical reactions.** *Trans. Faraday Soc.*, 21 :536, 1926. 146
- [143] A.J. Mayne, D. Riedel, G. Comtet, and G. Dujardin. **Atomic-scale studies of hydrogenated semiconductor surfaces.** *Prog. in Surf. Sci. (2006) 1–51*, 81 :1–51, 2006. 149

- [144] J. L. Benton, C. J. Doherty, S. D. Ferris, D. L. Flamm, L. C. Kimerling, and H. J. Leamy. **Hydrogen passivation of point defects in silicon.** *Appl. Phys. Lett.*, 36 :670, 1980. 149
- [145] M. Budde, G. Lüpke, E. Chen, X. Zhang, N. H. Tolk, L. C. Feldman, E. Tarhan, A. K. Ramdas, and M. Stavola. **Lifetimes of Hydrogen and Deuterium Related Vibrational Modes in Silicon.** *Phys. Rev. Lett.*, 87 :145501, 2001. 149
- [146] J. W. Lyding, K. Hess, and I. C. Kizilyalli. **Reduction of hot electron degradation in metal oxide semiconductor transistors by deuterium processing.** *App. Phys. Lett.*, 68 :2526, 1996. 149
- [147] Ralf Ludemann. **Hydrogen passivation of multicrystalline silicon solar cells.** *Mat. Sci. and Eng. B*, 58 :86, 1999. 149
- [148] John J. Boland. **Scanning tunnelling microscopy of the interaction of hydrogen with silicon surfaces.** *Advances in Physics*, 42 :129, 1993. 149
- [149] John. J. Boland. **Structure of H-saturated Si(100) surface.** *Phys. Rev. Lett.*, 65 :3325, 1990. 149
- [150] Lopinski GP, Wayner DDM, and Wolkow RA. **Self-directed growth of molecular nanostructures on silicon.** *Nature*, 406 :48, 2000. 149, 151
- [151] E. T. Foley, A. F. Kam, J. W. Lyding, and Ph. Avouris. **Cryogenic UHV-STM Study of Hydrogen and Deuterium Desorption from Si(100).** *Phys. Rev. Lett.*, 80 :1336, 1998. 149
- [152] K. Stokbro, C. Thirstrup, M. Sakurai, U. Quaade, Ben Yu-Kuang Hu, F. Perez-Murano, and F. Grey. **STM-Induced Hydrogen Desorption via a Hole Resonance.** *Phys. Rev. Lett.*, 80 :2618, 1998. 149
- [153] M. Baseer Haider, Jason L. Pitters, Gino A. DiLabio, Lucian Livadaru, Josh Y. Mutus, and Robert A. Wolkow. **Controlled Coupling and Occupation of Silicon Atomic Quantum Dots at Room Temperature.** *Phys. Rev. Lett.*, 102 :046805, 2009. 149, 156, 166
- [154] H. Kuramochi, H. Uchida, and M. Aono. **Local hydride formation of the Si(111)-(7×7) surface by hydrogen atoms deposited from a scanning tunneling microscope tip.** *Phys. Rev. Lett.*, 932 :1994, 72. 149
- [155] Satoshi Katano, Yousoo Kim, Masafumi Hori1, Michael Trenary, and Maki Kawai1. **Reversible Control of Hydrogenation of a Single Molecule.** *Science*, 316 :5833, 2007. 149
- [156] M. Blanco-Rey, M. Alducin, J. I. Juaristi, and P. L. de Andres. **Diffusion of Hydrogen in Pd Assisted by Inelastic Ballistic Hot Electrons.** *Phys. Rev. Lett.*, 108 :115902, 2012. 150
- [157] Hiroshi Itoh, Ken Nakamura, Akira Kurokawa, and Shingo Ichimura. **Initial oxidation process by ozone on Si(100) investigated by scanning tunneling microscopy.** *Surf. Sci.*, 482 :114, 2001. 152
- [158] Daniel R. Belcher, Steven R. Schofield, Oliver Warschkow, Marian W. Radny, and Phillip V. Smith. **Carbonyl mediated attachment to silicon : Acetaldehyde on Si(001).** *J. Chem. Phys.*, 131 :104707, 2009. 152
- [159] Sang-Yong Yu, Hanchul Kim, and Ja-Yong Koo. **Extrinsic Nature of Point Defects on the Si(001) Surface : Dissociated Water Molecules.** *Phys. Rev. Lett.*, 100 :036107, 2008. 152

RÉFÉRENCES

- [160] B. R. Trenhaile, Abhishek Agrawal, and J. H. Weaver. **Oxygen atoms on Si(100)-(2×1) : Imaging with scanning tunneling microscopy.** *Appl. Phys. Lett.*, 89 :151917, 2006. 152
- [161] Y. Yamashita, M. Z. Hossain, K. Mukai, and J. Yoshinobu. **Microscopic adsorption process of CO on Si(100) c(4x2) by means of low-temperature scanning tunneling microscopy.** *Phys. Rev. B*, 68 :033314, 2003. 152
- [162] Laetitia Soukiassian, Andrew J. Mayne, Marilena Carbone, and Gerald Dujardin. **Atomic-scale desorption of H atoms from the Si(100)-2x1 :H surface : Inelastic electron interactions.** *Phys. Rev. B*, 68 :035303, 2003. 156
- [163] C. Manzano, W.-H. Soe, H. Kawai, M. Saeys, and C. Joachim. **Origin of the apparent (2×1) topography of the Si(100)-c(4×2) surface observed in low-temperature STM images.** *Phys. Rev. B*, 83 :201302, 2011. 159
- [164] Joseph O. Hirschfelder, Charles Francis Curtiss, and Robert Byron Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids.* Wiley, New York., 1954. 159
- [165] P. Bratu, W. Brening, A. Gross, M. Hartman, U. Höfer, P. Kratzer, and R. Russ. **Reaction dynamics of molecular hydrogen on silicon surfaces.** *Phys. Rev. B*, 54 :5978, 1996. 159
- [166] K. Kolasinski. **Dynamics of Hydrogen Interactions with Si(100) and Si(111) Surfaces.** *Intern. J. Mod. Phys. B*, 9 :2753, 1995. 159
- [167] B.A. Chuikov, V.V. Dvurechenskikh, V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, and V.G. Sukretnyi. **Adsorption of H₂ and D₂ on W(111) and W(110) surfaces at low temperatures (down to 5 K).** *Surf. Sci.*, 285 :75, 1993. 159
- [168] Peter Nordlander, Claes Holmberg, and John Harris. **Physisorption interaction of H₂ with noble metals.** *Surf. Sci.*, 152 :702, 1985. 160
- [169] Yu. G. Ptushinskii. **Low-temperature adsorption of gases on metal surfaces.** *Low Temp. Phys.*, 30 :1, 2004. 160
- [170] K.O.E. Henriksson, K. Vortler, S. Dreißigacker, K. Nordlund, and J. Keinonen. **Sticking of atomic hydrogen on the tungsten (001) surface.** *Surf. Sci.*, 600 :3167, 2006. 160
- [171] T.U. Nahm and R. Gomer. **Desorption of H₂ from W(110) and Fe covered W(110) surfaces.** *Surf. Sci.*, 380 :434, 1997. 160, 165
- [172] Kurt W. Kolasinski, Winfried Nessler, Arne de Meijere, and Eckart Hasselbrink. **Hydrogen adsorption on and desorption from Si : Considerations on the applicability of detailed balance.** *Phys. Rev. Lett.*, 72 :1356, 1994. 160
- [173] U. Hofer M. Durr. **Dissociative adsorption of molecular hydrogen on silicon surfaces.** *Surf. Sci. Rep.*, 61 :465, 2006. 160
- [174] S. Andersson and K. Svensson. **Dissociation of Physisorbed H₂ through Low-Energy Electron Scattering Resonances.** *Phys. Rev. Lett.*, 104 :216101, 2010. 160

- [175] T. E. Sharp. **Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions.** *Atomic Data*, 2 :119, 1971. 160, 161
- [176] N. D. Lang and W. Kohn. **Theory of Metal Surfaces : Induced Surface Charge and Image Potential.** *Phys. Rev. B*, 7 :3541, 1973. 162
- [177] Hannspeter Winter and Joachim Burgdorfer. *Slow Heavy-Particle Induced Electron Emission from Solid Surfaces*, volume 225. Springer Tracts in Modern Physics, 2007. 162
- [178] Michael Dürr and Ulrich Höfer. **Stereochemistry on Si(001) : Angular Dependence of H₂ Dissociation.** *Phys. Rev. Lett.*, 88 :076107, 2002. 165
- [179] A. Biedermann, E. Knoesel, Z. Hu, and T. F. Heinz. **Dissociative Adsorption of H₂ on Si(100) Induced by Atomic H.** *Phys. Rev. Lett.*, 83 :1810, 1999. 165
- [180] Choi Jin-Ho, Kim Kwang S., and Cho Jun-Hyung. **Antiferromagnetic spin ordering in the dissociative adsorption of H-2 on Si(001) : Density-functional calculations.** *J. Chem. Phys.*, 131 :244704, 2009. 165
- [181] Sébastien Sorgues, Lionel Poisson, Kevin Raffael, Lahouari Krim, and Benoit Soep. **Femtosecond electronic relaxation of excited metalloporphyrins in the gas phase.** *J. Chem. Phys.*, 124 :114302, 2006. 168