



**HAL**  
open science

# Étude de l'effet Kondo au sein d'auto-assemblages de phtalocyanines par spectroscopie tunnel et photoémission

Julien Granet

► **To cite this version:**

Julien Granet. Étude de l'effet Kondo au sein d'auto-assemblages de phtalocyanines par spectroscopie tunnel et photoémission. Physique [physics]. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0029 . tel-01836208

**HAL Id: tel-01836208**

**<https://theses.hal.science/tel-01836208>**

Submitted on 12 Jul 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>





UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



*École doctorale EMMA*

## THÈSE

présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

en Physique

par

Julien GRANET

---

# Étude de l'effet Kondo au sein d'auto-assemblages de phtalocyanines par spectroscopie tunnel et photoémission.

---

Soutenue le 23 mars 2018  
devant le jury composé de :

Mme	Nadine WITKOWSKI	Rapportrice
Mr	Frank PALMINO	Rapporteur
Mme	Sylvie ROUSSET	Examinatrice
Mr	Frédéric CHERIOUX	Examinateur
Mr	Bertrand KIERREN	Directeur de thèse
Mme	Muriel SICOT	Co-directrice de thèse

*Institut Jean Lamour, UMR 7198 - CNRS  
Université de Lorraine - Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*



---

# Sommaire

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>9</b>
2.1	Molécules étudiées	9
2.1.1	Bases libres de phtalocyanine et porphyrine : H <sub>2</sub> Pc et H <sub>2</sub> TPP	9
2.1.2	Molécules à base de cérium CePc <sub>2</sub> , CePcTPP	10
2.2	Méthode d'évaporation	11
2.3	Dispositif expérimental	12
2.4	Microscopie à effet tunnel	15
2.4.1	Introduction	15
2.4.2	Principe	16
2.4.3	Modèle de Tersoff et Hamann	20
2.4.4	Spectroscopie à effet tunnel	21
	Détection synchrone	21
	Effet de la modulation et de la température sur la mesure du signal dI/dV	22
	Spectroscopie tunnel inélastique	23
2.4.5	Effets de pointe	24
2.5	Spectroscopie de photoélectrons	26
2.5.1	Principe général	26
	Historique	26
	Loi de conservation de l'énergie	26
	Processus de désexcitation	27
	Le modèle à trois étapes	28
	Photoémission et fonction spectrale	30
2.5.2	Réalisation expérimentale	32
	Géométrie de mesure	32
	Sources de photons	33
	Analyseur	35
	Photoémission de rayon X	36
	Photoémission résolue en angle	38
	Photoémission résonante	38
2.6	Diffraction d'électrons lents	40
<b>3</b>	<b>Introduction à l'effet Kondo</b>	<b>43</b>
3.1	Modèles historiques	43
3.1.1	Modèle de Kondo	44
3.1.2	Modèle d'Anderson à une impureté	45
3.1.3	Lien entre le modèle Kondo et le modèle d'Anderson	48

3.2	Signature de l'effet Kondo en spectroscopie . . . . .	48
3.2.1	Photoémission . . . . .	48
3.2.2	Spectroscopie tunnel . . . . .	51
3.3	Effet Kondo moléculaire . . . . .	54
3.3.1	Interface molécule-métal . . . . .	54
3.3.2	Effet Kondo moléculaire . . . . .	56
	Description théorique . . . . .	58
	Effet du couplage électron-vibron . . . . .	58
3.4	Conclusion . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Propriétés structurales et électroniques de H<sub>2</sub>Pc sur Ag(111)</b>	<b>61</b>
4.1	État de l'art . . . . .	61
4.1.1	Propriétés structurales . . . . .	62
4.1.2	Propriétés électroniques . . . . .	65
4.2	Propriétés structurales . . . . .	67
4.2.1	Faibles taux de couverture $\theta < 0.2$ MC . . . . .	67
	Confinement de l'état de Shockley . . . . .	69
	Stabilité thermique . . . . .	69
4.2.2	Taux de couverture intermédiaires $\theta \approx 0.7$ MC . . . . .	70
4.2.3	Taux de couverture supérieurs à la monocouche $\theta > 1$ MC . . . . .	70
4.2.4	Obtention du taux à saturation . . . . .	72
4.3	Propriétés électroniques . . . . .	74
4.3.1	Etats HOMO et LUMO . . . . .	74
	Détermination du transfert de charge . . . . .	77
4.3.2	Effet Kondo . . . . .	77
	Molécules isolées . . . . .	77
	Molécules auto-assemblées . . . . .	80
4.4	Conclusions et Perspectives . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Propriétés structurales et électroniques de molécules à base d'ion Ce sur Ag et Cu(111)</b>	<b>85</b>
5.1	Introduction . . . . .	85
5.2	Description du composé . . . . .	87
5.3	Valence du composé . . . . .	87
5.4	Propriétés structurales . . . . .	89
5.4.1	CePcTPP sur Cu(111) . . . . .	89
5.4.2	CePcTPP on Ag(111) . . . . .	92
5.4.3	CePc2 sur Ag(111) . . . . .	97
5.5	Propriétés électroniques . . . . .	100
5.5.1	Etats HOMO-LUMO . . . . .	100
5.5.2	Effet Kondo . . . . .	101
	STS . . . . .	101
	Photoémission résonante . . . . .	104
5.6	Conclusions et perspectives . . . . .	106
<b>6</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>109</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>111</b>

## Introduction générale

En 1934, de Haas *et al.* mesurèrent la résistance électrique en fonction de la température ( $T < 20$  K) pour plusieurs métaux nobles de différentes puretés [1]. Ils montrèrent l'existence d'un minimum de résistance pour une température finie (autour de 4 K pour l'or) ce qui était surprenant à l'époque puisque les lois physiques prédisaient une décroissance monotone tendant vers une valeur finie pour les métaux purs. Dès ces premières découvertes, l'influence des impuretés résiduelles dans les métaux fut évoquée. Toutefois, cette anomalie du minimum de résistance resta inexplicée pendant près de trente ans. A. H. Wilson écrivait en 1953 dans son célèbre livre sur la théorie des métaux : "l'origine de ce minimum est totalement obscure [...] de nouveaux principes physiques semblent être impliqués" [2]. Au début des années 60, P. W. Anderson jeta les bases de ce que sera la théorie Kondo. En particulier, dans son modèle éponyme dit "à une impureté", Anderson décrivit l'hybridation entre une impureté magnétique et une bande d'électrons de conduction [3] et donna les conditions de formation d'un moment magnétique localisé au sein d'un métal. Ayant bénéficié de ces travaux précurseurs ainsi que de nouvelles mesures expérimentales corrélant l'apparition d'un minimum de résistance avec celle de moments localisés magnétiques d'atomes de Fe dans des alliages dilués [4], J. Kondo révéla en 1964, son calcul de la dépendance en température de la résistivité [5]. Il démontra la dépendance de la résistivité en  $\ln(T)$  en utilisant un développement perturbatif au 3<sup>ème</sup> ordre en  $J$ , où  $J$  représente l'interaction d'échange entre une impureté magnétique localisée de spin  $S$  et des électrons de conduction. Dans cet article original, il montra qu'en considérant la contribution des phonons à la résistivité, un couplage  $J$  antiferromagnétique et cette dépendance logarithmique, la résistance électrique présentait bien un minimum pour une température aujourd'hui appelée température de Kondo  $T_K$ .

A la fin des années 70, des mesures de propriétés physiques d'alliages à base de métaux de transition et de terres rares telles que Ce et Yb ont mis à l'épreuve ces modèles. De nouveaux développements théoriques ont été nécessaires pour obtenir une description réaliste de ces propriétés. Dans ces composés, un couplage d'échange apparaît entre les moments localisés 4f de la terre rare et les électrons de conduction  $d$  apportés par l'élément de transition. Les mesures de leur bande de valence par photoémission et l'interprétation théorique des spectres ont grandement contribué à échauffer ces nouveaux concepts [6–8]. Il faudra, en particulier, adapter le

modèle d' Anderson à une impureté en prenant en compte la dégénérescence des états 4f.

La fin des années 90 voit naître la résurgence du problème Kondo avec l'émergence des nanotechnologies qui ont rendu possible l'étude d'une impureté magnétique individuelle plutôt que d'une distribution d'impuretés au sein d'un métal. Pour cela, deux voies de réalisation parallèles ont été empruntées. D'une part, le développement des techniques de lithographie a permis la fabrication de nanostructures suffisamment petites pour se comporter comme des atomes artificiels en contact avec des électrodes [9, 10]. Au cours des années 2000, ces boîtes quantiques (*quantum dots*) sont devenues de véritables laboratoires de la physique à N corps puisque les paramètres du problème Kondo peuvent y être ajustés à souhait [11]. Ces études n'ont pas seulement permis de confronter l'expérience au modèle Kondo standard mais aussi de mettre en évidence des effets qui s'écartent de ceux observés dans les systèmes conventionnels [12, 13] ou encore d'explorer des modèles plus élaborés tels que le modèle Kondo à plusieurs impuretés en interaction [14]. D'autre part, le développement de la spectroscopie à effet tunnel (STS) à très basse température et à très haute résolution a permis la manipulation et la caractérisation d'atomes magnétiques individuels de métal de transition [15, 16] ou de terre rare [15] adsorbés sur des surfaces métalliques. En spectroscopie tunnel, l'effet Kondo se manifeste par la présence d'une résonance dans le spectre de conductance dont la largeur est directement proportionnelle à la température de Kondo  $T_K$ . Ainsi, la mesure de cette résonance est une mesure directe du couplage entre le spin de l'impureté et les électrons de conduction. Ces études pionnières ont ensuite ouvert la voie à l'étude de la physique Kondo dans des systèmes de plus en plus complexes. Citons, par exemple, l'étude de l'interaction entre une impureté Kondo et une autre impureté [17] ou des électrons confinés en une dimension [18] ou encore un matériau supraconducteur [19].

Plus récemment, avec l'essor de l'électronique moléculaire, discipline pour laquelle la molécule unique est la brique de base des composants électroniques, les recherches se sont tournées vers l'étude de l'effet Kondo au sein de molécules en contact avec des électrodes. L'intérêt grandissant pour les molécules provient de la facilité de mise en oeuvre ainsi que de la richesse des systèmes qu'offre l'ingénierie chimique. Ces études ont été réalisées par le biais de mesure de transport dans des transistors moléculaires, dans des jonctions de cassure ou encore, en géométrie planaire où les molécules individuelles sont adsorbées sur des surfaces métalliques et sondées par spectroscopie tunnel.

Les premières mises en évidence de l'effet Kondo par STS au sein des molécules magnétiques adsorbées sur des surfaces ont été obtenues en 2005 pour des complexes organométalliques à base d'ion Co [20, 21]. Ces études ont, en grande partie, été conduites sur des molécules macrocycliques planes telles que les phtalocyanines et porphyrines comprenant un ion magnétique de métal de transition en leur centre. Il a été montré que la température Kondo dans ces complexes organométalliques peut être ajustée en modifiant localement le champ du ligand qui agit sur les ions du métal de transition [17] ou bien en écrantant la densité électronique de surface autour des adsorbats moléculaires par d'autres molécules [22]. Le couplage entre le spin et son environnement peut également être piloté par la géométrie d'adsorption de la molécule [23, 24]. En outre, l'utilisation de molécules a permis de fabriquer des réseaux Kondo bidimensionnels (réseau de spin) par le biais de l'auto-assemblage et ainsi d'étudier des phénomènes encore mal compris de compétition entre l'effet Kondo et le couplage RKKY et ce, en deux dimensions [25].

Par ailleurs, la spectroscopie tunnel rend possible la cartographie de la résonance Kondo et ainsi permet d'étudier l'effet de l'adsorption de la molécule sur son magnétisme. Par exemple, la

---

résolution intramoléculaire de la résonance Kondo a pu révéler d'important transfert de charge du substrat vers des orbitales  $\pi$  de molécules adsorbées qui engendre l'apparition d'un spin non apparié donnant naissance à un effet Kondo standard (si la molécule était non magnétique en phase gazeuse) [26] ou de type singulet-triplet (si l'ion métallique du complexe possède un spin) [27,28]. De plus, l'accès à la résolution spatiale a permis d'étudier le couplage électron-vibron au sein de molécules adsorbées présentant un effet Kondo et ainsi de mieux comprendre les processus de transport tunnel impliquant les excitations vibrationnelles et les systèmes à N-corps [27]. On peut voir à travers ces exemples, une physique de l'effet Kondo riche et peu explorée.

Plus récemment encore, les recherches se sont portées non plus sur des molécules magnétiques dont le moment est porté par un ion de métal de transition mais par un ion de terre rare abrité entre deux macrocycles [29–33]. La première mise en évidence d'une résonance Kondo par spectroscopie tunnel au sein d'une de ces molécules bi-plateaux (double deckers) a été effectuée en 2011, sur une biphthalocyanine de terbium adsorbée sur une surface d'Au(111) [34]. Toutefois, dans cette première expérience, l'origine de l'effet Kondo ne réside pas dans l'interaction entre les électrons de conduction du substrat et le spin porté par Tb mais un spin résultant d'un électron non apparié dans le ligand. Bien que les états  $4f$  aient été plus tard sondés par spectroscopie tunnel dans le système NdPc<sub>2</sub>/Cu(100) grâce à la forte interaction entre le ligand de phtalocyanine et la surface métallique, aucune preuve de l'effet Kondo n'a encore été donnée [35]. Au début de cette thèse, les recherches dans ce domaine en sont à leurs balbutiements.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux. Nous nous sommes intéressés à deux types d'interfaces molécule/métal susceptibles de présenter un effet Kondo original. La première interface est composée d'une molécule organique à macrocycle plan H<sub>2</sub>Pc adsorbée sur une surface d'Ag(111). Le choix de ce système se justifie *a priori* par l'observation d'un fort transfert de charge de la surface vers la molécule [36–38]. Comme il a été expliqué ci-dessus, on peut s'attendre à induire un moment magnétique grâce à la présence d'un électron non apparié. Le deuxième type d'interface se compose d'une molécule bi-plateaux contenant un ion de cérium en contact avec Cu(111) ou Ag(111). Le cérium présente une orbitale  $4f$  moins localisée par rapport aux autres lanthanides et donc s'avère être plus accessible par spectroscopie. Les principaux objectifs ont été les suivants : (i) étudier la structure des arrangements moléculaires, (ii) étudier les propriétés électroniques des interfaces, (iii) mettre en évidence l'effet Kondo et en comprendre l'origine physique, (iv) déterminer les paramètres permettant de piloter la température Kondo (nature du substrat, nombre de premiers voisins, géométrie d'adsorption...) et ainsi les propriétés physiques de l'interface.

Cette thèse s'articule donc autour de l'étude de deux interfaces molécule/métal. Le prochain chapitre présente les méthodes expérimentales employées pour fabriquer les interfaces et étudier leurs propriétés structurales et électroniques. Le troisième chapitre sera consacré à l'introduction des concepts de base de la physique Kondo dans les systèmes moléculaires. Ensuite, les chapitres 4 et 5 traiteront des propriétés structurales et électroniques des deux types d'interfaces choisies. Enfin, la conclusion générale sera donnée au chapitre 6 qui se terminera par quelques perspectives à donner à ce travail.





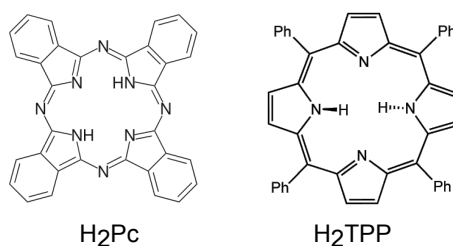
## Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous décrirons la structure des molécules employées et leur synthèse ainsi que leur méthode d'évaporation. Ensuite, nous présenterons les différentes techniques expérimentales mises en œuvre. Nous décrirons le dispositif expérimental utilisé à l'Institut Jean Lamour puis nous présenterons les principes de la microscopie à effet tunnel, de la photoémission et enfin de la diffraction d'électrons lents.

### 2.1 Molécules étudiées

#### 2.1.1 Bases libres de phtalocyanine et porphyrine : H<sub>2</sub>Pc et H<sub>2</sub>TPP

Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'adsorption de bases libres de phtalocyanine et de porphyrine : la phtalocyanine H<sub>2</sub>Pc de formule chimique C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub> et la tétraphénylporphyrine H<sub>2</sub>TPP de formule chimique C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>. Ces molécules sont qualifiées de monoplateau et non métallées car ne contenant pas d'ion central métallique. Leurs structures 2D sont représentées ci-dessous, à la figure 2.1.



**FIGURE 2.1** – Structure 2D de H<sub>2</sub>Pc et H<sub>2</sub>TPP.

Bien que ces molécules soient disponibles sur le marché, la synthèse a été réalisée au laboratoire Femto-ST par l'équipe de Frédéric Chérioux afin d'obtenir un composé de haute pureté. Le

produit final de la synthèse est une poudre de couleur violette pour H<sub>2</sub>Pc et bleue pour H<sub>2</sub>TPP. Ces poudres sont purifiées avant d'être employées pour les dépôts.

### 2.1.2 Molécules à base de cérium CePc<sub>2</sub>, CePcTPP

Nous nous sommes également intéressés à deux molécules formées chacune de deux plateaux séparés par un atome de cérium. La première est un complexe hétéroleptique, composé d'un ligand de phtalocyanine (Pc) et d'un ligand de tétraphénylporphyrine (TPP). Ce complexe a pour nom (phtalocyanato)(porphyrinato) de cérium que nous abrègerons CePcTPP dans la suite. La seconde molécule est un complexe homoleptique composé de deux ligands de phtalocyanine (Pc), s'appelant bis(phtalocyanato) de cérium, CePc<sub>2</sub>. Ces molécules ont été synthétisées par voie chimique par l'équipe de Frédéric Chérioux. Cette synthèse est basée sur le protocole décrit dans les travaux [39, 40] et dont le principe est schématisé à la figure 2.2 dans le cas de CePcTPP. Il peut être décrit de la façon suivante : on part d'une mixture de Ce(acac)<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O (100 mg, 0.24 mmol) et de phtalocyanine de dilithium (125 mg, 0.25 mmol) contenue dans du 1,2,4-trichlorobenzène (8 mL) qui est chauffée à 120°C pendant quatre heures sous azote. Ensuite, à température ambiante, les tétraphénylporphyrines (61 mg, 0.1 mmol) sont ajoutées à la mixture soumise à un flux d'azote pendant 16 heures. Elle est ensuite refroidie à température ambiante et 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés. Elle est enfin purifiée par chromatographie sur colonne (Silice, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et hexane (1 :1) puis 100% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) dans le but d'éliminer les précurseurs et 1,2,4-trichlorobenzène. On obtient ainsi un solide de couleur vert sombre. Ce solide est cristallisé dans 120 mL de mélange chloroforme-méthanol (2 :1). Le produit final manipulé au cours de la thèse, est une poudre de couleur noire pour les deux complexes de cérium.

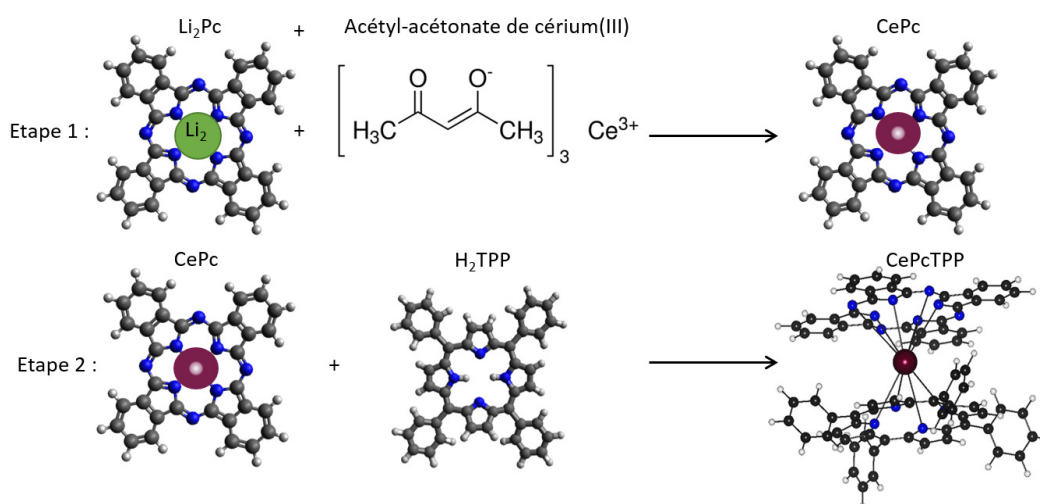
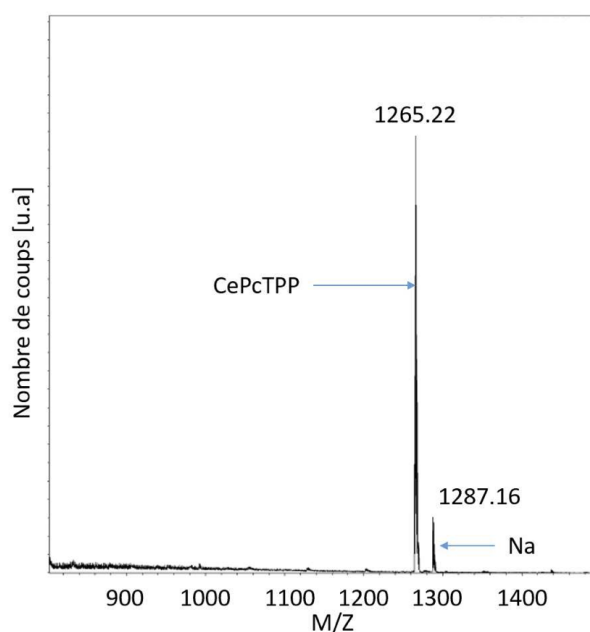


FIGURE 2.2 – Principe de synthèse de la molécule de CePcTPP

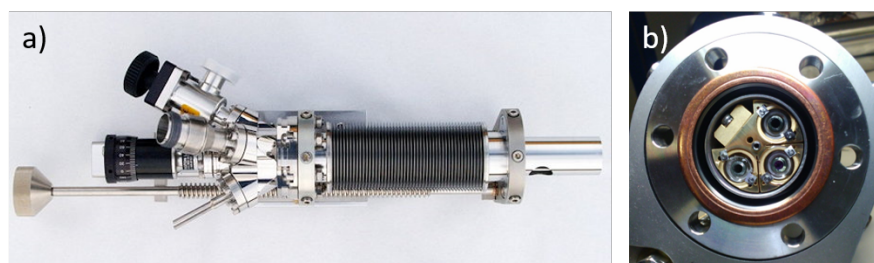
Afin de tester la présence d'impuretés issues des réactions, un spectre de masse a été réalisé et reproduit à la figure 2.3. On observe deux pics correspondant respectivement aux molécules de CePcTPP ( $M/Z = 1265.22$ ) et au sodium ( $M/Z = 1287.16$ ) introduit lors de l'étape de purification mais sans incidence pour la suite. La présence de ces seuls pics confirme l'excellente pureté du composé. Des tests identiques ont été réalisés pour CePc<sub>2</sub> et nous amènent à la même conclusion.



**FIGURE 2.3** – Spectre de masse effectué sur la poudre de CePcTPP.

## 2.2 Méthode d'évaporation

L'évaporation des molécules sous ultra haut vide est assurée par une cellule de type Knudsen, de marque Kentax, comportant trois creusets. Les creusets de quartz préalablement dégazés sous vide avant emploi sont chauffés par effet Joule. Le contrôle de la température au degré près est assuré par une boucle de contre-réaction. Tout le corps de la cellule est refroidi par une circulation d'eau permettant de conserver des températures basses dans les creusets voisins lors de l'évaporation d'une espèce pour éviter la contamination croisée. La cellule est équipée d'un cache. Lors des expériences, un délai de dix minutes est observé entre le moment où la température de consigne du creuset est atteinte et le moment du dépôt afin de permettre la thermalisation du contenu du creuset et d'assurer la reproductibilité du flux de molécules.



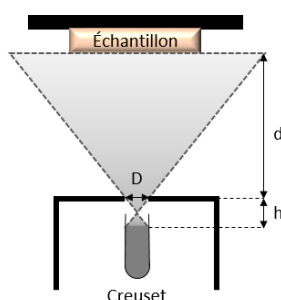
**FIGURE 2.4** – (a) Vue de côté d'une cellule d'évaporation de la marque Kentax montée sur un axe de translation, (b) vue de face après avoir retiré le cache laissant voir les trois creusets de quartz.

La cellule est montée sur un axe de translation visible à la figure 2.4(a) autorisant le réglage de la distance  $d$  creuset-échantillon (voir schéma fig. 2.5) qui relie le flux de molécule par unité de

temps  $\phi_{ech}$  arrivant sur l'échantillon au flux sortant du creuset par unité de temps et de surface, creuset selon la loi suivante :

$$\phi_{ech} \propto \frac{\phi_{creuset}}{d^2} \quad (2.1)$$

En d'autres termes, plus on éloigne le creuset, plus le flux arrivant à la surface du substrat est faible. Or, des variations de flux peuvent avoir une influence non négligeable sur les types de croissance. Il est donc primordial de le garder constant au cours des différents dépôts. Cette source d'évaporation a été déplacée puis montée sur le bâti expérimental de la ligne CASSIOPEE au synchrotron SOLEIL afin de réaliser les mesures de photoémission résonante. Grâce à l'axe de translation, nous avons pu nous assurer d'utiliser la même distance creuset-échantillon que sur le bâti de l'IJL.



**FIGURE 2.5** – Cône d'évaporation formé par une ouverture circulaire de diamètre D

La pression dans la chambre de dépôt au cours de l'évaporation est inférieure à  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar. Une telle pression est obtenue après un dégazage préalable d'une dizaine d'heures des poudres dans les creusets à la température de sublimation. Dans notre étude, la vitesse de dépôt de chaque espèce moléculaire a été étalonnée par microscopie à effet tunnel. Elle est reportée en monocouche par minute ( $MC \cdot \text{min}^{-1}$ ) dans le tableau 2.1.

Molécule	Température de creuset (K)	Vitesse de dépôt ( $MC \cdot \text{min}^{-1}$ )
H <sub>2</sub> Pc	560	1
H <sub>2</sub> TPP	560	10
CePcTPP	620	0.33
CePc <sub>2</sub>	620	1

**TABLE 2.1** – Vitesses de dépôt en fonction de la température de creuset et de l'espèce chimique.

### 2.3 Dispositif expérimental

Le bâti à ultra haut vide (UHV,  $P \approx 10^{-10}$  mbar) utilisé pour la préparation et la caractérisation *in situ* des échantillons par microscopie/spectroscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy : STM/STS), spectroscopie de rayons X (X-ray Photoemission Spectroscopy : XPS), photoémission résolue en angle (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy : ARPES) et diffraction d'électrons lents (Low Energy Electron Diffraction : LEED) est représenté à la figure 2.6. Ce dispositif est composé de trois enceintes principales :

- Une chambre de préparation et caractérisation dite "MBE" (bombardement ionique, LEED)
- Une chambre sur laquelle est montée le microscope à basse température Omicron

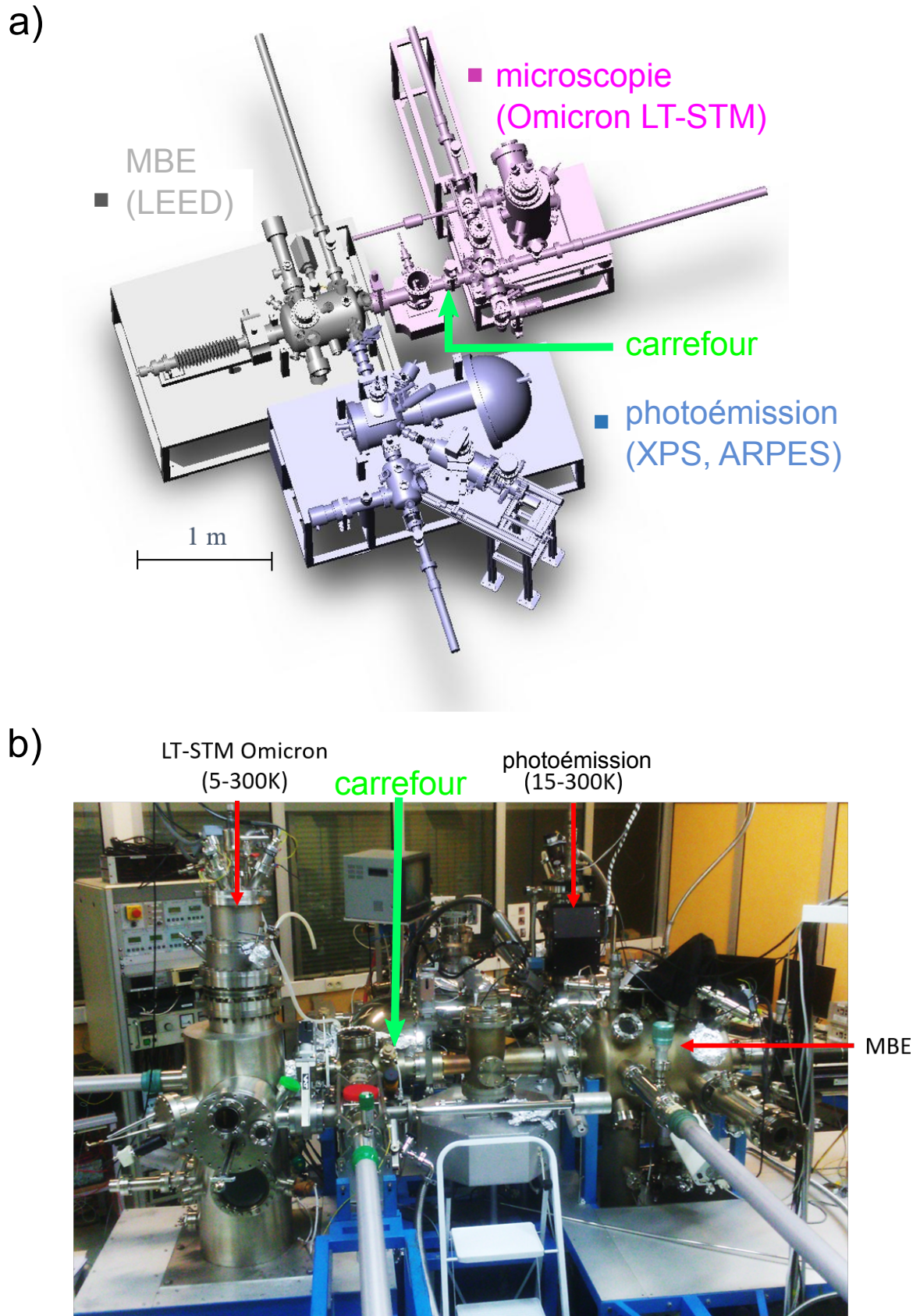
### -Une chambre de photoémission (XPS, ARPES)

Entre la chambre de préparation et celle du microscope, un tronçon UHV intermédiaire appelé *carrefour* (flèche verte à la figure 2.6) loge la cellule d'évaporation Kentax et une jauge de pression. C'est dans cette zone que les dépôts moléculaires ont été réalisés. Le vide est assuré par un ensemble de pompes turbo-moléculaires et ioniques ainsi que des sublimateurs de titane. Les chambres sont séparées les unes des autres par des vannes "tiroir". La pression est mesurée dans chaque partie par des jauges de type Bayard-Alpert. Les surfaces monocristallines d'Ag(111) et de Cu(111) sont préalablement nettoyées dans la chambre "MBE" par bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie 1 keV à température ambiante en incidence normale. Elles sont ensuite lissées grâce à un recuit à 820 K effectué par bombardement électronique. La température est contrôlée par un thermocouple positionné à quelques millimètres du porte-substrat. L'atout majeur de ce dispositif expérimental est la combinaison au sein d'un même bâti des techniques de diffraction, de microscopie/spectroscopie tunnel et de photoémission. L'ensemble de ces techniques permet une étude approfondie des propriétés chimiques, structurales et électroniques comme nous allons le montrer dans la suite de ce chapitre.

Au sein de notre dispositif expérimental, il est possible de caractériser un échantillon à plusieurs échelles. On peut étudier les propriétés structurales ou bien localement dans l'espace direct, grâce à un microscope à effet tunnel opérant entre 5 et 300 K, ou bien à l'échelle macroscopique et dans l'espace réciproque grâce à un LEED. Il est important de noter que la caractérisation structurale dans l'espace réciproque donne une information moyennée spatialement sur la taille du faisceau d'électrons ( $\approx 1 \text{ mm}^2$ ). La comparaison avec les informations obtenues localement par STM ne sera donc valable que si l'échantillon est homogène à l'échelle macroscopique. Un soin particulier doit donc être apporté à la préparation et à la caractérisation de nos échantillons. Durant cette thèse, la température à laquelle ont été réalisées les images STM est de 5 K sauf indication contraire. On peut voir à la figure 2.7, une image obtenue avec notre microscope sur une surface d'Au(111) montrant sa reconstruction ( $22 \times \sqrt{3}$ ) en chevrons [41].

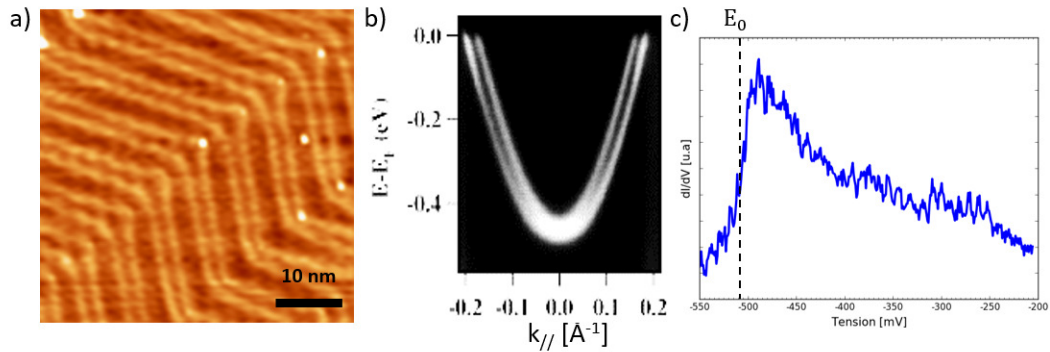
Notre dispositif permet également de caractériser les propriétés électroniques de nos échantillons localement grâce à la spectroscopie tunnel ou macroscopiquement grâce à la photoémission (pour des températures comprises entre 15 et 300 K). Il est possible d'étudier les raies de cœur ou les états de valence en changeant le rayonnement utilisé. La mesure peut soit être intégrée soit résolue en angle ce qui permet de remonter à la structure de bande de notre matériau. Nous reportons par exemple sur la figure 2.7(b), la dispersion de la bande de l'état de Shockley de l'Au(111) obtenue par ARPES. Il faut noter la complémentarité des techniques spectroscopiques dont nous disposons (STS et PES). En effet, nous reportons par exemple sur la figure 2.7(c), une courbe  $dI/dV$  (qui, comme on le verra, est proportionnelle à la densité d'états locale) de spectroscopie tunnel montrant une marche dans la conductance, caractéristique de l'état de Shockley de l'Au(111). La position  $E_0$  du saut dans la conductance correspond à l'énergie du bas de bande de l'état de Shockley en parfait accord avec le bas de bande obtenu sur le spectre de photoémission de la figure 2.7(b).





**FIGURE 2.6**– (a) Représentation CAO du bâti expérimental de l'équipe Surfaces et Spectroscopies de l'institut Jean Lamour, (b) photographie du dispositif.

Ainsi, grâce à ce dispositif, il est possible de préparer des échantillons purs, tout en restant sous UHV et donc en évitant une pollution extérieure de l'échantillon, obtenir des informations sur les propriétés structurales et électroniques localement ou macroscopiquement. De plus, nous pouvons déterminer les éléments chimiques composant la surface grâce à la photoémission sur les niveaux de cœur (XPS).



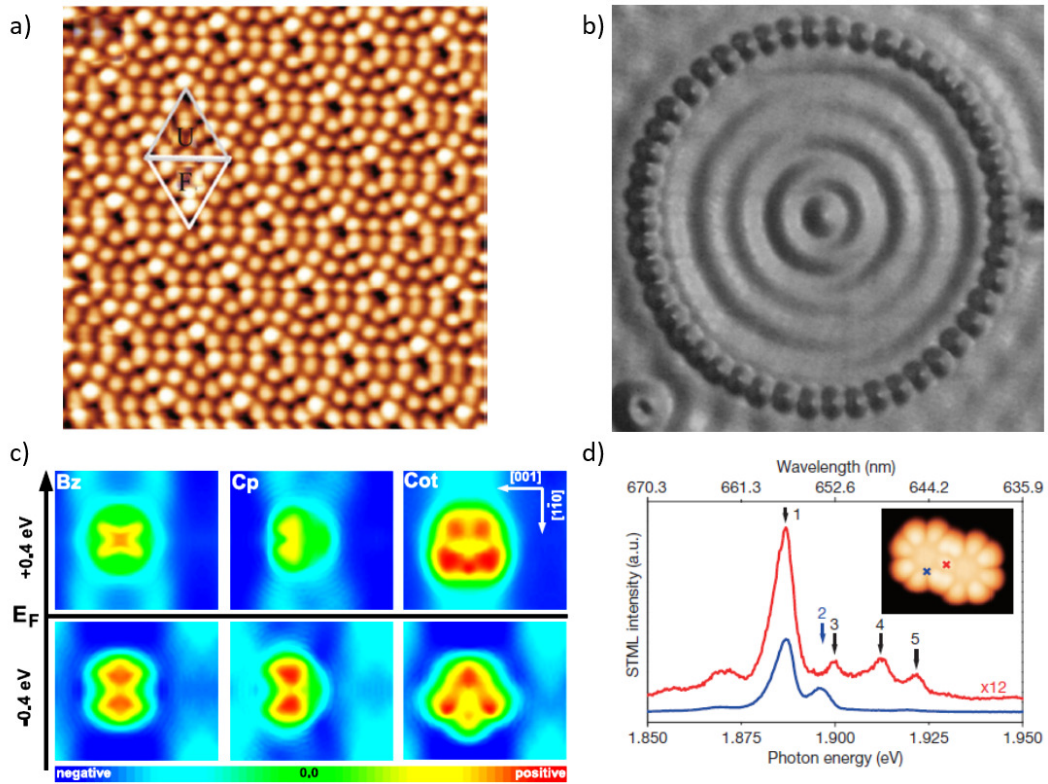
**FIGURE 2.7** – Exemples de résultats expérimentaux obtenus par microscopie/spectroscopie à effet tunnel et photoémission sur une surface d’Au(111). (a) Image STM montrant la reconstruction de surface en chevrons, (b) spectre ARPES de l’état de Shockley, tiré de [42], (c) spectre de conductance révélant l’état de Shockley sous forme d’une marche.

## 2.4 Microscopie à effet tunnel

### 2.4.1 Introduction

En 1982, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer ont révolutionné la physique des surfaces grâce à leur invention : le microscope à effet tunnel et ont reçu le prix Nobel en 1986 pour cette découverte [43]. Cet instrument permet, grâce à une pointe idéalement terminée par un unique atome, d’obtenir des images à l’échelle atomique d’une surface métallique, semi-conductrice ou supraconductrice dans l’espace direct et de sonder localement les propriétés électroniques de celle-ci. Historiquement, la première grande réussite du STM a été d’observer la reconstruction ( $7 \times 7$ ) d’une surface de Si(111) reportée à la figure 2.8 ce qui a permis d’interpréter les résultats obtenus antérieurement par diffraction [44]. Cet instrument permet la caractérisation de surstructures ou reconstructions de surface. Il permet aussi de connaître les propriétés structurales et électroniques d’adsorbats tels que des atomes, des molécules ou encore des nanoparticules.

La microscopie à effet tunnel est une technique qui, grâce à ses développements successifs, permet non seulement d’étudier le relief des surfaces mais aussi toute une palette de phénomènes physiques à l’échelle du nanomètre.



**FIGURE 2.8** – Illustration des récents développements de la microscopie à effet tunnel. (a) Reconstitution ( $7 \times 7$ ) d'une surface de Si(111), (b) Boîte quantique formée par 48 atomes de Fe sur Cu(111) fabriquée par manipulation atomique, (c) polarisation en spin du benzène, du cyclopentadiène et du cyclooctatène sur une surface ferromagnétique, (d) Spectre de luminescence montrant des modes d'émission d'un dimère de ZnPc sur NaCl/Ag(100). D'après [45–48].

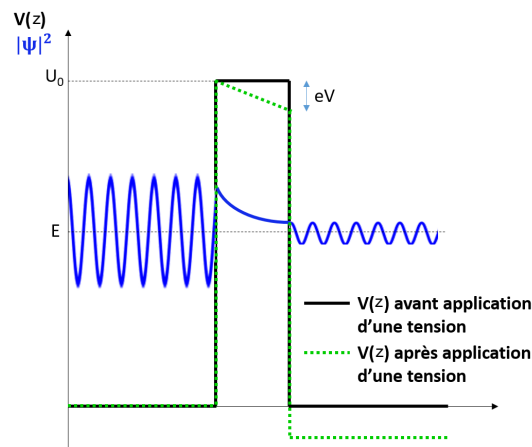
## 2.4.2 Principe

Avant de décrire le fonctionnement d'un microscope à effet tunnel, on rappellera le formalisme de l'effet tunnel à une dimension pour des électrons de masse  $m_e$  à travers une barrière rectangulaire de potentiel  $V(z)$  de largeur  $z$  et de hauteur  $U_0$  comme représentée à la figure 2.9 en noir (expérimentalement, cette situation se retrouve dans le cas de jonction métal-isolant-métal). En effet, la mécanique quantique autorise le passage de particules (ici des électrons) à travers celle-ci même si leur énergie cinétique  $E$  est inférieure à la hauteur de la barrière. On peut ainsi montrer que la fonction d'onde d'un électron à l'intérieur est [49] :

$$\psi(z) = \psi(0) e^{-\sqrt{2m_e(U_0-E)}z/\hbar} \quad (2.2)$$

On a donc une probabilité  $w \propto |\psi(z)|^2 = |\psi(0)|^2 e^{(-2\sqrt{2m_e(U_0-E)}z/\hbar)}$  d'observer un électron à la sortie de la barrière de potentiel. On peut voir la décroissance exponentielle de la probabilité de passage sur la figure 2.9 et c'est cette décroissance qui permet d'expliquer la grande sensibilité du STM. Nous verrons plus loin que ce modèle simple de barrière rectangulaire ne correspond pas à la situation réelle dans un microscope à effet tunnel où la jonction doit être polarisée par application d'une tension  $V$ . La barrière devient alors trapézoïdale avec une variation linéaire de l'énergie potentielle dans la barrière selon une pente  $eV/z$  [49].





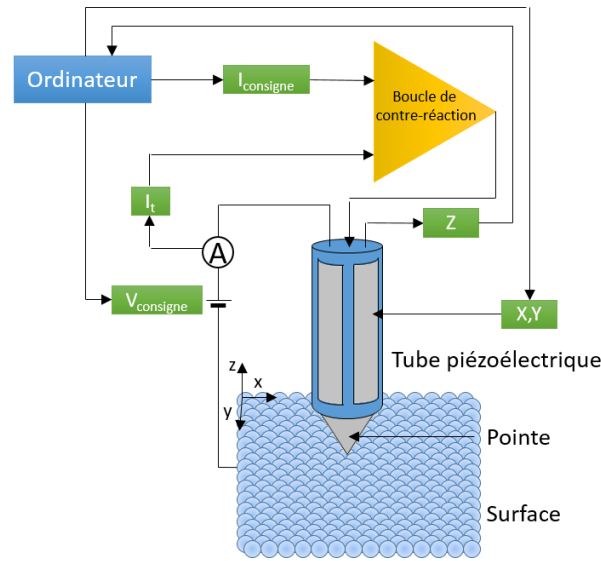
**FIGURE 2.9** – Représentation d’une barrière tunnel dans le cas d’une barrière de potentiel (en noir avec application d’une tension et en vert, sans). La courbe bleue correspond au module au carré de la fonction d’onde d’un électron pour une barrière de potentiel carré (en noir).

L’effet tunnel s’observe expérimentalement dans des jonctions tunnel de type métal-isolant-métal (le métal peut être remplacé par un semi-conducteur ou un supraconducteur). Dans le cas du STM, l’isolant est le vide entre une pointe (métallique, semi-conductrice ou supraconductrice) et une surface (métallique, semi-conductrice ou supraconductrice). La largeur de la barrière de potentiel correspond ainsi à la distance pointe-surface  $z$ . En appliquant une différence de potentiel entre les deux, on obtient, lorsque la pointe est suffisamment proche de la surface (quelques angström) un courant tunnel (typiquement de l’ordre de quelques pico à quelques nano-ampères). Ce courant possède une dépendance exponentielle avec  $z$  ce qui permet de contrôler avec une très grande précision la distance pointe-échantillon. Le déplacement de la pointe est assuré par un tube piézoélectrique permettant un déplacement dans toutes les directions de l’espace  $(x,y,z)$  comme illustré à la figure 2.10.

Pour sonder la topographie d’une surface en STM, il existe deux modes de fonctionnement :

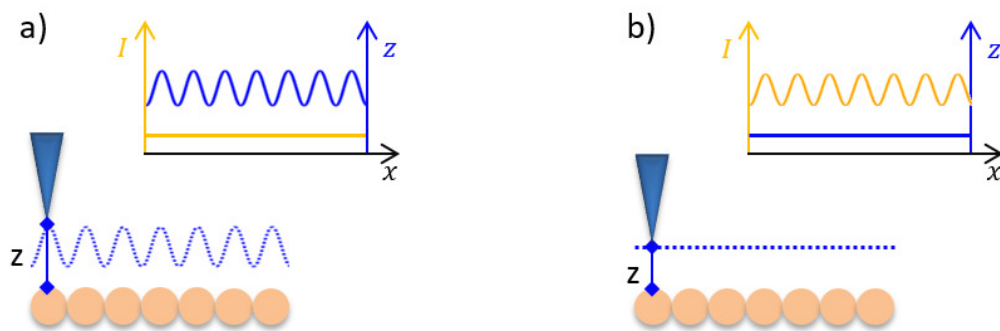
- mode à courant constant : on définit un courant de consigne et on enregistre la variation de  $d$  à apporter à la pointe pour obtenir ce courant comme représenté sur la figure 2.11(a). Ce mode est assuré par une boucle de contre réaction paramétrable par l’utilisateur (courant de consigne, tension appliquée, gain, ...). La distance pointe-surface  $z$  est ajustée en appliquant une tension  $V_z$  sur le tube piézoélectrique contrôlant le déplacement en  $z$  et le logiciel transforme  $V_z(x,y)$  en  $z(x,y)$  grâce à une table de calibration. Dans ce mode, la pointe reproduit alors parfaitement les corrugations de la surface. L’image enregistrée est alors une véritable cartographie tridimensionnelle de la surface.

- mode à hauteur constante : la pointe reste à la même hauteur et on mesure les variations du courant tunnel comme représenté sur la figure 2.11(b). Ce mode n’est utilisable que pour des surfaces ayant une rugosité inférieure à la distance de travail pointe/échantillon. Dans le cas contraire, la pointe risque de se retrouver au contact avec la surface et d’être endommagée. Par ailleurs, la cartographie du courant obtenue ainsi peut être intéressante mais ne donne pas d’information directe sur la rugosité verticale de la surface.



**FIGURE 2.10** – Illustration du fonctionnement du STM (à courant constant). Le logiciel permet de définir un courant, une tension de consigne et les paramètres d'une boucle de contre réaction permettant d'ajuster la hauteur de la pointe.

Au cours de ce travail, seul le mode de mesure à courant constant a été utilisé. Il faut noter que l'utilisation de tubes piézoélectriques, qui permettent des déplacements sub-nanométriques de précision, possède des inconvénients. En effet, la calibration des mouvements dépend de leur température, il faut donc avoir plusieurs tables de calibration en fonction de celle-ci. De plus, les matériaux piézoélectriques sont soumis à une déformation lente (effet "creep" en anglais). Ainsi lors d'un déplacement rapide de la pointe sur une distance importante, on pourra observer une dérive de la position de la pointe pendant plusieurs minutes. Ce phénomène conduit alors à des distorsions non linéaires des images difficiles à corriger



**FIGURE 2.11** – Illustration des deux modes de fonctionnement du STM : (a) à courant constant et (b) à hauteur constante.

Lorsque l'on s'intéresse aux propriétés électroniques d'un objet sur la surface, deux types de spectroscopie peuvent être réalisés :

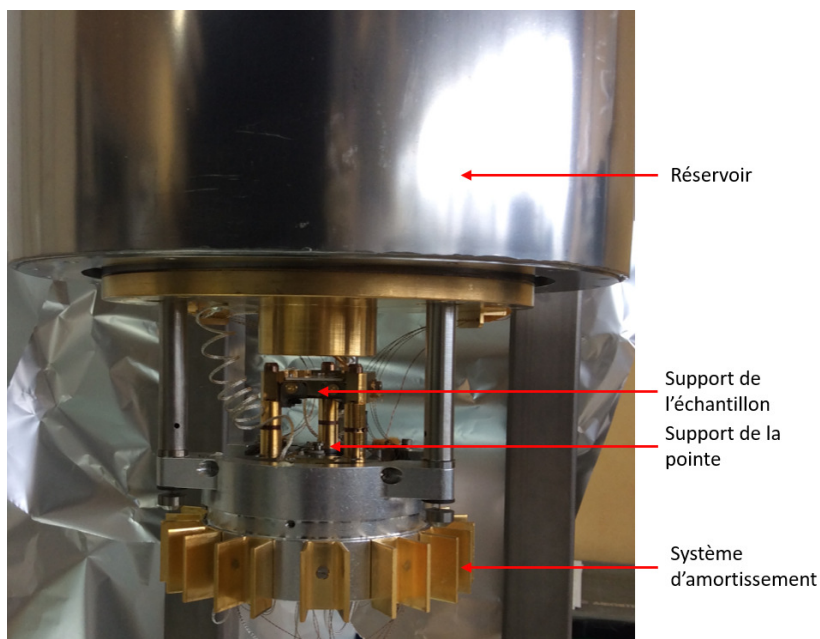
- une spectroscopie locale où on mesure la conductance différentielle ( $dI/dV=f(V)$ ) (qui, comme on le verra par la suite, est proportionnelle à la densité d'états) à une position fixe de la pointe au

dessus la surface.

- une cartographie de la conductance différentielle qui est mesurée en tout point d'une image à une tension fixée  $V_0$ ,  $dI/dV=f(V_0,x,y)$ . On obtient alors une cartographie de la densité d'états à l'énergie  $eV_0$ .

La première méthode présente une difficulté liée au positionnement précis de la pointe. En effet, lorsqu'on arrête d'appliquer une tension sur un tube piézoélectrique, le mouvement du tube n'est pas arrêté instantanément, la vitesse d'arrêt dépendant de la température du tube et des déplacements fait avant l'arrêt (la vitesse de déplacement). Cet effet (voir plus haut) introduit une incertitude sur la position exacte où le spectre est réalisé. Cette méthode est cependant rapide à mettre en œuvre contrairement à la seconde qui nécessite plusieurs heures pour être menée à bien. Dans cette thèse la plupart des spectres présentés seront le résultat d'une moyenne sur plusieurs spectres ( $N > 10$ ) réalisés au même point afin d'augmenter le rapport signal/bruit.

Grâce à la maîtrise des déplacements de la pointe et de la forte sensibilité de la distance  $z$  pour le courant tunnel, on peut obtenir une résolution subnanométrique. Cependant, pour obtenir un tel niveau de précision, il est nécessaire d'avoir une excellente isolation mécanique vis à vis des vibrations induites par l'environnement extérieur. Cette isolation est assurée par différents systèmes d'amortissement : pieds de bâti en caoutchouc, ressorts internes, amortissement par courant de Foucault.



**FIGURE 2.12** – Photographie de la tête du microscope à effet tunnel à basse température sans les boucliers thermiques.

Notre microscope peut fonctionner soit à 300 K (température ambiante), soit à basse température (5 K et 77 K). Afin d'obtenir d'aussi faibles températures, il faut protéger la zone à refroidir du rayonnement infrarouge produit par les parois de l'enceinte à 300 K. Cet écrantage est assuré par deux boucliers thermiques maintenus à 77 K et 5 K. Pour pouvoir atteindre ces températures,

le microscope est doté de deux réservoirs. Le premier (le plus éloigné de la tête du microscope et visible sur la figure 2.12) permet de contenir de l'azote liquide et le second (absent de la figure 2.12) contient soit de l'azote liquide (pour travailler à 77 K) soit de l'hélium liquide (pour travailler à 5 K). Il est ainsi nécessaire de remplir régulièrement le microscope, environ toutes les 30 heures lorsque l'on travaille à 77 K et toutes les 16 heures lorsque l'on travaille à 5 K.

### 2.4.3 Modèle de Tersoff et Hamann

Pour pouvoir modéliser le courant tunnel, nous allons nous appuyer sur un modèle développé en 1983 par Tersoff et Hamann [50, 51], basé sur le formalisme de Bardeen [52] décrivant une jonction métal-isolant-métal (où l'isolant est le vide ici). Il s'écrit comme :

$$I(V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{s,p} |M_{p,s}|^2 f(E_p) [1 - f(E_s + eV)] \delta(E_p - E_s) \quad (2.3)$$

avec  $f(E)$  la fonction de Fermi et  $M_{p,s}$  la matrice de transition entre l'état  $\Psi_p$  de la pointe et  $\Psi_s$  de la surface, d'énergies respectives  $E_p$  et  $E_s$  et  $V$  la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon. On peut écrire la matrice de transfert comme [52] :

$$M_{p,s} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int (\Psi_p^* \vec{\nabla} \Psi_s - \Psi_s \vec{\nabla} \Psi_p^*) d\vec{S} \quad (2.4)$$

Pour modéliser la pointe, Tersoff et Hamann font l'hypothèse que la pointe est assimilable à un puits de potentiel sphérique de hauteur de barrière  $\phi_p$ , correspondant au travail de sortie du matériau. On peut donc réécrire l'équation (2.3) comme [50, 51] :

$$I(V, z) \propto \frac{eV}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) \rho_p(E + eV) T(E, z) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (2.5)$$

où  $z$  est la distance pointe-échantillon,  $\rho_s$  et  $\rho_p$  sont respectivement la densité d'états de la surface et de la pointe et  $T(E, z)$  est la transmissivité telle que :

$$T(E, V, z) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{m_e(\phi_s + \phi_p - 2E + eV)} z\right) \quad (2.6)$$

avec  $\phi_s$  et  $\phi_p$  les travaux de sortie respectivement de la surface et de la pointe (voir la figure 2.13).

A température nulle, pour une tension très faible, et en supposant que  $T(E, V, z)$  varie peu sur la gamme d'énergie considérée, on trouve ainsi que le courant peut s'écrire comme [50, 51] :

$$I(V, z, T = 0K) \propto e^{-\alpha z} \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(E) \rho_p(E + eV) dE \quad (2.7)$$

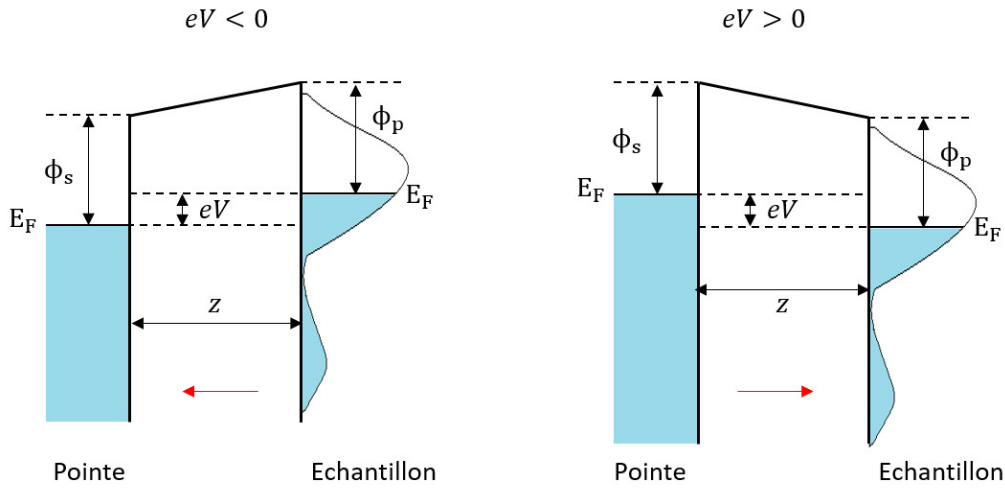
Avec  $\alpha = \sqrt{2m(U_0 - eV)/\hbar^2}$  (et où  $U_0$  est la hauteur de la barrière pour une tension nulle).

Ainsi, la mesure du courant tunnel nous donne la densité d'états de la surface intégrée entre  $E_F$  et  $E_F + eV$  c'est à dire que pour  $V < 0$  on sonde les états occupés de la surface et pour  $V > 0$  on sonde les états inoccupés ainsi que représenté sur la figure 2.13.

Si on prend en compte une température finie et une densité d'états pour la pointe explicite, on obtient [50, 51] :

$$I(V, z, T \neq 0K) \propto e^{-\alpha z} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) \rho_p(E - eV) (f(E - eV) - f(E)) dE \quad (2.8)$$

On voit ainsi que le courant tunnel mesuré dépendra de l'occupation des états électroniques de la surface mais aussi de la pointe qui sont donnés par les fonctions de Fermi à la température à laquelle la mesure est réalisée. On verra par la suite l'importance de son effet sur la spectroscopie tunnel.



**FIGURE 2.13** – Diagramme énergétique de la jonction tunnel entre l'échantillon et la pointe lorsqu'une tension  $V$  est appliquée. La flèche rouge indique le sens du courant. À gauche, la tension est négative : les électrons vont de l'échantillon vers la pointe, les états occupés de la surface sont sondés. À droite, la tension est positive : les électrons vont de la pointe vers l'échantillon, les états inoccupés de la surface sont sondés.

#### 2.4.4 Spectroscopie à effet tunnel

Un microscope à effet tunnel est également une sonde spectroscopique des niveaux électroniques à l'échelle de l'atome. En effet, en dérivant 2.8, on obtient la conductance tunnel  $\frac{dI}{dV}(V, T)$  :

$$\frac{dI}{dV}(V, T) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) \frac{df}{dV}(E - eV) dE = \rho_s * \frac{df}{dV}(V, T) = \rho_s * \chi_T \quad (2.9)$$

avec  $\chi_T = df/dV(V, T) = 1/(4k_B T \cdot \text{ch}^2(eV/2k_B T))$ . On peut voir que la densité d'états peut être obtenue en mesurant la conductance tunnel  $dI/dV(V, T)$ . Cependant elle est convoluée avec la dérivée de la fonction de Fermi de la pointe ce qui provoque un élargissement des structures observées [50]. Ainsi, on peut, pour  $dI/dV(V > 0, T)$ , caractériser la densité d'états inoccupée et pour  $dI/dV(V < 0, T)$  la densité d'états occupée. La spectroscopie tunnel se révèle donc comme une méthode puissante pour obtenir les propriétés électroniques locales d'une surface.

#### Détection synchrone

Techniquement, la conductance tunnel se mesure par détection synchrone grâce à un amplificateur à verrouillage de phase (lock-in, modèle SR 830 DSP). Celle-ci consiste à appliquer à la tension  $V$  entre la pointe et l'échantillon, une modulation périodique de faible amplitude ( $V_m$  de l'ordre de quelques millivolts) et avec une fréquence  $f_m$  (par exemple, dans cette thèse, on utilise

$f_m = 700$  et  $1200$  Hz). On applique une tension  $V + V_m \sin(2\pi f_m t)$  à l'échantillon. On obtient ainsi un courant tunnel  $I(V + V_m \sin(2\pi f_m t))$  qui comporte alors une composante AC à la fréquence de modulation  $f_m$  et que l'on suppose décomposable en série de Fourier. On peut montrer que la première harmonique peut s'écrire sous la forme [53, 54] :

$$F_1(V) = \Phi_{1\omega} * \frac{dI}{dV}(V) \quad (2.10)$$

où  $\Phi_{1\omega}$  est la fonction instrumentale :

$$\Phi_{1\omega}(V) = \begin{cases} \frac{2}{\pi V_m} \sqrt{V_m^2 - V^2} & \text{si } |V| < V_m \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.11)$$

Par conséquent, en extrayant la première harmonique de la réponse du système, on peut obtenir la dérivée première du courant en fonction de la tension, convoluée par la résolution expérimentale [55].

### Effet de la modulation et de la température sur la mesure du signal $dI/dV$

Au cours de cette thèse, nous avons mis en évidence des résonances en spectroscopie tunnel qui présentent un profil de Fano [56] (voir la partie 3.2.2) qui s'écrit comme :

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto \frac{(q + \frac{eV - E_0}{\Gamma})^2}{1 + (\frac{eV - E_0}{\Gamma})^2} \quad (2.12)$$

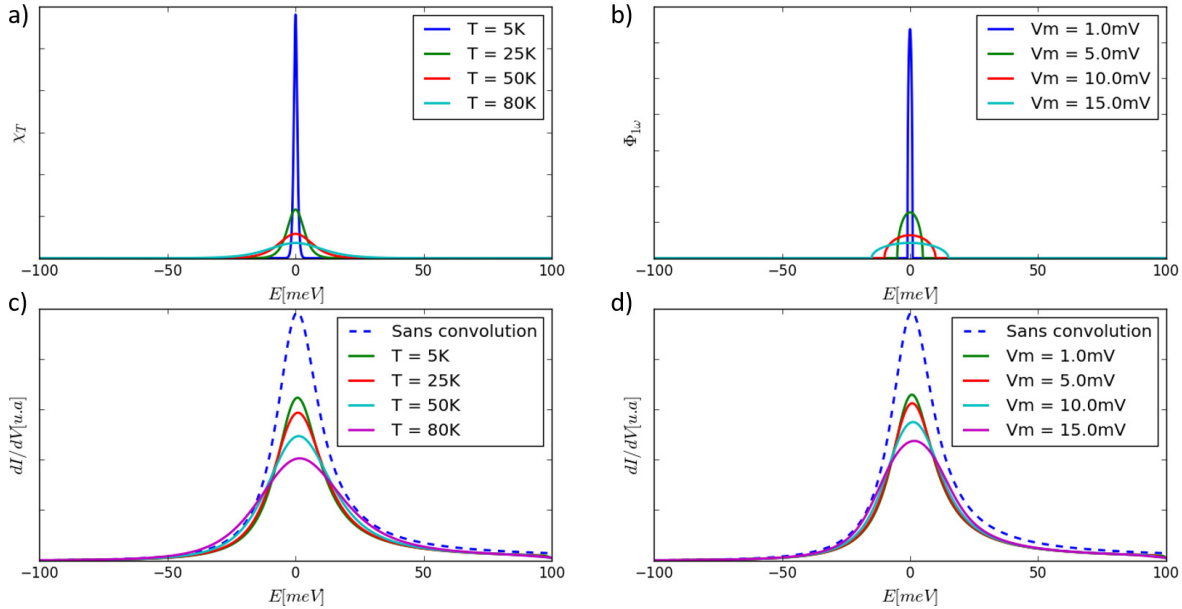
avec  $q$ ,  $E_0$  et  $\Gamma$  des paramètres ajustables dont le sens physique est discuté dans la partie 3.2.2. Le paramètre clé à extraire est  $\Gamma$ , correspondant à la demie-largeur à mi-hauteur. Cependant, on a montré que la quantité mesurée en spectroscopie tunnel était la densité d'états convoluée par la dérivée de la fonction de Fermi de la pointe [50] notée  $\chi_T(T, E = eV)$  (avec  $T$  la température de la pointe et dont la courbe est représentée pour plusieurs valeurs de  $T$  sur la figure 2.14(b) et par la résolution expérimentale [55] notée  $\Phi_{1\omega}(V_m, E = eV)$  (avec  $V_m$  l'amplitude de la modulation et dont la courbe est représentée pour plusieurs valeurs de  $V_m$  sur la figure 2.14(b)). Ainsi, la mesure expérimentale de  $\Gamma$  va dépendre explicitement de deux paramètres :  $T$  et  $V_m$ . Donc, si on choisit une modulation trop grande et si la température de la pointe est trop importante, on va élargir artificiellement la résonance comme le montre le tableau 2.2.

$\Gamma_0$	T (K)				$V_m$ (mV)			
5	5.2	8.5	14.7	22.6	5.3	9.9	17.7	26.0
10	10.1	12.1	17.0	24.2	10.1	13.1	19.7	27.4

**TABLE 2.2** – Evolution de la largeur du profil de Fano avec la température de la pointe  $T$  et la modulation de la tension  $V_m$ .

Tout se passera comme si on convoluait celle-ci par une gaussienne de largeur à mi hauteur  $\sqrt{(3.2k_B T)^2 + (1.7eV_m)^2}$ . Cet effet est représenté sur la figure 2.14(c) et (d) Ces graphes représentent une résonance Fano (en prenant ici  $q = 14$ ,  $E_0 = 0$  et  $\Gamma = 10$  meV) que l'on convolue respectivement par la fonction  $\chi_T(T, E = eV)$  et  $\Phi_{1\omega}(V_m, E = eV)$ . Ainsi, on remarque que pour extraire avec précision la valeur de  $\Gamma$ , il est nécessaire de connaître la valeur de la modulation et de la température de la pointe afin de pouvoir déconvoluer le signal. Dans notre microscope, la température de la pointe peut évoluer en fonction de l'historique des mesures, en particulier

après introduction d'un échantillon puis que la pointe reçoit alors une quantité de rayonnement non négligeable. Nous avons pu montrer que sa température était alors supérieure à 10 K et que plusieurs heures étaient nécessaires pour thermaliser à nouveau la pointe à 5 K. Dans la suite nous utiliserons donc une température de pointe de 15 K pour déconvoluer notre signal.



**FIGURE 2.14** – (a) Dérivée de la fonction de Fermi de la pointe en fonction de la température et (c) effet de cette fonction sur le profil de Fano (avec  $V_m = 3$  mV), (b) Fonction instrumentale due à la détection synchrone et (d) effet de cette fonction sur le profil de Fano (avec  $T = 15$  K).

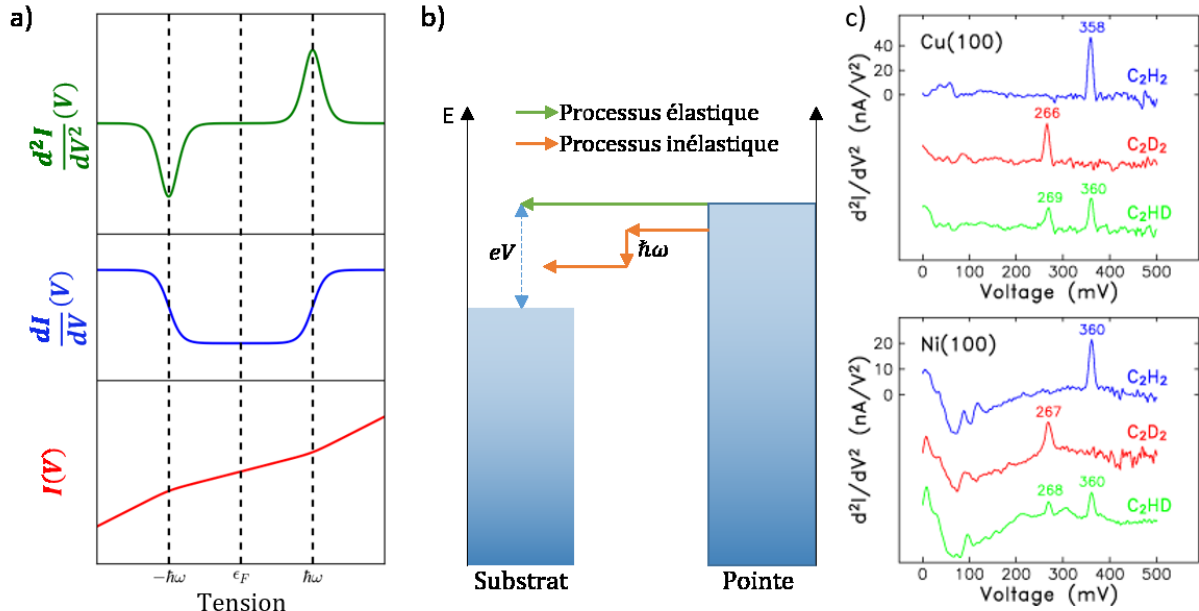
### Spectroscopie tunnel inélastique

Des phénomènes inélastiques tels que l'excitation d'états de vibration d'énergie  $\hbar\omega$  peuvent aussi avoir lieu et être détectés par STM. Ces mécanismes peuvent se produire dès lors que l'on applique une tension  $|eV| > \hbar\omega$ , avec un échange d'énergie  $\hbar\omega$  avec les électrons (Fig.2.15(b)). Ceci a pour conséquence un changement de pente dans la caractéristique  $I(V)$  à l'énergie  $|eV| = \hbar\omega$ , et un saut dans la courbe de la densité d'états mesurée. On a alors une signature caractéristique de ces mécanismes inélastiques qui se traduisent par deux marches dans la densité d'états en  $\pm\hbar\omega$  comme on peut le voir sur la figure 2.15(a). En général, on mesure expérimentalement la dérivée seconde du courant tunnel  $d^2I/dV^2$  pour pouvoir augmenter la précision de la détermination de l'énergie  $\hbar\omega$ . La signature sera alors deux pics dans la courbe de la dérivée seconde du courant. On peut voir sur la figure 2.15(c), un exemple tiré de [57]. Dans cet article, Stipe et al. ont étudié une molécule de  $C_2H_2$  et ont montré la présence d'un mode de vibration indépendant de la surface. Ils ont ensuite substitué deux atomes d'hydrogène par deux atomes de deutérium et montré le décalage du mode de vibration à cause du changement de masse. Pour finir, ils ont substitué seulement un atome d'hydrogène et ont montré la coexistence de deux modes de vibration dus à l'atome d'hydrogène et à l'atome de deutérium.

En conclusion, la spectroscopie inélastique peut être un moyen d'identifier les modes de vibration et la nature d'une espèce en comparant les énergies des modes de vibration observées en spectroscopie par effet tunnel inélastique (IETS en anglais pour *Inelastic Electron Tunneling*



*Spectroscopy*) et celles obtenues grâce à des mesures d'HREELS (pour High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy).



**FIGURE 2.15** – (a) Évolution du courant tunnel et de sa dérivée première et seconde en présence d'un mode de vibration d'énergie  $\hbar\omega$ , (b) Schéma du principe de la spectroscopie inélastique (c) exemple de spectroscopie inélastique où l'on peut voir les modes de vibration de trois molécules : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>HD et C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> (D'après [57]).

## 2.4.5 Effets de pointe

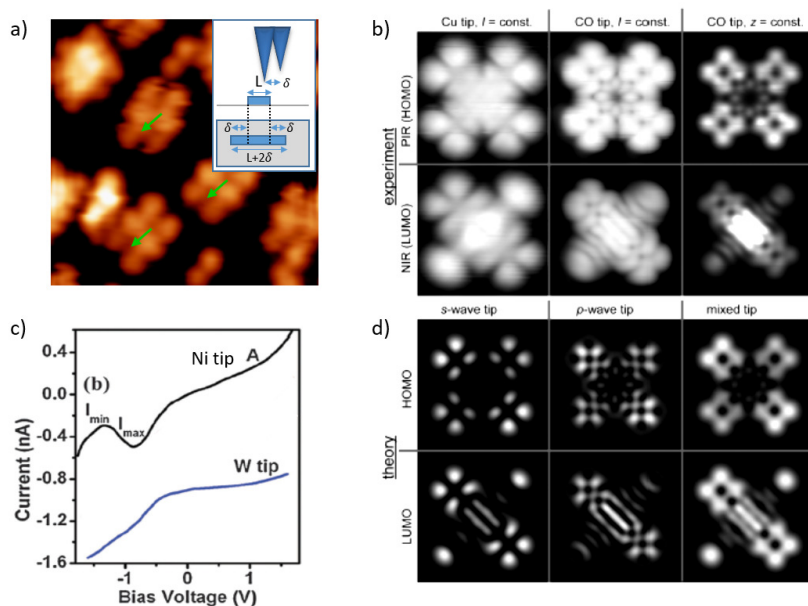
La densité d'états de la pointe joue un rôle crucial dans l'étude quantitative d'une image STM ou d'un spectre de conductance. Celle-ci n'est pas toujours idéalement constante. Ceci peut conduire à des difficultés d'interprétation. Nous allons donner quelques exemples dans la suite.

La figure 2.16(a) est une image de topographie montrant des molécules qui apparaissent comme dédoublées. Ceci est l'image résultante d'une pointe présentant deux apex très proches, séparés d'une distance de l'ordre du nanomètre comme représenté schématiquement en insert. Dans ce cas, les électrons peuvent passer par effet tunnel à travers chaque pointe  $i$  produisant chacune un courant  $I_i \propto \exp(\alpha z_i)$  (où  $z_i$  est la distance de la  $i$ ème pointe avec la surface). Le courant total sera donc pour deux pointes  $I_{tot} = I_0 + I_1$ , ce qui signifie que la contribution d'un point (x,y) apparaîtra deux fois à deux endroits différents et avec deux contributions au courant tunnel. On peut bien sûr généraliser ceci pour une pointe possédant N apex. Ce problème dit de "double pointe" peut induire des problèmes d'interprétation dans des mesures de conductance. En effet, si on choisit de réaliser une spectroscopie à un endroit précis d'une molécule avec une telle pointe dédoublée, le signal mesuré sera la somme des signaux issus des deux apex. La densité d'états résultante sera celle mesurée en deux points au lieu d'un seul ce qui peut avoir pour conséquence de faire apparaître sur le spectre total des contributions qui ne viennent pas de l'objet étudié.



L'effet de la symétrie des états électroniques de la pointe joue aussi un rôle prépondérant sur l'apparence générale des objets étudiés. On pourra se reporter aux références [58, 59] desquelles sont extraites les images de la figure 2.16(b). Cet exemple démontre clairement qu'expérimentalement et théoriquement, la symétrie de la pointe (changée par une modification de la nature chimique de l'apex) transforme totalement l'apparence d'un même objet à la surface (ici une molécule de naphthalocyanine sur NaCl/Cu(111)).

La nature des états électroniques de la pointe peut également influencer sur les courbes de spectroscopie réalisées. En effet, le signal mesuré est la convolution de la densité d'états de la surface avec celle de la pointe. On peut voir sur la figure 2.16(c), une illustration de cet effet. Sur cette figure, on observe les courbes  $I(V)$  mesurées sur une même espèce mais avec deux pointes différentes. On peut voir que les deux spectres sont différents et ne montrent pas les mêmes états. Ainsi, lorsqu'on réalise des mesures de spectroscopie tunnel sur des molécules, il est fréquent que certains états moléculaires ne soient pas visibles dans le spectre en raison d'éléments de matrice de transfert tunnel nuls entre ces états moléculaires et les états électroniques de la pointe. L'interprétation des spectres est donc toujours délicate et nécessite de croiser les résultats de STS avec des mesures obtenues avec des techniques complémentaires comme la photoémission, par exemple.



**FIGURE 2.16** – (a) Image STM obtenue au laboratoire avec une double pointe ( $I = 0.2$  pA,  $V = -1.8$  V,  $7.8 \times 7.8$  nm<sup>2</sup>), effet expérimental (b) et théorique (d) de la symétrie des états de la pointe sur l'apparence de molécule en STM (tiré de [58]), (c) caractéristiques  $I(V)$  enregistrées sur un même objet avec deux pointes de natures différentes (tiré de [60]).

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé exclusivement des pointes en PtIr préparées à partir d'un fil de PtIr de haute pureté, coupé à la pince et monté sur un porte-pointe. Une fois sous UHV, la pointe est mise dans le microscope. Elle est d'abord testée sur des systèmes connus. On cherche notamment à voir les ondes stationnaires liées à la diffusion de l'état de Shockley autour d'impuretés sur Ag(111), Cu(111) et Au(111) [61]. On observe aussi la célèbre reconstruction de surface en chevrons  $22 \times \sqrt{3}$  de l'Au(111). On s'assure également d'obtenir sur ces surfaces,

des spectres tunnel présentant le saut caractéristique de conductance relatif à l'état de surface. La pointe est préparée en la plongeant de quelques nanomètres dans le substrat d'Au(111) jusqu'à pouvoir observer les spectres typiques de conductance des domaines FCC et HCP. Ceci nous permet de déterminer si la pointe est de bonne qualité avec une densité d'états relativement monotone, et prête pour des mesures sur des molécules.

## 2.5 Spectroscopie de photoélectrons

### 2.5.1 Principe général

#### Historique

En 1887, Hertz mit en évidence l'effet photoélectrique, ou l'émission d'électrons par un solide lorsqu'il est exposé à un rayonnement électromagnétique suffisamment énergétique. Cet effet fut expliqué en 1905 par Albert Einstein [62] (prix Nobel de 1921). Grâce aux travaux de De Broglie [63] et de Sommerfeld [64] dans les années 1920 ainsi que les travaux de l'équipe de K. Siegbahn [65], la photoémission utilisée actuellement a pu être développée et comprise en grande partie.

Pour comprendre la spectroscopie de photoémission (ou PES pour *PhotoElectron Spectroscopy*), il est nécessaire de comprendre l'interaction rayonnement-matière (en s'intéressant ici uniquement au rayonnement électromagnétique). En effet, lorsqu'un rayonnement arrive sur un atome, il peut se produire plusieurs phénomènes :

- L'effet Compton : où il y a un choc élastique entre l'atome et le photon
- L'effet photoélectrique : où le photon permet d'extraire un électron de l'atome (photoélectron)
- La création de pair électron-positron (mais seulement possible pour une énergie de photon  $h\nu > 1.024 \text{ MeV}$ )

La photoémission se base sur l'effet photoélectrique et repose sur des lois de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde des électrons dans les matériaux.

#### Loi de conservation de l'énergie

Lorsque l'on envoie des photons d'énergie  $h\nu$  sur un matériau, un électron peut en être extrait avec une énergie cinétique  $E_c$  déterminée par la loi de conservation de l'énergie :

$$E_c = h\nu + E_l - \phi_s \quad (2.13)$$

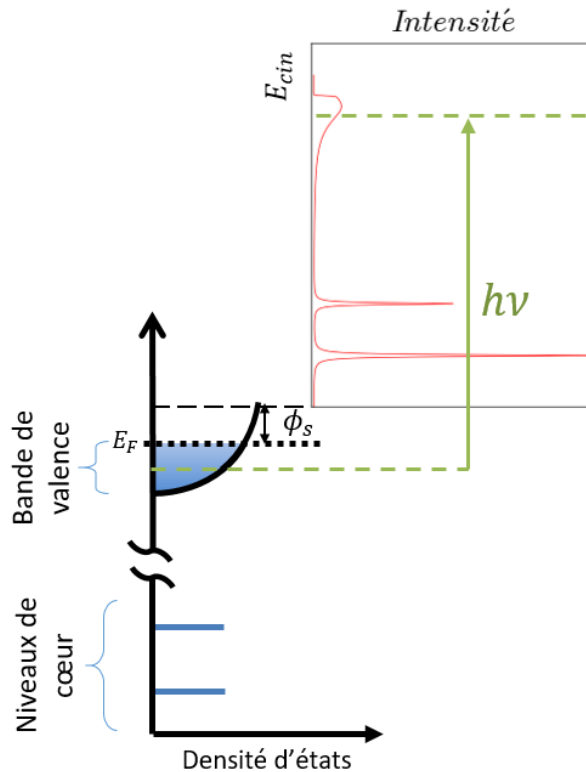
Où  $E_l < 0$  est l'énergie de liaison de l'état initial de l'électron (défini par rapport au niveau de Fermi du solide) et  $\phi_s$  est le travail de sortie du matériau. Pour pouvoir être extrait du matériau, l'électron doit posséder une énergie cinétique supérieure à l'énergie du vide.

On utilise l'effet photoélectrique pour faire la spectroscopie de photoélectrons permettant d'accéder aux états occupés du solide. En fonction de l'énergie des photons incidents, il sera possible de sonder différents états :

- UV (UPS pour *UV Photoemission Spectroscopy*) : permet de sonder la bande de valence

- X (XPS pour *X-Ray Photoemission Spectroscopy*) : permet de sonder les niveaux de cœur et la bande de valence

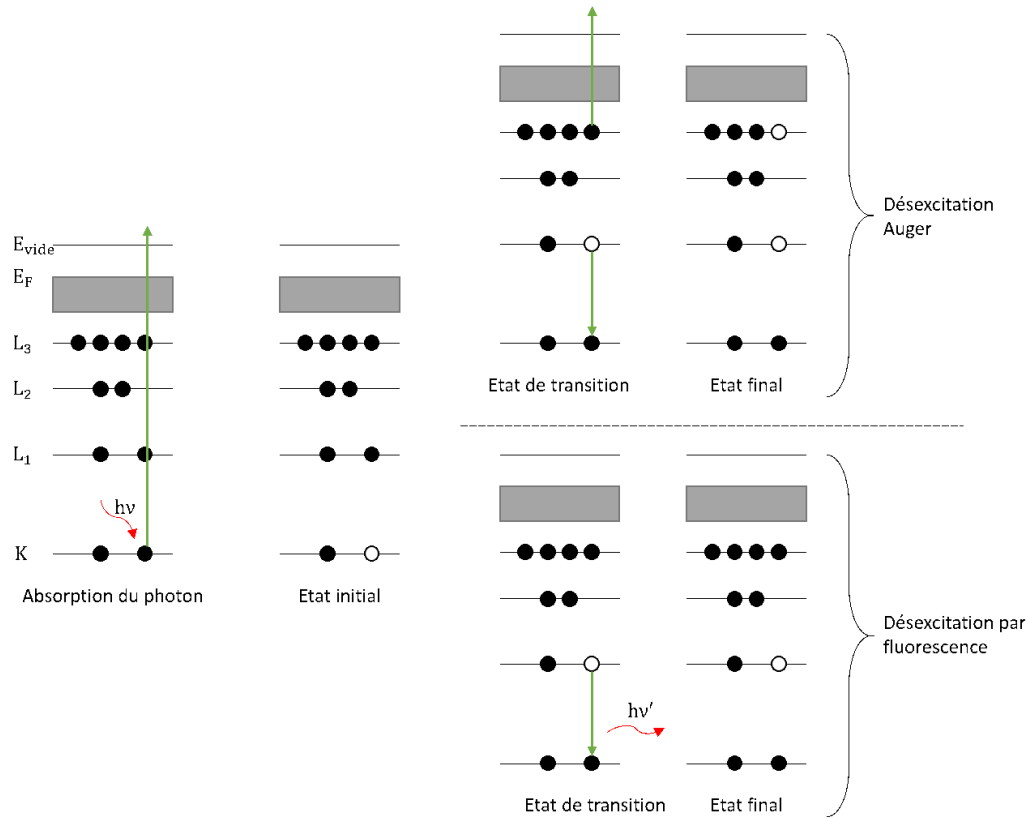
Sur la figure 2.17, on a schématisé la densité d'états de notre matériau ainsi que le spectre obtenu en collectant les électrons photo-émis après exposition à une source de rayonnement d'énergie  $h\nu$ .



**FIGURE 2.17** – Principe de l'excitation optique des électrons.

### Processus de désexcitation

Lorsque l'on extrait un électron de la surface, l'atome ayant perdu cet électron peut se désexciter par deux mécanismes distincts : une désexcitation par émission d'un électron Auger ou une désexcitation par fluorescence. On peut voir à la figure 2.18 les schémas correspondants à ces deux mécanismes. Tout d'abord, le photoélectron est extrait de l'atome. Un électron d'une couche supérieure peut se désexciter, soit en émettant un photon (désexcitation par fluorescence) soit en émettant un autre électron des couches supérieures (désexcitation Auger). Cet électron possède une énergie cinétique différente du photoélectron primaire. Ainsi, on peut voir que si on change  $h\nu$ , on va déplacer l'énergie de liaison mesurée pour l'électron Auger mais pas son énergie cinétique. En conclusion, on voit qu'on peut utiliser la désexcitation Auger pour identifier des éléments chimiques ce qui est la base de la spectroscopie Auger.



**FIGURE 2.18** – Processus d’excitation par un rayonnement électromagnétique et desexcitation d’une vacance électronique de cœur.

### Le modèle à trois étapes

On peut décrire de manière simplifiée le processus de photoémission [66–69] grâce au modèle à trois étapes introduit par Berglund et Spicer [66]. Celui-ci consiste à décomposer le processus en trois étapes distinctes : l’excitation optique des électrons, le transfert des photoélectrons vers la surface et le passage de ceux-ci dans le vide. Grâce à ce modèle, on peut déterminer les règles de transformation du vecteur d’onde en fonction de l’énergie et de l’angle du photoélectron.

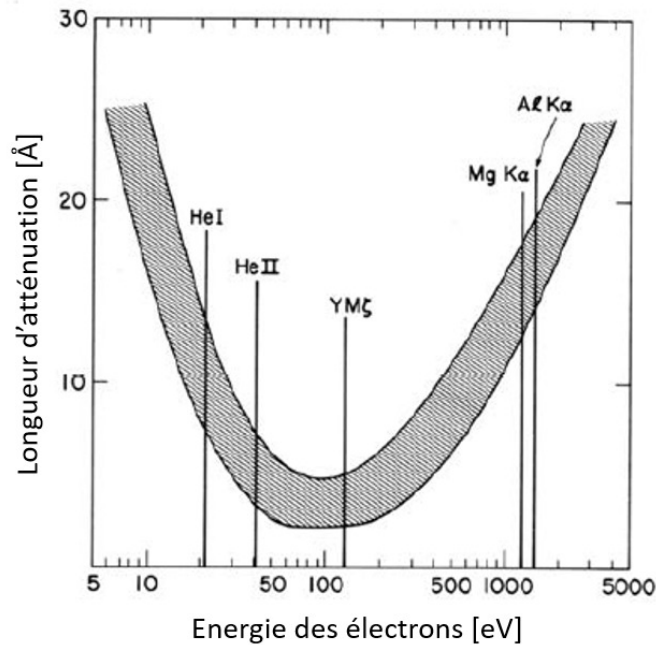
**Excitation optique :** Si on suppose que notre solide est tridimensionnel, infini et décrit par la théorie des bandes, on peut dire que l’état initial des électrons peut être décrit comme un état de Bloch  $|\Psi_{\vec{k}_i}\rangle$ . Lorsqu’un atome absorbe un photon d’énergie  $h\nu$  (tel que  $E_c > 0$ ) un électron transite vers un état inoccupé  $|\Psi_{\vec{k}_f}\rangle$ . Lorsque l’on fait cette transition pour une énergie de photon dans le domaine UV, on peut négliger la quantité de mouvement du photon devant celle de l’électron c’est à dire  $\lambda_p \gg \lambda_e = h/\sqrt{2mE_c}$  où  $\lambda_p$  et  $\lambda_e$  sont les longueurs d’onde du photon et de l’électron respectivement. On peut ainsi écrire les règles de conservations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{k}_f &= \vec{k}_i \\ E_f &= E_i + h\nu \end{aligned} \quad (2.14)$$

Dans ce cas, on parle d’une transition directe. On peut montrer que l’intensité  $I(E_c)$  ( $E_c$  étant l’énergie cinétique du photoélectron) en photoémission dépend de l’élément de matrice  $M_{fi}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \langle \vec{k}_f | H_{int} | \vec{k}_i \rangle$ , dépendant de la symétrie de l’état considéré ainsi que de la section efficace, tel que :

$$I(E_c) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{fi}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)|^2 \delta(\epsilon_i(\vec{k}_i) - \epsilon_f(\vec{k}_f) + h\nu) \delta(E_c - \epsilon_f(\vec{k}_f)) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \quad (2.15)$$

**Transfert vers la surface :** Lors de la propagation du photoélectron vers la surface, il peut se produire des collisions inélastiques. Celui-ci perd alors l'information sur l'énergie et le vecteur d'onde de l'état initial. De ce fait, il contribuera au fond de inélastique toujours présent sur un spectre de photoémission. Ainsi, les électrons porteurs d'information, c'est à dire n'ayant pas subi cette diffusion inélastique, proviennent majoritairement d'une profondeur sous la surface de l'ordre de leur libre parcours moyen. On peut voir sur la figure 2.19 l'évolution de celui-ci en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron. On voit qu'il existe un minima entre 50 et 100 eV d'énergie cinétique. De plus, on voit que si l'on utilise une source de rayonnement UV telle que la raie He I ( $h\nu = 21.2$  eV), le libre parcours moyen sera d'une dizaine d'angströms. Ainsi, grâce à cette source nous pouvons sonder efficacement les surfaces et les films minces.



**FIGURE 2.19** – Courbe universelle du libre parcours moyen des photoélectrons par rapport à leur énergie cinétique (d'après [70]).

**Franchissement de la surface :** Pour que le photoélectron puisse franchir la surface, il doit avoir une énergie cinétique dans la direction normale à la surface telle que (dans le cas d'un électron libre) :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \vec{K}_\perp^2 \geq E_v - E_l \quad (2.16)$$

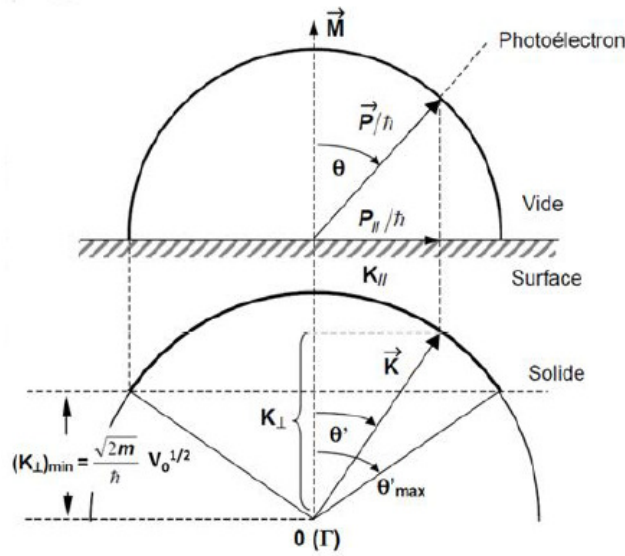
où  $E_v$  est l'énergie du vide et  $E_l$  est l'énergie de liaison de l'électron dans le solide. De plus, la quantité de mouvement dans la direction parallèle à la surface se conserve et peut s'écrire comme :

$$\vec{K}_\parallel = \frac{\vec{p}_\parallel}{\hbar} \quad (2.17)$$

L'équation 2.17 est vraie modulo un vecteur du réseau réciproque. Ainsi, un même photoélectron peut être émis pour différents angles. L'émission la plus probable nous donne :

$$K_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_c} \sin\theta \quad (2.18)$$

avec  $\theta$  l'angle du photoélectron, d'énergie cinétique  $E_c$ , par rapport à la normale de la surface (cf figure 2.20). Il est à noter que la composante normale à la surface ne se conserve pas.



**FIGURE 2.20** – Illustration de la transformation du vecteur d'onde à la traversée de la surface (d'après [71]).

### Photoémission et fonction spectrale

L'approche développée précédemment est valable uniquement dans le cadre de la théorie des bandes, c'est à dire lorsque l'on peut considérer les électrons comme indépendants (onde de Bloch). Cependant, lorsque les électrons de valence sont fortement localisés, cette approche n'est plus valable et il devient nécessaire de prendre en compte les corrélations électroniques. Le problème devient donc un problème à N corps.

Lorsque l'on peut traiter ce problème en perturbation, on utilise un concept clé : les quasi-particules, développé par Landau. Grâce à celles-ci, on peut décrire les excitations de basse énergie en utilisant les mêmes équations que pour l'électron libre, à condition de renormaliser certaines grandeurs. Ainsi la masse devient la masse effective, la densité d'états au niveau de Fermi devient la densité d'états de quasi-particules... Cependant, la photoémission permet d'extraire un électron et non une quasi-particule. Ici, quand on s'intéresse à l'intensité en fonction de l'énergie pour une énergie proche de  $E_F$ , on obtient des informations sur les quasi-particules (excitations de basse énergie) et lorsque l'on s'éloigne de  $E_F$ , on devient sensible aux excitations de charges (excitations de haute énergie).

Dans le formalisme de la seconde quantification, on peut écrire l'hamiltonien d'interaction sous la forme :

$$H_{int} = \sum_{i,f} M_{fi} a_f^\dagger a_i \quad (2.19)$$

Avec  $M_{fi}$  l'élément de matrice d'interaction monoélectronique entre l'état initial et final considéré, et avec  $a^\dagger$  ( $a$ ) l'opérateur création (destruction) d'un état de Bloch. Ainsi, si on appelle  $|N, 0\rangle$  l'état fondamental et  $|N, s\rangle$  un état excité du système, on peut écrire la probabilité de transition  $p(h\nu)$  comme :

$$p(h\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_s |\langle N, s | H_{int} | N, 0 \rangle|^2 \delta(E_s^{(N)} - E_0^{(N)} - h\nu) \quad (2.20)$$

Si on se place dans le cadre de l'approximation soudaine, on peut écrire les états excités comme le produit d'un état monoélectronique (décrivant le photoélectron)  $|\vec{k}\rangle$ , associé à une énergie  $\epsilon_{\vec{k}}$  et à une quantité de mouvement  $\vec{k}$ , avec l'état à  $N - 1$  électrons,  $|N - 1, s\rangle$  associé à l'énergie  $E_s^{N-1}$  décrivant le reste du système :

$$|N, s\rangle = |\vec{k}\rangle \otimes |N - 1, s\rangle = a_{\vec{k}}^\dagger |N - 1, s\rangle \quad (2.21)$$

$$E_s^N = E_s^{N-1} + \epsilon_{\vec{k}} \quad (2.22)$$

On peut montrer que, en prenant  $|\vec{k}\rangle$  l'état initial et  $|\vec{k}\rangle$  l'état final du système, on peut écrire la probabilité de transition comme :

$$p(\epsilon_{\vec{k}}, \vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{k}\vec{k}}|^2 \sum_s |\langle N - 1, s | a_{\vec{k}} | N, 0 \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\vec{k}} - E_0^N + E_s^{N-1} - h\nu) \quad (2.23)$$

Ainsi, dans l'approximation soudaine, le processus de photoémission correspond à la réponse du système lors de la destruction soudaine d'un électron. On peut réécrire la probabilité de transition eq. 2.23 en fonction de la fonction spectrale  $A(\vec{k}, \omega = \epsilon_{\vec{k}} - h\nu)$  décrivant les excitations à un électron du système :

$$p(\epsilon_{\vec{k}}, \vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{k}\vec{k}}|^2 A(\vec{k}, \omega) \quad (2.24)$$

Cette fonction peut être écrite sous la forme d'une somme de deux termes :  $A^<(\vec{k}, \omega)$  et  $A^>(\vec{k}, \omega)$  associés respectivement aux éléments de matrices  $\langle N - 1, s | a_{\vec{k}} | N, 0 \rangle$  (avec  $\omega < 0$  décrivant la photoémission) et  $\langle N + 1, s | a_{\vec{k}}^\dagger | N, 0 \rangle$  (avec  $\omega > 0$  décrivant la photoémission inverse). Grâce à l'analyse de la fonction spectrale, on peut étudier les effets à N corps dans un système et, la plupart du temps, on suppose que l'élément de matrice  $|M_{\vec{k}\vec{k}}|^2$  est constant. Dans ce cas, on peut donc décrire uniquement un spectre de photoémission grâce à  $A^<(\vec{k}, \omega)$ . Cette fonction dépend de l'hamiltonien du système et peut s'exprimer comme :

$$A^<(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \Im(G^<(\vec{k}, \omega)) \quad (2.25)$$

où  $G^<(\vec{k}, \omega)$  est la fonction de Green à un électron du système. Ainsi, on peut décrire les effets à N corps grâce à  $A^<(\vec{k}, \omega)$ .

Dans le cas de la fonction spectrale totale, on peut montrer que, en présence d'interactions électroniques, on peut écrire :

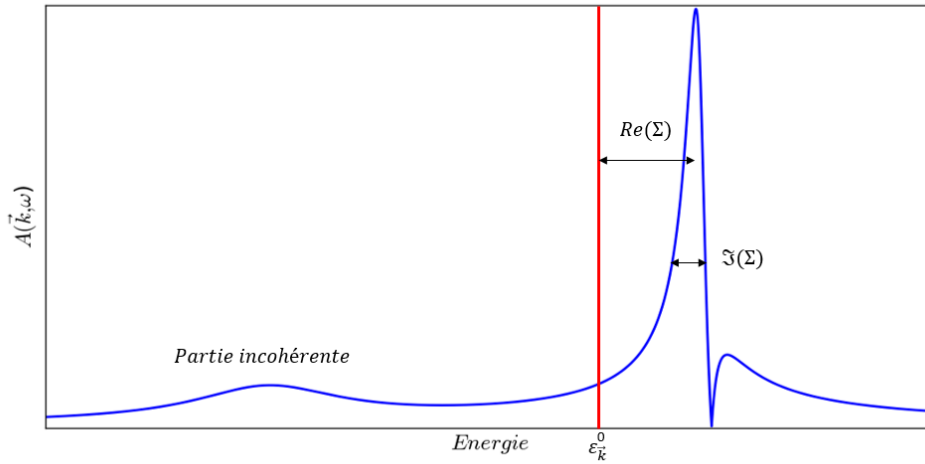
$$A(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \Im\left(\frac{1}{\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^0 - \Sigma(\vec{k}, \omega) - i\eta}\right) \quad (2.26)$$

où  $\epsilon_{\vec{k}}^0$  est l'énergie de l'état électronique que l'on excite et  $\Sigma(\vec{k}, \omega)$  la self-énergie dans laquelle tous les effets des corrélations électroniques sont contenus. S'il n'y avait pas de corrélation électronique alors on pourrait simplement écrire la fonction spectrale comme :

$$A(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \Im \left( \frac{1}{\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^0 - i\eta} \right) \propto \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^0) \quad (2.27)$$

On peut voir sur la figure 2.21 une représentation schématique de la fonction spectrale en présence d'interactions. Celle-ci est dominée par un pic étroit appelé pic de quasi-particule et décalé d'une énergie correspondant à  $Re(\Sigma(\vec{k}, \omega))$  par rapport au cas sans interaction. Ce pic possède une largeur finie donnée par  $\Im(\Sigma(\vec{k}, \omega))$  et donne le temps de vie l'excitation. Les corrélations électroniques ont aussi pour effet de diminuer le poids spectral de ce pic. Ce poids est transféré vers la partie dite incohérente de la fonction spectrale et qui correspond à un continuum d'énergie. Ce transfert provient du processus de photoémission, qui consiste à extraire un électron, et non une quasi-particule (un électron plus un nuage d'excitations virtuelles). Cette extraction peut conduire au passage d'excitations virtuelles à réelles. Celles-ci contribueront au spectre à haute énergie. Dans le cas du cérium, nous verrons que la partie incohérente correspond aux excitations de charges et le pic de quasi-particule aux excitations de spin.

Ainsi, nous avons pu voir comment comprendre un spectre de photoémission dans le cadre du problème à N corps. Nous avons défini le paramètre clé définissant les corrélations électroniques : la self-énergie. Celle-ci permet de comprendre l'échelle de basse énergie. Nous verrons dans la partie traitant de l'effet Kondo en quoi son rôle est fondamental.



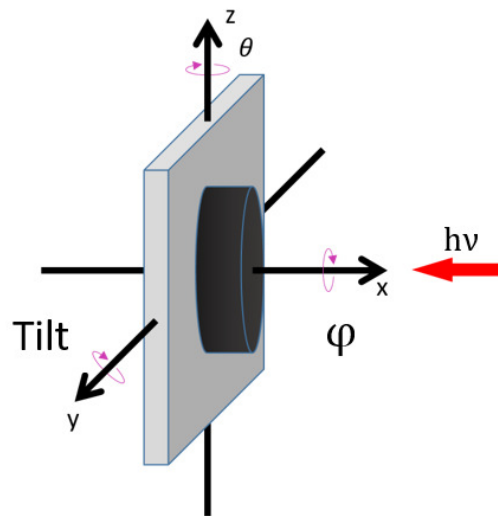
**FIGURE 2.21** – Représentation de la fonction spectrale avec (bleu) et sans interaction (rouge).

## 2.5.2 Réalisation expérimentale

### Géométrie de mesure

Nous avons utilisé deux bâtis expérimentaux pour réaliser des mesures de photoémission. Le premier se trouve sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL et le second se trouve à l'institut Jean Lamour. On peut définir sur notre échantillon plusieurs degrés de liberté :  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $\theta$ ,  $\phi$  et l'angle de tilt comme on peut voir sur la figure 2.22. On a donc  $\theta$ ,  $\phi$  et l'angle de tilt qui définissent les angles de rotation autour des axes  $z$ ,  $x$  et  $y$  respectivement. Sur la ligne CASSIOPEE, le manipulateur permettant de déplacer l'échantillon sous le faisceau de photon ne permet pas d'accéder à ses six degrés de liberté mais seulement à  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $\theta$  et  $\phi$ . Le dispositif de photoémission de l'institut Jean Lamour, possède les six degrés de liberté.





**FIGURE 2.22** – Géométrie de l'échantillon lors d'une mesure (voir le texte pour les degrés de liberté accessibles).

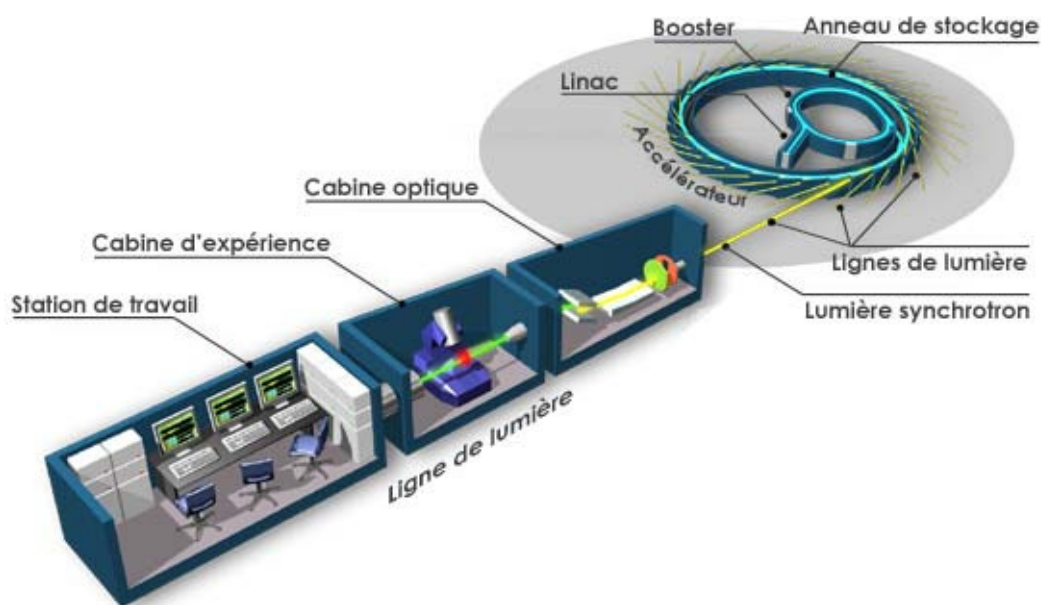
### Sources de photons

Nous avons utilisé trois sources de photons : le rayonnement synchrotron (sur la ligne CASSIOPEE à SOLEIL), dont l'énergie des photons est variable, le rayonnement d'un tube X pour l'étude des niveaux de coeur et enfin le rayonnement d'une lampe UV à hélium pour l'étude des états proches du niveau de Fermi. L'énergie de ces deux derniers types de source est fixe. On va décrire brièvement le principe d'émission de photons pour ces trois sources.

#### Rayonnement synchrotron

Une source synchrotron utilise le rayonnement qu'émet une particule subissant une accélération [72]. Pour produire ce rayonnement, il est nécessaire d'utiliser un anneau de stockage et d'accélérer à une vitesse relativiste des particules chargées (des électrons dans le cas du synchrotron SOLEIL) grâce à une alternance de sections droites et d'éléments courbes composés d'aimants permanents.

Lorsque la particule arrive dans la section courbe, l'accélération acquiert une partie radiale (à cause de la force de Lorentz  $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$ ). Ainsi, on obtient un rayonnement pulsé possédant une large bande spectrale dans le domaine des X. Il suffit ensuite, grâce à un monochromateur, de choisir la longueur d'onde désirée. Ainsi, grâce à cette technique, on peut ajuster l'énergie des photons pour obtenir des maxima de section efficace de certaines orbitales (par exemple avec la photoémission résonante uniquement réalisable au synchrotron). Au cours de cette thèse, les mesures réalisées au synchrotron ont eu lieu sur la ligne CASSIOPEE. Sur cette ligne, l'énergie de photon est comprise entre 8 et 1500 eV (des UV aux X mous) et la température du manipulateur peut varier entre 4 K et 400 K. Nos mesures ont été effectuées à 4 K. Un schéma de principe du Synchrotron SOLEIL est reporté à la figure 2.23)



**FIGURE 2.23** – Schéma du synchrotron SOLEIL. (tiré de [73])

### Rayonnement X

Si on ne dispose pas d'un accélérateur de particule pouvant produire le rayonnement, on peut utiliser un tube à rayon X. Le principe est simple : on envoie des électrons avec une énergie de plusieurs keV (typiquement 15 keV) sur une cible métallique (anode) pour arracher des électrons de cœur. Il s'ensuit un processus de désexcitation radiative. L'énergie du rayonnement dépendra du matériau de la cible utilisée (cf. le tableau 2.3). Toutefois, le rayonnement produit n'est pas parfaitement monochromatique mais constitué d'un fond continu (rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung) sur lequel se superposent des raies spectrales provenant des désexcitations radiatives évoquées plus haut. Dans certains cas, on utilise un film mince d'Al ou de Be pour stopper le fond continu et qui est transparent pour les raies  $K_{\alpha}$  de Al et Mg, matériaux des cibles. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé ce type de source X non monochromatisée.

Radiation	Énergie
Al $K_{\alpha}$	1486.6 eV
Mg $K_{\alpha}$	1253.6 eV

**TABLE 2.3** – Énergie des différentes radiations X utilisées en laboratoire [69].

### Rayonnement UV

La lampe UV du laboratoire est une lampe SPECS UVS 300, fonctionnant à partir d'une décharge dans un gaz d'hélium. Pour cela, un plasma est créé à basse pression (environ  $10^{-5}$  mbar) en envoyant des électrons produits par une cathode chaude. Un guide d'onde en quartz permet de transmettre le rayonnement UV dans la chambre. Ce guide d'onde de faible diamètre permet également de créer un gradient de pression suffisamment important entre la chambre de production des UV et celle d'analyse afin d'éviter toute pollution des échantillons analysés. On peut utiliser deux raies d'émission de l'hélium :  $He_I$  et  $He_{II}$  dont l'énergie est donnée dans le tableau 2.4.

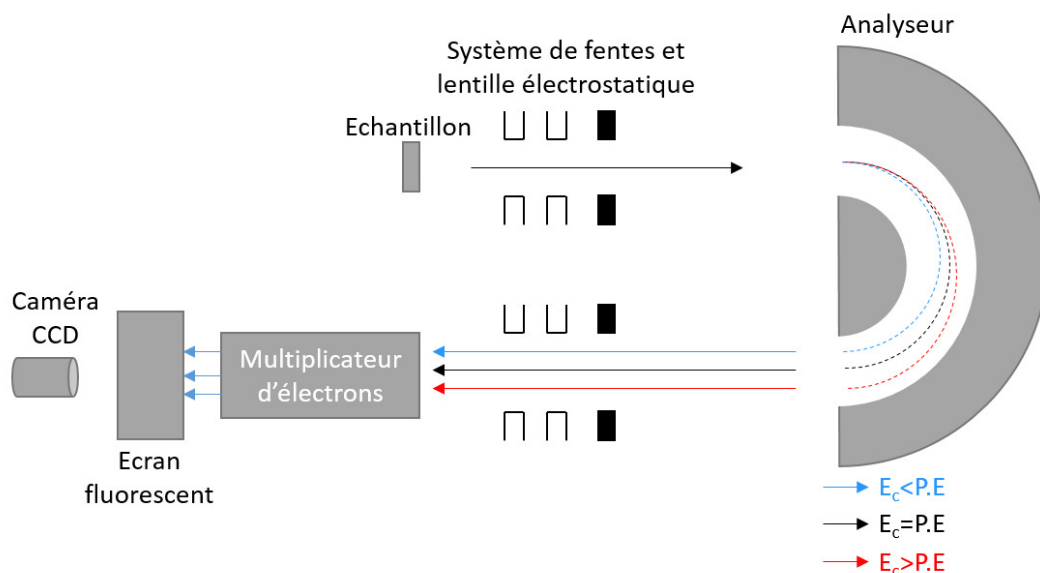
Radiation	Énergie
He I	21.21 eV
He II	40.21 eV

**TABLE 2.4** – Énergie des différentes radiations UV utilisées en laboratoire [69]

Une fois le rayonnement produit, il est envoyé dans un monochromateur. Celui-ci est composé d'un miroir toroïdal pour focaliser à l'infini le faisceau de photons incidents, d'un réseau permettant de sélectionner la longueur d'onde voulu et d'un miroir permettant de réaligner le faisceau. Ainsi, on peut sélectionner une raie (par exemple la raie He<sub>I</sub>) en éliminant les raies satellites (He<sub>I</sub>\*).

### Analyseur

Pour pouvoir analyser les photoélectrons émis par l'échantillon en fonction de leur angle d'émission et de leur énergie cinétique, on utilise un analyseur hémisphérique à haute résolution en énergie et en angle de type SCIENTA SES200 (résolution en énergie  $\leq 5$  meV et en angle  $\leq 0.2^\circ$ ). On peut voir sur la figure 2.24 son principe de fonctionnement. Les électrons sortant de la surface de l'échantillon sont transférés vers l'analyseur grâce à un système de lentilles électrostatiques. Les photoélectrons sont ensuite ralentis (ou accélérés suivant leur énergie cinétique) pour que leur énergie soit ramenée à une énergie autour d'une valeur définie par l'utilisateur et nommée Pass Energy (P. E.). Entre les lentilles et l'analyseur, un système de fentes rectangulaires est installé. La Pass Energy et la largeur des fentes utilisées vont déterminer la résolution en énergie et en angle respectivement de l'analyseur. La forme de la fente quant à elle dépendra du mode de résolution choisi (spatiale ou angulaire).



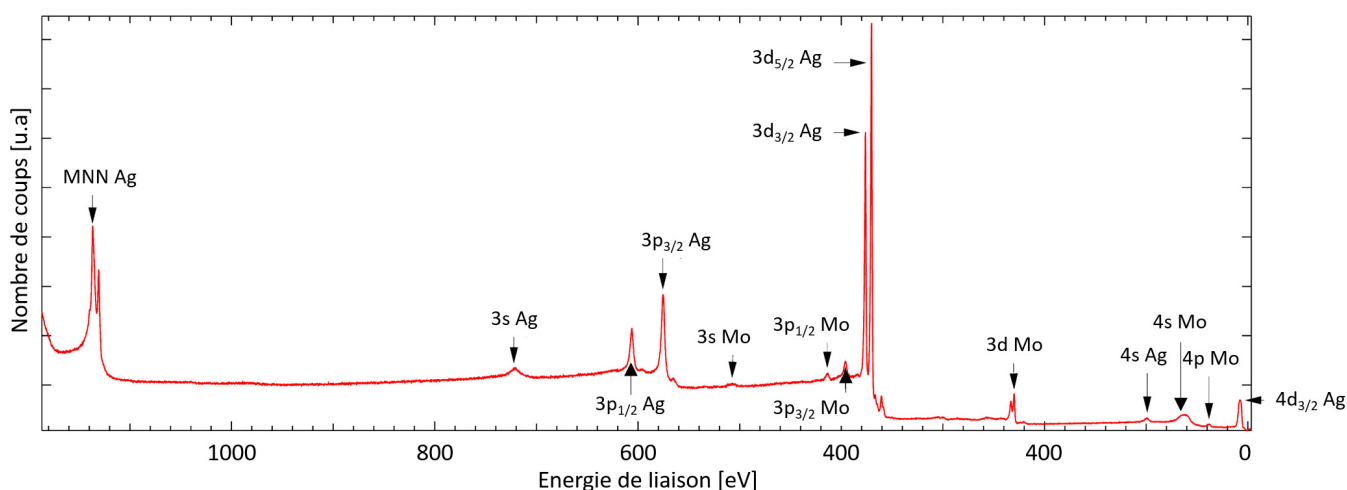
**FIGURE 2.24** – Schéma de principe de fonctionnement d'un analyseur hémisphérique.

Une fois à l'intérieur de l'analyseur, les photoélectrons vont suivre une trajectoire dépendant de leur énergie cinétique comme on peut le voir sur les trajets bleu, rouge et noir de la figure 2.24. Si les électrons sont trop énergétiques ( $E_c > P.E. \pm 10\%$ ), ils ne peuvent pas traverser l'analyseur.

Ainsi, plus la Pass energy est petite, plus la gamme d'énergie des photoélectrons sera réduite et donc plus la résolution en énergie sera grande. Les photoélectrons ayant réussi à sortir de l'analyseur sont ensuite envoyés sur un multiplicateur d'électrons permettant d'augmenter le signal d'un gain de  $10^7$ . Les électrons arrivent enfin sur une plaque fluorescente dont l'image est enregistrée par une caméra CCD. On obtient ainsi une cartographie d'intensité en fonction de leur énergie et de leur angle d'émission.

### Photoémission de rayon X

Lors d'une expérience de photoémission X (ou XPS), le rayonnement est suffisamment énergétique pour exciter les niveaux de cœur caractéristiques des espèces chimiques présentes. Le libre parcours moyen des photoélectrons est de l'ordre de  $20 \text{ \AA}$ . Ainsi, les spectres sont représentatifs des éléments contenus sur une dizaine de plans atomiques sous la surface. On peut voir sur la figure 2.25 un spectre typique d'une surface d'Ag(111). On y observe plusieurs pics correspondants aux états s, p et d de l'argent. En plus des raies de cœur, on observe deux pics entre 1120 et 1160 eV associés à la transition Auger MNN de l'argent. Des raies associées à l'élément Mo sont aussi visibles. Le molybdène provient du porte échantillon. De plus, il n'est pas rare d'observer du carbone et/ou de l'oxygène, principaux polluants de surface.

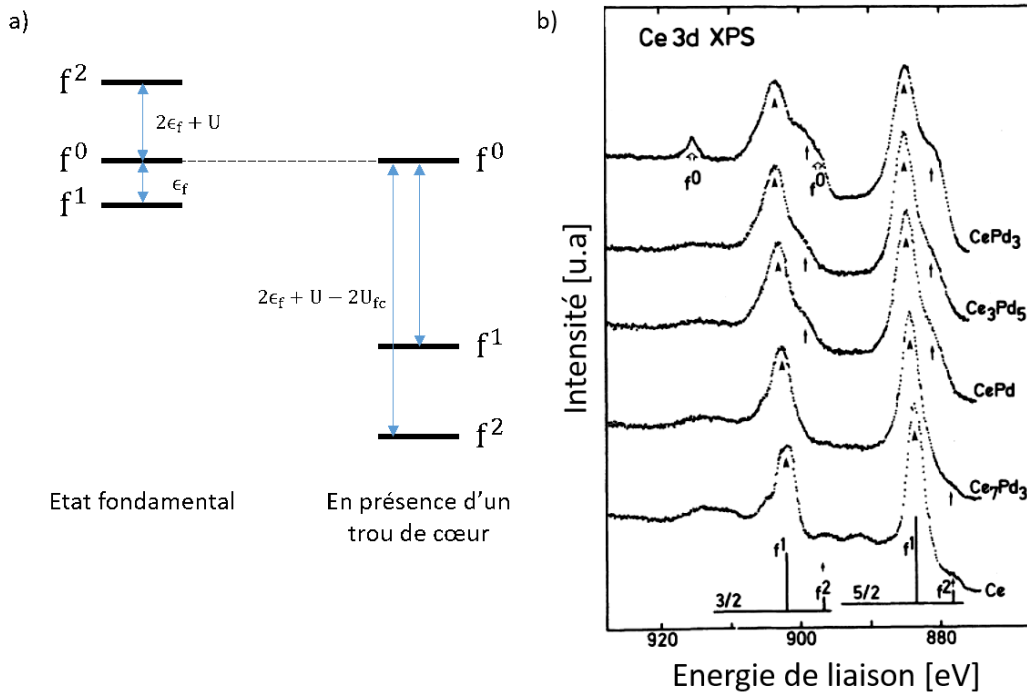


**FIGURE 2.25** – Spectre XPS d'une surface d'Ag(111).

#### *Application à la détermination de la valence du cérium :*

On peut utiliser des mesures XPS sur certaines raies de cœur afin de déterminer la valence de certains éléments. On va ici décrire comment déterminer la valence dans le cas du cérium grâce à l'étude de ses états de cœur  $3d$ . Pour cela, on va se baser sur un modèle simplifié de Gunnarsson et Schönhammer [74] (dont la version exacte est donnée en référence [6]). Normalement, un spectre des états  $3d$  pour un métal de transition se compose de deux pics (correspondants aux états  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$ ). Dans le cas du cérium, l'extraction d'un électron  $3d$  crée un trou de cœur et l'interaction coulombienne entre ce trou de cœur et les états  $4f$  caractérisée par une énergie  $U_{fc}$  provoque une

forte modification de l'énergie des états de  $4f^1$  et  $4f^2$  dans l'état final comme le montre la figure 2.26(a). Sur cette figure,  $\epsilon_f$  correspond à l'énergie de l'orbitale  $4f$  et  $U$  l'énergie coulombienne intra atomique des états  $4f$ . Ces paramètres proviennent du modèle d'Anderson [75] que l'on décrira dans le chapitre 3 sur l'effet Kondo. Un paramètre supplémentaire doit être introduit pour tenir compte de l'hybridation entre les électrons  $4f$  du cérium et les électrons de conduction. Ce paramètre est noté  $\Delta$  et détermine le mélange des configurations  $4f^0$ ,  $4f^1$  et  $4f^2$  dans l'état initial et dans l'état final. Sa valeur dépend du matériau. A cause de la modification des états, les spectres de photoémission  $3d$  seront constitués de trois structures  $4f^0$ ,  $4f^1$  et  $4f^2$ . On peut voir par exemple sur la figure 2.26(b) différents spectres des états  $3d$  du cérium pour différents composés intermétalliques présentant ces différentes contributions.



**FIGURE 2.26** – Représentation schématique des énergies des états  $4f$  avant et après extraction d'un électron de cœur. b) États de cœur  $3d$  du cérium pour différents composés intermétalliques (adapté de [76]).

Pour déterminer la valence du cérium, on se base sur le modèle présenté par J. M. Imer et E. Wuilloud [74]. On commence par écrire l'Hamiltonien dans une base  $\{|g^i\rangle\}$  décrivant les états  $4f$  sans trou de cœur.

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \Delta & 0 \\ \Delta & \epsilon_f & \sqrt{2}\Delta \\ 0 & \sqrt{2}\Delta & 2\epsilon_f + U \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Lorsqu'on le diagonalise, on obtient un état fondamental  $|G\rangle$  associé à une énergie propre  $E_G$  et que l'on peut écrire comme :

$$|G\rangle = \sum_{i=0}^2 s_i |g^i\rangle \quad (2.29)$$

Le nombre d'occupation  $n_f$  pour les états  $4f$  (la valence) est donné par :

$$n_f = |s_1|^2 + 2|s_2|^2 \quad (2.30)$$

On peut ensuite écrire l'Hamiltonien dans une base  $\{|h^i\rangle\}$  caractérisant le système après la création d'un trou comme :

$$H_c = \begin{pmatrix} 0 & \Delta & 0 \\ \Delta & \epsilon_f - U_{fc} & \sqrt{2}\Delta \\ 0 & \sqrt{2}\Delta & 2(\epsilon_f - U_{fc}) + U \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

On doit ensuite déterminer les vecteurs propres  $|F^i\rangle$  associé aux énergies propres  $E_i$  :

$$|F^i\rangle = \sum_{j=0}^2 t_{ij} |h^j\rangle \quad (2.32)$$

On peut calculer l'intensité des états de cœur grâce à :

$$I_c(E) \propto \sum_{i=0}^2 \left| \sum_{j=0}^2 t_{ij} s_j \right|^2 \delta(E - E_G + E_i) \quad (2.33)$$

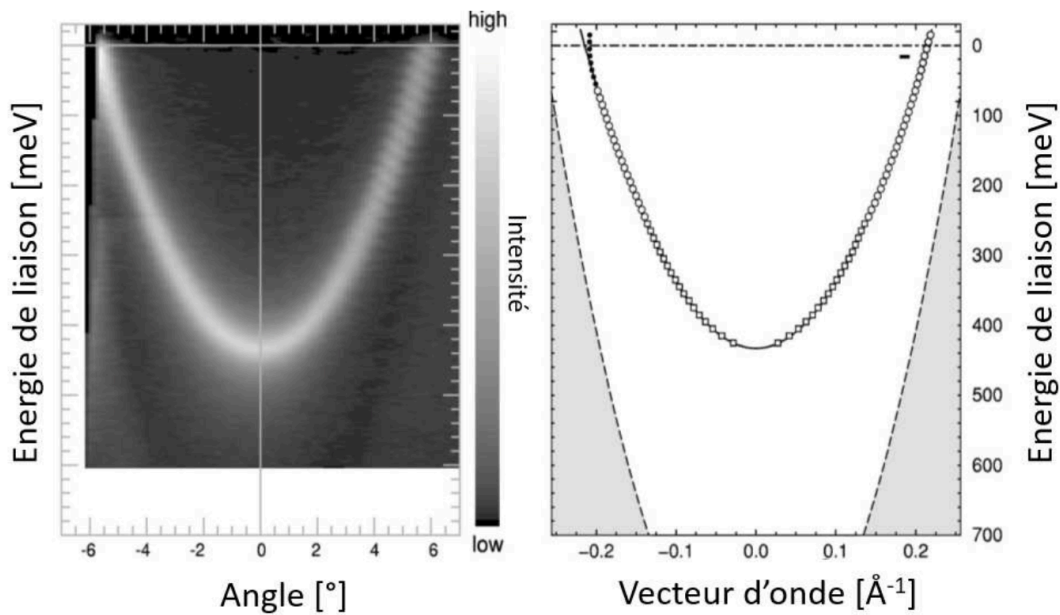
On doit ensuite ajuster les valeurs de  $\epsilon_f$ ,  $U$ ,  $U_{fc}$  et  $\Delta$  pour correspondre aux spectres mesurés sur les états de cœur 3d du cérium et calculer  $n_f$  grâce à 2.30.

### Photoémission résolue en angle

On a vu que l'analyseur de photoémission pouvait mesurer l'énergie cinétique des électrons et leur angle d'émission  $\theta$ . De plus, on a montré que grâce à l'équation 2.18, on pouvait remonter au vecteur d'onde. Ainsi, on peut cartographier l'intensité de photoélectron en fonction de leur angle d'émission  $\theta$  et de leur énergie cinétique, puis on transforme numériquement l'angle d'émission en vecteur d'onde à partir de la relation 2.18. Ceci correspond aux mesures de photoémission résolue en angle ce qui permet d'obtenir la structure de bandes d'un matériau. On peut voir, par exemple, sur la figure 2.27 une mesure ARPES de la surface de Cu(111), le long de la direction  $\Gamma K$  et montrant la dispersion de l'état de Shockley [77].

### Photoémission résonante

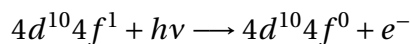
La photoémission résonante est une technique extrêmement utile pour amplifier le signal provenant d'états de valence ayant une faible section efficace ou lorsque l'espèce à étudier est en très faible quantité à la surface. C'est le cas dans cette thèse pour le cérium : la densité d'atomes de terre rare est très faible, typiquement 0.25 atomes par  $\text{nm}^2$ . L'idée générale de cette technique est d'identifier une énergie de photon pour laquelle le poids spectral des états f est important (résonance) et une énergie pour laquelle celui-ci est faible (antirésonance). Ensuite, on enregistre les spectres de photoémission (Intensité vs Energie de liaison) pour ces deux énergies de photons. En les comparant, il est alors possible d'identifier la contribution des états f au poids spectral.



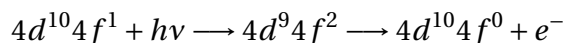
**FIGURE 2.27** – A gauche : mesure brute de photoémission UV (signal sortant de l’analyseur et enregistré sur la caméra CCD), résolue en angle réalisée sur une surface de Cu(111) et montrant la dispersion de l’état de surface. A droite : même mesure après transformation de l’angle en vecteur d’onde. Adapté de [78].

D’un point de vue pratique, on utilise une source de photon d’énergie variable (typiquement, le synchrotron). On fait varier l’énergie  $h\nu$  des photons incidents autour d’un seuil d’adsorption associé à un niveau de coeur de l’espèce chimique à considérer. Au seuil d’adsorption, deux processus rentrent en compétition. Il s’agit du processus de photoémission d’un état de valence et de l’adsorption du photon par un électron de coeur suivie d’une désexcitation conduisant à l’émission d’un électron. Il est possible de montrer que la probabilité d’émission de l’électron en fonction de l’énergie du photon incident suit une dépendance de type profil de Fano [56]. Dans le cas particulier du Ce, le seuil d’adsorption pour l’étude des états 4f est celui des états 4d. Ainsi, les deux processus en compétition sont :

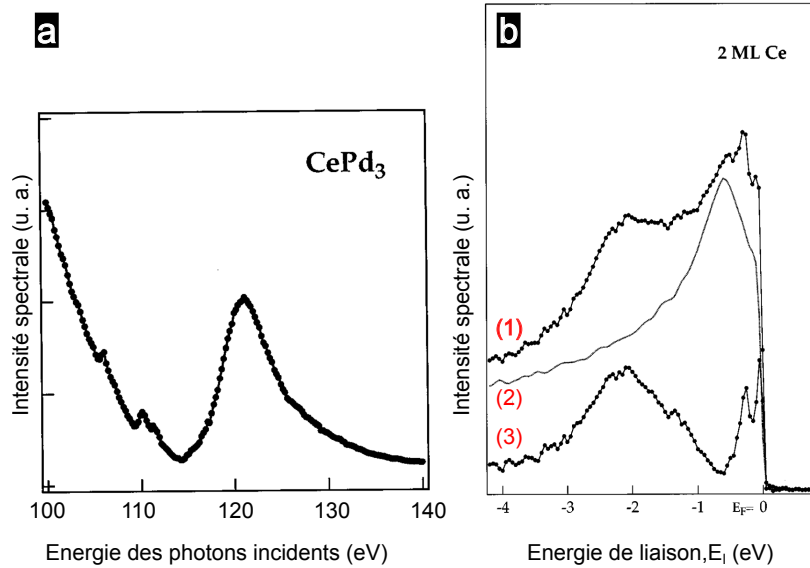
- le processus normal de photoémission :



- l’excitation d’un électron 4d dans la couche 4f et la désexcitation Auger (ou transition super Coster-Kronig)



Toujours dans le cas du Ce, on enregistre le poids spectral à une énergie de liaison correspondant à un état f, typiquement à  $E_l = -0.3$  eV pour l’état  $4f^1$  ou  $E_l = -2$  eV pour l’état  $4f^0$  que l’on trace ensuite en fonction de l’énergie de photons. On obtient une courbe typique présentant un profil de Fano comme celle représentée à la figure 2.28(a). Les spectres enregistrés à la résonance (spectre (1)) et à l’antirésonance (spectre (2)) pour une bicouche de Ce epitaxié sont représentés à la figure 2.28(b). La différence de ces deux spectres permet de mettre en exergue le signal provenant des états initiaux 4f (spectre (3)).

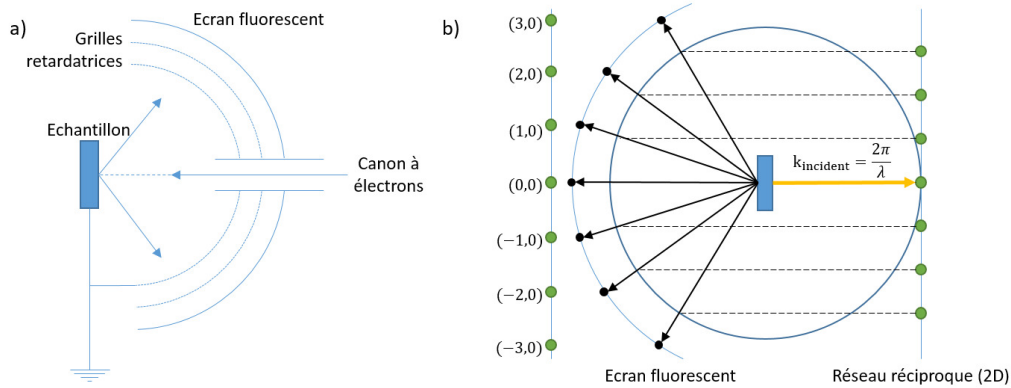


**FIGURE 2.28** – Exemples de mesures de photoémission résonante sur un composé à base de cérium : (a) Mesure de l’intensité spectrale à une énergie de liaison de 0.3 eV en fonction de l’énergie de photon pour le composé intermétallique CePd<sub>3</sub> montrant un profil typique de Fano, (b) (1) Spectres à la résonance ( $h\nu = 122$  eV) et (2) à l’antirésonance ( $h\nu = 118$  eV) obtenus sur une bicouche atomique de Ce épitaxié sur Fe. Le spectre (3) est la différence des spectres (1) et (2), adapté de [79].

## 2.6 Diffraction d’électrons lents

La diffraction d’électrons lents, d’acronyme LEED pour Low Energy Electron Diffraction en anglais, est un outil de caractérisation de la structure cristalline d’une surface. Il repose sur l’interaction d’électrons de faibles énergies (20-200 eV) avec la matière. Ces électrons sont émis par un canon en un faisceau monochromatisé et collimaté. Les électrons diffractés par l’échantillon sont émis vers un écran fluorescent. Les ondes électroniques forment alors sur l’écran un motif, dit "cliché LEED", représentatif du réseau réciproque de la surface cristalline. Du fait de la faible énergie des électrons, cette technique ne sonde que les derniers plans atomiques de la surface. Le schéma de principe est représenté à la figure 2.29(a).



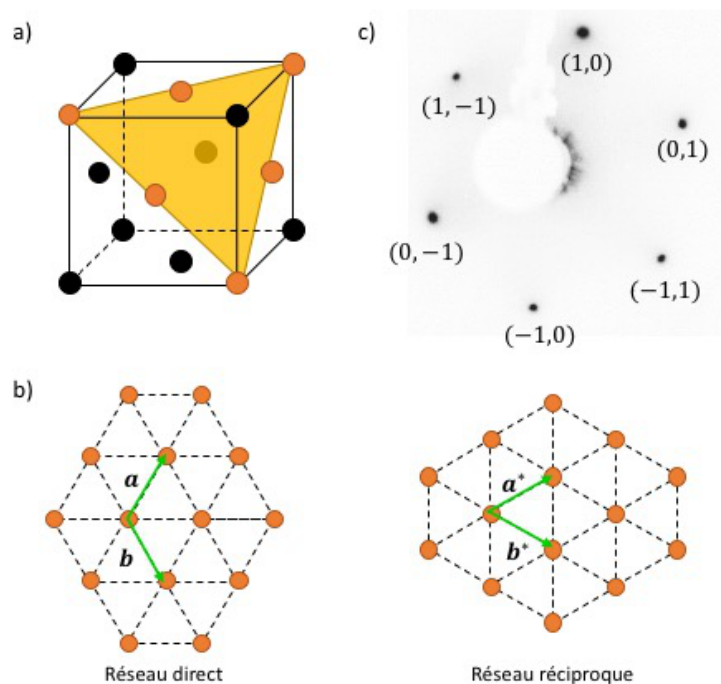


**FIGURE 2.29** – (a) Schéma de principe du LEED, (b) construction de la sphère d'Ewald.

La longueur d'onde des électrons est donnée par :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e e E_c}} \quad (2.34)$$

où  $E_c$  est l'énergie cinétique des électrons. Pour pouvoir comprendre la diffraction, on peut utiliser la sphère d'Ewald (fig. 2.29(b)).



**FIGURE 2.30** – (a) Réseau cubique face centré du cristal d'argent et en jaune la représentation de la coupe pour une surface (111) (les atomes appartenant à ce plan sont en orange) (b) représentation à gauche du réseau direct et à droite du réseau réciproque de la surface d'Ag(111), (c) exemple de cliché LEED sur Ag(111) (énergie des électrons : 117.4 eV)

On peut voir figure 2.30(c), un exemple de cliché LEED obtenu sur une surface d'Ag(111). Pour

le comprendre, on part du fait que l'argent cristallin est cubique à faces centrées comme représenté sur la figure 2.30(a). Le réseau direct de la surface (111) est obtenu en coupant le cristal suivant le plan représenté à la figure 2.30(a). Le réseau réciproque correspondant est schématisé à la figure 2.30(c) avec le cliché LEED correspondant. Le LEED permet de caractériser une surface dans l'espace réciproque. La sensibilité du LEED à plusieurs plans atomiques a pour avantage de faire apparaître les réseaux des auto-assemblages de surface ainsi que celui du substrat sur un même cliché. Cela permet de déterminer l'orientation respective de la maille de l'adsorbat par rapport au substrat.

## Introduction à l'effet Kondo

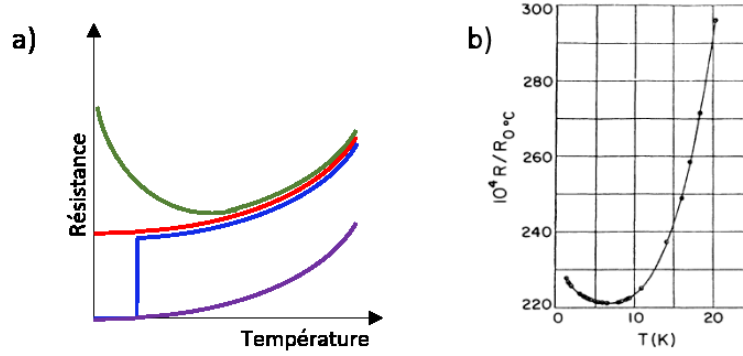
Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'effet Kondo issu d'un spin porté par une molécule déposée sur une surface métallique. Dans ce chapitre, nous introduirons, dans un premier temps, les modèles historiques permettant de décrire une impureté magnétique atomique en interaction avec un bain d'électrons de conduction. Dans un deuxième temps, nous discuterons des signatures spectroscopiques de cet effet en photoémission et spectroscopie tunnel. Enfin nous introduirons les concepts clés récents de l'effet Kondo moléculaire que nous illustrerons à travers des exemples récents de la littérature.

### 3.1 Modèles historiques

L'étude de l'évolution de la résistance électrique en fonction de la température est un moyen d'obtenir de nombreuses informations sur les corrélations électroniques au sein d'un matériau. Avant 1930, on ne connaissait que deux évolutions possibles : celle d'un métal pur (courbe rouge à la figure 3.1(a)), d'une part et celle d'un métal supraconducteur d'autre part (courbe bleue à la figure 3.1(a)).

Cependant, des mesures de résistivité de l'or contenant des impuretés magnétiques en fonction de la température montrèrent la présence d'un minimum de résistance (Fig.3.1(b)) inexplicable par les modèles existants de l'époque [80]. Cet effet ne fut compris que 30 ans plus tard par Jun Kondo [5] qui calcula au second ordre en  $J$  (où  $J$  est la constante d'échange dans le modèle de Kondo) l'évolution de la résistance grâce à un modèle d'échange antiferromagnétique s-d entre une impureté magnétique et un bain d'électrons de conduction. Ceci constitue un problème à N corps et a permis l'apparition de nouvelles méthodes de calcul telle que la méthode du groupe de renormalisation numérique développée par Wilson [81]. Dans la partie 3.1.1, on s'intéressera au cas historique de l'effet Kondo présent dans des métaux possédant des impuretés atomiques. Ce modèle ne permet pas toutefois de décrire que les excitations de basse énergie du système (on verra qu'il s'agit des fluctuations de spin) et de définir son échelle d'énergie caractérisée par une énergie, appelée énergie Kondo  $E_K$  associée à une température  $T_K$  ( $E_K = k_B T_K$ ). Pour prendre en

compte les excitations de haute énergie, il est nécessaire d'utiliser le modèle d'Anderson [75] que l'on décrira dans la partie 3.1.2. Dans la partie 3.1.3, on montrera comment relier les paramètres du modèle de Kondo, décrivant la physique de basse énergie, à ceux du modèle d'Anderson, décrivant en plus les excitations de charges de plus haute énergie.



**FIGURE 3.1** – (a) Evolution de la résistance électrique pour différents types de matériau : un métal pur (en rouge), un métal normal (en violet), un supraconducteur (en bleu) et un matériau présentant un effet Kondo (en vert), (b) une des premières mesures de l'effet Kondo réalisée sur de l'or (tiré de [80]).

### 3.1.1 Modèle de Kondo

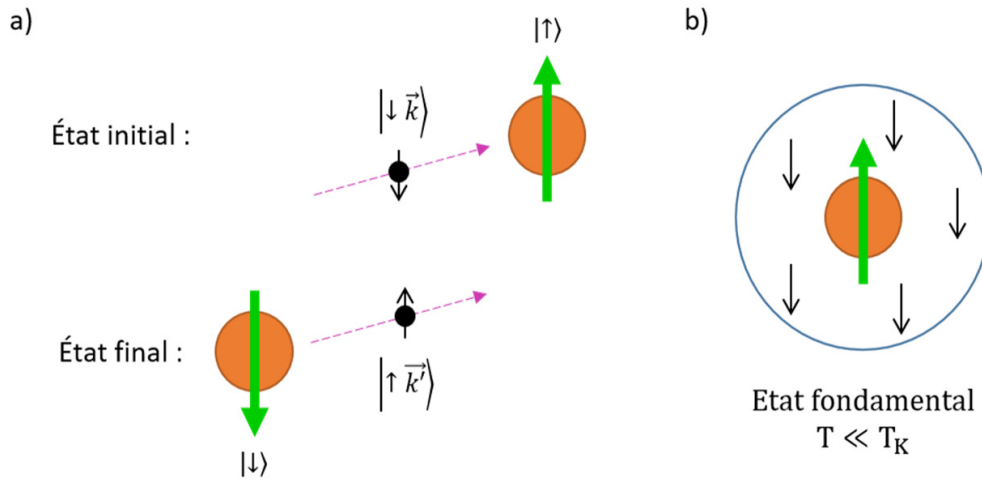
Le modèle Kondo [5] décrit une impureté magnétique dans un cristal. Il est basé sur un modèle d'échange s-d entre le spin localisé  $\vec{S}$  d'une impureté magnétique et les électrons de conduction du cristal. En 1951, Zener [82] proposa un Hamiltonien décrivant ce problème, l'Hamiltonien d'échange s-d :

$$H_{sd} = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} J_{\vec{k}, \vec{k}'} (S^+ a_{\vec{k}\downarrow}^\dagger a_{\vec{k}'\uparrow} + S^- a_{\vec{k}\uparrow}^\dagger a_{\vec{k}'\downarrow} + S_z (a_{\vec{k}\uparrow}^\dagger a_{\vec{k}'\uparrow} - a_{\vec{k}\downarrow}^\dagger a_{\vec{k}'\downarrow})) \quad (3.1)$$

où  $S_z$  et  $S^\pm = S_x \pm iS_y$  sont les opérateurs de spin pour un spin  $\vec{S}$  et où l'opérateur  $a_{\vec{k}\sigma}$  (respectivement  $a_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ ) est l'opérateur destruction (respectivement création) d'un électron de conduction de spin  $\sigma$ . Jun Kondo a montré qu'il fallait avoir une constante d'échange négative pour expliquer les expériences ce qui signifie que les électrons du métal et l'impureté sont couplés antiferromagnétiquement. Ceci est représenté figure 3.2(a) où on peut voir qu'un électron arrive sur l'impureté et est diffusé avec un renversement du spin. Ce phénomène de fluctuations de spin est associé à une échelle d'énergie  $E_K$  auquel on associe une température  $T_K$  comme annoncé précédemment. On peut montrer que [5] :

$$T_K \propto e^{-1/2N(E_F)|J|} \quad (3.2)$$

où  $N(E_F)$  est la densité d'état au niveau de Fermi du métal. Voyons maintenant ce qu'il se passe en fonction de la température. A température nulle, la situation est celle schématisée sur la figure 3.2(b). Dans ce cas, le spin de l'impureté est totalement écranté par celui des électrons de conduction, ce qui correspond à une quasi-particule. On a donc un état fondamental singulet non magnétique. Lorsque l'on augmente la température jusqu'à être proche de la température de Kondo, on va commencer à peupler le premier état excité magnétique. Lorsque la température devient très grande devant la température Kondo, le spin de l'impureté n'est plus écranté et on perd cette nature de quasi-particule caractéristique de l'effet Kondo.



**FIGURE 3.2** – (a) Diffusion des électrons sur l'impureté Kondo et phénomène de retournement de spin, (b) schéma de l'état fondamental montrant comment le spin de l'impureté est totalement écranté par les électrons de la bande de conduction du métal hôte et forme un état singulet sur une distance  $\xi_K = \frac{\hbar v_F}{k_B T_K}$  (avec  $v_F$  la vitesse de Fermi du métal hôte) à cause du couplage antiferromagnétique.

### 3.1.2 Modèle d'Anderson à une impureté

Le modèle d'Anderson développé dans les années 60, traite le cas d'une impureté en interaction avec les électrons de conduction d'un métal [75]. Cette impureté porte, dans l'article original, une orbitale  $d$  et d'énergie  $\epsilon_d$ . Dans la suite nous nous baserons sur une orbitale  $4f$  et plus précisément sur le cas du cérium (de configuration électronique  $[Xe]4f^15d^16s^2$ ), d'énergie  $\epsilon_f$  (qui correspond à l'énergie de l'orbitale avec un électron) et  $N_f$  fois dégénérées. Les électrons de conduction seront considérés comme des ondes planes notées  $|\vec{k}\rangle$  et ceux de l'orbital  $f$  seront notés  $|f_n\rangle$  (où  $n$  est le nombre d'électron  $f$  du cérium). Ainsi, le couplage entre les électrons de conduction et l'impureté sera l'élément de matrice  $V_{\vec{k}} = \langle \vec{k} | H | f \rangle$ . De plus, on doit prendre en compte l'interaction coulombienne intra-atomique pour les états  $4f$  :

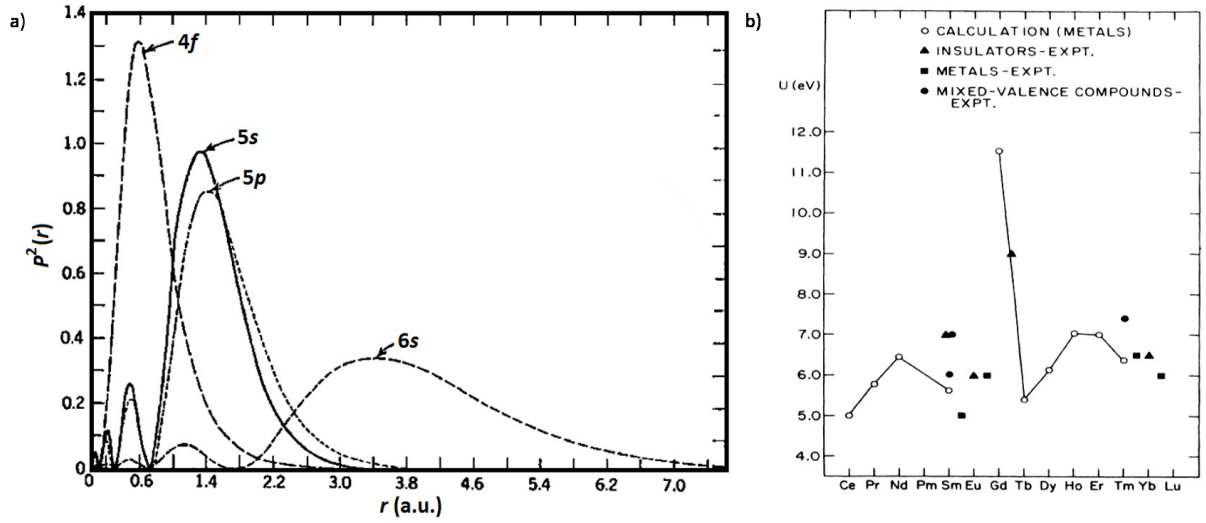
$$U = \int \Phi_f^*(\vec{r}) \Phi_f'^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Phi_f(\vec{r}) \Phi_f'(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.3)$$

Dans le modèle d'Anderson,  $U$  représente l'énergie qu'il faut fournir pour pouvoir doublement occuper l'orbitale  $4f$ . On peut calculer sa valeur pour les différentes terres rares en développant l'équation 3.3 suivant les intégrales de Slater. On obtient au premier ordre, les valeurs reportées à la figure 3.3(b) [83]. La valeur de  $U$  est donnée pour un atome dans un environnement métallique.

Maintenant que l'on connaît les paramètres clés du modèle d'Anderson ( $U$ ,  $\epsilon_f$ ,  $\Delta$  tel que  $\Delta^2 = \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k},f}|^2$ ), on peut écrire l'Hamiltonien :

$$H_A = \underbrace{\sum_{\vec{k},\sigma} \epsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} + \epsilon_f \sum_{\sigma} a_{f\sigma}^\dagger a_{f\sigma} + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow}}_{H_0} + \underbrace{\sum_{\vec{k},\sigma} V_{\vec{k}} (a_{\vec{k},\sigma}^\dagger a_{f,\sigma} + c.c.)}_{H_{int}} \quad (3.4)$$

où  $\sigma$  permet de prendre en compte le spin des électrons ainsi que la dégénérescence de l'orbitale (en effet, contrairement aux états  $3d$  caractérisés par leur spin  $\vec{S}$ , les états  $4f$  sont caractérisés par leur moment angulaire  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ).



**FIGURE 3.3** – (a) Fonction d'onde pour différentes orbitales (tiré de [84]), (b) évolution de l'interaction coulombienne pour les différentes terres rares (tiré de [83]).

Le premier terme permet de décrire les électrons de conduction, les deux suivant décrivent l'orbitale  $f$  de l'impureté et le dernier terme permet de coupler l'impureté aux électrons de conduction. On peut montrer que les énergies propres de  $H_0$ ,  $E_n$  associés au vecteur propre  $|f_n\rangle$ , où  $n$  est le nombre d'électrons  $f$ , sont de la forme :

$$E_n = n\epsilon_f + \frac{n(n-1)}{2}U \quad (3.5)$$

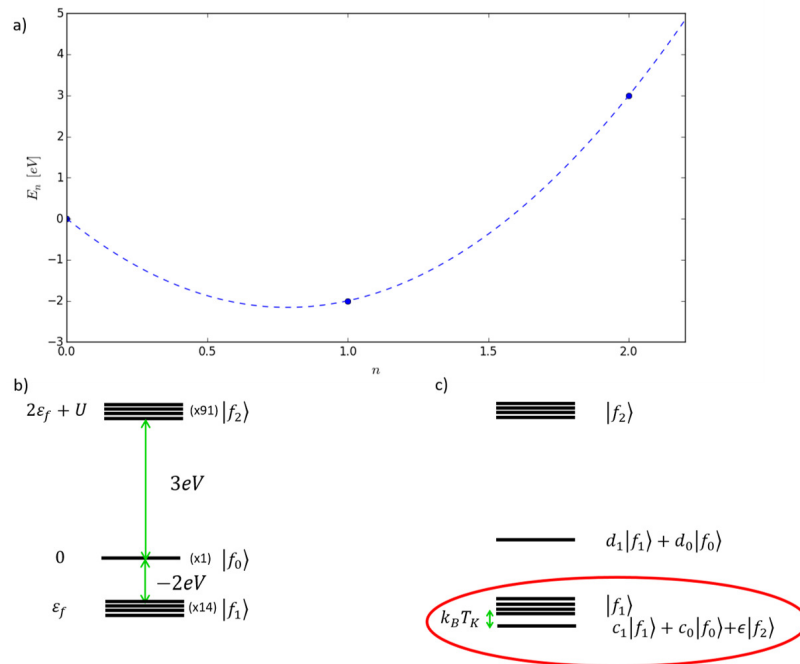
On peut voir sur la figure 3.4(a) et (b), l'évolution de l'énergie en fonction du nombre d'occupation de l'orbitale  $4f$  ainsi qu'une représentation des trois premiers états avec leur dégénérescence associée.

Lorsque l'on rajoute l'effet de  $H_{int}$ , les états  $f$  vont se coupler avec les électrons de conduction par l'intermédiaire de  $V_{\vec{k}}$ . Ainsi l'état fondamental, au lieu d'être purement  $|f_1\rangle$  sera un état singulet et qui sera un mélange d'états entre  $|f_1\rangle$ ,  $|f_0\rangle$  et  $|f_2\rangle$  (c'est-à-dire où l'orbitale  $f$  possède zéro, un ou deux électron(s) et où on trouve  $N$ ,  $N-1$ ,  $N-2$  électrons de conduction respectivement) :

$$|G.S\rangle = c_0|f_0\rangle + c_1|f_1\rangle + \epsilon|f_2\rangle \quad (3.6)$$

On se limite aux trois premiers états car la valeur de la répulsion coulombienne  $U$  est grande devant l'énergie de liaison des états  $4f$  et devant l'hybridation, ce qui permet de négliger les états avec  $n > 2e^-$ . Ainsi, on verra que l'on peut ne prendre en compte que les états  $|f_1\rangle$  et  $|f_0\rangle$  dans le processus de photoémission. De plus, on peut définir le nombre d'occupation de l'orbitale  $f$  dans son état fondamental en fonction de ces coefficients ce qui donne :

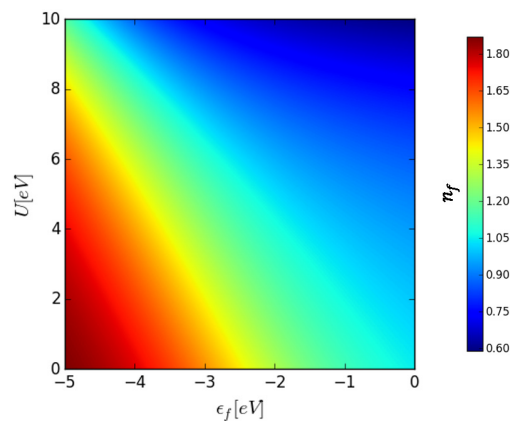
$$n_f = |c_1|^2 + 2|\epsilon|^2 \approx |c_1|^2 < 1 \quad (3.7)$$



**FIGURE 3.4** – (a) Etats propres de  $H_0$  dans le modèle d’Anderson pour un nombre  $n$  d’électrons 4f dans le cas du cérium ( $\epsilon_f = -2$  eV et  $U = 7$  eV), (b) spectre en énergie des trois premiers états 4f du cérium ainsi que leur dégénérescence respective pour 0, 1 et 2 électrons 4f avant hybridation, (c) spectre en énergie des premiers états du cérium après hybridation.

Ainsi, on peut voir que le couplage avec des électrons de conduction conduit à une valence dite intermédiaire pour l’impureté. Celle-ci dépend donc : de  $U$ ,  $\epsilon_f$  et l’hybridation  $\Delta^2 = \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}f}|^2$ . Cette dépendance peut être vue sur la figure 3.5 où l’on peut voir l’évolution de  $n_f$  en fonction de  $U$  et  $\epsilon_f$  et en prenant l’hybridation constante ( $\Delta = 1.5$  eV) calculée de manière simplifiée par la méthode décrite dans [74].

Sur la figure 3.4(c), on peut voir mis en évidence l’état fondamental et le premier état excité. L’état fondamental est un état singulet. On peut ainsi voir que l’échelle d’énergie caractéristique des fluctuations de spin est liée à la différence d’énergie entre l’état fondamental et le premier état excité.



**FIGURE 3.5** – Évolution de la valence du cérium en fonction de  $U$  et  $\epsilon_f$  dans le cadre d’un calcul simplifié décrit dans [74] avec  $\Delta = 1.5$  eV

### 3.1.3 Lien entre le modèle Kondo et le modèle d'Anderson

En 1966, Schrieffer et Wolff ont montré, grâce à la transformation éponyme, que l'Hamiltonien Kondo et celui d'Anderson étaient liés [85]. Cette approche fait intervenir une transformation canonique qui élimine les états de haute énergie (c'est-à-dire les états  $|f_0\rangle$  et  $|f_2\rangle$ ). Ils montrent que ces deux modèles sont, dans la limite du moment local, une description de la même physique. Cette limite du moment local fait tendre  $U, \epsilon_f, \Delta^2 = \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}f}|^2$  vers l'infini tout en gardant le rapport  $\Delta^2/\epsilon_f$  fini (voir équation 3.4). On peut montrer que, si on considère les basses températures, la constante d'échange  $J$  du modèle Kondo peut être réécrite grâce aux paramètres du modèle d'Anderson ( $U, \epsilon_f, \Delta$ ) :

$$J_{eff} = -\frac{U\Delta^2}{|\epsilon_f|(U-|\epsilon_f|)} < 0 \quad (3.8)$$

On peut ainsi exprimer la température Kondo comme :

$$k_B T_K = \sqrt{2\Delta \frac{U}{\pi} e^{-\frac{\pi}{2\Delta} (|\frac{1}{\epsilon_f}| + |\frac{1}{\epsilon_f} + U|)^{-1}}} \quad (3.9)$$

## 3.2 Signature de l'effet Kondo en spectroscopie

### 3.2.1 Photoémission

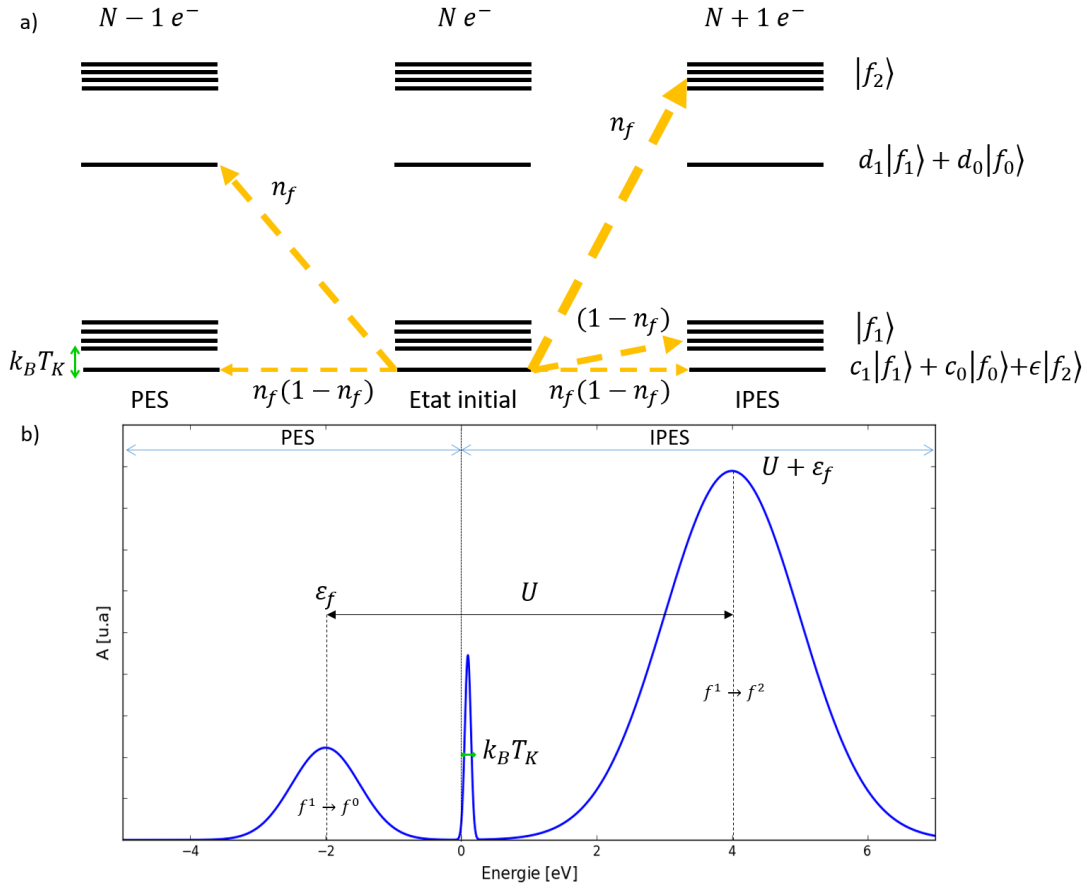
Comme on l'a vu dans le chapitre 2 (partie 2.5.1), la fonction spectrale permet de décrire la réponse d'un système à  $N$  électrons lorsque l'on retire ( $A^<(\vec{k}, E)$ ) ou que l'on ajoute ( $A^>(\vec{k}, E)$ ) un électron. Pour accéder expérimentalement à  $A^<(\vec{k}, E)$  et  $A^>(\vec{k}, E)$  on utilise respectivement la photoémission et la photoémission inverse. Pour décrire la photoémission on doit appliquer à l'état fondamental  $|G.S\rangle$  (décrit par  $|G.S\rangle = c_1|f_1\rangle + c_0|f_0\rangle + \epsilon|f_2\rangle$ ) un opérateur annihilation  $a_f$  pour retirer un électron. Le spectre des états pour le système à  $N-1$  électrons reste identique à celui à  $N$  électrons (de même que pour le système à  $N+1$  électrons) car on est dans le cas d'un métal et donc au niveau de Fermi il y a un grand nombre d'électrons, ce qui implique que retirer (ou ajouter) un électron ne change pas fondamentalement le système. On peut donc définir la probabilité de transition vers un état final  $|F\rangle$  à  $N-1$  électrons :

$$W_{PES}^{|F\rangle} = |\langle F|a_f|G.S\rangle|^2 = |c_1\langle F|f_0\rangle + \epsilon\langle F|f_1\rangle|^2 \approx |c_1\langle F|f_0\rangle|^2 \quad (3.10)$$

Il faut donc, pour avoir un produit scalaire non nul, que l'état final possède une contribution  $|f_0\rangle$ .

On peut voir à la figure 3.6(a) les différents canaux possibles avec leurs poids respectifs. Si on prend  $n_f \approx c_1^2$  et  $c_0^2 + c_1^2 \approx c_0^2 + n_f \approx 1$ , on obtient la probabilité de transition  $W_{PES}^{|G.S\rangle} \approx n_f(1-n_f)$  et  $W_{PES}^{d_0|f_0\rangle+d_1|f_1\rangle} = n_f|d_0|^2$ . Ainsi, on s'attend à avoir une résonance au niveau de Fermi de poids  $n_f(1-n_f)$  et un pic à  $\epsilon_f$  de poids  $n_f|d_0|^2$ . Ce résultat montre que l'intensité respective des deux structures dépend de l'occupation des états  $4f$  dans l'état initial et donc de l'hybridation entre les états  $f$  et les états de conduction.





**FIGURE 3.6** – (a) Représentation schématique des niveaux d'énergie pour les systèmes à  $N-1$ ,  $N$  et  $N+1$  électrons ainsi que les probabilités de transition associées, (b) représentation de la fonction spectrale du cérium.

Pour décrire la photoémission inverse, on doit appliquer un opérateur création  $a_f^\dagger$  pour rajouter un électron. On définit la probabilité de transition vers un état final  $|F\rangle$  à  $N+1$  électrons :

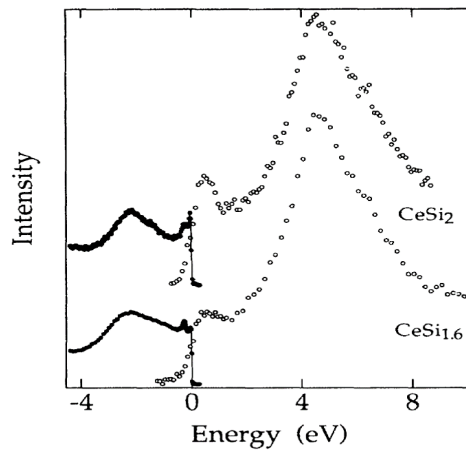
$$W_{IES}^{|F\rangle} = |\langle F|a_f^\dagger|G.S\rangle|^2 = |c_0 \langle F|f_1\rangle + c_1 \langle F|f_2\rangle|^2 \quad (3.11)$$

Il faut donc, pour faire une transition, que l'état final possède une contribution  $|f_1\rangle$  et/ou  $|f_2\rangle$ . On peut voir sur la figure 3.6(a) les différents canaux possibles et on peut en calculer les probabilités de transition. On trouve  $W_{IES}^{|G.S\rangle} \approx n_f(1-n_f)$ ,  $W_{IES}^{|f_1\rangle} \approx (1-n_f)$  et  $W_{IES}^{|f_2\rangle} \approx n_f$ .

Ainsi, la mesure du poids du pic dû aux états  $|f_2\rangle$  sera une mesure de l'état initial d'occupation de l'impureté. De plus, les transitions vers l'état  $|f_1\rangle$ , correspondant à la résonance Kondo, permettent d'obtenir une estimation de l'énergie Kondo du système. La figure 3.6(b) montre l'allure de la fonction spectrale du cérium. On y voit la résonance proche de niveau de Fermi relative aux fluctuations de spin et contenant la physique de basse énergie. On y voit de plus des pics à  $\epsilon_f$  et  $\epsilon_f + U$  relatifs aux fluctuations de charges contenant la physique de haute énergie.

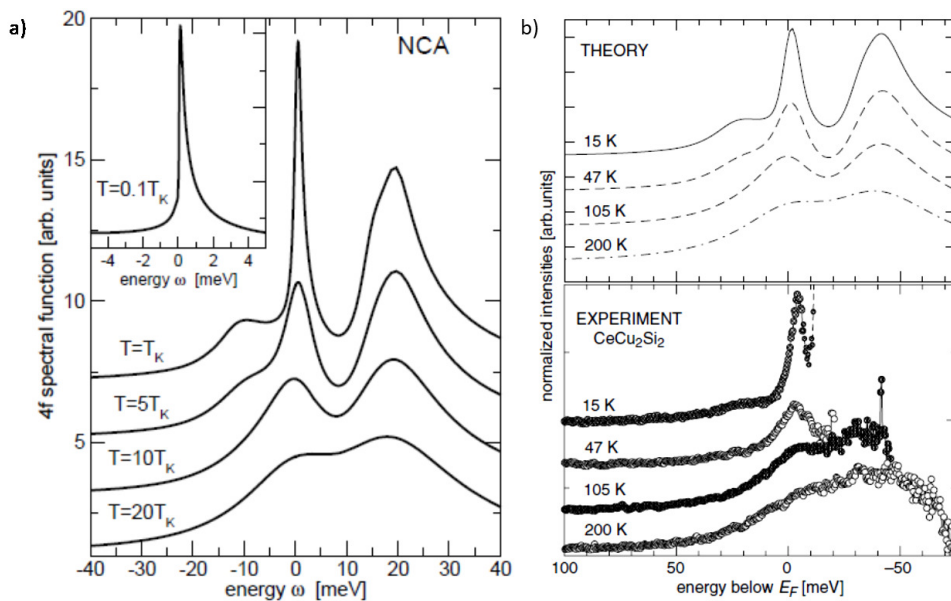
La figure 3.7 retrace la superposition d'un spectre de photoémission et de photoémission inverse pour deux composés de cérium montrant l'accord entre la théorie et l'expérience. On distingue un pic à  $-2.5$  eV qui correspond à la transition décrite par  $W_{PES}^{d_0|f_0\rangle + d_1|f_1\rangle}$ , un pic à 6 eV cor-

répondant à celle décrite par  $W_{IES}^{lf_2}$ . On observe une résonance Kondo proche du niveau de Fermi dans le cas de  $\text{CeSi}_2$ . On remarque la présence de deux pics (aux alentours de  $\pm 0.28$  eV) autour de la résonance Kondo qui correspondent aux répliques de spin orbite de l'état fondamental [86]. En effet, le couplage spin-orbite est très important dans les terres rares [86] et on aura deux répliques dans le cas du cérium car  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  avec  $\vec{L} = 3$  et  $\vec{S} = 1/2$ . On a donc  $J = 5/2, 7/2$ , avec l'état  $J = 5/2$  six fois dégénéré et l'état  $J = 7/2$ , huit fois dégénéré.



**FIGURE 3.7** – Superposition d'un spectre de photoémission  $\text{He II}$  et d'un spectre de photoémission inverse pour deux composés de cérium (tiré de [87]).

La dépendance en température de la résonance Kondo a été étudiée par Bickers et al. [86]. Les spectres théoriques en fonction de la température sont représentés à la figure 3.8(a). On voit clairement que l'intensité du pic Kondo décroît avec la température mais persiste malgré tout jusqu'à environ  $10T_K$ . Des expériences ont été réalisées sur le composé  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . Elles sont montrées à la figure 3.8(b) et sont en parfait accord avec la théorie.

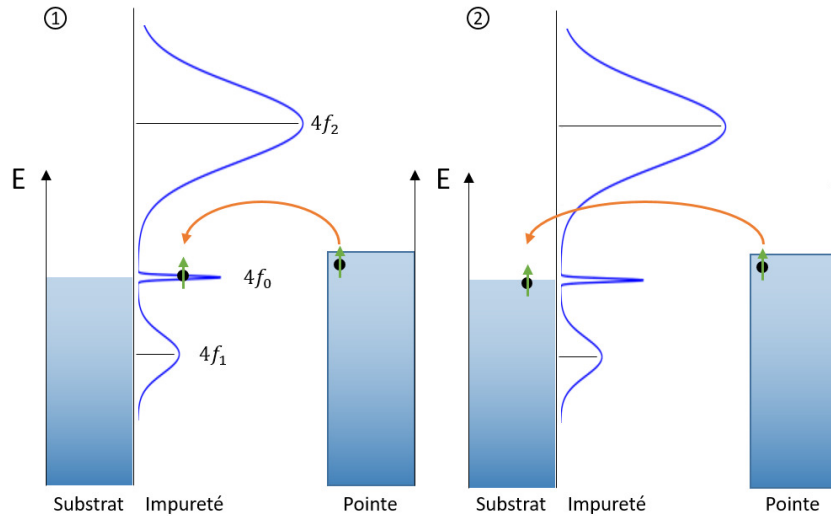


**FIGURE 3.8** – (a) Dépendance en température théorique de la fonction spectrale 4f (tiré de [88]), (b) dépendance en température de la fonction spectrale de  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  ( $T_K = 11$  K) théorique (en haut) et expérimentale (en bas). (tiré de [89]).

Ainsi, grâce à la photoémission, on peut entièrement déterminer les propriétés électroniques d'un système Kondo. Cependant, cette technique intègre plusieurs impuretés car elle est globale. Si on veut accéder à des informations à l'échelle de l'impureté telles que l'influence de l'environnement immédiat (nombre de plus proches voisins, site d'adsorption...), il est nécessaire d'utiliser une sonde locale. On va voir dans la partie suivante comment utiliser le STM et la STS pour détecter l'effet Kondo à l'échelle atomique.

### 3.2.2 Spectroscopie tunnel

En 1998, Madhavan et al. [90] réussirent à observer une manifestation spectroscopique de l'effet Kondo à l'échelle locale en STS sur des atomes de Co sur Au(111). Contrairement à la photoémission, l'étude de l'effet Kondo est plus délicate en STS. En effet, lorsque l'on fait de la spectroscopie tunnel au-dessus d'une impureté Kondo, la signature n'est pas forcément, comme dans le cas de la photoémission, un pic de conductance. La résonance observée est en fait un profil dit de Fano [90–92]. Ce type de résonance a été étudiée pour la première fois en 1935 par Fano [56] dans le cadre de la physique atomique et plus particulièrement sur le couplage entre un (ou plusieurs) état(s) discret(s) d'énergie et un continuum d'états. Ainsi, lors d'une mesure spectroscopique, deux chemins de conduction peuvent être réalisés : (1) à travers l'impureté et (2) à travers le continuum d'états. Ces deux chemins vont interférer et auront comme signature un profil de Fano. Sur la figure 3.9, on peut voir ces différents chemins.



**FIGURE 3.9** – Représentation des différents canaux de conduction possibles pouvant interférer, le chemin n°1 représentant le canal de passage par effet tunnel dans l'impureté et le chemin n°2 permet de passer par effet tunnel dans le continuum d'états.

Pour décrire l'interaction entre un état localisé  $|\Phi_K\rangle$  d'énergie  $E_K$  et un quasi continuum d'état possédant  $N$  états  $|\Phi_i\rangle$  d'énergie  $E_i$ , on utilise l'Hamiltonien suivant :

$$H = E_K |\Phi_K\rangle \langle \Phi_K| + \sum_{i=1}^N E_i |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i| + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N V_{Ki} |\Phi_K\rangle \langle \Phi_i| + h.c. \quad (3.12)$$

En 1992, Grosso proposa une méthode permettant d'écrire l'Hamiltonien sous la forme [93] :

$$H = E_K |\Phi_K\rangle \langle \Phi_K| + \Sigma(E) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c| + V |\Phi_K\rangle \langle \Phi_c| + V^* |\Phi_c\rangle \langle \Phi_K| \quad (3.13)$$

où  $|\Phi_c\rangle$  représente le continuum et  $\Sigma(E)$  la self-énergie. On peut ainsi réécrire cet Hamiltonien sous la forme d'une matrice  $2 \times 2$  :

$$H_{eff} = \begin{pmatrix} E_K & V \\ V^* & \Sigma(E) \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

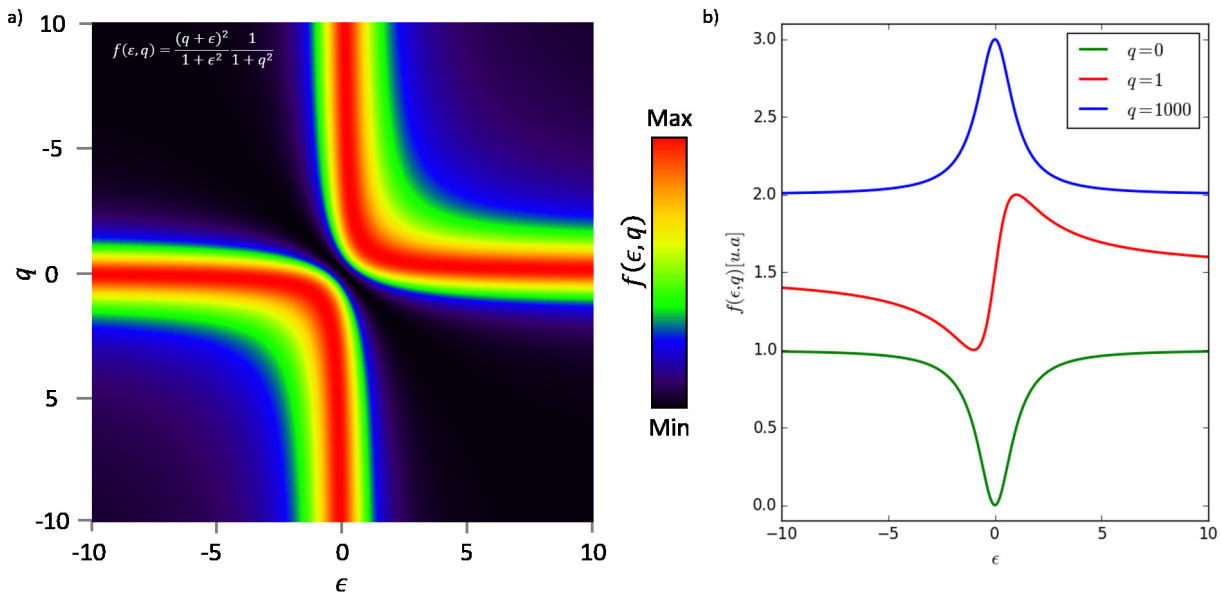
or on peut écrire la fonction de Green comme :

$$G_{eff}(E) = (E - H_{eff})^{-1} = \begin{pmatrix} i\frac{\Delta}{\pi} & -V \\ -V & E - E_K \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

En prenant  $V \in \mathbb{R}$  et  $\Sigma(E) = E - i\Delta/\pi$  et en supposant que les amplitudes de probabilité de passer par effet tunnel à travers l'impureté ou le continuum sont respectivement  $t_K$  et  $t_c$ , on peut écrire l'état final comme une combinaison linéaire des deux états :  $|\psi\rangle = t_K|\Phi_K\rangle + t_c|\Phi_c\rangle$ . La densité locale d'état ( $dI/dV$ ) peut ainsi s'écrire comme :

$$\frac{dI}{dV}(eV) \propto \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \Im(\langle \psi | G(E + i\eta) | \psi \rangle) \propto \frac{(q + \frac{eV - E_K}{\Gamma})^2}{1 + (\frac{eV - E_K}{\Gamma})^2} \quad (3.16)$$

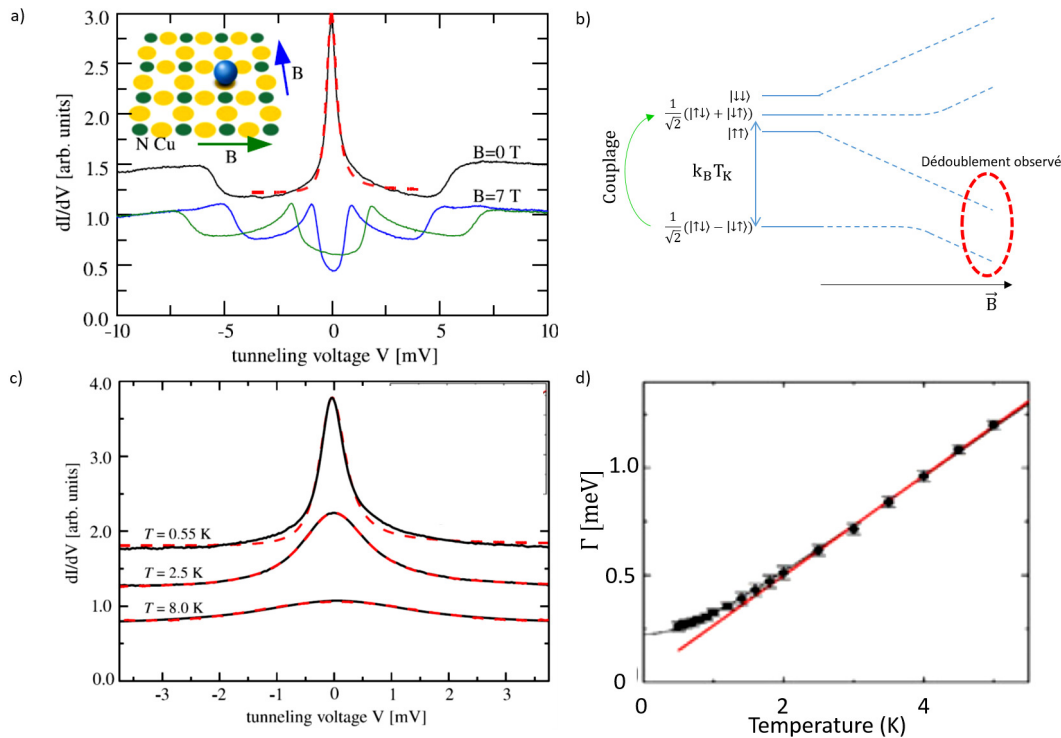
où on a pris  $q = \frac{\Delta}{\pi V} \frac{t_K}{t_c} \in \mathbb{R}$  et  $\Gamma = \frac{2\pi V^2}{\Delta} \approx 2k_B T_K$ . Ainsi, le paramètre dit de Fano  $q$  permet de définir le canal de passage par effet tunnel préférentiel des électrons et  $\Gamma$  représente la demie-largeur à mi-hauteur de la résonance. Grâce à ce dernier paramètre, on peut remonter à la température Kondo [90]. On peut voir sur la figure 3.10(a), une représentation à deux dimensions du profil de Fano en fonction de  $q$  et  $\epsilon = \frac{eV - E_K}{\Gamma}$ . Il existe trois cas limites représentés sur la figure 3.10(b). Le premier,  $|q| \ll 1$ , est une antirésonance, les électrons passent majoritairement à travers le continuum. Le deuxième,  $|q| \approx 1$ , est un profil asymétrique, les électrons passent par les deux canaux avec une probabilité presque égale. Le dernier cas,  $|q| \gg 1$ , est une Lorentzienne, les électrons passent majoritairement par l'état localisé.



**FIGURE 3.10** – (a) Représentation de l'évolution d'un profil de Fano  $f(\epsilon, q)$ , le pré-facteur servant simplement à obtenir  $\max(f(\epsilon, q)) = 1$  pour une meilleure visualisation, (b) profil de Fano pour quelques valeurs remarquables de  $q$  :  $q=0$ ,  $q=1$  et  $q=1000$ .

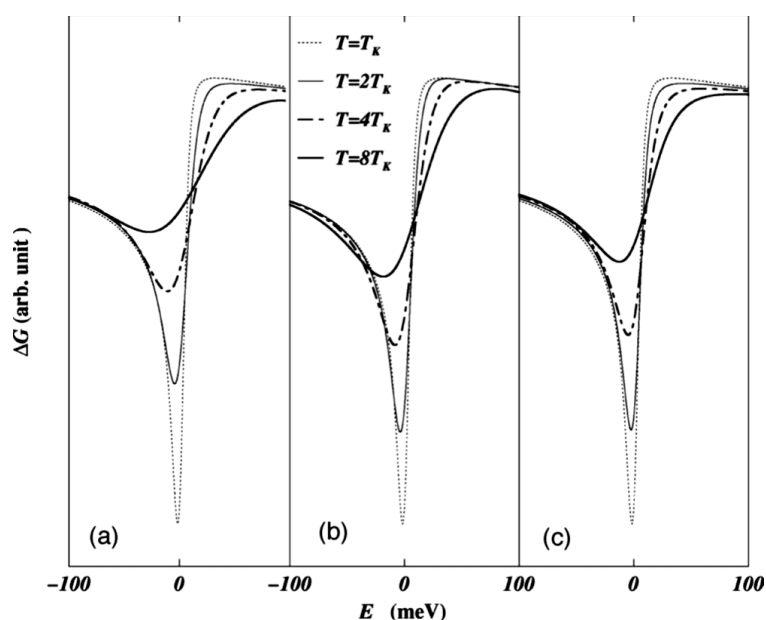
Bien que l'observation d'un profil de Fano par spectroscopie tunnel soit une condition nécessaire pour l'effet Kondo, il n'en est malgré tout pas une preuve. En effet, il peut exister un état atomique localisé proche du niveau de Fermi qui peut donner lieu à un pic en spectroscopie et pouvant être ajustable par un profil de Fano. Par exemple, en 1998 Li et al. ont observé une anti-résonance proche du niveau de Fermi enregistrée sur des adatoms de cérium sur Ag(111) [94]. Ils l'associèrent à un effet Kondo. Toutefois, en 2009, Ternes *et al.* démontrèrent que l'atome de cérium pouvait se lier avec un atome d'hydrogène pour former CeH [95]. Cette molécule possède un mode de vibration très proche de  $E_F$  ce qui donne l'impression d'avoir une anti-résonance faisant penser à un effet Kondo [96].

Pour pouvoir démontrer, en utilisant uniquement la spectroscopie tunnel, que l'on a bien une résonance due à un effet Kondo, il existe deux méthodes. La première est l'étude de la dépendance sous champ magnétique du profil de Fano. Le champ magnétique doit créer un dédoublement du profil de Fano [96]. Le principe de cet effet est représenté sur la figure 3.11(b). Le dédoublement est dû à un couplage entre l'état fondamental  $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$  et l'un des états de l'état triplet  $(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$  conduisant à un déplacement de l'état fondamental. Ceci a, par exemple, été montré dans le cas de Co sur CuN sur Cu(100) et représenté figure 3.11(a) [96]. Cependant, pour observer un effet, le champ magnétique doit être de l'ordre de  $B \propto k_B T_K \mu_B \approx 1.5 [T.K^{-1}] T_K$ . Pour obtenir des champs suffisamment importants pour observer un effet, il faut utiliser une pointe magnétique [97].



**FIGURE 3.11** – Mesures expérimentales réalisées sur des adatoms de Co adsorbés sur CuN/Cu(100) et présentant une température de Kondo de 2.6 K [96]. (a) Spectre STS mesuré à  $T=0.5$  K avec un champ magnétique externe de 0 et 7 T. Les marches à  $V \pm 6$  meV sont dues à des effets inélastiques due à la transition  $m = \pm 1/2 \rightarrow m = \pm 3/2$ , (b) schéma montrant l'effet d'un champ magnétique sur l'état fondamental et sur le premier état excité d'un système avec  $S = 1/2$ , (c) évolution du spectre STS en fonction de la température, (d) évolution de la demi largeur à mi-hauteur d'un profil de Fano en fonction de la température.

La seconde méthode pour prouver que la résonance résulte d'un effet Kondo, est d'étudier la variation de  $\Gamma$  en fonction de la température. En effet, comme pour la photoémission, la largeur de la résonance doit évoluer en fonction de la température. On peut montrer que cette évolution doit suivre une loi de la forme  $\Gamma = \sqrt{(\pi k_B T)^2 + (\sqrt{2} k_B T_K)^2}$  (où ici  $T$  est la température de l'échantillon) [98, 99]. Cependant, si on compare cette expression avec celle caractérisant l'élargissement expérimental dû à la résolution et à la fonction de Fermi de la pointe (qui est  $\sqrt{(3.2 k_B T_{pointe})^2 + (1.7 eV_m)^2}$ ), on voit qu'elles sont similaires si on pose  $1.7 eV_m = \sqrt{2} k_B T_K$ . Donc si la température de la pointe évolue en même temps que celle de l'échantillon, on peut observer une évolution qui semble être celle attendue pour un effet Kondo mais qui en réalité n'est juste due qu'à un élargissement thermique. Ceci est clairement montré par [99] dont une figure est reproduite figure 3.12. On voit clairement que l'élargissement thermique dû uniquement à la pointe est identique à l'élargissement dû uniquement à l'effet Kondo. Ainsi, comme nous l'avons déjà souligné au chapitre précédent, il est important pour toute mesure de connaître la température de la pointe.



**FIGURE 3.12** – Figure issue de [99] montrant l'importance de la température de la pointe. A droite, on peut voir l'élargissement thermique dû à la fonction de Fermi de la pointe pour un profil de Fano sans prendre en compte l'effet Kondo, au centre on peut voir l'élargissement d'un profil de Fano purement à cause de l'effet Kondo et à gauche les deux effets réunis.

Maintenant que nous avons vu à quoi correspondait l'effet Kondo atomique et comment le caractériser expérimentalement, nous allons voir à présent l'effet Kondo moléculaire. Pour cela, on commencera par définir l'interface molécule/métal, puis on introduira un modèle adapté à l'étude de l'effet Kondo moléculaire.

### 3.3 Effet Kondo moléculaire

#### 3.3.1 Interface molécule-métal

Dans un cristal métallique, les électrons sont délocalisés et leurs états électroniques peuvent être décrits par un diagramme de bandes. Les liaisons sont de type métalliques. Dans une mo-

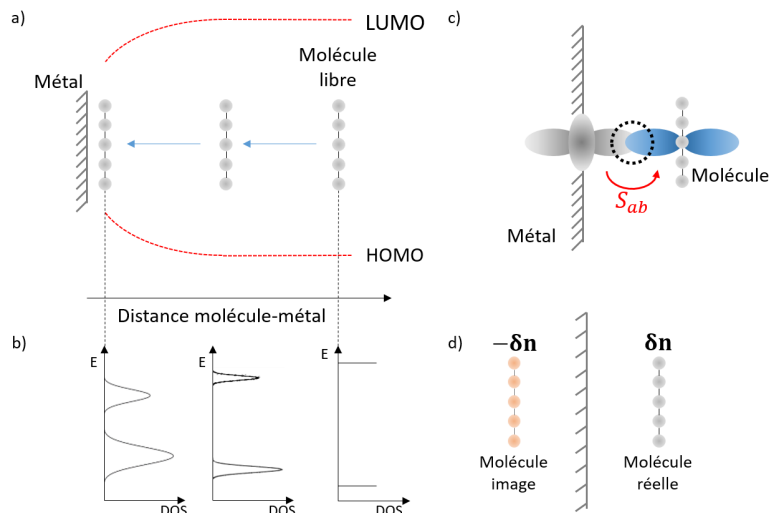
lécule, les atomes sont liés par des liaisons covalentes et les niveaux d'énergie sont discrets et localisés [100]. Par convention, on peut définir les états occupés par rapport à l'état de plus haute énergie occupé (état HOMO, pour *Highest Occupied Molecular Orbital* et d'énergie  $E_H$ ) et on peut définir les états inoccupés par rapport à l'état de plus basse énergie inoccupé (état LUMO, pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* et d'énergie  $E_L$ ). La bande interdite correspondante appelée "gap HOMO-LUMO" est définie par  $E_G = E_L - E_H$ . La densité d'états d'une molécule libre  $\rho(E)$  possédant  $N$  états d'énergies  $E_i$  s'écrira comme :

$$\rho(E) \propto \sum_{i=1}^N A_i \delta(E - E_i) \quad (3.17)$$

Cependant, cette modélisation n'est valable que pour une molécule en phase gazeuse. En effet, lorsqu'une molécule rentre en contact avec une surface métallique, un couplage entre les orbitales du métal et celles de la molécule se crée. Ce couplage est dû au fait de leur recouvrement comme on peut le voir sur la figure 3.13(c). Il est caractérisé par l'intégrale de recouvrement  $S_{ab}$  (où  $a$  est l'orbitale du métal et  $b$  une de celles de la molécule). Ainsi, on couple des états localisés à un quasi-continuum ce qui a pour conséquence de déplacer en énergie les états électroniques de la molécule et d'élargir les niveaux. Ceci est représenté figure 3.13(a) et (b), où l'on peut voir de manière schématique les états HOMO et LUMO se déplacer lorsqu'on approche la molécule de la surface. La densité d'état passe donc d'un peigne de Dirac décrit par l'équation 3.17 à une somme de résonance de Breit-Wigner-Friedel [75] :

$$\rho(E) \propto \sum_{i=1}^N A'_i \frac{\Im(\Sigma_i)}{(E - E_i - \Re(\Sigma_i))^2 + \Im(\Sigma_i)^2} \quad (3.18)$$

où  $\Sigma_i$  est la self énergie associé à l'état  $i$  et  $A'_i$  représente l'intensité dépendant de la symétrie des états du métal et de la molécule et de la distance métal-molécule.



**FIGURE 3.13** – (a) Evolution de l'état HOMO et LUMO en fonction de la distance molécule-surface, (b) évolution de la densité d'état d'une molécule en fonction de la distance molécule-surface, (c) schéma du recouvrement d'une orbitale du métal (indice (a)) et d'une orbitale moléculaire (indice (b)), l'intégrale de recouvrement étant  $S_{ab}$ , (d) schéma équivalent pour une molécule déposée sur une surface, à cause du transfert de charge  $\delta n$  tout se passe comme si il y avait une "image" de la molécule possédant une charge  $-\delta n$ .



Ainsi, le gap HOMO-LUMO de la molécule en contact avec le métal est différent de celui de la molécule en phase gazeuse. Celui-ci dépend du recouvrement entre les orbitales des deux entités et donc de la nature du substrat. On peut en voir une illustration de cet effet dans le tableau 3.1 où sont reportées les énergies des principaux états moléculaires de la base libre H<sub>2</sub>TPP en fonction du substrat [101]. On peut voir que suivant le métal considéré, le gap HOMO-LUMO peut changer de façon drastique. Ceci est dû à un transfert de charge. En effet, la molécule, en contact avec la surface, à un recouvrement d'orbitales comme vu précédemment figure 3.13(c), et un échange d'électrons peut se produire. Ceci aura pour effet de changer l'état de charge de la molécule et fera apparaître un défaut (ou un excès) de charge dans le métal et sur la molécule. Tout se passe comme si on avait une «image» de la molécule dans le métal comme représenté sur la figure 3.13(d) [102].

	Molécule libre	sur Cu	sur Ag	sur Au
HOMO-1 (eV)	-2.73	-4.10	-4.30	-4.10
HOMO (eV)	-2.37	-1.90	-1.90	-1.90
LUMO (eV)	2.63	2.10	2.10	1.00
LUMO+1 (eV)	2.82			2.10
Gap (eV)	5.00	4.00	4.00	2.90

**TABLE 3.1** – Exemple de valeur d'états moléculaires calculés pour une molécule unique de H<sub>2</sub>TPP libre, sur Cu(111), sur Ag(111) et sur Au(111) (tiré de [101]).

On peut maintenant se demander quelle est la position des états de la molécule par rapport au niveau de Fermi [103–105]. Suivant la force de l'interaction molécule-métal, le «niveau de Fermi» de la molécule (c'est à dire pour  $E_{F,mol} = (E_L - E_H)/2$ ) est modifié par rapport à celui du métal. Ainsi, un fort couplage amène  $E_{F,mol} = E_{F,metal}$  et un faible couplage  $E_{F,mol} \neq E_{F,metal}$ . A cause du transfert de charge et du décalage du niveau de Fermi, on peut avoir un état LUMO qui peut être mesuré dans les états occupés (on peut l'observer par exemple sur H<sub>2</sub>Pc sur Ag(111) [36]). On appellera donc cet état l'état F-LUMO (pour *Former Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

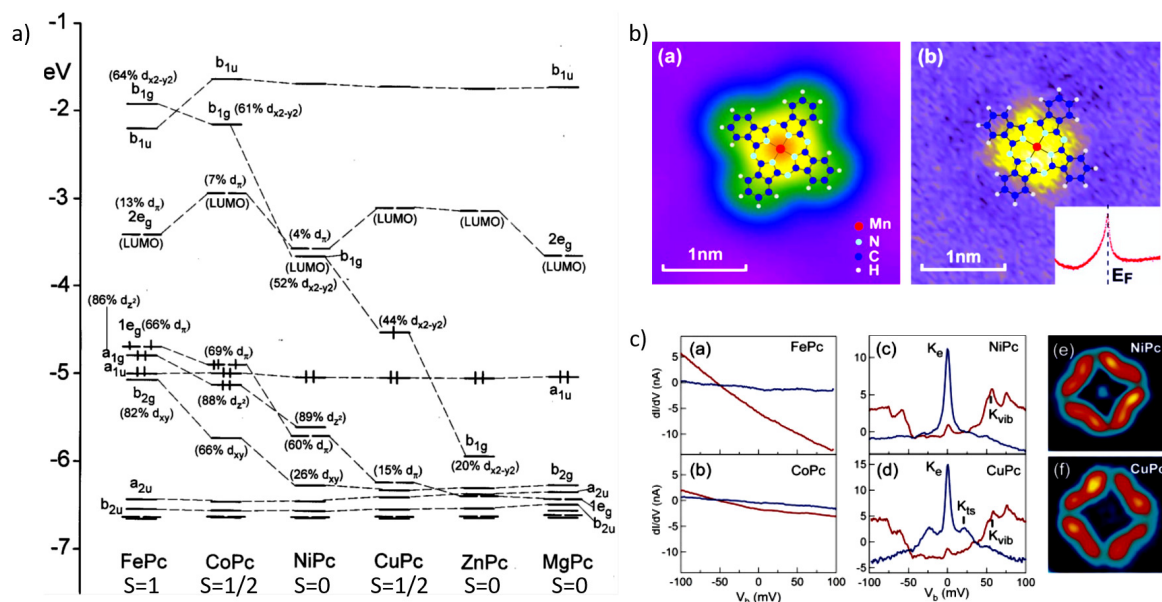
### 3.3.2 Effet Kondo moléculaire

On a vu que la présence d'un moment localisé sur un atome couplé à un continuum d'états pouvait amener à un effet Kondo. Une molécule, de par sa structure électronique, peut posséder un moment localisé, soit intrinsèquement (c'est le cas de la molécule de FePc, CoPc et CuPc [106] comme le montre leur structure électronique représentée à la figure 3.14(a) par exemple), soit par son transfert de charge lorsqu'elle est en interaction avec une surface ou une molécule donneuse d'électrons (c'est le cas par exemple de TCNE (tétracyanoéthylène) [23]). Il existe dans la littérature de nombreux exemples d'étude de molécules organométalliques, c'est à dire des complexes de la forme  $L_nM$  où L est un ligand et M un métal, adsorbées sur des surfaces métalliques et présentant un effet Kondo [22, 106–114]. Dans ce type de molécule, on peut distinguer deux cas. Celui où le moment est porté par l'atome métallique, et celui où le moment est porté par le ligand.

On voit tout de suite l'intérêt du STM qui va permettre d'obtenir la densité d'états locale et donc de savoir si la résonance Kondo est observée sur l'atome métallique ou sur le ligand. On peut par exemple voir que pour MnPc sur Pb(111), le moment est porté par l'atome de Mn grâce à une cartographie de la densité d'états proche du niveau de Fermi (3.14(b)) [109]. Sur NiPc sur Ag(100), le moment est porté par une orbitale moléculaire du ligand (3.14(c)) [106]. Ainsi, on voit

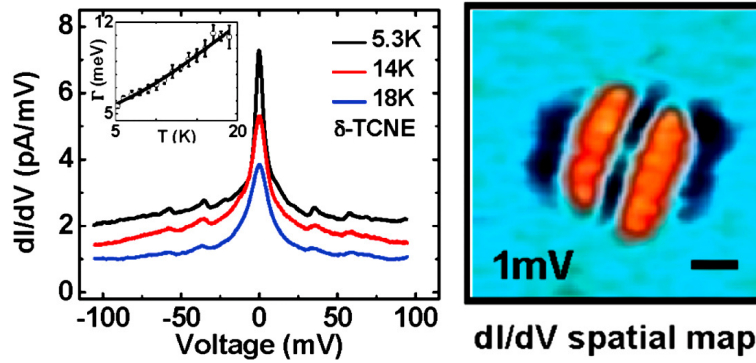


que pour un même ligand Pc, on peut avoir des effets Kondo dus à des états différents simplement en changeant le métal central. Pour décrire l'effet Kondo au sein de ces molécules, il est nécessaire de calculer la structure électronique et de déterminer l'état responsable du moment magnétique. Ceci a par exemple été réalisé dans [115] pour expliquer l'effet Kondo au sein des tetrabromophénylporphyrine de cobalt sur Cu(111) [22].



**FIGURE 3.14** – (a) Calcul des niveaux d'énergie des orbitales pour différentes molécules de phtalocyanine métallée (tiré de [116]), (b) À gauche : Image STM d'une molécule de MnPc sur Pb et à droite localisation de la résonance Kondo (tiré de [109]), (c) spectre STS sur différentes molécules de phtalocyanines métallées sur Ag(100) et localisation de la résonance sur les molécules de NiPc et CuPc (tiré de [106]).

Des travaux récents font état d'un effet Kondo obtenus sur des composés purement organiques (sans ion de métal de transition ou de terre rare présent dans la molécule). Ce domaine de recherche reste encore peu étudié car mal compris théoriquement. Cet effet a pu être observé dans des structures carbonées telles que les nanotubes de carbone en 1999 [117] et les molécules de C<sub>60</sub> en 2000 [118] ou encore sur la molécule tétracyanoéthylène (TCNE : (CN)<sub>2</sub>C=C(CN)<sub>2</sub>) [119]. On peut voir figure 3.15, une étude STM et STS de celle-ci sur Cu(111) montrant une fois encore l'utilité d'une mesure par effet tunnel local.



**FIGURE 3.15** – A gauche : spectroscopie tunnel proche du niveau de Fermi sur une molécule de TCNE sur Cu(111) montrant une résonance Kondo. A droite : cartographie de la densité d'état proche du niveau de Fermi pour une molécule de TCNE montrant la localisation de la résonance Kondo (tiré de [23]).

### Description théorique

Dans le cadre de l'effet Kondo moléculaire, il est possible de décrire une molécule en interaction avec une surface grâce à un Hamiltonien similaire à celui d'Anderson [115] :

$$H = H_{molécule} + H_{surface} + H_{couplage} \quad (3.19)$$

avec :

$$H_{molécule} = \sum_{\sigma} E_{\alpha} \hat{n}_{\alpha\sigma} + U \hat{n}_{\alpha \uparrow} \hat{n}_{\alpha \downarrow} + \sum_{M,\sigma} E_M \hat{n}_{M\sigma} \quad (3.20)$$

$$H_{surface} = \sum_{\sigma, \vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}\sigma} \quad (3.21)$$

$$H_{couplage} = \sum_{\vec{k}} V_{\alpha\vec{k}} \hat{a}_{\alpha\vec{k}}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha\vec{k}} + c.c + \sum_{M,\vec{k}} V_{M\vec{k}} \hat{a}_{M\vec{k}} \quad (3.22)$$

avec  $\alpha$ , l'orbitale portant le moment de la molécule,  $M$  les autres orbitales de la molécule,  $U$  l'énergie coulombienne pour la double occupation de l'orbitale  $\alpha$ ,  $E_i$  l'énergie de l'orbitale  $i$  ( $i=\alpha, M$ ) et avec  $V_{i\vec{k}}$ ,  $a_{i\vec{k}}^{\dagger}$  et  $a_{i\vec{k}}^{\dagger}$  ( $i=M, \alpha$ ) les mêmes paramètres que dans le modèle d'Anderson développé précédemment. Dans ce modèle, on est obligé de prendre en compte les différentes orbitales de la molécule contrairement au modèle d'Anderson à une impureté qui ne prend en compte qu'une orbitale atomique. Cependant, ce modèle ne tient compte que des corrélations électroniques pour l'orbitale  $\alpha$  (valeur finie de  $U$ ).

On peut, grâce à ce modèle, définir une température Kondo :

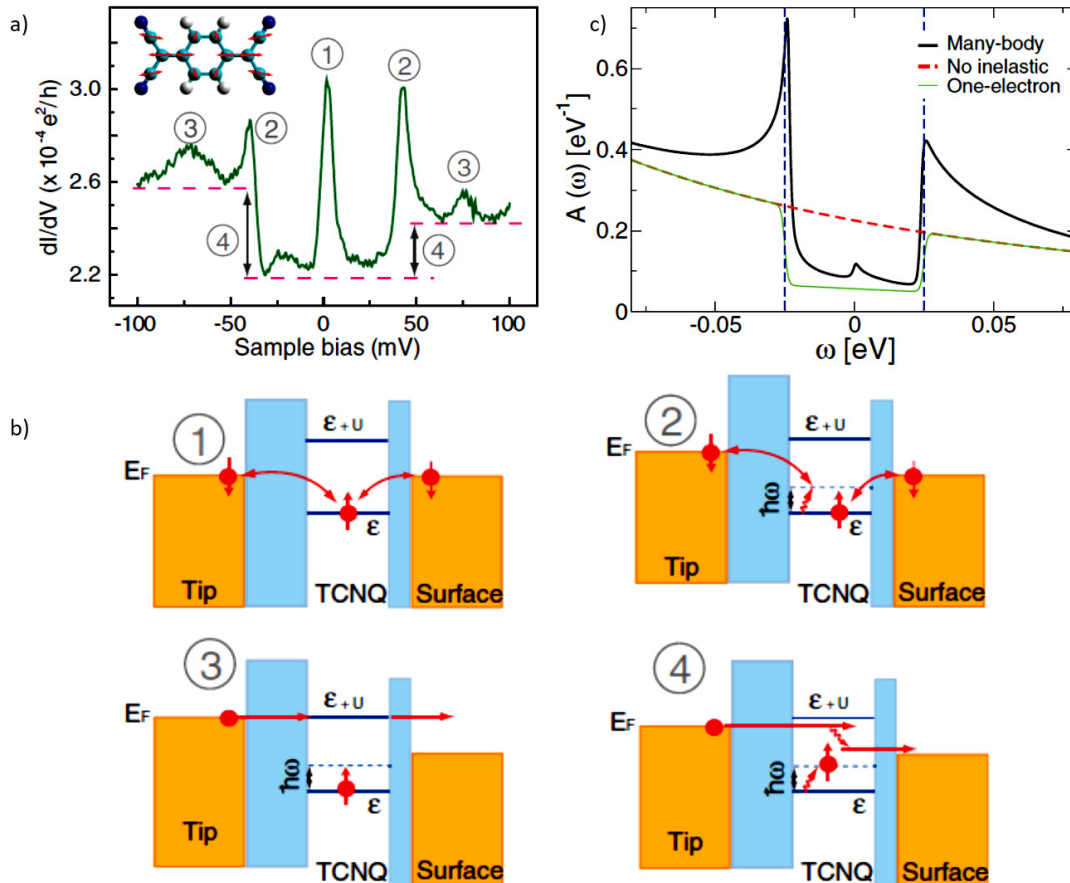
$$k_B T_K = \sqrt{\frac{U\Delta_{\alpha}}{2}} e^{-\pi \frac{|E_{\alpha}| |E_{\alpha} + U|}{2U\Delta_{\alpha}}} \quad (3.23)$$

avec  $\Delta_{\alpha}$  l'hybridation de l'orbitale  $\alpha$  de la molécule avec la surface.

### Effet du couplage électron-vibron

La figure 3.16(a) retrace un spectre STS enregistré sur une molécule de TCNQ (pour tétracyanoquinodiméthane) sur Au(111) et présentant une résonance Kondo. Cette molécule possède un

mode de vibration de symétrie  $a_g$  à 41.6 meV [120]. On retrouve ce mode de vibration en  $\pm\hbar\omega_0$  dans le spectre STS mais non pas sous la forme d'une marche comme attendu pour un mode de vibration classique (comme représenté sur la figure 3.16(c) en vert) mais comme un pic. Ce sont des répliques de la résonance centrale. Cet effet provient du couplage entre le spin de la molécule et un mode de vibration de la molécule (vibron). La figure 3.16(c) représente la densité d'états théorique calculée prenant en compte les effets inélastiques et les effets à N-corps [121].



**FIGURE 3.16** – (a) Spectre STS enregistré au centre d’une molécule de TCNQ (pour tétracyanoquinodiméthane) sur Au(111) montrant des processus élastiques (processus 1 et 3) et inélastiques (processus 2 et 4). L’insert montre une molécule de TCNQ et le mouvement des atomes de carbone pour le mode de vibration  $\nu^9$ , (b) schémas des processus 1 et 2 décrivant respectivement l’effet Kondo et les répliques dues aux phonons et les processus 3 et 4 décrivant respectivement les processus de passage par effet tunnel dans l’état LUMO doublement occupé et le passage par effet tunnel inélastique des électrons (a et b tiré de [120]), (c) calcul de la fonction spectrale d’une impureté magnétique adsorbée sur une surface en fonction de l’énergie  $\omega$  des électrons dans trois cas : sans effet inélastique (en rouge), sans corrélation électronique en avec les effets inélastiques (en vert) et prenant en compte les effets de corrélation électronique et inélastiques (en noir) (tiré de [121]).

Par conséquent, pour expliquer un spectre tel que celui présenté à la figure 3.16(a), il est nécessaire de considérer une description à N-corps du problème. Pour cela, il est possible d’utiliser l’Hamiltonien d’Anderson-Holstein [122] :

$$H = \sum_{\vec{k},\sigma} \epsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} + \epsilon_f \sum_{\sigma} a_{f\sigma}^\dagger a_{f\sigma} + U \{n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + \sum_{\vec{k},\sigma} V_{\vec{k}} (a_{\vec{k},\sigma}^\dagger a_{f,\sigma} + c.c.) + \omega_0 b^\dagger b + \lambda \omega_0 (b + b^\dagger) (n_{f\uparrow} + n_{f\downarrow}) \} \quad (3.24)$$

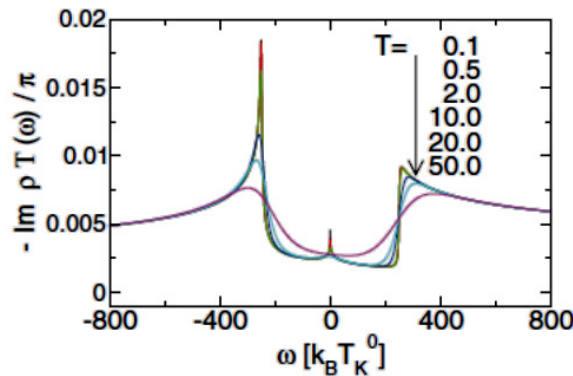
où  $b^\dagger$  ( $b$ ) est l'opérateur création (destruction) d'un vibron d'énergie  $\hbar\omega_0$  et  $\lambda$  la force du couplage électron-vibron.

On peut voir sur la figure 3.17 comment évolue un spectre en fonction de la température et on remarque que plus la température augmente, plus le maximum de la résonance Kondo décroît suivant la loi [121] :

$$A_{max} = \frac{1}{1 + (2^{1/s} - 1) \left(\frac{T}{T_K}\right)^s} \quad (3.25)$$

avec  $s$  dépendant du spin de l'impureté (par exemple  $s = 0.21$  pour un spin  $1/2$ ). On remarque de plus une décroissance similaire des états en  $\pm\hbar\omega_0$  pour tendre vers un spectre de vibration plus classique.

On peut donc interpréter les différents pics observés sur la figure 3.16(a) grâce aux schémas de la figure 3.16(b). Le pic 1 est la résonance Kondo «classique», le pic 2 (en  $\pm\hbar\omega_0$ ) est dû au couplage électron-vibron, le pic 3 au passage par effet tunnel dans l'état doublement occupé pour les valeurs positives de tension et simplement occupé pour les tensions négatives et le saut de densité d'état 4 due à l'effet tunnel inélastique et à l'ouverture d'un nouveau chemin de conduction inélastique. Ces différentes contributions se retrouvent dans de nombreux cas, par exemple sur les spectres à la figure 3.14(b) enregistrés sur NiPc et CuPc.



**FIGURE 3.17** – Evolution de la densité d'état pour différentes températures entre  $0.1$  et  $50T_K$  pour un spin  $1/2$  (tiré de [121]).

### 3.4 Conclusion

L'électronique moléculaire est un domaine en pleine expansion. Il est important de contrôler les niveaux d'énergies ainsi que le spin de la molécule en contact avec le métal pour pouvoir un jour utiliser ces interfaces au sein de dispositifs. Dans les chapitres suivants, nous allons nous intéresser aux propriétés électroniques d'interface molécule/métal par STM/STS. Ces études vont nous permettre d'obtenir des informations sur l'état de spin de la molécule et aussi sur la localisation de la résonance Kondo.

## Propriétés structurales et électroniques de $H_2Pc$ sur $Ag(111)$

Nous introduirons dans un premier temps, la littérature traitant des propriétés structurales et électroniques de la molécule  $H_2Pc$  adsorbée sur  $Ag(111)$ . Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à la croissance de  $H_2Pc/Ag(111)$  pour des taux de couverture inférieurs à trois monocouches. En particulier, les paramètres de la maille élémentaire et l'orientation des molécules par rapport au substrat seront extraits des clichés LEED et des images STM. Les interactions molécule-molécule et molécule-substrat seront discutées. Par ailleurs, nous présenterons une étude des propriétés électroniques des molécules isolées et auto-assemblées. L'accent sera mis sur les propriétés électroniques proches du niveau de Fermi avec la mise en évidence d'un effet Kondo. L'influence des interactions intermoléculaires sur l'effet Kondo sera discuté.

### 4.1 État de l'art

De par leurs nombreuses applications potentielles, les phtalocyanines ont soulevé un fort intérêt dès 1907, année de leur découverte [123]. Grâce à leurs propriétés de photo-absorption, elles furent d'abord employées comme colorants. Ces dernières décennies, la synthèse de films minces de phtalocyanine a élargi le champ des applications dans des domaines aussi variés que la médecine [124], la détection de gaz [125–128] ou encore l'électronique. Ces films sont, par exemple, employés comme constituants de cellules photovoltaïques ou diodes électroluminescentes organiques [129]. Puisque les interactions intermoléculaires y sont faibles, les propriétés des multicouches dépendent directement des propriétés des molécules individuelles, c'est-à-dire de la position en énergie de leurs niveaux moléculaires. Ainsi, les propriétés du matériau peuvent être ajustées soit en ajoutant aux molécules des substituants soit en ajoutant des atomes qui vont venir se loger au centre de celles-ci pour former des complexes organométalliques aussi appelés phtalocyanines métallées. En d'autres termes, les propriétés optiques, électriques, magnétiques et catalytiques du matériau dépendront du choix du groupe additionnel et/ou de l'atome central. Plus récemment, les chercheurs se sont intéressés à cette classe de molécule en contact avec des surfaces solides et pour différentes épaisseurs : des films ultraminces aux molécules isolées. Ces

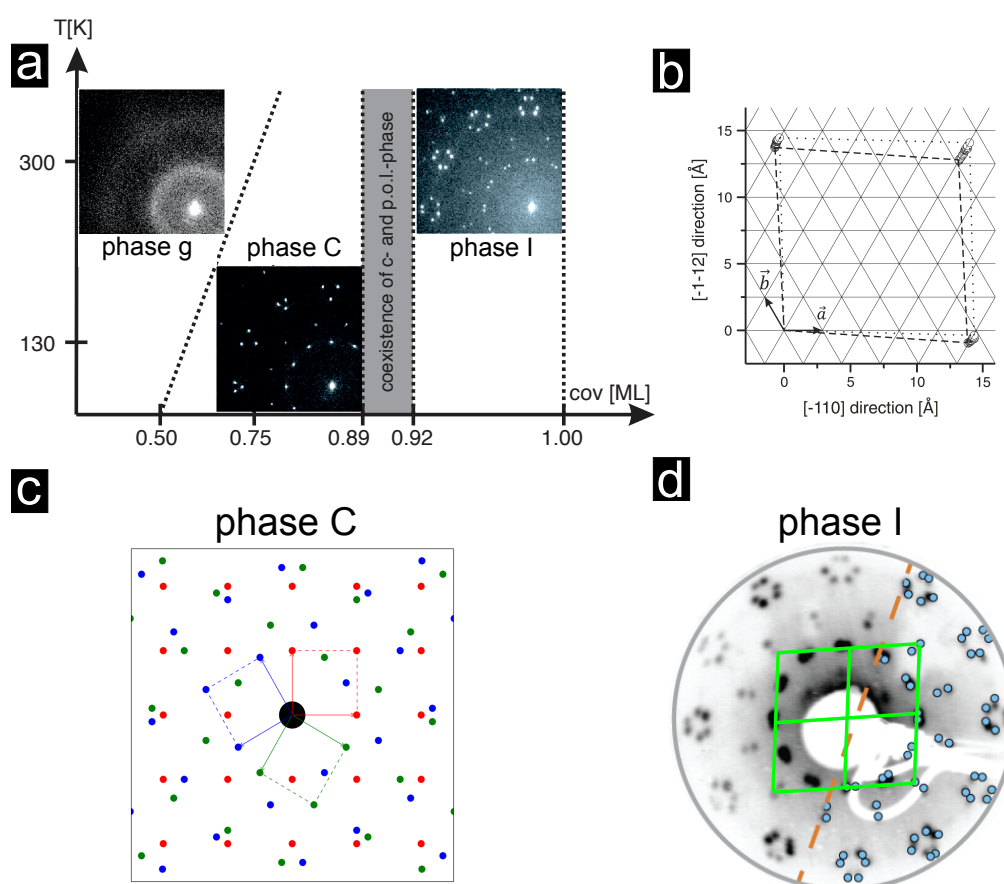
études ont montré que la surface solide offrait un nouveau terrain d'exploration pour moduler l'énergie des niveaux moléculaires à travers le transfert de charge ou le changement de géométrie de la molécule induit par l'adsorption sur la surface. Un autre avantage de l'utilisation des phtalocyanines est la planéité de la molécule qui rend l'étude par sonde locale idéale car elle offre un accès direct aux différentes unités constitutives de l'espèce (atome central, substituants...). Ce domaine de recherche est en plein essor comme en témoigne la date de parution du premier article de revue sur le sujet, 2015 soit deux ans après le début de cette thèse [130]. Au début de notre travail, nous avons remarqué que parmi ces études récentes, rares étaient celles portant sur la base libre H<sub>2</sub>Pc, une phtalocyanine (représentée Fig.2.1) ne portant pas d'ion métallique en son centre, et ce, malgré la nécessité d'avoir un point de comparaison pour rendre compte du rôle de l'atome central dans les propriétés moléculaires. Au commencement de ce travail, aucune mesure d'états moléculaires de H<sub>2</sub>Pc adsorbées sur une surface n'était disponible par spectroscopie tunnel. De plus, les rares études disponibles sur l'arrangement moléculaire présentaient des résultats contradictoires [?, 131, 132]. Dans ce contexte, nous avons décidé de palier à ce manque en étudiant les propriétés électroniques du système H<sub>2</sub>Pc/Ag(111) par spectroscopie tunnel et photoémission et de lever les contradictions en étudiant les propriétés structurales par microscopie tunnel et diffractions d'électrons lents.

#### 4.1.1 Propriétés structurales

Dans le paragraphe suivant, nous allons résumer les études traitant des propriétés structurales des molécules isolées et auto-assemblées de H<sub>2</sub>Pc/Ag(111)

Kröger *et al.* ont étudié les propriétés structurales du système H<sub>2</sub>Pc/Ag(111) en fonction du taux de couverture  $\theta$  (de 0 à 1 monocouche, MC) et de la température du substrat par SPA-LEED (Spot profile analysis-LEED) et par la technique d'ondes stationnaires de rayons X (NIXSW) [132]. De cette étude, il en résulte le diagramme de phase représenté à la figure 4.1(a). A faibles  $\theta$ , les molécules se comportent comme un gaz 2D formant une phase gazeuse "G" comme en atteste la présence d'un anneau de Henzler sur le cliché LEED (cf Figure 4.1(a)) [133]. Le rayon de l'anneau augmente avec le taux de couverture ce qui signifie que la distance moyenne intermoléculaire décroît avec  $\theta$ . Typiquement, elle est de 22.5 Å pour un taux de couverture  $\theta$  de 0.34 MC et de 14.8 Å pour  $\theta = 0.68$  MC. Ceci est la conséquence d'une interaction intermoléculaire répulsive. Elle est également observée pour d'autres phtalocyanines adsorbées sur Ag(111) [134–136]. Pour  $\theta > 0.5$ , les clichés LEED révèlent la formation d'une phase commensurable avec le substrat, appelée "phase C" comme en atteste le cliché à la figure 4.1(a). Celui-ci peut se comprendre facilement à partir du schéma de la figure 4.1(c) obtenu en dessinant trois réseaux de maille rectangulaire tournés de 120° les uns par rapport aux autres, en rapport à la symétrie de la surface d'Ag(111). La matrice de transformation d'un tel réseau est la suivante :  $\begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 3 & 6 \end{pmatrix}$ . La maille élémentaire contient une molécule. Enfin, pour  $\theta \approx 1$ , une série continue de phases ordonnées incommensurables (phases I) est observée. Celles-ci sont telles que les coins de la maille élémentaire coïncident avec les lignes du réseau d'Ag comme indiqué à la figure Fig. 4.1(b). On parle alors de coïncidence point sur ligne (ou point-on-line en anglais abrégé "p.o.l." sur la figure 4.1) [137]. Du fait de la répulsion intermoléculaire, le système tend à maximiser la taille de la maille élémentaire. Pour ces phases, la maille est oblique d'angle environ 95° avec un paramètre typique d'environ 1.4 nm. Le cliché LEED correspondant à une de ces phases est représenté à la figure 4.1(d) et peut se comprendre en considérant une maille élémentaire oblique (en vert sur la figure) ainsi que trois domaines tournés de 120°.

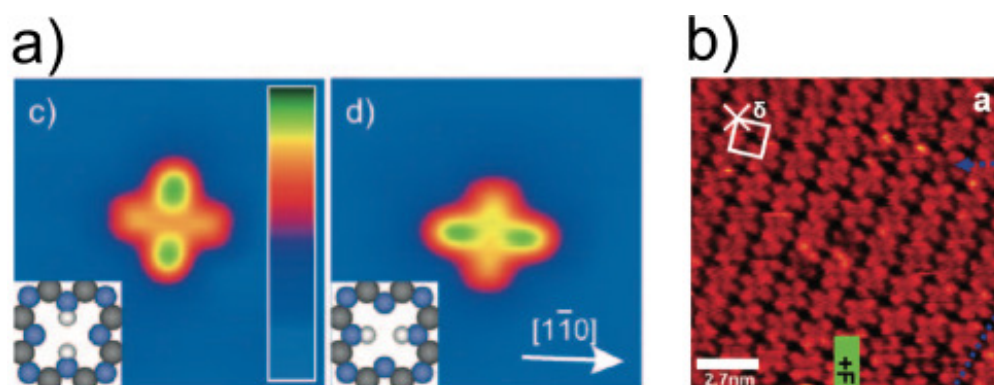




**FIGURE 4.1** – (a) Diagramme de phase du système  $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$  obtenu par SPA-LEED. Les clichés sont caractéristiques de chaque phase. (b) Représentation des 20 structures "point sur ligne" observées pour des taux de couverture  $\theta$  entre 0.92 MC et 1 MC. La maille élémentaire la plus grande (petite) est observée pour un taux de couverture de 0.92 MC (1 MC) et est représentée en pointillés (tirets).  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  représentent les vecteurs de base du réseau d'Ag(111). (c) Schéma représentatif du cliché LEED de la phase commensurable C. Les rectangles rouges, bleus et verts sont les mailles élémentaires rectangulaires du réseau réciproque des trois domaines tournés de  $120^\circ$ , (d) cliché LEED d'une phase incommensurable I. Les parallélogrammes verts représentent la maille élémentaire dans le réseau réciproque. Les panneaux (a) et (b) sont adaptés de [132]. Le panneau (c) est adapté de [38].

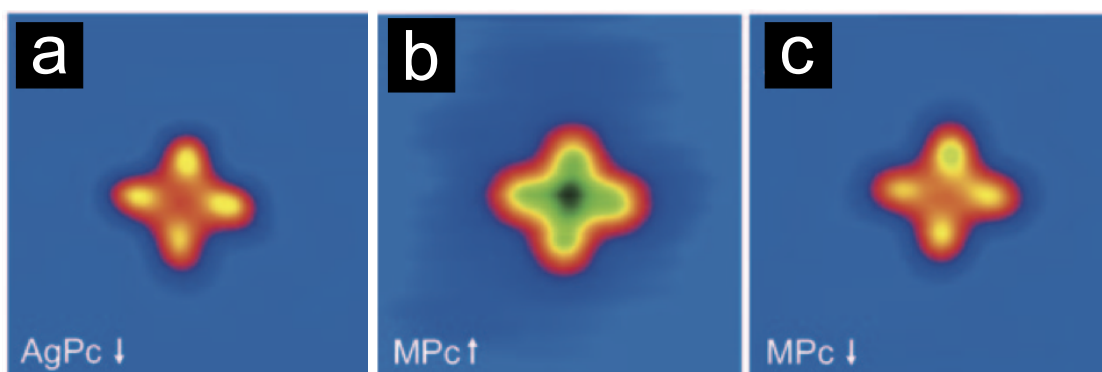
Des mesures STM tirées des références [131, 138] sont représentées à la figure 4.2. Les images de la molécule isolée en phase gazeuse révèlent une molécule à quatre lobes de symétrie d'ordre deux. Cette symétrie réduite provient des deux atomes d'hydrogène positionnés en vis à vis et liés aux atomes d'azote (voir aussi le schéma de la figure 2.1). Dans ce travail, les auteurs montrent la possibilité de passer d'un tautomère à l'autre grâce à la pointe STM en appliquant un pulse de tension. La hauteur apparente maximale est de l'ordre de 77 pm pour une tension de 0.1 V et un courant de 100 pA. Les lobes sont orientés suivant les directions de haute symétrie du substrat. Bai et al. ont enregistré une image STM sur une monocouche complète représentée à la figure 4.2(b) [131]. L'orientation des axes de la molécule est telle qu'ils forment un angle de  $60^\circ \pm 3^\circ$  avec les directions des vecteurs du réseau d'Ag(111). La maille élémentaire est elle, carrée de paramètre de maille  $a = 1.4 \pm 0.05$  nm. Ce dernier résultat est en désaccord avec les mesures SPALEED évoquées plus haut de l'équipe de Kröger et al. [132]. En effet, ces derniers observent une phase I pour un

taux d'une monocouche. Les résultats LEED obtenus par ces deux groupes sur le même système semblent donc contradictoires.



**FIGURE 4.2** – (a) Images STM d'une molécule isolée H<sub>2</sub>Pc adsorbée sur Ag(111) (0.1 V, 0.1 nA). Le passage de l'image de gauche à celle de droite démontre la tautomérisation de la molécule induite par un pulse de tension appliqué à la pointe. Adapté de [138]. (b) Image STM d'une monocouche complète de H<sub>2</sub>Pc/Ag(111). Le carré blanc représente la maille élémentaire du réseau. Adapté de [131].

Sperl *et al.* ont montré la possibilité de transformer localement les molécules H<sub>2</sub>Pc en molécules AgPc grâce à la pointe du STM en appliquant une forte tension (> 3.5 V) à la jonction tunnel. La molécule H<sub>2</sub>Pc est préalablement doublement déshydrogénée pour favoriser ensuite la métallation par un atome d'Ag provenant de la surface. Ces résultats sont reportés à la figure 4.3. L'image STM de la Fig.4.3(a) est une molécule d'AgPc évaporée sur la surface qui sert de comparaison pour les images de molécules obtenues par métallation de surface (Fig.4.3(b,c)). On remarque que la symétrie de la molécule est passée de deux pour H<sub>2</sub>Pc à quatre pour AgPc. Ceci peut donc servir de point de repère visuel pour l'étude de la formation éventuelle d'AgPc sur nos échantillons.

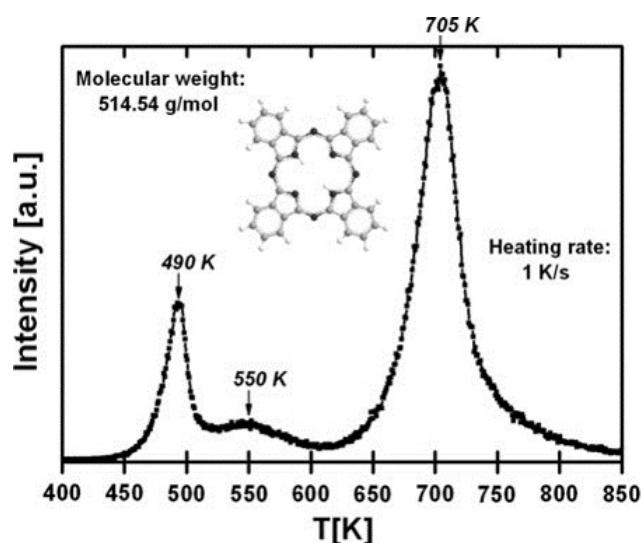


**FIGURE 4.3** – (a) Image STM d'une molécule AgPc/Ag(111) obtenue par évaporation de poudre d'AgPc. (b,c) Images STM d'une molécule AgPc sur Ag(111) obtenue par déshydrogénation puis métallation par pulse de tension pour deux géométries d'adsorption. Adapté de [138].

Tout comme pour les phtalocyanines métallées adsorbées sur métal [134], il est possible d'obtenir une monocouche complète c'est-à-dire un taux de couverture exactement égal à un. Ceci peut être réalisé en exploitant le fait que les multicouches de phtalocyanines présentent une température de désorption inférieure à celle de la couche directement en contact avec le métal du fait d'interactions faibles entre couches moléculaires de type Van der Waals. Pour obtenir une



monocouche complète, il suffit alors de déposer plusieurs couches de molécules sur un substrat à température ambiante puis d'effectuer un recuit post-dépôt à une température supérieure à la température de désorption des couches moléculaires en faible interaction mais inférieure à la température de désorption de la couche moléculaire directement en contact avec la surface d'Ag(111). Dans le cas de H<sub>2</sub>Pc sur Ag(111), le spectre de thermodésorption programmée représenté à la figure 4.4 nous indique qu'un recuit autour de 490 K permet de désorber les couches déposées sur la couche en contact avec l'Ag [139]. D'après [132], ce traitement thermique permet alors d'élaborer une monocouche complète en phase incommensurable de maille oblique, "point sur ligne". D'après [131], cette méthode donne une maille carrée (Fig. 4.2(b)).



**FIGURE 4.4** – Spectre de thermodésorption programmée de H<sub>2</sub>Pc sur Ag(111) (tiré de [139]).

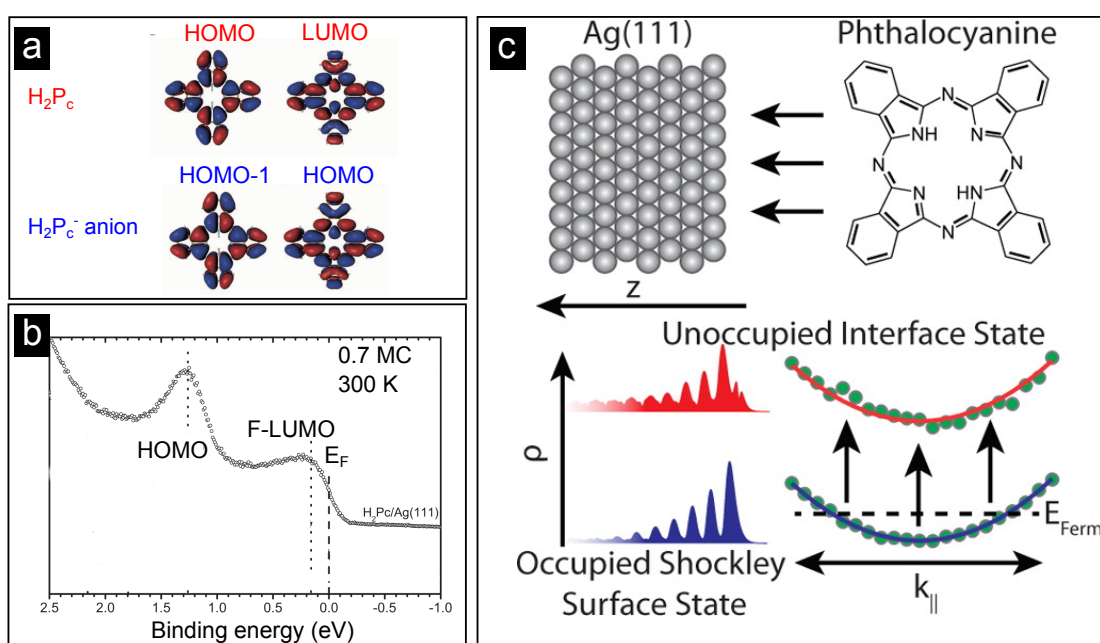
Comme nous le verrons par la suite, nous emploierons cette méthode dans les cas nécessitant un taux de couverture de référence ou un taux optimal. Ce sera le cas, par exemple, pour les mesures de photoémission qui nécessitent d'avoir un grand nombre de molécules à la surface. Par ailleurs, nous étudierons les clichés LEED sur les couches obtenues par cette méthode afin d'essayer de lever les contradictions entre les études déjà existantes sur ce système.

#### 4.1.2 Propriétés électroniques

Les énergies des états HOMO et LUMO ont été déterminés par photoémission et photoémission inverse pour des films épais de H<sub>2</sub>Pc [37, 140]. L'état HOMO a pour origine les orbitales 2*p* du carbone à une énergie d'environ 1.5 eV en dessous du niveau de Fermi. L'état LUMO se trouve à une énergie de 1.9 eV au dessus du niveau de Fermi [37, 140].

En 2006, Gorgoi et al. mettent en évidence par photoémission et photoémission inverse la modification des énergies des états moléculaires de H<sub>2</sub>Pc à l'interface avec une couche d'argent déposée sur les molécules [140]. Ils observent un éloignement des états HOMO et LUMO du niveau de Fermi, conséquence d'un transfert de charge de la molécule vers la couche d'argent. Dans ce travail, les auteurs soulignent le fait que ce résultat est plutôt inattendu car, au vu des affinités électroniques d'Ag et de H<sub>2</sub>Pc, on s'attend plutôt à un transfert de charge du métal vers la molécule.

Plus tard, Kröger *et al.* démontrent par UPS, qu'effectivement, le transfert de charge s'effectue comme attendu de la surface d'Ag vers la molécule dans le cas d'une monocouche de H<sub>2</sub>Pc/Ag(111). Le transfert de charge a pour conséquence de remplir partiellement l'état LUMO de la molécule [132]. Cet état appelé F-LUMO pour "former LUMO", en référence à l'état inoccupé qui s'est peuplé, est observable sur le spectre UPS de la figure 4.5(b). L'énergie de liaison de cet état F-LUMO est de 0.15 eV tandis que l'état HOMO se trouve à une énergie de liaison de 1.25 eV. Ce remplissage de l'état LUMO semble être une caractéristique générale de l'interface Pc/Ag(111) car il a été également observé pour CuPc et SnPc [134, 135]. Le transfert de charge est à l'origine de l'interaction intermoléculaire répulsive qui entraîne le diagramme de phase complexe décrit plus haut à la figure 4.1 [135]. En complément des mesures UPS, des mesures d'ondes stationnaires de rayons X montrent que les molécules sont chimisorbées sur le métal.



**FIGURE 4.5** – (a) orbitales HOMO, HOMO-1 et LUMO de la molécule H<sub>2</sub>Pc et l'anion H<sub>2</sub>Pc<sup>-</sup> calculées par DFT (adapté de [37]), (b) spectre UPS enregistré sur une couche de H<sub>2</sub>Pc/Ag(111) en phase G à 300 K (adapté de [132]), (c) schéma illustrant le décalage en énergie de l'état de Shockley de l'Ag au dessus du niveau de Fermi après hybridation avec l'état LUMO de H<sub>2</sub>Pc (adapté de [38]).

Nilson *et al.* ont simulé l'effet du transfert de charge sur les états électroniques HOMO et LUMO en calculant par DFT les orbitales HOMO, LUMO d'un anion H<sub>2</sub>Pc<sup>-</sup>. Celles-ci sont représentées à la figure 4.5(a) [37]. L'anion représente le cas idéal où le transfert d'un électron est effectué du substrat vers la molécule. Les états électroniques de H<sub>2</sub>Pc (figure 4.5(a)) sont doublement dégénérés, l'état HOMO possède une symétrie  $a_{1u}$  et l'état LUMO une symétrie  $b_{2g}$ . Dans le cas de l'anion, la présence d'un électron supplémentaire lève la dégénérescence en spin des états électroniques et remplit la LUMO  $b_{2g}$  de la molécule neutre. En complément de cette étude, les auteurs montrent le remplissage partiel de l'état LUMO de la molécule H<sub>2</sub>Pc et le transfert de charge au sein d'un film épais par intercalation d'atome alcalin K [37].

Récemment Caplins *et al.* ont mis en évidence par mesure de photoémission inverse à deux photons résolue en angle et en temps, l'existence d'un état d'interface métal/molécule (cf Figure

4.5(c)) [38]. Cet état d'interface est hautement dispersif et peut être caractérisé par son bas de bande au-dessus du niveau de Fermi à une énergie de  $0.23 \pm 0.03$  eV. Il résulte de l'hybridation entre l'état de Shockley de l'Ag(111) et l'état LUMO de la molécule [38].

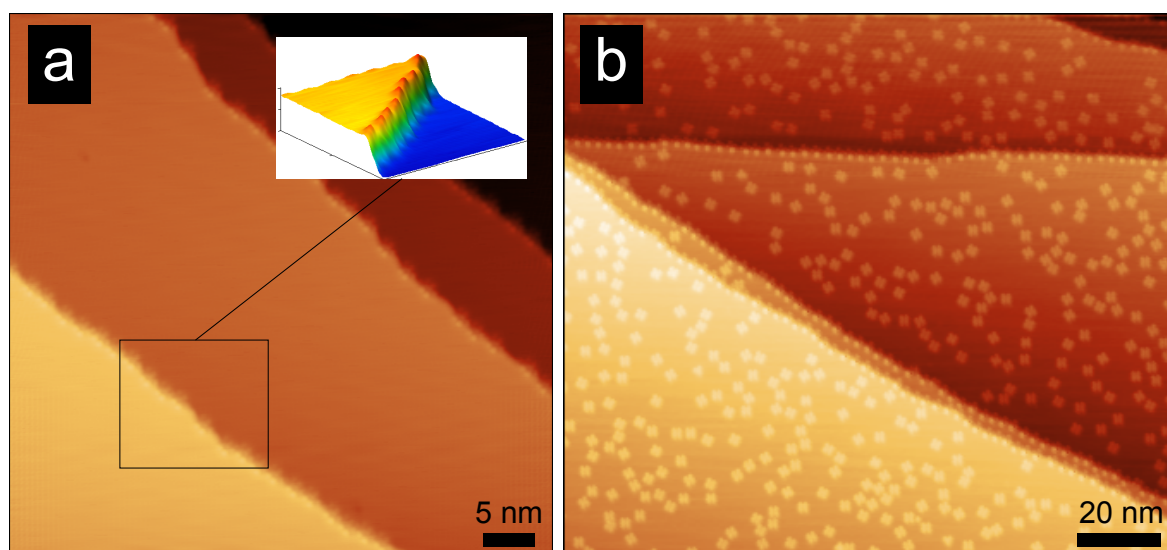
## 4.2 Propriétés structurales

Dans cette partie, nous allons présenter nos résultats sur la croissance moléculaire de H<sub>2</sub>Pc sur la surface d'Ag(111).

### 4.2.1 Faibles taux de couverture $\theta < 0.2$ MC

Pour de très faibles taux de couverture de l'ordre du dixième de monocouche, le cliché LEED caractéristique de la surface ne montre que les spots de diffraction de la surface d'Ag(111). Il n'est donc pas possible d'obtenir de renseignement sur l'arrangement des molécules par ce biais. Pour cela, il faut se tourner vers la microscopie tunnel.

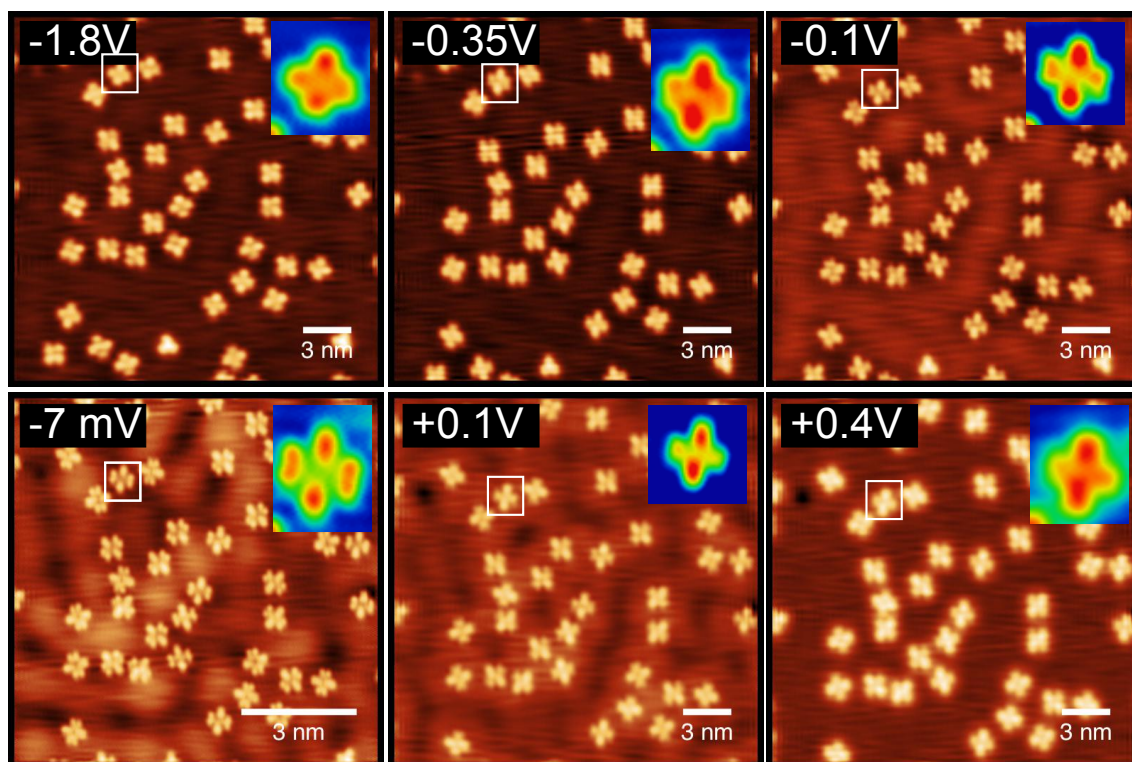
La figure 4.6 représente des images STM caractéristiques du début de croissance. La croissance débute par la décoration des marches (Fig.4.6(a)). Une fois les bords de marches saturés, les molécules se retrouvent sur les terrasses espacées les unes des autres (Fig.4.6(b)).



**FIGURE 4.6** – Images STM d'une surface d'Ag(111) après adsorption de (a) 0.01 MC et (b) 0.17 MC de H<sub>2</sub>Pc. Les paramètres tunnel sont : (a)  $I = 200$  pA,  $V = 1$  V, (b)  $I = 200$  pA,  $V = -1.8$  V. L'encart en (a) est une représentation 3D d'un bord de marche contre lequel sont alignées les molécules.

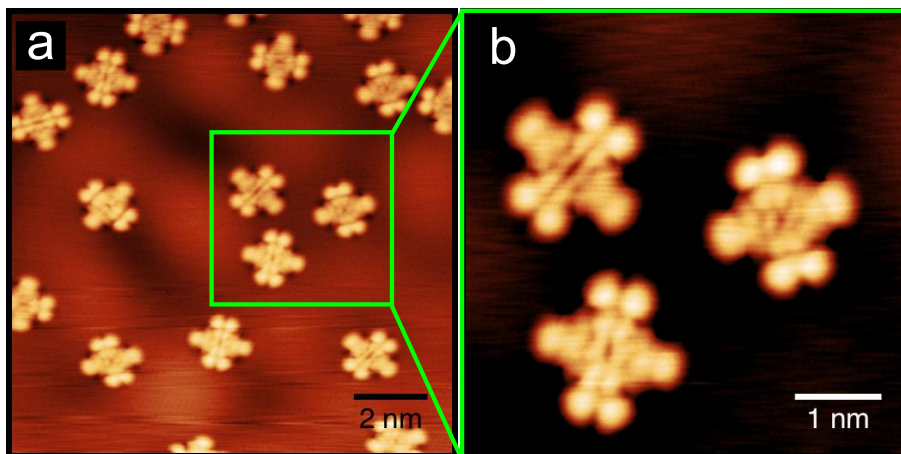
La figure 4.7 montre les images STM en fonction de la tension, enregistrées pour un taux de couverture de 0.11 MC. Les molécules présentent quatre lobes avec une symétrie d'ordre deux. Les lobes sont orientés suivant les directions de haute symétrie de la surface. La hauteur apparente mesurée à une tension de 100 mV et un courant de 200 pA est d'environ 80 pm. Ces caractéristiques sont en bon accord avec celles présentées dans la littérature au paragraphe précédent [138, 141]. Sur cette figure, on peut voir que l'allure générale des molécules varie peu avec la tension. On peut toutefois observer un éclatement d'une paire de lobe pour les faibles tensions. Une forte structuration du signal provenant de la surface d'Ag est observée. Comme nous le verrons par la suite, elle provient de la diffusion de l'état de surface par les molécules qui agissent

comme des centres diffuseurs.



**FIGURE 4.7** – Images STM montrant l'apparence des molécules H<sub>2</sub>Pc pour différentes tensions ( $I = 200$  pA). Les encarts représentent un zoom numérique sur la molécule encadrée en blanc dans l'image.

Nous nous sommes intéressés à la topographie des molécules pour des énergies proches du niveau de Fermi. Des images STM haute résolution enregistrées à une tension de  $-1$  mV sont montrées à la figure 4.8. L'allure des molécules est en excellent accord avec les calculs de l'orbitale HOMO de l'anion H<sub>2</sub>Pc<sup>-</sup> de la figure 4.5 ce qui est en bon accord avec un transfert de charge important de la surface vers la molécule.

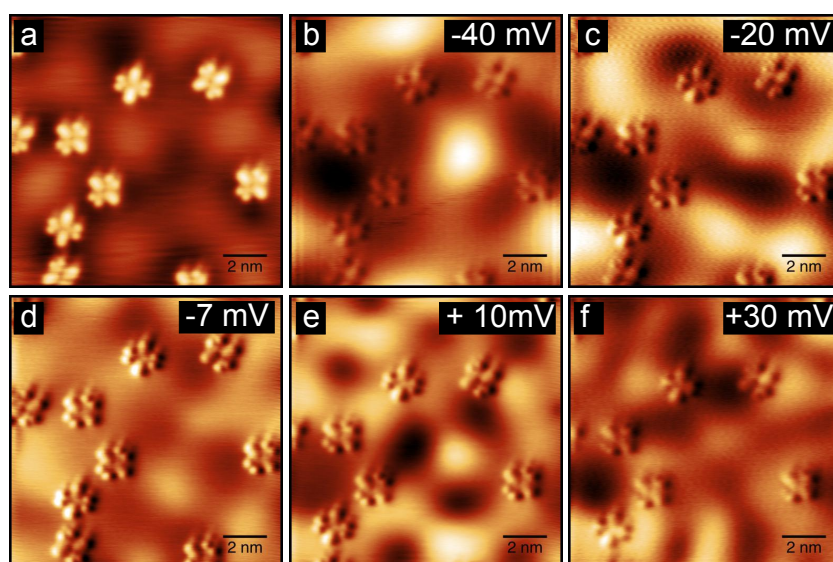


**FIGURE 4.8** – Images STM montrant l'apparence des molécules H<sub>2</sub>Pc à une tension de  $1$  mV ( $I = 200$  pA).



### Confinement de l'état de Shockley

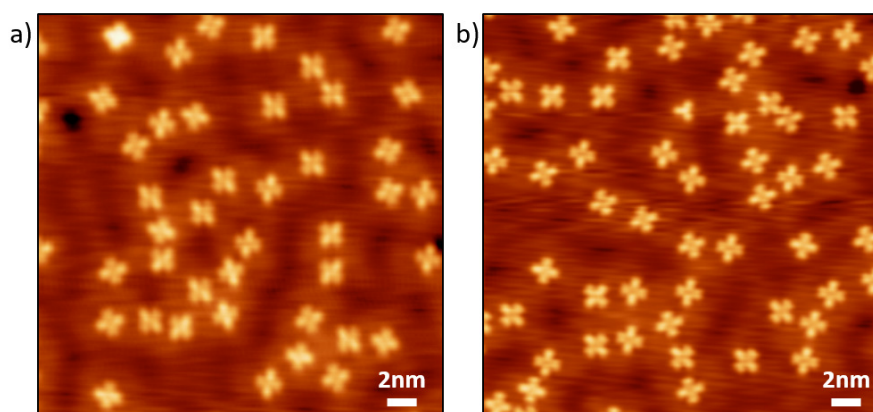
Comme nous l'avons mentionné plus haut, pour certaines énergies, nous observons une forte variation spatiale de la topographie de la surface d'Ag entre les molécules. Des cartes de conductance en fonction de l'énergie (Fig.4.9) montrent que cet effet résulte de la diffusion des électrons de l'état de surface par les molécules. Dans ce cas, les molécules agissent comme des centres diffuseurs de plusieurs nanomètres de long. Des effets semblables ont déjà été observés par STM avec d'autres systèmes  $\pi$ -conjugués et plans adsorbés sur Cu(111) ou Ag(111) [142, 143].



**FIGURE 4.9** – (a) Image STM de  $H_2Pc/Ag(111)$  ( $I = 200$  pA,  $V = -40$  mV), (b-f) Cartes de conductance correspondantes pour différentes tensions indiquées en insert.

### Stabilité thermique

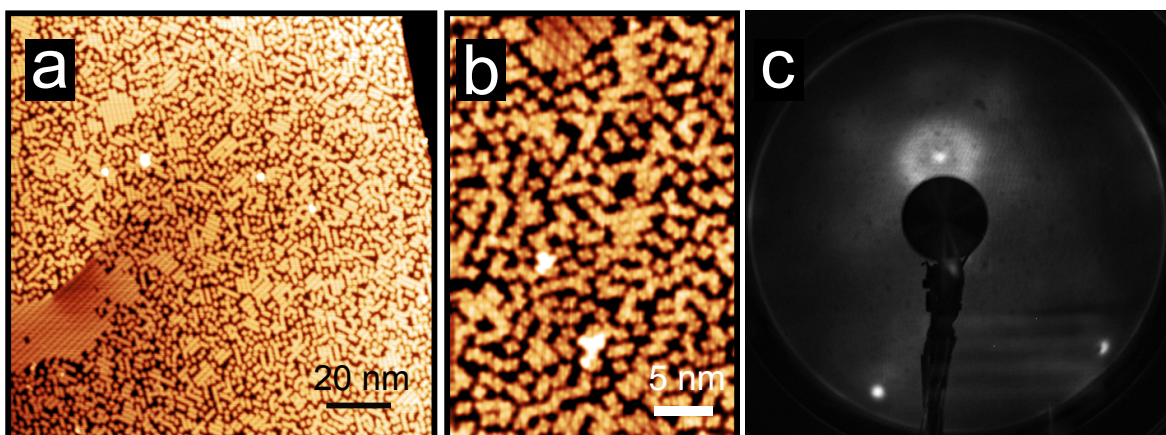
Nous nous sommes intéressés à la stabilité thermique de nos échantillons. Nous avons voulu savoir si un recuit engendrait la métallation des bases libres c'est-à-dire la formation d'AgPc par déshydrogénation suivi de l'extraction d'un atome du substrat. La figure 4.10 montre des images STM caractéristiques de la surface avant et après recuit à 490 K. Après recuit, nous n'avons pas observé d'augmentation du nombre de molécules ayant l'apparence d'AgPc. Nous pouvons donc en conclure qu'un recuit modéré n'entraîne pas d'auto-metallation des molécules.



**FIGURE 4.10** – Images STM d'un dépôt de  $H_2Pc$  sur Ag(111) (a) avant et (b) après recuit à 490 K. Paramètres tunnel :  $I = 200$  pA,  $V = 0.1$  V.

### 4.2.2 Taux de couverture intermédiaires $\theta \approx 0.7$ MC

Quand le taux de couverture augmente, on observe la diminution de la distance intermoléculaire puis la formation de nanoîlots. Les images STM à 0.7 MC (Fig. 4.11(a,b)) montrent la coexistence de molécules isolées et de nanoîlots auto-assemblés. Le cliché LEED correspondant est représenté à la figure 4.11(c) et montre un anneau de Henzler autour du spot [00] synonyme d'une phase gazeuse ainsi que les spots de la surface d'Ag en périphérie. Si l'on compare au diagramme de phase proposé par Kröger *et al.* reporté à la figure 4.1(a), on peut remarquer une nette différence. En effet, dans ce diagramme, à basse température pour un taux de couverture similaire, les auteurs observent une phase C tandis que nous observons la coexistence d'une phase G avec une autre phase. Les différences peuvent s'expliquer par le fait que les mesures SPA-LEED ont été réalisées à une température de 130 K alors que nos mesures LEED et STM ont été réalisées à 80 K et 5 K, respectivement. Des variations de phases peuvent être observées pour des températures plus basses. Une autre explication pourrait provenir d'une erreur dans l'estimation du taux de couverture. Kröger *et al.* partent du principe que la plus petite maille en phase I correspond à un taux de couverture d'une monocouche. Partant de cette hypothèse, ils associent le spectre XPS du C 1s à une monocouche et en déduisent les autres taux de couverture. Cette hypothèse de départ n'est peut-être pas correcte engendrant une erreur de calibration du taux de couverture.



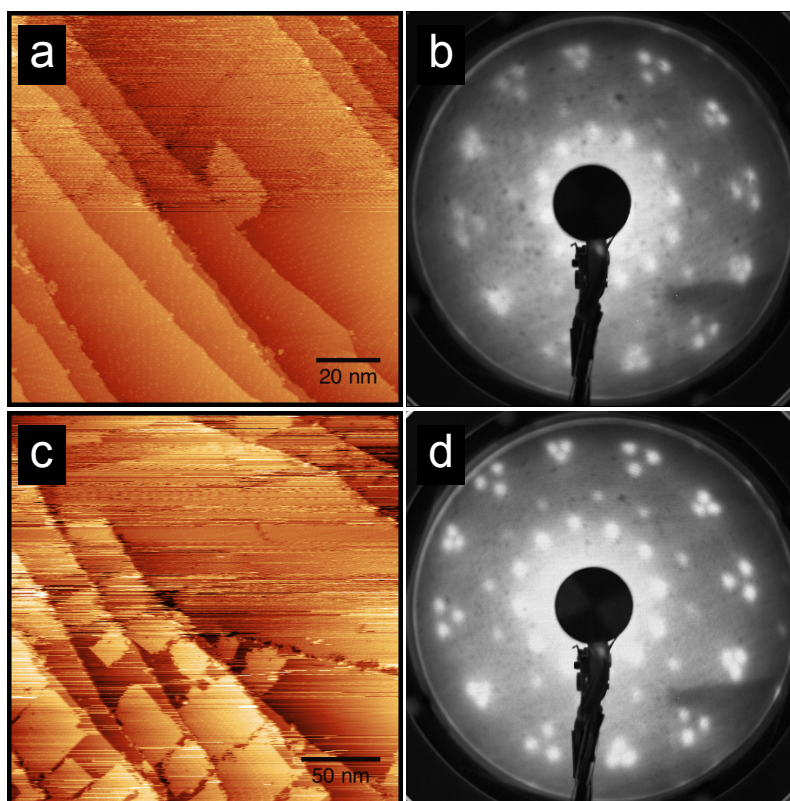
**FIGURE 4.11** – (a,b) Images STM d'une surface d'Ag(111) après adsorption de 0.7 MC de H<sub>2</sub>Pc, (c) cliché LEED correspondant enregistré à une énergie d'électrons de 40.9 eV. L'angle d'incidence des électrons a été modifié pour faire apparaître le spot central [00]. Les paramètres tunnel sont : I= 200 pA, (a) V= 1 V, (b) V= -1.8 V.

### 4.2.3 Taux de couverture supérieurs à la monocouche $\theta > 1$ MC

Les images STM de la figure 4.12 ont été enregistrées pour des taux de couverture légèrement supérieurs à la monocouche et inférieurs à la bicouche. Après complétion de la première couche, des nanoîlots auto-assemblés se forment dans la deuxième couche. Contrairement au mode de croissance de la première couche, nous n'observons pas de molécule isolée en phase gazeuse sur la deuxième couche. Ceci peut se comprendre par le fait que l'interaction avec le substrat est atténuée par la présence de la première couche. Les clichés LEED correspondants (Fig.4.12(b,d)) sont caractéristiques d'une maille rectangulaire comme il l'a été explicité à la figure 4.1. Nous pouvons extraire la matrice d'expitaxie :

$$M_{LEED} = \begin{pmatrix} 5.0 \pm 0.1 & 0. \\ 2.8 \pm 0.2 & 5.5 \pm 0.3 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Celle-ci est en bon accord avec la phase C commensurable proposée par Kroger et al. [132] :  $\begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 3 & 6 \end{pmatrix}$ .

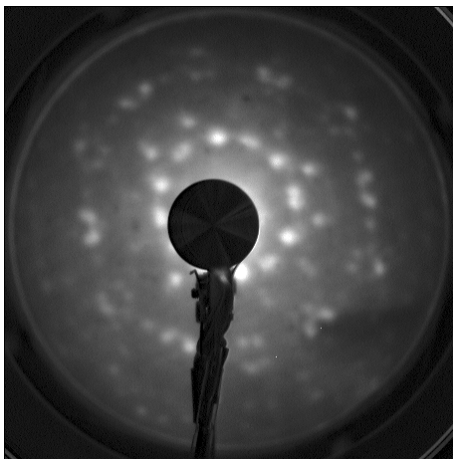


**FIGURE 4.12** – Images STM d’une surface d’Ag(111) après adsorption de (a) 1.1 MC et (c) 1.3 MC de H<sub>2</sub>Pc. (b), (d) clichés LEED correspondants à (a) et (c), respectivement. Energie d’électrons : 14 eV. Les paramètres tunnel sont : (a) I= 200 pA, V= 1 V, (c) I= 500 pA, V= 1 V.

Nous avons réalisé un dépôt deux fois plus long que celui de la figure 4.12(c). Lors de cette expérience, nous avons rencontré des difficultés à imager cette couche par STM à 5 K. Nous n’avons donc pas pu en déduire précisément le taux de couverture. En considérant le coefficient de collage d’une molécule arrivant sur la deuxième couche et formant la troisième couche étant égal au coefficient de collage d’une molécule arrivant sur la monocouche et formant la deuxième couche, le taux de couverture  $\theta$  serait de 2.6 MC. Le cliché LEED correspondant à ce dépôt est représenté à la figure 4.13. Il correspond à une phase incommensurable I de maille oblique comme illustré à la figure 4.1. Ainsi, nous observons une phase incommensurable lorsque l’on atteint des taux de couverture bien supérieurs à la monocouche ce qui est en contradiction avec les résultats de Kroger et al. [132] qui observent des phases incommensurables à partir d’un taux de couverture de 0.92 MC.

En résumé, pour des taux de couverture inférieurs à 0.7, les molécules en interaction répulsive du fait du transfert de charge provenant de la surface s’organisent en une phase gazeuse. Pour des taux proches de 0.7, des auto-assemblages se forment. La monocouche est condensée en une phase commensurable C de maille rectangulaire. Pour des taux de l’ordre de la bicouche, une phase incommensurable I de maille oblique est observée.





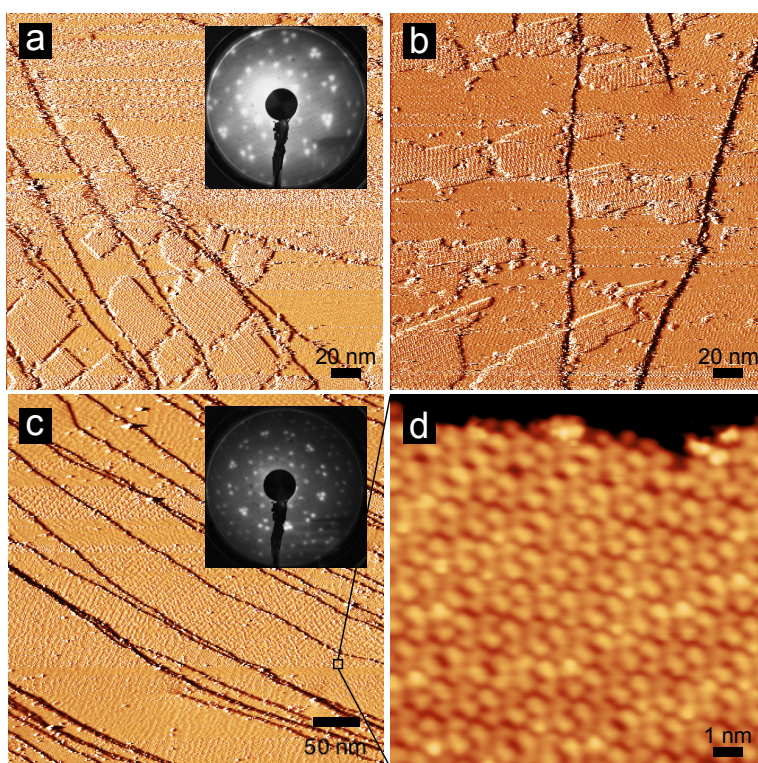
**FIGURE 4.13** – Cliché LEED obtenu pour une multicouche de H<sub>2</sub>Pc caractéristique d'une phase oblique, incommensurable. Energie d'électrons incidents : 21.7 eV.

#### 4.2.4 Obtention du taux à saturation

Il sera utile dans la suite d'obtenir une surface saturée de molécules pour une épaisseur d'une molécule dans le but de réaliser des mesures non locales de photoémission nécessitant une surface homogène. Ainsi, comme présenté au paragraphe 4.1.1, nous avons exploité les différents types d'interaction entre la couche de molécule en contact avec le métal (chimisorption) et les couches supérieures (physisorption) qui donnent lieu à différentes températures de désorption : les couches moléculaires en interactions de type Van der Waals désorbent à des températures plus basses que la couche moléculaire en contact avec le métal. Suivant cette idée,  $1.3 \pm 0.1$  MC ont été déposées (Fig. 4.14(a)) puis recuites rapidement (une minute) à 490 K. Il en résulte la surface montrée à la figure 4.14(b). Un second recuit de cinq minutes est nécessaire pour désorber la deuxième couche. Finalement, on obtient une surface avec des terrasses totalement recouvertes du tapis moléculaire (Fig. 4.14(c,d)). Les images STM à petite échelle ne montrent pas de métallation des molécules en AgPc en bon accord avec l'étude de stabilité thermique présentée au paragraphe précédent.

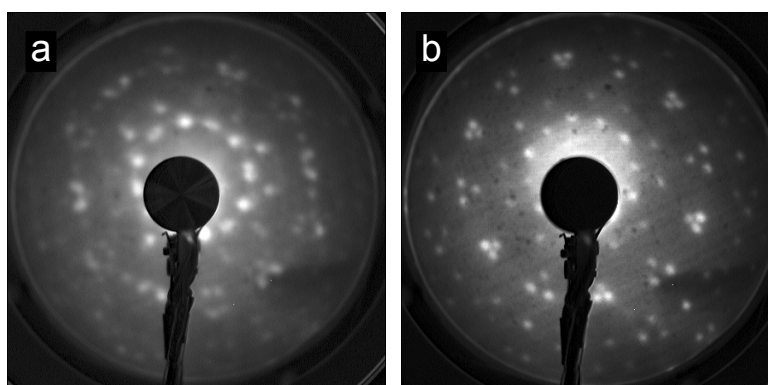
Nous pouvons remarquer que le cliché LEED après recuit est un cliché caractéristique de la phase C. Encore une fois, cela est en désaccord avec les travaux de Kroger et al. [132]. En effet, par cette méthode, les auteurs obtiennent un cliché LEED d'une phase I. Toutefois, nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Bai et al. [131].





**FIGURE 4.14** – Obtention d’une surface recouverte d’une seule monocouche de  $\text{H}_2\text{Pc}$  sur  $\text{Ag}(111)$ . Images STM (signal : courant) d’une surface d’ $\text{Ag}(111)$  recouverte de (a)  $1.3 \pm 0.1$  MC de  $\text{H}_2\text{Pc}$ , (b) surface (a) après un temps de recuit de 1 minute à 490 K, (c) surface montrée en (a) après un temps de recuit de 5 minutes à 490 K, (d) zoom sur la surface montrée en (c) (signal : z). Les paramètres tunnel sont : (a-c)  $I = 200$  pA,  $V = 1$  V, (d)  $I = 200$  pA,  $V = 0.4$  V. Les encarts en (a) et (c) sont les clichés LEED correspondants aux images STM, enregistrés à une énergie d’électrons de 21.7 eV.

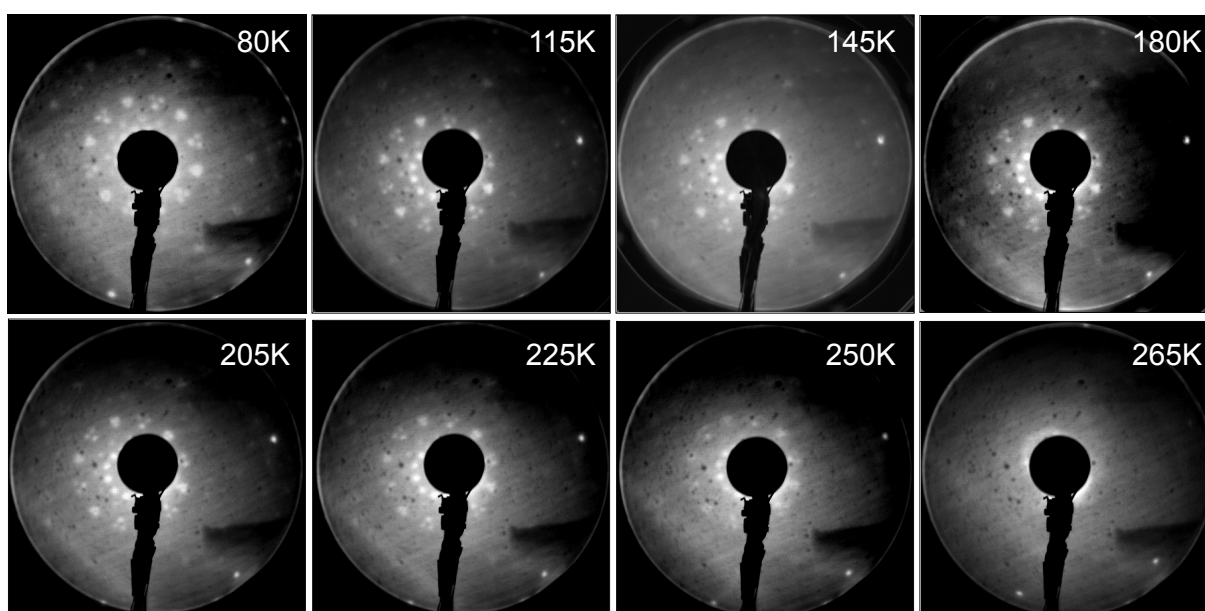
Nous nous sommes posés la question de savoir, quel était l’effet du recuit sur une multicouche présentant une phase incommensurable. Les clichés LEED obtenus avant et après recuit à 490 K sont représentés à la figure 4.15. Partant d’une phase I, il est possible d’obtenir la phase C en recuisant la multicouche. Nous pouvons en conclure qu’il est possible d’obtenir la phase C par désorption de multicouches quel que soit le taux de couverture initial (à condition qu’il soit supérieur à 1).



**FIGURE 4.15** – Clichés LEED d’une surface  $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$  présentant une phase incommensurable, avant (a) et après recuit (b) à 490 K. Energie d’électrons incidents : 21.7 eV.

Pour résumer, nous observons la succession de phases suivantes quand le taux de couver-

ture augmente : phase G-phase C-phase I. Cette succession est aussi celle obtenue par Kroger *et al* [132] avec cependant, un décalage dans le taux de couverture pour lequel chaque phase est obtenue. Comme nous l'avons énoncé plus haut, cette différence peut provenir de la méthode de calibration qui consiste à assigner à une phase incommensurable à  $\theta = 1$ . Ce désaccord avec nos mesures pourrait également s'expliquer par l'existence d'une transformation de phase C vers la phase I entre 80 K (température de nos mesures) et 130 K (température de mesures de la référence [132]) comme il l'a été observé pour la molécule SnP<sub>c</sub> sur Ag(111) [135]. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué une étude en température pour la phase C obtenue à partir de la méthode de désorption de la multicouche décrite au paragraphe 4.2.4. Une montée en température à partir de 80 K et suivie en LEED a été effectuée. Les clichés correspondants sont reportés à la figure 4.16. De 80 K à 250 K, les clichés sont ceux de la phase C. Il n'y a donc pas de transformation de phase C vers I dans cette gamme de température. Pour des températures supérieures à 250 K, les spots de diffraction ne sont plus visibles.



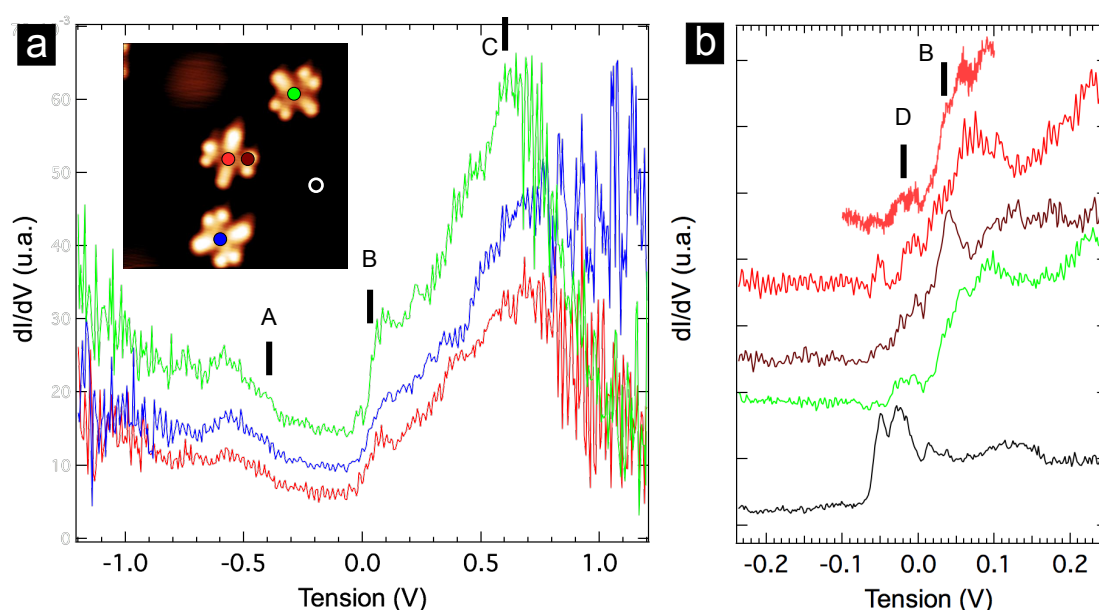
**FIGURE 4.16** – Evolution de la phase C avec la température. Les images sont des clichés LEED enregistrés à une énergie des électrons incidents de 54.8 eV. La température est reportée en haut à droite de chaque cliché.

## 4.3 Propriétés électroniques

### 4.3.1 Etats HOMO et LUMO

Nous avons voulu déterminer les énergies des états moléculaires occupés et inoccupés de H<sub>2</sub>Pc sur Ag(111) pour des molécules isolées et des molécules au sein d'un auto-assemblage. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux niveaux moléculaires des molécules isolées. Ceux-ci ne peuvent pas être déterminés par photoémission du fait du faible taux de couverture engendrant une trop faible intensité de photoélectrons. La figure 4.17 montre les spectres STS enregistrés au centre de trois molécules adsorbées à la surface (cf image STM en insert) présentant trois orientations différentes. Ces courbes présentent les mêmes caractéristiques A, B, C, quelle que soit l'orientation de la molécule. Un large pic, noté A, est observé pour une énergie autour de -0.5 eV. Son origine est inconnue car l'état HOMO est attendu pour une énergie d'environ

$-1.2$  eV [132, 144]. Il pourrait donc s'agir d'un état de la pointe. L'état B en forme de marche et dont le saut est abrupt (cf. Fig. 4.17(b)) peut être attribué à l'état d'interface résultant de l'hybridation entre l'état de surface et l'état LUMO de la molécule [38]. Toutefois, l'énergie du bas de bande ( $+35$  meV) est bien inférieure à celle calculée ( $+151$  meV) dans la littérature. L'état de surface de l'Ag nu est visible sur la courbe noire en (b) de la figure 4.17. On observe donc un décalage vers les états inoccupés de  $+85$  meV. Les mesures plus fines autour du niveau de Fermi (Fig. 4.17(b)) mettent en évidence un pic D qui pourrait être relié à l'état LUMO qui se remplit partiellement en contact avec la surface. Toutefois, nous ne pouvons pas tout à fait exclure une contribution due à une double pointe. En comparant les deux mesures enregistrées au centre et à l'extérieur de la molécule centrale, nous pouvons conclure que la variation spatiale de la densité d'états est minime.

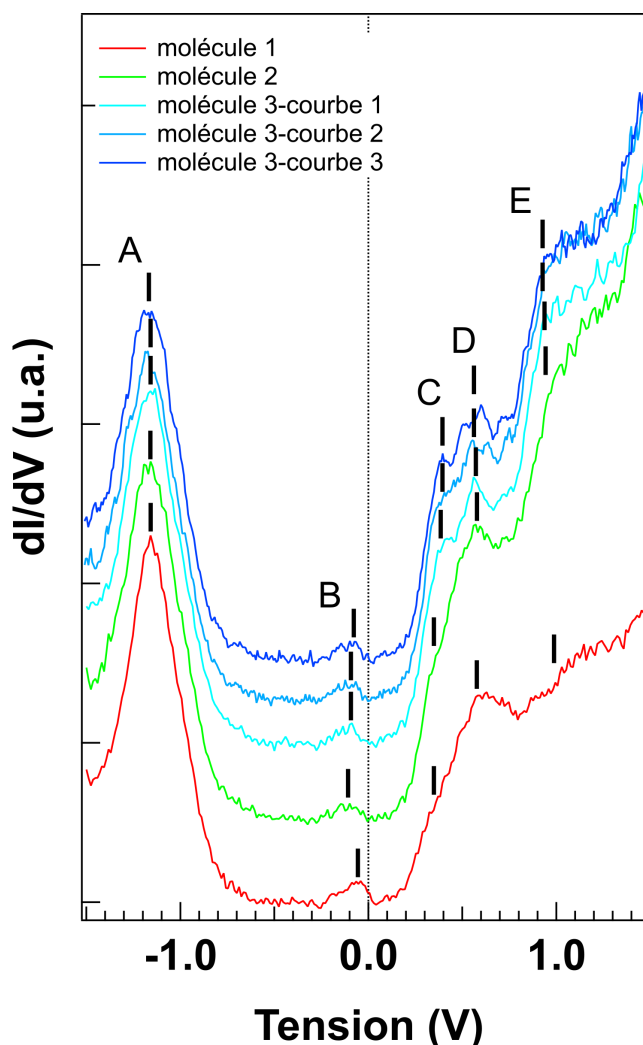


**FIGURE 4.17** – Courbes de conductance enregistrées sur trois molécules  $H_2Pc$  et sur la surface d'Ag(111) nue, localisées sur l'image STM donnée en insert.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux états moléculaires pour des molécules au sein d'un auto-assemblage. La figure 4.18 montre des courbes de conductance obtenues sur trois molécules distinctes au sein d'un nanoîlot pour un taux de couverture  $\theta = 0.85$  MC. Nous nous sommes tout d'abord assurés de la reproductibilité des mesures en enregistrant plusieurs courbes successives sur une même molécule (Figure 4.18, molécule numéro 3, courbes 1 à 3). Ensuite, nous avons enregistré les spectres de conductance sur deux autres molécules au sein du même assemblage. Pour les trois molécules, les spectres sont identiques ce qui signifie que les états moléculaires sont indépendants du site d'adsorption de la molécule. De plus, ils présentent tous cinq pics notés de A à E.

En se basant sur les mesures de photoémission standard et à deux photons réalisées sur une monocouche de  $H_2Pc$  sur Ag(111) et en considérant que la position en énergie est indépendante du taux de couverture, nous pouvons attribuer le pic A d'énergie  $-1.2$  eV à l'état HOMO et le pic B d'énergie autour de  $-0.1$  eV à l'état LUMO de la molécule libre qui s'est peuplé par transfert de charge avec la surface d'Ag [38, 132, 144]. Le pic C est attribué à l'état d'interface résultant de l'interaction entre l'état de Shockley et la molécule et dont le bas de bande est à  $0.23$  eV. Sa position en énergie est en excellent accord avec les mesures de photoémission à deux photons qui

donnent également une valeur de 0.23 eV [38]. Le pic D pourrait correspondre à l'état LUMO+U, (où U est l'interaction coulombienne) permettant ainsi d'obtenir une valeur de  $U$  pour ce système d'environ 700 meV, en bon accord avec les valeurs obtenues pour d'autres molécules présentant des orbitales  $\pi$  en contact avec une surface d'argent [27, 145]. Enfin, l'état E peut être associé à un autre état moléculaire. Nous observons que l'état hybride d'interface est davantage décalé vers les hautes énergies que celui obtenu sur les molécules isolées. Ceci pourrait signifier un transfert de charge qui varie avec l'environnement de la molécule.

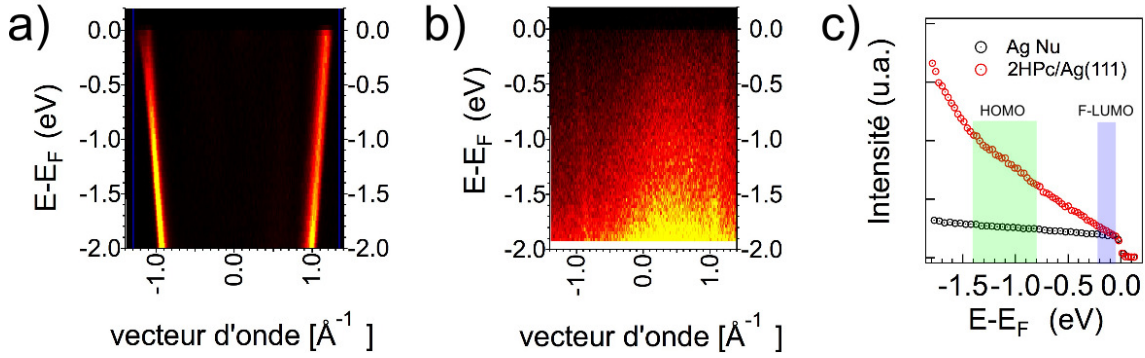


**FIGURE 4.18** – Courbes de conductance enregistrées sur trois molécules distinctes (molécules 1, 2 et 3) localisées au sein d'un nanoîlot formé après sur une surface d'Ag(111) et pour un taux de couverture de 0.85 MC. Les courbes 1, 2 et 3 ont été enregistrées successivement au-dessus de la molécule 3. Paramètres tunnel de stabilisation : -1 V, 100 pA .

Des mesures de photoémission ont été réalisées au synchrotron SOLEIL pour un taux de couverture  $\theta = 1$  MC et une énergie des photons de 120 eV. Elles sont reportées à la figure 4.19. La carte ARPES autour du point  $\Gamma$  en (a) montre le spectre obtenu sur la surface nue. On y voit uniquement les états  $sp$  de l'argent pour des valeurs du vecteur d'onde supérieures à  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Après le dépôt d'une monocouche de H<sub>2</sub>Pc, on observe toujours les états  $sp$  de l'argent mais avec en plus du poids spectral pour des valeurs de  $k$  inférieures à  $1 \text{ \AA}^{-1}$  qui provient des molécules. Le spectre intégré en  $k$  de la surface nue (Fig. 4.19(c), courbe noire) montre une variation monotone avec



l'énergie de liaison. Le signal issu de la monocouche (Fig. 4.19(c) rouge) ne permet pas de mettre en évidence l'état F-LUMO. Il semblerait que l'état HOMO soit légèrement discernable pour la gamme d'énergie pour laquelle il est observé en STS mais d'autres mesures sont nécessaires pour le mettre en évidence sans ambiguïté. Puisque l'intensité des états moléculaires en photoémission dépend de l'énergie des photons ainsi que de la polarisation de la lumière [146], il faudra dans l'avenir réaliser des mesures UPS complémentaires.



**FIGURE 4.19** – Mesures ARPES (a) sur l'argent nu, (b) sur une monocouche de H<sub>2</sub>Pc/Ag(111), (c) Intensité ARPES intégrée en vecteur d'onde  $k$  pour la surface d'Ag nue (en noir) et la surface recouverte (en rouge). Le rectangle vert (bleu) indique la gamme en énergie pour laquelle l'état HOMO (F-LUMO) est observé en STS à la figure 4.18. Énergie des photons incidents : 120 eV.

Nous avons observé une forte dégradation des molécules sous le faisceau de photons qui pourrait expliquer le manque d'informations sur les spectres.

### Détermination du transfert de charge

Grâce au déplacement en énergie  $\Delta E$  de l'état de Shockley, il est possible d'évaluer grossièrement le nombre d'électrons transférés  $N$ . Pour cela, on s'appuie sur le calcul de la densité électronique  $n_s$  à partir de la densité d'états d'un gaz 2D d'électrons presque libres  $\rho(E) = \frac{m^*}{\pi\hbar^2}$  pour une molécule de surface  $S_{mol}$  et considérant que la masse effective de l'état d'interface est la même que l'état de surface comme démontré par Caplins *et al.*, on obtient :

$$N = S_{mol} \times n_s = S_{mol} \int_0^{\Delta E} \rho(E) dE = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \Delta E \times S_{mol} \quad (4.2)$$

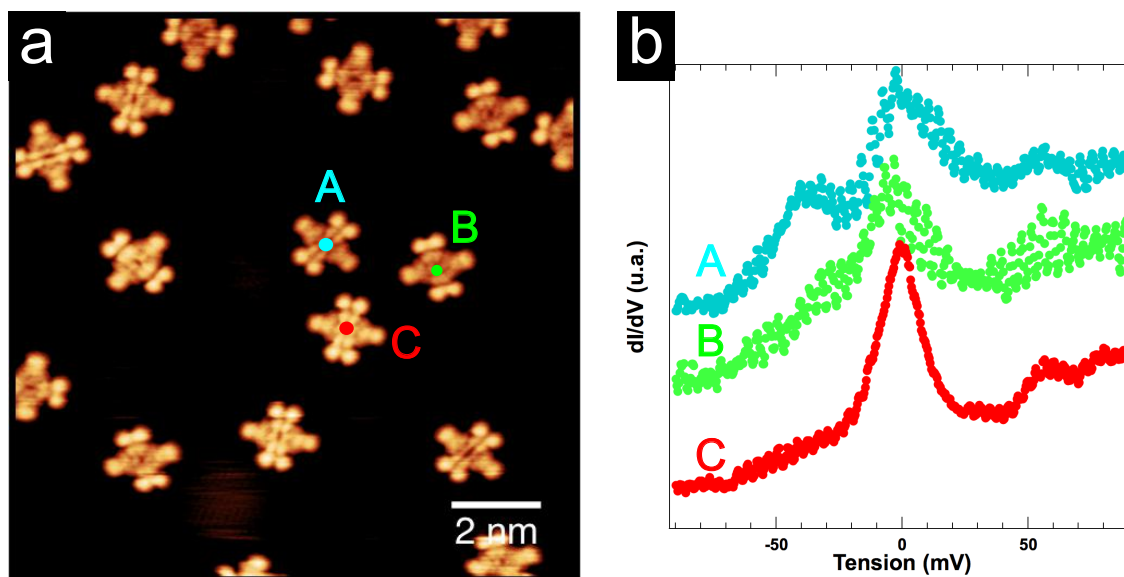
A partir des valeurs suivantes  $\Delta E = 0.3 \pm 0.01$  eV,  $S_{mol} = 1.82 \pm 0.20$  nm<sup>2</sup>,  $m^* = 0.41 \pm 0.025 m_e$  [147], l'application numérique donne  $N = 0.9 \pm 0.2$ . Nous pouvons en conclure qu'il y a environ un électron transféré du substrat vers la molécule. Ce transfert de charge permet d'expliquer le passage de l'état LUMO dans les états occupés et, comme nous le verrons par la suite, l'apparition d'un électron non apparié.

### 4.3.2 Effet Kondo

#### Molécules isolées

La molécule libre H<sub>2</sub>Pc possède un spin nul  $S = 0$ . Cependant, nous allons montrer que la situation change lorsqu'elle est en interaction avec une surface d'Ag(111). Comme nous avons mis en évidence un transfert de charge entre la molécule et la surface conduisant à un électron

supplémentaire sur la molécule. Ainsi, le système H<sub>2</sub>Pc/Ag(111) devrait posséder un spin  $S = 1/2$  pouvant être à l'origine de l'effet Kondo. La figure 4.20 montre les courbes de conductance enregistrées au centre de trois molécules (A-C) adsorbées suivant trois orientations différentes. Pour chaque molécule, on observe une résonance à tension nulle suggérant la présence d'un effet Kondo quelle que soit l'orientation d'adsorption.

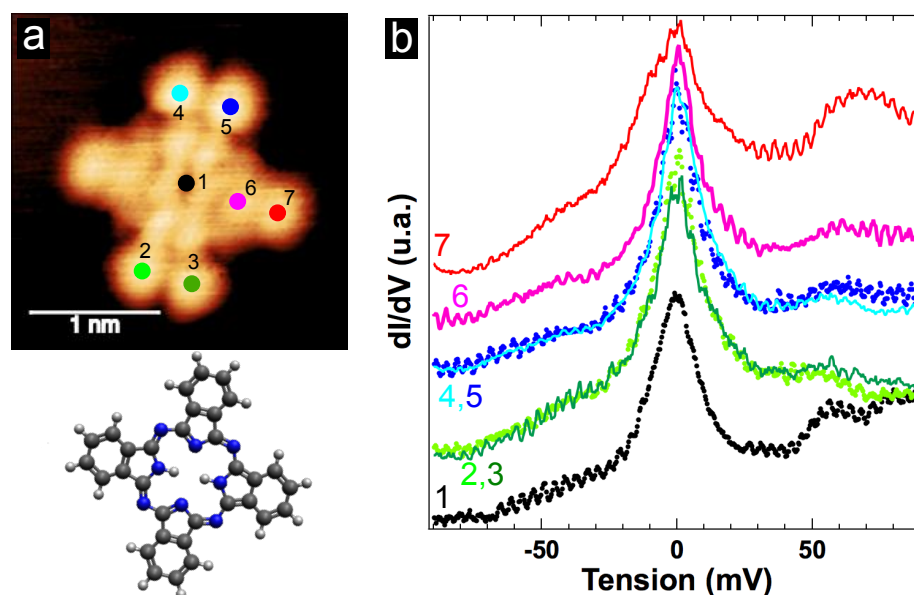


**FIGURE 4.20** – (a) Image STM de molécules H<sub>2</sub>Pc sur Ag(111). (b) Courbes de conductance enregistrées au centre des trois molécules marquées par les lettres A,B et C dans (a). ( $I = 200$  pA,  $V = 1$  mV).

Pour aller plus loin dans la caractérisation de cet effet, nous nous sommes intéressés à l'étendue spatiale de la résonance au sein de la molécule C de la figure 4.20. Les courbes de conductance correspondantes sont représentées à la figure 4.21(b). On peut y voir que la résonance Kondo est délocalisée sur toute la molécule.

Compte tenu de la mise en évidence par STS d'un fort transfert de charge entre la surface d'Ag et la molécule, l'origine la plus probable de l'apparition d'un effet Kondo est la présence d'un électron supplémentaire non apparié délocalisé sur l'orbitale  $\pi$ . En spectroscopie tunnel, la présence d'un pic dont l'ajustement de Fano donne une valeur de  $q$  très supérieure à 1 traduit un processus d'interférence pour lequel le transport tunnel via l'état localisé est privilégié. Enfin, au centre de la molécule, l'ajustement de la résonance par un profil Fano ( $q = 14 \pm 5$ ,  $E_0 = -1 \pm 2$  meV,  $\Gamma = 7.6 \pm 0.4$  meV) conduit à  $T_K = 70 \pm 12$  K.

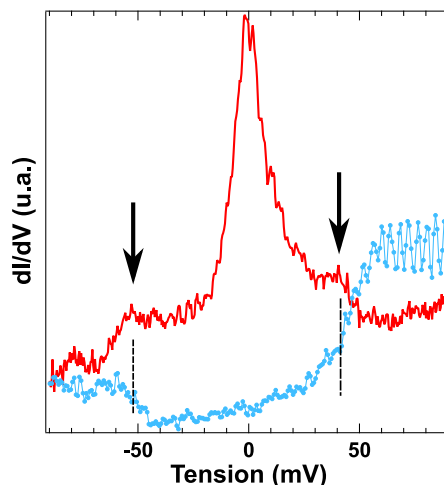
Il est difficile de comparer cette température de Kondo avec celles obtenues pour des phtalocyanines métallées par des ions de métal de transition (faisant intervenir les orbitales  $d$ ) sur des surfaces de métaux nobles car l'effet Kondo dépend de nombreux paramètres et conduit à une gamme très large de température Kondo allant de 2.6 K pour FePc/Au(111) à 550 K pour CoPc/Au(111) en passant par 120 K pour MnPc/Ag(100) [148–150]. Toutefois, la distribution de  $T_K$  semble être plus étroite (autour de 30 K) pour les molécules organiques non métallée (TCNQ, TCNE) dont l'origine de l'effet Kondo réside dans le transfert d'un électron provenant d'une molécule donneuse ou du substrat [23, 28, 120]. En comparaison, H<sub>2</sub>Pc/Ag(111) présente une température Kondo deux fois plus importante que celle obtenue pour des molécules organiques adsorbées sur un métal noble et du même ordre de grandeur que le système TCNQ adsorbée sur



**FIGURE 4.21** – (a) En haut : image STM de la molécule C visible à la figure 4.20(a). En bas : schéma de la molécule montrant l'emplacement des atomes d'hydrogène centraux. (b) Courbes de conductance enregistrées suivant les positions marquées en (a). ( $I = 200$  pA,  $V = 1$  mV).

graphène/Ru(0001) [151].

Sur les courbes de conductance des Fig. 4.20 et 4.21(b), en plus de la résonance Kondo, nous observons des pics positionnés de part et d'autre du niveau de Fermi autour des valeurs  $\pm 50$  meV. La courbe de conductance rouge représentée à la figure 4.22 est un autre exemple où les pics indiqués par les flèches ont environ la même intensité. Comme il a été explicité dans le chapitre 3 sur l'effet Kondo, ces pics peuvent avoir pour origine le couplage électron-vibron. Les modes de vibrations en jeu impliqués autour de ces énergies peuvent être un mode d'agitation à 43 meV présent sur toute la molécule ou plusieurs modes de torsion autour de 54 – 57 meV [152]. Sur cette même figure est superposée une courbe de conductance en l'absence d'effet Kondo en bleu. La courbe présente alors une forme typique de conductance où les effets inélastiques entraînent l'apparition de deux marches localisées à plus ou moins l'énergie du mode de vibration comme expliqué au paragraphe 2.4.4.



**FIGURE 4.22** – Courbes de conductance enregistrées sur deux molécules H<sub>2</sub>Pc en présence (courbe rouge) et en l’absence de résonance Kondo (courbe bleue). Les flèches mettent en évidence des résonances autour de  $\pm 50$  meV.

### Molécules auto-assemblées

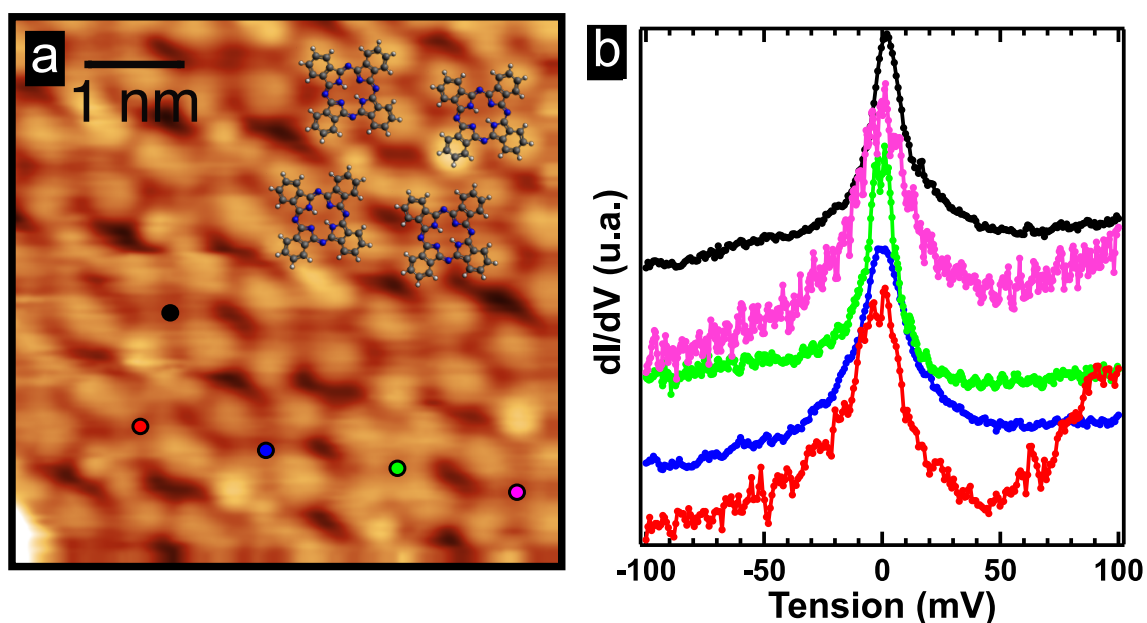
Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l’effet Kondo au sein d’un auto-assemblage de H<sub>2</sub>Pc sur Ag(111) d’une molécule d’épaisseur. Le passage au réseau bidimensionnel met en jeu de nouvelles interactions par rapport à la molécule isolée telles que les interactions intermoléculaires et les interactions spin-spin qui peuvent entraîner de fortes modifications des paramètres caractéristiques de l’effet Kondo allant jusqu’à la suppression de celui-ci. Par exemple, les interactions intermoléculaires peuvent entraîner une augmentation de la distance molécule-substrat. Ce découplage peut réduire le transfert de charge du substrat vers la molécule et donc faire disparaître l’effet Kondo comme il l’a été récemment démontré pour le système CuPc/Ag(111) [27]. Dans ce travail, les auteurs montrent le décalage en énergie progressif de l’état F-LUMO vers les états inoccupés quand le nombre de premiers voisins  $N$  augmente entraînant la disparition de la résonance Kondo en STS pour  $N \geq 3$ . Pour la porphyrine isolée à base de cobalt CoTPyP, il existe une résonance quand elle est adsorbée sur Cu(111) mais pas sur Au(111) [153]. L’auto-assemblage a pour conséquence de modifier la conformation d’adsorption et donc le couplage avec le bain d’électrons. L’effet résultant dépend du substrat : une résonance apparaît sur Au et elle disparaît sur Cu.

En outre, l’auto-assemblage est formé de spins individuels. Ainsi, on s’écarte du modèle à une impureté d’Anderson et on s’attend donc à voir de nouveaux effets apparaître [17, 154–157]. Ces spins peuvent interagir par le biais du couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) via les électrons de conduction du substrat. Tandis que l’effet Kondo supprime les moments magnétiques et rend le système non magnétique, le couplage RKKY stabilise l’ordre magnétique entre les spins. Par exemple, il a été montré pour le système FePc/Au(111), l’existence d’un couplage antiferromagnétique entre les spins moléculaires qui a pour conséquence l’éclatement de la résonance Kondo ainsi que son élargissement [148]. A ce jour, cette compétition entre les deux effets reste peu étudiée pour les systèmes 2D moléculaires.

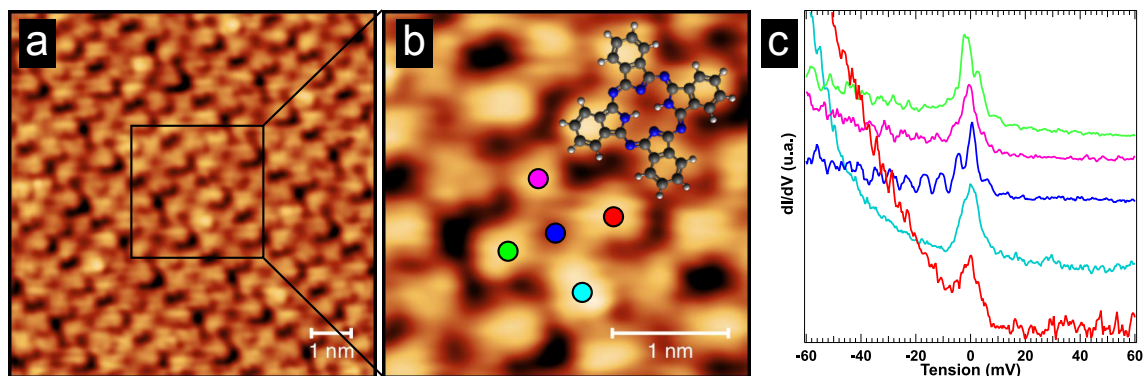
La figure 4.23 rassemble des spectres de conductance réalisés sur différentes molécules H<sub>2</sub>Pc d’une phase C. Toutes les molécules présentent un pic Kondo. Nous avons donc réussi à former un véritable réseau Kondo 2D moléculaire. Nous observons quelques variations de largeur et d’in-



tensité dont l'origine reste à explorer dans un travail futur. L'ajustement par un profil de Fano des ces courbes donne les paramètres suivants :  $q = 14 \pm 5$ ,  $E_0 = 0 \pm 2$  meV,  $\Gamma = 5.1 \pm 0.4$  meV, conduisant à  $T_K = 58 \pm 12$  K. On remarque que la température Kondo est du même ordre de grandeur que pour la molécule isolée. Ainsi, contrairement aux réseaux 2D moléculaires à base de métaux de transition évoqués plus haut [27, 148, 153], l'effet Kondo pour les bases libres semble peu altéré par les liaisons chimiques et les interactions entre spins. Toutefois, pour ces expériences, nous n'observons plus de pics de part et d'autre du niveau de Fermi autour de 50 meV. Comme nous avons montré à la figure 4.21 que ces pics varient en intensité en fonction du point de mesure, nous avons enregistré des spectres  $dI/dV$  à différents endroits sur une même molécule au sein de l'auto-assemblage. Les mesures sont représentées à la figure 4.24. Elles ne montrent pas non plus de pics symétriques. La remontée de conductance pour les points rouge et bleu est liée à la détection de la F-LUMO (pic B de la figure 4.18). Ainsi, l'auto-assemblage aurait pour effet de faire disparaître le couplage électron-vibron.



**FIGURE 4.23** – (a) Image STM d'un auto-assemblage d'une monocouche de H<sub>2</sub>Pc sur Ag(111) obtenu après recuit à 490 K. (b) courbes de conductance enregistrées suivant les positions marquées en (a). Paramètres tunnel : 200 pA,  $-1.8$  mV.



**FIGURE 4.24** – (a) Image STM d’un auto-assemblage d’une monocouche de H<sub>2</sub>Pc sur Ag(111) obtenu après recuit à 490 K. (b) Image STM à plus haute résolution enregistrée au sein de l’auto-assemblage représenté en (a), (c) courbes de conductance enregistrées suivant les positions marquées en (b). Paramètres tunnel : 200 pA, –1.8 mV.

## 4.4 Conclusions et Perspectives

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la croissance de H<sub>2</sub>Pc /Ag(111) pour des épaisseurs inférieures à trois monocouches. Nous avons mis en évidence grâce au LEED, une succession de phases à mesure que le taux de couverture croît. A bas taux de couverture, les molécules forment une phase gazeuse. Proche de la monocouche, un auto-assemblage de maille commensurable avec celle du substrat se forme. Enfin, pour des taux proches de la bicouche, une phase incommensurable est observée.

Partant d’une bonne compréhension des phénomènes d’auto-organisation des molécules H<sub>2</sub>Pc sur la surface d’Ag(111), nous avons pu étudier les propriétés électroniques locales pour des molécules isolées et au sein d’un auto-assemblage. Nous avons mis en évidence par STS, le peuplement de l’état LUMO issu d’un transfert de charge provenant de la surface en bon accord avec les mesures de photoémission reportées dans la littérature.

Par ailleurs, une résonance dans la conductance tunnel au niveau de Fermi a été mise en évidence indépendamment du taux de couverture. L’interprétation de cette observation réside dans l’apparition d’un effet Kondo résultant de l’écrantage par les électrons de conduction de la surface d’Ag(111) d’un spin 1/2 issu du transfert de charge. En effet, bien que la molécule à l’état libre présente un spin nul  $S=0$ , le contact avec la surface d’Ag(111) entraîne un transfert d’un électron non apparié dans l’orbitale  $\pi$ .

Les spectres tunnel haute-résolution nous ont permis de mettre en évidence un couplage électron-vibron dans le cas de molécules isolées se traduisant par l’apparition de pics satellites de part et d’autre du niveau de Fermi. Celui-ci disparaît au sein de l’auto-assemblage.

Nous avons montré que l’effet Kondo persiste au sein d’un auto-assemblage. La température Kondo est du même ordre de grandeur que pour une molécule isolée. Ceci nous mène à conclure que les interactions intermoléculaires et spin-spin ont peu d’influence sur cet effet contrairement à ce qui a été obtenu sur des auto-assemblages de phtalocyanines à base d’ion de métal de transition.

Afin d'étayer nos résultats, il sera nécessaire dans l'avenir de réaliser des cartes de conductance pour des énergies proches du niveau de Fermi afin de mettre en évidence la localisation de la résonance Kondo au sein de la molécule. Des mesures UPS sont également prévues pour mettre en évidence l'effet Kondo de manière indéniable en s'affranchissant des phénomènes d'interférences liés à la spectroscopie tunnel et d'étudier les effets sur une plus grande gamme d'énergie.

Nous pourrions également envisager de traiter l'influence de la distance entre voisins, du nombre de premiers voisins et du site d'adsorption sur les paramètres caractéristiques de la physique Kondo.

Enfin, il sera intéressant d'étudier l'apparition de l'effet Kondo en fonction de la nature du substrat. Plusieurs possibilités sont offertes : l'utilisation du système hybride Ag/Cu(111) permet d'étudier l'influence de l'état de Shockley puisque que le bas de bande est modifié en fonction de l'épaisseur d'Ag.



# Propriétés structurales et électroniques de molécules à base d'ion Ce sur Ag et Cu(111)

Les composés intermétalliques à base de cérium ont attiré l'attention ces quarante dernières années du fait de leurs propriétés électroniques et magnétiques singulières. Ces singularités s'expliquent par la configuration électronique du cérium :  $4f^1$  qui occasionne des phénomènes variés tels que les transitions de phase quantiques, l'existence de fermions lourds ou encore l'effet Kondo. Dans ce travail, nous avons utilisé un composé moléculaire à valence mixte pour étudier l'effet Kondo à l'échelle atomique. Nous nous attendons à voir émerger de nouveaux phénomènes par rapport aux composés intermétalliques du fait de la basse dimensionnalité du système et de l'environnement chimique particulier de l'ion  $4f$ . Dans ce but, un complexe moléculaire biplateaux contenant un ion Ce a été synthétisé et adsorbé sur une surface d'Ag(111) et de Cu(111) pour former des auto-assemblages et ainsi caractériser l'effet Kondo par sonde locale (STS) et non locale (photoémission). Nous montrerons dans ce chapitre, l'observation d'une résonance de conductance au niveau de Fermi provenant du couplage du moment  $4f$  avec les électrons de conduction de la surface métallique. L'émergence de cet effet sera discuté en terme d'interactions intermoléculaires ainsi qu'en terme d'interactions molécule/substrat. Ce travail permet de mieux comprendre les propriétés structurales et électroniques des auto-assemblages de molécules à base d'ion Ce. De plus, il montre que ces molécules biplateaux représentent une bonne brique de base pour étudier les effets à N-corps dans les systèmes  $4f$  à l'échelle du nanomètre.

## 5.1 Introduction

La série des lanthanides est caractérisée par le remplissage progressif de la couche  $4f$  avec une configuration électronique générale de la forme :  $[Xe]4f^n6s^2$ . Puisque les orbitales  $4f$  sont très localisées, elles ne contribuent pas à la liaison chimique et conduisent à un moment magnétique localisé. Dans cette série, le cérium présente une configuration électronique bien particulière puisqu'il n'y a qu'un seul électron dans l'orbitale  $4f$  ( $[Xe]4f^15d^16s^2$ ) et que l'orbitale  $4f$  est

la plus étendue de toute la série ce qui a pour conséquence de favoriser l'instabilité de valence. Ainsi, dans le passé, il a été montré que les composés intermétalliques à base de cérium possédaient des propriétés singulières telles que des fluctuations de valence, des fermions lourds ou de la superconductivité non conventionnelle [158]. Celles-ci sont le résultat d'une forte interaction de Coulomb entre les états  $4f$  et peuvent être décrites dans le cadre du modèle d'Anderson à une impureté [3]. Ce modèle est caractérisé par des échelles d'énergie de charge (quelques eV pour le Ce) correspondant aux valeurs d'énergies des états  $4f^0$ ,  $4f^1$  and  $4f^2$  et de l'hybridation avec les électrons de conduction qui couple ces différentes configurations  $4f$ . La caractéristique principale du modèle à une impureté est l'émergence d'une échelle d'énergie, l'énergie Kondo liée à la température Kondo ( $E_K = k_B T_K$ ) qui est généralement de plusieurs ordres de grandeur que l'échelle d'énergie de charge et qui gouverne toutes les propriétés thermodynamiques du système. Par exemple, l'effet Kondo ayant lieu sous la température de Kondo, est associé à l'écrantage du moment magnétique de l'impureté de cérium par les électrons de conduction amenant à un état fondamental non magnétique. Les spectroscopies électroniques telles que la photoémission ou la STS sont des outils performants pour sonder l'effet Kondo car l'échelle d'énergie Kondo apparaît dans la fonction spectrale par l'intermédiaire d'un pic étroit (à N-corps) au niveau de Fermi dont l'intensité, la largeur spectrale et la dépendance en température obéissent à une loi d'échelle en fonction de  $T_K$  [8, 159].

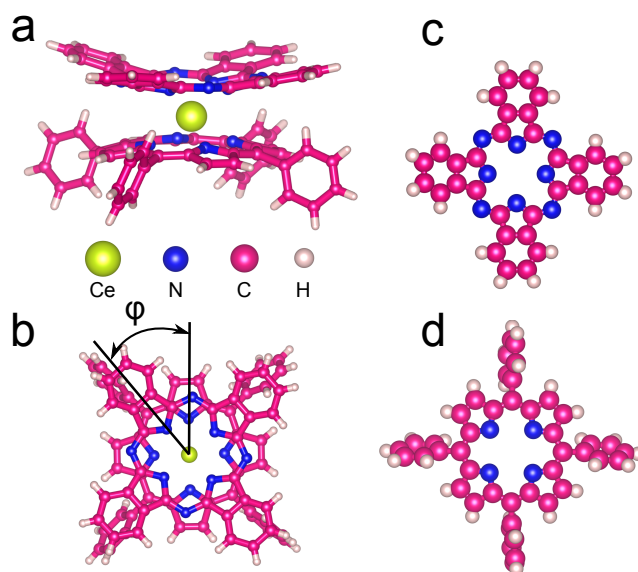
Ces dix dernières années, la physique de l'effet Kondo a connu un regain d'intérêt grâce au développement des nanotechnologies. Des études menées sur des objets de taille nanométrique tels que les boîtes quantiques [12, 13], les nanotubes de carbone [160], les nanoparticules de composés intermétalliques, ou encore les dispositifs à molécule unique [161]. Depuis quelques temps, les molécules magnétiques adsorbées sur des surfaces offrent un terrain d'exploration de l'effet Kondo en basse dimensionnalité. Une classe de molécule intéressante est la classe des molécules à base d'ion lanthanide pris en "sandwich" entre deux macrocycles de type phtalocyanine (Pc) et porphyrine (Por) [162–165]. Celles-ci ont été synthétisées puis évaporées en environnement ultra-haut vide pour former des auto-assemblages sur des surfaces métalliques [30, 166–172].

Les études menées ces dernières années sur ces systèmes ont montré la difficulté de bien comprendre l'effet Kondo. En particulier, les interactions intramoléculaires entre les états  $4f$  et les états  $\pi$  ainsi que les interactions avec le substrat métallique sont encore mal comprises à ce jour [169, 172, 173]. De plus, sonder les états  $4f$  avec une sonde locale reste un défi du fait de leur extension spatiale très localisée autour du noyau et des niveaux d'énergie profonds. Étonnamment, bien que les états  $4f$  du cérium soient parmi les plus étendus dans la série des lanthanides avec un niveau d'énergie proche du niveau de Fermi, les études des molécules biplateaux à base d'ions cérium sont rares [30, 174]. A ce jour, l'effet Kondo dans de telles molécules adsorbées sur des surfaces n'a jamais été mis en évidence.

Nous nous sommes concentrés sur l'adsorption d'une molécule biplateaux contenant un ion cérium à valence mixte sur des surfaces d'Ag(111) et de Cu(111) dans le but d'étudier l'effet Kondo à l'échelle de la molécule par STS et à l'échelle globale sur toute la surface de l'échantillon, par photoémission. Tout d'abord, nous décrirons la formation d'auto-assemblages sur chacun des substrats. Ensuite, nous traiterons de l'observation d'un effet Kondo par STS et photoémission. Nous discuterons l'origine de cet effet et sa dépendance avec la nature du substrat.

## 5.2 Description du composé

La molécule employée a pour formule chimique  $\text{CeC}_{76}\text{N}_{12}$ . Nous l'abrégerons CePcTPP dans la suite. Elle est schématisée à la figure 5.1(a,b). Elle est composée d'un ion cérium pris en sandwich entre un plateau de phthalocyanine (Pc) (Fig.5.1(c)) et un plateau de tétraphénylporphyrine (TPP) (Fig.5.1(d)). L'angle de rotation  $\phi$  défini comme l'angle entre les carrés de coordination formés par les atomes d'azote des pyrroles (Fig. 5.1(b)) est d'environ  $40^\circ$  [175, 176]. La distance séparant ces deux carrés est d'environ  $2.7 \text{ \AA}$  [176, 177].

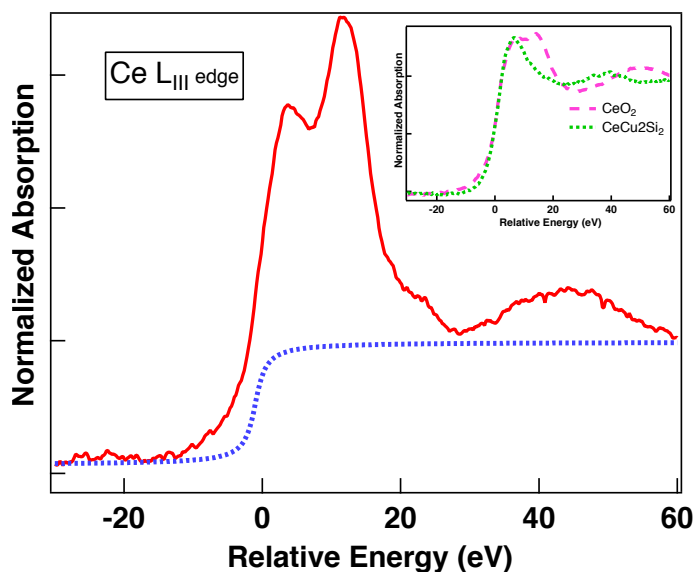


**FIGURE 5.1** – Modèle "boules-bâtons" de CePcTPP : (a) vue de côté, (b) vue du dessus. Modèles des plateaux : (b) phthalocyanine Pc, (c) tétraphénylporphyrine TPP.

## 5.3 Valence du composé

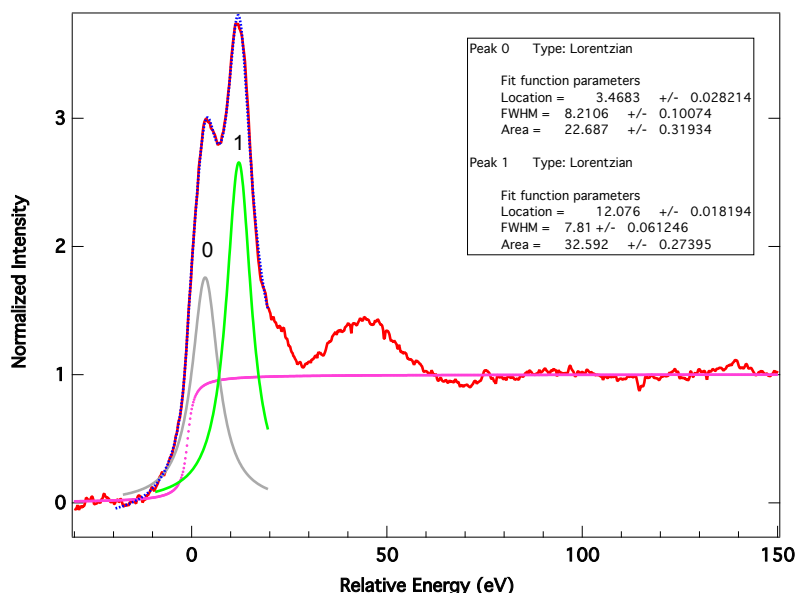
Afin de déterminer la valence de l'ion cérium au sein du complexe moléculaire CePcTPP, des mesures XANES ont été réalisées par François Baudalet au synchrotron SOLEIL, au seuil  $L_{III}$  du cérium sur la poudre issue de la synthèse explicitée au paragraphe 2.2. Le spectre correspondant est représenté à la figure 5.2 accompagné des spectres de deux composés de référence de valence égale à trois ( $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ) et plus ( $\text{CeO}_2$ ). Le spectre du seuil  $L_{III}$  montre une ligne blanche tandis que celui d'un composé de valence mixte est composé de deux pics provenant des transitions suivantes :  $2p \rightarrow 4f^15d$  and  $2p \rightarrow 4f^05d$ . L'analyse expérimentale du spectre de  $\text{CeO}_2$  amène à une valence d'environ 3.5 [178]. Le spectre enregistré sur la poudre de CePcTPP montre aussi deux pics, signatures d'une valence mixte.

L'analyse quantitative du spectre de la figure 5.2 permet d'extraire une valence fractionnelle de  $3.57 \pm 0.02$  en utilisant l'ajustement décrit à la figure Fig.5.3. Ce résultat est en bon accord avec des mesures réalisées sur un composé similaire pour lequel les groupements phényles sont remplacés par des groupements pyridine  $\text{Ce}(\text{Pc})(\text{TPyP})$  [176, 179]. Ces résultats nous indiquent qu'en comparaison avec des composés intermétalliques, on pourrait s'attendre à des températures Kondo très importantes, typiquement de l'ordre de 1000 K.



**FIGURE 5.2** – Spectre XANES de poudre de CePcTPP au seuil  $L_{III}$  de Ce. Encart : spectres de référence des composés  $CeCu_2Si_2$  et  $CeO_2$ .

Pour traiter le spectre de la figure 5.2, nous avons fixé le zéro de l'énergie relative au point d'inflexion du seuil  $L_{III}$ . La valence a été extraite en soustrayant une fonction arctangent puis en ajustant la différence à l'aide de deux fonctions lorentziennes qui traduisent les deux états de valence. Le résultat de cet ajustement est montré à la figure 5.3.



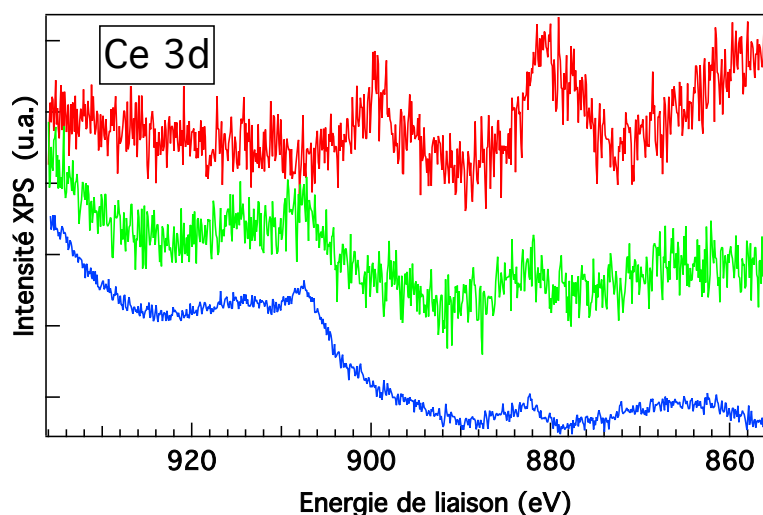
**FIGURE 5.3** – Seuil  $L_{III}$  du Ce enregistré sur de la poudre de CePcTPP (ligne rouge). L'ajustement du seuil à l'aide d'une fonction arctan (points roses) et deux fonctions lorentziennes (en gris et vert) est représenté en pointillés bleu.

Ensuite, nous avons voulu savoir si cette valence était modifiée lorsque les molécules formaient une couche mince en contact avec la surface d'Ag. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie des niveaux de cœur (XPS) qui est la technique appropriée puisqu'elle est sensible à la surface.



et l'analyse des niveaux de cœur  $3d$  et elle permet de déterminer cette valence comme il l'a été explicité au paragraphe 2.5.2.

Les premières mesures ont été réalisées sur le bâti situé à l'IJL à l'aide d'un tube à rayons X de type standard non monochromatisé sur une surface d'Ag(111) saturée de molécules. Le spectre mesuré au seuil  $3d$  du Ce est plat, signifiant qu'il n'y a pas de Ce détecté à la surface. Nous en avons conclu que la quantité de cérium présent à la surface était insuffisante et que nous avons besoin d'une source de rayons X plus brillante. C'est pourquoi, nous avons utilisé le rayonnement synchrotron sur la ligne de lumière CASSIOPEE au synchrotron SOLEIL. Les résultats sont représentés à la figure 5.4. Le spectre XPS obtenu sur une monocouche de CePcTPP/Ag(111) en vert sur la figure ne révèle pas de pics liés aux niveaux  $3d$  du cérium. Le signal est identique à celui obtenu sur la surface d'Ag nue (en bleu). Seule une multicouche de CePcTPP permet d'obtenir un signal caractéristique du cérium (en rouge). Le mauvais ratio signal sur bruit ne nous permet pas d'exploiter ce spectre afin d'en extraire la valence et ce, malgré un temps de comptage long. De plus, nous avons noté une dégradation des molécules sous le faisceau lumineux. Nous ne pouvons donc affirmer que ce signal est celui provenant de l'ion cérium dans son environnement moléculaire intact.



**FIGURE 5.4** – Spectres XPS enregistrés sur une surface nue d'Ag(111) (en bleu), sur une monocouche de CePcTPP/Ag(111) (en vert) et sur une multicouche de CePcTPP adsorbée sur Ag(111) (en rouge).  $h\nu = 1100$  eV.

Nous voyons donc ici l'impossibilité de déterminer la valence du composé moléculaire lorsqu'il forme une couche mince sur un substrat. Nous ne pouvons donc pas opérer de comparaison avec le composé sous forme de poudre.

## 5.4 Propriétés structurales

### 5.4.1 CePcTPP sur Cu(111)

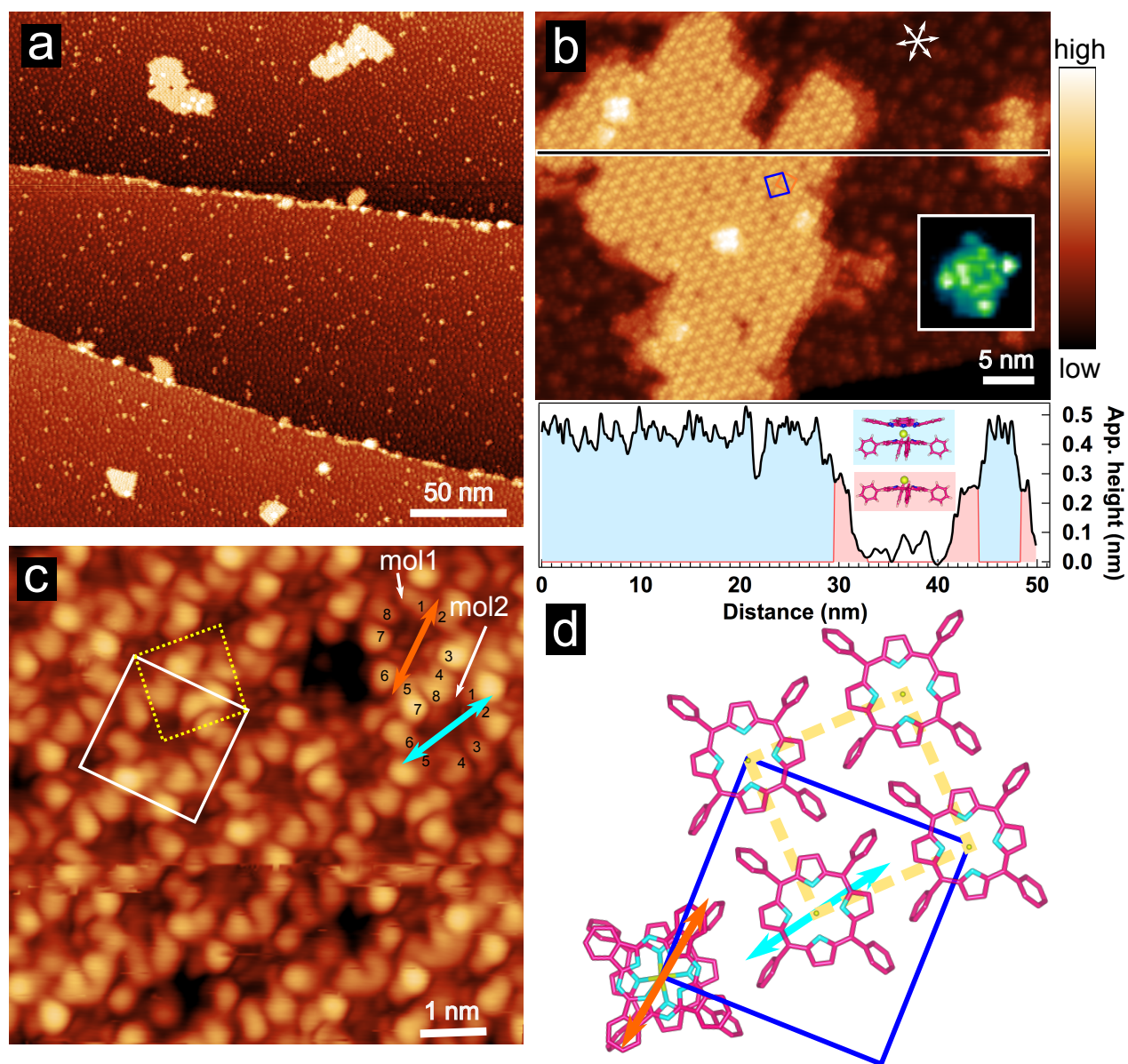
Nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à la croissance de CePcTPP sur substrat de Cu(111). La figure 5.5(a-c) montre des images STM enregistrées après un dépôt de CePcTPP

pour un taux de couverture inférieur à la monocouche. Sur l'image à grande échelle (Fig.5.5(a)), on observe différentes espèces moléculaires : certaines possèdent une faible hauteur apparente et sont isolées et d'autres, plus hautes, forment un auto-assemblage. Ces dernières sont les molécules biplateaux CePcTPP. Les espèces isolées sont des molécules monoplateau (phtalocyanines Pc et tétraphénylporphyrines TPP) issues de la décomposition thermique au sein du creuset. Ces conclusions s'appuient sur des mesures complémentaires qui ont été réalisées pour écarter l'hypothèse de craquage des molécules à la surface. La décomposition des molécules biplateaux est un fait établi et bien documenté dans les travaux utilisant l'évaporation par chauffage d'un creuset comme méthode de dépôt [30, 169, 170, 180, 181]. On s'attend à ce que cet effet soit même encore plus important pour les molécules contenant des ions lanthanides de début de série comme le cérium car la stabilité thermique décroît quand le rayon ionique augmente. Cet effet peut aussi dépendre de la nature des plateaux comme le montre la décomposition totale des molécules biplateaux homoleptiques CePc<sub>2</sub> qui sera traitée au paragraphe 5.4.3.

La stabilité thermique supérieure de CePcTPP par rapport à CePc<sub>2</sub> peut s'expliquer par une cavité plus grosse offerte par le macrocycle TPP. Parmi les produits de décomposition, nous observons des porphyrines non métallées H<sub>2</sub>TPP et métallées MTPP. Les molécules H<sub>2</sub>TPP ont été identifiées comme telles grâce à la comparaison des images STM enregistrées sur H<sub>2</sub>TPP/Cu(111) ainsi que des travaux antérieurs [182, 183]. Les porphyrines métallées ont une hauteur apparente supérieure à celle de H<sub>2</sub>TPP. Celle-ci vaut  $2.54 \pm 0.19 \text{ \AA}$  (avec les paramètres tunnel suivants  $U_T = -1.8 \text{ V}$ ;  $I_T = 0.2 \text{ nA}$ ). Bien qu'il ait été montré que l'auto-métallation par un atome de Cu pouvait avoir lieu lorsque H<sub>2</sub>TPP est adsorbée sur Cu(111) [184, 185], les molécules MTPP ne sont pas des CuTPP. En effet, nous n'avons jamais observé ce phénomène sur des surfaces recouvertes de H<sub>2</sub>TPP déposées à température ambiante et caractérisées à 5 K. De plus, l'apparence des molécules enregistrées pour différents paramètres tunnel (voir par exemple, l'encadré dans Fig.5.5(b)) ne correspond pas à celle de CuTPP montrée dans la littérature [182, 183, 185]. Elle s'apparente davantage à celle des porphyrines métallées [186, 187]. Par conséquent, les molécules MTPP sont très probablement des porphyrines métallées par un atome de cérium : CeTPP.

L'image STM de la Fig.5.5(b) montre un auto-assemblage de CePcTPP dont l'épaisseur apparente extraite de l'histogramme des hauteurs est de  $4.52 \pm 0.20 \text{ \AA}$  (paramètres tunnel :  $U_T = -1.8 \text{ V}$ ;  $I_T = 0.2 \text{ nA}$ ). Le contour du nanoîlot est décoré par des molécules MTPP. En haut, à droite, nous pouvons observer un plus petit nanoîlot composé de seulement cinq molécules. Chaque molécule est imagée avec quatre paires de lobes, ce qui correspond à l'apparence des plateaux Pc supérieurs généralement imagée en STM pour les molécules à base de lanthanides (Ln) homoleptiques de type LnPc<sub>2</sub> [166–169, 172]. Cette observation nous amène à la conclusion que CePcTPP s'adsorbe de telle façon que le plateau TPP soit en contact direct avec la surface de Cu et le plateau Pc fasse face au vide. L'étude des transformées de Fourier bidimensionnelles des images STM (FFT-2D) nous permet d'extraire les paramètres de maille de l'auto-assemblage. La maille élémentaire est une maille presque carrée de paramètres  $a = 1.94 \pm 0.04 \text{ nm}$  and  $b = 2.02 \pm 0.11 \text{ nm}$  (Fig.5.5(c,d)). Les vecteurs unitaires sont parallèles aux directions  $[\bar{1}10]$  et  $[11\bar{2}]$  de la surface. L'apparence complexe de l'image ne nous permet pas, dans un premier temps, de déterminer le motif de la maille. Pour cela, nous avons enregistré une image STM à haute résolution montrant la surface d'un auto-assemblage de CePcTPP. Elle est représentée à la Fig.5.5(c). Un trou dans l'auto-assemblage permet de déterminer de façon claire et précise la position des lobes de deux molécules voisines. Ces huit lobes sont numérotés de 1 à 8 sur la figure. Ceci nous permet de conclure que la maille élémentaire est composée de deux molécules que nous estampillerons *mol1* et *mol2* (cf. Fig.5.5(c)). Les plateaux respectifs Pc sont tournés d'environ  $\approx 26^\circ$  l'un par rapport à l'autre dans le plan azi-

muthal.



**FIGURE 5.5 – CePcTPP adsorbé sur Cu(111).** (a-c) Images STM. En (b), les flèches blanches représentent les directions  $\langle 110 \rangle$  de la surface de Cu. L'encart est un zoom d'une molécule de tétraphénylporphyrine métallée issue du craquage de CePcTPP. Le panneau inférieur en (b) est un profil topographique correspondant à la ligne noire dessinée sur l'image STM. L'aire colorée en bleu (rouge) correspond aux molécules (mono)-bi plateaux. En (c), les doubles flèches soulignent l'orientation du plateau supérieur Pc et les deux groupes de chiffres de 1 à 8 énumèrent les lobes de deux molécules de la maille élémentaire. (d) Modèle structural. Seuls les plateaux inférieurs TPP sont représentés sauf pour une molécule. Les quadrilatères en trait plein et pointillé représentent les mailles élémentaires de CePcTPP et TPP. Paramètres tunnel : (a)  $U_T = -1.65$  V ;  $I_T = 0.15$  nA, (b, c)  $U_T = -1.8$  V ;  $I_T = 0.2$  nA.

Bien que l'orientation des plateaux supérieurs Pc soient obtenus grâce aux images STM, l'orientation du "pied" TPP de la molécule est une donnée qui ne peut être directement sondée par ce

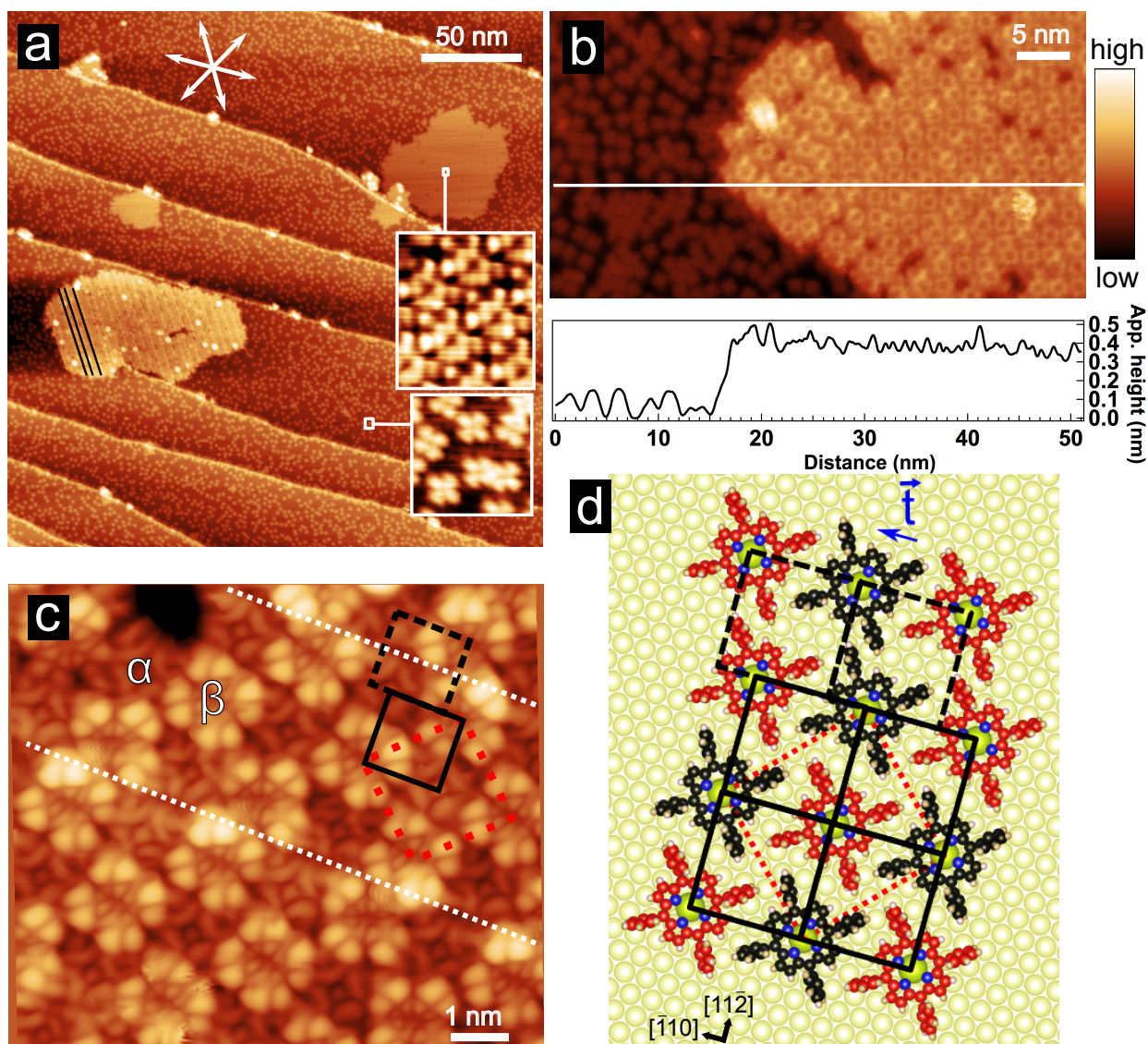
biais. Cependant, il est possible d'en discuter en se penchant sur l'angle de rotation des plateaux supérieurs. Les analyses de diffraction X donnent un angle de rotation  $\phi$  (Fig.5.1(b)) entre le plateau inférieur et le plateau supérieur d'environ  $40^\circ$  au sein de molécules biplateaux à base d'ion Ce [175, 176]. Cependant, il a été montré que le plateau supérieur Pc peut tourner autour de l'axe azimutal lorsque la molécule se trouve au sein d'un auto-assemblage et conserver le plateau inférieur dans sa géométrie de conformation d'adsorption optimale [30, 170, 174, 181, 188]. En se basant sur ces travaux, le scénario le plus probable est le suivant : les plateaux TPP inférieurs s'adsorbent suivant une orientation unique et verrouillée et le plateau supérieur Pc est libre de tourner afin de minimiser l'énergie d'interaction entre les molécules voisines au sein de l'auto-assemblage.

### 5.4.2 CePcTPP on Ag(111)

Dans cette partie, nous nous intéressons à la croissance de CePcTPP sur Ag(111). La figure 5.6(a-c) montre des images STM enregistrées après évaporation de CePcTPP sur une surface d'Ag(111) pour un taux de couverture inférieur à la monocouche. Comme pour l'adsorption sur Cu(111), nous observons en plus de l'auto-assemblage de CePcTPP, la présence de molécule monoplateau issues de la décomposition. Pour identifier la nature de ces produits de décomposition, nous avons comparé leur apparence en termes d'images et de hauteur et de courbes STS avec celle obtenues sur les bases libres comme représenté à la figure 5.8 ainsi que la littérature [141, 182, 189]. Nous en venons à la conclusion que le nanoîlot de molécules monoplateau observé en haut à droite de la figure 5.6(a) est composé de  $H_2TPP$  et que les molécules isolées sont des phtalocyanines formant une phase dite "g" résultant d'interactions intermoléculaires répulsives [132]. Les images STM présentant la résolution intramoléculaire de molécules monoplateau sont représentées en encart dans la figure. Contrairement au cas du Cu(111), aucune porphyrine métallée isolée MTPP n'est observée sur les terrasses.

A la Fig.5.6(a), le nanoîlot de CePcTPP présente à sa surface des rayures (lignes blanches et donc plus hautes, également espacées) alignées suivant les directions  $\langle \bar{1}10 \rangle$  de la surface d'Ag(111). D'autres exemples sont donnés à la figure 5.7. On peut trouver sur la surface des nanoîlots avec ces lignes orientées suivant les trois directions  $\langle 110 \rangle$  de la surface et donc tournées de  $120^\circ$  (des exemples sont visibles à la Fig. 5.6(a,b,c)). Comme nous en discuterons plus bas, il s'agit de parois de domaines. L'analyse de l'histogramme des hauteurs nous permet d'extraire une hauteur apparente moyenne des molécules CePcTPP. Celle-ci est égale à  $4.48 \pm 0.25 \text{ \AA}$  (paramètres tunnel :  $U_T = -1.8 \text{ V}$ ;  $I_T = 0.2 \text{ nA}$ ). Un profil topographique tiré suivant la ligne blanche à la Fig. 5.6(b) est représenté. En effectuant un zoom avant à la surface d'un nanoîlot de CePcTPP (Fig. 5.6(c)), nous remarquons la présence au sein de l'auto-assemblage de deux molécules (dénotées  $\alpha$  et  $\beta$  sur l'image). La molécule  $\alpha$  peut être identifiée comme MTPP et la molécule  $\beta$  comme CePcTPP. En effet, la molécule  $\alpha$  est identique à MTPP identifiée à la figure 5.5(b) dans le cas du Cu et son apparence est similaire à celle obtenue pour des images STM de porphyrine métallée sur Ag(111) [186, 187]. Un autre argument en faveur de cette hypothèse est que l'on s'attend à observer cette entité à la surface du fait de la décomposition de la molécule bi-plateaux au sein du creuset. L'apparence de la molécule  $\beta$  peut être décrite par quatre paires de lobes extérieurs et quatre paires de lobes intérieurs typique d'un macrocycle Pc d'une molécule bi-plateaux. Il s'agit donc bien de CePcTPP. De cette première analyse des images STM haute résolution, nous pouvons en conclure, d'une part, la formation d'un auto-assemblage à deux types de molécules MTPP/CePcTPP et d'autre part que CePcTPP s'adsorbe de manière à ce que le plateau TPP soit en contact avec la surface d'Ag comme il l'a été observé sur Cu(111).





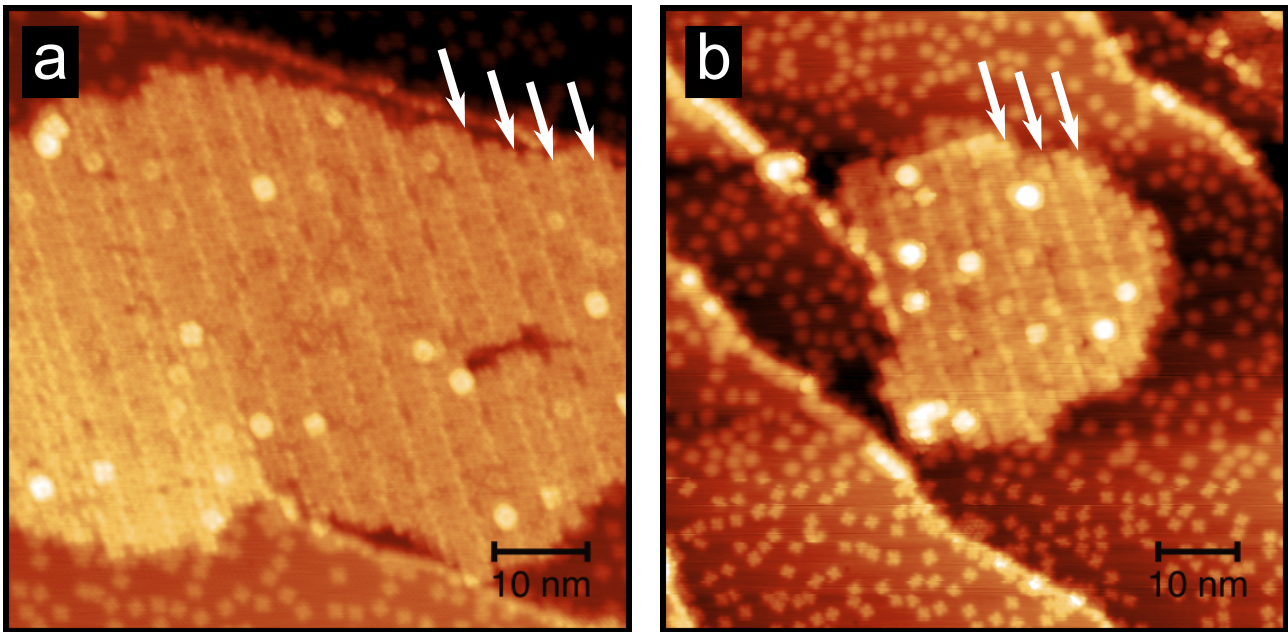
**FIGURE 5.6 – CePcTPP adsorbées sur Ag(111).** (a-c) images STM. En (a), les encarts sont des zooms sur les îlots de molécules monoplateau (en haut) et sur les molécules monoplateau isolées, dispersées sur les terrasses (en bas). Les flèches blanches représentent les directions  $\langle 110 \rangle$  de la surface d'Ag. Trois parois de domaines sont soulignées en noir sur le nanoîlot de CePcTPP. Le graphique en (b) est le profil topographique tiré de la ligne blanche représenté sur l'image STM. (c) Les molécules MTPP et CePcTPP sont indiquées par les lettres  $\alpha$  et  $\beta$ , respectivement. Le quadrilatère rouge représente la maille élémentaire de l'auto-assemblage MTPP/CePcTPP. Le quadrilatère noir représente la maille élémentaire du réseau de TPP (MTPP et plateaux inférieurs de CePcTPP). Le quadrilatère en tirets est la maille de TPP translatée du vecteur  $t$  dessiné en (d). (d) Modèle de structure. Les plateaux supérieurs Pc de CePcTPP (molécules rouges) ne sont pas représentés par souci de visibilité. Paramètres tunnel : (a) image principale :  $U_T = 1 \text{ V}$  ;  $I_T = 0.2 \text{ nA}$  ; encart en haut :  $U_T = -1 \text{ V}$  ;  $I_T = 0.2 \text{ nA}$  ; encart en bas :  $U_T = -1.4 \text{ V}$  ;  $I_T = 0.2 \text{ nA}$ , (b)  $U_T = 2 \text{ V}$  ;  $I_T = 0.2 \text{ nA}$ , (c)  $U_T = -1.8 \text{ V}$  ;  $I_T = 0.2 \text{ nA}$ .

La figure 5.6(c) montre une image STM de la surface d'un nanoîlot composé de la mixture MTPP/CePcTPP et plus particulièrement autour de deux parois de domaines soulignées par les lignes blanches en pointillés. A l'intérieur d'un domaine, il est possible de définir une maille élémentaire (dessinée en tirets rouges sur la figure) qui contient une molécule MTPP et une molécule CePcTPP. Les paramètres de maille sont égaux à :  $a = 2 \pm 0.15$  nm et  $b = 2.1 \pm 0.2$  nm et les vecteurs unitaires forment un angle d'environ  $90^\circ$ . De même que pour l'adsorption sur Cu(111), il est raisonnable de faire l'hypothèse que l'orientation du plateau inférieur TPP est verrouillée et alignée avec les MTPP de telle façon que tous les macrocycles TPP puissent former un réseau moléculaire de maille élémentaire réduite représentée par le carré noir dans la figure Fig.5.6(c). Cette maille élémentaire quasi-carrée est caractérisée par les paramètres de maille suivants :  $a = 1.4 \pm 0.05$  nm and  $b = 1.45 \pm 0.05$  nm. Les plateaux TPP sont tournés d'environ  $15^\circ$  par rapport à la surface. Les bords de la maille élémentaire sont alignés avec les directions  $[\bar{1}10]$  et  $[11\bar{2}]$  d'Ag(111). De même que pour Cu(111), cet auto-assemblage est stabilisé par les interactions de type "T" entre les porphyrines.

A la paroi entre deux domaines, les lignes de molécules MTPP et CePcTPP sont décalées d'une distance de  $0.57 \pm 0.2$  nm dans la direction Ag- $[11\bar{2}]$  ce qui correspond au vecteur  $\vec{t}$  dessiné à la figure Fig.5.6(d). Au sein d'un domaine et loin de la paroi, toutes les molécules biplateaux possèdent la même orientation du macrocycle supérieur Pc. Cependant, le long de la paroi, des paires de molécules sont composées telles que leurs plateaux supérieurs sont tournés d'environ  $36^\circ$  l'un par rapport à l'autre tandis que leurs plateaux inférieurs TPP conservent leur orientation. La proximité des deux plateaux Pc induit une augmentation de courant tunnel produisant qu'une paire de lobes apparaît plus haute que l'autre. Cette augmentation de courant est responsable de l'allure hachurée des nanoîlots (Fig. 5.6(a,b)).

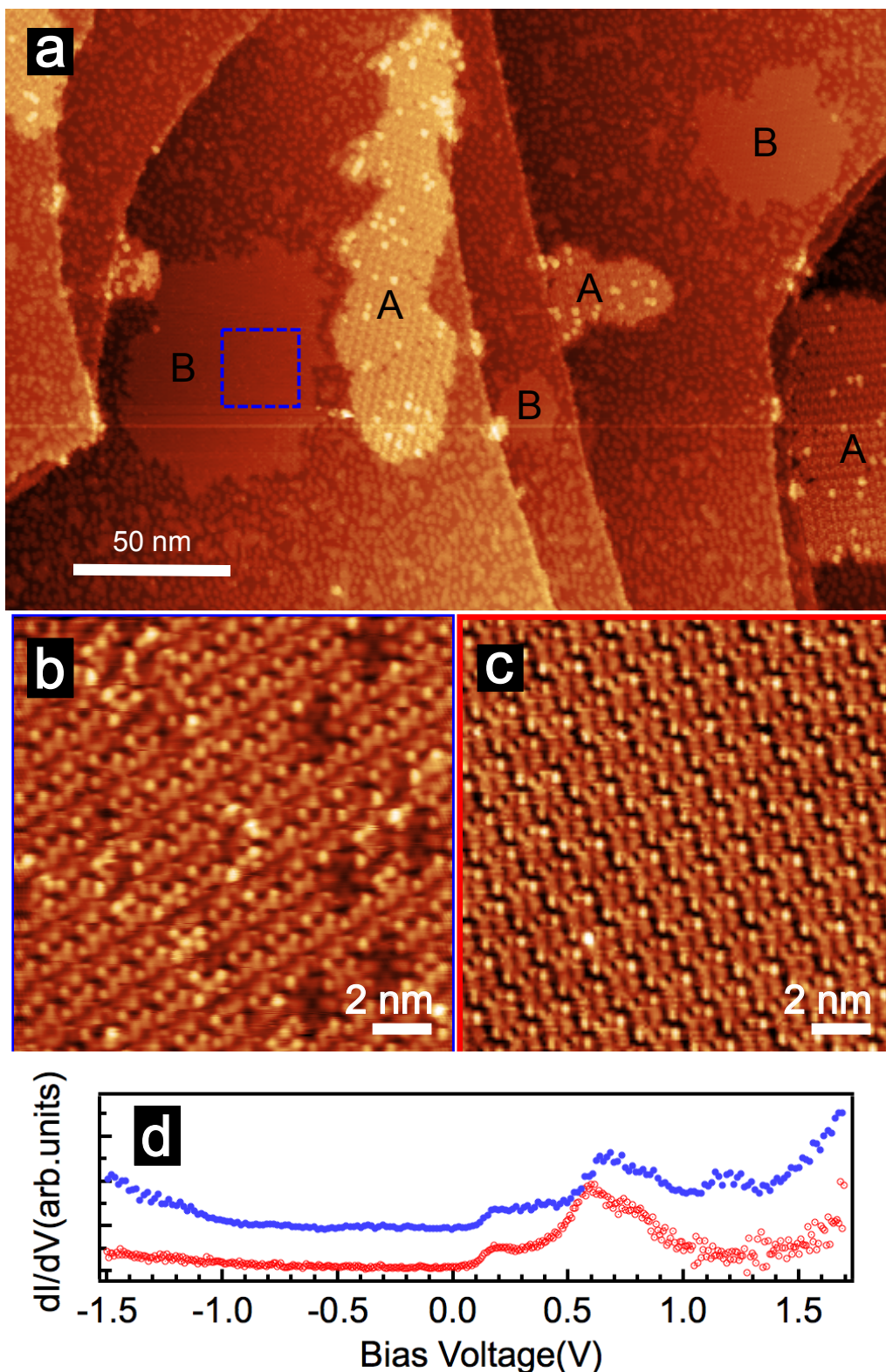
On peut en conclure que les plateaux TPP forment un auto-assemblage dont la maille élémentaire est quasi-carrée avec un paramètre égal à  $1.40 \pm 0.05$  nm. Celle-ci est représentée à la Fig.5.5(d) en orange. En partant de l'hypothèse que *mol1* a un angle  $\phi$  de  $40^\circ$ , l'orientation du plateau TPP et par extension, l'orientation du plateau TPP pour *mol2* serait telle que représentée à la figure Fig. 5.5(d). Cet arrangement particulier a pour conséquence une interaction de type "T" entre les bras phényles des molécules. Ce type d'assemblage est celui adopté par les TPP métallées monoplateau sur les surfaces de métaux nobles (111). [189–192].

En conclusion, nous observons de fortes différences de croissance en fonction du substrat. Dans les deux cas, on retrouve des espèces issues de la décomposition des molécules biplateaux au sein du creuset qui empêche la formation d'une monocouche de CePcTPP pourtant nécessaires à la réalisation de mesures de photoémission. Celles-ci jouent un rôle important pour la formation d'auto-assemblage dans le cas d'Ag(111). En effet, l'auto-assemblage comprenant des CePcTPP comprend également des MTPP. Contrairement à la surface d'Ag(111), la surface de Cu(111) agit comme un séparateur de phase et permet donc la formation d'auto-assemblages formés uniquement de molécules biplateaux. A ce point de la discussion, nous pouvons nous demander si l'utilisation de molécules biplateaux homoleptiques de type CePc<sub>2</sub> ne permettrait pas d'obtenir un auto-assemblage exempt de molécules monoplateau. C'est ce que nous allons étudier dans le prochain paragraphe.



**FIGURE 5.7** – Images STM de nanoîlots de CePcTPP. (a) zoom sur le nanoîlot de la Fig.5.6(a). Les flèches blanches pointent vers les parois de domaines. les paramètres tunnel sont :  $U_T = 1 \text{ V}$ ;  $I_T = 0.2 \text{ nA}$ .

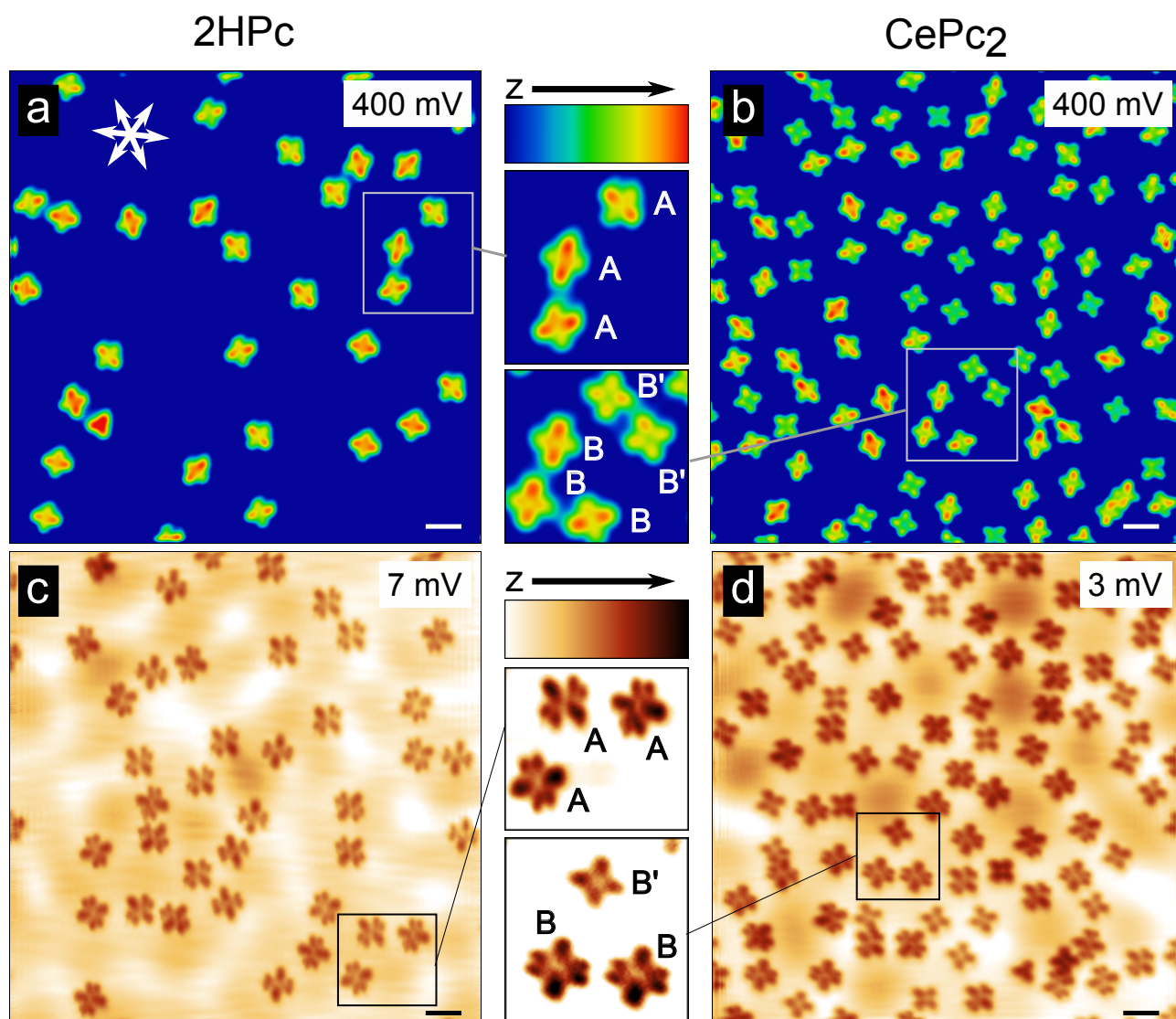




**FIGURE 5.8** – (a) Image STM enregistré après évaporation de CePcTPP sur Ag(111). Les nanoîlots dénotés A (B) sont composés de molécules bi-(mono) plateaux, respectivement. (b) Gros-sissement du carré bleu en (a), sur un nanoîlot de type B, (c) Image STM enregistré après évaporation d'une monocouche de  $H_2TPP$  sur Ag(111). (d) STS enregistré sur les TPP issues de la décomposition de CePcTPP (en bleu) et sur  $H_2TPP$  (en rouge). Paramètres tunnel : (a)  $U_T = -1.8 V$ ;  $I_T = 0.2 nA$ , (b)  $U_T = -2 V$ ;  $I_T = 0.2 nA$ , (c)  $U_T = -1.8 V$ ;  $I_T = 0.2 nA$ . Les paramètres de stabilisation sont :  $U_T = -2 V$ ;  $I_T = 0.2 nA$  (en rouge) and  $U_T = -2 V$ ;  $I_T = 0.4 nA$  (en bleu).

### 5.4.3 CePc<sub>2</sub> sur Ag(111)

Nous nous sommes tournés vers l'utilisation du composé homoleptique CePc<sub>2</sub> et avons voulu savoir si la décomposition était moindre que pour le composé hétéroleptique. Malheureusement, nous allons montrer que toutes les molécules se cassent et qu'aucune n'arrive sous la forme d'une molécule biplateaux à la surface du substrat. La stabilité thermique de ces molécules homoleptiques est donc inférieure à celle des molécules hétéroleptiques CePcTPP. Ainsi, l'utilisation d'une poudre de CePc<sub>2</sub> pour les dépôts engendre l'adsorption à la surface de molécules monoplateau. Ceci est illustré à la figure Fig. 5.9.



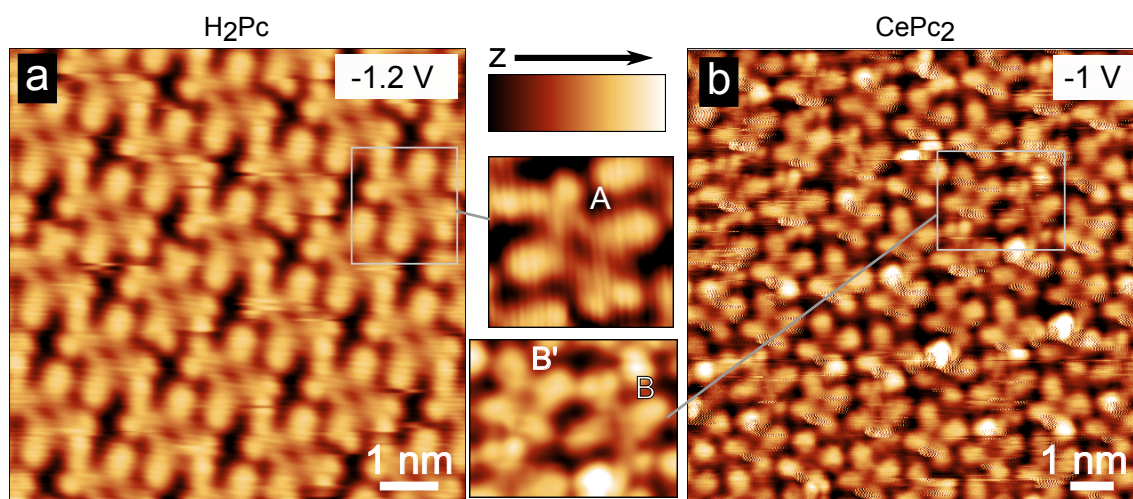
**FIGURE 5.9** – Images STM enregistrées sur Ag(111) après évaporation de H<sub>2</sub>Pc (à gauche : a,c) et de CePc<sub>2</sub> (à droite : b,d). Les tensions de mesures sont indiquées en haut à droite de chaque image. Le courant tunnel est de 200 pA. Les barres d'échelle latérale représente une distance de 2 nm. Les flèches blanches dans l'encadré (a) indiquent les directions  $\langle 110 \rangle$  de la surface d'Ag(111).

La figure 5.9 présente des images STM enregistrées après évaporation de molécules H<sub>2</sub>Pc (panneaux de gauche) et CePc<sub>2</sub> (panneaux de droite). Sur les images de droite (5.9(b,d)), nous observons deux types de molécules étiquetées B et B' qui sont imagées avec quatre lobes ce qui



est l'apparence typique de phtalocyanines. Les molécules B (B') ont une symétrie d'ordre deux (quatre), respectivement. Cette symétrie ne dépend ni de l'orientation de la molécule ni de la tension utilisée pour enregistrer les images. Dans le cas de  $H_2Pc/Ag(111)$ , la symétrie d'ordre deux a pour origine la présence des deux atomes d'hydrogène [141]. L'observation des deux types de molécules B et B' lors de l'évaporation de  $CePc_2$  peut simplement s'expliquer par le fait que la molécule biplateaux se coupent en deux laissant s'évaporer sur la surface deux types de macrocycles [170, 181]. Nous observons que les macrocycles Pc sont orientés selon les directions  $\langle 1-10 \rangle$ . La proportion de chaque espèce B et B' n'est pas de 0.5 et 0.5 attendu pour un craquage à la surface mais 2/3 and 1/3, ce qui valide l'hypothèse du craquage au sein du creuset.

Puisqu'il n'existe pas d'étude STM de la molécule  $CePc$ , il n'est pas possible de distinguer *a priori* B and B'. Toutefois, un raisonnement simple à partir de l'observation de l'apparence des molécules à différentes tensions a pu nous aider. L'apparence des molécules B' est la même pour des tensions tunnel de 400 mV and 3 mV. Par contre, les molécules B montre l'éclatement d'une paire de lobes à 3 mV. D'une part, nous pouvons partir de l'hypothèse que B' est  $H_2Pc$  et que B est  $CePc$ . La symétrie d'ordre 4 de B' serait en bon accord avec celle d'une phtalocyanine non métallée et déhydrogénée [141]. Cependant, cette dernière s'image en STM avec un trou en son centre, ce qui n'est pas le cas de B' [141]. D'autre part, nous pouvons partir de l'hypothèse inverse, c'est à dire que B est la phtalocyanine non métallée et B' est  $CePc$ . Nous avons comparé les images STM de la figure 5.9(b,d) avec celles enregistrées avec les mêmes paramètres sur  $H_2Pc$  (étiqueté A idans la Fig. 5.9(a,c)). Les molécules  $H_2Pc$  présente une symétrie d'ordre deux avec des ligands alignés suivant les directions  $\langle 1-10 \rangle$  pour toutes les tensions de mesure ainsi qu'un éclatement d'une paire de lobe à très basse tension. Ces caractéristiques sont les mêmes que celles de la molécule B. Nous pouvons donc raisonnablement identifier les molécules B comme étant  $H_2Pc$  et les molécules B' comme étant  $CePc$ .



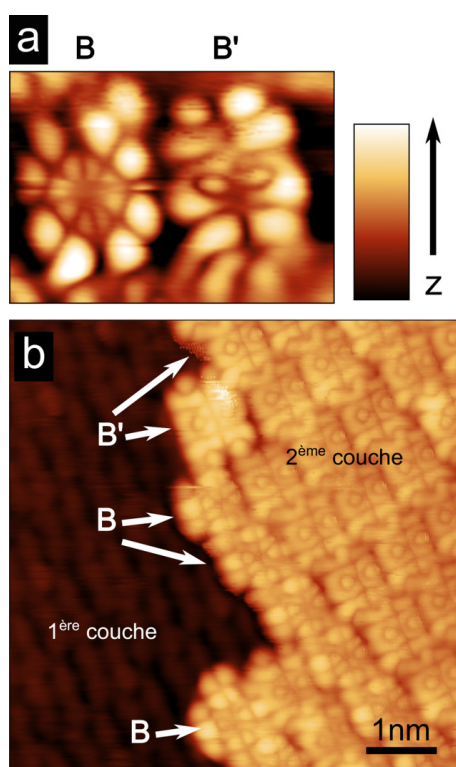
**FIGURE 5.10** – Images STM sur une surface d'Ag(111) après évaporation de (a)  $H_2Pc$  et (b)  $CePc_2$ . Les tensions de mesures sont indiquées sur les images. Le taux de couverture est proche de 1. Le courant tunnel est de 200 pA.

Lorsque le taux de couverture augmente, ces deux molécules forment des auto-assemblages mixtes, c'est-à-dire où les deux types de molécules sont mélangés. Le réseau supramoléculaire

possède une maille élémentaire oblique. L'auto-assemblage obtenu après évaporation de  $\text{CePc}_2$  est comparé avec celui obtenu pour  $\text{H}_2\text{Pc}$  à la figure 5.10 pour des paramètres de courant tunnel et tension similaires. Encore une fois, on retrouve une bonne correspondance de hauteur et d'apparence pour les molécules 2HPc (espèce A dans la figure 5.10) et les molécules B confirmant l'hypothèse de la présence de CePc et  $\text{H}_2\text{Pc}$  à la surface d'Ag(111).

Nous nous intéressons enfin à des taux de couverture entre une et deux monocouches. Les images STM d'une telle surface sont visibles à la figure 5.11. Deux types de molécules B et B' sont également visibles au-dessus de la première couche. Elles sont observables sous forme de molécules isolées comme en (a) et sous forme d'auto-assemblage en (b). La molécule B possède 8 lobes caractéristiques d'une molécule de phtalocyanine métallée découplée de la surface métallique [193]. La molécule B' a l'allure d'une phtalocyanine métallée et hydrogénée [194]. Nous ne pouvons donc pas l'attribuer à la phtalocyanine métallée.

En conclusion, nous n'avons pas réussi à obtenir l'adsorption de bisphtalocyanine de cérium du fait de la décomposition au sein du creuset subi lors de l'évaporation. Une proposition d'identification des molécules adsorbées à la surface issue de la cassure des molécules « mères » a été donnée : les molécules se retrouvant à la surface sont des  $\text{H}_2\text{Pc}$  et CePc. Cette étude a donc permis (i) de caractériser l'orientation des molécules CePc isolées sur Ag(111), (ii) de déterminer l'allure de ces molécules sur une large gamme d'énergie et ce, pour des molécules isolées comme au sein d'auto-assemblage pour une et deux monocouches. L'étude de l'effet Kondo ne peut donc être conduite qu'en utilisant les molécules biplateaux hétéroleptiques CePcTPP.

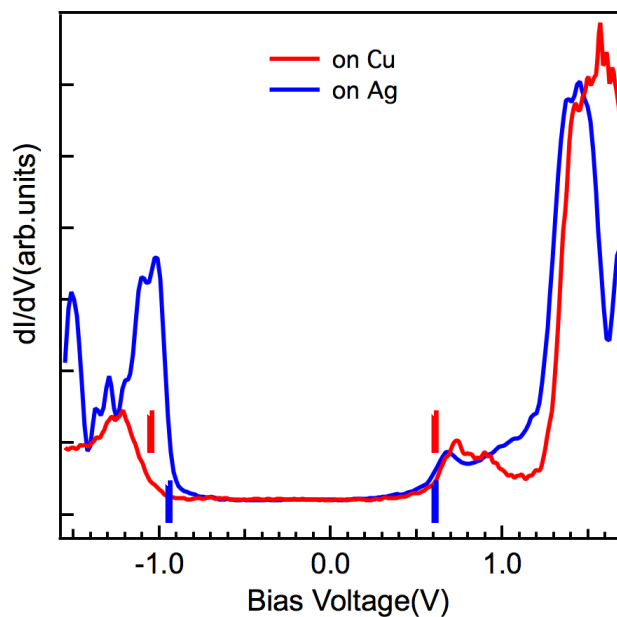


**FIGURE 5.11** – Images STM sur une surface d'Ag(111) après évaporation de  $\text{CePc}_2$  pour un taux de couverture de 1.30 MC montrant (a) deux molécules isolées adsorbées sur la première couche, (b) un auto-assemblage composant la deuxième couche. Les paramètres tunnel sont  $U_T = -1.8\text{ V}$ ;  $I_T = 0.2\text{ nA}$ .

## 5.5 Propriétés électroniques

### 5.5.1 Etats HOMO-LUMO

Dans le but de déterminer les états HOMO et LUMO de CePcTPP adsorbées sur Cu(111) et Ag(111), nous avons enregistré des spectres de conductance  $dI/dV(V)$  sur une large gamme de tension  $\pm 2 V$ . Ces spectres ont été enregistrés avec la pointe positionnée au centre des molécules. Ils sont représentés à la figure 5.12. Nous observons que l'apparence générale des spectres est la même quel que soit le substrat. Le premier pic observé pour des tensions négatives est situé autour de  $-1 eV$  et deux pics sont observés pour des tensions positives autour de  $+0.65 eV$  et de  $+1.3 eV$ . La différence entre les énergies des états HOMO et LUMO conduit à un bande interdite apparente d'environ  $1.55 eV$  sur Ag et  $1.65 eV$  sur Cu. Elle est du même ordre de grandeur que celui mesuré sur d'autres molécules biplateaux à base d'ions lanthanides adsorbées sur les surfaces de métaux nobles [29, 169, 172, 195]. La petite différence en énergie entre les deux substrats n'est pas significative car nous observons des petites variations de la position de l'état HOMO d'environ  $100-200 meV$  qui dépendent de la position exacte de mesure au-dessus de la molécule. En conclusion, les spectres  $dI/dV$  ne révèlent pas de différences significatives entre les deux substrats. Cela peut s'expliquer par le fait que les états sondés en STS proviennent majoritairement du plateau supérieur sondé à savoir Pc [172] et par conséquent, ne reflètent pas l'interaction de la molécule avec le substrat.



**FIGURE 5.12** – Spectres  $dI/dV(V)$  enregistrés au centre de molécules CePcTPP adsorbées sur Cu (rouge) et Ag (bleu). Les lignes verticales délimitent la bande interdite apparente. La pointe tunnel est stabilisée à :  $U_T = 1 V$ ;  $I_T = 0.2 nA$ .

## 5.5.2 Effet Kondo

### STS

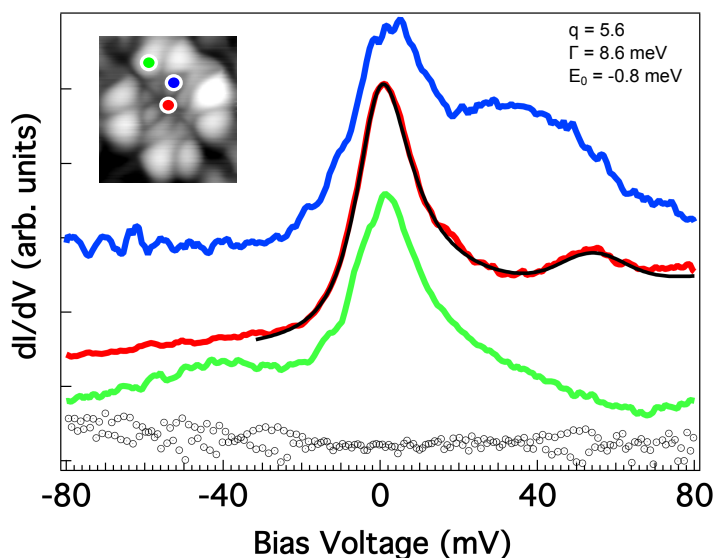
Dans cette partie, nous nous intéressons à la détection de l'effet Kondo par STS. La figure 5.13 montre les spectres  $dI/dV(V)$  pour des tensions autour de zéro et donc des énergies proches du niveau de Fermi enregistrés au-dessus de CePcTPP sur Ag (trait plein) et Cu (symboles). Les spectres  $dI/dV$  obtenus sur CePcTPP/Ag(111) montrent clairement une résonance. La forme du pic ainsi que sa position suggère la présence d'un effet Kondo. Nous avons exploité la résolution spatiale de la spectroscopie tunnel pour enregistrer des spectres à différentes positions au sein de la molécule. Nous observons un pic lorsque la pointe est située au-dessus du centre de la molécule ainsi que sur le reste de la molécule. L'effet n'est donc pas cantonné au centre de la molécule et s'étend aussi sur tout le ligand Pc. Cela peut s'interpréter soit comme l'étendue de la quasiparticule soit comme un écrantage des états  $4f$  hybridés avec les états du macrocycle Pc. Néanmoins, des calculs sont nécessaires pour déterminer ce degré d'hybridation entre les orbitales du Ce et celles du ligand Pc [169, 172].

Afin d'extraire des données quantitatives caractérisant l'effet Kondo, nous avons utilisé une fonction de Fano pour ajuster la résonance :

$$dI/dV \propto \frac{(q + \epsilon)^2}{(1 + \epsilon^2)}; \quad \epsilon = \frac{eV - E_0}{\Gamma} \quad (5.1)$$

avec  $\Gamma$ , la demi-hauteur à mi-largeur telle que  $\Gamma = k_B T_K$ . Une fonction gaussienne a été ajoutée pour prendre en compte le pic localisé vers  $+40 - 50$  meV. Ce pic a probablement pour origine un état moléculaire [150]. On peut écarter un pic dû à des vibrations car celui-ci n'est pas observé de façon symétrique pour des tensions négatives [13, 26, 27, 196, 197]. L'ajustement de la courbe au centre de l'échantillon (ligne rouge trait plein) à la Fig.5.13) donne un paramètre d'interférence  $q \sim 6$  et une température Kondo  $T_K \approx 90$  K. Cette valeur de  $q$  signifie que le chemin privilégié des électrons tunnel se fait à travers l'état localisé. La température Kondo est plus grande que celle obtenue pour des atomes de Ce directement adsorbés sur Cu(100) et CuN [198]. Cependant, elle est beaucoup plus petite que ce à quoi on pouvait s'attendre d'après les spectres XANES. Ces résultats nous montrent la forte influence que les substrats métalliques ont sur les propriétés électroniques des molécules.





**FIGURE 5.13** – Spectres  $dI/dV(V)$  enregistrés sur une molécule CePcTPP adsorbée sur Cu (symboles) et Ag (traits pleins). Dans le cas de l'Ag, les spectres ont été enregistrés à différents endroits sur la molécule qui sont indiqués par des cercles de couleur dans l'encart. Dans le cas du Cu, le spectre a été enregistré au centre d'une molécule. L'encart est une image STM d'une molécule de CePcTPP sur Ag(111). L'ajustement à l'aide d'une fonction Fano est représenté par une courbe noire. Les paramètres d'ajustement sont ajoutés au graphique. Les spectres ont été décalés par souci de lisibilité.

Contrairement au spectre sur Ag(111), le spectre obtenu sur Cu(111) représenté à la Fig.5.13 est plat sur toute la gamme en tension et ce, indépendamment de l'orientation du plateau supérieur (*mol1* ou *mol2*, voir Fig. 5.5(c)) ou de la position de mesure au sein de l'auto-assemblage. L'absence d'une résonance peut s'interpréter comme l'absence de magnétisme ou bien que la température Kondo du système est très en dessous de la température de mesure (5 K).

L'explication de la différence entre les deux substrats n'est pas simple car plusieurs paramètres rentrent en jeu : la densité d'états du métal, les interactions intramoléculaires et molécule/métal ainsi que les interactions intermoléculaires ayant lieu au sein de l'auto-assemblage. Dans la suite de cette partie, nous allons les discuter en détail.

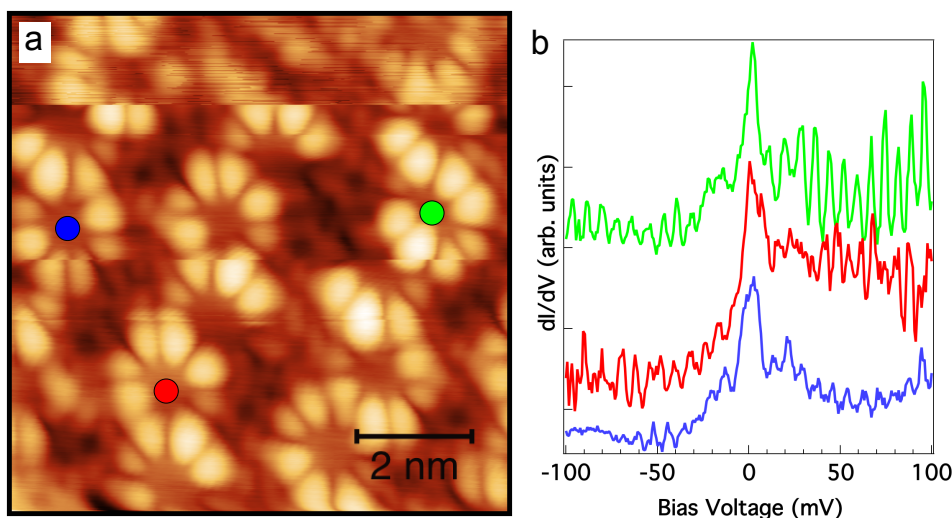
Tout d'abord, il faut prendre en compte la nature du substrat. En effet, la température de Kondo est liée à la densité d'états au niveau de Fermi de l'hôte métallique tel que  $T_K \propto e^{-1/DOS(E_F)J}$  où  $J$  est le couplage d'échange entre le spin de l'impureté et le métal [199].

La densité d'états au niveau de Fermi pour les deux métaux est similaire puisque celle-ci est dominée par les bandes de volume  $sp$  puisque les bandes  $d$  ont une énergie de liaison de quelques eV sous  $E_F$ . Cependant, chacune des surfaces présente un état de Shockley qui contribue à la densité d'états à  $E_F$ . Les travaux pionniers ne s'accordent pas sur l'influence réelle des états de surface sur l'effet Kondo [200, 201]. Cependant, des travaux plus récents montrent leur rôle non négligeable pour des impuretés atomiques ou moléculaires. En particulier, Iancu *et al.* ont montré que l'état de surface de Cu(111) disparaissait sous l'effet d'auto-assemblage de TBrCoPP ayant pour conséquence la réduction de la température Kondo [202]. De même, la marche caractéristique de l'état de Shockley en STS disparaît quand on adsorbe des porphyrines sur Ag(111) [30, 190, 203] ce qui signifie que l'état de surface disparaît quand on adsorbe des porphyrines à la

surface d'Ag(111). D'après ces résultats, on peut raisonnablement penser que les états de surface sur Ag et Cu(111) ne résistent pas à l'adsorption de CePcTPP. Par conséquent, l'état de surface ne joue aucun rôle dans l'effet Kondo pour nos systèmes. Il faut donc rechercher une explication ailleurs.

Différentes géométries d'adsorption peuvent également expliquer la disparition de l'effet Kondo. En effet, différentes géométries d'adsorption peuvent amener à différentes valeurs de couplage  $J$  avec le substrat et donc, par extension, à différentes valeurs de  $T_K$  [199]. Cependant, les hauteurs apparentes des molécules sur les deux substrats sont presque égales ce qui exclue cette possibilité. Ensuite, il a été montré que les propriétés magnétiques des molécules pouvaient dépendre de l'angle  $\phi$  [164]. En particulier, Komeda *et al.* ont montré dans leur étude sur les molécules bi-plateaux homoleptiques sur Au(111), l'importance de cet angle de rotation sur l'apparition du pic Kondo en STS [173, 204]. Les auteurs mettent en évidence la disparition de la résonance de conductance lorsque  $\phi$  est réduit à quelques degrés. Dans notre cas, les molécules CePcTPP *mol1* sur Cu(111) et  $\beta$  sur Ag(111) ont les mêmes angles  $\phi$ . Malgré cela, *mol1* ne présente pas de résonance Kondo. Changer  $\phi$  de  $26^\circ$  dans l'arrangement moléculaire sur Cu(111) amène à *mol2* et ne permet pas de faire apparaître un effet Kondo. Pour montrer encore la faible influence de l'angle  $\phi$ , nous avons montré que sur Ag(111), il était possible de mettre en évidence la résonance Kondo pour deux angles  $\phi$  tournés de  $37^\circ$  comme représenté à la Fig.5.14. Chacune des molécules présente une résonance Kondo indépendamment de leur angle  $\phi$ . Ces résultats nous permettent de conclure que l'angle  $\phi$  n'a pas d'influence sur l'effet Kondo et qu'il n'est pas à l'origine de la différence de comportement entre les deux substrats métalliques.

Jusque là, les propriétés intrinsèques des molécules et des substrats ont été écartées comme pouvant être à l'origine de la différence de  $T_K$ . Il reste donc à évoquer les interactions intermoléculaires telles que les interactions ligand-ligand ou encore les interactions spin-spin, inhérentes à l'auto-assemblage. En effet, il a déjà été montré que celles-ci pour des points quantiques ou des atomes, ont une forte influence sur la physique Kondo [17, 20, 154–157]. Par exemple, il a été montré que les interactions ligand-ligand dans des systèmes à base de phtalocyanine réduisaient le couplage molécule-substrat du fait de la réduction de la distance molécule/substrat ou de la modification du transfert de charge ce qui avait pour conséquence, par la même occasion, de réduire  $T_K$  jusqu'à 0 K [27, 204]. Du fait des différents assemblages sur Cu et Ag, les liaisons intermoléculaires sont différentes. La différence principale réside dans la façon dont interagissent les plateaux supérieurs Pc entre eux puisque les plateaux inférieurs TPP ont le même arrangement sur les deux surfaces. Dans le cas du Cu, CePcTPP s'arrange de façon compacte de telle sorte que la distance entre premiers voisins CePcTPP est de  $\approx 1.4$  nm. Dans le cas d'Ag, CePcTPP est entourée de quatre molécules monoplateau MTPP (en considérant qu'on se trouve loin des parois de domaines). Là, la distance entre premiers voisins de nature CePcTPP est d'environ  $\approx 2$  nm réduisant les interactions à aucune. Si on augmente le nombre de premiers voisins CePcTPP de façon à ce qu'ils soient séparés d'environ 1.4 nm comme représenté à la Fig.5.14, l'effet Kondo persiste. Les interactions ligand-ligand ne semblent donc pas jouer un rôle fondamental.



**FIGURE 5.14** – (a) Images STM enregistrée après évaporation de moins d’une monocouche de CePcTPP sur Ag(111), (b) Les courbes  $dI/dV(V)$  ont été enregistrées à différents endroits marqués par des cercles de couleur en (a). Paramètres tunnel :  $U_T = -1.8$  V ;  $I_T = 0.2$  nA. Les molécules marquées avec des cercles bleus et rouges possèdent le même angle  $\phi$  tandis que le plateau supérieur de la molécule marquée par un cercle vert est tourné de  $37^\circ$  par rapport aux autres.

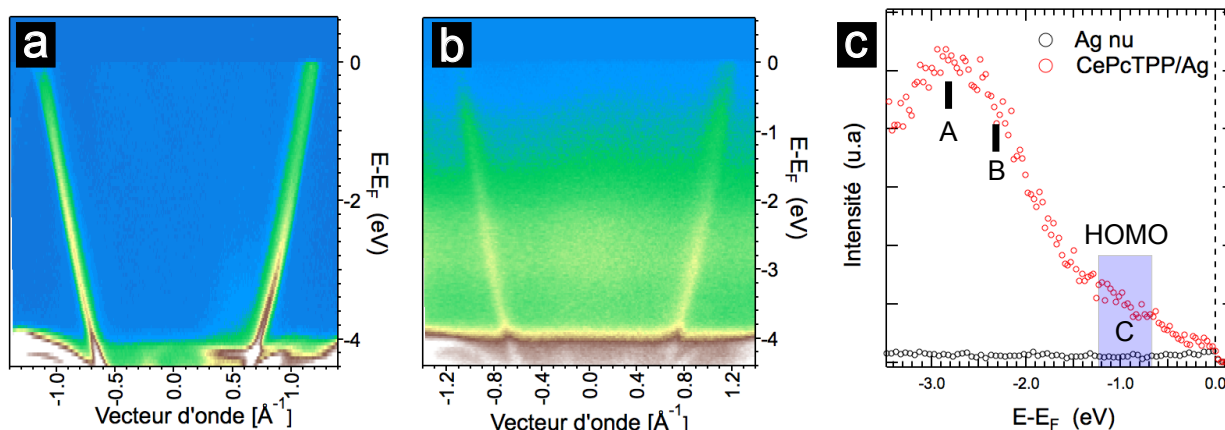
La dernière origine à discuter sont les interactions de type spin-spin. Il a été montré que la résonance Kondo observée sur un adatome pouvait être modifiée en le couplant à un autre atome placé à proximité [17, 20, 154–157]. Dans le modèle à deux impuretés, le couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) dépend de la distance spin-spin [156]. Dans le cas d’un couplage ferromagnétique, la résonance Kondo devient plus étroite tandis qu’elle s’élargit et éclate dans le cas d’un couplage antiferromagnétique [155, 156]. La compétition de l’effet Kondo et du couplage RKKY a récemment été mis en évidence dans les réseaux moléculaires uni et bidimensionnels [148, 204]. D’après ces résultats les interactions spin-spin moléculaires sont vraisemblablement responsables de la disparition de l’effet Kondo sur Cu(111). Pour s’assurer de cette hypothèse, il faudra dans l’avenir faire varier le nombre de premiers voisins ainsi que de faire varier la distance entre deux molécules afin de mettre en évidence cette dépendance.

### Photoémission résonante

Nous avons réalisé des mesures de photoémission résonante dans le but (i) de confirmer la présence de l’effet Kondo déjà observée en STS et (ii) d’accéder à une échelle en énergie plus large (non accessible en STS) afin d’extraire des paramètres clés dans la compréhension de l’effet Kondo tels que l’hybridation ou les effets de charge.

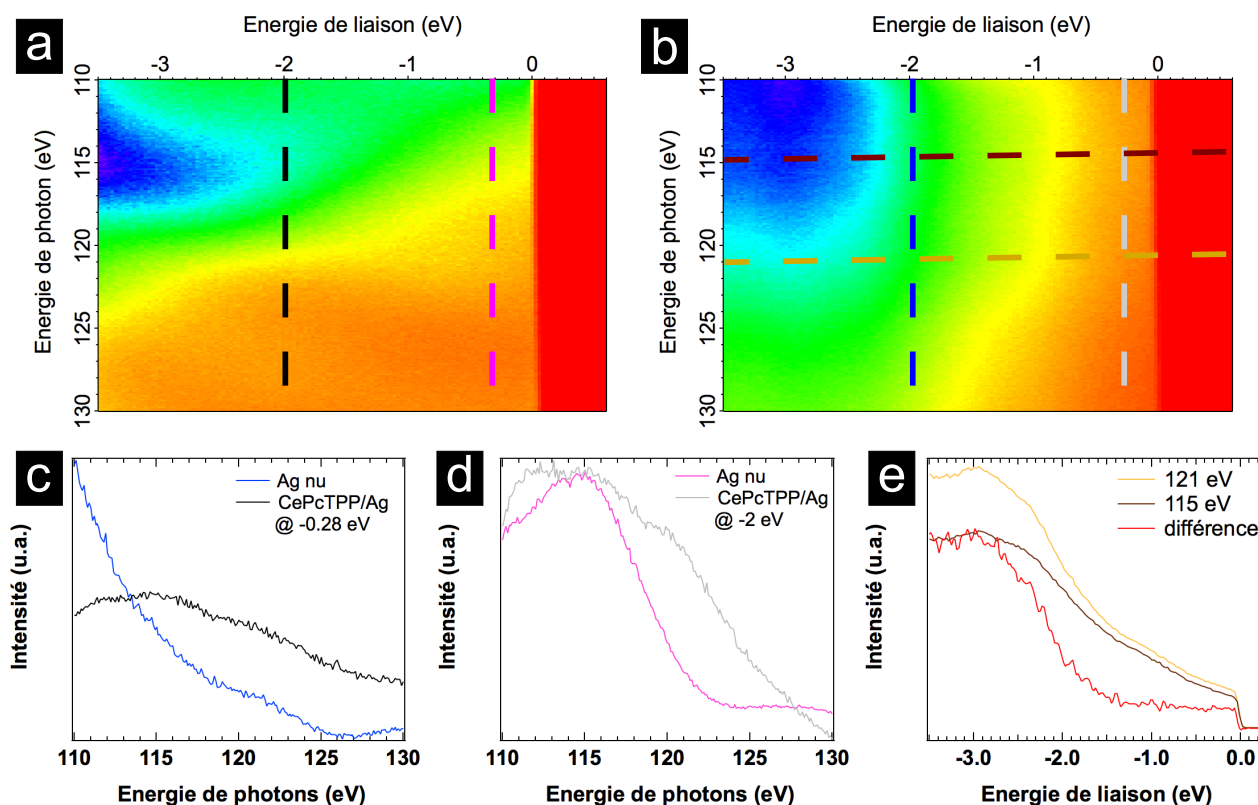
Des mesures ARPES ont, tout d’abord, été réalisées sur une surface nue et sur une surface recouverte d’environ une monocouche (composée de CePcTPP et de produits de décomposition). Celles-ci sont reproduites à la figure. 5.15. La carte en (a) autour du point  $\Gamma$  de la surface nue montre les états  $sp$ . Lorsque des molécules sont adsorbées, on observe en plus des états du substrat, du poids spectral pour des vecteurs d’onde compris entre  $\pm 1 \text{ \AA}^{-1}$  et des énergies de liaison inférieures à  $-2$  eV. Le spectre intégré en  $k$  de la surface nue (courbe noire en (c)) montre une variation monotone avec l’énergie de liaison en dessous du niveau de Fermi. Le signal issu des molécules (courbe rouge en (c)) permet de discerner l’état HOMO (pic C) déjà observé précédemment en STS. Le pic B peut être attribué à la signature spectrale de l’état  $4f^0$  (cf. paragraphe

2.5.1) et le pic A pourrait correspondre à un état moléculaire. Nous avons dans la suite enregistré le même type de spectre qu'en (c) en fonction de l'énergie des photons incidents afin de mettre en évidence un phénomène résonnant.



**FIGURE 5.15** – Mesures ARPES sur Ag(111) nu (a) et sur Ag(111) recouvert d'environ une monocouche de CePcTPP (b). (c) intensité ARPES intégrée en vecteur d'onde pour la surface d'Ag(111) nue (en noir) et pour la surface recouverte de molécules (en rouge). Le rectangle bleu indique la gamme en énergie pour laquelle l'état HOMO est observé en STS sur la figure 5.12. Energie des photons incidents : 120 eV.

La figure 5.16 montre les spectres PES de valence proches du niveau de Fermi enregistrés en fonction de l'énergie de photons incidents regroupés sous forme de carte d'intensité pour la surface d'Ag nue en (a) et pour la surface couverte de CePcTPP/Ag(111) en (b). Nous avons effectué des coupes pour chacune des deux surfaces, à énergie constante : à l'énergie de spin-orbite de l'état  $4f^1$   $-0.28$  eV (c) et à l'énergie de la signature  $4f^0$  du cérium  $-2$  eV (d). Il est difficile de conclure sur l'allure des courbes en (c). Au contraire, la courbe grise en (d) présente un maximum autour de 121 eV qui est absent sur la surface nue (courbe rose) laissant à penser qu'il s'agisse d'un effet lié à la présence des atomes de cérium. De cette courbe, il est donc possible d'extraire une énergie de photons incidents correspondant à un phénomène résonnant à 121 eV. Nous avons ensuite tracé à la figure 5.16(e), les spectres d'intensité en fonction de l'énergie de liaison pour l'énergie de résonance (en orange) et une énergie hors résonance choisie arbitrairement à 115 eV (en marron). L'émergence d'un pic relatif à un pic de quasiparticule dans la différence des spectres (courbe rouge) n'est pas démontrée. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que les molécules soient rapidement détériorées par le faisceau comme déjà observé lors des mesures XPS.



**FIGURE 5.16** – Cartes d'intensité de la bande de valence en fonction de l'énergie des photons incidents pour (a) la surface d'Ag(111) nue et (b) CePcTPP/Ag(111). Dépendance en énergie de photon à une énergie constante : (c)  $-0.28$  eV et (d)  $-2$  eV. (e) Spectre PES issu de la carte en (b) à la résonance (courbe orange) et hors résonance (courbe marron). La courbe rouge correspond à la différence entre les deux spectres. Elle a été multipliée par un facteur 3 pour plus de lisibilité.

## 5.6 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'émergence d'un effet Kondo au sein de molécules biplateaux contenant un ion cérium CePcTPP auto-organisées sur des surfaces de Cu(111) et d'Ag(111).

Nous avons dans un premier temps, mis en évidence la décomposition partielle des molécules CePcTPP en molécules monoplateaux (porphyrines, phtalocyanines) au sein du creuset d'évaporation. Ces molécules monoplateaux sont évaporées à la surface avec les molécules CePcTPP. Ce phénomène joue un rôle fondamental dans l'auto-organisation des molécules biplateaux. En particulier, la présence de TPP engendre la formation d'une phase mixte contenant porphyrines mono et bi-plateaux sur Ag(111). La surface de Cu(111) quant à elle, joue le rôle de séparateur et autorise la formation de nanoîlots compacts de CePcTPP. La présence en grande quantité de produits de décomposition complique l'obtention d'une surface uniquement recouverte de CePcTPP indispensable pour des mesures basées sur des techniques non locales (photoémission).

Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé les auto-assemblages formés sur chacune des deux surfaces. En particulier, nous avons mis en évidence que les molécules CePcTPP s'auto-organisent sur Ag comme sur Cu. L'auto-assemblage est stabilisé par des interactions de type "T" pour lesquelles les groupements phényles sont perpendiculaires. Enfin, nous avons mis en évi-

dence au sein de la molécule CePcTPP, la rotation du plateau supérieur de type Pc tandis que le pied TPP de la molécule est verrouillé à la surface.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux états moléculaires occupés et inoccupés. Les spectres de conductance nous ont permis d'extraire une bande d'énergie interdite apparente d'environ 1.6 eV sur chacune des deux surfaces.

Enfin, des mesures de spectroscopie tunnel à haute résolution ont été menées pour étudier l'apparition d'un effet Kondo. Cet effet a été mis en évidence pour les molécules CePcTPP adsorbées sur Ag(111). Une température de Kondo d'environ 90 K a été extraite. Aucun effet n'a été observé sur le système CePcTPP/Cu(111). Une explication possible réside dans les d'interactions intermoléculaires (ligand-ligand et spin-spin).

Dans l'avenir, afin de se débarrasser des produits de décomposition qui gêne la croissance et la complétion d'une monocouche complète nécessaire à l'utilisation de méthodes de mesures non locales, il faudra sans doute envisager une autre méthode de dépôt telle que la méthode par spray moléculaire. Une autre possibilité est de reconstruire la molécule brique par brique à la surface en partant de la métallation de bases libres réalisée par le dépôt d'atomes de Ce. Cette méthode a déjà fait ses preuves, dans le passé, avec succès pour la formation de molécules biplateaux homoleptiques CeTPP<sub>2</sub> [30, 205].

En ce qui concerne l'étude de l'effet Kondo, afin de mieux comprendre l'influence des interactions intermoléculaires sur celui-ci, nous proposons de mener une étude STS sur des molécules biplateaux isolées et en fonction du nombre de premiers voisins.

Enfin, nous pouvons envisager l'utilisation d'autres substrats métalliques tels que Au(111) ou encore Ag et Cu mais avec d'autres orientations de surface (100, 110). Ceci permettra de générer de nouvelles géométries d'adsorption, de nouvelles formes d'auto-assemblages. L'idée étant de bien cerner l'influence des interactions molécule/molécule et molécule/substrat sur les paramètres Kondo pour finalement pouvoir contrôler et manipuler l'effet Kondo dans ces systèmes.





## Conclusion générale et perspectives

Ce manuscrit porte sur l'étude des propriétés structurales et électroniques de molécules purement organiques H<sub>2</sub>Pc et de molécules contenant un ion 4*f* de cérium adsorbées sur des surfaces métalliques par spectroscopies de photoélectrons. En particulier, nous nous sommes intéressés à l'existence d'un effet Kondo induit par la présence de spin portés par ces molécules dans la limite de l'impureté individuelle (molécule isolée) et au sein d'un réseau bidimensionnel Kondo (réseau supramoléculaire).

Les résultats marquants de ce travail sont les suivants : (i) la création d'un réseau Kondo bidimensionnel de molécules purement organiques, (ii) la mise en évidence d'un effet Kondo dans des molécules contenant un ion cérium.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la croissance de H<sub>2</sub>Pc/Ag(111) et aux propriétés électroniques associées par LEED, STM/STS et ARPES. La croissance a été étudiée en fonction du taux de couverture. Nous avons mis en évidence une succession de phases : une phase gazeuse pour les faibles de taux de couverture résultant d'interactions intermoléculaires répulsives. Pour des taux de couverture plus élevés, une phase de maille rectangulaire commensurable avec le substrat est observée et enfin une phase incommensurable de maille oblique. Ensuite, nous avons étudié les états moléculaires par STS. Nous avons mis en évidence le peuplement de l'état LUMO de la molécule induit par le transfert de charge avec le substrat. Ce transfert d'électrons dans l'orbitale  $\pi$  de la molécule a pour conséquence l'apparition d'un spin 1/2 qui est à l'origine d'un effet Kondo mis en évidence par l'intermédiaire d'une résonance de la conductance au niveau de Fermi. Un couplage électron-vibron a également été mis en évidence. La présence de l'effet Kondo persiste lors de la formation d'un auto-assemblage. Toutefois, il semblerait que les interactions intermoléculaires supprime le couplage électron-vibron. En conclusion, nous avons réaliser un réseau Kondo bidimensionnel moléculaire à partir de molécules purement organiques.

Concernant ce système, il faudra dans l'avenir réaliser des mesures de photoémission UV afin de mettre en évidence l'évolution du pic de quasiparticules au niveau de Fermi en fonction de la température. Ceci offrira une preuve indiscutable de la présence d'un effet Kondo pour ce sys-

tème. De plus, des cartographies de la résonance Kondo devront être réalisées afin de mieux comprendre l'origine du couplage électron-vibron. D'autres cartographies en fonction du nombre de premiers voisins permettront de suivre l'évolution de la température Kondo et des modes vibrationnels.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et électroniques d'un complexe moléculaire biplateaux à base d'ion cérium 4f : CePcTPP adsorbé sur une surface d'Ag(111) et une surface de Cu(111). L'étude STM a permis de mettre en évidence la fragilité de ces molécules lors de leur évaporation à 620 K. En effet, nous avons montré qu'une certaine proportion de CePcTPP se casse en macrocycles de type phtalocyanine et porphyrine qui finissent par venir polluer la surface. Ces résidus jouent un rôle non négligeable dans la formation des auto-assemblages de CePcTPP. En effet, tandis que des réseaux compacts supramoléculaires de CePcTPP sont formés sur Cu(111), nous avons vu que des porphyrines métallées interagissent avec les CePcTPP pour former une phase mixte MTPP/CePcTPP. Des mesures XANES réalisées sur le composé moléculaire sous forme de poudre ont révélé que l'ion Ce présentait une valence intermédiaire. La comparaison avec la monocouche de CePcTPP/Ag(111) n'a pas pu être réalisée du fait de la faible quantité d'ion Ce à la surface et de la destruction des molécules sous le faisceau de photons. Ensuite, les propriétés électroniques ont été caractérisées par ARPES et STS. Un gap HOMO-LUMO apparent d'environ 1.6 eV a été mesuré sur les deux surfaces métalliques. De plus, une résonance au niveau de Fermi a été mesurée en STS, signature d'un effet Kondo. Celle-ci n'a été mesurée que lorsque la molécule est adsorbée sur Ag(111). Elle est absente sur Cu(111). Pour expliquer cette différence entre les deux substrats, les effets des interactions intermoléculaires ont été avancés. Une étude plus approfondie sera nécessaire dans l'avenir pour clarifier ce point.

Des pistes de recherche seront à explorer dans le futur. Tout d'abord, pour permettre une meilleure caractérisation du système, il faudra s'affranchir de la présence de molécules décomposées à la surface. Ceci permettra la réalisation de réseaux 2D formés purement de CePcTPP. Il faudra pour ce faire, envisager un mode d'évaporation non destructif tel que la méthode de spray moléculaire. Une alternative est de former les molécules biplateaux par une approche ascendante qui consiste à déposer dans un premier temps des bases libres H<sub>2</sub>TPP ou H<sub>2</sub>Pc sur la surface puis d'induire la métallation grâce à un dépôt d'atomes de Ce. La preuve de concept a été récemment donnée pour la fabrication de CeTPP<sub>2</sub> [30]. Cette méthode permettra d'étendre l'étude à d'autres molécules telles que CePc et CeTPP dont la synthèse ne peut être réalisée par voie traditionnelle. Par ailleurs, la présence d'une résonance dans la conductance est une bonne indication d'un effet Kondo. Toutefois, elle n'est pas suffisante. Comme pour H<sub>2</sub>Pc/Ag(111), des mesures de photoémission devront être réalisées en fonction de la température afin de lever toute ambiguïté. Enfin, pour trancher sur la différence de comportement entre les deux substrats Ag et Cu(111), il sera nécessaire d'étudier la densité d'états locale en fonction de l'environnement de la molécule en commençant par une molécule unique et en augmentant progressivement le nombre de premiers voisins. Enfin, nous pourrons élargir ces études à l'adsorption sur d'autres métaux et d'autres orientations cristallographiques dans le but de moduler la température Kondo dans ces systèmes.

---

## Bibliographie

- [1] W. J. de Haas, J. de Boer and G. J. van den Berg. *The Electrical Resistance of Gold, Copper and Lead at Low Temperatures*. Physica **1** (1934) 1116.
- [2] A. H. Wilson. *The Theory of Metals*. University Press (1953).
- [3] P. W. Anderson. *Localized Magnetic States in Metals*. Physical Review **80** (1961) 41.
- [4] M. P. Sarachik, E. Corenzwit and L. D. Longinotti. *Resistivity of Mo-Nb and Mo-Re Alloys Containing 1 percent Fe*. Physical Review **135** (1964) A1041.
- [5] J. Kondo. *Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys*. Progress of Theoretical Physics **32** (1964) 37.
- [6] O. Gunnarsson and K. Schönhammer. *Electron Spectroscopies for Ce Compounds in the Impurity Model*. Physical Review B **28** (1983) 4315.
- [7] J. W. Allen, S. J. Oh, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, M. B. Maple, M. S. Torikachvili and I. Lindau. *Electronic Structure of Cerium and Light Rare-Earth intermetallics*. Advances in Physics **35** (1986) 275.
- [8] D. Malterre, M. Grioni and Y. Baer. *Recent Developments in High-Energy Spectroscopies of Kondo Systems*. Advances in Physics **45** (1996) 299.
- [9] D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman and D. Mahalu. *Kondo Effect in a Single-Electron Transistor*. Nature **391** (1998) 156.
- [10] S. M. Cronenwett and T. H. Oosterkamp. *A Tunable Kondo Effect in Quantum Dots*. Science **281** (1998) 485.
- [11] M. Pustilnik and L. Glazman. *Kondo Effect in Quantum Dots*. Journal of Physics : Condensed Matter **16** (2004) R513.
- [12] M. Pustilnik, Y. Avishai and K. Kikoin. *Quantum Dots with Even Number of Electrons : Kondo Effect in a Finite Magnetic Field*. Physical Review Letters **84** (2000) 1756.
- [13] S. Sasaki, S. De Franceschi and J. M. Elzerman. *Kondo Effect in an Integer-Spin Quantum Dot*. Nature **405** (2000) 764.
- [14] N. J. Craig, J. M. Taylor, E. A. Lester and C. M. Marcus. *Tunable Nonlocal Spin Control in a Coupled-Quantum Dot System*. Science **304** (2004) 565.
- [15] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt and B. Delley. *Kondo Scattering Observed at a Single Magnetic Impurity*. Physical Review Letters **80** (1998) 2893.

- [16] V. Madhavan. *Tunneling Into a Single Magnetic Atom : Spectroscopic Evidence of the Kondo Resonance*. Science **280** (1998) 567.
- [17] P. Wahl, P. Simon, L. Diekhöner, V. S. Stepanyuk and P. Bruno. *Exchange Interaction Between Single Magnetic Adatoms*. Physical Review Letters **98** (2007) 056601.
- [18] T. W. Odom, J.-L. Huang, C. L. Cheung and C. M. Lieber. *Magnetic Clusters on Single-Walled Carbon Nanotubes : The Kondo Effect in a One-Dimensional Host*. Science **290** (2000) 1549.
- [19] E. W. Hudson, S. H. Pan, A. K. Gupta, K. W. Ng and J. C. Davis. *Atomic-Scale Quasi-Particle Scattering Resonances in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>+*. Science **285** (1999) 88.
- [20] P. Wahl, L. Diekhöner, G. Wittich, L. Vitali, M. A. Schneider and K. Kern. *Kondo Effect of Molecular Complexes at Surfaces : Ligand Control of the Local Spin Coupling*. Physical Review Letters **95** (2005) 166601.
- [21] A. Zhao. *Controlling the Kondo Effect of an Adsorbed Magnetic Ion Through Its Chemical Bonding*. Science **309** (2005) 1542.
- [22] V. Iancu, A. Deshpande and S.-W. Hla. *Manipulation of the Kondo Effect via Two Dimensional Molecular Assembly*. Physical Review Letters **97** (2006) 266602.
- [23] T. Choi, S. Bedwani, A. Rochefort, C.-Y. Chen, A. J. Epstein and J. A. Gupta. *A Single Molecule Kondo Switch : Multistability of Tetracyanoethylene on Cu(111)*. Nano Letters **10** (2010) 4175.
- [24] V. Iancu, A. Deshpande and S. W. Hla. *Manipulating Kondo Temperature via Single Molecule Switching*. Nano Letters **6** (2006) 820.
- [25] N. Tsukahara, S. Shiraki, S. Itou, N. Ohta, N. Takagi and M. Kawai. *Evolution of Kondo Resonance from a Single Impurity Molecule to the Two-Dimensional Lattice*. Physical Review Letters **106** (2011) 187201.
- [26] I. Fernández-Torrente, K. J. Franke and J. I. Pascual. *Vibrational Kondo Effect in Pure Organic Charge-Transfer Assemblies*. Physical Review Letters **101** (2008) 2017203.
- [27] A. Mugarza, C. Krull, R. Robles, S. Stepanow, G. Ceballos and P. Gambardella. *Spin Coupling and Relaxation Inside Molecule-Metal Contacts*. Nature Communications **2** (2011) 490.
- [28] J. Liu, H. Isshiki, K. Katoh, T. Morita, B. K. Breedlove, M. Yamashita and T. Komeda. *First Observation of a Kondo Resonance for a Stable Neutral Pure Organic Radical, 1,3,5-Triphenyl-6-oxoverdazyl, Adsorbed on the Au(111) Surface*. Journal of the American Chemical Society **135** (2013) 651.
- [29] Y. Zhang, P. Guan, H. Isshiki, M. Chen, M. Yamashita and T. Komeda. *Bis(phthalocyaninato)Yttrium Grown on Au(111) : Electronic Structure of a Single Molecule and the Stability of Two-Dimensional Films Investigated by Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy at 4.8 K*. Nano Research **3** (2010) 604.
- [30] D. Ēcija, W. Auwärter, S. Vijayaraghavan, K. Seufert, F. Bischoff, K. Tashiro and J. V. Barth. *Assembly and Manipulation of Rotatable Cerium Porphyrinato Sandwich Complexes on a Surface*. Angewandte Chemie International Edition **50** (2011) 3872.

- [31] M. Toader, M. Knupfer, D. R. T. Zahn and M. Hietschold. *Initial Growth of Lutetium(III) Bis-phthalocyanine on Ag(111) Surface*. Journal of the American Chemical Society **133** (2011) 5538.
- [32] Y.-S. Fu, J. Schwöbel, S.-W. Hla, A. Dilullo, G. Hoffmann, S. Klyatskaya, M. Ruben and R. Wiesendanger. *Reversible Chiral Switching of Bis(phthalocyaninato) Terbium(III) on a Metal Surface*. Nano Letters **12** (2012) 3931.
- [33] Y. He, Y. Zhang, I.-P. Hong, F. Cheng, X. Zhou, Q. Shen, J. Li, Y. Wang, J. Jiang and K. Wu. *Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy Study of Double-Decker DyPc2 on Pb Surface*. Nanoscale **6** (2014) 10779.
- [34] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y.-F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove and M. Yamashita. *Observation and Electric Current Control of a Local Spin in a Single-Molecule Magnet*. Nature Communications **2** (2011) 217.
- [35] S. Fahrenndorf, N. Atodiresei, C. Besson, V. Caciuc, F. Matthes, S. Bluegel, P. Koegerler, D. E. Buerger and C. M. Schneider. *Accessing 4f-States in Single-Molecule Spintronics*. Nature Communications **4** (2013) 2425.
- [36] I. Kroger, P. Bayersdorfer, B. Stadtmuller, C. Kleimann, G. Mercurio, F. Reinert and C. Kumpf. *Submonolayer Growth of H2-phthalocyanine on Ag(111)*. Physical Review B **86** (2012) 195412.
- [37] K. Nilson, J. Ahlund, M. N. Shariati, J. Schiessling, P. Palmgren, B. Brena, E. Göthelid, F. Hennies, Y. Huisman, F. Evangelista, P. Rudolf, M. Gothelid, N. Martensson and C. Puglia. *Potassium-Intercalated H2Pc Films : Alkali-Induced Electronic and Geometrical Modifications*. The Journal of Chemical Physics **137** (2012).
- [38] B. W. Caplins, D. E. Suich, A. J. Shearer and C. B. Harris. *Metal/Phthalocyanine Hybrid Interface States on Ag(111)*. The Journal of Physical Chemistry Letters **5** (2014) 1679.
- [39] Y. Bian, J. Jiang, Y. Tao, M. T. Choi, R. Li, A. C. Ng, P. Zhu, N. Pan, X. Sun, D. P. Arnold and others. *Tuning the Valence of the Cerium Center in (Na) Phthalocyaninato and Porphyrinato Cerium Double-Deckers by Changing the Nature of the Tetrapyrrole Ligands*. Journal of the American Chemical Society **125** (2003) 12257.
- [40] D. K. P. Ng and J. Jiang. *Sandwich-Type Heteroleptic Phthalocyaninato and Porphyrinato Metal Complexes*. Chemical Society Reviews **26** (1997) 433.
- [41] D. Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejoh, T. Sato and M. Iwatsuki. *Observation of Two-Dimensional Fermi Contour of a Reconstructed Au(111) Surface Using Fourier Transform Scanning Tunneling Microscopy*. Surface science **423** (1999) 160.
- [42] D. Malterre, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, S. Pons, A. Tejada, C. Didiot, H. Cercellier and A. Bendounan. *ARPES and STS Investigation of Shockley States in Thin Metallic Films and Periodic Nanostructures*. New Journal of Physics **9** (2007) 165420.
- [43] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel. *Tunneling Through a Controllable Vacuum Gap*. Applied Physics Letters **40** (1982) 178.
- [44] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel. *7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. Physical Review Letters **50** (1983) 120.



- [45] Z. Changjie, W. Yaping, C. Xiaohang, L. Wei, Z. Yinwei, K. Junyong and Z. Huili. *Novel Evolution Process of Zn-induced Nanoclusters on Si(111)-(7x7) Surface*. Nano-Micro Letters **7** (2015) 194.
- [46] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler. *Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface*. Science **262** (1993) 218.
- [47] N. Atodiresei, J. Brede, P. Lazi, V. Caciuc, G. Hoffmann, R. Wiesendanger and S. Blügel. *Design of the Local Spin Polarization at the Organic-Ferromagnetic Interface*. Physical Review Letters **105** (2010) 066601.
- [48] Y. Zhang, Y. Luo, Y. Zhang, Y.-J. Yu, Y.-M. Kuang, L. Zhang, Q.-S. Meng, Y. Luo, J.-L. Yang, Z.-C. Dong and J. G. Hou. *Visualizing Coherent Intermolecular Dipole-Dipole Coupling in Real Space*. Nature **531** (2016) 623.
- [49] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë. *Mécanique Quantique* (1998).
- [50] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review B **31** (1985) 805.
- [51] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review Letters **50** (1983) 1998.
- [52] J. Bardeen. *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*. Physical Review Letters **6** (1961) 57.
- [53] J. Klein, A. Léger, M. Belin, D. Défourneau and M. J. L. Sangster. *Inelastic-Electron-Tunneling Spectroscopy of Metal-Insulator-Metal Junctions*. Physical Review B **7** (1973) 2336.
- [54] S. L. Kawahara. *Tunnelling Spectroscopy of Kondo Adatoms and Single Molecules on a Magnetic Surface*. Theses, Université Paris-Diderot - Paris VII (2012). URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00927225>.
- [55] J. Klein, A. Léger, M. Belin, D. Défourneau and M. J. L. Sangster. *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of Metal-Insulator-Metal Junctions*. Physical Review B **7** (1973) 2336.
- [56] U. Fano. *Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco*. Nuovo Cimento **12** (1935) 156.
- [57] B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho. *Localization of Inelastic Tunneling and the Determination of Atomic-Scale Structure with Chemical Specificity*. Physical Review Letters **82** (1999) 1724.
- [58] L. Gross, N. Moll, F. Mohn, A. Curioni, G. Meyer, F. Hanke and M. Persson. *High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a p-Wave STM Tip*. Physical Review Letters **107** (2011) 086101.
- [59] Z. Cheng, S. Du, W. Guo, L. Gao, Z. Deng, N. Jiang, H. Guo, H. Tang and H. J. Gao. *Direct Imaging of Molecular Orbitals of Metal Phthalocyanines on Metal Surfaces with an O<sub>2</sub>-Functionalized Tip of a Scanning Tunneling Microscope*. Nano Research **4** (2011) 523.
- [60] B. Li, Z. Li, J. Yang and J. G. Hou. *STM Studies of Single Molecules : Molecular Orbital Aspects*. Chemical Communications **47** (2011) 2747.

- 
- [61] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler. *Imaging Standing Waves in a Two-Dimensional Electron Gas*. Nature **363** (1993) 524.
- [62] A. Einstein. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik **322** (1905) 132.
- [63] L. De Broglie. *Recherches sur la théorie des Quanta*. Ph.D. thesis (**1924**).
- [64] A. Sommerfeld. *Atomic Structure and Spectral Lines*. Henry L. Brose (**1923**).
- [65] C. Nordling, E. Sokolowski and K. Siegbahn. *Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies*. Physical Review **105** (1957) 1676.
- [66] C. N. Berglund and W. E. Spicer. *Photoemission Studies of Copper and Silver : Theory*. Physical Review **136** (1964) A1030.
- [67] G. D. Mahan. *Angular Dependence of Photoemission in Metals*. Physical Review Letters **24** (1970) 1068.
- [68] G. D. Mahan. *Theory of Photoemission in Simple Metals*. Physical Review B **2** (1970) 4334.
- [69] D. Malterre and A. Tejada. *Photoémission dans les Solides - Concepts et Applications*. Springer-Verlag (**2015**).
- [70] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in Solids I*. Springer-Verlag (**1978**).
- [71] S. Hüfner and L. Ley. *Photoemission Spectroscopy : Principles and applications*. Springer (**2003**).
- [72] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, NY, 3rd ed. edition (**1999**). ISBN 9780471309321.
- [73] *Soleil en 3 questions*.
- [74] J. M. Imer and E. Wuilloud. *A Simple Model Calculation for XPS, BIS and EELS 4f-Excitations in Ce and La compounds*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **66** (1987) 153.
- [75] P. W. Anderson. *Localized Magnetic States in Metals*. Physical Review **124** (1961) 41.
- [76] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnierak, R. Lässer, C. Freiburg, O. Gunnarsson and K. Schönhammer. *Electronic Structure of Ce and its Intermetallic Compounds*. Physical Review B **27** (1983) 7330.
- [77] W. Shockley. *On the Surface States Associated with a Periodic Potential*. Physical Review **56** (1939) 317.
- [78] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm and S. Hüfner. *Direct Measurements of the L-gap Surface States on the (111) Face of Noble Metals by Photoelectron Spectroscopy*. Physical Review B **63** (2001) 115415.
- [79] N. Witkowski, F. Bertran, T. Gourieux, B. Kierren, D. Malterre and G. Panaccione. *Resonant Photoemission Study of the 4f Spectral Function of Cerium in Ce/Fe(100) Interfaces*. Physical Review B **56** (1997) 12054.
-

- [80] W. J. D. Haas and G. J. V. D. Berg. *The Electrical Resistance of Gold and Silver at Low Temperatures*. Physica **3** (1936) 440.
- [81] K. G. Wilson. *The Renormalization Group : Critical Phenomena and the Kondo Problem*. Review of Modern Physics **47** (1975) 773.
- [82] C. Zener. *Interaction Between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*. Physical Review **82** (1951) 403.
- [83] J. F. Herbst, R. E. Watson and J. W. Wilkins. *Relativistic Calculations of 4f Excitation Energies in the Rare-Earth Metals : Further Results*. Physical Review B **17** (1978) 3089.
- [84] V. Rivera, F. Ferri and E. J. Marega. *Plasmonics - Principles and Applications*. Ki Young Kim (2012). ISBN 978-953-51-0797-2.
- [85] J. R. Schrieffer and P. Wolff. *Relation Between the Anderson and Kondo Hamiltonians*. Physical Review **149** (1966) 491.
- [86] N. E. Bickers, D. L. Cox and J. W. Wilkins. *Self-Consistent Large-N Expansion for Normal-State Properties of Dilute Magnetic Alloys*. Physical Review B **36** (1987) 2036.
- [87] D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel, B. Dardel and Y. Baer. *Correlation Between the Kondo Temperature and the Photoemission Spectral Function in the CeSi<sub>x</sub> (1.6 ≤ x ≤ 2) System*. Physical Review B **48** (1993) 10599.
- [88] D. Ehm, S. Hüfner, F. Reinert, J. Kroha, P. Wölfle, O. Stockert, C. Geibel and H. v. Löhneysen. *High-Resolution Photoemission Study on Low-T<sub>K</sub> Ce systems : Kondo Resonance, Crystal Field Structures, and Their Temperature Dependence*. Physical Review B **76** (2007) 045117.
- [89] F. Reinert and S. Hüfner. *Photoemission Spectroscopy from Early Days to Recent Applications*. New Journal of Physics **7** (2005) 97.
- [90] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie and N. S. Wingreen. *Tunneling into a Single Magnetic Atom : Spectroscopic Evidence of the Kondo Resonance*. Science **280** (1998) 567.
- [91] A. Schiller and S. Hershfield. *Theory of Scanning Tunneling Spectroscopy of a Magnetic Atom on a Metallic Surface*. Physical Review B **61** (2000) 9036.
- [92] O. Újsághy, J. Kroha, L. Szunyogh and A. Zawadowski. *Theory of the Fano Resonance in the STM Tunneling Density of States Due to a Single Kondo Impurity*. Physical review letters **85** (2000) 2557.
- [93] V. Dolcher, G. Grosso and G. P. Parravicini. *Fano Effect Studied with Use of the Recursion Method*. Physical Review B **46** (1992) 9312.
- [94] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt and B. Delley. *Kondo Scattering Observed at a Single Magnetic Impurity*. Physical Review Letters **80** (1998) 2893.
- [95] *STM-Induced Desorption of Hydrogen From Co Nanoislands*, author = Sicot, M. and Kurnosikov, O. and Adam, O. A. O. and Swagten, H. J. M. and Koopmans, B., journal = Physical Review B, volume = 77, pages = 035417, year = 2008, .

- [96] M. Ternes, A. J. Heinrich and W.-D. Schneider. *Spectroscopic Manifestations of the Kondo Effect on Single Adatoms*. Journal of Physics : Condensed Matter **21** (2009) 053001.
- [97] J. Bork, Y.-h. Zhang, L. Diekhoner, L. Borda, P. Simon, J. Kroha, P. Wahl and K. Kern. *A Tunable Two-Impurity Kondo System in an Atomic Point Contact*. Nature Physics **7** (2011) 901.
- [98] K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis and M. F. Crommie. *Temperature Dependence of a Single Kondo Impurity*. Physical Review Letters **88** (2002) 077205.
- [99] M. Plihal and J. W. Gadzuk. *Nonequilibrium Theory of Scanning Tunneling Spectroscopy via Adsorbate Resonances : Nonmagnetic and Kondo Impurities*. Physical Review B **63** (2001) 085404.
- [100] W. R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn and J. J. Pireaux. *Conjugated Polymer And Molecular Interfaces : Science And Technology For Photonic And Optoelectronic Application*. CRC Press (2001). ISBN 9780203910870.
- [101] G. Rojas, X. Chen, C. Bravo, J.-H. Kim, J.-S. Kim, J. Xiao, P. A. Dowben, Y. Gao, X. C. Zeng, W. Choe and A. Enders. *Self-Assembly and Properties of Nonmetalated Tetraphenyl-Porphyrin on Metal Substrates*. The Journal of Physical Chemistry C **114** (2010) 9408.
- [102] J. D. Sau, J. B. Neaton, H. J. Choi, S. G. Louie and M. L. Cohen. *Electronic Energy Levels of Weakly Coupled Nanostructures : C60-Metal Interfaces*. Physical Review Letters **101** (2008) 026804.
- [103] H. Vazquez, R. Oszwaldowski, P. Pou, J. Ortega, R. Pérez, F. Flores and A. Kahn. *Dipole Formation at Metal/PTCDA Interfaces : Role of the Charge Neutrality Level*. Europhysics Letters **65** (2004) 802.
- [104] H. Vazquez, F. Flores and A. Kahn. *Induced Density of States Model for Weakly-Interacting Organic Semiconductor Interfaces*. Organic Electronics **8** (2007) 241.
- [105] H. Vazquez, Y. J. Dappe, J. Ortega and F. Flores. *Energy Level Alignment at Metal Organic Semiconductor Interfaces : Pillow Effect, Induced Density of Interface States, and Charge Neutrality Level*. The Journal of Chemical Physics **126** (2007) 144703.
- [106] A. Mugarza, R. Robles, C. Krull, R. Korytár, N. Lorente and P. Gambardella. *Electronic and Magnetic Properties of molecule-metal interfaces : Transition metal phthalocyanines adsorbed on Ag(100)*. Physical Review B **85** (2012).
- [107] E. Minamitani, N. Tsukahara, D. Matsunaka, Y. Kim, N. Takagi and M. Kawai. *Symmetry-Driven Novel Kondo Effect in a Molecule*. Physical Review Letters **109** (2012) 086602.
- [108] L. Liu, K. Yang, Y. Jiang, B. Song, W. Xiao, L. Li, H. Zhou, Y. Wang, S. Du, M. Ouyang, W. A. Hofer, A. H. Castro Neto and H.-J. Gao. *Reversible Single Spin Control of Individual Magnetic Molecule by Hydrogen Atom Adsorption*. Scientific Reports **3**.
- [109] Y.-S. Fu, S.-H. Ji, X. Chen, X.-C. Ma, R. Wu, C.-C. Wang, W.-H. Duan, X.-H. Qiu, B. Sun, P. Zhang, J.-F. Jia and Q.-K. Xue. *Manipulating the Kondo Resonance through Quantum Size Effects*. Physical Review Letters **99** (2007) 256601.

- [110] A. Lodi Rizzini, C. Krull, A. Mugarza, T. Balashov, C. Nistor, R. Piquerel, S. Klyatskaya, M. Ruben, P. M. Sheverdyeva, P. Moras, C. Carbone, C. Stamm, P. S. Miedema, P. K. Thakur, V. Sessi, M. Soares, F. Yakhou-Harris, J. C. Cezar, S. Stepanow and P. Gambardella. *Coupling of Single, Double, and Triple-Decker Metal Phthalocyanine Complexes to Ferromagnetic and Antiferromagnetic Substrates*. *Surface Science* **630** (2014) 361.
- [111] L. Vitali, S. Fabris, A. M. Conte, S. Brink, M. Ruben, S. Baroni and K. Kern. *Electronic Structure of Surface supported Bis(phthalocyaninato) terbium(III) Single Molecular Magnets*. *Nano Letters* **8** (2008) 3364.
- [112] S. Hill, S. Datta, J. Liu, R. Inglis, C. J. Milios, P. L. Feng, J. J. Henderson, E. del Barco, E. K. Brechin and D. N. Hendrickson. *Magnetic Quantum Tunneling: Insights from Simple Molecule-Based Magnets*. *Dalton Transactions* **39** (2010) 4693.
- [113] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh and M. Yamashita. *Variation of Kondo Temperature Induced by Molecule Substrate Decoupling in Film Formation of Bis(phthalocyaninato)terbium(III) Molecules on Au(111)*. *ACS Nano* **8** (2014) 4866.
- [114] T. Inose, D. Tanaka, H. Tanaka, O. Ivasenko, T. Nagata, Y. Ohta, S. De Feyter, N. Ishikawa and T. Ogawa. *Switching of Single Molecule Magnetic Properties of Tb III Porphyrin Double Decker Complexes and Observation of Their Supramolecular Structures on a Carbon Surface*. *Chemistry - A European Journal* **20** (2014) 11362.
- [115] L. G. G. V. D. da Silva, M. L. Tiago, S. E. Ulloa, F. A. Reboredo and E. Dagotto. *Many Body Electronic Structure and Kondo Properties of Cobalt-Porphyrin Molecules*. *Physical Review B* **80** (2009) 155443.
- [116] M.-S. Liao and S. Scheiner. *Electronic Structure and Bonding in Metal Phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg*. *The Journal of Chemical Physics* **114** (2001) 9780.
- [117] C. Dekker. *Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires*. *Physics Today* **52** (1999) 22.
- [118] H. Park, J. Park, A. Lim, E. Anderson, A. Alivisatos and P. McEuen. *Nanomechanical Oscillations in a Single-C-60 Transistor*. *Nature* **407** (2000) 57.
- [119] J.-W. Yoo, C.-Y. Chen, H. W. Jang, C. W. Bark, V. N. Prigodin, C. B. Eom and A. J. Epstein. *Spin Injection Detection using an Organic-Based Magnetic Semiconductor*. *Nature Materials* **9** (2010) 638.
- [120] I. Fernández-Torrente, K. J. Franke and J. I. Pascual. *Vibrational Kondo Effect in Pure Organic Charge-Transfer Assemblies*. *Physical Review Letters* **101** (2008) 217203.
- [121] R. Korytár, N. Lorente and J.-P. Gauyacq. *Many-Body Effects in Magnetic Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*. *Physical Review B* **85** (2012) 125434.
- [122] J. Paaske and K. Flensberg. *Vibrational Sidebands and the Kondo Effect in Molecular Transistors*. *Physical Review Letters* **94** (2005) 176801.
- [123] A. Braun and J. Tcherniac. *The Products of the Action of Acet-Anhydride on Phthalamide*. *J. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **40** (1907).

- [124] A. R. Harutyunyan, A. A. Kuznetsov, O. A. Kuznetsov and O. Kaliya. *Metal-Organic Magnetic Materials Based on Cobalt Phthalocyanine and Possibilities of their Application in Medicine*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **194** (1999) 16.
- [125] J. Brunet, A. Pauly, L. Mazet, J. Germain, M. Bouvet and B. Malezieux. *Improvement in Real Time Detection and Selectivity of Phthalocyanine Gas Sensors Dedicated to Oxidizing Pollutants Evaluation*. Thin Solid Films **490** (2005) 28.
- [126] T. Miyata and T. Minami. *Chlorine Gas Sensors with High Sensitivity using Mg-Phthalocyanine Thin Films*. Applied Surface Science **244** (2005) 563.
- [127] M. Bouvet, A. Leroy, J. Simon, F. Tournilhac, G. Guillaud, P. Lessnick, A. Maillard, S. Spirkovitch, M. Debliquy, A. de Haan and A. Decroly. *Detection and Titration of Ozone using Metallophthalocyanine Based Field Effect Transistors*. Sensors and Actuators B : Chemical **72** (2001) 86.
- [128] M. Bouvet, G. Guillaud, A. Leroy, A. Maillard, S. Spirkovitch and F.-G. Tournilhac. *Phthalocyanine-Based Field-Effect Transistor as Ozone Sensor*. Sensors and Actuators B : Chemical **73** (2001) 63.
- [129] D. Hohnholz, S. Steinbrecher and M. Hanack. *Applications of Phthalocyanines in Organic Light Emitting Devices*. Journal of Molecular Structure **521** (2000) 231.
- [130] J. M. Gottfried. *Surface Chemistry of Porphyrins and Phthalocyanines*. Surface Science Reports **70** (2015) 259.
- [131] Y. Bai, F. Buchner, M. T. Wendahl, I. Kellner, A. Bayer, H.-P. Steinruck, H. Marbach and J. M. Gottfried. *Direct Metalation of a Phthalocyanine Monolayer on Ag(111) with Coadsorbed Iron Atoms*. The Journal of Physical Chemistry C **112** (2008) 6087.
- [132] I. Kröger, P. Bayersdorfer, B. Stadtmüller, C. Kleimann, G. Mercurio, F. Reinert and C. Kumpf. *Submonolayer Growth of H<sub>2</sub>-Phthalocyanine on Ag(111)*. Physical Review B **86** (2012) 195412.
- [133] K. D. Gronwald and M. Henzler. *Epitaxy of Si (111) as Studied with a New High Resolving LEED System*. Surface Science Letters **117** (1982) 180.
- [134] I. Kröger, B. Stadtmüller, C. Stadler, J. Ziroff, M. Kochler, A. Stahl, F. Pollinger, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, F. Reinert and C. Kumpf. *Submonolayer Growth of copper-Phthalocyanine on Ag(111)*. New Journal of Physics **12** (2010) 083038.
- [135] C. Stadler, S. Hansen, I. Kroger, C. Kumpf and E. Umbach. *Tuning Intermolecular Interaction in Long-Range-Ordered Submonolayer Organic Films*. Nature Physics **5** (2009) 153.
- [136] C. Stadler, S. Hansen, F. Pollinger, C. Kumpf, E. Umbach, T.-L. Lee and J. Zegenhagen. *Structural Investigation of the Adsorption of SnPc on Ag(111) using Normal-Incidence X-Ray Standing Waves*. Physical Review B **74** (2006) 035404.
- [137] D. E. Hooks, T. Fritz and M. D. Ward. *Epitaxy and Molecular Organization on Solid Substrates*. Advanced Materials **13** (2001) 227.
- [138] A. Sperl, J. Kröger and R. Berndt. *Controlled Metalation of a Single Adsorbed Phthalocyanine*. Angewandte Chemie International Edition **50** (2011) 5294.



- [139] F. Buchner. *STM Investigation of Molecular Architectures of Porphyrinoids on a Ag(111) Surface*. Springer (2010).
- [140] M. Gorgoi and D. R. Zahn. *Charge-Transfer at Silver/Phthalocyanines Interfaces*. Applied Surface Science **252** (2006) 5453.
- [141] A. Sperl, J. Kröger and R. Berndt. *Controlled Metalation of a Single Adsorbed Phthalocyanine*. Angewandte Chemie International Edition **50** (2011) 5294.
- [142] L. Gross, F. Moresco, L. Savio, A. Gourdon, C. Joachim and K.-H. Rieder. *Scattering of Surface State Electrons at Large Organic Molecules*. Physical Review Letters **93** (2004) 2797.
- [143] K. Seufert, W. Auwärter, F. J. Garcia de Abajo, D. Écija, S. Vijayaraghavan, S. Joshi and J. V. Barth. *Controlled Interaction of Surface Quantum-Well Electronic States*. Nano Letters **13** (2013) 6130.
- [144] I. Bidermane, I. E. Brumboiu, R. Totani, C. Grazioli, M. N. Shariati-Nilsson, H. C. Herper, O. Eriksson, B. Sanyal, B. Ressel, M. de Simone, L. Lozzi, B. Brena and C. Puglia. *Atomic Contributions to the Valence Band Photoelectron Spectra of Metal-Free, Iron and Manganese Phthalocyanines*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **205** (2015) 92.
- [145] J. D. Sau, J. B. Neaton, H. J. Choi, S. G. Louie and M. L. Cohen. *Electronic Energy Levels of Weakly Coupled Nanostructures : C60-Metal Interfaces*. Physical Review Letters **101** (2008) 026804.
- [146] H. Yamane, S. Kera, K. K. Okudaira, D. Yoshimura, K. Seki and N. Ueno. *Intermolecular Energy-Band Dispersion in PTCDA Multilayers*. Physical Review B **68** (2003) 033102.
- [147] S. Grothe, S. Johnston, S. Chi, P. Dosanjh, S. A. Burke and Y. Pennec. *Quantifying Many-Body Effects by High-Resolution Fourier Transform Scanning Tunneling Spectroscopy*. Physical Review Letters **26** (2013) 433.
- [148] N. Tsukahara, S. Shiraki, S. Itou, N. Ohta, N. Takagi and M. Kawai. *Evolution of Kondo Resonance from a Single Impurity Molecule to the Two-Dimensional Lattice*. Physical Review Letters **106** (2011) 187201.
- [149] A. Zhao, Z. Hu, B. Wang, X. Xiao, J. Yang and J. G. Hou. *Kondo Effect in Single Cobalt Phthalocyanine Molecules Adsorbed on Au(111) Monoatomic Steps*. The Journal of Chemical Physics **128** (2008) 234705.
- [150] J. Kügel, M. Karolak, J. Senkpiel, P.-J. Hsu, G. Sangiovanni and M. Bode. *Relevance of Hybridization and Filling of 3d Orbitals for the Kondo Effect in Transition Metal Phthalocyanines*. Nano Letters **14** (2014) 3895.
- [151] M. Garnica. *Long-Range Magnetic Order in a Purely Organic 2D Layer Adsorbed on Epitaxial Graphene*. Nature Physics **9** (2013) 368.
- [152] M. Endlich, S. Gozdzik, N. Néel, A. L. da Rosa, T. Frauenheim, T. O. Wehling and J. Kröger. *Phthalocyanine Adsorption to Graphene on Ir(111) : Evidence for Decoupling From Vibrational Spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics **141** (2014) 184308.
- [153] Q. Zhang, G. Kuang, R. Pang, X. Shi and N. Lin. *Switching Molecular Kondo Effect via Supramolecular Interaction*. ACS Nano **9** (2015) 12521.

- [154] H. Jeong, A. M. Chang and M. R. Melloch. *The Kondo Effect in an Artificial Quantum Dot Molecule*. *Science* **293** (2001) 2221.
- [155] P. Simon, R. López and Y. Oreg. *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida and Magnetic-Field Interactions in Coupled Kondo Quantum Dots*. *Physical Review Letters* **94** (2005) 086602.
- [156] E. Minamitani, H. Nakanishi, W. A. Diño and H. Kasai. *Spectroscopic Profiles of a Magnetic Dimer on a Metal Surface*. *Solid State Communications* **149** (2009) 1241.
- [157] A. F. Otte, M. Ternes, S. Loth, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin and A. J. Heinrich. *Spin Excitations of a Kondo-Screened Atom Coupled to a Second Magnetic Atom*. *Physical Review Letters* **103** (2009) 107203.
- [158] P. Coleman. *Heavy fermions : Electrons at the edge of magnetism*. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* (2007).
- [159] N. E. Bickers, D. L. Cox and J. W. Wilkins. *Self-consistent large-N expansion for Normal-State Properties of Dilute Magnetic Alloys*. *Physical Review B* **36** (1987) 2036.
- [160] J. Nygård, D. H. Cobden and P. E. Lindelof. *Kondo Physics in Carbon Nanotubes*. *Nature* **408** (2000) 342.
- [161] G. D. Scott and D. Natelson. *Kondo Resonances in Molecular Devices*. *ACS Nano* **4** (2010) 3560.
- [162] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara and Y. Kaizu. *Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level*. *Journal of the American Chemical Society* **125** (2003) 8694.
- [163] J. Tang and P. Zhang. *Lanthanide Single Molecule Magnets* **Springer-Verlag** (2015).
- [164] H. Wang, K. Wang, J. Tao and J. Jiang. *Twist Angle Perturbation on Mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) Dysprosium(III) Double-Decker SMMs*. *Chemical Communications* **48** (2012) 2973.
- [165] Y. Lan, S. Klyatskaya and M. Ruben. *Bis(phthalocyaninato) Lanthanide(III) Complexes :from Molecular Magnetism to Spintronic Devices* (2015) 223–292.
- [166] T. Komeda, K. Katoh and M. Yamashita. *Double-Decker Phthalocyanine Complex : Scanning Tunneling Microscopy Study of Film Formation and Spin Properties*. *Progress in Surface Science* **89** (2014) 127.
- [167] M. Toader, M. Knupfer, D. R. T. Zahn and M. Hietschold. *Initial Growth of Lutetium(III) Bis-phthalocyanine on Ag(111) Surface*. *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011) 5538.
- [168] Y.-S. Fu, J. Schwöbel, S.-W. Hla, A. Dilullo, G. Hoffmann, S. Klyatskaya, M. Ruben and R. Wiesendanger. *Reversible Chiral Switching of Bis(phthalocyaninato) Terbium(III) on a Metal Surface*. *Nano Letters* **12** (2012) 3931.
- [169] S. Fahrenndorf, N. Atodiresei, C. Besson, V. Caciuc, F. Matthes, S. Blügel, P. Kögerler, D. E. Bürgler and C. M. Schneider. *Accessing 4f-States in Single-Molecule Spintronics*. *Nature Communications* **4** (2013) 2425.

- [170] Y. He, Y. Zhang, I.-P. Hong, F. Cheng, X. Zhou, Q. Shen, J. Li, Y. Wang, J. Jiang and K. Wu. *Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy Study of Double-Decker DyPc2 on Pb Surface*. *Nanoscale* **6** (2014) 10779.
- [171] Z. Deng, S. Rauschenbach, S. Stepanow, S. Klyatskaya, M. Ruben and K. Kern. *Self-assembly of bis(phthalocyaninato) Terbium on Metal Surfaces*. *Physica Scripta* **90** (2015) 098003.
- [172] B. Warner, F. El Hallak, P. Seibt, H. P. ser, V. Caciuc, M. Waters, A. J. Fisher, S. B. Fischer, J. van Slageren, N. Atodiresei and C. F. Hirjibehedin. *Sub-Molecular Modulation of a 4f Driven Kondo Resonance by Surface-Induced Asymmetry*. *Nature Communications* **7** (2016) 12785.
- [173] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y.-F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove and M. Yamashita. *Observation and Electric Current Control of a Local Spin in a Single-Molecule Magnet*. *Nature Communications* **2** (2011) 217.
- [174] J. Otsuki, S. Kawaguchi, T. Yamakawa, M. Asakawa and K. Miyake. *Arrays of Double-Decker Porphyrins on Highly Oriented Pyrolytic Graphite*. *Langmuir* **22** (2006) 5708.
- [175] M. S. Haghghi, C. R. L. Teske and H. Honborg. *Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von Bis(phthalocyaninato)cer(IV)*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **608** (1992) 73.
- [176] Y. Bian, J. Jiang, Y. Tao, M. Choi and R. Li. *Tuning the Valence of the Cerium Center in (Na) Phthalocyaninato and Porphyrinato Cerium Double-Deckers by Changing the Nature of the Tetrapyrrole Ligands*. *Journal of the American Society* **125** (2003) 12257.
- [177] T. H. Tran-Thi, T. Fournier, A. De Cian and D. Chabach. *Picosecond Relaxation of Charge Transfer States in an Asymmetric Cerium Double-Decker Sandwich Compound*. *Chemical Physics Letters* **213** (1993) 139.
- [178] A. Bianconi, A. Marcelli, H. Dexpert, R. Karnatak and A. Kotani. *Specific Intermediate-Valence State of Insulating 4f Compounds Detected by L3 X-Ray Absorption*. *Physical Review B* **35** (1987) 806.
- [179] A. Kotani, T. Jo and J. C. Parlebas. *Many-Body Effects in Core-Level Spectroscopy of Rare-Earth Compounds*. *Advances in Physics* **37** (1988) 37.
- [180] Y.-F. Zhang, H. Isshiki, K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi and T. Komeda. *Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Bis(phthalocyaninato)yttrium Growth on Au(111) : From Individual Molecules to Two-Dimensional Domains*. *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 9826.
- [181] K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, N. Ishikawa, H. Isshiki, Y.-F. Zhang, T. Komeda, M. Yamagishi and J. Takeya. *Direct Observation of Lanthanide(III)-Phthalocyanine Molecules on Au(111) by Using Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy and Thin-Film Field-Effect Transistor Properties of Tb(III)- and Dy(III)-Phthalocyanine Molecules*. *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 9967.
- [182] G. Rojas, X. Chen, C. Bravo, J.-H. Kim, J.-S. Kim, J. Xiao, P. A. Dowben, Y. Gao, X. C. Zeng, W. Choe and A. Enders. *Self-Assembly and Properties of Nonmetalated Tetraphenyl-Porphyrin on Metal Substrates*. *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 9408.

- [183] G. Rojas, S. Simpson, X. Chen, D. A. Kunkel, J. Nitz, J. Xiao, P. A. Dowben, E. Zurek and A. Enders. *Surface State Engineering of Molecule-Molecule Interactions*. Physical Chemistry Chemical Physics **14** (2012) 4971.
- [184] M. Röckert, S. Ditze, M. Stark, J. Xiao, H.-P. Steinrück, H. Marbach and O. Lytken. *Abrupt Coverage-Induced Enhancement of the Self-Metalation of Tetraphenylporphyrin with Cu(111)*. The Journal of Physical Chemistry C **118** (2014) 1661.
- [185] M. Stark, S. Ditze, M. Drost, F. Buchner, H.-P. Steinrück and H. Marbach. *Coverage Dependent Disorder-Order Transition of 2H-Tetraphenylporphyrin on Cu(111)*. Langmuir **29** (2013) 4104.
- [186] L. A. Zotti, G. Teobaldi, W. A. Hofer, W. Auwärter, A. Weber-Bargioni and J. V. Barth. *Ab-Initio Calculations and STM Observations on Tetrapyridyl and Fe(II)-tetrapyridyl-Porphyrin Molecules on Ag(111)*. Surface Science **601** (2007) 2409.
- [187] F. Buchner, K.-G. Warnick, T. Wölfle, A. Görling, H.-P. Steinrück, W. Hieringer and H. Marbach. *Chemical Fingerprints of Large Organic Molecules in Scanning Tunneling Microscopy: Imaging Adsorbate-Substrate Coupling of Metalloporphyrins*. The Journal of Physical Chemistry C **113** (2009) 16450.
- [188] K. Tashiro, K. Konishi and T. Aida. *Enantiomeric Resolution of Chiral Metallobis (porphyrin) s : Studies on Rotatability of Electronically Coupled Porphyrin Ligands*. Chemie International Edition **36** (1997) 856.
- [189] F. Buchner, I. Kellner, W. Hieringer, A. Görling, H.-P. Steinrück and H. Marbach. *Ordering Aspects and Intramolecular Conformation of Tetraphenylporphyrins on Ag(111)*. Physical Chemistry Chemical Physics **12** (2010) 13082.
- [190] A. Weber-Bargioni, J. Reichert, A. P. Seitsonen, W. Auwärter, A. Schiffrin and J. V. Barth. *Interaction of Cerium Atoms with Surface-Anchored Porphyrin Molecules*. The Journal of Physical Chemistry C **112** (2008) 3453.
- [191] A. Weber-Bargioni, W. Auwärter, F. Klappenberger, J. Reichert, S. Lefrançois, T. Strunskus, C. Wöll, A. Schiffrin, Y. Pennec and J. V. Barth. *Visualizing the Frontier Orbitals of a Conformationally Adapted Metalloporphyrin*. ChemPhysChem **9** (2008) 89.
- [192] F. Buchner, E. Zillner, M. Röckert, S. Gläsel, H.-P. Steinrück and H. Marbach. *Substrate-Mediated Phase Separation of Two Porphyrin Derivatives on Cu(111)*. Chemistry - A European Journal **17** (2011) 10226.
- [193] M. Takada and H. Tada. *Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy of Phthalocyanine Multilayers on Au(111) Surfaces*. Chemical Physics Letters **392** (2004) 265.
- [194] K. Yang, L. Liu, L. Zhang, W. Xiao, X. Fei, H. Chen, S. Du, K.-H. Ernst and H.-J. Gao. *Reversible Achiral-to-Chiral Switching of Single Mn-Phthalocyanine Molecules by Thermal Hydrogenation and Inelastic Electron Tunneling Dehydrogenation*. ACS Nano **8** (2014) 2246.
- [195] S. Vijayaraghavan, D. Écija, W. Auwärter, S. Joshi, K. Seufert, A. P. Seitsonen, K. Tashiro and J. V. Barth. *Selective Supramolecular Fullerene-Porphyrin Interactions and Switching in Surface-Confined C<sub>60</sub>-Ce(TPP) 2Dyads*. Nano Letters **12** (2012) 4077.

- [196] J. Paaske, A. Rosch, P. Wölfle, N. Mason and C. M. Marcus. *Non-Equilibrium Singlet-Triplet Kondo effect in Carbon Nanotubes*. Nature Physics (2006) 460.
- [197] T. Choi, S. Bedwani, A. Rochefort, C.-Y. Chen, A. J. Epstein and J. A. Gupta. *A Single Molecule Kondo Switch : Multistability of Tetracyanoethylene on Cu(111)*. Nano Letters (2010) 4175.
- [198] M. Ternes, A. J. Heinrich and W.-D. Schneider. *Spectroscopic Manifestations of the Kondo Effect on Single Adatoms*. Journal of Physics : Condensed Matter **21** (2008) 053001.
- [199] A. C. Hewson. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, Cambridge, England (1993).
- [200] H. C. Manoharan, C. P. Lutz and D. M. Eigler. *Quantum Mirages Formed by Coherent Projection of Electronic Structure*. Nature **403** (2000) 512.
- [201] J. Henzl and K. Morgenstern. *Contribution of the Surface State to the Observation of the Surface Kondo Resonance*. Physical Review Letters **98** (2007) 266601.
- [202] V. Iancu, A. Deshpande and S.-W. Hla. *Manipulation of the Kondo Effect via Two-Dimensional Molecular Assembly*. Physical Review Letters **97** (2006) 266603.
- [203] W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, S. Brink, A. Riemann, A. Schiffrin, M. Ruben and J. V. Barth. *Controlled Metalation of Self-Assembled Porphyrin Nanoarrays in Two Dimensions*. Chem-PhysChem **8** (2007) 250.
- [204] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Shirakata, B. K. Breedlove and M. Yamashita. *Variation of Kondo Peak Observed in the Assembly of Heteroleptic 2,3-Naphthalocyaninato Phthalocyaninato Tb(III) Double-Decker Complex on Au(111)*. ACS Nano **7** (2013) 1092.
- [205] A. Weber-Bargioni, J. Reichert, A. Seitsonen, W. Auwärter, A. Schiffrin and J. Barth. *Interaction of Cerium Atoms with Surface-Anchored Porphyrin Molecules*. Journal of Physical Chemistry C **112** (2008) 3453.