



HAL
open science

Elaboration d'auto-assemblages supramoléculaires de Donneurs et Accepteurs d'électrons sur Au(111) et leur étude par microscopie à Effet Tunnel couplée à une excitation laser.

Andrés Felipe Lombana

► **To cite this version:**

Andrés Felipe Lombana. Elaboration d'auto-assemblages supramoléculaires de Donneurs et Accepteurs d'électrons sur Au(111) et leur étude par microscopie à Effet Tunnel couplée à une excitation laser.. Chimie. Université Sorbonne Paris Cité, 2017. Français. NNT: 2017USPCC069 . tel-01937003

HAL Id: tel-01937003

<https://theses.hal.science/tel-01937003v1>

Submitted on 27 Nov 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.

THÈSE DE DOCTORAT

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT (PARIS 7)

ÉCOLE DOCTORALE : Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre
(ED 388)

Spécialité : Surfaces, Interfaces, Matériaux Fonctionnels

Présentée par

Andrés Felipe Lombana

**Élaboration d'auto-assemblages supramoléculaires de Donneurs
et Accepteurs d'électrons sur Au(111) et leur étude par
Microscopie à Effet Tunnel couplée à une excitation laser**

Soutenance prévue le 17 Mars 2017 devant le jury composé de :

| | | | |
|------|--------------------|---|--------------------|
| M. | Dario BASSANI | Université de Bordeaux 1 DR CNRS | Rapporteur |
| M. | Philippe LECLÈRE | Université de Mons DR FNRS | Rapporteur |
| M. | Fabrice CHARRA | CEA Saclay DR CEA | Examineur |
| M. | Jérôme LAGOUE | Université Paris Diderot CR CNRS | Examineur |
| Mme. | Emmanuelle LCAZE | Université Pierre et Marie Curie DR CNRS | Examinatrice |
| M. | Nicolas BATTAGLINI | Université Paris Diderot Maître de Conférences | Examineur |
| M. | François MAUREL | Université Paris Diderot Professeur | Invité |
| M. | Philippe LANG | Université Paris Diderot DR CNRS | Directeur de thèse |

Abstract

We present the 2D self-assembly of molecular electron Donors (D) and Acceptors (A) on Au(111) and their study by Light-Assisted Scanning Tunneling Microscopy (LA-STM).

Firstly, hydrogen bonded supramolecular assemblies are elaborated from solutions. On one hand, the self-assembly of a porphyrin derivative (D) shows the relationship between the established hydrogen bonds and the obtained geometry. On the other hand, a PTCDI-melamine porous host network was used for templating the growth of guest molecules within the pores. Two host-guest systems were thus elaborated, using a thiolated porphyrin derivative and a polyoxometalate (POM) molecule. A surface infrared analysis (PM-IRRAS) shows that the network has different effects on the growth process and orientation angles of the two molecules.

Secondly, we developed a LA-STM setup and we analysed a polymer/fullerene (PTB7/-PC₇₁BM) D/A molecular system. After the study of the photo-physical phenomena giving rise to the photo-current, we measured the current at opposite bias voltages $\Delta I = I_{V+} - I_{V-}$. We attribute this current mainly to the photo-absorption by the molecules and to the electron transfer at the molecular D/A junctions, which allows us to identify the active junctions on the surface with the nanometer resolution.

Résumé

Nous présentons l'auto-assemblage 2D de molécules Donneuses (D) et Acceptrices (A) d'électrons, sur Au(111), ainsi que leur étude par un dispositif de Microscopie à Effet Tunnel couplé à une excitation lumineuse (LA-STM).

Dans un premier temps, des systèmes 2D supramoléculaires robustes (liaisons hydrogène) D et/ou A ont été élaborés par un procédé en solution. Les liaisons hydrogène sont mises en évidence sur un assemblage d'un dérivé de porphyrine (D) pouvant en établir plusieurs, montrant le lien entre les liaisons établies et la géométrie obtenue. D'autre part, un réseau poreux « hôte » à base de molécules de PTCDI (A) et de mélamine est utilisé pour diriger la croissance de molécules « invitées » à l'intérieur des pores. Deux systèmes hôte-invités sont alors élaborés en utilisant soit un dérivé thiolé de porphyrine (D), soit un polyoxométalate (POM). Une étude infrarouge de surface (PM-IRRAS) montre, en plus, que le réseau a une influence différente sur le processus d'organisation des deux molécules.

Dans un deuxième temps, la mise en place d'un dispositif de LA-STM est décrite, avec une étude réalisée sur une bicouche moléculaire D/A constituée d'un polymère (PTB7) et d'un dérivé de fullerène (PC₇₁BM). Premièrement, les effets photo-physiques, non spécifiques aux molécules et inhérents à la technique, ont été étudiés. Cela a permis de mesurer le courant à potentiels opposés $\Delta I = I_{V+} - I_{V-}$, attribué principalement aux transferts de charge aux jonctions D/A. La localisation de ce courant permet d'identifier les jonctions D/A actives en surface avec une résolution nanométrique.

Remerciements

La liste des personnes qui m'ont aidé et avec qui j'ai partagé des bons moments pendant mon doctorat est longue. En effet, une thèse est le fruit d'un travail réalisé en équipe et enrichi par d'innombrables discussions et échanges.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Philippe Lang. Depuis le début de ce projet tu as su me transmettre ton enthousiasme, ce qui a été la base de mon implication pour les années de recherche qui venaient derrière. Ensuite, tu m'as donné les outils qui m'ont permis d'être autonome, et tu as toujours témoigné une confiance envers moi qui m'a certainement encouragé et aidé à atteindre le but du doctorat. Tu m'as également montré un autre aspect de la science, la vulgarisation, au sein de ton association Fête le Savoir. Merci Philippe !

Je remercie aussi Nicolas Battaglini, mon co-encadrant. Tu as toujours été disponible pour des discussions très enrichissantes, pour des révisions et corrections de résumés, mais aussi pour m'encourager constamment dans la voie du chercheur, qui est semée de difficultés. Je garde de tous ces enseignements, des bases très solides pour devenir un chercheur excellent. Merci Nicolas !

Merci aussi à Samia Zrig. Nous avons travaillé ensemble pour une partie de ma thèse, mais tu as veillé toujours à me conseiller sur ce qui était le meilleur pour moi dans la recherche. Merci Samia !

Après mon équipe de recherche, je tiens à remercier le directeur du laboratoire ITODYS, François Maurel, qui nous a toujours soutenu dans la réalisation des études présentées ici. Je n'ai trouvé que des portes ouvertes et un grand appui au long de mes années dans le laboratoire, merci !

Je remercie également mes rapporteurs de thèse, Philippe Leclère et Dario Bassani, pour leur lecture détaillée et leurs commentaires sur ce manuscrit. Un grand merci aussi aux examinateurs, Emmanuelle Lacaze, Jérôme Lagoute et Fabrice Charra, pour accepter de juger ce travail. Je tiens à remercier particulièrement Fabrice Charra, pour les très enrichissantes discussions que nous avons eues, au CEA ou à l'ITODYS, qui nous ont permis plus d'une fois d'explorer des nouvelles voies face aux difficultés rencontrées.

Je remercie aussi les membres du laboratoire ITODYS dans leur ensemble. J'ai été très bien accueilli dans le laboratoire et chaque personne a témoigné, à son niveau, une grande disponibilité et une bonne volonté envers moi. De même, je remercie les membres du laboratoire MPQ, avec qui nous avons toujours eu des échanges enrichissants.

Un grand merci pour les personnes avec qui nous avons eu des collaborations. L'équipe de Paris 6 dirigé par Anna Proust : Corentin Rinfray, Florence Volatron et Guillaume Izzet, avec qui nous avons étudié le greffage de polyoxométalates sur Au(111). Le groupe de l'IM2NP dirigé

par Jean-Jacques Simon, qui nous a permis de nous lancer dans les études avec les molécules de PTB7 et PC71BM avec la visite de Fatima Bencheikh. L'équipe STM du laboratoire MPQ, Vincent Repain, Jérôme Lagoute ainsi que les doctorants et post-doctorants.

Sans oublier les institutions qui nous ont soutenu pour la réalisation de ce projet. Le Ministère de l'Enseignement Français pour l'allocation de ma bourse doctorale ; le laboratoire ITODYS où tout s'est déroulé ; l'Université Denis Diderot et l'UFR de Chimie dont je remercie les membres car ils m'ont permis de réaliser les activités d'enseignement dans les meilleures conditions ; le Labex SEAM qui nous a aidé à mettre en place une partie de l'expérience de LA-STM ; et le CNRS pour le support.

Dans le quotidien au laboratoire mais aussi en dehors, je remercie mes collègues-amis-frères de doctorat (par ordre d'apparition, et je m'excuse auprès de ceux que j'oublie) : Joan, sans qui je n'aurai sûrement pas atterri ici et qui a toujours été présent, malgré la distance ; Ghislain, qui m'a guidé lors des premiers pas dans l'auto-assemblage ; Jonathan, pour les discussions enrichissantes (ou pas), pour La Force et pour tout le reste ; Hélène, Thomas, avec qui on a partagé des bons moments ; la *camping crew* Alexandra, Vitor et Yong (thanks my friend!), que je remercie entre autres pour l'excellente ambiance pendant ces années! ; Mariem, pour son soutien et pour les conversations ; Delphine pour les rires ; Philippe Decorse pour sa gentillesse (et pour les analyses XPS) ; les stagiaires et amis, Florian, Hadjira, Damien, Sheenaz, Menjiao, Imen, Nawal. . . Merci. Je remercie également tous les membres de Fête le Savoir pour tous les moments inoubliables passés ensemble.

Dans le plan familial, gracias Papá y Mamá por vuestro amor incondicional y por vuestro sacrificio inmenso. Sin ustedes, este gran logro no existiría. ¡Infinitas gracias, de todo corazón! Esto va también para ti Abuelita, que me criaste y me educaste, gracias. Pero también a toda mi familia ; tíos y tías (Julia, Esther, Aurelio, Nelly, Nicolás, Stella. . .) ; primos y primas (Laura, Daniel, Diego, Michael. . .) ; a mi familia de amistad, que muchos ya eran familia antes de yo nacer. ¡A todos muchas gracias!

Y a los que atravesaron el océano : gracias Ivo, mi hermano, por todo ; Juan Pablo, otro hermano, un abrazo ; Adjil, otro hermano, merci mec pour tout ; les potes de la fac aussi (UPMC) ; Ivonne, que has sido como mi mamá aquí en Europa ; Sonia, Marco, Victor, Fernanda, Diana, Eva-Luna y Mafalda, mi familia durante estos últimos años. . . Gracias.

Y tu mi Cielo, Ingrit, gracias por quererme tanto y por aguantarme todos estos años. Y por quererme y aguantarme todos los que vienen también, te amo 🐱.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 11 |
| 1 Contexte scientifique | 13 |
| 1.1 Assemblages bidimensionnels de molécules photo-actives | 13 |
| 1.1.1 Chimie supramoléculaire | 13 |
| 1.1.1.1 Interactions intermoléculaires | 14 |
| 1.1.1.2 Structures supramoléculaires en solution | 16 |
| 1.1.2 Auto-assemblage de molécules sur surfaces | 19 |
| 1.1.2.1 Méthodes et procédés d'auto-assemblage | 20 |
| 1.1.2.2 Auto-assemblages moléculaires 2D | 23 |
| 1.1.3 Conclusion | 31 |
| 1.2 Mesure des propriétés photo-induites à l'échelle moléculaire | 32 |
| 1.2.1 Transferts de charge photo-induits | 32 |
| 1.2.2 Sonder les propriétés optiques des molécules à l'échelle locale | 33 |
| 1.2.3 Absorption et états excités | 35 |
| 1.2.4 Phénomènes dérivés | 37 |
| 1.2.5 Conclusion | 41 |
| 2 Méthodes et procédés expérimentaux | 43 |
| 2.1 Élaboration des systèmes par la méthode en solution | 43 |
| 2.1.1 Préparation des substrats et des solutions | 44 |
| 2.1.2 Procédés d'élaboration des assemblages en solution | 45 |
| 2.2 Techniques de caractérisation macroscopiques | 47 |
| 2.2.1 Spectroscopie Infra-Rouge par réflexion totale atténuée (ATR) | 47 |
| 2.2.2 Spectroscopie Infra-Rouge d'absorption/réflexion en mode PM-IRRAS | 48 |
| 2.2.3 Spectrométrie de photo-électrons à partir de rayons X (XPS) | 51 |
| 2.2.4 Spectroscopie d'absorption UV-visible | 51 |
| 2.3 Microscopie à Effet Tunnel (STM) | 52 |
| 2.4 Couplage STM - source lumineuse | 55 |
| 3 Auto-assemblage de molécules photo-actives sur Au(111) | 57 |
| 3.1 Auto-assemblages de dérivés porphyriniques | 58 |
| 3.1.1 Auto-assemblage de DPPNi | 59 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.1.2 | Auto-assemblages de PZn(ADA) ₂ | 62 |
| 3.1.2.1 | Auto-assemblage en solution | 62 |
| 3.1.2.2 | Auto-assemblage en surface | 65 |
| 3.1.2.3 | Assemblages bimoléculaires à base de PZn(ADA) ₂ et mélamine | 71 |
| 3.1.3 | Bilan | 74 |
| 3.2 | Auto-assemblage par croissance dirigée | 76 |
| 3.2.1 | Système hôte-invité, donneur/accepteur d'électrons à base de PNiSAc (D) et PTCDI (A) | 76 |
| 3.2.1.1 | Réseau poreux hôte : PTCDI/mélamine + invité : ADSH (système modèle) | 77 |
| 3.2.1.2 | Morphologie des auto-assemblages de PNiSAc | 78 |
| 3.2.1.3 | Orientation des molécules | 81 |
| 3.2.1.4 | Discussion et bilan | 83 |
| 3.2.2 | Organisation en surface de polyoxométalates (POM) | 84 |
| 3.2.2.1 | Greffage des molécules sur Au(111) | 84 |
| 3.2.2.2 | Morphologie des couches | 86 |
| 3.2.2.3 | Orientation des POM | 87 |
| 3.2.3 | Systèmes Donneur/Accepteur 2D à base de polymères et fullerènes | 91 |
| 3.2.3.1 | Morphologie d'une monocouche de polymère PTB7 sur Au(111) | 91 |
| 3.2.3.2 | Morphologie d'un film de fullène : PC ₇₁ BM/Au(111) | 93 |
| 3.2.4 | Mélange en surface | 95 |
| 3.2.5 | Bilan | 96 |
| 3.3 | Conclusion du chapitre | 97 |
| 4 | Études de systèmes Donneur/Accepteur par STM sous éclairage | 99 |
| 4.1 | Dispositif LA-STM | 100 |
| 4.1.1 | Excitation lumineuse en STM | 100 |
| 4.1.2 | Modulation de la puissance laser et extraction du signal photo-induit | 105 |
| 4.1.3 | Bilan | 108 |
| 4.2 | Étude comparative LA-STM de systèmes modèles | 108 |
| 4.2.1 | ADSH vs PTB7/PC ₇₁ BM | 108 |
| 4.2.2 | Analyse du photo-courant en fonction des paramètres d'excitation | 110 |
| 4.2.3 | Analyse des effets photo-induits | 110 |
| 4.2.3.1 | Dilatation thermique de la pointe | 111 |
| 4.2.3.2 | Autres phénomènes photo-induits | 113 |
| 4.2.4 | Bilan | 115 |
| 4.3 | Vers la détection des transferts électroniques entre espèces D/A | 117 |
| 4.3.1 | Caractéristique temporelle (phase <i>vs</i> fréquence) du photo-courant modulé | 117 |
| 4.3.2 | Dépendance du photo-courant avec la tension tunnel | 118 |
| 4.3.3 | Cartographie du courant différentiel | 121 |
| 4.3.4 | Interprétation et discussion | 122 |
| 4.4 | Conclusion du chapitre | 126 |

| | |
|----------------------|------------|
| Conclusion | 129 |
| Bibliographie | 133 |
| A Annexes | 142 |

Introduction

La compréhension des interactions matière/lumière joue un rôle central dans des domaines tels que le photovoltaïque organique et hybride. Les propriétés des dispositifs et des systèmes reposent souvent sur les processus qui s'y opèrent à l'échelle nanométrique. Aussi, l'observation et l'analyse des phénomènes optiques et/ou électroniques restent un défi auquel les nanosciences tentent de répondre actuellement. D'autre part, l'organisation spatiale de la matière au sein des systèmes, joue un rôle fondamental sur des processus tels que la formation d'excitons, leur dissociation et la collection de porteurs de charges aux électrodes. Cette organisation spatiale doit souvent amener deux types de molécules (sous forme de nanocristaux) en interaction. La nanostructuration de la matière et l'étude microscopique des phénomènes photoniques ont été les deux axes étudiés pendant les trois ans de recherche, présentés dans ce manuscrit.

Deux grandes approches pour la nanostructuration de surface ont été développées pendant les dernières décennies. La voie « top-down », associant des techniques telles que la lithographie, est la voie la plus utilisée actuellement dans la fabrication de circuits électroniques. Cependant, la résolution atteinte par des techniques de ce type ne dépasse généralement pas la dizaine de nanomètres. L'approche « bottom-up » se dresse alors comme une alternative incontournable pour l'élaboration de structures ordonnées [1]. En particulier, par auto-assemblage de molécules sur surfaces planes, des systèmes de géométrie contrôlée au nanomètre près peuvent être obtenus.

Dans ce domaine, les molécules sont utilisées en tant que briques de base au design programmé qui s'associent entre elles pour former des structures étendues. La cohésion entre molécules peut être assurée par les interactions, réversibles et robustes, de la chimie supramoléculaire, dont les liaisons hydrogène occupent une place capitale. L'invention et le développement des microscopies à sonde locale dans les années '90 (STM et AFM en tête) a décuplé les études de molécules auto-assemblées sur surfaces. Les premières études STM se faisaient principalement sous ultra-vide ou *in situ* à l'intérieur d'une goutte de solvant. Néanmoins, vers 2008, M. Buck et *al.* transposent vers un procédé en solution, l'élaboration d'un réseau supramoléculaire de PTCDI et de mélamine sur Au(111), l'analyse STM du système se faisant après élimination du solvant. Ce procédé simple, versatile et peu coûteux en énergie conduit à des domaines organisés et étendus, couvrant entièrement des surfaces macroscopiques (quelques cm^2) avec peu ou pas de polymorphisme, permettant leur analyse par des techniques macroscopiques mais aussi locales. Cette voie possède également l'avantage de garantir la stabilité du système élaboré face à la température et la pression ambiantes, permettant leur postérieure utilisation à l'air, en milieu électrochimique... L'intérêt de ce type de réseaux « hôte » est de pouvoir insérer des nanodomains « invités » d'une

autre molécule complémentaire, voire d'agrégats minéraux dans ses pores.

Par ce procédé, le premier but de cette thèse est l'élaboration de réseaux « hôte-invité » originaux en utilisant des molécules photo-actives synthétisées au laboratoire. Les molécules sélectionnées à ces fins sont les dérivés de porphyrines, qui présentent d'excellentes propriétés d'absorption de même qu'une versatilité quant aux structures qui peuvent être synthétisées. Le second but, est de pouvoir obtenir, des réseaux moléculaires avec une très grande densité de jonctions donneur/accepteur d'électrons (D/A). Cette organisation en réseaux ouvre la possibilité d'étudier les phénomènes électro-optiques, sous excitation, à l'échelle nanométrique. Ceci, à condition de concevoir un dispositif avec la résolution appropriée, tel que le STM, couplé à une source excitatrice et à une détection capable d'extraire les informations liées à la photo-absorption aux jonctions D/A. Alors que des mesures des longueurs de diffusion et des temps de vie des porteurs de charge ont largement été faites, rappelons que les transferts photo-induits de charges, entre espèces à l'interface D/A, n'ont été que très peu étudiés avec une résolution nanométrique.

Le développement de microscopes STM pour sonder des phénomènes photoniques se sont souvent limités à l'étude de phénomènes de luminescence, c'est-à-dire à collecter les photons émis par les molécules sous pointe. Depuis les travaux pionniers de S. Grafstöm et *al.* dans les années '90, les études utilisant une source de lumière pour exciter le substrat ont divergé vers l'étude de divers phénomènes inhérents à l'éclairage de la jonction tunnel. Comme il sera détaillé plus loin, l'équipe de M. Grubele et *al.* comptent parmi les seules, ayant étudié par STM, l'absorption directe de la lumière par des adsorbats. Ainsi, le but de la deuxième partie de cette thèse est de mettre en place un dispositif de LA-STM avec une méthodologie appropriée afin de pouvoir étudier les phénomènes photo-induits, à l'échelle du nanomètre, sur des systèmes de type D/A.

Ce manuscrit est alors divisé en quatre chapitres. Le chapitre I présente une revue bibliographique sur le contexte scientifique dans lequel se déroulent les travaux de cette thèse.

Le chapitre II décrit d'un point de vue pratique, les techniques de caractérisation et les méthodes expérimentales utilisées, étant donné le fort caractère expérimental des travaux présentés.

Le chapitre III présente l'auto-assemblage de molécules photo-actives. Il se divise à son tour en deux sous-parties. La première est consacrée à l'élaboration d'un système moléculaire original à partir d'un dérivé de porphyrine. La deuxième, montre l'élaboration de systèmes photo-actifs par une approche de croissance dirigée (« hôte-invité ») d'une couche moléculaire (invitée) à partir d'une autre couche agissant comme gabarit (hôte).

Le chapitre IV présente la conception du dispositif de LA-STM ainsi que l'étude conduite sur un système moléculaire D/A utilisé dans le photovoltaïque organique à hétérojonction volumique (BHJ).

Enfin, une conclusion résumera les principaux résultats obtenus et donnera des perspectives pour les futurs travaux possibles.

Chapitre 1

Contexte scientifique

Les travaux présentés dans cette thèse font appel à « l’auto-assemblage de molécules en surface » en tant que domaine fondamental d’études mais également comme un outil pour obtenir des systèmes photo-actifs appropriés pour des études STM sous éclairage. Ce dernier volet vise à explorer les phénomènes de transfert de charges photo-induits à l’échelle moléculaire. Ce chapitre se décline en deux parties. La première, explore l’état de l’art des méthodes d’auto-assemblage de molécules (approche *bottom-up*) et plus particulièrement de molécules photo-actives, classées en donneurs d’électrons (D) d’une part, et accepteurs (A) d’autre part. La deuxième partie est consacrée aux travaux réalisés par STM couplé à une source de lumière ou LA-STM.¹

1.1 Assemblages bidimensionnels de molécules photo-actives

Les principes d’auto-assemblage par la chimie supramoléculaire sont présentés en premier lieu, puis des auto-assemblages en solution et ensuite, des cas particuliers d’auto-assemblages sur surfaces planes.

1.1.1 Chimie supramoléculaire

Les propriétés des matériaux dépendent le plus souvent de la structure de la matière qui les compose. En ce sens, la chimie supramoléculaire est un outil puissant pour élaborer des structures étendues à partir de molécules. Elle étudie les interactions « au-delà de la molécule » [2], c’est-à-dire entre deux ou plusieurs molécules, permettant d’aboutir à des auto-assemblages à partir d’entités de base. Historiquement, les termes « récepteur » et « substrat » ont été utilisés pour désigner deux espèces qui se reconnaissent à partir d’une certaine complémentarité, comme illustré dans la figure 1.1. Cette complémentarité est donnée à la fois par la géométrie des objets et par leurs interactions mutuelles.

La synthèse organique autorise le « design » varié de molécules. Au niveau des interactions, le tableau 1.1 résume les principales interactions entre molécules, avec leur force respective en

1. Light-Assisted Scanning Tunneling Microscopy

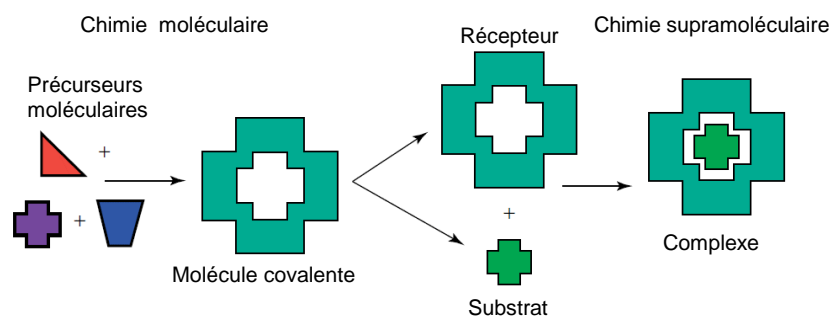


FIGURE 1.1 – Principe d’élaboration d’auto-assemblages, à partir de la chimie supramoléculaire, dans le cas d’un complexe bimoléculaire (adapté de [3]).

| Supramolecular interactions | Directionality | ΔE ($kJ.mol^{-1}$) | Examples |
|--------------------------------|----------------------|------------------------------|--|
| Ion–ion | Nondirectional | 100 – 350 | NaCl |
| van der Waals | Nondirectional | < 5 | Inclusion compounds |
| Closed-shell metal–metal | Nondirectional | 5 – 60 | Argentophilic ($Ag \cdots Ag$) |
| Ion–dipole | Slightly directional | 50 – 200 | Na^+ crown ether complex |
| Dipole–dipole | Slightly directional | 5 – 50 | $-C \equiv N$ groups |
| Coordination bonds | Directional | 100 – 300 | M–pyridine |
| Hydrogen bonds | Directional | 4 – 120 | Carboxylic acid dimer |
| Halogen bonds | Directional | 10 – 50 | Sulfur-iodine complex |
| $\pi - \pi$ interactions | Directional | 2 – 50 | Benzene (edge-to-face) DNA (face-to-face) |
| Cation– π and anion– π | Directional | 5 – 80 | $^+N(CH_3)_4 \cdot$ (toluene) |

TABLE 1.1 – Interactions supramoléculaires typiques, tirées de [4].

terme d’énergie de liaison [3]. Quelques-unes des interactions pertinentes dans l’auto-assemblage de molécules sont détaillées dans la suite.

1.1.1.1 Interactions intermoléculaires

Les interactions de Van der Waals font honneur à la formulation faite par J. D. van der Waals en 1873 pour les gaz denses [5]. L’expression $pV = NkT$ des gaz où les interactions entre particules sont négligées (gaz parfait), devient $[p + (a/V^2)](V - b) = NkT$ lorsque celles-là sont prises en compte. Les interactions entre particules conformant le gaz conduisent donc à une diminution de sa pression de (a/V^2) .

Les interactions de van der Waals résultent des fluctuations spatiales dans la distribution de densité électronique au sein des molécules. Tout en restant électriquement neutres, des dipôles électrostatiques peuvent apparaître pour générer des forces attractives locales. Ces interactions ne sont pas directionnelles (isotropes) et leur force dépend de la surface de contact [5].

Dans les interactions entre dipôles permanents et entre systèmes à orbitales π , les inhomogénéités dans la distribution électronique possèdent un caractère permanent. Ceci leur confère une certaine directionnalité et spécificité.

Le tableau 1.1 montre les ordres de grandeur des énergies d’interaction, qui sont la différence d’énergie entre les groupements en interaction et les groupements éloignés à l’infini. La figure 1.2.a illustre ces interactions avec quelques exemples de groupements chimiques liés. Ainsi,

les interactions dipôle–dipôle, dites « de Keeson », sont plus fortes ($5 - 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que celles entre deux dipôles induits (« van des Waals » dans la table, autrement appelées « de London » $< 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Il en résulte que les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (ou « de Debye ») se situeront entre les deux. De même, l'interaction entre un système π -conjugué et un dipôle induit sera moins forte que les $2 - 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'un système $\pi - \pi$.

Par ailleurs, dans une molécule, des atomes électronégatifs portant des atomes d'hydrogène peuvent conduire à des interactions plus fortes que les précédentes : les liaisons hydrogène ou liaisons H. En effet, dans une liaison X–H (X étant l'atome électronégatif), le proton de l'atome d'hydrogène est exposé par l'éloignement de l'électron. Ceci, en présence d'une base de Lewis, typiquement un doublet non liant, résulte en une liaison possédant un certain caractère covalent, comme cela a été montré par diffusion de rayons X [6]. Ce type de liaison est donc directionnelle et spécifique (anisotrope).

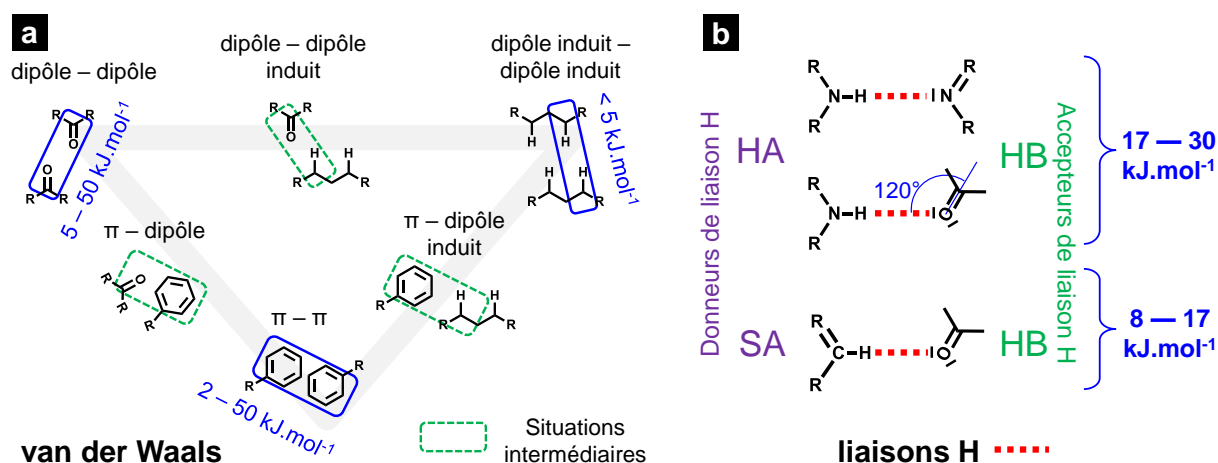


FIGURE 1.2 – Exemples d'interactions de van der Waals (a) et de liaisons H (b) entre groupements chimiques, avec les énergies des tables 1.1 et 1.2.

Les liaisons H sont établies entre un donneur de liaison H, qui est le groupement possédant l'hydrogène ; et un accepteur de liaison H, typiquement le doublet non liant. Ce dernier est une base de Lewis alors que le premier est un acide de Lewis. De ce point de vue, il existe une relation entre la force de la liaison et la dureté de ces acides/bases, comme le montre la table 1.2 qui compile des données expérimentales et théoriques issues de plusieurs composés organiques [7].

| | $\Delta E (\text{kJ.mol}^{-1})$ | ES | ER | DISP | CT |
|-------|---------------------------------|----------------|-------------|-------------|----------|
| HA/HB | 17 – 30 | Important | Important | Unimportant | Moderate |
| HA/SB | 8 – 17 | Important | Moderate | Unimportant | Moderate |
| SA/HB | 8 – 17 | Important | Moderate | Unimportant | Moderate |
| SA/SB | 6 – 11 | Less important | Unimportant | Important | Moderate |

HA : hard acid, HB : hard base, SA : soft acid, SB : soft base, ES : electrostatic, ER : exchange repulsion, DISP : London dispersion term, CT : charge transfer.

TABLE 1.2 – Caractéristiques des liaisons H selon la dureté (théorie HSAB) des atomes impliquées (tiré de [7]).

Les liaisons H entre acides durs et bases dures sont plus fortes que lorsqu'une espèce molle y est impliquée. Outre les liaisons H entre amines et carbonyles, dans les exemples de la figure 1.2.b,

des liaisons H dont le groupement donneur est porté par un carbone (aromatique ou hybridé sp^2) sont représentées. Ces liaisons H « faibles » ont toutefois des énergies comprises entre 8 et 17 $kJ.mol^{-1}$. D'autre part, elles peuvent être renforcées par une « coopérativité » lorsque d'autres liaisons H se trouvent à proximité [8].

L'importance de ce type de liaisons est évidente : la structure des peptides, des protéines et des enzymes est dirigée en grande partie par elles, sans oublier l'ADN, dont la double hélice se trouve liée par ces liaisons [9]. Comme il est connu, il faut des liaisons réversibles pour pouvoir séparer les deux brins lors de la réplication de l'ADN, d'où l'importance de la liaison H.

D'autre part, la chimie de coordination peut également être mise à profit dans la construction d'édifices intermoléculaires tels que les MOF (*Metal Organic Framework*). L'utilisation de métaux de transition coordonnés à des ligands organiques permet d'établir des interactions fortes entre espèces 100 – 300 $kJ.mol^{-1}$. Il est alors possible de prévoir la géométrie des auto-assemblages à partir de celle des ligands et des métaux utilisés (*cf.* figure 1.3 et [10]).

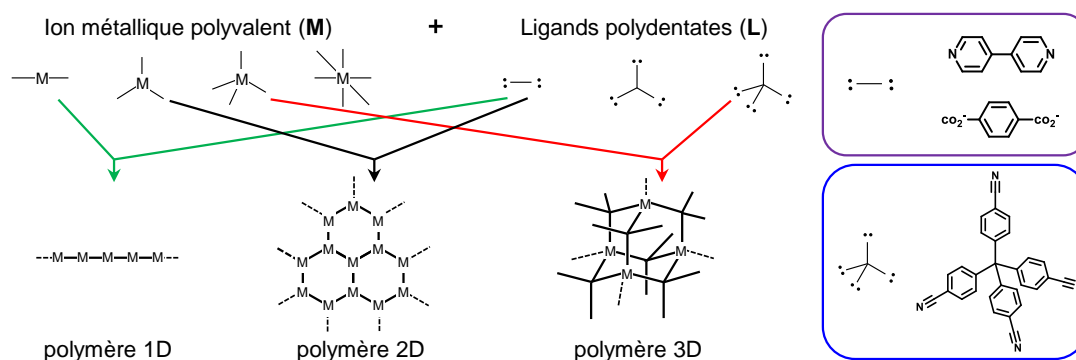


FIGURE 1.3 – Principe de l'auto-assemblage à partir de la chimie de coordination avec quelques exemples de ligands utilisés (adapté de [10]).

Avec toutes les interactions décrites ici, de nombreuses structures peuvent être construites. La chimie supramoléculaire permet ainsi de construire des édifices complexes en solution ou sur surfaces planes. Les études présentées dans la suite sont une sélection d'exemples où des molécules, le plus souvent photo-actives, sont combinées pour former des auto-assemblages en utilisant cette chimie-là.

1.1.1.2 Structures supramoléculaires en solution

En exploitant la chimie de coordination, des structures discrètes peuvent être formées. Un cas remarquable est celui des études de M. Fujita et *al.* qui utilisent du palladium combiné avec des dérivés contenant des pyridines. Ces dernières se coordonnent au Pd pour former, selon la stoechiométrie des espèces en solution, des structures discrètes. Un ligand en forme de chevron, par exemple, formera des « cuboactaèdres » de type M_nL_{2n} (*cf.* figure 1.4.a et [11, 12]). De plus, selon les substituants incorporés au ligand organique, ces structures peuvent exposer ou renfermer d'autres dérivés. La figure 1.4.a montre la structure de ces édifices supramoléculaires avec l'exemple d'un dérivé de porphyrine exposé à l'extérieur d'un cuboactaèdre $M_{12}L_{24}$. 12 molécules de porphyrine sont ainsi disposées autour du cuboactaèdre. Par le principe inverse, 12 molécules de coronène peuvent être renfermées à l'intérieur d'un cuboactaèdre plus grand.

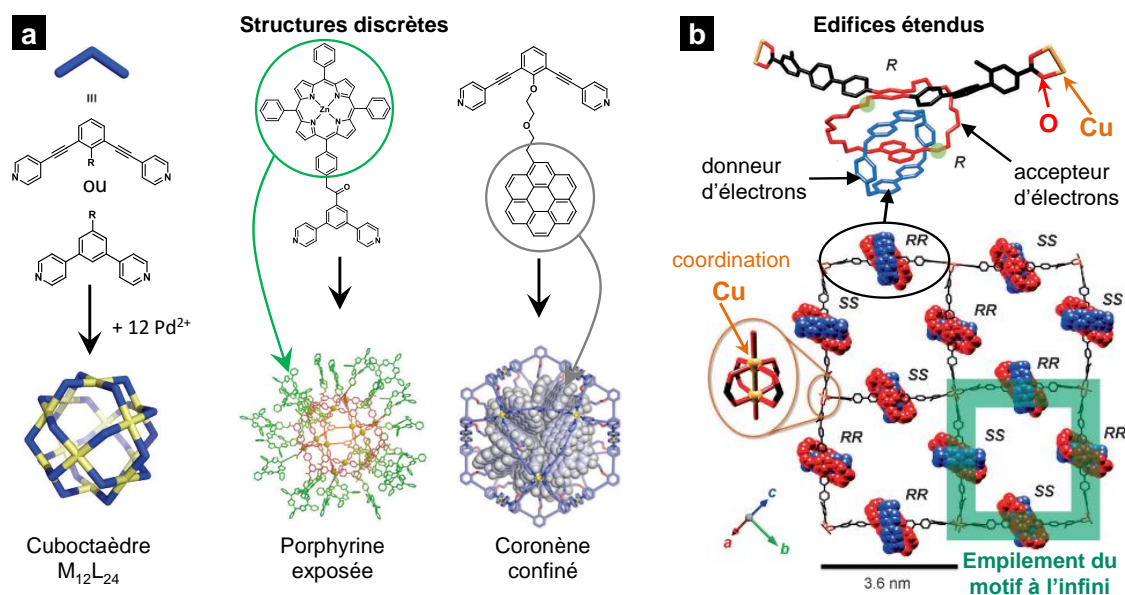


FIGURE 1.4 – Auto-assemblages par coordination de métaux (M) à de ligands organiques (L). **a** : Structure générique de type $M_{12}L_{24}$, structure exposant des dérivés de porphyrine et structure renfermant un coronène (adapté de [11]). **b** : Superstructure formée à partir d'un macrocycle donneur et un accepteur d'électrons, imbriqués (caténane). Un des macrocycles comporte deux liens terphényle linéaires (en noir). Ceux-ci se coordonnent à des atomes de cuivre et forment une grille 2D. Ce motif se reproduit, par empilement, jusqu'à une étendue macroscopique (adapté de [13]).

D'autre part, des structures étendues peuvent être auto-assemblées, toujours par chimie de coordination. Dans les travaux faits dans le groupe de J. F. Stoddart,² deux macrocycles imbriqués ([2]caténane) ont été synthétisés [13]. Il s'agit d'un donneur et d'un accepteur d'électrons, dont l'un comporte deux substituants latéraux linéaires : des terphényles terminés par des acides carboxyliques. Ces derniers peuvent se coordonner à deux atomes de cuivre, chacun en symétrie octaédrique, ce qui forme le quadrillage 2D montré dans la figure 1.4.b. L'analyse structurale du solide ainsi obtenu (RMN, rayons X...) montre que ce motif se reproduit par empilement, grâce à des interactions de type $\pi - \pi$ entre caténanes.

En général, de très nombreuses structures peuvent être élaborées par coordination : plus de 20 000 ont été recensées dans les 10 dernières années [14]. Leur énorme porosité (supérieure parfois à celle des zéolithes) font de ces auto-assemblages des matériaux innovants pour, entre autres, la catalyse, la photo-catalyse [15] ou la capture de gaz (CO_2 , H_2 , hydrocarbures...).

Quant aux auto-assemblages à partir de liaisons H, les travaux pionniers dans ce domaine ont été réalisés par J. M. Lehn³ avec les polymères supramoléculaires. Dans ce type de polymères, les monomères sont agencés les uns aux autres via plusieurs liaisons H disposées spatialement d'une façon spécifique et sélective. Dans l'exemple donné dans la figure 1.5.a, deux monomères linéaires forment un copolymère linéaire. Un premier monomère possède une séquence DAD-DAD, où D représente un groupement donneur de liaison H et A un groupement accepteur. Le monomère complémentaire possède la séquence ADA-ADA complémentaire. Par un principe « clé-serrure »,

2. Prix Nobel de chimie 2016.

3. Prix Nobel de chimie 1987.

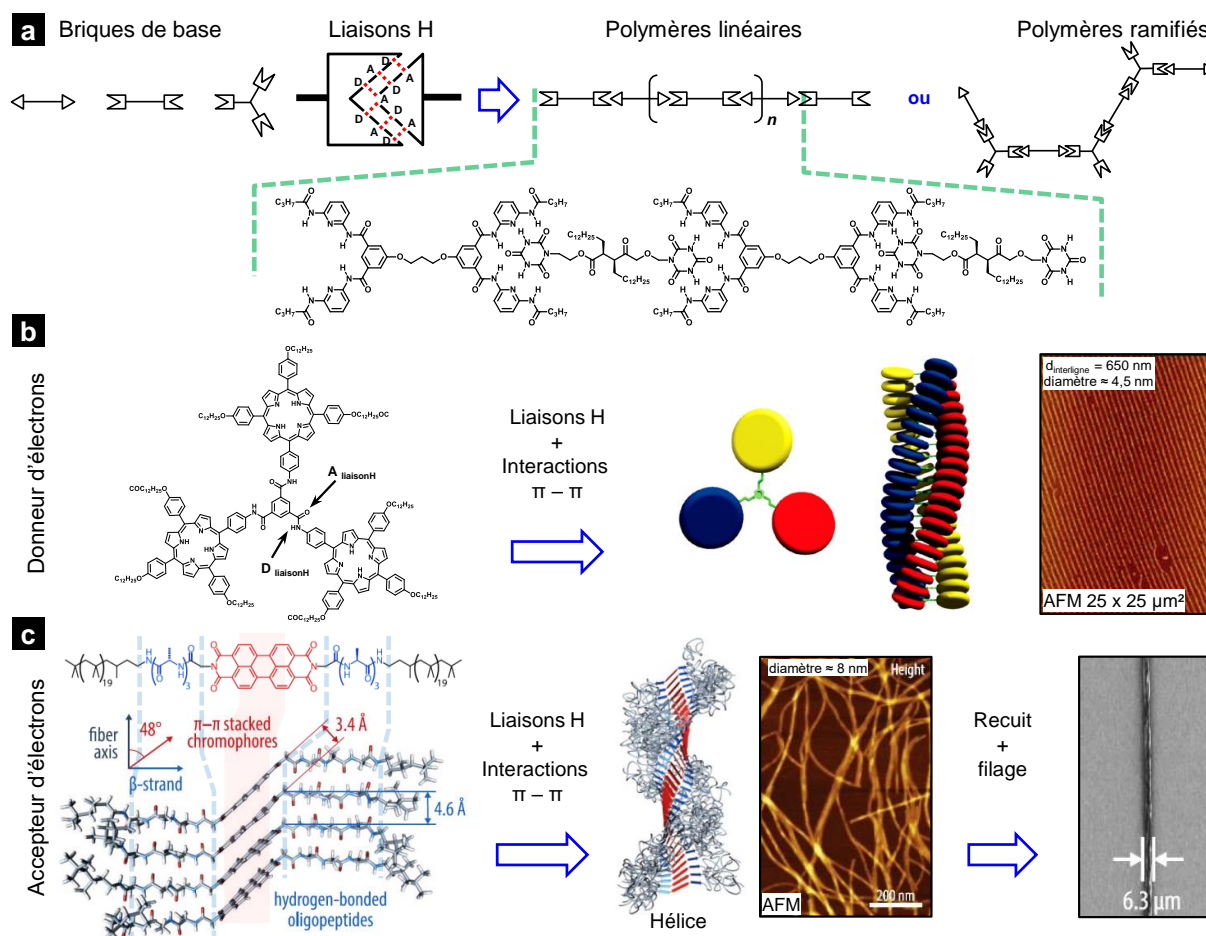


FIGURE 1.5 – Auto-assemblages en solution, par liaisons H et par interactions $\pi-\pi$. **a** : Principe d'élaboration et exemple de polymère supramoléculaire (adapté de [16]). **b** : Nanofils élaborés à partir d'un dérivé de porphyrine (donneur d'électrons) : structure de la molécule, des assemblages, et topographie AFM des fils déposés sur mica à partir d'une solution (adapté de [17]). **c** : Nanofils d'un dérivé de pérylène (accepteur d'électrons) fonctionnalisé avec des oligopeptides porteurs de points d'ancrage de liaisons H. Structure de l'assemblage et topographie AFM des fils déposés sur mica à partir d'une solution (adapté de [18]).

les deux monomères se reconnaissent et établissent six liaisons H et les motifs peuvent se reproduire à l'infini. Les polymères supramoléculaires développés pendant ces dernières années ont déjà montré des propriétés mécaniques remarquables [19]. Plus récemment, des études montrent qu'ils peuvent même s'adapter à des conditions physiques et chimiques de par la réversibilité de la liaison H [20]. Ils sont donc des candidats pour des matériaux auto-réparables, à condition de connaître de façon précise les mécanismes d'auto-assemblage. Plus généralement, les polymères sont indétrônables en tant que matériaux massifs. Cependant, le but ici est de montrer l'élaboration de structures à géométries définies. Ce qui amène à considérer de plus près les structures de ces unités (autrement appelées « briques ») ainsi que leurs interactions intermoléculaires.

En ce sens, la combinaison de liaisons H avec des interactions de type $\pi-\pi$ et de van der Waals entre chaînes aliphatiques, ont été largement utilisées dans l'élaboration de structures d'étendue macroscopique à partir du contrôle de la structure de la molécule. La figure 1.5.b,c montre comment des unités photo-actives peuvent être auto-assemblées en nanofils [17] et nanofibres [18].

Dans le premier cas (figure 1.5.b), trois macrocycles de porphyrine liés par des liaisons amide ($R_1-(C=O)-(NH)-R_2$) à un benzène central, peuvent être auto-assemblés en solution. Dans un solvant peu polaire, le chloroforme ($CHCl_3$), la formation de films peut être suivie par RMN et par la même technique, la rupture des structures est observée avec l'addition d'une faible quantité de solvant polaire (Dyméthylsulfoxyde, DMSO). D'autre part, par dépôt de goutte sur une surface de graphite (HOPG⁴) ou de mica, les fils peuvent être visualisés respectivement par STM⁵ ou AFM⁶. Dans cette même figure, l'image AFM montre des fils alignés par un effet de peignage après séchage de la goutte. Le diamètre des fils, équivalent à leur hauteur, montre une persistance des dimensions du monomère. Dans le nanofil, trois types d'interactions sont observées. Tout d'abord, des liaisons H se forment entre les fonctions amides. Ensuite, des interactions par empilement se font entre les systèmes π -conjugués des macrocycles et enfin des interactions de van der Waals majoritaires ont lieu entre les chaînes alkyles. L'assemblage du monomère sans chaînes aliphatiques donne des gels, et laisse à penser que ces parties saturées servent en outre de frontières à la nucléation latérale des fils.

D'autres fils peuvent être formés à partir d'accepteurs d'électrons : des dérivés de pérylène (partie en rouge de la molécule de la figure 1.5.c) [21]. Dans l'exemple montré ici, une première étape de formation de nanofils, similaire au cas précédent, est faite en solution (solvant apolaire : tétrachloroéthane, TCE). La diffusion de rayons X permet de déduire la structure en hélice montrée dans la figure. Ensuite, une étape de filage est appliquée à la solution contenant les nanofils : une seringue injecte cette solution dans un très mauvais solvant pour l'espèce (ici le méthanol). Ainsi, des microfibrilles de 6–19 μm contenant plusieurs nanofils peuvent être obtenues. Dans toutes ces structures, une complémentarité des liaisons H et de l'empilement des systèmes π est observée.

Ces structures mettent en évidence l'importance de la chimie supramoléculaire pour l'auto-assemblage de molécules. Les interactions mises en évidence dans les auto-assemblages en solution peuvent être à l'origine de structures 2D ordonnées sur des surfaces. En effet, l'étude de molécules sur surfaces possède des grands intérêts du point de vue de l'auto-assemblage lui-même. Mais, d'autre part, des propriétés nouvelles peuvent naître d'organisations particulières des molécules. Moduler la structure à l'échelle moléculaire peut alors être un outil pour modifier les propriétés d'un système auto-assemblé. La section suivante continue cette revue, avec des auto-assemblages sur surfaces planes.

1.1.2 Auto-assemblage de molécules sur surfaces

Cette partie concerne très particulièrement l'auto-assemblage de molécules photo-actives sur surfaces planes. Les techniques d'élaboration utilisées dans cette thèse sont présentées en premier lieu. En deuxième lieu, les résultats les plus pertinents de la littérature, sur des systèmes à base de molécules de type D ou A, sont exposés. Ici le choix a été de regrouper ces travaux-là par types de molécules : les « petites molécules » d'une part, et les « macromolécules » d'autre part. Ce découpage fait allusion aux deux types de semi-conducteurs organiques utilisés notamment

4. Highly Oriented Pyrolytic Graphite.

5. Microscope à Effet Tunnel.

6. Microscope à Force Atomique.

dans les cellules OPV, ce qui permet de garder une visée dans ce domaine appliqué, même dans le contexte fondamental de cette thèse.

1.1.2.1 Méthodes et procédés d'auto-assemblage

Plusieurs procédés, physiques et chimiques, existent dans l'élaboration de réseaux moléculaires 2D. Historiquement, des solutions contenant des molécules ont été utilisées pour des dépôts contrôlés sur surfaces. Avec l'invention du STM néanmoins, les procédés d'évaporation des molécules sous un vide poussé sont devenus incontournables. Toutefois, les procédés en solution restent à l'ordre du jour car ils bénéficient d'une mise en œuvre plus aisée. Ils apportent donc des commodités pour l'élaboration de systèmes modèles au niveau des études fondamentales mais aussi pour la réalisation de dispositifs pour des applications technologiques.

La dispersion de molécules à l'interface air/eau est connue depuis longtemps (elle a permis en outre la détermination du nombre d'Avogadro [22]). Cependant, ce n'est que jusqu'en 1935 que des monocouches moléculaires ont été élaborées sur des surfaces avec un contrôle précis de l'épaisseur du dépôt à la monocouche près. Ceci a été réalisé par I. Langmuir et K. B. Blodgett par la technique homonyme : Langmuir-Blodgett (LB) [23]. En effet lorsqu'une goutte de molécule amphiphile, non soluble dans l'eau, est déposée sur ce liquide, elle se disperse et forme une monocouche à l'interface air/eau (*cf.* figure 1.6.a). Les interactions de van der Waals, favorisées par une pression mécanique latérale font que les chaînes aliphatiques de la molécule s'auto-assemblent à l'interface air/eau en un film compact. Les molécules se retrouvent à la verticale avec la partie hydrophobe vers le haut (air) et la partie hydrophile vers le bas (eau). Un substrat solide retiré de l'eau (immérgé avant la formation de la couche) sera mis en contact avec toutes les têtes hydrophiles des molécules, qui vont y adhérer et donner une monocouche. La topographie STM d'un tel film montre néanmoins de nombreux défauts structuraux dans la couche. Malgré une utilisation moindre de la technique, cette dernière est toujours mise en œuvre pour la fabrication de multicouches de molécules ainsi que de monocouches nano-structurées [24].

Quelques années après l'invention de la technique LB, R. G. Nuzzo et D. L. Allara publiaient des études sur l'adsorption de monocouches de disulfures linéaires sur Au(111) à partir de molécules en solution [27]. Les épaisseurs des films ont été mesurées par ellipsométrie et comparées aux dimensions calculées des molécules. Il a été trouvé que les molécules se chimisorbent presque verticalement à la surface. Cela a été confirmé par spectroscopie infrarouge de surface (IRRAS⁷), par des mesures d'angle de contact et par spectrométrie photoélectronique X⁸ [28]. Plus tard, ces films porteront le nom de monocouches auto-assemblées (SAM⁹).

L'invention du STM, quelques années auparavant (1981), par G. Binnig et H. Rohrer¹⁰ [29, 30] a permis dans les années '90 l'étude extensive des SAM avec la résolution moléculaire. En particulier, G. E. Poirier a montré qu'une SAM de décanethiol se forme en suivant certaines étapes, en fonction du taux de couverture des molécules (*cf.* figure 1.6.b). À des taux faibles, il y a des zones amorphes ou « liquides » (phase α) où les molécules sont désordonnées. L'augmentation de la concentration en surface facilite ensuite les interactions et résulte en l'interdigitation à plat

7. InfraRed Reflection Absorption Spectroscopy.

8. XPS : X-ray Photoelectron Spectrometry.

9. Self-Assembled Monolayers

10. Prix Nobel partagé de physique en 1986.

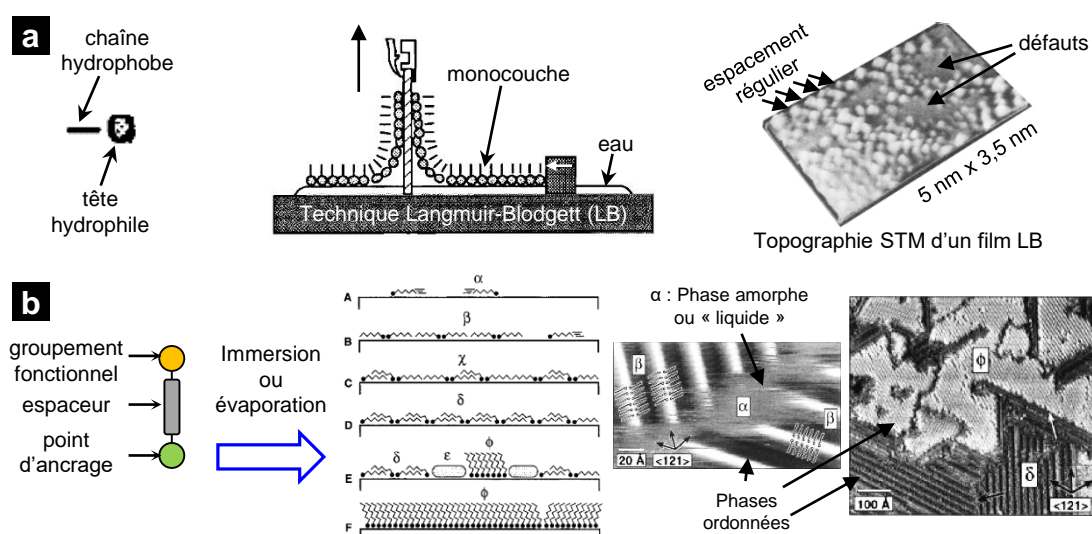


FIGURE 1.6 – Techniques historiques pour l’élaboration de monocouches moléculaires **a** : Langmuir-Blodgett : description de la technique (adapté de [22]) et topographie STM d’une couche de phospholipide sur HOPG (adapté de [25]). **b** : Fabrication de monocouches auto-assemblées (SAM) : structure typique des molécules utilisées, formation de la couche en fonction du taux de couverture de la surface (adapté de [26]).

des chaînes alkyle (phase δ). Enfin, à des taux de couverture élevés, les molécules finissent par se redresser, tout en maximisant le nombre de molécules par unité de surface (phase ϕ).

La plupart d’études réalisées par STM sont faites sous Ultra Haut Vide (UHV). À des pressions inférieures à 10^{-9} mbar la préparation d’échantillons se fait *in situ* par sublimation des molécules contenues dans une cellule de Knudsen. Des conditions très bien contrôlées sont obtenues sous UHV car en plus du vide, certains dispositifs permettent de descendre en température (4 K ou moins). Cependant, l’étape d’évaporation peut être limitante quant à la nature des molécules qui peuvent être déposées en surface. En effet des auto-assemblages bimoléculaires nécessitent l’évaporation séparée des molécules, suivie de leur diffusion en surface afin de former des structures mixtes (*cf.* figure 1.7.a). D’autre part, certains systèmes ne sont pas stables en dehors du milieu UHV (oxydation de la surface, des espèces, diffusion des espèces à température ambiante...).

De pair avec cela, des méthodes d’auto-assemblage en solution ont été explorées. Dans un premier temps, des auto-assemblages ont été réalisés *in situ* dans une goutte de solvant déposée sur la surface, en même temps que l’analyse STM (*cf.* figure 1.7.b). Car, en effet, des images peuvent être faites à l’intérieur de solvants à faible constante diélectrique et à haut point d’ébullition (trichlorobenzène, phényloctane, tétradécane...). La plupart des études par cette méthode explorent, d’un point de vue fondamental, l’assemblage de molécules sur des surfaces de HOPG. Les systèmes obtenus sont alors en équilibre avec le solvant, leur stabilité n’est donc pas garantie après séchage.

C’est pourquoi une autre méthode est distinguée ici (montrée dans la figure 1.7.c). Appelée « élaboration en solution » par la suite, elle consiste à préparer une solution contenant la ou les molécules à assembler, et à la mettre en contact avec le substrat. Cette étape peut se faire par immersion (*dip coating*) ou par dépôt de goutte (*drop casting*). Dans le premier cas, après un

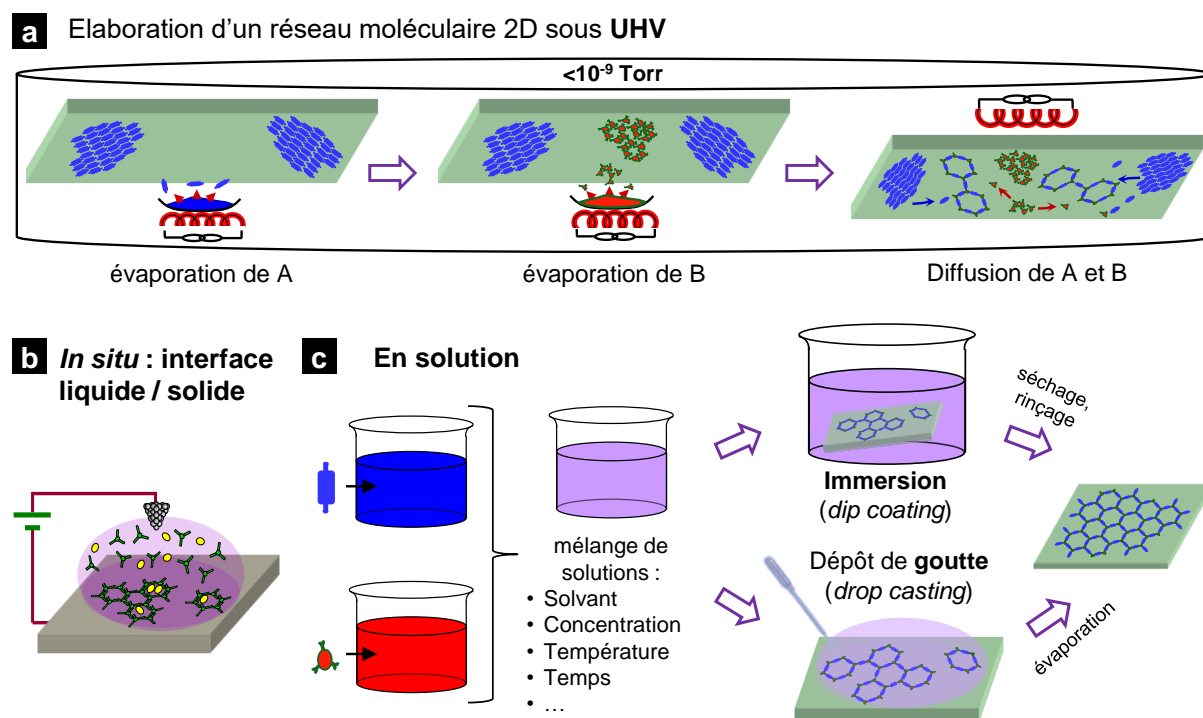


FIGURE 1.7 — Méthodes d'élaboration de réseaux supramoléculaires 2D. **a** : Sous UHV. **b** : À l'interface liquide/solide sous pointe STM (*in situ*). **c** : *En solution* avec élimination du solvant.

temps donné d'immersion, la surface est retirée, rincée et séchée. Dans le deuxième cas, on laisse le solvant s'évaporer à T ambiante ou en chauffant le support.

Dans cette méthodologie, certains paramètres vont jouer un rôle primordial dans les structures obtenues. Le temps d'immersion, par exemple, pourra être choisi de façon à bloquer une structure métastable présente à un instant donné sur la surface, ou bien de façon à laisser le temps au système de tendre vers l'équilibre thermodynamique. Un autre paramètre également important est la température, qui jouera un rôle sur les équilibres thermodynamiques ainsi que sur la mobilité des espèces (en solution et en surface). La concentration des solutions et la nature du solvant (polaire, apolaire...) jouent également un rôle important. Ils influencent l'état de solvation et les interactions de la molécule avec son environnement, lors du contact entre la surface et la solution. Les réseaux moléculaires obtenus de cette façon, résultent donc d'une combinaison minutieuse de tous ces paramètres, et diverses structures peuvent être obtenues en les modifiant judicieusement [31].

Dans le dépôt par immersion, l'organisation moléculaire obtenue est le plus souvent homogène en surface, avec un taux de couverture très important. Cela autorise l'utilisation de techniques macroscopiques, qui seront représentatives, en moyenne, de l'organisation présente à échelle microscopique. Dans le dépôt par goutte, tout le soluté va rester sur la surface après évaporation. La vitesse d'évaporation est alors un paramètre supplémentaire à prendre en compte. Celle-ci génère des gradients de concentration sur la surface, conduisant à des zones plus ou moins denses à l'échelle microscopique. Enfin, un des avantages des procédés en solution, est l'obtention d'un échantillon sec et stable qui peut être analysé par des techniques complémentaires (XPS,

IRRAS, ellipsométrie, ...) mais aussi, qui peut servir de support nanostructuré afin de diriger l'adsorption d'autres espèces sur première couche moléculaire.

Depuis la fin des années '90, beaucoup d'études ont été faites sur des assemblages moléculaires par STM. La partie suivante se centre sur des études de molécules photo-actives, domaine se rapprochant le plus des travaux développés dans cette thèse.

1.1.2.2 Auto-assemblages moléculaires 2D

Dérivés de porphyrines Les dérivés de porphyrines sont des molécules très récurrentes dans la nature, que cela soit en tant que colorants dans les plantes (photosynthèse), en tant que transporteurs de métaux (fer dans le sang) ou autres. Il est à noter ici que ces molécules présentent une grande richesse quant aux structures dérivées qui peuvent être synthétisées. D'une part, des groupements divers et variés peuvent être incorporés au macrocycle central. D'autre part ce macrocycle peut accueillir un atome de métal de transition (porphyrine métallée). En combinant ces deux aspects, il est possible de moduler facilement la structure de la molécule ainsi que ses propriétés électroniques, optiques... Par ailleurs, ces molécules possèdent généralement un caractère donneur d'électrons **D** (Matériau de type *p*).

Pour toutes ces raisons, ces composés trouvent des applications dans des domaines tels que l'électronique moléculaire, l'optoélectronique et le photovoltaïque [36]. Il est donc naturel que de très nombreux travaux aient été réalisés sur l'auto-assemblage en surface de ces dérivés. Des revues récentes portent sur des assemblages 2D de porphyrines étudiées par STM [37]; sur l'emploi de ces molécules dans l'élaboration de surfaces fonctionnelles [38] ou sur l'étude des propriétés fondamentales de ces molécules comme matériau d'interface dans les dispositifs de l'électronique organique [39, 40].

Deux situations différentes sont explorées à partir des dérivés de porphyrine dans cette thèse. Premièrement, des porphyrines s'adsorbant à plat sur la surface sont utilisées en tant que briques moléculaires pour la formation de réseaux supramoléculaires 2D. Deuxièmement, des films de porphyrines sont élaborés avec des composées s'adsorbant verticalement. En conséquence, une sélection de travaux similaires dans ces deux directions est exposée à continuation.

La figure 1.8.a montre les travaux réalisés dans le groupe de J. V. Barth autour d'un dérivé de porphyrine de zinc. Cette molécule possède un axe long avec deux groupements pyridyl à ses extrémités. Lorsque la molécule est évaporée sur une surface de cuivre Cu(111) à des températures inférieures à 320 K, elle forme des arrangements linéaires par coordination des adatoms de cuivre [32, 41] (voir la structure calculée par DFT, figure 1.8.a). La reproduction de ce motif forme les « colliers brillants » observés sur l'image STM (rectangle vert).

D'autre part, sur Ag(111) à basse température (10 K) et en absence d'atomes de coordination, ces mêmes molécules forment des structures triangulaires chirales lorsque le taux de couverture de la surface est faible (rectangle bleu). D'après les images STM, la cohésion y est assurée par des interactions de van der Waals ainsi que des interactions faibles entre l'azote du pyridyl et un hydrogène aliphatique. À des taux de couverture plus importants, des triangles se rapprochent pour former des superstructures poreuses homochirales, toujours par les mêmes interactions. À l'intérieur des pores, la spectroscopie tunnel montre que les propriétés électroniques de la surface exposée sont modifiées par rapport à une surface de Ag(111) vierge.

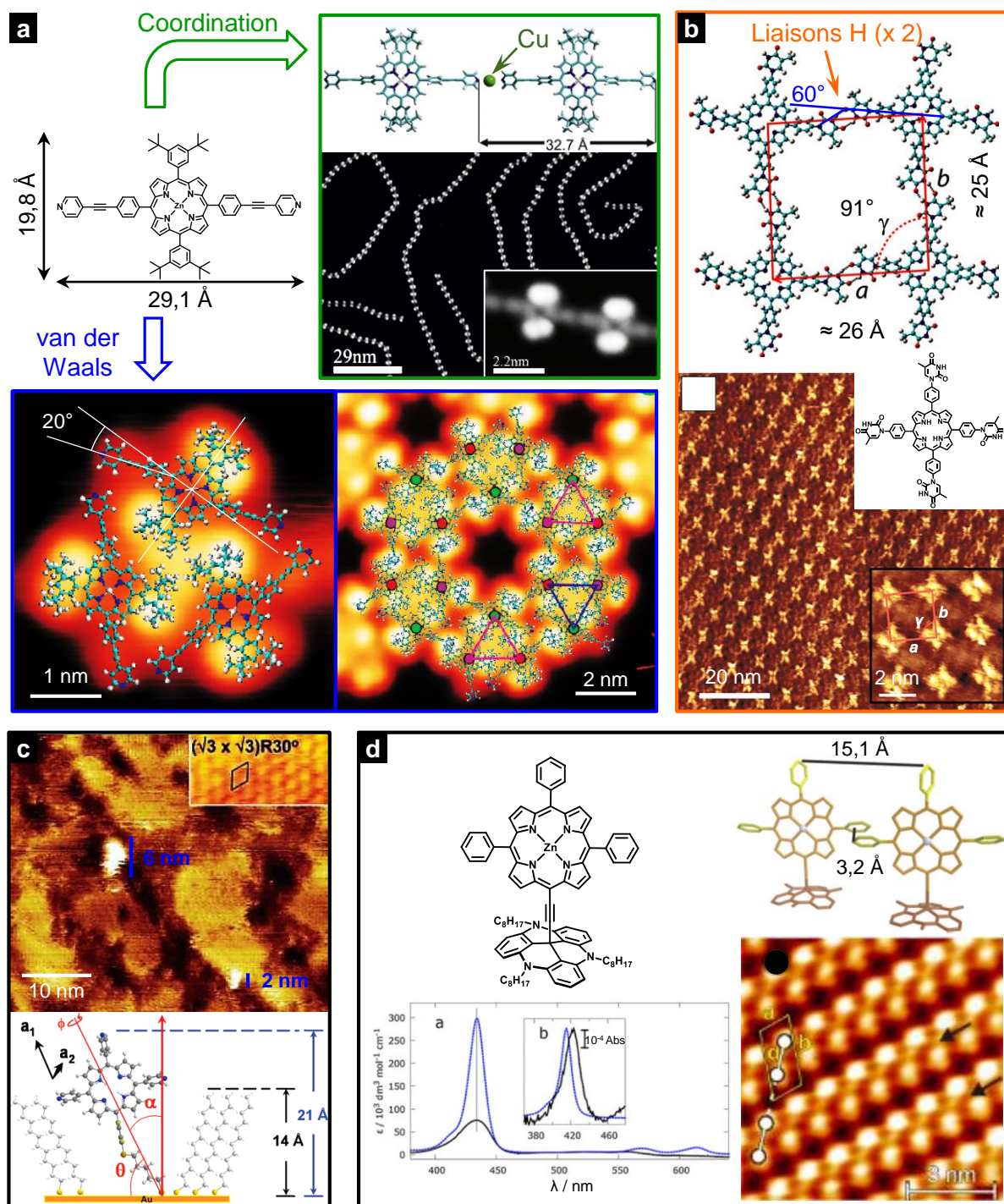


FIGURE 1.8 – Auto-assemblages 2D à partir de dérivés de porphyrines. **a** : Auto-assemblages à partir d'un dérivé comportant deux extrémités pyridyl. Encadré vert : fils moléculaires sur Cu(111) par coordination organométallique (adapté de [32]). Encadré bleu : structures chirales obtenues par interactions de van der Waals et liaisons H faibles sur Ag(111) (adapté de [33]). **b** : Auto-assemblage à partir de liaisons H, élaboré à l'interface liquide/solide sur HOPG. **c** : SAM d'une porphyrine dans une SAM matrice de dodécane-thiol, schéma de l'auto-assemblage ($\alpha \approx 39^\circ$, adapté de [34]). **d** : Auto-assemblage sur Au(111) et structure d'une porphyrine constituée d'une plateforme qui guide le positionnement de la molécule sur la surface. Spectre d'absorption UV-visible de la molécule en solution (bleu) et en surface (noir), adapté de [35]

Un cas différent est observé avec une porphyrine cruciforme présentant quatre groupements thymine, étudiée dans le groupe de N. R. Champness [42]. La thymine est une des quatre bases azotées composant l'ADN, elle possède une séquence ADA de liaison H (*cf.* figure 1.8.b). La molécule forme un réseau de pores carrés. Cette structure a été la seule observée pour cette molécule, il est clair que les liaisons H sont les responsables de l'organisation dans ce système. En effet, il y a 8 liaisons H par molécule dans la maille pour stabiliser cet assemblage moléculaire à l'interface TCB¹¹/HOPG, ce qui assure la stabilité à température et pression ambiantes en présence du solvant. La stabilité en absence de ce dernier n'a pas été étudiée.

Dans ce qui suit, des films à base de porphyrines « verticales » sont présentées. En effet, afin de préserver les propriétés électroniques de la molécule il est important que celle-ci n'interagisse pas électroniquement de façon forte avec la surface ni avec des molécules voisines, ceci pourrait modifier les niveaux énergétiques intrinsèques de la molécule. Les groupes de C. M. Drain et J. D. Batteas ont travaillé amplement sur ces problématiques. La stratégie adoptée a été de synthétiser un dérivé portant une chaîne alkylthiol afin d'élaborer des SAM sur Au(111) [34, 43]. La figure 1.8.c montre la topographie STM d'une SAM mixte dodécane-thiol ($C_{12}H_{25}SH$)/porphyrine-alkylthiol. Déposée par le procédé en solution, la porphyrine se chimisorbe aux joints de grain des domaines ordonnés d'alkylthiols. L'étude du contraste apparent de ces îlots de molécules, couplée à la spectroscopie tunnel, montre que le transport électronique au travers de la molécule est peu efficace et laisse à penser que le découplage électronique du macrocycle de la surface est effectif dans les îlots.

Une autre alternative est d'utiliser la stratégie des plateformes moléculaires, explorée dans les groupes de R. Herges et O. M. Magnussen [44]. Ici, la molécule de porphyrine est synthétisée avec un groupement qui sert à la fois de point d'ancrage vis-à-vis de la surface et d'espaceur évitant le rapprochement latéral des molécules. La structure d'une telle molécule est présentée dans la figure 1.8.d, l'auto-assemblage sur Au(111) se faisant par immersion. Les pieds de la molécule s'organisent à partir d'interactions de van der Waals et forment des doubles rangées dans lesquelles les molécules interagissent via leurs groupements phényle (voir le dimère optimisé par DFT). De plus, les spectres UV-visible en transmission de la couche moléculaire montrent, par un décalage de moins de 10 nm des pics d'absorption entre les molécules en surface et en solution, que les propriétés optiques de la molécule sont préservées par cette approche. De manière similaire, d'autres chromophores ont été également isolés de la surface dans le but de préserver leurs propriétés optiques [45, 46].

Enfin, une autre alternative consiste à utiliser plusieurs « pieds » thiolés afin d'apporter un point d'ancrage solide tout en préservant des propriétés de la molécule telles que l'électroluminescence (montré en [47]).

L'organisation de dérivés de porphyrine sur surfaces peut avoir pour but d'obtenir des réseaux de géométries données en utilisant des briques moléculaires au design programmé. Les exemples de porphyrines à plat montrent qu'en raison de la flexibilité conformationnelle des molécules, des interactions directionnelles sont nécessaires pour diriger la croissance des réseaux moléculaires. Ainsi, des réseaux réguliers et périodiques peuvent être obtenus sous UHV et à l'interface liquide/solide. Il est nécessaire de transposer ces méthodes au protocole en solution si des analyses

11. 1,2,4-trichlorobenzène.

à l'air (tels que le STM sous éclairage) veulent être faites sur ces couches. Un autre but peut être celui de préserver les propriétés de la molécule après son greffage sur la surface. Les diverses approches utilisées montrent que l'éloignement du macrocycle de la surface et la limitation de la croissance de domaines latéralement étendus, constituent des moyens efficaces.

Dérivés aromatiques de diimides Des réseaux très réguliers et robustes ont été obtenus en exploitant la directionnalité des liaisons H. Les dérivés présentés ici sont plans et possèdent deux groupements diimides à leurs extrémités, de motif ADA, qui établissent jusqu'à trois liaisons H avec la molécule complémentaire, de motif DAD. Avec de telles briques moléculaires, il est possible d'établir des réseaux en nid d'abeilles (*cf.* figure 1.9.a,b). Les deux carbonyles, de part et d'autre du groupement N–H, jouent un double rôle : ils sont d'une part des accepteurs de liaison H et d'autre part, des groupements électroattracteurs ayant un impact sur les propriétés électroniques de la molécule. L'effet des groupements électroattracteurs sur le noyau aromatique de la molécule, riche en électrons π , confère à ce composé un comportement accepteur d'électrons dont il est possible de tirer profit dans les dispositifs photovoltaïques organiques [53].

Le premier système de ce type a été obtenu avec l'élaboration sous UHV d'un réseau bimoléculaire de PTCDI et de mélamine sur Ag(111) par le groupe de P. H. Beton [54]. Dans ce réseau, la mélamine, de symétrie ternaire, occupe les nœuds du réseau, et le PTCDI, les arêtes des motifs en nid d'abeille. Le réseau a montré sa capacité de diriger la croissance d'îlots moléculaires à l'intérieur de ses pores, formant ainsi un système de type « hôte-invité ».

Quatre ans plus tard, R. Madueño et al. (groupe de M. Buck) élaborent ce même réseau par le protocole en solution [49]. L'énergie de stabilisation du réseau (liaisons H et interactions avec la surface) a été estimée grossièrement entre $66 - 85 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [49] par molécule dans une maille. Cette valeur reste inférieure aux $160 - 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'une liaison Au–S et néanmoins, le réseau est suffisamment robuste pour diriger la croissance de SAM à base de thiols à l'intérieur des pores (*cf.* figure 1.9.c). L'élaboration de réseaux poreux par cette approche peut s'étendre à d'autres dérivés présentant les mêmes groupements ADA. La figure 1.9.b montre comment il est possible de moduler la taille des pores en jouant sur la longueur des briques de base. Cette taille augmente dans la série des dérivés de naphthalène [48], de pérylène [49] et de terrylène [50].

La formation de ces réseaux résulte d'un équilibre entre la thermodynamique et la cinétique du système [55]. En ce sens, C. A. Palma et al. (groupe de P. Samori) ont effectué des calculs de stabilité sur un réseau hexagonal poreux, élaboré à partir de solutions diluées (*ca.* $2.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, STM *in situ*, à température ambiante et sur HOPG), les molécules employées possédant la même symétrie qu'un réseau de PTCDI et mélamine [56]. Ils montrent que sous ces conditions, le système se trouve dans un régime cinétique où seules les interactions intermoléculaires peuvent être prises en compte pour décrire la stabilité énergétique du réseau, ce qui équivaut dans ce cas à calculer les énergies des trois liaisons H mises en jeu entre les motifs ADA et DAD complémentaires.

En effet, il est montré que malgré une énergie de stabilisation par unité de surface plus importante dans le cas des réseaux homomoléculaires, le réseau mixte est observé car il présente une énergie par molécule plus importante. Ce régime cinétique est très souvent recherché dans les conditions expérimentales d'élaboration des systèmes bimoléculaires [48].

Les figures 1.9.c-e montrent deux autres systèmes hôte-invité à partir du réseau PTCDI/mé-

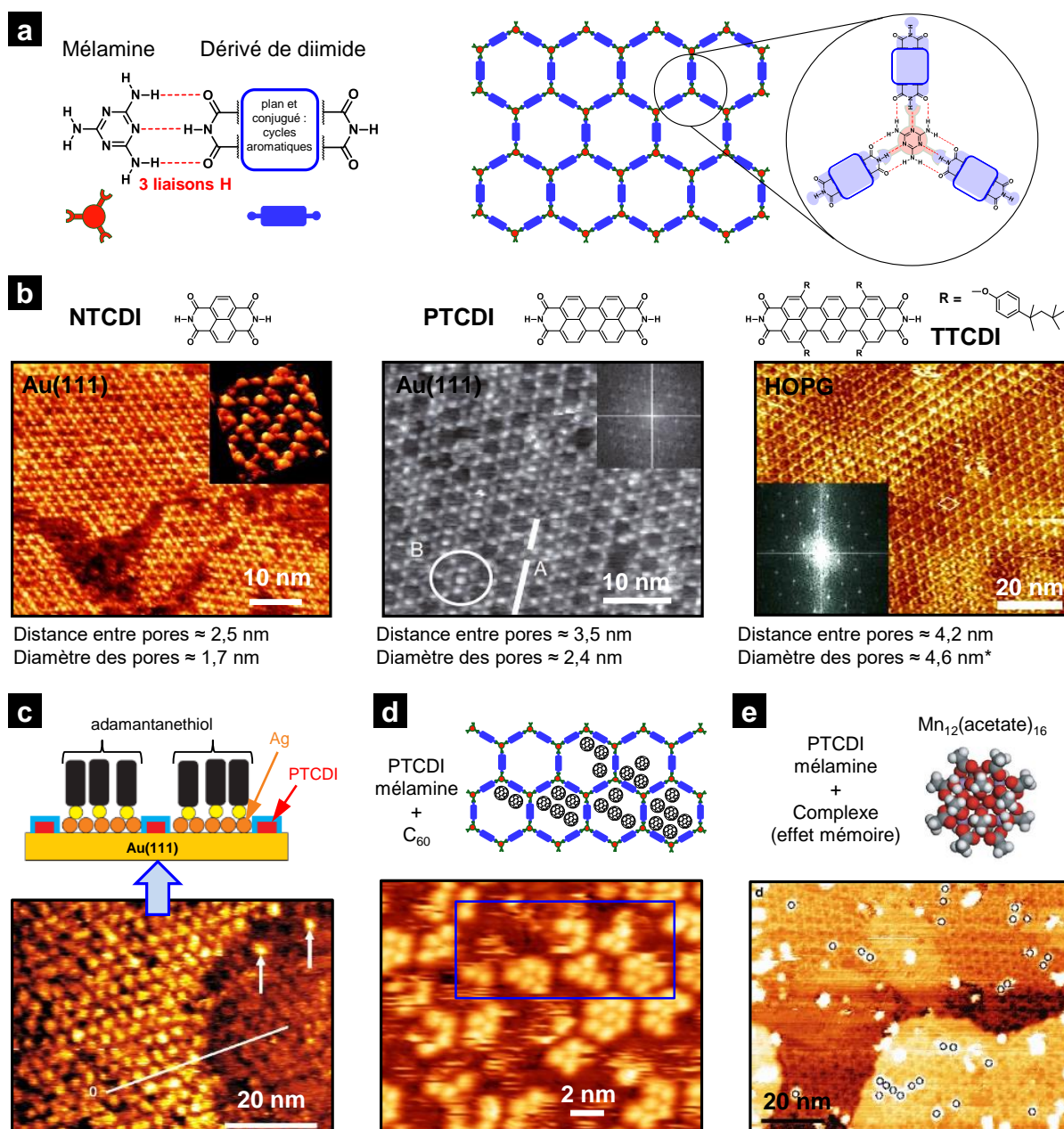


FIGURE 1.9 – Auto-assemblages poreux (a, b) et de type hôte-invité (c–e) à partir de dérivés de diimides et de mélatrine. **a** : Structure des composés et du réseau moléculaire hexagonal résultant de l’auto-assemblage par liaisons H. **b** : Réseaux poreux, de mélatrine combinée avec le diimide de naphthalène (NTCDI, adapté de [48]) ; de pérylène (PTCDI, adapté de [49]) ; et de terrylène (TTCDI, adapté de [50]). **c** : Réseau de PTCDI et mélatrine avec des molécules d’adamantanethiol et des domaines d’argent à l’intérieur des pores (adapté de [49]). **d** : Réseau de PTCDI et mélatrine avec des C₆₀ à l’intérieur des pores (adapté de [51]). **e** : Réseau de PTCDI et mélatrine avec des complexes de Mn à l’intérieur des pores (molécules à effet mémoire, adapté de [52]).

*Il s’agit du diamètre diagonal du pore sans tenir en compte l’encombrement des groupements latéraux.

lamine. Cela illustre la versatilité de ces systèmes à agir comme gabarit pour la croissance dirigée d'espèces de nature chimique très variée : les fullerènes, espèces acceptrices d'électrons ou des complexes organo-métalliques pouvant stocker des charges. L'intérêt de ces structures dans ce dernier cas réside dans la formation de domaines moléculaires de taille contrôlée que la pointe STM peut adresser individuellement. Les espèces déposées à l'intérieur des pores peuvent être photo-actives, ce qui apporte une fonctionnalité supplémentaire à ces réseaux supramoléculaires.

Ces réseaux comptent parmi ceux élaborés par la voie en solution. De très nombreuses études ont été réalisées également à l'interface, liquide/solide, sur la formation de structures poreuses, chirales, de type hôte invité... (groupes de S. De Feyter [57,58], de D. Bonifazi [59] entre autres). Enfin, des réseaux poreux peuvent être élaborés en utilisant des réactions intermoléculaires pour établir des liaisons, non pas supramoléculaires mais covalentes [60]. Un exemple remarquable est la réaction de condensation des acides boroniques, qui par élimination d'eau forment des cycles covalents [61].

Mélanges Polymères conducteurs / dérivés de fullerène Pendant les dernières décennies, les polymères conducteurs et les dérivés de fullerènes ont eu un grand succès dans le domaine du photovoltaïque avec l'élaboration de cellules à rendements de photo-conversion parmi les plus élevés [62]. Cependant, peu de travaux ont été réalisés sur des polymères en ce qui concerne l'organisation et les propriétés opto-électroniques de ces systèmes, en monocouches. Les études les plus notables se sont portés sur le comportement de polythiophènes tels que le P3HT (voir les structures moléculaires de la figure 1.10) sur HOPG ou sur Au(111) et dans une moindre mesure sur silicium. D'autres polymères, des polyphényles, des polyanilines,... et même des porphyrines ont été étudiés structurellement par STM. L. Xu et *al.* en ont fait récemment une revue [63]. Cette partie détaille quelques-unes des études portant sur les monocouches de polythiophènes déposés sur surfaces conductrices.

La première étude STM d'un polymère de ce type sur HOPG a été conduite par E. Mena-Osteritz et *al.* [64] à l'interface liquide/solide (*cf.* figure 1.10.a). Depuis ces premiers résultats, il a été établi que le polymère s'adsorbe « à plat » sur la surface et que les chaînes latérales s'interdigitent de part et d'autre du fil conducteur central. Des calculs semi-empiriques montrent que les parties droites correspondent à des monomères en conformation *trans* alors que les zones de conformation *cis* donnent lieu à des virages. Ces derniers sont de type « épingle à cheveux » (180°) ou des courbes à 30° . Les zones où les brins de polymère sont parallèles les uns aux autres définissent des régions cristallines. Enfin, il existe des liens d'épitaxie entre la couche moléculaire et les atomes de la surface, qui se traduisent par une interdigitation des chaînes plus ou moins compacte (voir le modèle de la figure 1.10.a).

En conclusion, les polymères s'organisent en domaines cristallins sur la plupart des surfaces et celle-ci joue un rôle structurant sur la couche adsorbée. La structure des couches a été très bien caractérisée pour le P3HT sur HOPG [69], et les principes généraux d'auto-assemblage, interdigitation et repliements, semblent s'appliquer pour les polymères et les surfaces étudiées. La synthèse des polymères en surface est également un bon moyen de préparer des films moléculaires [70–72]. Cependant, les études sur les propriétés électroniques manquent d'unicité : leur mesure par STS, qui atteint la résolution moléculaire, serait influencée par des effets électroniques extrinsèques, relatifs à la configuration tunnel [73]. D'autre part, la mesure en milieu

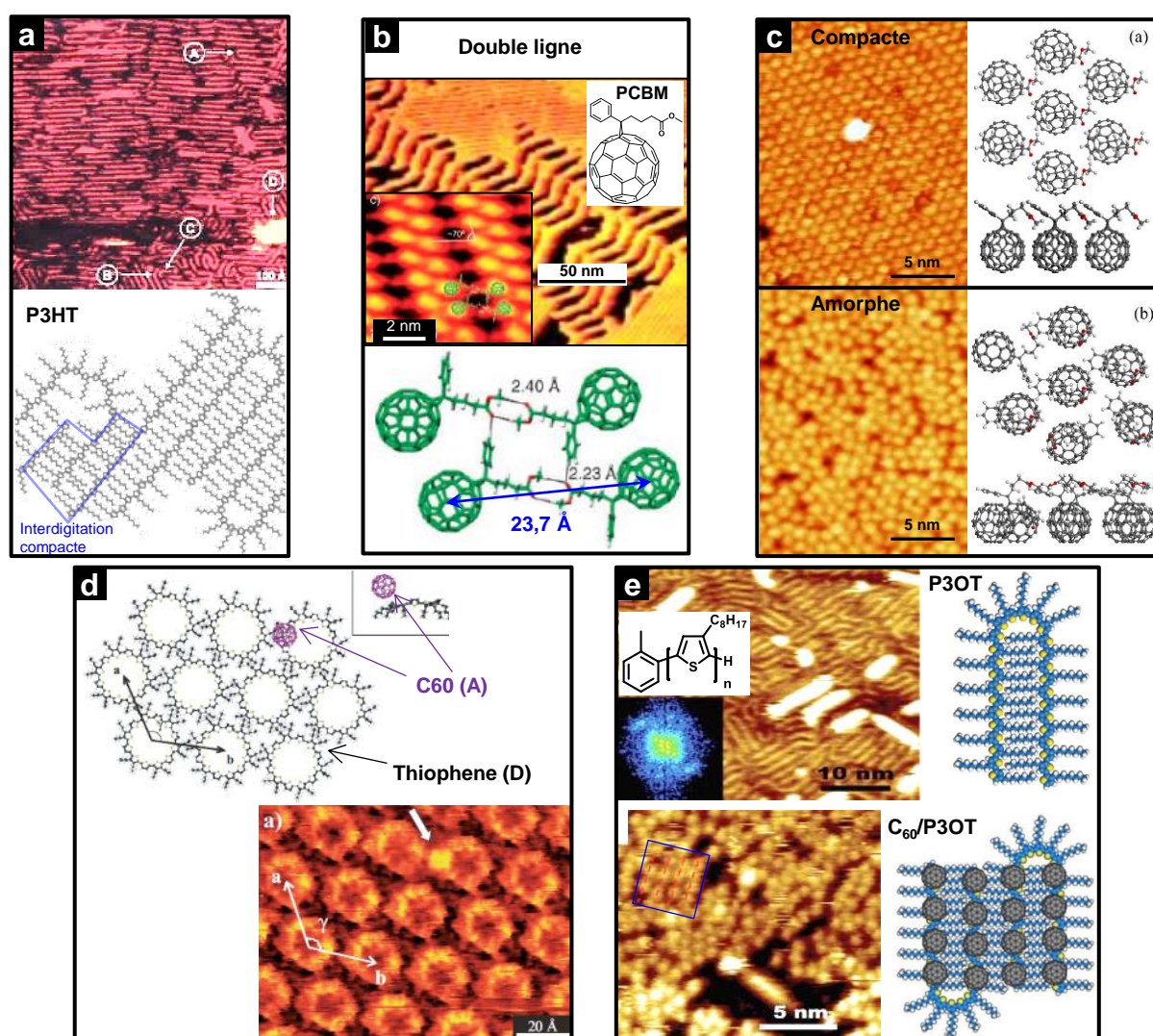


FIGURE 1.10 – Auto-assemblages à partir de polythiophènes et/ou de dérivés de fullerènes. Images STM et modèles des structures assemblées. **a** : Poly(3-hexylthiophène) ou P3HT sur HOPG (adapté de [64]). **b** : Assemblage de PCBM sur Au(111) à un taux de couverture inférieur à la monocouche, phase ordonnée en « double ligne » (adapté de [65]). **c** : PCBM sur Au(111) à un taux de couverture proche de la monocouche, phase « hexagonale compacte » et « vitreuse » ou amorphe (adapté de [66]). **d** : Système D/A de C₆₀ adsorbé sur des thiophènes-couronnes sur HOPG (adapté de [67]). **e** : Assemblage d'un polythiophène sur Au(111) (*en haut*) et du même polymère avec une couche de C₆₀ par-dessus (*en bas*, adapté de [68]).

électrochimique montre que la différence entre le gap électronique en surface et celui du matériau solide ne dépasse pas les 0,3 eV [74]. D'autre part, les variations des niveaux énergétiques entre différents couplages électroniques avec le support (induits par la cristallinité et la nature de la surface [75]) occasionnent des variations inférieures à 0,2 eV. Tout cela tend à montrer que la monocouche de polymère conserve ses propriétés électroniques une fois adsorbée sur le substrat. Or, la faible variété de polymères étudiés ne reflète pas la grande diversité de polymères conducteurs actuellement explorés dans l'élaboration de cellules photovoltaïques, d'où l'intérêt d'approfondir les connaissances sur ces espèces.

Les fullerènes sont des espèces acceptrices d'électrons, complémentaire des polymères donneurs, que l'on retrouve dans les hétéro-jonctions en volume des cellules OPV. Ceux-ci ont été largement étudiés par STM comme le montre la revue de L. Sánchez et *al.* dans laquelle l'organisation 2D sur surfaces solides, à l'échelle nanométrique, est détaillée [76]. On s'intéresse ici au cas du PCBM sur Au(111), et systèmes Donneurs/Accepteurs (D/A) à base de polymères et fullerènes.

Le PCBM (*cf.* figure 1.10.d) évaporé sous UHV sur Au(111), forme des rangées de dimères à des taux de couverture inférieurs à la monocouche [65]. Les distances intermoléculaires à l'intérieur de ces doubles rangées correspondent aux espèces interagissant par leurs groupes esters comme le montre le modèle DFT de la figure 1.10.b. Dans cette géométrie, deux liaisons H faibles sont établies entre l'oxygène du carbonyle et un hydrogène porté par un carbone, pour une énergie de liaison d'environ 9 kJ.mol^{-1} . À des taux de couverture supérieurs, d'autres études où les molécules sont évaporées à température ambiante, conduisent à une couche plutôt amorphe. Cependant, W.-J. Li et *al.* ont réussi à isoler deux autres structures de la couche de PCBM par désorption contrôlée des molécules à partir de recuits sur une tri-couche, laissant apparaître une structure hexagonale au niveau de la couche en contact avec le support [66] (*cf.* figure 1.10.c). Les géométries d'adsorption compatibles avec les images STM imposent qu'une liaison C=C de la partie fullerène soit en contact avec la surface. De plus, l'énergie de stabilisation par molécule, via l'interaction de van der Waals, est d'environ 25 kJ.mol^{-1} . Cependant, avec un recuit à plus haute température (240°C), les molécules adoptent une géométrie amorphe (appelée « vitreuse »). La désorption des molécules induit une diminution de la densité moléculaire en surface, ce qui autorise une inclinaison des molécules par rapport au cas précédent. Enfin, la position d'adsorption la plus stable sur Au(111) est celle où un pentagone ou un hexagone, est en contact avec la surface.

Un système mixte à partir d'un dérivé macrocyclique de thiophène et des C_{60} a été élaboré par E. Mena-Osteritz et *al.* La figure 1.10.d montre la structure du système final dans lequel les C_{60} s'adsorbent sur la partie conjuguée du thiophène et non dans les pores formés par les macrocycles [67]. D'autre part, un système, polymère/fullerène a été réalisé très récemment par H. Cao et *al.* en déposant une première couche de P3OT sur Au(111), suivie d'une deuxième de fullerène C_{60} (*cf.* figure 1.10.f). Le polymère recouvre toute la surface avec une distance entre brins de $\approx 1,6 \text{ nm}$. La couche de C_{60} montre une organisation plutôt du type amorphe où les molécules sont plus séparées les unes des autres que dans les phases compactes. Localement, la séparation des molécules coïncide avec la distance entre chaînes de polymère (rectangle bleu sur l'image du bas). Les auteurs proposent une géométrie possible dans laquelle les fullerènes se trouvent au-dessus de la partie conjuguée du polymère (voir les modèles de la figure 1.10.f). Or, l'hypothèse que les C_{60} se trouvent sur les chaînes aliphatiques latérales ne peut pas être exclue.

Finalement, dans l'organisation du PCBM sur Au(111) le taux de couverture est un paramètre important. En effet, les interactions intermoléculaires qui sont faibles, s'adaptent en fonction de la densité en surface. Dans le système C_{60} sur polymère, le C_{60} semble suivre localement la topographie de la première couche. Cependant, ces études restent préliminaires et les interactions entre espèces reste à élucider.

1.1.3 Conclusion

La « versatilité » de la chimie supramoléculaire peut être combinée avec la richesse de la chimie moléculaire de synthèse pour obtenir une grande variété de systèmes moléculaires ordonnés à l'échelle nanométrique. Ceci est un grand enjeu pour le futur des nanosciences et particulièrement pour celui de l'opto-électronique moléculaire. Depuis la « découverte » de la chimie supramoléculaire, les premiers systèmes auto-assemblés se sont faits en solution et depuis l'invention du STM, cela a été transposé avec beaucoup de succès aux surfaces planes. Actuellement, la recherche s'intensifie vers des systèmes de plus en plus complexes, afin de combiner, sur une surface, les fonctionnalités de différentes molécules.

Le procédé d'élaboration en solution introduit ici, est utilisé dans cette thèse pour l'élaboration de réseaux moléculaires photo-actifs. Ces derniers possèdent peu de limitations quant au choix de molécules utilisables (mise à part les molécules très peu solubles), ce qui permet une variabilité de systèmes aux propriétés électro-optiques originales à étudier.

En ce sens, des techniques d'analyse locale ont été développées, au long des dernières années, pour sonder les propriétés photoniques au sein des systèmes photo-actifs. Une partie des avancées dans ce domaine sera présentée dans la suite.

1.2 Mesure des propriétés photo-induites à l'échelle moléculaire

1.2.1 Transferts de charge photo-induits

Dans les cellules photovoltaïques organiques, les molécules présentent de grands coefficients d'absorption (donnés par la section efficace des molécules) mais la faible constante diélectrique des milieux organiques fait que la dissociation des excitons est un processus où beaucoup de pertes se présentent. Typiquement, pour une cellule de 100 nm d'épaisseur (de la couche active), la longueur de diffusion de l'exciton avant de se recombiner est d'une dizaine de nm [77]. Dans les cellules à base de polymères, l'ingénierie des interfaces, vise à faciliter l'injection des porteurs de charge dans leur électrode correspondante. Les travaux de sortie de ces électrodes sont choisis de façon à avoir un champ électrique intrinsèque facilitant l'acheminement des charges. Et enfin, les additifs ajoutés dans les solvant utilisés ont un impact sur la morphologie finale des nanodomains de Donneurs et Accepteurs d'électrons. Ces domaines doivent être interpénétrés afin de maximiser les interfaces D/A car cet endroit est favorable à la dissociation de l'exciton. D'autre part, ils doivent être assez étendus pour que les charges dissociées puissent arriver aux électrodes. Toutes ces solutions étant mises en œuvre, les rendements ne dépassent pas à ce jour les 11,5%¹²

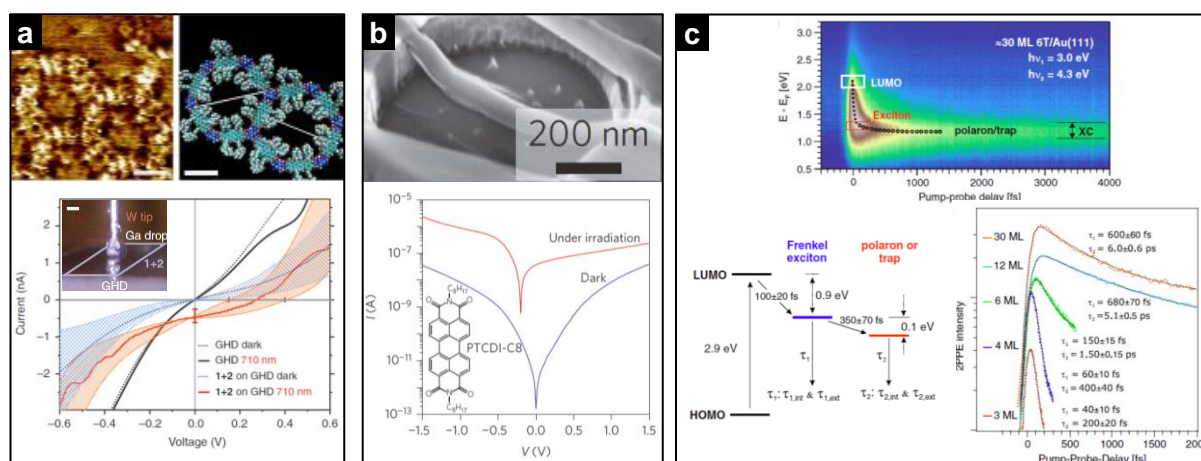


FIGURE 1.11 – Mesure de l'effet photovoltaïque, **a** : sur un réseau de TTCDI et mélamine sur graphène sur diamant (présenté aussi dans la figure 1.9.b, tirée de [50]) **b** : sur des nanofils supramoléculaires de dérivés de pérylène, déposées sur des électrodes nanostructurées (tirée de [78]). **c** : Illustration des processus excitoniques sur des films minces de 6-thiophène (tirée de [79]). *En haut* : Diagramme énergétique de la désexcitation du film (30 couches) en fonction du temps. *À gauche* : Diagramme énergétique montrant deux états excités : l'exciton de Frenkel et un niveau piège polaronique. *À droite* : Temps de désexcitation des états précédents en fonction de l'épaisseur du film (tiré de [79]).

Il y donc a un grand intérêt à introduire des structures ordonnées dans les cellules photovoltaïques. En particulier, J. V. Barth et *al.* ont mesuré, sur une surface de quelques mm^2 , un courant photovoltaïque provenant d'un réseau 2D supramoléculaire déposé sur graphène (figure 1.11.a) un rendement de 0,6% a été trouvé pour cette monocouche (par rapport au nombre de photons incidents). P. Samorì et *al.* ont également élaboré une cellule à partir de nanofils d'un dérivé de pérylène, déposés sur des électrodes nanostructurées, un rendement quantique externe

12. d'après le diagramme du 17/01/2017 du NREL (www.nrel.gov/pv/).

(EQE¹³) de 55% y est mesuré. Les systèmes moléculaires ont été élaborés par des procédés en solution et les auteurs visent à montrer que le rendement rapporté à la quantité de matière peut être très élevé dans des systèmes nanostructurés.

Concernant des mesures des mécanismes à l'intérieur des films photo-actifs, la figure 1.11.c montre la désexcitation d'un film de quelques couches moléculaires d'oligothiophène en fonction du temps. Cela a été acquis par photoémission à deux photons résolue dans le temps par E. Varene et *al.* [79]. En effet, cela montre que la relaxation des états excités se fait d'autant plus rapidement que la couche est fine. Le temps de vie de l'exciton est donc très limité, d'où l'intérêt d'optimiser sa séparation aux interfaces de type D/A. Les structures auto-assemblées jouent un rôle crucial pour des phénomènes photoniques tels que la luminescence, qui peut être modulée via des liaisons H intermoléculaires par exemple [80]. Beaucoup de phénomènes pourront donc être mis en évidence si l'on combine la résolution spatiale de certaines techniques employant des sondes locales, avec des études d'états excités, ce qui nous amène à passer en revue les études microscopiques de phénomènes photoniques.

1.2.2 Sonder les propriétés optiques des molécules à l'échelle locale

La compréhension des phénomènes photo-induits dans la matière condensée en général, implique des analyses de ces phénomènes, à des échelles de plus en plus petites [81]. Depuis les années '80, l'étude des propriétés de la matière en utilisant de sondes locales a progressé énormément. Les techniques de microscopie à sonde locale (AFM¹⁴ et STM) atteignent en routine la résolution atomique à température et pression atmosphériques. Les résultats de la littérature présentés ici couvriront principalement les études faites par STM, et les propriétés optiques en question impliqueront des photons dans la partie visible du spectre. La figure 1.12 montre trois approches pour sonder ces propriétés sur des couches moléculaires.

Électroluminescence L'électroluminescence induite par STM (STML figure 1.12.a) consiste à exciter les molécules en injectant des électrons via la pointe, dans les orbitales vides (LUMO). La relaxation de ces électrons est radiative, résultant en l'émission de photons, qui peuvent être décomptés et analysés en énergie par un montage adapté. Pour des applications dans des écrans digitaux, des dérivés de porphyrines, par exemple, de structure différente peuvent émettre un rayonnement à des longueurs d'onde très différentes [82]. Or, les analyses de type spectroscopique réalisées par STM sont très sensibles à la géométrie de la pointe utilisée. Le spectre STML peut être modifié en modifiant la pointe utilisée, sur 5 monocouches de porphyrines par exemple [83]. Des mesures de transfert d'énergie entre molécules adsorbées (phtalocyanines sur Ag(111), par exemple) peuvent être faites, avec une résolution submoléculaire [84]. Afin de manipuler les objets analysés (injection des charges) à l'échelle moléculaire, les conditions expérimentales sont très exigeantes (UHV et basses températures). Dans ce domaine, les études proches des applications utilisent des objets nettement plus grands, sondés par d'autres techniques. En exemple, l'électroluminescence de vésicules (quelques 100 nm) sondées par KPFM¹⁵ et par microscopie

13. Rapport entre les photons incidents et les électrons collectés.

14. Atomic Force Microscopy.

15. La *Kelvin Probe Force Microscopy*, sonde le potentiel de surface.

confocale, à champ lointain [85].

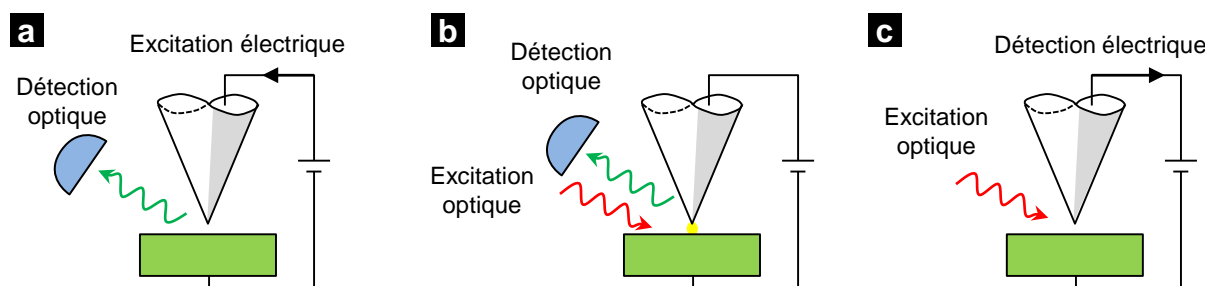


FIGURE 1.12 – Exemples de configurations de sonde locale couplées à des systèmes optiques **a** : Détection de l'électroluminescence d'états excités sous le champ électrique de la pointe . **b** : Configuration typique de la spectroscopie Raman exaltée sous pointe STM. **c** : Principe de fonctionnement du STM couplé à la lumière (LA-STM).

Diffusion Raman exaltée Une autre approche très intéressante, schématisée dans la figure 1.12.b, consiste à exciter l'échantillon et à collecter les photons Raman diffusés. Cet effet bénéficie de l'exaltation du champ électrique sous une pointe ultrafine.¹⁶ via les modes plasmons de cavité situés dans la jonction tunnel. Ces deux phénomènes combinés ont récemment permis à J. Steidtner et *al.* d'acquérir le spectre Raman d'une molécule de colorant sur Au(111) avec une résolution de 15 *nm* dans ce qu'ils ont appelé TERS-STM.¹⁷ Encore plus récemment, cette technique a été utilisée pour acquérir les spectres Raman d'un dérivé de porphyrine sur Ag(111) en fonction de l'environnement de la molécule : au sein d'une couche moléculaire, isolée au milieu d'une terrasse ou sur un bord de marche atomique [86]. Par ailleurs, S. Jiang et *al.* ont pu distinguer le signal de deux porphyrines différentes déposées sur la même surface [87]. De plus, le calcul des spectres Raman des molécules en fonction de l'orientation permet d'estimer l'angle d'inclinaison de la molécule en question par rapport à la surface.

Génération d'un courant par absorption d'un photon L'approche à laquelle s'intéresse cette thèse est la mesure d'un courant induit par l'absorption de la lumière par les molécules en surface. Pour cela il est nécessaire d'éclairer la jonction tunnel et de pouvoir détecter un courant spécifique aux phénomènes photo-induits. Une revue des principaux résultats dans ce domaine s'impose, afin de situer clairement le contexte des études du chapitre 4.

En 1986, N. M. Amer et *al.* publient les premiers résultats de STM sous éclairage laser [88]. Afin de séparer le courant tunnel continu du courant photo-induit, ils modulent la puissance du laser à une fréquence supérieure à la bande passante de la boucle de régulation du STM, et à l'aide d'une détection électronique synchronisée à cette fréquence (Détection Synchrone ou DS), ils extraient le courant modulé. En mesurant ce courant en fonction de la puissance du laser, de sa fréquence et de sa position le long de la pointe, ils constatent que le courant est d'origine thermique. En effet, l'irradiation intermittente de la pointe génère une alternance de

16. Préparée par attaque électrochimique par exemple, cf. 2.3.

17. *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy-STM*.

dilatations/contractions de cette dernière, conduisant à des fluctuations du courant tunnel à la fréquence imposée par le laser modulé.

Les études STM sous éclairage (LA-STM¹⁸) doivent donc tenir compte systématiquement ce phénomène, mais de bien d'autres aussi. Dans une revue incontournable sur ce sujet, S. Grafström décrit les effets photo-induits principaux, leurs inconvénients mais aussi le profit qui peut en être tiré [89]. Un chapitre d'un livre y est également consacré [90].

Dans ce qui suit, une sélection des résultats de la littérature susceptibles de mettre en lumière les résultats développés dans cette thèse est présentée.

1.2.3 Absorption et états excités

Des molécules en monocouche qui absorbent la lumière se désexcitent en partie par thermalisation, ce qui en outre chauffe et dilate le substrat. La sensibilité verticale du STM peut alors détecter des variations extrêmement faibles, liées à cet effet. Ceci a été mis à profit pour la première fois par D. A. Smith et *al.* en utilisant une molécule de colorant et des faisceaux laser à différentes longueurs d'onde [91] (figure 1.13.a). Pour chaque longueur d'onde, la rétractation du scanner z (pour compenser la dilatation de la pointe en mode courant constant) est mesurée. En y superposant les spectres d'absorption des molécules, on constate qu'il y a un très bon accord, confirmant ainsi la dissipation thermique de l'énergie électromagnétique absorbée par les molécules. I. V. Pechenezhskiy et *al.* élargissent ce principe au domaine de l'infrarouge [92]. En utilisant un faisceau provenant d'un spectromètre IR, ils obtiennent le spectre d'absorption d'une SAM d'adamantanethiol avec une sensibilité telle, qu'elle permet de distinguer deux isomères de la molécule. Cette technique s'avère utile pour obtenir la signature spectroscopique (globale néanmoins) de l'échantillon en même temps que l'analyse STM.

Le travail qui se rapproche le plus des travaux développés dans cette thèse a été fait par S. Grafström et *al.* et il est présenté dans la figure 1.13.b. Le montage utilisé pour l'excitation lumineuse utilise deux lasers en opposition de phase pour garder une dilatation de la pointe (liée à l'échauffement par irradiation) constante. L'échantillon a été élaboré en déposant une fraction de monocouche de colorant (PTCDA) et un cristal liquide (8CB) sur HOPG. Le colorant absorbe sélectivement la lumière d'un des deux lasers. La topographie et l'image du photo-courant sont montrées dans la figure 1.13.b. Une valeur de 0,3 pA est trouvée pour le courant photo-induit provenant de l'état excité du PTCDA. Cependant, le mécanisme de relaxation de l'état excité n'étant pas l'unique phénomène en jeu, le photo-courant peut contenir d'autres contributions, même après réduction de la composante photo-thermique.

D'autres équipes ont développé l'approche d'éclairage en configuration Kretschmann pour étudier l'absorption de molécules isolées. M. Gruebele en particulier a développé ce qu'il a appelé SMA-STM¹⁹ et qui peut être assimilé au LA-STM. La preuve de concept a été faite sur des nanotubes de carbone. L'absorption de la lumière a été cartographiée [95] et analysée par spectroscopie STS en fonction de la morphologie des nanotubes [96]. Dans le même groupe de recherche, l'absorption de lumière par un quantum dot (QD) en PbS a été étudiée [94]. La figure 1.13.c montre deux images issues de la microscopie SMA-STM de ce système, à deux tensions tunnel

18. *Light-Assisted Scanning Tunneling Microscopy.*

19. *Single-Molecule Absorption STM.*

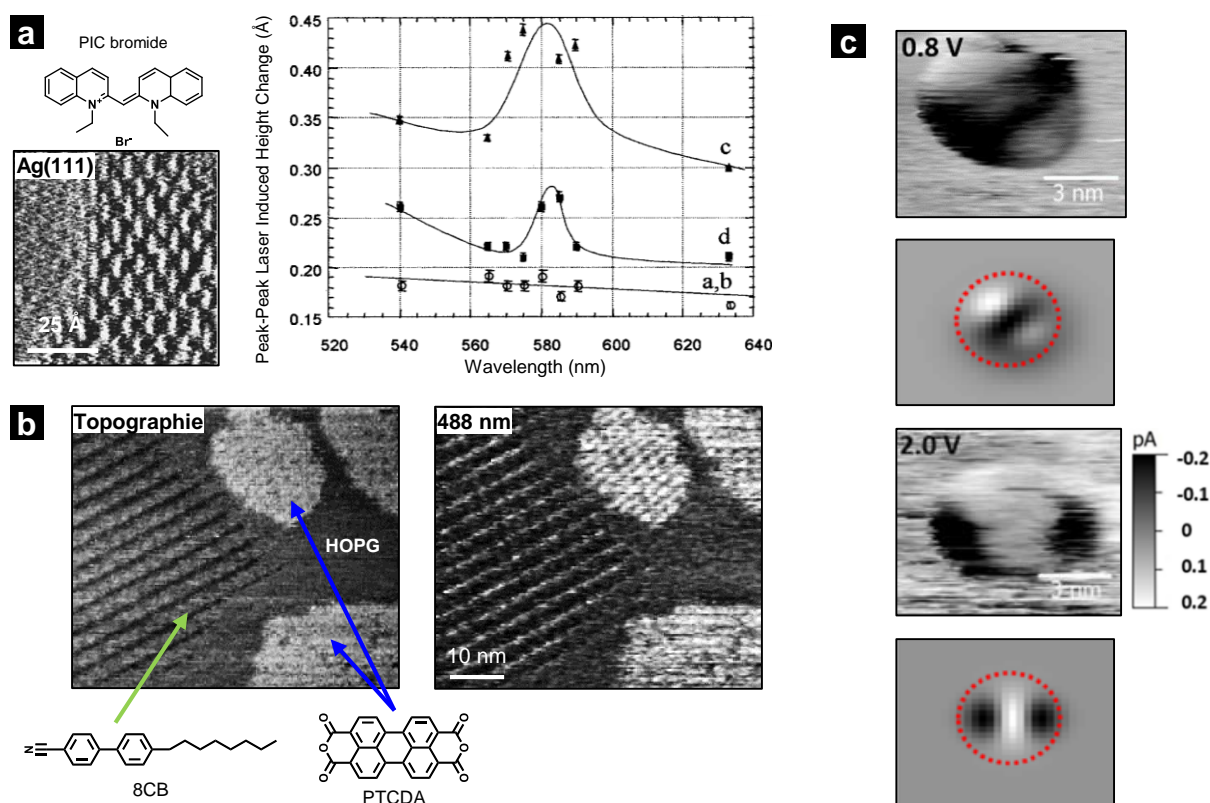


FIGURE 1.13 – **a** : Mesures spectroscopiques globales faites par LA-STM. À gauche : image STM d'une couche moléculaire de colorant (« PIC bromide ») sur Ag(111). À droite : dissipation thermique du système moléculaire, suivie par STM, en fonction de la longueur d'éclairage (figures issues de [91]). **b** : Images LA-STM de domaines de PTCDA (absorbant la lumière vers 590 nm) et de 8CB (pas d'absorption de la lumière visible) (figures issues de [93]). En haut : topographie. En bas : Image du photo-curant en phase avec un laser à 488 nm modulé en puissance. **c** : Images LA-STM d'un quantum dot de PbS en phase avec un laser à 532 nm à deux tensions tunnel différentes avec les correspondantes densités électroniques 2D calculées (figures issues de [94]).

différentes. Une simulation de la densité électronique ne tenant compte que d'un seul électron peuplant les orbitales atomiques s et p d'un QD est en accord avec les résultats expérimentaux. L'origine du contraste SMA-STM est interprété simplement comme le résultat de la présence de l'orbitale du QD, par laquelle circulent les électrons absorbés. Le potentiel appliqué à la jonction détermine l'orbitale qui est imagée. D. Fichou et *al.* ont également employé cette configuration d'éclairage pour montrer la présence de porteurs de charge et pour localiser les zones de recombinaison des excitons sur des films minces de semiconducteurs organiques [97]. Les plus fortes recombinaisons des excitons ont été observés aux défauts des films.

Toujours dans le cadre de l'absorption de la lumière par des molécules, sondée par STM, S. W. Wu et *al.* ont montré des liens entre l'absorption d'un photon et la charge d'une molécule [98]. Une porphyrine adsorbée sur un substrat découplant (NiAl avec 0,5 nm d' Al_2O_3) a pu être chargée de façon stable. Il a été montré que la probabilité de charger la molécule à une tension tunnel donnée change avec la longueur d'onde d'un laser utilisé pour induire des excitations. De plus, les auteurs montrent que pour la porphyrine neutre utilisée, un laser ayant une longueur d'onde adéquate peut induire l'excitation d'un électron de la pointe. Et cet électron circule à

travers de l'orbitale LUMO+1 qui se trouve à la même énergie. Dans la porphyrine chargée, des orbitales SOMO et SUMO²⁰ entrent en jeu dans les mécanismes de transport à travers la jonction en présence de l'excitation lumineuse.

Des techniques lourdes de préparation des échantillons (évaporation de métaux et molécules sous UHV) ou de leur analyse (UHV ou montages optiques complexes) sont souvent requises afin de pouvoir détecter les photo-courants d'intérêt. Pour cause, de très nombreux phénomènes peuvent survenir lors de l'éclairement d'un système pointe/échantillon. Certains de ces phénomènes sont présentés par la suite.

1.2.4 Phénomènes dérivés

Phénomènes photo-thermiques La figure 1.14.a représente le montage expérimental utilisé par S. Grafström et al. dans leurs études [99]. Il s'agit d'un système optique qui focalise un laser sur la jonction tunnel. Ici, le signal de référence de la détection synchrone²¹ produit la modulation en puissance du laser et extrait le courant modulé en même temps.

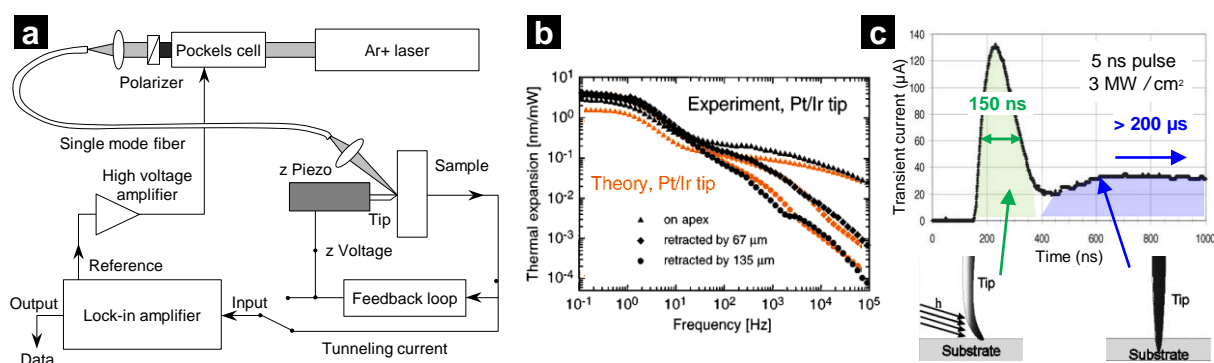


FIGURE 1.14 – **a** : Montage typique de LA-STM à excitation lumineuse laser (Ar^+) et détection électronique (Lock-in amplifieur). Le laser polarisé est modulé en intensité (tiré de [99]). **b** : Dilatation d'une pointe de Pt/Ir éclairée à différents endroits en fonction de la fréquence du laser exciteur (adapté de [100]). **c** : Réponse du courant en fonction du temps, d'une pointe éclairée par une impulsion laser de 5 ns. Situations proposées pour les deux régimes observés (tiré de [101]).

Par un montage de ce type, les auteurs mesurent la rétractation de la pointe en fonction de la fréquence de modulation (*cf.* figure 1.14.b). La modélisation de ce comportement avec les équations de diffusion de la chaleur est en bon accord avec l'expérience et permet d'expliquer les curieux points d'inflexion des courbes. En effet, deux fréquences de coupure sont détectées dans la gamme de fréquences étudiée. La première, vers 0,5 Hz, est caractéristique du fait que la chaleur absorbée par la pointe n'a plus le temps d'être totalement évacuée au réservoir thermique du porte-pointes. La deuxième, vers 1 kHz, montre que la fréquence du laser est trop rapide pour que la chaleur diffuse plus loin que la taille de la tache laser elle-même.

O. E. Martínez et *al.* ont également étudié et caractérisé ce phénomène, en fonction de la taille et position de la tache laser [102] mais aussi par spectroscopie STS sur les surfaces de HOPG et Au(111). En outre, il est déduit que la lumière polarisée *p*, c'est-à-dire selon l'axe de

20. *Singly Unoccupied/Occupied Molecular Orbital*.

21. *Lock-in Amplifier* en anglais (LIA).

la pointe, induit des effets autres (excitation des adsorbats par exemple) que l'effet thermique alors que la polarisation s produit du thermique seulement [103].

Afin de diminuer le courant issu de la dilatation et contraction de la pointe à la fréquence du laser (pour détecter des courants dus à d'autres phénomènes), trois approches principales ont été explorées. Dans la première, deux lasers modulés en puissance à la même fréquence éclairent la surface et la pointe. En déphasant les lasers de 180° , la dilatation de la pointe est maintenue constante : un laser excite la surface pendant que l'autre compense la dilatation. Ceci diminuera fortement le courant photo-thermique dans la limite d'une bonne compensation, ce qui n'est pas garanti.

La deuxième méthode utilise un laser dédoublé en deux faisceaux modulés à des fréquences proches mais distinctes et refocalisés sur la jonction. Ainsi, des franges d'interférences se déplacent sur la région éclairée, gardant la puissance globale presque constante et éclairant la jonction de façon périodique [104]. Cette méthode diminue de quelques ordres de grandeur le courant photo-thermique mais elle demande un contrôle très précis de l'alignement des lasers. Cette méthode s'avère donc délicate à implémenter sur un STM.

La troisième méthode consiste à utiliser des surfaces ultrafines ($\approx 20 \text{ nm}$ d'épaisseur) pour utiliser un éclairage à travers la surface par réflexion totale atténuée, autrement appelée configuration de type Kretschmann [91]. La lumière réfléchie sur un cristal de fort indice optique crée une onde évanescente qui se propage à travers le métal jusqu'à l'extrême surface. Au-delà, l'intensité de l'onde décroît exponentiellement et cela a pour effet de produire un éclairage très faible de la pointe et par conséquent une réduction drastique du courant thermique.

D'autres études montrent des approches différentes pour étudier les phénomènes thermiques. J. Jersch et *al.* ont appliqué une pulsation laser d'une durée de 5 ns puis ils ont mesuré la réponse en courant en utilisant une électronique rapide (*cf.* figure 1.14.c). La forme du courant en fonction du temps montre clairement que la réponse en courant à cette impulsion suit deux régimes différents. Un régime rapide (durée : $\approx 150 \text{ ns}$) suivi d'un régime lent (durée : plus de $200 \mu\text{s}$) pour le phénomène thermique. Par un traitement théorique, P. I. Geshev et *al.* trouvent un bon accord avec les expériences en décomposant le thermique en deux contributions : la première est liée à un échauffement très local (quelques 10 nm) à cause de l'exaltation du champ sous la pointe ; le deuxième est lié à l'échauffement global par le laser sur la surface irradiée, de quelques dizaines de μm . Ces deux composantes correspondent, respectivement, aux deux régimes observés, l'exaltation du champ produisant l'effet le plus rapide. D'autre part, l'effet d'exaltation du champ peut être utilisé pour des études sur la rectification optique.

Rectification optique Les travaux pionniers de R. Möller et *al.* sur la rectification optique [105] ont inspiré les travaux, plus récents, de M. Lenner et *al.*. Ces derniers ont étudié une surface de Au(111) éclairée par un laser à 640 nm en configuration Kretschmann. La figure 1.15.a montre le courant en fonction du temps après application d'une pulsation laser de $50 \mu\text{s}$ sur ce système à divers endroits de la surface. Deux réponses récurrentes ont été observées, une rapide et une lente. La réponse lente étant attribuée à des effets thermiques dominants, le reste de l'étude a porté sur les zones à réponse rapide. Dans une telle zone, le courant atteint au milieu de la pulsation a été enregistré en fonction de la tension tunnel (avec la boucle de régulation STM inactive). Il a été remarqué qu'à tension nulle, un courant non nul circule à

travers la jonction, et ce de façon exclusive aux zones de réponse rapide. L'explication proposée est que l'exaltation du champ électrique sous la pointe induit l'oscillation de plasmons de surface, en générant un champ qui induit un courant à potentiel nul. Ce courant va dans le même sens, indépendamment du potentiel, ce qui résulte en la rectification du courant par un effet optique. Sur la figure 1.15.b les points blancs montrent les endroits de la surface qui ont montré une rectification importante. Ces points se trouvent souvent dans les creux formés par les joints de grains de l'or, ce qui évoque la présence de cavités plasmoniques favorables au phénomène en question.

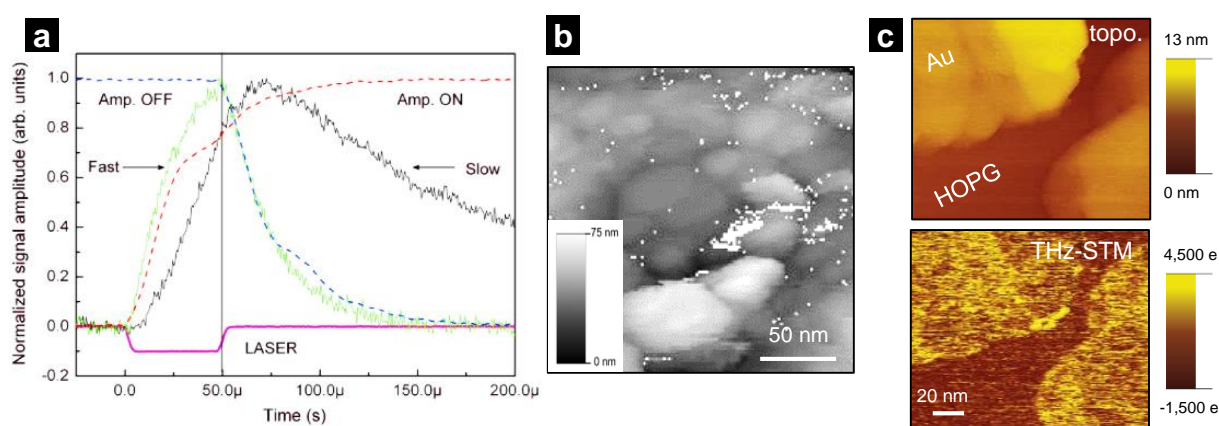


FIGURE 1.15 — Études LA-STM bénéficiant du phénomène de rectification optique. **a** : Réponses en courant à des impulsions laser de $50 \mu s$ mettant en évidence deux types de réponse, selon l'endroit sondé : « rapide » et « lente ». **b** : Image STM d'une surface Au(111), les pixels blancs correspondent aux régions où la réponse face à l'impulsion est de type rapide (a et b tirés de [106]). **c** : Topographie STM et image par THz-STM d'îlots d'or évaporés sur HOPG. Le contraste de chaque pixel est proportionnel au courant mesuré (après rectification optique) lors d'impulsions de durées typiques du domaine terahertz (de quelques ps , tiré de [107]).

T. L. Cocker et *al.* ont étudié le phénomène de rectification optique sur des îlots d'or déposés sur HOPG [107]. Des pulsations d'une durée de quelques ps , d'ondes électromagnétiques dans le domaine THz, sont envoyées vers le substrat du côté de la pointe à une cadence de $250 kHz$. Le courant, détecté par une DS, varie de façon non linéaire en fonction de la puissance des pulsations, ce qui est interprété comme un signal exempt de la composante thermique : la pointe chauffe et atteint l'équilibre thermique mais n'oscille pas en cadence avec les pulsations THz. La figure 1.15.a montre la topographie et l'image THz-STM correspondante. Le signal le plus fort trouvé sur les îlots d'or correspond à une rectification optique plus importante.

De par leur courte durée d'éclairement, des lasers pulsés semblent efficaces pour contourner le phénomène thermique. De plus, cela a mis en évidence par l'exaltation liée aux plasmons de surface, exaltation qui peut augmenter l'efficacité des processus d'excitation recherchés. Cependant, l'énergie déposée pendant les pulsations est très grande et la stabilité d'une monocouche moléculaire face à ceci n'est pas garantie. Il faut donc revenir à des techniques d'éclairement modulé et aux phénomènes physiques que cela peut produire.

Thermovoltage J. M. R. Weaver et *al.* ont étudié un film de $20 nm$ d'or sur mica [108] éclairé en configuration par transmission. La majeure partie de la puissance lumineuse est absorbée par l'or, ce qui crée une différence de température entre le substrat et la pointe. Ceci produit

un déséquilibre dans la distribution d'électrons dans les niveaux énergétiques de la surface par rapport à ceux de la pointe, établissant une différence de potentiel entre eux (c'est le principe de fonctionnement d'un thermocouple).

La figure 1.16.a montre la topographie du film ainsi qu'une image correspondant à la photo-excitation par une radiation de longueur d'onde de 632 nm . Les expériences sont faites en réglant la résistance tunnel à $500\text{ k}\Omega$, c'est-à-dire à faible tension tunnel et fort courant (10 mV avec 20 nA par exemple). Deux lasers sont utilisés pour l'excitation, un rouge à 632 nm , non absorbé par l'or, et un autre bleu à 476 nm , absorbé en partie. Sous ces conditions, le thermovoltage est prédominant sur l'image à 632 nm . Le contraste observé montre des domaines brillants et sombres décorrés de la topographie. Les variations de thermovoltage observées sont attribuées à des variations dans l'épaisseur du film d'or, dues, soit à des défauts sous-jacents, soit à des variations dans l'adhésion de l'or au support de mica.

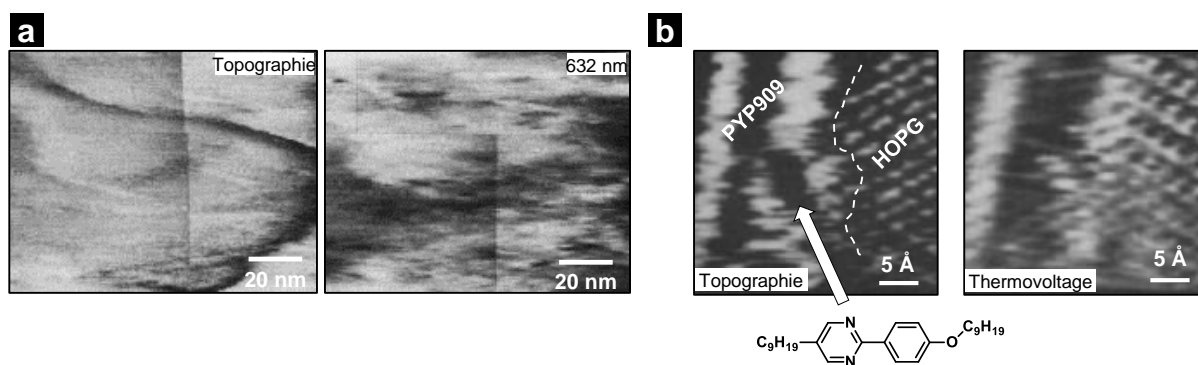


FIGURE 1.16 – Images STM relatives au thermovoltage : la température de l'échantillon est supérieure à celle de la pointe dans les systèmes analysés. **a** : Images sur un film de 20 nm d'or où l'échauffement de l'échantillon se fait par absorption de la lumière provenant d'un laser (éclairage par dessous). Les images montrent la topographie STM et l'image du photo-courant correspondant à un laser à 632 nm (figures tirées de [108]). **b** : Topographie STM et image du thermovoltage sur un échantillon de cristal liquide, le PYP 909, sur HOPG. Ici l'échauffement se fait par une résistance électrique, et l'image du thermovoltage est faite à potentiel tunnel nul (tiré de [109]).

Il est à noter qu'en remplaçant l'excitation laser par un échauffement électrique, l'effet thermovoltaique peut être obtenu. C. C. Williams et *al.* ont ainsi analysé un échantillon de HOPG supportant une monocouche de cristal liquide [109], les images thermiques ont été obtenues à tension tunnel nulle. Les résultats sont montrés dans la figure 1.16.b. En analysant le signal en fonction de la différence de température, les auteurs montrent que les images indiquent les variations de potentiel chimique de l'échantillon.

A. Rettenberger et *al.* utilisent cette technique pour détecter la différence de thermovoltage sur des îlots de cuivre sur $\text{Ag}(111)$ [110]. Plus récemment, en améliorant la technique par l'addition d'une deuxième boucle de rétroaction dédiée au thermovoltage, J. Park et *al.* ont étudié du graphène sur SiC . Sur ce système des particularités invisibles à la topographie telles que la présence de bicouches et de repliements des feuillets [111] sont distinguées.

Photo-voltage de surface Le photo-voltage de surface (SPV) est rencontré dans les semi-conducteurs volumiques à structure énergétique de bandes. L'éclairement modifie, par photo-

génération de porteurs de charge, la courbure de ces bandes par rapport à la situation d'obscurité. La différence de potentiel entre les deux structures de bandes correspond au SPV. Ce phénomène a été étudié dans plusieurs travaux [112–115]. V. Jacobsen et *al.* ont étudié, par LA-STM, un film de 100 nm de TiO₂ dopé avec un colorant à base de ruthénium [116]. Sous éclairage par transmission, les diverses composantes du courant photo-induit sont identifiées. Il est conclu que le SPV est faible par rapport à la contribution de type photovoltaïque du semiconducteur éclairé.

Récemment, des méthodes résolues dans le temps ont permis d'éclaircir les études sur les semiconducteurs inorganiques. En effet, en utilisant des pulsations de 140 fs, Y. Terada et *al.* ont réussi à obtenir des images résolues dans le temps, montrant l'excitation d'un échantillon de nanoparticules de cobalt sur GaAs. Par ces analyses, le temps de recombinaison, en extrême surface, des paires électron-trou générées par l'excitation du semi-conducteur peuvent être estimés [117].

1.2.5 Conclusion

Toutes ces études montrent que la mise en évidence de phénomènes photo-induits à l'échelle locale reste un premier défi de taille. Des nombreuses approches existent, chacune avec ses avantages et points faibles, afin d'extraire le courant spécifique à des phénomènes d'absorption et d'excitation des molécules. En accord avec la méthode d'élaboration des réseaux moléculaires photo-actifs en solution, une méthode de LA-STM opérant à l'air sera développée dans cette thèse.

Cependant, avant de passer aux expériences et aux résultats, le chapitre suivant détaille les méthodes expérimentales utilisées dans cette thèse.

Chapitre 2

Méthodes et procédés expérimentaux

Contenu du chapitre

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Élaboration des systèmes par la méthode en solution | 43 |
| 2.1.1 | Préparation des substrats et des solutions | 44 |
| 2.1.2 | Procédés d'élaboration des assemblages en solution | 45 |
| 2.2 | Techniques de caractérisation macroscopiques | 47 |
| 2.2.1 | Spectroscopie Infra-Rouge par réflexion totale atténuée (ATR) | 47 |
| 2.2.2 | Spectroscopie Infra-Rouge d'absorption/réflexion en mode PM-IRRAS . | 48 |
| 2.2.3 | Spectrométrie de photo-électrons à partir de rayons X (XPS) | 51 |
| 2.2.4 | Spectroscopie d'absorption UV-visible | 51 |
| 2.3 | Microscopie à Effet Tunnel (STM) | 52 |
| 2.4 | Couplage STM - source lumineuse | 55 |

Cette partie détaillera les aspects techniques et expérimentaux associés aux expériences faites, ainsi qu'aux techniques de caractérisation utilisées. La première partie décrit les principes généraux d'élaboration des échantillons par la voie en solution. Les conditions de préparation spécifiques à chaque échantillon seront présentés dans les parties correspondantes. Une deuxième partie décrit les techniques de caractérisation macroscopiques. En troisième partie, la microscopie à effet tunnel, technique essentielle dans cette thèse, sera montrée. Enfin des détails techniques seront donnés quant aux dispositifs utilisés pour le couplage du STM à la lumière.

2.1 Élaboration des systèmes par la méthode en solution

L'auto-assemblage de structures supramoléculaires en solution requiert une très grande pureté des produits, des substrats et des instruments utilisés. Bien qu'il est toujours possible d'optimiser les conditions expérimentales en ce sens, les précautions et protocoles de nettoyage qui ont été prises seront exposés ici.

2.1.1 Préparation des substrats et des solutions

Au(111) La surface de Au(111) est une surface modèle. En premier lieu, elle présente une grande énergie de surface, favorisant les interactions avec les molécules adsorbées, améliorant ainsi la stabilité des espèces en surface. D'autre part, elle ne s'oxyde pas dans les conditions ambiantes et elle est inerte face à beaucoup d'acides et de bases fortes. Ceci permet d'employer des techniques de nettoyage physiques (flamme, ozonolyse, plasma. . .) et chimiques (attaques acides, basiques, électrochimiques. . .). Cette surface est idéale pour l'élaboration des SAM, mais aussi des assemblages supramoléculaires étudiés ici.

Sauf indication contraire, tous les assemblages moléculaires de cette thèse ont été préparés sur Au(111). Ces surfaces sont obtenues par évaporation d'or sur des lames de mica maintenues à des températures supérieures à 300 °C. Le mica est un support plat à l'échelle atomique, et l'or qui se dépose par-dessus forme des couches également planes. La figure 2.1 montre des images STM de ces surfaces. La surface est recouverte de terrasses atomiquement planes qui peuvent dépasser les 200 nm d'étendue. Elles sont disposées en grains de quelques micromètres de côté. L'orientation cristalline varie d'un grain à l'autre, mais la surface exposée reste celle de Au(111).

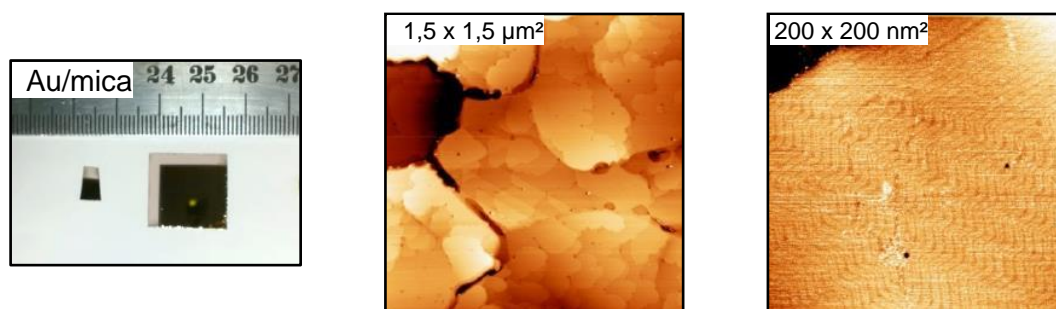


FIGURE 2.1 – Photographie et images STM des surfaces de Au(111) sur mica utilisées.

Les lames utilisées ont été acquises chez *Phasis, Geneva - Switzerland*. Il s'agit de films d'or (pureté 99,99%) évaporés sur mica. Sous forme de carrés de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ et de 200 nm d'épaisseur, les lames peuvent être découpées afin d'obtenir plus de substrats.

Le nettoyage des surfaces a été fait en immergeant les substrats dans un mélange eau/éthanol (1/1 en volume) pendant quelques minutes afin de désorber certains contaminants inorganiques tels que des carbonates. Un séchage sous argon est employé afin de retirer la solution de rinçage avant de passer au flamage. Cette étape vise à éliminer les contaminants organiques et de recuire la surface d'or pour améliorer la cristallinité. Ainsi, la surface est passée brièvement 5 fois devant une flamme d'hydrogène. Le substrat est utilisé immédiatement après afin de limiter la recontamination du métal exposé à l'air.

Solvants Il est constaté, empiriquement, que la pureté des solvants utilisés est un paramètre clé pour obtenir des auto-assemblages de qualité. Les bouteilles de solvants sont stockées sous argon afin de limiter la dissolution des contaminants contenus dans l'air. La table 2.1 montre quelques propriétés physico-chimiques des solvants utilisés ainsi que leur pureté et leur provenance.

| Solvant | F (°C) | Eb (°C) | d | e | m | Fournisseur, commentaires |
|-----------------------------|--------|---------|-------|------|------|--|
| N,N-Diméthylformamide (DMF) | -60 | 152 | 0,945 | 36,7 | 3,86 | Sigma Aldrich, pureté 99,9% |
| Eau | 0 | 100 | 1 | 80,1 | 1,82 | Ultrapure, résistivité de 18 $M\Omega.cm$) |
| o-Dichlorobenzène (DCB) | -17 | 181 | 1,306 | 9,93 | 2,27 | Sigma Aldrich, pureté $\geq 99,9\%$ |
| Chlorobenzène (CB) | -46 | 132 | 1,106 | 5,62 | 1,54 | Sigma Aldrich, anhydre, pureté $\geq 99,8\%$ |
| Éthanol | -114 | 78 | 0,789 | 24,5 | 1,69 | VWR, pureté 95 – 97%, distillé |
| Diméthyl sulfoxyde (DMSO) | 19 | 189 | 1,096 | 46,7 | 3,9 | Alfa Aesar, pureté $\geq 99,9\%$ |
| Dichlorométhane | -95 | 40 | 1,326 | 8,93 | 1,55 | VWR, pureté $\geq 99,5\%$, distillé |

TABLE 2.1 – Quelques propriétés physico-chimique des solvant utilisés (tirées de [118] et de www.atomer.fr). F : température de fusion ; Eb : température d'ébullition ; d : densité ; e : constante diélectrique ; m : moment dipolaire (en Debye).

Molécules Une partie des molécules utilisées en tant que briques de base pour les auto-assemblages a été synthétisée, et une autre partie a été acquise commercialement. Les molécules synthétisées au laboratoire ont été les suivantes :

- DPPNi : 10,20-diphenylporphyrinato-nickel(II), synthèse décrite ailleurs [119].
- AT30 : 5,15[1-butyl-6-ethynyl-uracil]-10,20-diphenylporphyrinato-zinc(II), synthèse décrite dans [120, 121].
- PNiSAc : 5-[4-(Acetylthio)butyl]-5-butyl-10,20-diphenylporphyrinato-nickel(II), synthèse décrite dans [119]
- POM : $TBA_4[PW_{11}O_{39}\{Ge(C_6H_4)C\equiv C(C_6H_4)NH_2\}](K_{Ge}^W[NH_2])$, synthèse faite par C. Rinfra et *al.* (Université Pierre et Marie Curie, Paris) et décrite dans [122].

Les produits commerciaux :

- Mélamine : 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine, poudre de pureté \geq (Fluka, HPLC).
- PTCDI diimide pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (Alfa Aesar).
- ADSH : 1-Adamantanethiol, Sigma Aldrich, pureté 99%.
- PTB7 : Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b :4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl}, poudre, Mw moyen : 18000 kDa, Pd 1,75 (Ossila).
- PC₇₁BM : 3'H-Cyclopropa[8,25][5,6]fullerene-C70-D5h(6)-3'butanoic acid, poudre, pureté $> 99,9\%$ (Ossila).

Les molécules sont gardées à l'abri de la lumière et sous argon dans la mesure du possible (sauf pour les poudres nanométriques volatiles). Les solutions destinées à l'élaboration des auto-assemblages, sont préparées immédiatement avant leur utilisation et ne sont pas stockées pendant des longues périodes de temps. Enfin, la figure 2.2 regroupe les structures des ces molécules.

2.1.2 Procédés d'élaboration des assemblages en solution

Même si certains principes généraux ont été montrés dans la littérature [56, 123–125], la découverte des aspects thermodynamiques et cinétiques des auto-assemblages reste un défi majeur dans l'élaboration de ceux-ci. Ces aspects sont souvent contrôlés empiriquement par les conditions expérimentales telles que la température et la nature du solvant (polaire, protique...)

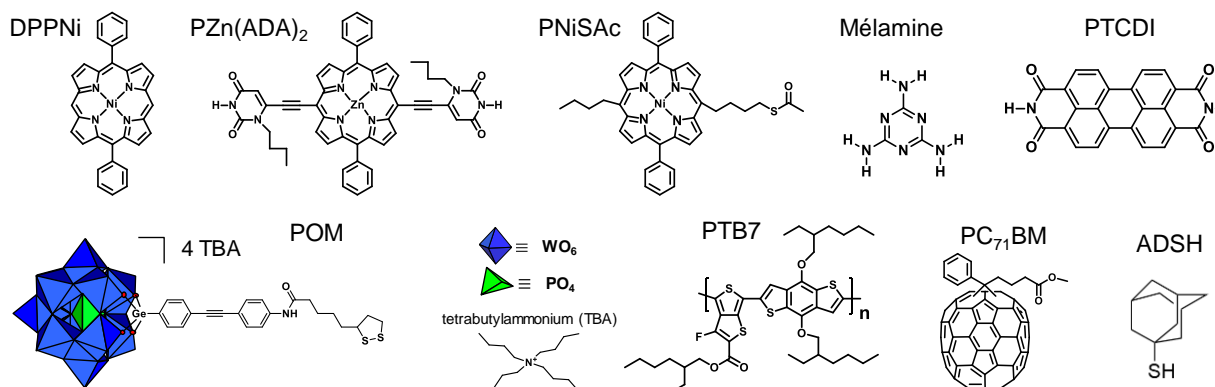


FIGURE 2.2 – Récapitulatif des molécules utilisées en tant que briques de base pour l'élaboration des auto-assemblages 2D.

entre autres. En dehors de ces conditions, deux méthodes d'élaboration ont été explorées ici : la méthode de dépôt par goutte et celle par immersion.

Élaboration d'auto-assemblages par dépôt de goutte (*drop casting*) Dans cette méthode, une goutte de solution est déposée et évaporée sur la surface propre, la concentration et le volume déterminant l'épaisseur théorique de la couche moléculaire obtenue. Typiquement, pour une goutte de $20 \mu\text{L}$ déposée sur une surface de 1 cm^2 , une solution d'une concentration de $10^{-5} - 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ permettra de préparer une monocouche, alors qu'une solution à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ donnera lieu à des films minces. Si les bords de la surface ne présentent pas d'irrégularités, la tension de surface du liquide maintient la goutte sur le substrat. Toute la matière contenue dans la goutte se retrouvera alors sur la surface après séchage. Pour les solvants à haute température d'ébullition, un chauffage du substrat peut faciliter l'évaporation (sur plaque chauffante, températures typiques allant de 60 à $150 \text{ }^\circ\text{C}$).

La principale caractéristique de cette méthode est l'obtention de films relativement inhomogènes, spécialement avec des solutions concentrées. En effet, le séchage de la goutte entraîne avec elle les molécules non adsorbées, produisant un gradient de concentration en surface dans lequel les zones de fin de séchage sont plus concentrées (pour des effets de séchage sur des structures moléculaires voir [126]). À cause de ces inhomogénéités, les couches élaborées par cette méthode n'ont pas été utilisées à des fins spectroscopiques cherchant à caractériser des monocouches. Cependant, le gradient de concentration peut s'avérer utile pour trouver des régions de taux de couverture en surface différents sur le même échantillon. Ceci a été utilisé notamment dans la partie 3.2.3.

Élaboration d'auto-assemblages par immersion (*dip coating*) Cette méthode consiste à immerger la surface d'or dans la solution contenant les molécules à assembler. L'immersion dure un temps donné, après quoi, le substrat est rincé et séché en soufflant violemment avec de l'argon. Les molécules se déposent alors de façon homogène sur la surface, favorisant la formation de monocouches. Les molécules faiblement adsorbées sont éliminées avec un rinçage adéquat.

Les temps de trempage sont à adapter en fonction de la solubilité et des interactions des

molécules avec le substrat, entre autres (*cf.* [51] partie 2.3.2). Par exemple, des temps longs peuvent être utilisés pour compenser une très faible concentration si la molécule en question est peu soluble. Quant à la température d'élaboration, elle joue un rôle crucial sur la solubilité et sur la mobilité des espèces (en solution et en surface). Dans le cas du réseau PTCDI/mélatamine, par exemple, la solution de mélange doit être préchauffée avant le dépôt afin de mieux solubiliser le PTCDI, qui est très peu soluble (protocole d'élaboration de ce réseau dans la partie 3.2.1.1).

Quant au rinçage, il se fait dans le même solvant utilisé pour le dépôt, avec des temps pouvant varier selon chaque échantillon. En prenant l'exemple de l'élaboration du réseau PTCDI/mélatamine, un passage bref (≈ 1 s) dans le DMF suffit pour retirer la plupart des molécules n'appartenant pas au réseau. Cependant, dans d'autres cas, comme ceux des parties 3.2.1 (couche de PNISAc) et 3.2.2 (couche de POM), des rinçages respectifs de 5 *min* et 60 *min* ont nettement amélioré les conditions d'imagerie par l'élimination d'espèces physisorbées. Dans ces cas des rinçages courts n'ont pas été suffisants, possiblement à cause d'interactions fortes entre les molécules chimisorbées et des molécules physisorbées dans la solution. Enfin, les ultrasons sont réservés au rinçage de molécules chimisorbées (notamment dans l'élaboration de SAM).

Le soufflage à l'argon doit être violent pour que le solvant se retire de la surface et emporte les molécules, évitant donc l'évaporation et dépôt de molécules supplémentaires sur une couche déjà formée.

2.2 Techniques de caractérisation macroscopiques

Les techniques d'infrarouge (IR) présentées ici, sondent l'absorption de rayonnements compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} par les molécules. Les vibrations et déformations des liaisons entrent en résonance avec le rayonnement, absorbant ainsi des fréquences particulières dans cette gamme d'énergies-là. Ce phénomène peut être décrit comme des transitions entre deux états de vibration dont la séparation en énergie correspond à la fréquence absorbée. Les liaisons au sein de chaque groupement chimique possèdent des fréquences de vibrations propres, ce qui permet leur identification en analysant le spectre IR. Deux modes d'acquisition ont été utilisés dans cette thèse, ATR et PM-IRRAS, sur un même spectromètre : Nicolet 8700 (Thermo Fischer Scientific).

2.2.1 Spectroscopie Infra-Rouge par réflexion totale atténuée (ATR)

Dans la méthode d'analyse infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR pour *Attenuated Total Reflection*) le faisceau d'analyse est envoyé à travers d'un cristal transparent dans la gamme des fréquences étudiée. L'angle d'incidence ainsi que l'indice de réfraction du cristal sont choisis de façon à avoir une réflexion totale à l'interface entre le cristal et le milieu extérieur. Dans cette configuration, dite de Kretschman-Raether [127, 128], une onde évanescente se propage à partir de la surface vers l'extérieur du cristal, assurant de cette façon la continuité du champ électrique. Le schéma d'un dispositif ATR à une réflexion est montré en figure 2.3.

L'onde évanescente est atténuée dans le milieu de propagation selon une loi exponentielle. On peut définir une profondeur de pénétration dans un milieu transparent par l'équation (2.1),

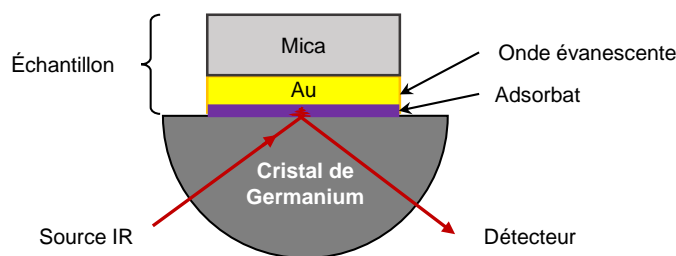


FIGURE 2.3 – Schéma de fonctionnement du dispositif infrarouge en mode ATR.

et si l'on connaît le nombre m de réflexions dans le cristal on peut estimer l'épaisseur l sondée : $l = 2dp_m$.

$$d_p = \frac{\frac{\lambda}{n_1}}{2\pi \left(\sin^2 \theta_i - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2}} \quad (2.1)$$

Les spectres présentés dans cette thèse ont été acquis en utilisant un accessoire ATR purgé, à l'intérieur duquel le faisceau IR est dirigé dans un cristal de germanium demi-sphérique. Une seule réflexion y est opérée et l'échantillon peut être liquide (solution) solide (poudre) ou sous forme de couche moléculaire adsorbée sur une surface plane. Dans ce dernier cas, une presse sert à plaquer l'échantillon de façon à éliminer la couche d'air entre le cristal et l'endroit analysé. Finalement, un spectromètre Nicolet 8700 a été utilisé avec un détecteur de type Mercure Cadmium Tellure (MCT) refroidi à l'azote liquide.

Les échantillons solides (surfaces planes et poudres) sont analysés à l'air. Pour compenser les vibrations de l'eau et du CO_2 de l'air, une référence est acquise en utilisant des conditions similaires à l'échantillon réel : une surface d'or propre ou bien la presse avec la même pression.

2.2.2 Infra-Rouge d'Absorption et Réflexion de lumière Polarisée et Modulée (PM-IRRAS)

La spectroscopie IR d'absorption et réflexion, IRRAS, est un outil puissant pour l'analyse de surfaces car il est capable de détecter aisément des monocouches et il possède des caractéristiques spéciales [129]. En effet, sur des surfaces métalliques, l'absorption du rayonnement est sensible à l'angle d'incidence du faisceau ainsi qu'à sa polarisation. Par ailleurs, un modulateur photo-élastique (Hinds Instruments PEM-90) génère une lumière dont la polarisation oscille à 50 kHz (polarisation modulée, PM). À un instant donné, les vecteurs du champ électrique, incident et réfléchi, présentent des composantes parallèles s et perpendiculaires p par rapport au plan d'incidence, tel que montré dans la figure 2.4.a.

Le déphasage δ des deux composantes, après réflexion sur la surface, varie en fonction de l'angle d'incidence du faisceau (*cf.* figure 2.4.b). La valeur de δ pour la composante s après réflexion, est de $\approx -180^\circ$ pour tous les angles d'incidence. Ainsi, l'amplitude nette de la radiation s à la surface est nulle. La combinaison du champ électrique (E_s et E'_s) fait que l'amplitude nette de cette composante est nulle près de la surface. Au contraire, la composante p affiche un déphasage presque nul après réflexion (pour des angles faibles). La combinaison de E_p et E'_p conduira alors

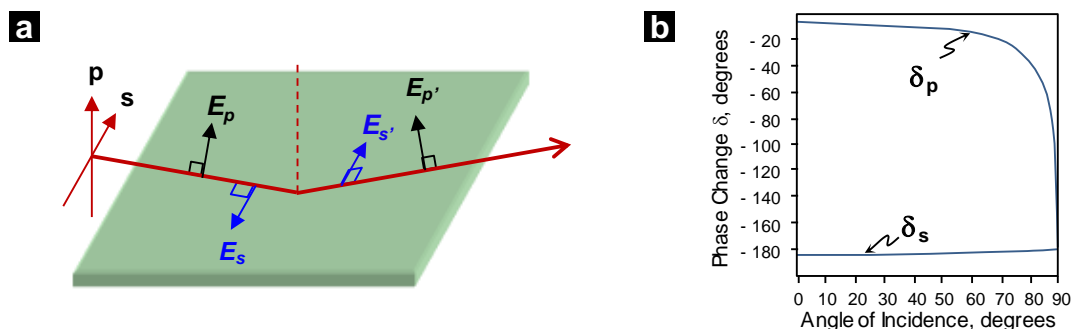


FIGURE 2.4 – **a** : Géométrie des vecteurs du champ électrique incident et réfléchi sur une surface métallique en incidence rasante. **b** : Variation du déphasage δ , des composantes parallèle s et perpendiculaire p d'une radiation, en fonction de l'angle d'incidence.

à une amplitude jusqu'à deux fois plus importante que celle de la radiation incidente. Cette propriété peut être utilisée pour obtenir le spectre de réflectance différentiel $\Delta R/R$ des espèces, qui s'exprime ainsi :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(R_p - R_s)}{(R_p + R_s)} \quad (2.2)$$

où $R_p = I_p^r/I_p^i$ est le coefficient de réflexion de la composante p et $R_s = I_s^r/I_s^i$ celui de la composante s . I_p^r et I_p^i sont les intensités respectives de la composante p réfléchi et incidente, et I_s^r et I_s^i celles de la composante s . Comme seule la composante p interagit efficacement avec la surface, les vibrations des liaisons chimiques qui peuvent être détectées en IRRAS doivent avoir une composante de leur moment dipolaire de transition polarisé selon la normale à la surface. Cela donne les règles de sélection de surface qui peuvent être utilisées dans le calcul de l'orientation moyenne de molécules adsorbées.

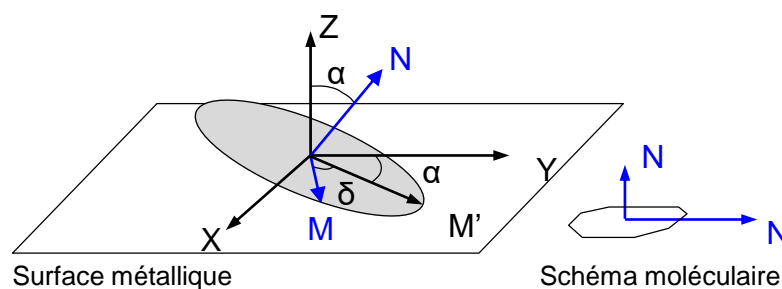


FIGURE 2.5 – Représentation schématique d'une molécule sur une surface et des axes des modes de vibration.

Pour le calcul d'orientation, les spectres PM-IRRAS sont comparés aux spectres d'absorbance. Le champ électrique étant normal à la surface, ce sont les projections des moments dipolaires de transition (MDT) des modes de vibration sur cet axe qui seront détectées. Autrement dit, l'intensité intégrée I d'une bande associée au mode de vibration i d'une liaison, est proportionnelle à M_{iz}^2 . Ce dernier terme étant le module au carré de la composante selon z du MDT du mode i (cf. figure 2.5). Tout cela peut être résumé dans la relation suivante :

$$I_i \propto M_{iz}^2 \propto \vec{M}_i \cdot \vec{E} \quad (2.3)$$

où E est le champ électrique normal à la surface métallique. De cette façon, pour une molécule à plat sur la surface, les modes de vibration dans le plan de la molécule (M selon la figure 2.5) vont s'éteindre face à ceux hors du plan (N), qui seront exaltés en relatif. Ayant les intensités des bandes PM-IRRAS correspondantes, I_M et I_N , ainsi que les absorbances, A_M et A_N , il est possible de calculer l'angle α , par exemple, avec l'équation suivante :

$$\tan^2 \alpha = 2 \times \frac{I_N}{I_M} \times \frac{A_M}{A_N} \quad (2.4)$$

En pratique, le montage (montré dans la figure 2.6) se fait en dehors du spectromètre sans le besoin de soustraire le spectre de l'eau ou du CO_2 ambiants. En effet, en modulant la polarisation, les intensités associées aux MDT en surface seront modulées elles aussi, alors que les intensités associées aux MDT isotropes de l'air resteront constantes (il y aura en moyenne le même nombre de MDT quelque soit la polarisation). Ce qui permet d'extraire les intensités liées à la surface de celles liées à l'air, en utilisant un amplificateur à détection synchrone. Le faisceau dirigé vers l'extérieur du spectromètre est rendu légèrement convergent grâce à une lentille ZnSe. Avant d'atteindre l'échantillon, le faisceau traverse un polariseur à grille en BaF_2 orienté selon le plan d'incidence (p), puis la lentille en ZnSe du modulateur photo-élastique.

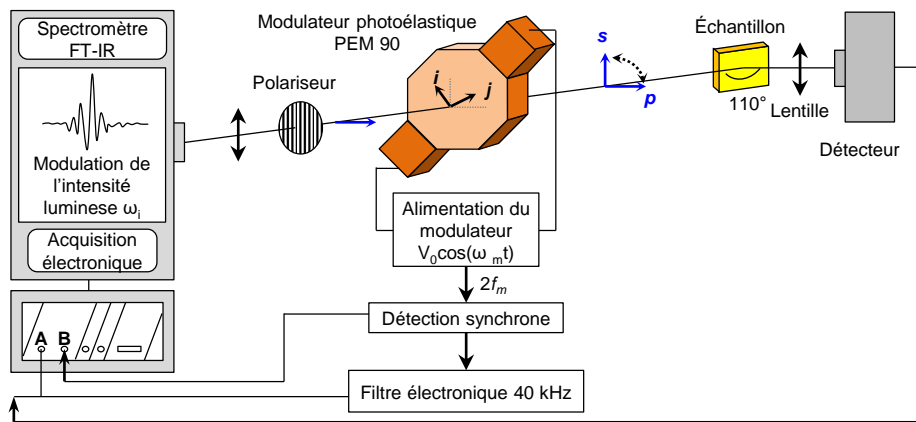


FIGURE 2.6 — Montage expérimental du dispositif PM-IRRAS.

Après réflexion sur l'échantillon à un angle d'environ 80° , le faisceau est focalisé par une lentille en ZnSe sur un détecteur MCT (Kolmar Technologies, Model KV 104), refroidi à 77 K par de l'azote liquide. Le signal à la sortie du détecteur est décomposé en deux interférogrammes. Le premier est modulé aux fréquences de Fourier ω_i du miroir mobile du spectromètre. Le second est doublement modulé, à ω_i d'une part, et à la fréquence induite par le module PEM, ω_m , d'autre part. Après démodulation du second signal par la détection synchrone, une moyenne est effectuée sur les deux interférogrammes suivant le nombre de balayages du miroir mobile de l'interféromètre (équivalent au nombre de spectres). Enfin, le signal PM-IRRAS est proportionnel au rapport des deux signaux.

2.2.3 Spectrométrie de photo-électrons à partir de rayons X (XPS)

La Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS) consiste à analyser les électrons émis par un échantillon suite à la radiation par une source de rayons X. L'excitation de la surface se fait avec un faisceau monochromatique, d'énergie $h\nu$, supérieure à l'énergie de liaison de certains électrons avec leurs noyaux (en général les électrons des dernières couches). Ainsi, les électrons excités seront éjectés du noyau avec une énergie cinétique caractéristique de l'énergie de liaison mais aussi de la source de rayons X, il s'agit de photoélectrons. Le photoélectron éjecté peut être détecté directement ou bien il peut exciter des électrons secondaires, appelés électrons Auger (*cf.* figure 2.7).

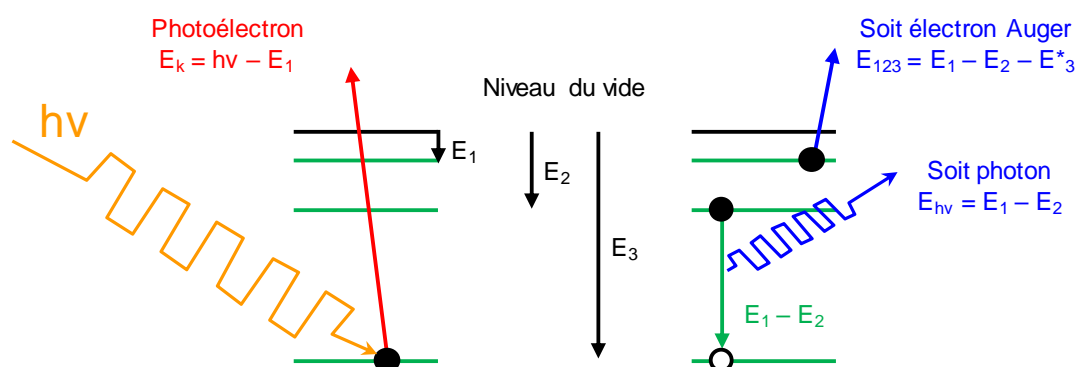


FIGURE 2.7 – Principe de l'émission de photoélectrons X et d'électrons Auger (adaptée à partir de [51]).

Dans le spectromètre, un détecteur mesure la quantité de photoélectrons ainsi que leurs énergies cinétiques. Dans le cas des électrons primaires, l'énergie cinétique d'un photoélectron, moins l'énergie de la source X est égale à l'énergie de liaison de l'électron dans le noyau. Et cette énergie est une caractéristique spécifique à l'atome étudié. Ainsi, la spectroscopie XPS permet de réaliser une analyse élémentaire quantitative des surfaces. De plus, il est possible de distinguer les déplacements chimiques d'un atome donné présent sous plusieurs états de liaison différents. Il est donc possible de distinguer l'état d'oxydation de l'atome et indirectement ses liaisons chimiques.

Les spectres ont été acquis avec un dispositif Thermo VG Scientific ESCALAB 250 avec la raie Al $K\alpha$ (1486,6 eV, faisceau de 500 μm) comme source d'excitation. Les spectres ont été calibrés avec le pic 1s du carbone (à 285 eV) et acquis à des pressions inférieures à 5.10^{-7} mbar (plus de détails dans [122]).

2.2.4 Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible analyse l'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde dans les domaines de l'UV ($\approx 100 - 400$ nm), du visible ($\approx 400 - 750$ nm), et du proche infrarouge ($\approx 750 - 1400$ nm). Cette absorption correspond, en énergie, à des transitions entre l'état fondamental et des états excités, souvent associés aux orbitales frontières dans le cas des molécules. Le spectre donne l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde. Pour une solution

diluée, cela suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon l C \quad (2.5)$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I , celle de la lumière transmise, ε le coefficient d'extinction molaire (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$), l la longueur de la cuve (en cm) et C la concentration de la solution (en $mol.L^{-1}$).

Cette technique est particulièrement adaptée pour étudier les propriétés optiques des molécules possédant des systèmes π -conjugués (dérivés de porphyrines par exemple), grâce notamment aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Elle permet également d'étudier les modifications de ces propriétés-là dans le cas d'associations de molécules.

Les spectres ont été acquis avec un dispositif Varian Cary 500 disposant de lampes en tungstène et en deutérium, d'un monochromateur et d'un détecteur PbS. Le spectromètre a été utilisé en mode double faisceau, avec une référence (2 cuves de solvant) pour égalisation de l'intensité des deux faisceaux suivie du spectre de la solution (1 cuve du solvant + 1 cuve de solution).

2.3 Microscopie à Effet Tunnel (STM)

Les grandes lignes du fonctionnement du microscope à effet tunnel seront revues ici. cette partie a été reprise à partir de [51], [130] et [131].

Effet tunnel Soient deux réservoirs d'électrons (électrode 1 et 2) séparés par une couche isolante (vide, air, liquide isolant) d'épaisseur s et d'énergie potentielle ϕ (*cf.* figure 2.8). En mécanique quantique, l'état d'un électron du réservoir est décrit par une fonction d'onde satisfaisant l'équation de Schrödinger. Cette fonction prévoit la présence d'états non nuls s'éloignant de l'électrode et se propageant dans la barrière. Ces états décroissent exponentiellement selon la direction z . La densité de probabilité d'observer un électron étant proportionnelle au carré de la fonction d'onde, il existe une probabilité non nulle que l'électron pénètre la barrière isolante. Lorsque la distance s est suffisamment faible, les fonctions d'onde et (donc les densités de probabilité) des électrodes s'interpénètrent. Dans ce cas, l'application d'un potentiel V_t tel que $V_t < \phi$ conduit à la circulation des électrons des états pleins d'une électrode, vers les états vides de l'électrode en face, par effet tunnel quantique.

Dans un microscope à effet tunnel un courant tunnel I_t est établi entre une surface plane conductrice une pointe métallique très fine (équivalent des électrodes 1 et 2). De même que les grandeurs précédentes, le courant varie exponentiellement avec la séparation entre la pointe et l'échantillon s . L'équation du courant tunnel à une dimension donne :

$$I_t \propto V_t \times e^{-A\sqrt{\phi}s} \quad (2.6)$$

avec :

- V_t : tension appliquée entre les deux électrodes
- s : distance entre la pointe et la surface conductrice

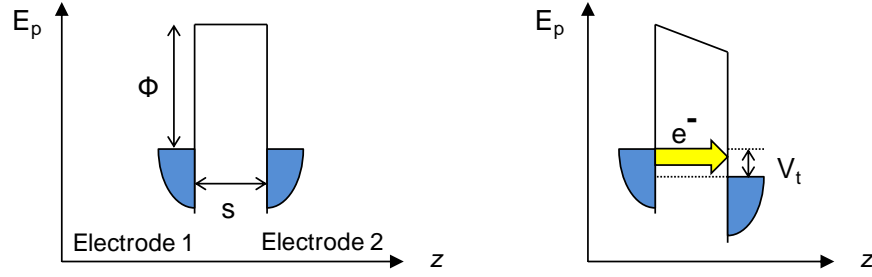


FIGURE 2.8 – Diagrammes énergétiques de deux électrodes séparées par une barrière de vide. À gauche : situation d'équilibre où la barrière isolante empêche la circulation du courant. À droite : situation hors d'équilibre par application d'un potentiel électrique à une des électrodes. Lorsque s est assez faible, des électrons circulent d'une électrode à l'autre par le phénomène de tunnel quantique.

- ϕ : hauteur de barrière, proche de la moyenne des travaux de sortie des deux électrodes, typiquement $\phi \approx 4 - 5 \text{ eV}$ pour un métal
- $A \approx 1$ est une constante sans dimension, si ϕ est exprimé en électron-volts et s en \AA

Ainsi, I_t varie de plus de deux ordres de grandeur pour une variation de la distance s , d'une fois une distance interatomique ($\approx 3\text{\AA}$). Ceci veut dire que la plupart du courant circulera par l'atome de la pointe le plus proche de la surface. Par analogie, dans une pointe composée par une protubérance d'atomes, le courant circulera dans une région étroite centrée autour du segment de plus faible séparation. Une pointe fine permettra alors d'obtenir une résolution latérale de l'ordre d'un \AA .

En général, le courant tunnel peut être relié à la densité locale d'états (LDOS) de la surface. En considérant un état s d'une pointe métallique sur une surface homogène, le courant tunnel à $V_t \ll \phi$ est proportionnel à la LDOS de la pointe et de l'échantillon [132] :

$$I_t \propto \frac{e^2 V}{h} \rho_s(r_0, E_f) \rho_t(E_f) \quad (2.7)$$

où ρ_s est la densité d'états de la surface en r_0 , associée à la position de la pointe et ρ_t celle de la pointe à l'énergie de Fermi E_f . Pour des tensions plus importantes, il faut tenir compte du facteur de transmission $T(E)$, fonction de l'énergie. En prenant E_f comme référence des énergies, le courant tunnel devient :

$$I_t = \int_0^{V_t} \rho_t(E_f) \rho_s(E_f + E) T(E) dE \quad (2.8)$$

En effet, $T(E)$ est maximum pour $E = 0$ (électrons circulant à partir du niveau de Fermi puis décroît exponentiellement avec l'énergie [133]).

Fonctionnement du microscope Le premier microscope STM à été élaboré par Binnig, Rohrer, Gerber et Weibel en 1982 [30]. La figure 2.9 montre le schéma de fonctionnement d'un microscope STM. Une pointe métallique est reliée à un système de positionnement micrométrique (scanner) composé d'actionneurs piézoélectriques. Les tensions V_x , V_y et V_z , appliquées aux actionneurs, contrôlent le mouvement de la pointe dans un volume de près de $1\mu\text{m}^2$. La mise en marche du microscope commence par une approche automatique dans laquelle un moteur

approche la surface de l'échantillon par pas. Le courant tunnel est mesuré tout au long de l'opération jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur I_{t_0} fixée par l'utilisateur, le moteur est alors arrêté : la jonction tunnel est établie.

En utilisant un signal triangulaire pour V_x et une rampe à n échelons (plats) de tension pour V_y , la pointe va balayer une région carrée de l'échantillon, ligne à ligne. L'axe x est appelée l'axe rapide et l'axe y , l'axe lent. En parallèle, une boucle de régulation (ou d'asservissement) mesure le courant à chaque instant, le compare à I_{t_0} et le cas échéant modifie la tension V_z afin que le courant circulant soit égal à I_{t_0} en permanence. En connaissant les propriétés du scanner z , il est possible de connaître en permanence la position de la pointe dans l'axe z . En sectionnant chaque ligne de balayage en n segments de même longueur, une matrice de points est obtenue pour la région carrée balayée. Chaque point correspond à la position en z de la pointe : il s'agit de la topographie STM. Il est habituel de tracer en même temps que la matrice en z , la variation de courant autour de I_{t_0} ayant conduit au déplacement du piézoélectrique. Cependant, avec un boîtier de signaux il est possible d'accéder à tous les signaux circulant entre l'unité de contrôle et le scanner.

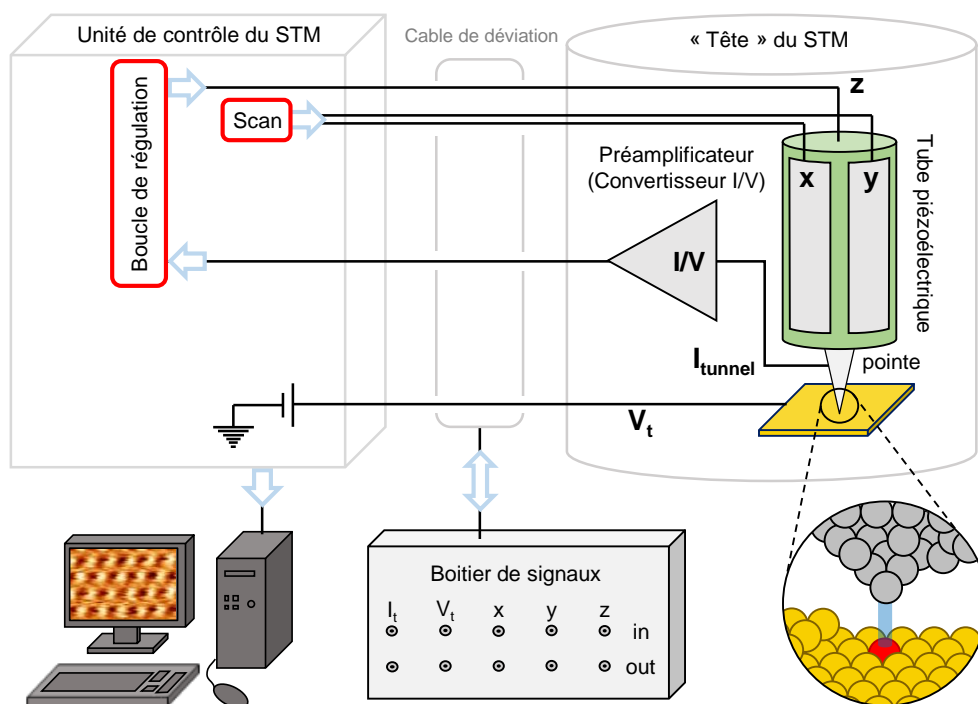


FIGURE 2.9 — Schéma de fonctionnement du microscope à effet tunnel (STM). En option, le boîtier de signaux permet d'accéder/modifier aux différents signaux électriques (pilotage du tube piézoélectrique, tension et courant tunnel...).

Les variations de hauteur mesurées par STM δZ résultent de la variation des LDOS de l'échantillon, ce qui veut dire que dans la plupart des cas, δZ n'est pas égal aux variations de hauteur réelles. Pour cela il faudrait comparer deux endroits ayant même LDOS. Par ailleurs, des molécules adsorbées sur une surface vont modifier les LDOS de celle-ci et vont permettre de les imager.

Au cours de toutes les opérations précédentes, le courant tunnel subit certains traitements

dans les différentes parties du microscope [131]. Premièrement, le courant est amplifié par un convertisseur courant tension (I/V) avec une résistance de $10^9 \Omega$ donnant la transformation $1 \text{ pA} \rightarrow 1 \text{ mV}$, pour le STM utilisé ici. Après cette opération, le signal entre dans l'unité de contrôle où il est comparé par un amplificateur différentiel au courant consigne. Ceci donne le signal $I_t - I_{t_0}$ renvoyé au scanner z (après sa transformation en une tension). Les signaux d'intérêt pour l'image sont digitalisés par un convertisseur ADC et envoyés vers l'ordinateur où le logiciel d'interface les transforme en images.

Toutes les images de cette thèse ont été obtenues en mode courant constant avec un microscope Molecular Imaging opérant à l'air. Les courants typiques utilisés ont été compris entre 1 et 200 pA et les tensions entre 0,2 et 0,8 V , les conditions précises se trouvant dans chaque image présentée. Enfin, le logiciel WSxM [134] a été utilisé pour le traitement des images (mise à plat, ajustement du contraste et atténuation du bruit à hautes fréquences, principalement).

Pointes utilisées Sauf précision contraire, les images ont été effectuées avec des pointes en Pt/Ir (90/10), coupées mécaniquement à partir d'un fil de 0,25 mm de diamètre (image MEB en figure 2.10.a). Fournisseur : GoodFellow (ref. PT045120). Conductivité thermique à 23°C : $31 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le fil est découpé en biais avec des pinces. L'angle des pinces avec le fil est de $10 - 30^\circ$ et la découpe se fait avec un mouvement continu qui éloigne la partie coupée du reste du fil. L'idée étant d'étirer le fil pendant l'opération, de sorte que les derniers atomes adoptent une forme très effilée avec l'étirement.

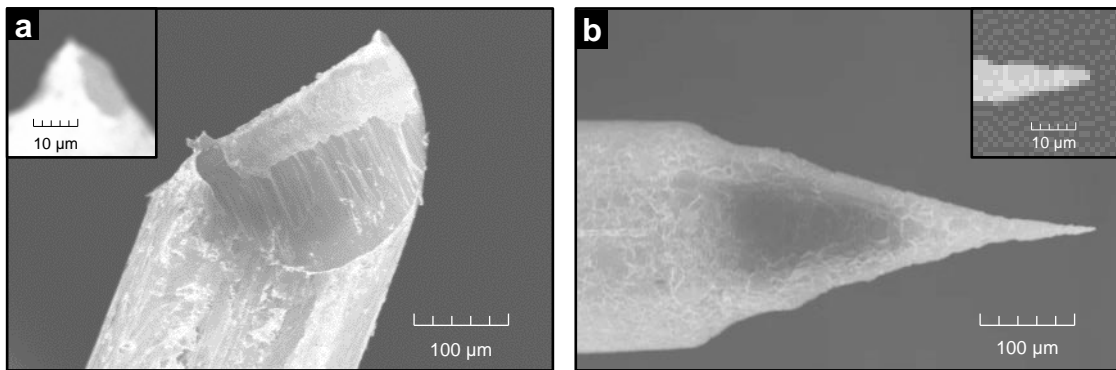


FIGURE 2.10 – Images MEB typiques des pointes STM utilisées. **a** : Pointe de Pt/Ir coupée mécaniquement. **b** : Pointe en or fabriquée par attaque électrochimique.

Des pointes en or, préparées par attaque électrochimique, ont également été utilisées (image MEB en figure 2.10.b). Leur préparation a été décrite ailleurs [135].

2.4 Couplage STM - source lumineuse

Le couplage du microscope avec une source de lumière étant un des objectifs principaux de cette thèse, le développement expérimental de cette partie est présentée dans le chapitre 4. Seulement des détails techniques seront évoqués ici.

Laser L'excitation des molécules s'est faite en utilisant une diode laser de longueur éclairant à 641 nm (Coherent Cube 640-75FP). La puissance en sortie de diode est de 75 mW et la modulation en intensité présente une fréquence de coupure de 350 kHz . Le laser est couplé à une fibre préservant la polarisation (3 mm , PVC).

Amplificateur à détection synchrone La démodulation du signal s'est faite avec un amplificateur à détection synchrone Ametek Signal Recovery modèle 7230 DSP, allant de 1 mHz à 120 kHz . Le principe de fonctionnement est montré dans la partie 4.1.2.

Chapitre 3

Auto-assemblage de molécules photo-actives sur Au(111)

Contenu du chapitre

| | |
|--|-----------|
| 3.1 Auto-assemblages de dérivés porphyriniques | 58 |
| 3.1.1 Auto-assemblage de DPPNi | 59 |
| 3.1.2 Auto-assemblages de PZn(ADA) ₂ | 62 |
| 3.1.2.1 Auto-assemblage en solution | 62 |
| 3.1.2.2 Auto-assemblage en surface | 65 |
| 3.1.2.3 Assemblages bimoléculaires à base de PZn(ADA) ₂ et mélamine | 71 |
| 3.1.3 Bilan | 74 |
| 3.2 Auto-assemblage par croissance dirigée | 76 |
| 3.2.1 Système hôte-invité, donneur/accepteur d'électrons à base de PNiSAc (D) et PTCDI (A) | 76 |
| 3.2.1.1 Réseau poreux hôte : PTCDI/mélamine + invité : ADSH (système modèle) | 77 |
| 3.2.1.2 Morphologie des auto-assemblages de PNiSAc | 78 |
| 3.2.1.3 Orientation des molécules | 81 |
| 3.2.1.4 Discussion et bilan | 83 |
| 3.2.2 Organisation en surface de polyoxométalates (POM) | 84 |
| 3.2.2.1 Greffage des molécules sur Au(111) | 84 |
| 3.2.2.2 Morphologie des couches | 86 |
| 3.2.2.3 Orientation des POM | 87 |
| 3.2.3 Systèmes Donneur/Accepteur 2D à base de polymères et fullerènes | 91 |
| 3.2.3.1 Morphologie d'une monocouche de polymère PTB7 sur Au(111) | 91 |
| 3.2.3.2 Morphologie d'un film de fullène : PC ₇₁ BM/Au(111) | 93 |
| 3.2.4 Mélange en surface | 95 |
| 3.2.5 Bilan | 96 |
| 3.3 Conclusion du chapitre | 97 |

L'auto-assemblage de molécules photo-actives en surface présente un grand intérêt dans le domaine de l'optoélectronique organique. D'une part, l'organisation de molécules à l'échelle nanométrique de façon rationnelle permet d'élaborer des systèmes en surface ayant des dimensions et des géométries contrôlées. Par exemple, des nano-domaines d'une molécule A dans une matrice 2D de B peuvent être obtenus en utilisant une stratégie de type hôte-invité [136]. D'autre part, les auto-assemblages auront des propriétés optiques données si les molécules utilisées sont photo-actives. Il est imaginable que ces propriétés puissent dépendre de la géométrie de l'assemblage obtenu.

Ainsi, les molécules sont utilisées en tant que briques élémentaires dans l'élaboration des structures ordonnées à grande échelle. Les interactions intermoléculaires, agissent comme élément de cohésion entre ces briques. Les interactions supramoléculaires en particulier, sont à l'origine de liaisons à la fois réversibles et robustes entre molécules. Cela permet d'obtenir des réseaux de taille et de géométrie bien définies.

Outre l'étude fondamentale de ces réseaux, ils peuvent être utilisés comme gabarit organique dans la croissance d'une couche moléculaire nanostructurée. De cette façon, ce chapitre est consacré à l'auto-assemblage par chimie supramoléculaire, de briques moléculaires photo-actives. Il se divise en deux parties.

Dans la première partie, l'auto-assemblage de dérivés de porphyrines en solution et en surface, permettra de mettre en évidence les liaisons H et les interactions de van der Waals (entre phényles, chaînes aliphatiques, ...). Il sera également possible d'évaluer leur impact sur la géométrie des structures obtenues et de définir certains paramètres expérimentaux qui permettent d'« agir » sur ces liaisons.

En deuxième lieu, des systèmes bimoléculaires seront élaborés en employant le principe de la croissance dirigée. En effet, une première couche moléculaire peut diriger, par sa structure et ses interactions supramoléculaires, la mise en ordre d'une deuxième molécule. Ceci sera utilisé pour disperser et séparer des molécules en surface, mais aussi pour combiner des donneurs d'électrons avec des accepteurs. Ce dernier volet ouvre des portes pour les études sous éclaircissement qui feront l'objet du dernier chapitre.

Les outils d'analyse sont, le STM pour caractériser l'architecture des assemblages moléculaires sur Au(111) et le PM-IRRAS pour sonder les interactions intermoléculaires.

3.1 Auto-assemblages de dérivés porphyriniques

Les porphyrines sont une famille de composés présents dans la nature mais aussi synthétisables en laboratoire. Le grand intérêt de ces composés, provient de leurs propriétés structurales ainsi que de leurs propriétés optiques.

Quant à la structure, ces molécules se caractérisent par leur macrocycle tetrapyrrolique plan et π -conjugué (*cf.* figure 3.1.a).

En effet, une porphyrine non métallée est appelée base libre alors que la métallo-porphyrine contient un cation métallique dans la cavité du macrocycle. Les porphyrines peuvent être substituées en leurs positions 5, 10, 15 et 20, appelées aussi positions *meso*. Ces molécules interagissent

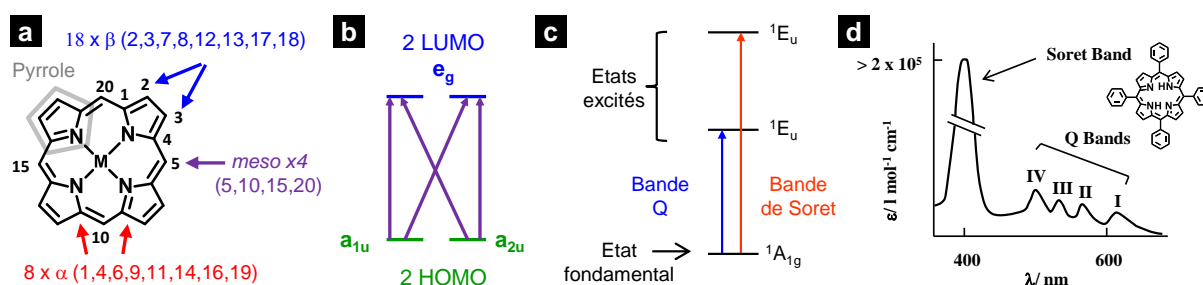


FIGURE 3.1 – **a** : Structure type d'une porphyrine métallée. **b** : Schéma énergétique des quatre orbitales moléculaires impliquées dans le modèle de Gouterman qui explique les transitions électroniques dans les porphyrines. **c** : États électroniques découlant des transitions entre les orbitales précédentes. **d** : Spectre d'absorption type d'une porphyrine non métallée : la tétraphénylporphyrine (adaptée à partir de la référence [137]).

entre elles principalement par « π -stacking », les 26 électrons π du macrocycle étant favorables à ce type d'interactions.

Quant aux propriétés optiques des porphyrines, elles découlent d'une structure électronique particulière et sont décrites par le modèle de Gouterman [138]. Dans ce modèle, quatre orbitales frontières de la molécule sont considérées : deux LUMO (symétries a_{1u} et a_{2u}) et deux HOMO (de même symétrie e_g), comme indiqué dans la figure 3.1.b. Les couplages électroniques entre ces orbitales résultent en deux états excités possibles à l'origine de deux bandes d'absorption dans le visible : la bande de Soret (ou bande B) et la bande Q (cf. figure 3.1.c).

Le métal et les substituants auront un impact sur les énergies relatives des orbitales et plusieurs bandes de Soret et plusieurs bandes Q pourront alors être observées dans le spectre d'absorption [139]. C'est ainsi que la tétraphénylporphyrine (TPPH₂), par exemple, possède le spectre d'absorption montré dans la figure 3.1.d. La bande de Soret, vers 400 nm possède un très fort ϵ ($> 2.10^5 L.mol^{-1}.cm^{-1}$). De plus, les quatre bandes Q apparaissent distinctement vers 600 nm. Lorsque la porphyrine est métallée (par Ni ou Zn par exemple), il y a un gain de symétrie dans la molécule qui conduit à la disparition de certaines bandes Q.

La modulation des propriétés optiques des porphyrines peut donc se faire par le contrôle de la structure de la molécule. De même, il est intéressant d'étudier comment il est possible de moduler ces propriétés, en contrôlant l'auto-assemblage de la molécule. Les deux sections suivantes sont dévolues à l'étude des auto-assemblages de deux dérivés de porphyrines. Le premier, appelé DPPNi est un système modèle dans lequel le moteur de l'organisation moléculaire est basé sur les interactions de type π . Le second, nommé PZn(ADA)₂, est fonctionnalisé par des groupements spécifiques lui permettant d'établir des liaisons H spécifiques.

3.1.1 Auto-assemblage de DPPNi

La 10,20-diphénylporphyrinato-nickel(II) ou **DPPNi** est une porphyrine de Nickel substituée par deux phényles, en positions 10 et 20 (figure 3.2.a). Cette porphyrine peut interagir par π -stacking au niveau de ces groupements.

Pour l'auto-assemblage de cette molécule sur Au(111), des solutions de concentration comprise entre 10^{-4} et $5.10^{-5} mol.L^{-1}$ dans le dichlorométhane (DCM) ont été préparées. Une goutte de 10 μL de cette solution est déposée sur l'or préalablement nettoyé (surface d'environ

$4 \times 4 \text{ nm}^2$). Le séchage se fait naturellement à l'air et dure environ 1 min.

Les assemblages sont ensuite caractérisés par STM. L'image à grande échelle de la figure 3.2.a montre que la surface est entièrement recouverte par des molécules de DPPNi. Les molécules forment une monocouche polycristalline dont les limites de domaine sont marquées par la présence de zones amorphes (pointillées). La taille des domaines dépasse les 50 nm. La transformée de Fourier (TF) de l'image montre clairement les ordres successifs des fréquences spatiales correspondant à la maille formée par les molécules. Le dédoublement des taches est conforme aux deux orientations observées dans l'image STM, décalées de $60^\circ \pm 2^\circ$ entre elles. Enfin, la reconstruction en chevrons (maille $22 \times \sqrt{3}$) de l'or sous-jacente est visible par transparence (doubles bandes plus claires).

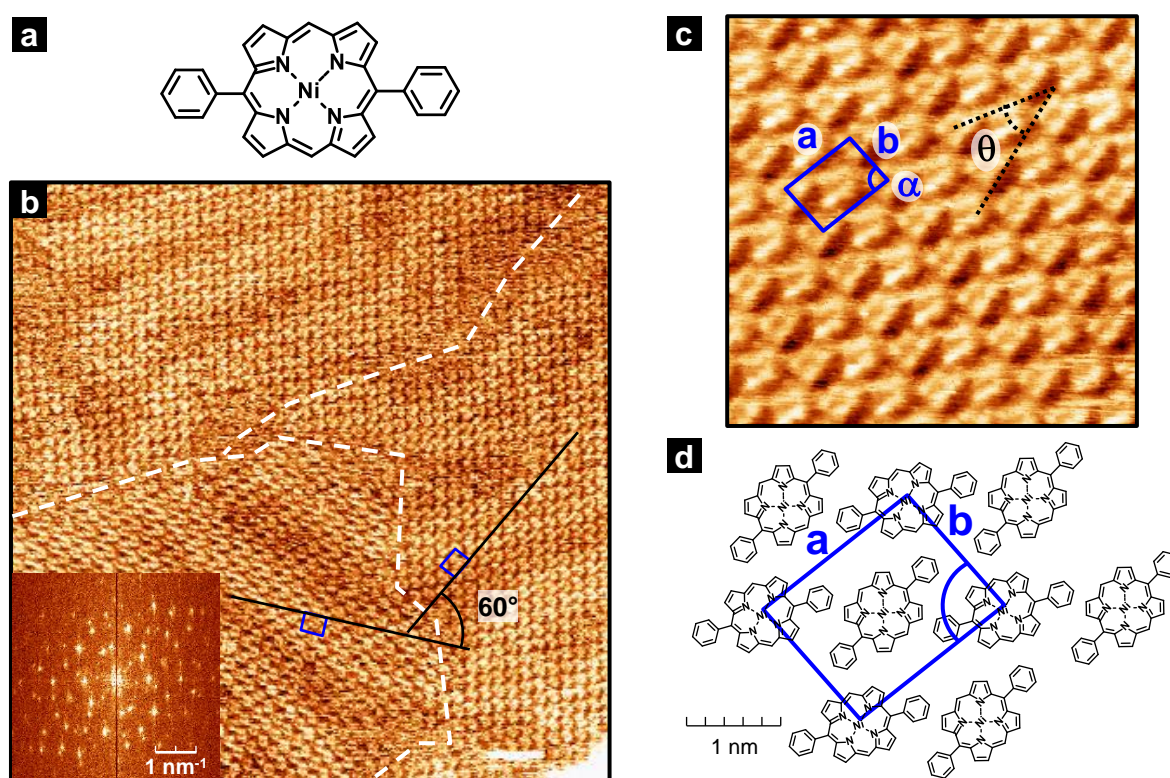


FIGURE 3.2 – **a** : Structure de la molécule de DPPNi. **b** : Image STM d'une monocouche de DPPNi ($50 \times 50 \text{ nm}^2$), transformée de Fourier en médaillon. **c** : Image haute résolution ($7 \times 7 \text{ nm}^2$). [$V_t = -0,4 \text{ V}$; $I_t = 200 \text{ pA}$]. **d** Proposition de modèle moléculaire de l'auto-assemblage sur Au(111)

En haute résolution (image 3.2.c), la structure intra-moléculaire peut être observée. Chaque molécule est composée de quatre lobes brillants disposés en carré avec une tache sombre au centre. Autour de ce carré, il y a des zones allongées de contraste sombre. Par comparaison aux dimensions de la molécule, les quatre lobes brillants sont attribués aux quatre pyrroles, et la zone sombre centrale, au cation de nickel (II). La position des groupement phényle n'est pas clairement identifiable puisqu'ils se trouvent dans les zones de contraste sombre. Par ailleurs, les molécules adoptent un motif en chevrons, la désorientation entre deux lignes adjacentes vaut $\theta = 31^\circ \pm 4^\circ$.

Une maille élémentaire de cet assemblage, contenant deux molécules de DPPNi, peut être

construite (elle est superposée en bleu sur l'image). Les paramètres mesurés sont : $a = 1,91 \pm 0,1 \text{ nm}$, $b = 1,52 \pm 0,1 \text{ nm}$ et $\alpha = 87^\circ \pm 2^\circ$. Ces mesures sont comparables à celles trouvées pour cette même molécule sur Ag(111) [140] ($a^{Ag} = 2,00 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$, $b^{Ag} = 1,60 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$ et $\alpha^{Ag} = 85^\circ \pm 0,5^\circ$). Cependant, dans ce dernier cas les molécules tournent de $\alpha^{Ag} \approx 17^\circ$ contre $\approx 31^\circ$ sur Au(111). Dans le modèle de la figure 3.2.d, l'axe phenyle-phényle (axe long) est parallèle au segment a , ce qui conduit à une distance de a entre molécules orientées dans la même direction ainsi qu'au rapprochement des phényles des pyrroles du macrocycle. Une autre alternative consiste à placer l'axe long de la molécule selon la direction du segment b . Dans le deuxième cas, la distance entre molécules de même orientation, selon l'axe long est égale à b , ce qui occasionne la superposition des atomes de carbone extrêmes des groupements phényles.

Les interactions entre molécules de DPPNi sont de type van der Waals entre les hydrogènes des pyrroles et le système π -conjugué des phényles. À titre de comparaison, l'énergie de stabilisation (calculée sans la surface) d'un dimère de tétraphénylporphyrine (TPPH₂) est d'environ -14 kJ.mol^{-1} [141]. Ces énergies sont suffisantes pour servir de moteur à la mise en ordre dans le cas de la DPPNi. Quant aux interactions avec la surface, selon la réactivité du cation central, ces composés établissent des interactions plus ou moins fortes avec des surfaces. Des calculs (DFT) sur des porphyrines de Pd et Mn, montrent des énergies d'adsorption respectives de -24 à -26 kJ.mol^{-1} et -65 à -83 kJ.mol^{-1} sur Au(111) [142]. En effet, il a été observé que l'énergie d'adsorption des porphyrines diminue avec l'énergie des orbitales d ($3d$ ou $4d$) du métal central. Ces énergies diminuent dans la série $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Zn}$, avec la saturation en électrons des orbitales d [143].

Les paramètres a et b mesurés pour l'auto-assemblage de DPPNi sont similaires à ceux trouvés sur de l'argent Ag(111) monocristallin (*cf.* figure 3.2.f). Sur ce métal, les molécules forment un film monocristallin avec une relation d'épitaixie où une molécule sur deux retrouve un site d'adsorption équivalent sur les atomes d'Ag.

Sur Au, plusieurs domaines cristallins sont observés en relation avec la cristallinité de la surface d'or. L'angle de 60° qu'il peut y avoir entre domaines est compatible avec les directions cristallographiques du substrat (angle formé entre directions atomiques denses). Il existe donc une relation claire entre l'orientation des domaines moléculaires et les directions cristallographiques du métal support. L'angle entre molécules adjacentes θ , plus important dans le cas de l'or, pourrait également être expliqué par une géométrie d'adsorption différente entre les deux métaux, bien que la relation précise avec la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ reste à déterminer (des expériences LEED¹ étant particulièrement pertinentes dans ce cas).

Le modèle moléculaire proposé est le plus probable en se basant sur les mesures STM. Le mode d'agencement en chevrons des molécules est le même que sur Ag(111) mais avec un angle θ différent. Enfin, l'auto-assemblage de DPPNi sur Au(111) est dirigé en grande partie par les interactions avec le substrat. Celles-ci sont relativement faibles mais plus fortes que celles entre molécules, ce qui impose des angles particuliers. Néanmoins, les interactions de van der Waals entre molécules sont visibles au rapprochement des systèmes π -conjugués. Cette étude peut guider des futures analyses DFT.

1. Low-energy electron diffraction.

3.1.2 Auto-assemblages de PZn(ADA)₂

Le système présentée par la suite repose sur une brique moléculaire, synthétisée au laboratoire [120, 121], qui comporte des groupements capables d'établir des liaisons H. Ces liaisons, directionnelles et spécifiques sont plus fortes que les interactions de van der Waals. En effet, dans le but d'obtenir des assemblages à géométrie programmée à partir de briques moléculaires, des interactions directives sont nécessaires.

Ainsi, une étude des interactions intermoléculaires en solution sera faite avant de passer à l'auto-assemblage en surface. Enfin, l'auto-assemblage mixte de cette molécule avec une molécule complémentaire sera étudiée.

3.1.2.1 Auto-assemblage en solution

La molécule de 5,15[1-butyl-6-éthynyl-uracil]-10,20-diphénylporphyrinato-zinc(II) nommée ici PZn(ADA)₂ (figure 3.3.a) est fonctionnalisée sur les positions 10 et 20 par des substituants phényles et sur les positions 5 et 15 par des groupements 6-éthynyl-N-butyluracil. La triple liaison C≡C (« éthynyl »), sert d'espaceur rigide et conjugué entre le macrocycle et le N-butyluracil. Ce dernier possède les fonctions chimiques permettant la formation de liaisons H intermoléculaires. En effet, les atomes d'oxygène de la fonction imide sont accepteurs de liaison H alors que le groupe N-H en est donneur. L'uracile définit un « synthon » de type ADA, faisant de PZn(ADA)₂ une brique moléculaire :

- Plane,
- Conjuguée,
- Donneur d'électrons,
- De symétrie globale linéaire pouvant établir 3 liaisons H à chaque extrémité.

La géométrie de PZn(ADA)₂ a été optimisée par DFT dans l'équipe de modélisation du laboratoire² (cf. figure 3.3.a). La longueur et la largeur calculées pour la molécule sont : $L = 2,24$ nm et $l = 1,77$ nm. Le plan du macrocycle et les groupements phényle forment un angle dièdre de $65,6^\circ$. La barrière de rotation des uraciles autour de l'axe C≡C est de $E_{\text{Ura}}^{\text{rot}} = 4,2$ kJ.mol⁻¹, et un minimum d'énergie est observé pour un angle de 17° entre le plan du macrocycle et celui des uraciles. Enfin, des dimères où la molécule interagit par deux liaisons H (calculés sans la chaîne butyle) possèdent une énergie de stabilisation de $-52,7$ kJ.mol⁻¹, par rapport aux deux molécules isolées (cf. figure 3.3.b).

Étude des assemblages par spectroscopie d'absorption La spectroscopie d'absorption est une technique efficace pour déceler la présence d'assemblages en solution, dans le cas de chromophores tels que les porphyrines [144, 145]. D'autre part, les solvants utilisés ont été le DMSO et DCB³. La particularité de ces solvants est que le DMSO établit lui-même des liaisons H intermoléculaires alors que le DCB non.

La figure 3.4.a montre les spectres d'absorption à une concentration de 10^{-5} mol.L⁻¹ de PZn(ADA)₂ dans le DMSO et dans le DCB (concentration de 10^{-5} mol.L⁻¹). Dans le DMSO, le spectre possède une bande de Soret à 456 nm ($\varepsilon_{456} = 1,5.10^5$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) et une bande

2. Collaboration avec F. Maurel et M. Seydou, laboratoire ITODYS, Université Paris Diderot

3. diméthylsulfoxyde et *ortho*-dichlorobenzène.

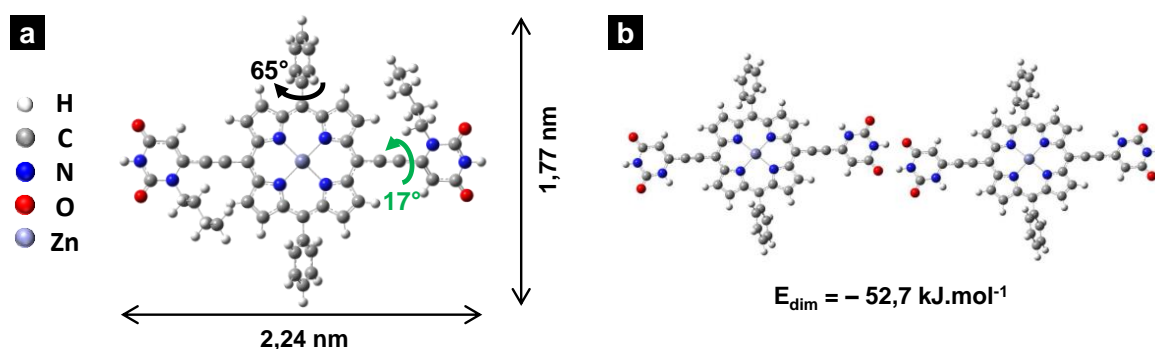


FIGURE 3.3 – a : Géométrie de PZn(ADA)₂, optimisée par DFT. b : Dimère de PZn(ADA)₂ avec deux liaisons H entre deux substituants N-butyluracyle.

Q à 670 nm ($\epsilon_{670} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Dans le DCB, le spectre est très différent : la bande de Soret est dédoublée en deux bandes à 456 nm ($\epsilon_{456} = 3,4 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 491 nm ($\epsilon_{491} = 7,1 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). La bande Q subit un effet bathochrome à 732 nm et est d'intensité comparable à celle de la bande de Soret ($\epsilon_{732} = 5,4 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Un décalage « bathochrome » très important, de $\Delta\nu_{\text{Soret}} = +62 \text{ nm}$, est donc observé sur la bande Q.

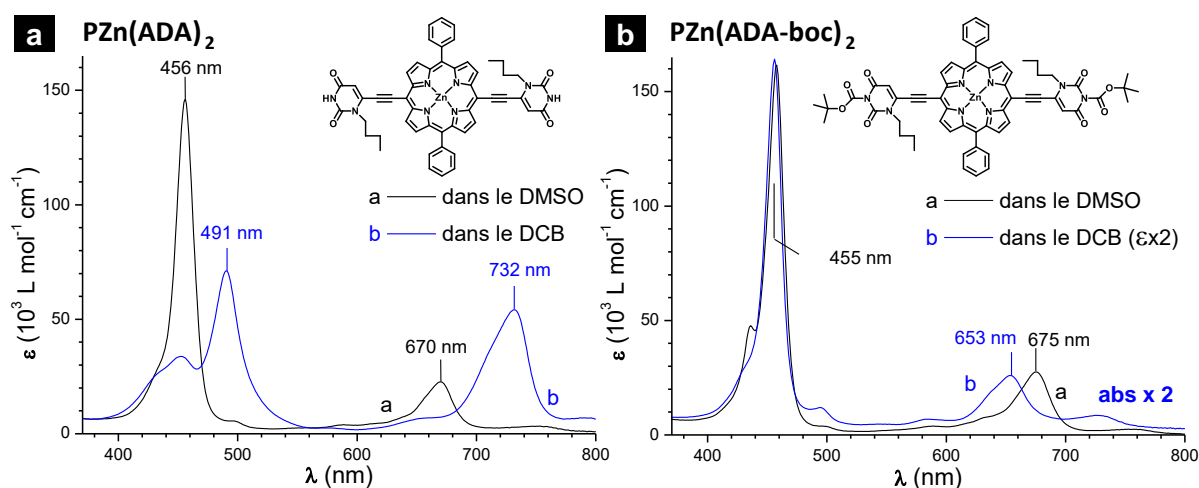


FIGURE 3.4 – Spectres d'absorption des dérivés de porphyrines à l'étude dans le DCB et le DMSO ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). a : PZn(ADA)₂(boc)₂. b : PZn(ADA)₂.

À titre comparatif, la figure 3.4.a montre les spectres de PZn(ADA)₂(boc)₂ aux mêmes concentrations dans les mêmes solvants. Dans cette molécule, la fonction amine est bloquée par un groupe *tert*-butoxycarbonyle (boc), qui empêche la formation de liaisons H par l'élimination de l'hydrogène et par encombrement stérique. Dans le DMSO la bande de Soret (455 nm, $\epsilon_{455} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et la bande Q (675 nm, $\epsilon_{675} = 2,7 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) se trouvent aux mêmes longueurs d'onde et avec des intensités équivalentes, par rapport au spectre de PZn(ADA)₂ (déprotégée) dans le DMSO. Dans le DCB, la bande de Soret est observée à 455 nm et la bande Q subit un déplacement « hypsochrome » de $\Delta\nu_Q = -22 \text{ nm}$. Un effet « hyperchrome » est observé entre les spectres dans les deux solvants, étant donné que pour une même concentration des valeurs de ϵ deux fois plus faibles sont mesurées dans le DCB.

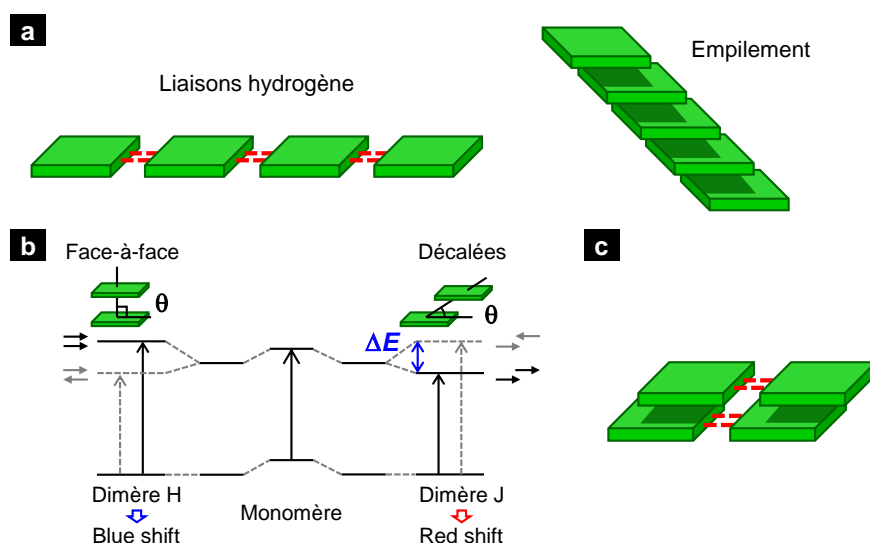


FIGURE 3.5 – **a** : Associations modèles, entre molécules, par liaisons H uniquement (à gauche) et par empilement uniquement (à droite). **b** : Diagrammes énergétiques expliquant les décalages des énergies des transition d'une molécule de colorant, en fonction du type d'association intermoléculaire (adapté à partir de [146]). **c** : Structure proposée pour les auto-assemblages de PZn(ADA)₂ dans le DCB.

Les décalages les plus importants sont donc observés pour la molécule pouvant établir des liaisons H en solution, c'est-à-dire dans le DCB. Des liaisons H sont vraisemblablement présentes dans la solution de PZn(ADA)₂ dans le DCB (*cf.* figure 3.5.a). Or, cela ne suffit pas expliquer les décalages de quelques dizaines de *nm* observés. D'autres structures, telles que des empilements (*cf.* figure 3.5.a), doivent être présentes en solution.

Afin de déterminer la géométrie de ces empilements, il faut considérer les moments de transition de la molécule. Ceux-ci possèdent des directions particulières dans l'espace et des couplages peuvent avoir lieu selon la géométrie des assemblages [146]. Les transitions dans le cas présent étant de type excitonique, M. Kasha et al. ont transposé le modèle de l'exciton à la spectroscopie d'agrégats moléculaires [147]. Dans le cas particulier d'un dimère, il a été établi théoriquement que le couplage excitonique induit une levée de dégénérescence associée à une énergie ΔE tel que définie dans la figure 3.5.b. Ce paramètre est en relation avec la géométrie des dimères par :

$$\Delta E = \frac{2 |\mathbf{M}|^2}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (3.1)$$

où \mathbf{M} est le moment dipolaire de transition, r la distance entre les centres des molécules et θ l'angle entre l'axe des centres et l'axe de polarisation du dipôle (*cf.* figure 3.5.b). Pour $\theta = 54,7^\circ$, ΔE est nul. Deux cas de figure se distinguent alors de part et d'autre de cette valeur. Premièrement, si $\theta < 54,7^\circ$, les molécules sont décalées et les agrégats sont dits de type *J*. Le couplage entre moments se fait seulement lorsque les dipôles sont polarisés dans le même sens et dans ce type d'agrégats ceci correspond à une situation plus faible en énergie que la transition dans le monomère. Il y aura donc un décalage bathochrome dans le spectre. À l'opposé, si $\theta > 54,7^\circ$, l'empilement se fait face-à-face (agrégats de *type H*) et le déplacement observé est hypsochrome.

Les décalages bathochromes observés dans les spectres sont compatibles avec la présence d'agrégats J de porphyrines dans le DCB. Or, ici ces agrégats se forment uniquement en présence de liaisons H. Par ailleurs, l'exaltation de la bande Q par rapport à la bande de Soret a déjà été observée dans des agrégats de porphyrines où la bande de Soret présente un déplacement bathochrome et elle est attribuée à un couplage (Q–B) entre les deux types de bandes [148]. À partir de là, la structure de la figure 3.5.c est proposée pour les agrégats J de PZn(ADA)₂ dans le DCB.

En conclusion, la spectroscopie d'absorption UV-Visible montre que la PZn(ADA)₂ établit des liaisons H qui conduisent également à des agrégats de type J. De plus, l'influence du solvant sur les agrégats a été étudiée : ils sont défavorisés dans les solvants établissant eux-mêmes des liaisons H. La présence des agrégats induit des changements importants dans les propriétés optiques de la molécule. En perspective, des calculs TD-DFT, en cours, confirmeront la structure des assemblages et pourront éclaircir les épaulements et bandes résiduelles présentes sur les spectres. Le dépôt de ces structures par diverses méthodes, à partir de solutions, peut être envisagé. Il est alors possible d'imaginer des structures supramoléculaires intéressantes (nano-fils ou nano-plaquettes...) sur des surfaces, voire sur des dispositifs (transistors, diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques...). Néanmoins, cette thèse s'intéresse par la suite aux assemblages bidimensionnels de PZn(ADA)₂ sur Au(111).

3.1.2.2 Auto-assemblage en surface

Cette partie traite de la transposition, en surface, d'assemblages 2D dirigés par liaisons H. L'objectif est de mettre en évidence l'influence des groupes chimiques donneurs (D) et accepteurs (A) de liaison H, sur la mise en ordre d'architectures supramoléculaires 2D sur Au(111).

Afin de solubiliser au mieux la molécule, un solvant établissant des liaisons H a été privilégié pour l'élaboration des couches moléculaires : le N,N-diméthylformamide (DMF). Cherchant à optimiser le taux de recouvrement de la surface par l'assemblage moléculaire, différents temps d'immersion ont été testés. Il ressort que PZn(ADA)₂ adopte une structure différente en fonction du taux de couverture. Ainsi, une analyse comparative à deux temps d'immersion sera menée dans cette partie.

Les échantillons ont été élaborés par immersion dans des solutions à $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le DMF, à $T = 105 \text{ °C}$. Les solutions ont été préchauffées à cette température pendant 45 minutes avant le trempage des substrats. Les deux temps d'immersion sélectionnés sont : (i) 1,5 min avec un rinçage de quelques secondes et (ii) 5 min avec un rinçage de 5 min. Les rinçages ont été faits à température ambiante dans du DMF pur, et le séchage s'est fait sous flux d'argon sec.

Morphologie des assemblages en fonction du temps d'immersion À des temps d'immersion de 1,5 minutes, des images comme celles montrées dans la figure 3.6.a sont obtenues. Des taches brillantes de taille compatible avec des molécules individuelles y sont trouvées. La transformée de Fourier de l'image montre un anneau diffus et allongé, signature de distances caractéristiques et d'ordre à courte distance. Il y a en effet des arrangements récurrents qui pavent l'espace : des structures en triangle (3 molécules) et en étoile à 5 branches (mises en évidence par les contours bleus sur l'image).

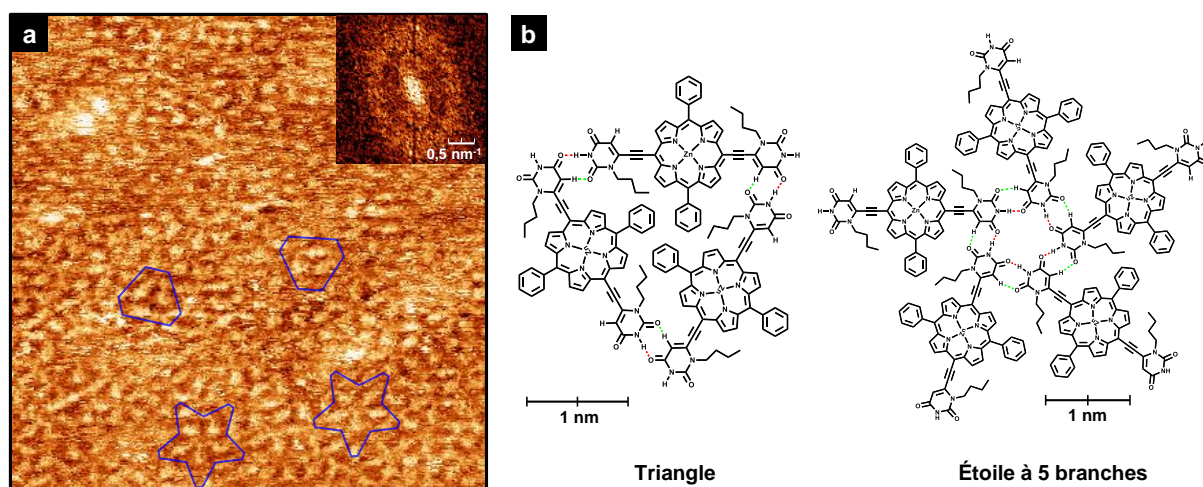


FIGURE 3.6 — **a** : Image STM et transformée de Fourier de l'auto-assemblage de PZn(ADA)_2 obtenus à 1,5 min d'immersion. $30 \times 30 \text{ nm}^2$ [$V_t = -0,4 \text{ V}$; $I_t = 100 \text{ pA}$]. **b** : Structures moléculaires proposées pour les arrangements à 3 et à 5 molécules observés.

Les arrangements proposés dans la figure 3.6.b sont en accord avec les observations STM (la taille de la molécule respecte celle de la structure calculée). Deux conditions sont imposées pour les liaisons H ici : la colinéarité des atomes dans la liaison $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ ainsi que l'angle de 120° entre les liaisons $\text{N}-\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$.

Dans les deux structures, il y a des liaisons H de type $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ entre terminaisons D et A de liaison H (pointillés rouges). Mais il y a également des liaisons $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$ qui impliquent l'hydrogène en position 5 de l'uracile (pointillés verts). Le premier type possède une énergie de liaison (différence d'énergie entre les groupements éloignés à l'infini et la liaison établie) de $\approx -26 \text{ kJ.mol}^{-1}$ comme il a été calculé dans le dimère de la figure 3.3.b. Le deuxième type, est plus faible puisque le carbone portant l'hydrogène est peu électronégatif : leur énergie est comprise entre -8 et -16 kJ.mol^{-1} .⁴ Quant aux interactions de van der Waals entre deux phényles voisins, une énergie d'environ -7 kJ.mol^{-1} est estimée en considérant la moitié de l'énergie d'un dimère de TPPH_2 (qui est lié par deux paires de phényles en interaction distants de $3,9 \text{ \AA}$ [141]).

Dans la structure triangulaire, chaque molécule est engagée dans deux liaisons H fortes et deux liaisons H faibles. Dans la structure en forme d'étoile, une des extrémités de la molécule est totalement engagée dans des liaisons H, deux fortes et deux faibles. Dans les deux cas, les groupes D et A en périphérie des motifs sont engagés dans des motifs voisins. D'autre part, les centres des phényles voisins sont éloignés d'environ 5 \AA , ce qui permet de supposer une énergie de -7 kJ.mol^{-1} tout au plus.

Il est possible à partir de là, d'avoir un ordre de grandeur de la stabilisation des structures par liaisons H. Les énergies de chaque liaison/interaction sont additionnées, ce qui donne une énergie comprise entre -41 et -49 kJ.mol^{-1} pour les deux assemblages considérés, étant donné que dans les deux cas, le nombre de liaisons de chaque type, divisé par le nombre de molécules

4. Cet ordre de grandeur est communément admis pour les liaisons H, d'après les mesures faites par calorimétrie durant la seconde moitié du XX^{me} siècle [7].

reste le même. Or, en considérant les images STM, des interactions sont établies entre motifs adjacents. Selon les modèles, chaque molécule possède, tout au plus, trois groupements D et A qui peuvent interagir avec les structures voisines. Cela rajoute une énergie de -13 kJ.mol^{-1} , au bilan de la molécule, pour chaque liaison supplémentaire établie : entre -54 et -62 kJ.mol^{-1} pour 1 liaison, entre -67 et -75 kJ.mol^{-1} pour 2 liaisons et entre -80 et -88 kJ.mol^{-1} pour 3 liaisons. Enfin, les deux motifs tournent autour d'un axe central perpendiculaire au plan des molécules, ce qui les rend chiraux en surface.

En somme, l'auto-assemblage de PZn(ADA)_2 à des temps d'immersion de 1,5 minutes donne des structures chirales à 3 et 5 molécules, malgré la géométrie linéaire de la molécule et la structure prévue pour le dimère. En effet, dans les arrangements observés, les liaisons H du dimère sont présentes, mais il y a en plus les liaisons avec l'hydrogène en position 5 de l'uracile, conduisant à une maximisation du nombre de liaisons par molécule.

Cependant, une évolution de ce système a été constatée à des temps d'immersion de 5 min. La topographie observée sur ces échantillons est présentée dans la figure 3.7. À grande échelle (figure 3.7.a) les molécules, en contraste brillant, forment une maille avec une certaine porosité, de même que la séparation entre molécules. La TF montre un anneau diffus avec 6 taches larges, ce qui témoigne d'un ordre local en surface. Cependant, des domaines ordonnés d'une dizaine de nm d'étendue ont pu être trouvés (cf. annexe A.1.a). La figure 3.7.b montre un domaine de ce type.

Les résultats STM ne permettent pas de distinguer clairement le contour des molécules. En effet, la topographie montre une maille de contraste clair avec des cavités (pores) sombres disposées en un système oblique (maille parallélogramme). La transformée de Fourier le montre clairement avec les six points brillants qui forment les sommets d'un hexagone. Étant donné la disposition régulière des pores, une maille peut être définie pour décrire leur disposition (en bleu sur l'image). Les paramètres de maille trouvés sont : $a = 1,29 \pm 0,1 \text{ nm}$, $b = 1,53 \pm 0,1 \text{ nm}$ et $\alpha = 65^\circ \pm 4^\circ$.

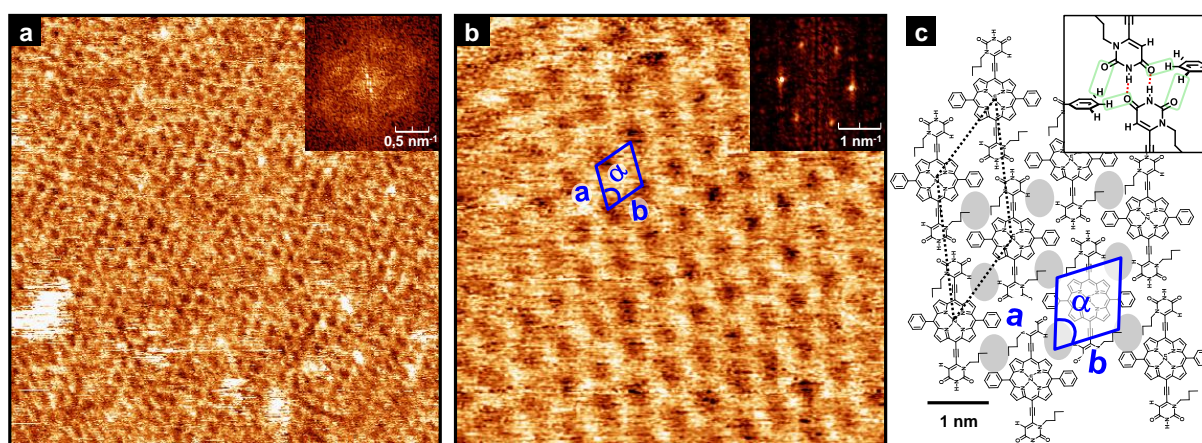


FIGURE 3.7 – Images STM et transformées de Fourier d'assemblages de PZn(ADA)_2 obtenus après 5 min d'immersion. **a** : $30 \times 30 \text{ nm}^2$ [$V_t = -0,4 \text{ V}$; $I_t = 100 \text{ pA}$]. **b** : $15 \times 15 \text{ nm}^2$ [$V_t = -0,2 \text{ V}$; $I_t = 500 \text{ pA}$]. **c** : Structure proposée pour les parties ordonnées de PZn(ADA)_2 , construite à partir de la maille en bleu.

Cette structure contraste avec celle obtenue aux très courts temps d'immersion. Pour l'ex-

plier, il faut considérer un arrangement linéaire de PZn(ADA)_2 . Ainsi, une ligne est formée à partir de dimères liés par deux liaisons H. En faisant coulisser deux lignes adjacentes jusqu'à obtenir des pores compatibles à ceux mesurés dans l'image, la structure proposée dans la figure 3.7.c est obtenue. Les pores correspondant aux disques gris, dont la maille est reportée dans la figure, contiennent les chaîne butyles, ce qui veut dire que leur contraste STM est très faible. La maille en bleu contient $1/2$ molécule, ce qui veut dire qu'il ne s'agit pas de la maille élémentaire, cette dernière est représentée en pointillés noirs.

Le modèle suppose la disposition à plat des molécules, hypothèse qui doit être vérifiée avant de discuter sur les liaisons H et les interactions présentes dans ce système.

Orientation des molécules Le spectre PM-IRRAS d'une couche de PZn(ADA)_2 (5 min d'immersion) est présenté en figure 3.8. Afin d'évaluer l'orientation de la molécule sur la surface, il est comparé au spectre isotrope de la poudre (acquis en mode ATR). En effet, les variations relatives d'intensité des bandes, entre le spectre du composé isotrope et celui du film moléculaire sur or, témoignent de l'orientation prise par la molécule sur la surface. Ainsi, les bandes seront d'autant plus intenses en PM-IRRAS que leur direction de polarisation sera proche de la normale à la surface (*cf.* règle de sélection, partie [expérimentale]).

L'attribution des bandes, présentée dans le tableau 3.1, s'est faite à partir de la littérature, [149, 150] complétée par des études antérieures dans l'équipe sur d'autres molécules de porphyrine [151]. Par commodité de représentation, les spectres ont été normalisés en intensité par rapport aux bandes à 2928 cm^{-1} et 2924 cm^{-1} . Les axes de polarisation sont définis sur le schéma de la molécule, l'indice « pyr » correspond au macrocycle tetrapyrrole et l'indice « ph » aux phényles latéraux. Par convention, l'axe normal au plan du groupement considéré est polarisé N et l'axe L correspond à l'axe long. N est perpendiculaire au macrocycle et à l'axe phényle/phényle.

Une première observation est que la bande intense à 2179 cm^{-1} dans le spectre isotrope se trouve totalement éteinte c'est-à-dire au niveau du bruit de fond, dans le spectre de la surface. Elle correspond à la vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ et possède une polarisation L_{pyr} . D'une part, cela montre que l'axe L_{pyr} se trouve parallèle à l'axe x et donc au plan de la surface. D'autre part, cela permet d'estimer l'incertitude sur la mesure des angles, en estimant le niveau de bruit sur la mesure des surfaces, ici une erreur de 10° est obtenue. D'autre part, les bandes les plus intenses dans le spectre de la poudre se trouvent à 1672 cm^{-1} et 1708 cm^{-1} . Elles sont caractéristiques de la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ des carbonyles. Dans le spectre obtenu sur la surface, ces deux bandes sont très atténuées. En effet, dans le spectre PM-IRRAS il y a une bande à 1714 cm^{-1} et un massif comportant des pics à 1660 cm^{-1} et 1746 cm^{-1} . Ce dernier pic est décalé en fréquence ; par rapport au spectre de la poudre, de $+38\text{ cm}^{-1}$ et est attribué à un carbonyle établissant des liaisons H différentes de celles présentes dans le spectre de la poudre.

Dans la région entre 700 et 1600 cm^{-1} , de nombreuses bandes sont présentes, celles attribuées aux groupements uracile sont marquées par une étoile à titre indicatif. Certaines de ces bandes ne peuvent pas être attribuées de façon spécifique à des vibrations de la molécule tandis que d'autres ne possèdent pas de polarisation clairement établie. Il y a néanmoins, des vibrations possédant des polarisations clairement identifiées. Il s'agit, en particulier, des élongations $\nu(\text{C}=\text{C})$ et des déformations des liaisons C–H. Ces vibrations ont pu être attribuées distinctement aux phényles

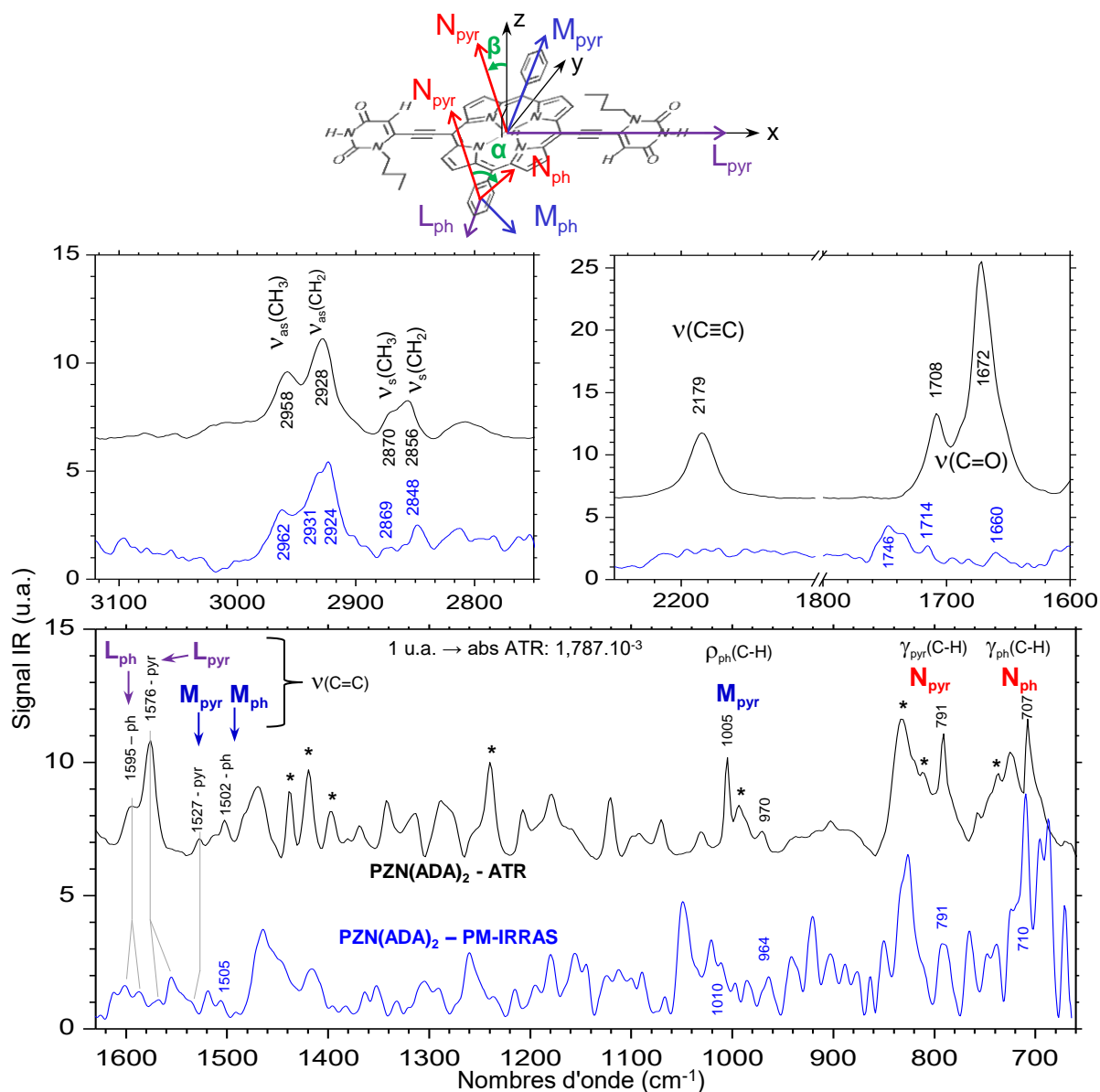


FIGURE 3.8 – Axes de polarisation et spectres infrarouges de PZn(ADA)_2 . Le spectre noir est le spectre isotrope de la poudre acquis en mode ATR. Le spectre bleu correspond au spectre PM-IRRAS d'une couche élaborée avec 5 minutes de trempage. Les étoiles montrent des bandes attribuées aux groupements uracile.

ou aux groupements pyrrole de PZn(ADA)_2 , comme indiqué sur le spectre.

En ce sens, la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ est associée à plusieurs bandes entre 1500 et 1600 cm^{-1} . Les deux premières, à 1595 cm^{-1} (L_{ph}) et 1576 cm^{-1} (L_{pyr}) sont atténuées dans le spectre de la surface où elles correspondent à une multitude de pics de très faible intensité. Ensuite il y a une bande à 1527 cm^{-1} polarisée M_{ph} et une à 1502 cm^{-1} polarisée M_{ph} . Une autre bande polarisée M_{ph} , est celle à 1005 cm^{-1} . Elle correspond à la déformation dans le plan $\nu(\text{C}=\text{H})$ des phényles. Enfin il y a les deux déformations hors du plan des hydrogènes des pyrroles (791 cm^{-1}) et des phényles (707 cm^{-1}). Ces bandes fines se trouvent au milieu de massifs correspondant à d'autres

| Poudre (ATR) | Surface (PM-IRRAS) | Attribution et polarisation PZn(ADA) ₂ |
|--------------|-----------------------|---|
| 2958 | 2962 | ν_{as} CH ₃ butyle |
| 2928 | 2839 2924 | ν_{as} CH ₂ butyle ; ν C–H phényle |
| 2870 | 2859 | ν_{sym} CH ₃ butyle |
| 2856 | 2848 | ν_{sym} CH ₂ butyle |
| 2184 | 2183 | ν C \equiv C éthyne \mathbf{L}_{pyr} |
| 1708 | 1747 | ν C = O |
| 1672 | 1715 | ν C=O |
| 1595 | 1600 | ν C=C phényle |
| 1576 | 1587 | phényle-pyrrole \mathbf{L}_{pyr} |
| 1527 | 1519 | ν C=C pyrrole \mathbf{M}_{pyr} |
| 1502 | 1505 | ν C=C phényle \mathbf{M}_{ph} |
| 1469 | 1464 | ν C=N |
| 1005 970 | | ρ C–H pyrrole \mathbf{M}_{pyr} |
| 791 | 791 | γ C–H pyrrole \mathbf{N}_{pyr} |
| 707 | 710 | γ C–H phenyl \mathbf{N}_{ph} |

TABLE 3.1 – Fréquences (cm^{-1}), attributions et polarisation des bandes IR de PZn(ADA)₂ dans la poudre et en surface. ρ : *rocking*, ν : *stretching*, δ : *bending*, γ : *bending* hors du plan, δ : *déformation*

vibrations mais il est possible de les identifier en surface, à des fréquences qui varient de moins de 3 cm^{-1} .

En outre, il est noté que toutes les vibrations ν (C=C) sont très atténuées en surface. La bande \mathbf{M}_{pyr} à 1005 cm^{-1} est très atténuée et les deux bandes N gardent une intensité importante. Tout cela semble indiquer que le macrocycle est parallèle à la surface tandis que les phényles ne le sont pas.

L'estimation des angles d'orientation moyens de la molécule dans le film 2D peut alors être faite. La surface des pics considérés a été obtenue en déconvoluant chaque massif. L'angle β de rotation autour de \mathbf{L}_{pyr} peut être calculé à partir des vibrations des pyrroles, en considérant les bandes \mathbf{M}_{pyr} à 1005 cm^{-1} et \mathbf{N}_{pyr} à 791 cm^{-1} (1010 cm^{-1} et 791 cm^{-1} en PM-IRRAS). L'angle α de rotation autour de \mathbf{M}_{pyr} ($\alpha = 0^\circ$: phényle et macrocycle coplanaires) peut ensuite être estimé en utilisant les bandes \mathbf{M}_{ph} à 1502 cm^{-1} et \mathbf{N}_{ph} à 707 cm^{-1} . Le calcul se fait en appliquant la règle de sélection (*cf.* partie 2.2.2), ce qui donne :

$$\sin^2 \beta = \frac{A_{N_{pyr}} I_{M_{pyr}}}{A_{M_{pyr}} I_{N_{pyr}}} \quad (3.2)$$

$$\tan^2 \alpha = \frac{I_{M_{ph}} A_{N_{ph}}}{I_{N_{ph}} A_{M_{ph}}} \quad (3.3)$$

où A_i est l'absorbance intégrée de la bande isotrope polarisée selon i ; I_i étant l'intensité correspondante dans le spectre de la surface. Les angles trouvés sont : $\beta \leq 21^\circ$ et $18^\circ \leq \alpha \leq 28^\circ$. Il est à noter que les surfaces des bandes à 1505 cm^{-1} et 1005 cm^{-1} dans le spectre PM-IRRAS donneront les valeurs maximales des angles, étant donné qu'elles sont proches du niveau de bruit et qu'elles sont suréstimées. La faible inclinaison de β du macrocycle, pourrait venir d'effets particuliers aux porphyrines sur surfaces. Des distorsions de cette partie de la molécule, en conformation de type chaise, ont déjà été observées pour des porphyrines adsorbées sur surfaces métalliques [41]. Ces effets en plus de la présence de molécules ailleurs que sur les terrasses conduisent à une surestimation de l'angle β ici. Il peut donc être considéré que la porphyrine se trouve pratiquement à plat. Quant à l'angle α , sa valeur est faible par rapport à celle trouvée sur les porphyrines adsorbées qui va généralement de 45° à 70° à cause de l'encombrement stérique entre hydrogènes phényliques et pyrroliques [39]

Cette analyse confirme l'hypothèse faite pour le modèle proposé dans la figure 3.7.c. Dans l'encart de la figure, il est maintenant possible de considérer les liaisons H fortes, au nombre de deux par uracile (pointillés rouges). Quant aux phényles latéraux, leur faible angle dièdre implique que des interactions (liaisons H faibles tout au plus) peuvent avoir lieu entre les hydrogènes phényliques et les oxygènes des carbonyles (deux par phényle). Ainsi, l'énergie de ces interactions possède la limite supérieure d'une liaison H très faible (typiquement $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$) mais doit être plus forte qu'une interaction de van der Waals forte. Selon les valeurs trouvées dans [7], cela correspond à une stabilisation de $8 - 10\text{ kJ.mol}^{-1}$ pour ces interactions. L'estimation donne une énergie comprise entre -84 kJ.mol^{-1} et -92 kJ.mol^{-1} . Cette plage d'énergies pourrait justifier l'évolution de la structure observée car elle est plus favorable que dans les structures obtenues à 1,5 min d'immersion. Néanmoins, pour compléter la quantification énergétique des deux systèmes observés, des calculs périodiques sont nécessaires. Ceux-ci pourraient donner, entre autres, l'énergie de stabilisation par unité de surface qui n'a pas été tenue en compte ici.

Dans les conditions expérimentales présentées ici, l'auto-assemblage en surface est gouvernée par la maximisation du nombre de liaisons H établies entre molécules de PZn(ADA)_2 , fortes et faibles. Les structures mises en évidence en solution (empilements) n'ont pas été observés grâce au choix judicieux du solvant. La géométrie des assemblages observés semble évoluer, des structures chirales discrètes, vers des réseaux périodiques étendus. La diversité des liaisons H établies est vraisemblablement à l'origine des systèmes observés. Dans la suite, il est donc intéressant de tenter de contrôler la force motrice de l'assemblage par liaison, par couplage entre PZn(ADA)_2 et un motif complémentaire de type DAD, de symétrie ternaire.

3.1.2.3 Assemblages bimoléculaires à base de PZn(ADA)_2 et mélamine

Dans cette partie, la molécule de PZn(ADA)_2 est déposée en surface en même temps qu'une molécule présentant un synthon DAD complémentaire en termes de liaisons H : la mélamine. L'élaboration d'un assemblage bimoléculaire avec des molécules nouvelles, demande un ajustement fin des conditions expérimentales.

Afin de conserver des conditions semblables à celles de l'étude précédente, la méthode de dépôt par trempage et le solvant DMF sont conservés. Quant à la concentration relative des espèces, un rapport $\text{PZn(ADA)}_2/\text{mélamine}$ de 1/2000 en solution a montré une stœchiométrie

équilibrée des espèces en surface (seul l'échantillon 3 a été fait à un rapport différent, de 1/8000). Ainsi, une étude comparative sera faite ici sur deux conditions de température ayant donné des tendances différentes dans l'organisation des deux molécules en surface.

Les échantillons étudiés ont été élaborés par trempage (2 *min*, rinçage de ≈ 1 *s*) d'une surface de Au(111)/mica, dans une solution de mélange de PZn(ADA)₂ et mélamine dans le DMF préchauffée pendant 45 *min*. Les conditions particulières à chaque échantillon sont reportées dans le tableau 3.2.

| | Échantillon | | | |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $T_{\text{élaboration}}$ | 90 – 110 °C | ≈ 153 °C | 130 – 140 °C | ≈ 153 °C |
| $C_{\text{mélamine}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| $C_{\text{PZn(ADA)}_2} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ | 10^{-6} | 10^{-6} | $5 \cdot 10^{-7}$ | 10^{-6} |

TABLE 3.2 – Conditions expérimentales d'élaboration des échantillons 1 et 2.

Pour les échantillons 1 et 3 les températures minimales et maximales sont données, étant donné que le chauffage se fait à l'intérieur d'une étuve et la température y varie sensiblement. Les échantillons 2 et 3 ont été élaborés sur plaque chauffante, à une température très proche de la température d'ébullition du DMF (≈ 153 °C).

Morphologie du film bimoléculaire Dans l'échantillon 1, deux types de topographie STM ont été observés. La figure 3.9.a met en évidence des taches brillantes qui décorent la surface. Ces taches, de taille de 1 à 2 *nm*, correspondent aux molécules de PZn(ADA)₂. Elles recouvrent la surface Au(111) reconstruite, qui apparaît au travers de la couche moléculaire sous la forme d'une alternance de bandes claires et sombres. Il y a, en outre, des structures en étoiles à 5 molécules, ce qui montre qu'il s'agit d'un endroit de la surface riche en porphyrine.

Quant à la figure 3.9.b, elle montre une zone où des domaines ordonnés sont présents. Ces domaines possèdent un contraste moins important que celui des molécules de porphyrine dont quelques-unes sont visibles sur l'image. Quelques pores sombres sont visibles dans les domaines ordonnés. Espacés de 1 *nm*, cela correspond au réseau poreux formé par la mélamine sur Au(111) [51, 152]. Dans ce réseau, des molécules de mélamine en excès peuvent se physisorber à l'intérieur des pores, ce qui explique les domaines ordonnés non poreux. Les échantillons élaborés à $T \approx 100$ °C se caractérisent donc par une séparation de phases des deux molécules en surface.

L'échantillon 2, élaboré à plus haute température présente une topographie très différente (figure 3.9.c). Des taches très claires sont disposées sur un fond plus sombre. En superposant des rectangles à la taille de PZn(ADA)₂ sur les agrandissements, il est clair que les taches correspondent aux molécules de porphyrine. Cette fois, aucun ordre à longue distance n'est aperçu. De plus, la concentration de molécules en surface est bien inférieure à celle de l'échantillon 1 puisque tous les espaces sombres ne contiennent pas de molécules de porphyrine. Quant à la mélamine, il est possible qu'elle soit présente dans ces endroits, avec toutefois une structure différente de celle de l'échantillon précédent. En effet, le réseau poreux de mélamine n'est pas observé et le contraste des zones sombres est différent de celui observé habituellement sur ce

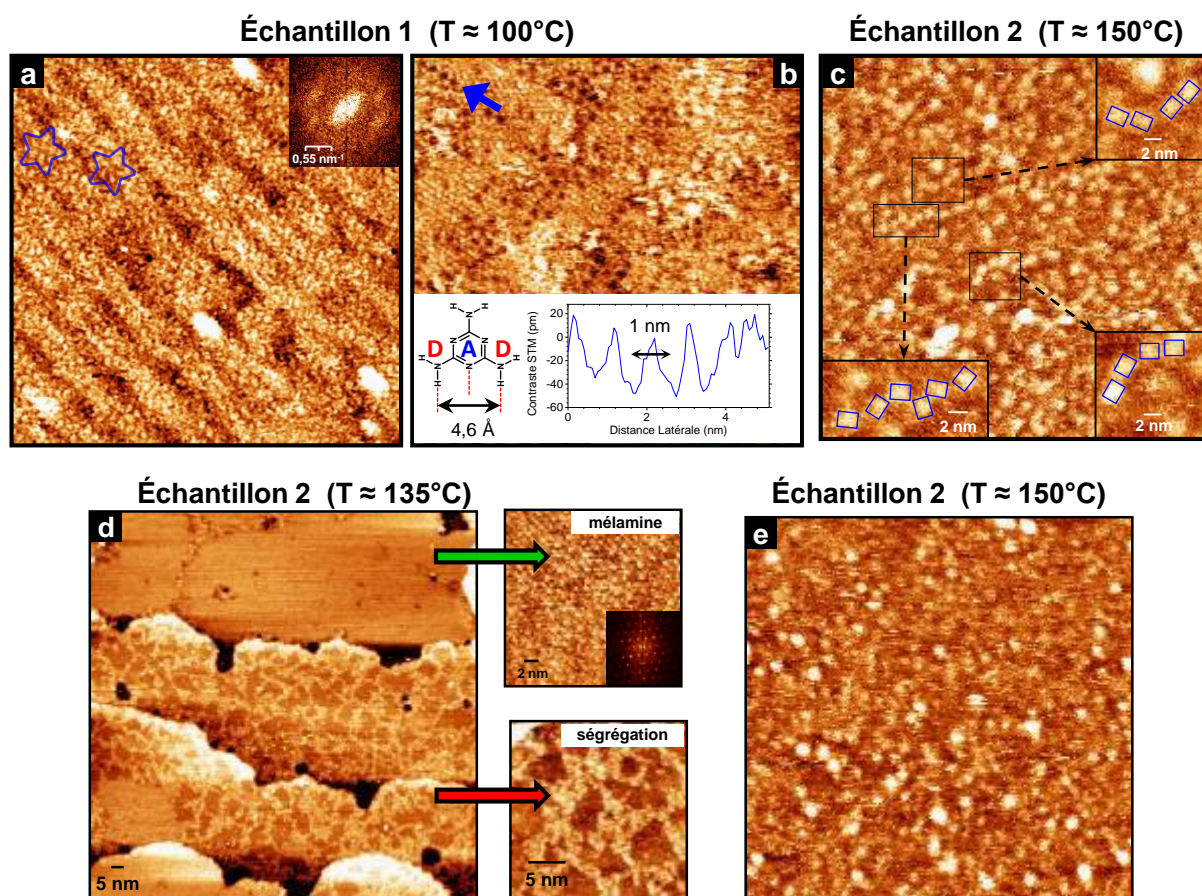


FIGURE 3.9 – Images STM d’assemblages mixtes de PZn(ADA)_2 et mélamine. Échantillons **1** et **3** (cf. tableau 3.2).

Échantillon 1

a : Zone riche en PZn(ADA)_2 [$60 \times 60 \text{ nm}^2$; $V_t = -0,4 \text{ V}$; $I_t = 20 \text{ pA}$]. **b** : Zone riche en mélamine avec la structure et dimensions de la molécule (tirées de [153]). Le profil traverse les quatre pores montrés par la flèche bleue. [$30 \times 20 \text{ nm}^2$; $V_t = -0,4 \text{ V}$; $I_t = 20 \text{ pA}$].

Échantillon 2

c : Topographie typique des échantillons élaborés à 150°C [$100 \times 100 \text{ nm}^2$; $V_t = 0,3 \text{ V}$; $I_t = 2 \text{ pA}$].

Échantillon 3

d : Échantillon élaboré à $\approx 135^\circ\text{C}$. Encarts : image à haute résolution d’une zone de mélamine (*haut*) et d’une de ségrégation des molécules (*bas*) [$60 \times 60 \text{ nm}^2$; $V_t = -0,4 \text{ V}$; $I_t = 10 \text{ pA}$].

Échantillon 4

e : Échantillon élaboré à $\approx 153^\circ\text{C}$ avec un rapport de concentrations de 1/8000 en faveur de la mélamine [$300 \times 300 \text{ nm}^2$; $V_t = +0,3 \text{ V}$; $I_t = 20 \text{ pA}$].

réseau. Dans tous les cas, à 153 °C, la démixion des espèces n'est pas observée, mais les liaisons entre molécules n'ont pas été mises en évidence non plus.

Les échantillons 2 et 3 confirment les tendances observées sur l'organisation des molécules. À ≈ 135 °C, une séparation de phases est observée (comme dans l'échantillon 1) pour un rapport de concentrations de 1/8000 (*cf.* figure 3.9.d). D'autre part, à ≈ 153 °C, une topographie similaire à celle de l'échantillon 2 est observée (*cf.* figure 3.9.e).

Discussion L'auto-assemblage de PZn(ADA)₂ et de mélamine, étudié en fonction de la température, montre deux tendances nettes. Lorsque la température tend vers 100 °C, les structures connues pour chaque molécule séparée sont stabilisées en surface.

Au contraire, à 153 °C, le réseau de mélamine n'a pas été observé. Ce qui voudrait dire qu'à cette température, l'agitation thermique est suffisante pour empêcher sa stabilisation en surface. Mais en plus, sa présence dans les zones sombres des échantillons est incertaine. En effet, associée à des briques moléculaires complémentaires (comme le NTCDI ou le PTCDI, *cf.* figure 3.10.b), la mélamine peut acquérir un contraste STM sombre. Il n'est pas impossible que des associations mélamine/PZn(ADA)₂ soient présentes dans ces échantillons. Auquel cas, des temps d'immersion plus longs pourraient favoriser des structures thermodynamiquement stables. Au contraire, si la mélamine n'est pas présente en surface, la température serait trop importante pour sa stabilisation. Ce qui demanderait d'explorer l'élaboration d'échantillons à des températures intermédiaires.

Au vu des calculs trouvés dans la littérature (*cf.* page 26), une autre voie à explorer serait de travailler à température proche de la température ambiante avec des concentrations de l'ordre de 10^{-6} mol.L⁻¹ pour chaque molécule.

Par ailleurs, un réseau hexagonal poreux n'a pas été observé malgré la complémentarité D et A des liaisons H. Face à cela, une hypothèse peut être évoquée : un tel réseau formerait des pores de grande taille où la surface non couverte pourrait être énergétiquement défavorable au système. Un support théorique est requis pour évaluer l'étendue de cette hypothèse.

3.1.3 Bilan

Cette partie a exploré l'élaboration de réseaux moléculaires 2D sur Au(111) à partir de deux dérivés de porphyrines. Le premier, à base de DPPNi, possède des groupements à l'origine d'interactions intermoléculaires faibles. Ces interactions sont suffisantes pour former des auto-assemblages réguliers et étendus. Ceux-ci sont similaires à celui obtenu sur Ag(111) trouvé dans la littérature (élaboré sous UHV). Néanmoins, ici, l'orientation cristallographique du substrat d'or, a une influence sur l'orientation des domaines moléculaires.

Un autre dérivé de porphyrine, pouvant établir 2 × 3 liaisons H, la molécule de PZn(ADA)₂, a également été étudié. L'auto-assemblage de cette molécule en solution a pu être mis en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les variations du spectre optique ont été étudiées en fonction de solvant, lui-même pouvant établir des liaisons H. En utilisant la théorie de Kasha pour les transitions excitoniques, des modèles d'agrégats ont pu être proposés. Les molécules forment des agrégats J uniquement lorsque les liaisons H entre porphyrines ne sont pas défavorisées par le solvant.

Déposées à partir de solutions dans le DMF (polaire) en surface, les molécules de PZn(ADA)_2 forment des assemblages qui évoluent avec le temps d'immersion. À des temps de 1,5 *min*, des structures chirales à 3 et 5 molécules ont été obtenues. En effet, le motif ADA du groupement uracile de la molécule se prête à la formation de liaisons H fortes et faibles qui expliquent ces arrangements. Par ailleurs, le nombre de liaisons établies va conditionner l'énergie de stabilisation du système, dont l'ordre de grandeur a été estimé. À des temps plus longs, de 5 *min*, le système évolue vers une organisation régulière et étendue, où le bilan énergétique des liaisons (par molécule) est plus favorable. Une hypothèse de modèle moléculaire a pu être proposée basé sur les observations STM. Par ailleurs, l'orientation des molécules, estimée par PM-IRRAS, a montré un angle d'inclinaison du macrocycle inférieur à 21° , suggérant des interactions fortes avec la surface. Les phényles possèdent un angle dièdre inférieur à 28° par rapport au macrocycle. En conclusion, la combinaison des liaisons H fortes et faibles jouent un rôle essentiel dans l'auto-assemblage de PZn(ADA)_2 sur Au(111).

Les assemblages à partir de molécules complémentaires en termes de liaisons H ont été étudiés ensuite, en utilisant la mélamine comme porteuse du synthon DAD complémentaire de PZn(ADA)_2 . Dans les auto-assemblages bimoléculaires, se pose la question de la stabilité des réseaux homomoléculaires, qui entreraient en compétition avec le réseau mixte hétéromoléculaire. Sous les conditions explorées ici, la température joue un rôle clé dans ce sens. Vers 100°C , les auto-assemblages semblent être dirigés par la formation plus rapide du réseau de mélamine par rapport à celle du réseau mixte. Vers 153°C , le réseau mixte n'est pas observé mais plutôt un mélange aléatoire des deux molécules. Le passage abrupt de 153°C à la température ambiante pendant le rinçage ne doit pas donner suffisamment de temps pour que les molécules soient à la fois mobiles et puissent développer des liaisons moléculaires stables. Des conditions expérimentales pour tester ces hypothèses dans le futur ont donc été proposées.

Cette partie a montré la grande richesse de géométries que peuvent adopter les auto-assemblages à partir d'un même dérivé de porphyrine. Dans l'élaboration de systèmes photo-actifs, des auto-assemblages robustes (liaisons H) à partir d'un donneur d'électrons ont été élaborés. Afin d'obtenir des systèmes combinant donneurs et accepteurs d'électrons et possédant des géométries contrôlés à l'échelle du nanomètre, les études de cette partie constituent une première étape.

La partie suivante montrera l'élaboration de systèmes dans lesquels un auto-assemblage d'une première molécule dirigera globalement la croissance d'une deuxième, les deux molécules présentant des propriétés complémentaires d'un point de vue optoélectronique.

3.2 Auto-assemblage par croissance dirigée

Par l'approche en solution, une première couche moléculaire adsorbée peut être utilisée pour induire la croissance d'îlots de molécules invitées, toujours à partir d'une solution. L'utilisation de réseaux supramoléculaires par liaisons H est un choix dans ce sens, car les liaisons H apportent des énergies importantes de stabilisation du réseau hôte. Nous montrons également que des systèmes photo-actifs peuvent être élaborés en employant des molécules interagissant par interactions de van der Waals exclusivement. Cette partie vise à analyser l'impact du gabarit sur la mise en ordre des systèmes moléculaires.

Ainsi, deux types de systèmes seront explorés. Le premier, emploie une approche de type « hôte-invité » en utilisant un réseau à base de PTCDI et mélamine en tant que gabarit robuste pour la croissance d'espèces invitées. Cette croissance sera analysée pour deux espèces différentes : un dérivé de porphyrine (PNiSAc) et un polyoxométalate (POM). Le deuxième type est un système modèle donneur/accepteur (PTB7/PC₇₁BM) d'électrons où les interactions sont principalement de type van der Waals. Ces trois cas présentent plusieurs niveaux d'interactions entre espèces : liaisons H, interactions covalentes de chimisorption, van der Waals, interactions ioniques.

En premier lieu, un dérivé de porphyrine (PNiSAc) sera greffé dans les pores d'un réseau PTCDI/mélamine. Étant donné que le dérivé de porphyrine est une espèce donneuse d'électrons (D), et la molécule de PTCDI en est accepteur (A), cette partie vise à élaborer un système dans lequel les jonctions D/A sont spatialement contrôlées à l'échelle nanométrique.

En second lieu, le réseau PTCDI/mélamine sera utilisé pour diriger la croissance d'un polyoxométallate (POM). Peu de travaux existent sur l'organisation de ces espèces sur des surfaces à ces échelles et encore moins par cette approche. Le greffage efficace de la molécule sera donc étudié dans une première étape, suivi de l'étude de l'effet du gabarit sur la structure des couches invitées.

Finalement, un polymère conducteur (PTB7, donneur d'électrons) servira comme support pour la croissance d'une deuxième couche d'un dérivé de fullerène (PC₇₁BM, accepteur d'électrons). Dans ce système D/A, nous verrons que les interactions de van der Waals maintiennent les espèces ensemble. Cette partie cherchera alors à mettre en évidence des éventuels effets du gabarit, étant donné la faiblesse des interactions en jeu.

3.2.1 Système hôte-invité, donneur/accepteur d'électrons à base de PNiSAc (D) et PTCDI (A)

Des réseaux poreux en nid d'abeilles à base de PTCDI et mélamine peuvent agir en effet comme gabarit pour diriger la croissance de couches de molécules à l'intérieur des pores, ici, la molécule de PNiSAc [154]. L'analyse comparée STM et PM-IRRAS de la couche moléculaire en présence ou en absence de réseau servira à mettre en évidence ces effets de gabarit mais aussi à étudier la structure des jonctions D/A élaborées et même à évoquer les propriétés de transport électronique au sein de ces systèmes. Les propriétés du réseau PTCDI/mélamine seront adressées en prélude à l'étude du système hôte-invité.

3.2.1.1 Réseau poreux hôte : PTCDI/mélatamine + invité : ADSH (système modèle)

L'élaboration de réseaux mixtes à base de PTCDI et mélatamine implique la formation des triples liaisons entre les deux fonctions complémentaires des molécules. La solubilisation correcte des molécules et la pureté/propreté des produits/solvants de départ, permettent d'obtenir ces auto-assemblages de manière reproductible.

Expérimentalement, le réseau est obtenu par trempage d'une surface d'or propre, pendant 1,5 min, à 100 – 110°C, dans une solution de mélange. Celle-ci se trouve à des concentrations respectives de PTCDI et mélatamine de $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La solution est préchauffée à cette température-là pendant 45 min avant le dépôt. Ainsi, une stœchiométrie mélatamine : PTCDI de 2 : 3 est obtenue en surface alors qu'elle est de près de 1000 : 1 en solution.

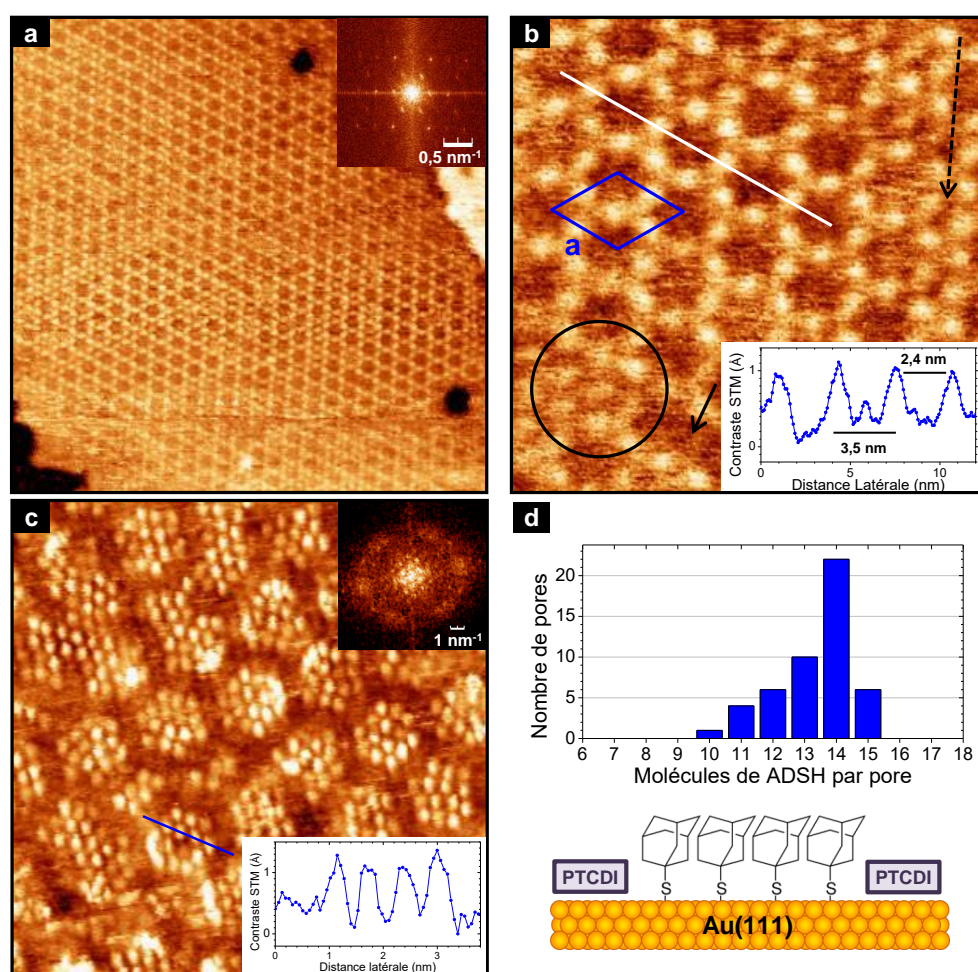


FIGURE 3.10 – Images STM du réseau PTCDI/mélatamine **a** : À grande échelle avec la TF correspondante ($80 \times 80 \text{ nm}^2$). **b** : À haute résolution avec la maille élémentaire, des défauts typiques et un profil topographique selon le trait blanc ($20 \times 20 \text{ nm}^2$). **c** : Système hôte-invité d'adamantanethiol (ADSH) à l'intérieur des pores du réseau. **d** : Distribution statistique du nombre de molécules par pore (*haut*) et schéma de celles-ci à l'intérieur d'un pore (*bas*).

La figure 3.10 montre les images STM du réseau formé sur Au(111). À grande échelle (figure 3.10.a) le gabarit organique s'étend pour former des domaines dépassant les 100 nm. La

transformée de Fourier (TF) en médaillon montre au premier ordre (près du centre) des points brillants disposés en hexagone autour de l'origine, signature de la périodicité du réseau.

L'image à haute résolution (3.10.b) permet de voir en détail chaque molécule de PTCDI. Cette molécule possède un contraste brillant alors que la mélamine se trouve dans la zone de contraste moyen, entre 3 PTCDI. Quelques défauts du réseau sont présents dans l'image, il s'agit typiquement (i) d'un contaminant (molécule de PTCDI probablement) adsorbé à l'intérieur d'un pore (*cf.* cercle noir et profil topographique) (ii) d'une molécule de PTCDI manquante qui induit la percolation de deux pores (flèche en trait plein) et (iii) de défauts de paroi d'antiphase, le long desquels il y a un décalage global d'une demi-période du réseau (la flèche en pointillé montre la paroi). Enfin, les paramètres de maille du réseau, en bleu sur l'image, sont : $a = 3,5 \text{ nm}$, et le diamètre des pores est $2,4 \text{ nm}$. Il y a trois molécules de PTCDI et deux de mélamine par maille.

La capacité du système PTCDI/Mélamine à accueillir des molécules est montrée dans l'image de la figure 3.10.c. Ici, un alkylthiol non aromatique de petite taille, l'adamantanethiol ou ADSH, a été greffé dans les pores du réseau. Une inversion de contraste est observée, de sorte que les molécules d'ADSH correspondent aux taches brillantes, le réseau étant devenu sombre.

Le profil topographique le long d'un des pores montre quatre ADSH confinées entre deux molécules de PTCDI : la petite taille de ADSH et sa rigidité (moins de 4 liaisons σ de carbones sp^3) limitent probablement son mouvement à l'intérieur du pore et facilitent l'observation des molécules individuelles. Si bien qu'il est possible de compter le nombre de molécules et tracer leur distribution (figure 3.10.d). La distribution très étroite autour de 14 molécules montre que le pore exerce un confinement efficace sur l'ADSH en établissant des domaines de taille et de nombre contrôlé de molécules, comme illustré par le schéma 3.10.d.

La robustesse du système hôte ayant été montrée sur un système modèle à base d'alkylthiols, les études se dirigent maintenant vers le confinement d'un dérivé thioacétate de porphyrine, la molécule de PNiSAc. Des couches de cette molécule, chimisorbée, seront élaborées sur Au(111) nu ou couvert par un réseau PTCDI/mélamine. Les résultats des analyses STM et PM-IRRAS seront mis en commun afin d'étudier d'un point de vue structural, les effets du confinement de la molécule dans les pores du réseau hôte.

3.2.1.2 Morphologie des auto-assemblages de PNiSAc

La 5-[4-(Acetylthio)butyl]-5-butyl-10,20-diphenylporphyrinato-nickel(II) ou PNiSAc (figure 3.11.c (synthèse décrite dans [119] et reproduite au laboratoire), possède en plus des phényles en positions 10 et 20, deux chaînes butyles en 5 et 15, dont une est terminée par un groupe thioacétate. Ce dernier sert de point d'ancrage par lequel la molécule peut être greffée à une surface d'or. La chaîne a été incorporée afin de servir à la fois d'espaceur flexible et celui d'isolant permettant de découpler électroniquement le macrocycle de la surface.

La préparation de SAMs requiert des temps d'immersion allant de quelques minutes à plusieurs heures, dans des solutions de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ généralement. Toutefois, à cause de la faible solubilité de PNiSAc et de la tendance à l'agrégation par π -stacking des unités porphyrines, des concentrations plus faibles seront privilégiées ici. Ainsi, les couches de PNiSAc ont été élaborées par des trempages de 5 *min* dans des solutions à $C_{\text{PNiSAc}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane (DCM). Le rinçage s'est fait en immergeant le substrat pendant 5 *min* dans

du DCM pur afin d'éliminer au mieux les molécules non greffées sans utiliser les ultrasons, qui pourraient endommager le réseau hôte.

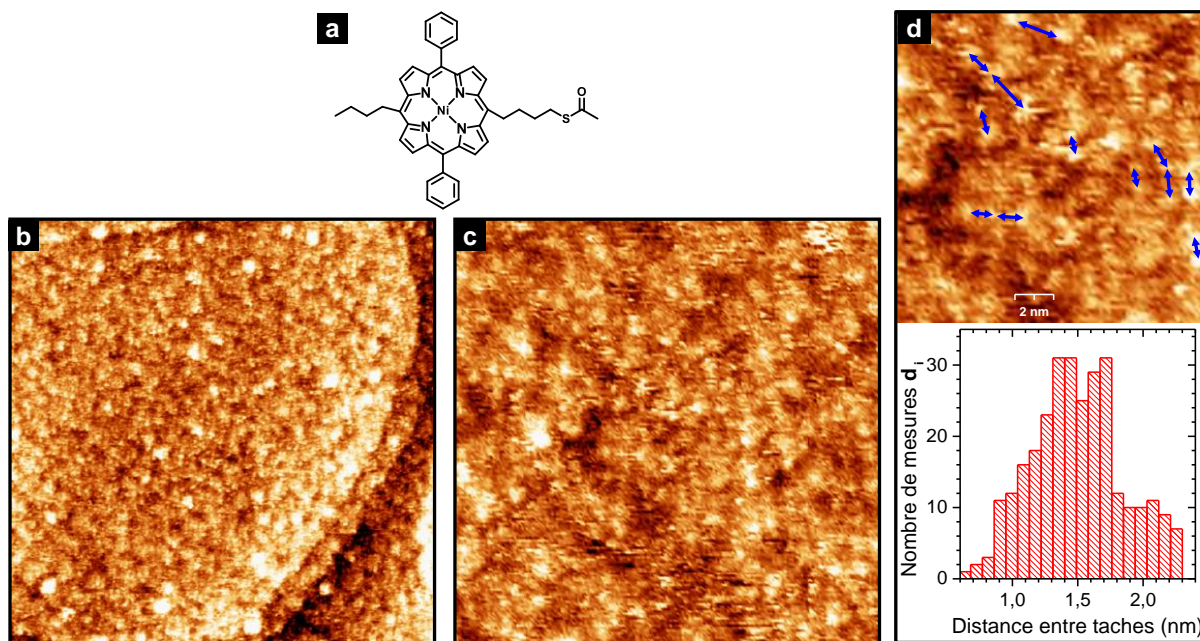


FIGURE 3.11 – **a** : Structure de la molécule PNiSAC. **b** : Image STM à grande échelle de la SAM de PNiSAC ($100 \times 100 \text{ nm}^2$). **c** : Image à haute résolution ($35 \times 35 \text{ nm}^2$). [$V_t = 0,3 \text{ V}$; $I_t = 10 \text{ pA}$]. **d** : Distribution statistique des distances intermoléculaires, l'image présente des exemples de mesures.

Les images STM de la figure 3.11 sont typiques des SAM de PNiSAC sur Au(111) nu. À grande échelle, les molécules forment des petits domaines qui ne dépassent pas la dizaine de nanomètres de côté. Des frontières sombres marquent les limites entre ces domaines et les quelques taches très brillantes constituent possiblement des amas de molécules enchevêtrées.

Sur l'image à haute résolution (figure 3.11.c), les molécules peuvent être observées individuellement, ce qui dénote une bonne immobilisation des espèces ainsi que l'organisation en une monocouche. Chaque tache brillante étant attribuée à une molécule, il est possible de mesurer les distances intermoléculaires sur l'image à haute résolution. La distance entre taches voisines est relevée pour plusieurs points de l'image. La figure 3.11.d montre des exemples de ces mesures et l'histogramme montre la distribution des distances. Cette distribution montre que près de 80% des valeurs se trouvent entre 8 \AA et 17 \AA .

Lorsque la molécule est adsorbée sur une surface d'Au(111) structurée par un réseau PTCDI/mélamine, une tout autre topographie est obtenue. À grande échelle (figure 3.12.a), la surface est recouverte de taches brillantes et partiellement bruitées. Le zoom montré en haut à droite correspond à la partie de l'image encadrée en pointillés verts : la résolution moléculaire n'est pas atteinte ici, très probablement à cause de l'agitation des molécules sous la pointe STM. La TF et l'image à haute résolution soulignent la symétrie hexagonale des îlots de PNiSAC. Le profil de la figure 3.12.b montre que les dimensions des taches ($\approx 2,4 \text{ nm}$) ainsi que leur séparation ($\approx 3,5 \text{ nm}$) est en accord avec les paramètres du réseau hôte.

Chaque tache correspond alors à un groupe de molécules à l'intérieur des pores du réseau. En

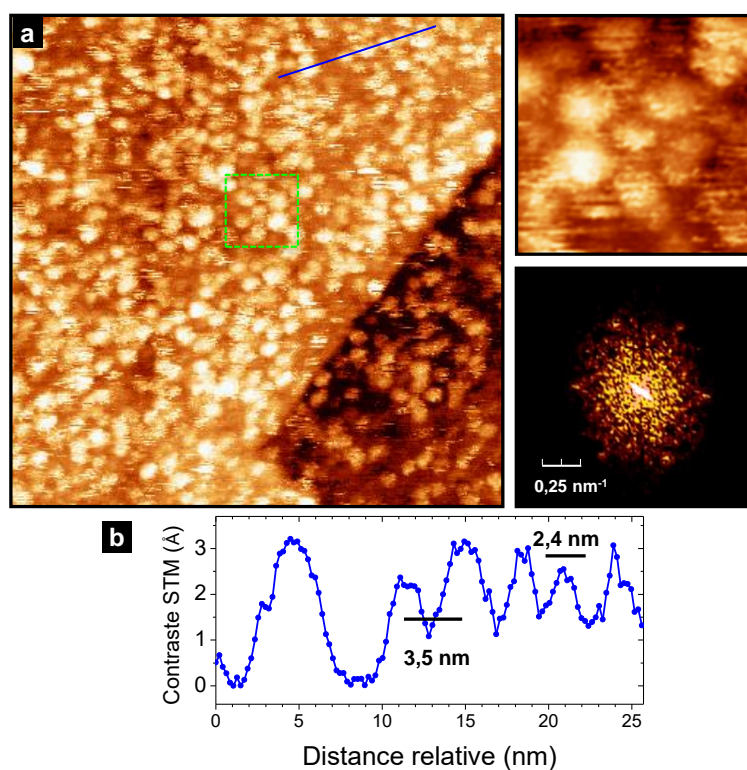


FIGURE 3.12 – Images STM d’une SAM de PNiSAC à l’intérieur des pores du réseau PTCDI/mélatamine. **a** : Image à grande échelle ($80 \times 80 \text{ nm}^2$) avec un agrandissement selon le carré en pointillés et la TF de l’image *a*. **b** : Profil topographique extrait le long du trait bleu.

considérant une distance entre phényles de $1,8 \text{ nm}$ (*cf.* figure 3.3.a), une épaisseur de PNiSAC de $\approx 3 \text{ \AA}$, si les molécules sont perpendiculaires à la surface, un maximum de 5 molécules peuvent être placées à l’intérieur de chaque pore.

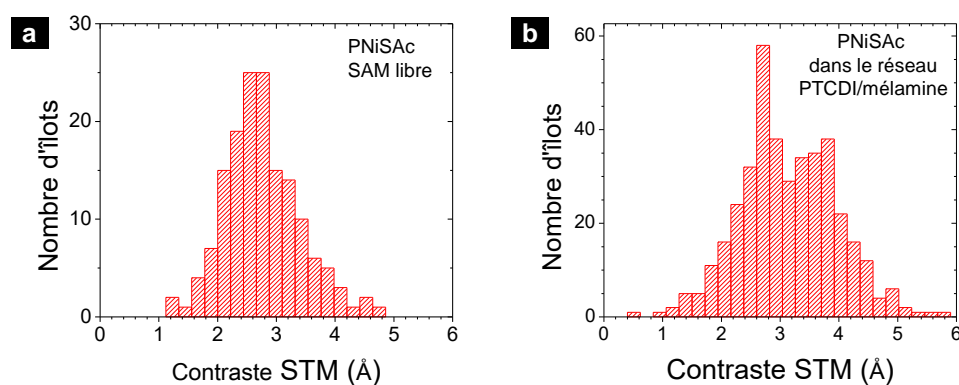


FIGURE 3.13 – Distribution statistique des hauteurs apparentes de : **a** : des molécules de PNiSAC dans la SAM intrinsèque, **b** : des îlots de la molécule à l’intérieur des pores du réseau PTCDI/mélatamine.

Par ailleurs, il a été constaté que les groupes de molécules présentent des contrastes STM différents. Il est alors possible de mesurer ce contraste afin d’en établir la distribution et de la comparer à celle obtenue pour les molécules de la couche intrinsèque de PNiSAC. Le contraste

a été mesuré par rapport à des endroits dégagés de la surface. Sur la couche intrinsèque cela correspond à des zones de faible densité entre domaines moléculaires ; sur la couche de croissance dirigée, cela correspond à des zones occupées par du PTCDI ou de la mélamine. Les deux histogrammes obtenus sont présentés en figure 3.13. Il est clair ici que la couche intrinsèque possède une distribution monomodale, centrée autour de 2,6 Å ; alors que les molécules dans le réseau, montrent une distribution bimodale autour de 2,6 Å et 3,8 Å.

Le réseau hôte a un effet sur le contraste STM des molécules, ce qui peut avoir plusieurs origines. Le facteur géométrique lié à l'orientation des espèces peut être abordé directement par le calcul de leur orientation.

3.2.1.3 Orientation des molécules

En base à la structure de la molécule, il est possible de définir un repère {L,M,N} lié au macrocycle (figure 3.14.a). Dans ce repère, l'axe L est l'axe long de la molécule (selon les deux chaînes butyle), M est l'axe phényle-phényle et N est perpendiculaire au macrocycle. Les chaînes butyles sont flexibles et leur conformation ne sera pas considérée ici.

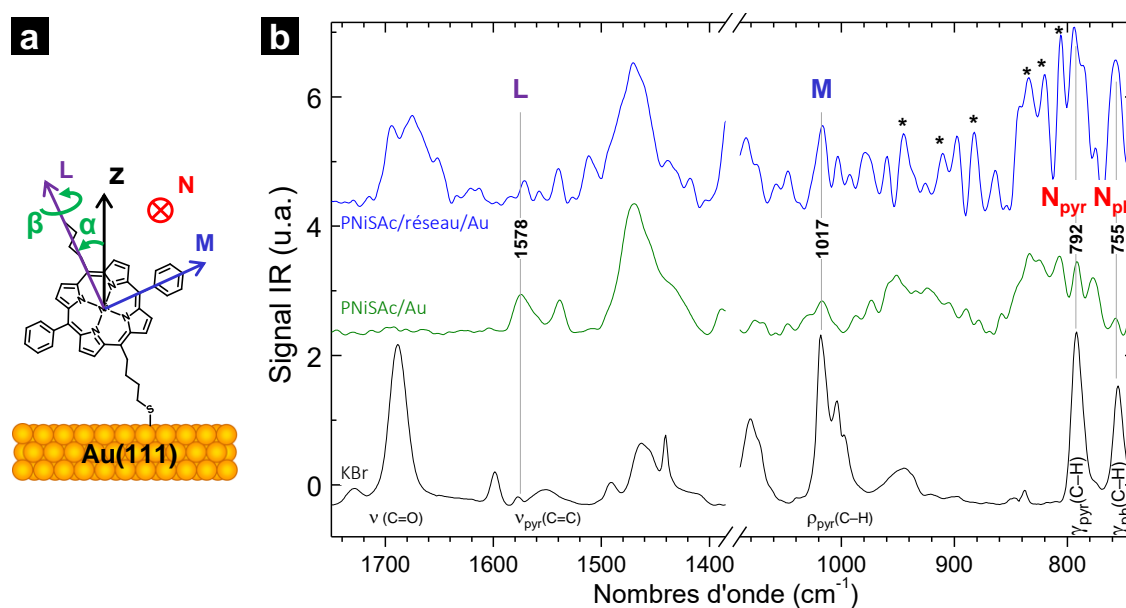


FIGURE 3.14 – **a** : Axes de polarisation de PNISAc. **b** : Spectres IR de la molécule : en poudre (pastille KBr) en noir, en SAM sur Au(111) nu en vert, en SAM à l'intérieur des pores du réseau de PTCDI/mélamine en bleu.

L'attribution des bandes IR de cette porphyrine a été faite à partir des spectres de molécules analogues (H_2TPP et $NiTPP$ notamment) ainsi qu'à partir d'informations trouvées dans la littérature [150]. Elles sont présentées dans la table 3.3. Le spectre IR de la poudre (pastille KBr) et celui de la surface (PM-IRRAS), tant de la SAM intrinsèque que du système hôte-invité sont montrés dans la figure 3.14.b.

Une première observation est que la bande correspondant à l'élongation du carbonyle $\nu(C=O)$ à 1688 cm^{-1} dans la poudre, est absente du spectre de la SAM intrinsèque et se trouve atténuée dans le système hôte-invité. Dans ce dernier cas, elle s'additionne aux vibrations des carbonyles du PTCDI du réseau, ce qui veut dire qu'elle ne contribue que très partiellement au massif situé

| TPP ^a / TPPNi ^b | PNiSAc (KBr) | Attribution et polarisation |
|---------------------------------------|--------------|---|
| 1597 / 1600 | 1598 | $\nu - C = C -$ phenyl, phenyl |
| 1575 / 1576 | 1578 | phenyl-pyrrole L |
| 1556 / 1550 | 1552 | $\nu - C = C -$ pyrrole M |
| 1492 / 1492 | 1490 | $\nu - C = C -$ phényle M_{ph} |
| 1460 / 1452 | 1460 | $-C = N -$ |
| 1443 / 1443 | 1441 | $\delta - C - H$ pyrrole M |
| 1350 / 1351 | 1350 | $\nu \dots C - N -$ |
| 1007 | 1018 | $\rho - C - H$ pyrrole M |
| 1003 / 1023 | 1004 | $\rho - C - H$ pyrrole M |
| 966 | | $\rho - C - H$ rocking pyrrole M |
| 799 / 794 | 792 | $\gamma - C - H$ pyrrol ring N |
| 752 / 752 | 755 | $\gamma - C - H$ phenyl N_{ph} |
| 699 / 695 | 702 | $\gamma - C - H$ phenyl N_{ph} |

TABLE 3.3 – Fréquences et attributions des bandes IR dans les poudres de dérivés des porphyrines ayant conduit à l'attribution des vibrations de PNiSAc.

ρ : « rocking », ν : « stretching », δ : « bending » dans le plan, γ : « bending » hors du plan. ^a TPP : Tétraphényl Porphyrine. ^b TPPNi : Tétraphényl Porphyrine de Nickel.

autour de 1700 cm^{-1} . Ceci montre l'absence du groupement acétate, et donc la chimisorption de la molécule via une liaison Au–S. En deuxième lieu, la bande à 1578 cm^{-1} (polarisée L), est plus intense dans la SAM intrinsèque que dans le système hôte-invité. Les autres bandes indiquées sur le spectre, montrent des variations d'intensité relatives particulières : les bandes à 1017 cm^{-1} , 792 cm^{-1} et 755 cm^{-1} (polarisées respectivement M, N_{pyr} et N_{ph}) sont toutes moins intenses dans la SAM intrinsèque. Toutes ces tendances reflètent des orientations particulières de la molécule, qui seront définies par les angles α et β . α est le « tilt » de la molécule, c'est-à-dire l'angle entre la normale à la surface et l'axe L de la molécule. β est le « twist » ou rotation autour de l'axe L.

Leur calcul se fait de manière analogue à celui développé dans la partie 3.2.1 pour la molécule de PZn(ADA)₂. Les bandes considérées correspondent aux mêmes vibrations que celles de la PZn(ADA)₂. Cependant les bandes sont plus intenses ici, ce qui diminue l'erreur relative sur les calculs à 5° seulement. Les angles trouvés sont reportés dans la table 3.4.

| Angles ($\pm 5^\circ$) | SAM intrinsèque | hôte-invité |
|--------------------------|-----------------|-------------|
| « tilt » α | 17 | 30 |
| « twist » β | 54 | 40 |

TABLE 3.4 – Angles d'orientation calculés pour les systèmes à base de PNiSAc à partir des spectres IR.

L'angle α , en particulier, montre qu'en absence de gabarit dirigeant la croissance de la couche, les molécules sont presque perpendiculaires à la surface ($\alpha = 17^\circ$). Des inclinaisons aussi faibles sont caractéristiques de SAM où les interactions latérales entre molécules sont fortes. Elles entrent en compétition avec les interactions molécules/surface et ont pour effet de « redresser » les

molécules perpendiculairement au plan de la surface. Au contraire, lorsqu'elles sont greffées à l'intérieur des pores du réseau, l'angle d'inclinaison augmente quasiment d'un facteur 2 ($\alpha = 30^\circ$).

3.2.1.4 Discussion et bilan

Aux temps et concentrations utilisées ici, la porphyrine thioacétate forme des SAM chimisorbées sur Au(111). Les images montrent que les domaines moléculaires à ces temps ne sont pas étendus et à l'intérieur les molécules présentent un certain désordre. Cependant, les images STM montrent très peu de bruit, ce qui va dans le sens d'une bonne immobilisation des espèces, et a permis la mesure des distances intermoléculaires. La distribution des contrastes des domaines de PNiSAC met en évidence deux valeurs limites de 8 Å et 17 Å. La première est proche de la distance d'empilement face à face de ces molécules. En effet, des SAM effectuées avec une molécule similaire, à 10 h d'immersion, sont à une distance de 6 Å [43]. La distance de 17 Å correspond à la distance entre phényles d'une même molécule, ce qui montre que peu de molécules se trouvent plus loin que la distance attendue pour deux molécules côte-à-côte. Tout cela montre qu'à des temps aussi courts que 5 min, les molécules sont immobilisées en surface. Probablement par des interactions entre phényles d'une part et par celles entre macrocycles d'autre part. Une analyse structurale par DRX permettrait de déterminer la position des molécules dans une maille.

Lorsqu'elle est greffée sur de l'or couvert par un réseau PTCDI/mélamine, la molécule se chimisorbe à l'intérieur des pores du réseau, comme le montre l'atténuation de la bande associée au C=O thioacétate. Par ailleurs, le STM a permis de retrouver la symétrie hexagonale et les dimensions du réseau hôte, soulignant l'effet du gabarit structurant. Cette fois, les molécules forment des îlots contenant un maximum de 5 molécules. Le contraste de ces îlots montre une distribution bimodale, contre une distribution monomodale dans le cas de la SAM intrinsèque. Les pores remplis de PNiSAC présentent donc deux conductances préférentielles liés à des effets collectifs ou à des configurations particulières. En effet, deux nombres préférentiels de molécules par pore pourraient affecter le couplage électronique entre molécules, modifiant à leur tour le transport électronique à travers la jonction tunnel. Mizutani *et al.* ont montré que des îlots de SAM aromatiques diluées dans une matrice isolante d'alkylthiols ont une conductance qui augmente avec le nombre de molécules dans un îlot jusqu'à des tailles de domaines avoisinant les 5 nm [155]. Ceci a été confirmé dans le cas d'un dérivé de porphyrine similaire à PNiSAC et attribué à un mécanisme de type « hopping » favorisé par la stabilisation des charges dans le cas de porphyrines verticales empilées [43].

L'analyse PM-IRRAS montre que l'angle moyen d'inclinaison des molécules dans la SAM intrinsèque est faible, caractéristique de molécules en interaction latérale relativement forte. L'inclinaison de la molécule est plus importante à l'intérieur des pores du réseau, ce qui au vu des conclusions précédentes, fait penser au fait que les pores ne contiennent pas le même nombre de molécules. À ces endroits, les molécules trouvant moins de voisins pour interagir, pourraient se pencher d'avantage sur leurs voisines ou sur les molécules de PTCDI du réseau. Deux nombres préférentiels de molécules par pore peuvent expliquer à la fois les observations microscopiques (contraste STM bimodal) et les mesures macroscopiques (inclinaison des molécules).

Ce système, élaboré par l'approche de type hôte-invité, place une espèce de type D à l'intérieur d'une matrice de type A dans des îlots de géométrie contrôlée à l'échelle du nanomètre. Les

jonctions D/A sont par conséquent nombreuses par unité de surface : à titre d'exemple, un pore ayant une surface de $\approx 4 \times 4 \text{ nm}^2$ et contenant 5 molécules par pore donnerait environ 3.10^{13} jonctions D/A par cm^2 . D'autre part, l'approche de gabarit poreux pour la croissance dirigée de couches moléculaires peut servir pour mettre en forme plusieurs autres types de molécules, comme il sera montré dans ce qui suit.

3.2.2 Organisation en surface de polyoxométalates (POM)

L'approche de croissance dirigée est versatile et peut être étendue à des molécules hybrides organiques/inorganiques : cette partie est consacrée à l'utilisation du réseau PTCDI/mélatamine en tant que gabarit organique pour la croissance de PolyOxoMétalates ou POM. Ces espèces possèdent des propriétés intéressantes en photo-catalyse et en tant qu'unités de stockage de charge, entre autres. Peu de travaux ont été effectués concernant l'organisation supramoléculaire (et en surface) de ces espèces [156].

Le premier défi à relever concernant ces molécules est de pouvoir les immobiliser en surface de façon robuste (chimisorption) ainsi que de découpler les groupements porteurs de charges de la surface. En effet, pour préserver les propriétés intrinsèques de la molécule, il y a intérêt à ce que les états excités ou chargés ne relaxent pas vers le substrat métallique. D'autre part, une valeur ajoutée viendrait du contrôle de leur dispersion en surface ce qui tendrait à améliorer leur adressabilité en tant qu'unités individuelles. À cette fin, la même méthodologie utilisée pour le système précédent sera suivie ici : présentation de la structure, analyse de la morphologie des couches et de l'orientation des molécules.

3.2.2.1 Greffage des molécules sur Au(111)

Les polyoxométalates ou POM sont une famille de composés inorganiques constitués d'oxydes de métaux de coordination. Des complexes de symétrie octaédrique ou tétraédrique peuvent être réunis en une grande variété de structures : il existe plusieurs types de POM selon leur géométrie. De plus, il est possible de « fonctionnaliser » ces structures inorganiques par des groupements organiques pour construire des édifices hybrides aux propriétés spécifiques [157].

La molécule utilisée ici a été synthétisée par C. Rinfray *et al.* et étudiée en collaboration avec l'équipe de A. Proust de l'IPCM⁵. La structure générale de la molécule est présentée dans la figure 3.15.a. La partie inorganique POM de type « Keggin », est présentée en détail dans la figure 3.15.b. La structure générique possède quatre faces, chacune formée par trois octaèdres de WO_6 disposés autour d'un tétraèdre central de PO_4 . L'incorporation de la partie organique du POM utilisé ici, se fait en substituant un des octaèdres WO_6 par un autre de GeO_6 . Ce dernier est lié à un phényle suivi d'un espaceur éthynyl, un deuxième phényle, une liaison amide et une chaîne butyle finie par un groupement dithiolane. Ce dernier apporte une affinité de la molécule pour l'Au(111) comme le montrent des études théoriques et expérimentales [27, 159]. Enfin, la molécule possède quatre charges négatives compensées par 4 contre-ions tetrabutylammonium (TBA). Il est à noter que les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents comme le montre la nomenclature de la figure 3.15.b.

5. C. Rinfray, F. Volatron, G. Izzet et A. Proust. Université Pierre et Marie Curie.

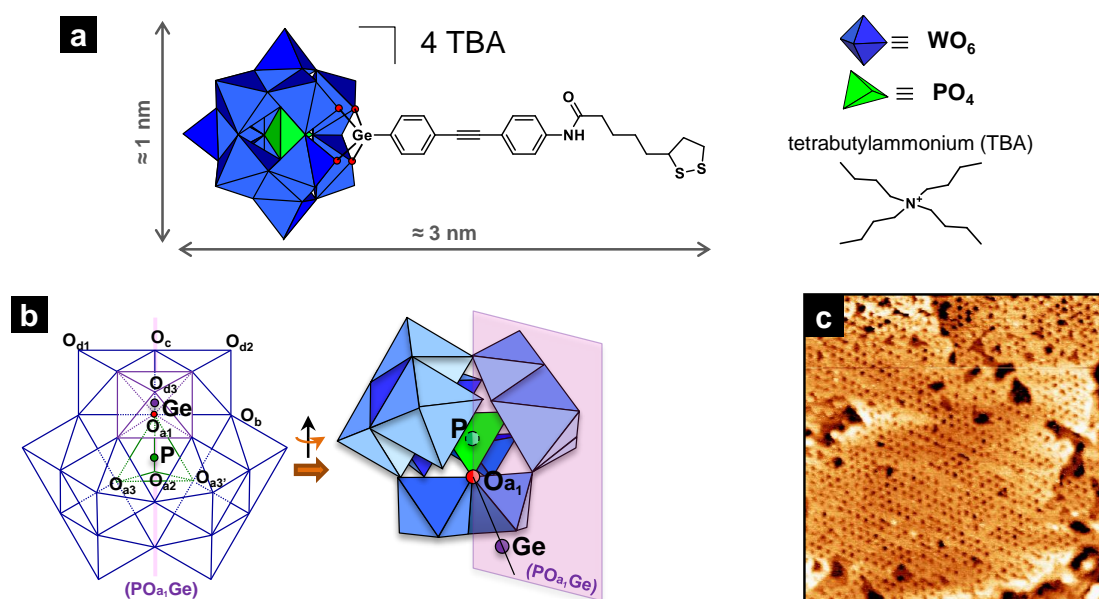


FIGURE 3.15 – **a** : Structure de la molécule de POM et du contre-ion de TBA. **b** : Structure de la partie inorganique (de type Keggin) avec les différents types d'oxygène (tiré de [158]). **c** : Plan de symétrie (PO_{a_1}Ge). **d** : Image STM d'un réseau PTCDI/mélatamine ayant été trempé dans l'ACN pendant 20 h.

Les échantillons ont été élaborés par immersion dans une solution de POM dans l'acétonitrile (ACN). Des temps d'immersion typiques de 20 s, 2 min, 30 min et 20 h ont été explorés afin d'optimiser la couverture de la surface par les espèces. Par ailleurs, le réseau PTCDI/mélatamine s'est avéré résistant à l'immersion dans l'ACN pendant 20 h (cf. figure 3.15.c). Il a été constaté par PM-IRRAS, qu'à partir de 20 s d'immersion, des molécules sont bien présentes en surface. D'autre part, à plus de 15 min, la couverture de la surface par les molécules rend difficile l'imagerie STM dans les conditions présentes (à l'air et à température ambiante). Ainsi, les échantillons ont été préparés par immersion, avec $C_{\text{POM}} = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 2 min, suivi de deux rinçages de 30 min dans l'ACN et un séchage à l'argon.

Des analyses XPS ont été réalisées sur les couches préparées aux temps d'immersion mentionnés précédemment afin d'évaluer la nature de l'adsorption des molécules ainsi que son éventuelle dépendance avec le temps. La figure 3.16 montre les spectres XPS du tungstène, du germanium et du soufre, obtenus sur les couches de POM (sur or nu à 2 min d'immersion).

Les deux pics observés pour le tungstène à 35,7 eV ($\text{W}4f_{7/2}$) et 37,9 eV ($\text{W}4f_{5/2}$) sont en accord avec l'état d'oxydation du tungstène (VI) dans les POM [160]. Le pic à 1219,9 eV, correspondant à $\text{Ge}2p_{3/2}$, se trouve à des énergies supérieures à celles du Ge métallique, confirmant l'état oxydé de cet élément à l'intérieur du POM. Quant au soufre, le massif correspondant présente plusieurs contributions. Cependant, il est possible de déconvoluer le spectre en deux pics, l'un à 162,0 eV ($\text{S}2p_{3/2}$) et l'autre à 163,2 eV ($\text{S}2p_{1/2}$) de largeur à mi-hauteur 1,2 eV (donnée par la résolution de l'appareil) et de rapport d'intensité de 2 :1. Cette déconvolution est celle attendue pour un soufre lié à un atome d'or (Au-S) [161]. Le très bon accord observé ici, et l'absence de signal du soufre à des énergies supérieures (thiolates, disulfures), montre que la totalité des atomes de soufre sont chimisorbés à l'or (Liaison Au-S). Enfin, des espèces physi-

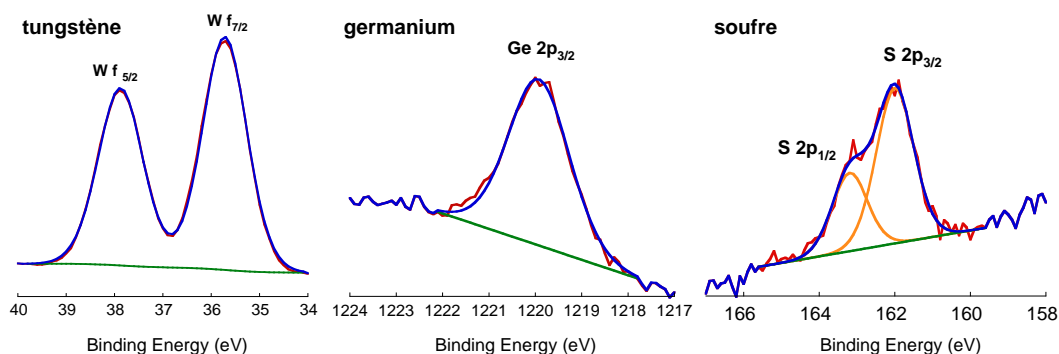


FIGURE 3.16 – Spectres XPS d’une couche de POM. Analyse des éléments tungstène, germanium et soufre.

sorbées n’ont été observées à aucun temps d’immersion, ce qui tend à confirmer l’efficacité du processus de rinçage.

3.2.2.2 Morphologie des couches

La topographie des couches a été analysée par STM afin d’évaluer l’effet du réseau sur la disposition en surface du POM. La figure 3.17.a montre une image STM de la couche déposée sur Au nu. L’image est bruyante et aucune organisation n’est visible. Cette morphologie est similaire à celle des couches d’alkylthiols dans des phases désordonnées dites « liquides » [26]. Cela montre que le POM ne possède pas une bonne capacité à s’ordonner sur Au nu.

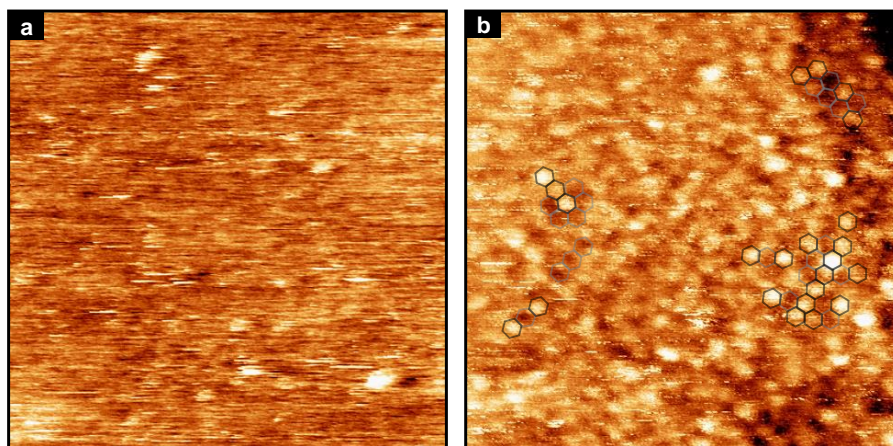


FIGURE 3.17 – Images STM d’une couche de POM. **a** : Sur Au nu ($80 \times 80 \text{ nm}^2$). **b** : Sur Au avec un réseau de PTCDI et mélamine ($80 \times 80 \text{ nm}^2$). Images STM de la même zone de POM sur réseau, avant (**c**) et après (**d**) balayage à $V_t = 0,8 \text{ V}$ ($120 \times 120 \text{ nm}^2$). [$V_t = 0,5 - 0,6 \text{ V}$; $I_t = 5 - 10 \text{ pA}$].

Au contraire, lorsque la molécule est greffée sur Au(111) nanostructurée par le gabarit organique, des topographies comme celle de la figure 3.17.b sont obtenues. Des taches brillantes, clairement séparées par des frontières sombres, sont alors visibles et leurs dimensions sont comprises entre 3 et 4 Å. En superposant des hexagones de la taille du réseau PTCDI/mélamine sur l’image (noirs et gris pour les taches brillantes et sombres respectivement), un assez bon accord avec la géométrie imposée par le réseau hôte est obtenu.

Les taches brillantes peuvent alors être attribuées à des pores contenant plus de molécules que ceux de contraste moyen, les plus sombres étant probablement vides. En effet, le groupement inorganique mesure près de 1 nm ce qui veut dire que trois molécules au maximum peuvent être accommodées par pore. Mais ceci ne tient pas compte du contre-ion, qui rajoute un encombrement supplémentaire au niveau des groupes fonctionnels mais pas au niveau du pôle d'ancrage de la molécule. La quantité des conformations possibles sous la pointe STM est donc augmentée par la taille de la molécule et par les groupements aliphatiques encombrants en périphérie du POM.

En conclusion, la présence du réseau sert à disperser localement les molécules sur la surface dans des îlots de taille contrôlée localement. Les différences de contraste observées sont dues soit à un remplissage partiel des pores soit à des orientations ou configurations différentes à l'intérieur de ceux-ci (tout comme pour PNiSAc). Ceci sera discuté plus amplement après l'analyse PM-IRRAS.

3.2.2.3 Orientation des POM

Analyse PM-IRRAS Le film de POM présente des bandes d'absorption très intenses entre 700 et 1150 cm^{-1} correspondant aux élongations des liaisons O–M, où M est le métal de transition ou l'hétéroatome de la partie inorganique. L'analyse se centrera sur les intensités relatives de ces bandes pour déterminer l'orientation de la molécule. Des étapes intermédiaires incluant des rapports d'intensité sont nécessaires dans le calcul des angles caractéristiques du POM [122].

Les spectres PM-IRRAS sont présentés dans la figure 3.18.b), ils ont été acquis sur plusieurs échantillons afin de comparer l'effet du réseau mais aussi du temps d'immersion sur l'orientation des molécules. Quatre vibrations principales sont observées dans la région d'intérêt, trois correspondant à aux élongations des liaisons W–O relatifs aux trois oxygènes inéquivalents (*cf.* figure 3.15.b) et une relative à l'élongation de la liaison P–O.

Ces vibrations (IR et Raman) ont été étudiées par Thouvenot et *al.* [158]. La structure Keggin possède une symétrie tétraédrique (T_D) qui change, avec la fonctionnalisation du POM, vers une symétrie appartenant au groupe C_{1s} . En conséquence, chaque mode de vibration F2 de l'ancien groupe se divise en deux modes : (A'+A''). Cela est visible dans le spectre de la poudre (figure 3.18.c) à la vibration $\nu(P - O_a)$ où un dédoublement de la bande est observé. Cette vibration est la plus sensible au changement de symétrie par la fonctionnalisation car un des oxygènes impliqué (O_{a_1}) se trouve directement lié au tétraèdre de substitution, ici celui de Ge.

Étant donné que le POM appartient au groupe C_{1s} et qu'il possède un plan de symétrie ($P - O_{a_1}Ge$), les transitions permises pour la vibration $\nu(P - O_{a_1})$ doivent avoir leur moment dipolaire de transition soit dans ce plan soit selon la normale à celui-ci. La transition selon le plan est la plus symétrique des deux (est symétrique dans le plan, l'autre étant antisymétrique) et elle est attribuée à la bande à 1092 cm^{-1} dont l'intensité est presque la moitié de celle à 1072 cm^{-1} (et dont la fréquence se rapproche aux 1090 cm^{-1} de la vibration Raman correspondante). Les bandes à 1092 et 1072 cm^{-1} sont donc polarisées, respectivement, L et M (*cf.* figure 3.18.b). L'axe L étant le même axe PO_{a_1} et l'axe M étant perpendiculaire au plan ($PO_{a_1}Ge$), selon l'axe y' de la figure 3.18.a. Quant aux vibrations impliquant le tungstène, elles seront considérées comme polarisées N.

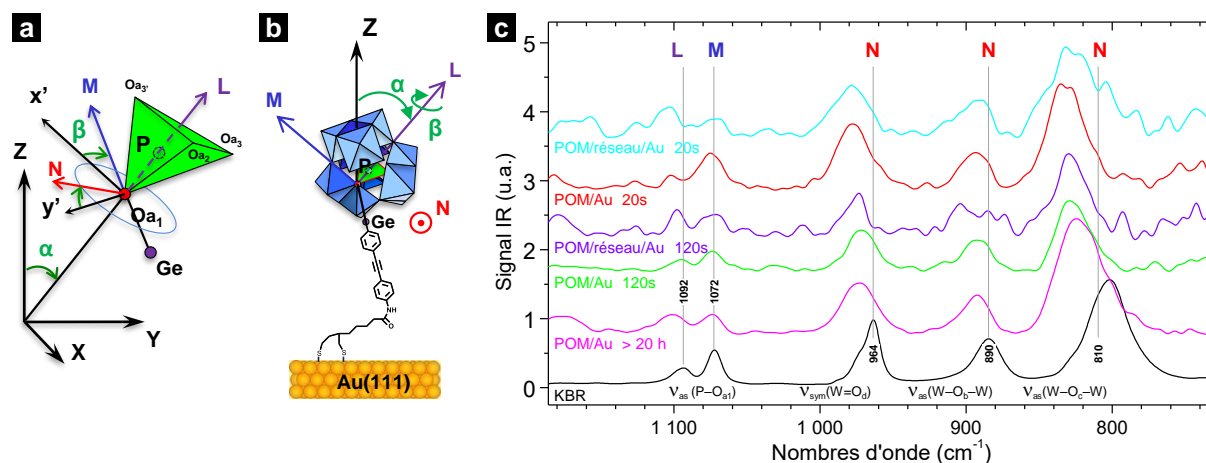


FIGURE 3.18 – **a** : Axes de polarisation et angles α et β définis par rapport au tétraèdre de PO_4 . **b** : Axes de polarisations du POM. **c** : Spectres KBr (*noir*) et PM-IRRAS d'une couche de POM sur or avec ou sans réseau PTCDI/Mélamine et à plusieurs temps d'immersion.

Pour quantifier les variations d'intensité et calculer les angles d'orientation, il est possible de considérer, dans un premier temps, les rapports d'intensité entre les deux composantes, L et M, de la vibration $\nu(P - O_a)$. Ces rapports sont $r_{P,surf} = I_{P_L}/I_{P_M}$ pour les bandes en surface et $r_{P,KBr} = A_{P_L}/A_{P_M}$ pour la poudre (I et A étant les intensités dans le film et dans la poudre respectivement). Le rapport normalisé par rapport au spectre isotrope est alors égal à $r_1 = r_{P,surf}/r_{P,KBr}$. Les valeurs trouvées pour les échantillons à 20 s et 120 s d'immersion sont présentés dans la table 3.5.

Par ailleurs les bandes des vibrations impliquant le tungstène varient peu avec le temps et avec le type d'échantillon. Le rapport d'intensités r_2 entre $\nu_{sym}(P = O_d)$ et $\nu_{as}(W - O_c - W)$ est donné par l'équation 3.4.

$$r_2 = \frac{r_{PW,surf}}{r_{PW,KBr}} = \frac{I_{P_L}/I_{WO_c}}{A_{P_L}/A_{WO_c}} \quad (3.4)$$

Ce rapport r_2 indique que la polarisation des bandes de W est différente de celle des bandes L et M, confirmant la polarisation N attribuée précédemment. En appliquant la règle de sélection du PM-IRRAS au cas présent (*cf.* partie 2.2.2), ce rapport s'écrit :

$$r_1 = \frac{r_{P,surf}}{r_{P,KBr}} = \frac{1}{\tan^2 \alpha} \quad (3.5)$$

L'angle β est calculé à partir des bandes de polarisation N, ce qui d'après le repère défini précédemment, donne :

$$r_2 = \frac{1}{\tan^2 \alpha \cdot \sin^2 \beta} \quad (3.6)$$

Les angles trouvés de cette façon se trouvent dans la table 3.5. La faible valeur de α avec la forte valeur de β dans le cas du réseau induit une incertitude supérieure à 5° .

6. Le spectre correspondant à ce temps n'est pas montré ici (*cf.* [122])

| $t_{immersion}$ (s) | POM/réseau/Au | | POM/Au | | | |
|----------------------------|---------------|------|--------------|-----|---------------------|-------------------|
| | 20 | 120 | 20 | 120 | [20 h] ⁶ | > 10 ⁴ |
| r_1 | 1,60 | 1,67 | 0,33 | 0,7 | 0,93 | 1,53 |
| α ($\pm 3^\circ$) | 38 | 38 | 60 | 50 | 46 | 39 |
| β ($\pm 5^\circ+$) | ≈ 60 | | tend vers 90 | | | |

TABLE 3.5 – Valeurs de r_1 et des angles d'orientation calculés pour plusieurs temps d'adsorption du POM avec et sans réseau.

Mécanisme de formation du film Dans le système POM/Au, à 20 s, les valeurs de (α, β) sont de $(60^\circ, 90^\circ)$, ce qui implique que le plan GeO_1P est couché vers la surface d'or. Il en est de même de l'axe O_1Ge (axe passant par les deux phényles). Avec le temps, les angles tendent vers $(40^\circ, 90^\circ)$, ce qui implique, un relèvement de la surface du plan GeO_1P et un éloignement de la partie inorganique de la surface. Le redressement des molécules avec le temps est un phénomène classique dans la formation d'une SAM. L'augmentation de la densité de molécules en surface avec le temps provoque un redressement de celles-ci par l'augmentation des proches voisins en interaction [26, 162].

Au contraire, avec réseau, l'angle vaut déjà 38° après 20 s et ne varie plus avec le temps. La valeur limite de α est donc atteinte quasi instantanément dans les échantillons contenant le réseau PTCDI/mélamine : la phase d'adsorption à plat est très rapide ou ne se fait pas et les molécules s'adsorbent séparées de la surface. Ce phénomène a déjà été observé dans des SAM mixtes élaborées par « nanoshaving » [163] et aussi dans des travaux développées dans l'équipe sur des SAM nanostructurées [164]. Or, avec ou sans réseau, les angles finaux changent de moins de 30° ce qui suggère des faibles interactions entre POM, même à des temps longs d'adsorption.

Une hypothèse est que la partie chargée de l'ion TBA^+ se trouve en interaction ionique forte avec le POM chargé et que seules les chaînes butyles soient disponibles pour interagir avec celles des TBA^+ voisins, par interactions de van der Waals majoritairement. La disposition de ions dans un volume autour de la partie inorganique ne garantissent pas une régiosélectivité permettant aux molécules de s'agencer de façon cohérente.

Compte-tenu des angles d'orientation trouvés, des géométries d'adsorption dans les deux situations sont proposées. La figure 3.19.a montre les orientations lorsque la molécule est couchée sur la surface. La rigidité de la molécule au niveau du germanium fait que la partie inorganique est solidaire des deux phényles partie organique. Ceci en addition au greffage covalent en fin de chaîne fait que toute la molécule se trouve à plat sur la surface. La situation à l'intérieur des pores est différente (figure 3.19.b), il est certain que la partie organique et les deux phényles se trouvent éloignés de la surface. Quant à la partie aliphatique de la chaîne, elle possède un certain degré de liberté. Ce degré de liberté, mais surtout le manque d'organisation des chaînes alkyles des contre-ions TBA^+ rendent le contraste STM très irrégulier.

Bilan Le greffage des POM hybrides chargés a été étudié par STM et PM-IRRAS sur Au(111), en présence et en absence d'un réseau PTCDI/mélamine. Dans tous les temps d'immersion explorés, le greffage covalent ainsi que l'élimination des espèces non chimisorbées a été montré par XPS. L'analyse STM a montré que l'organisation 2D de cette molécule reste modérée car, entre

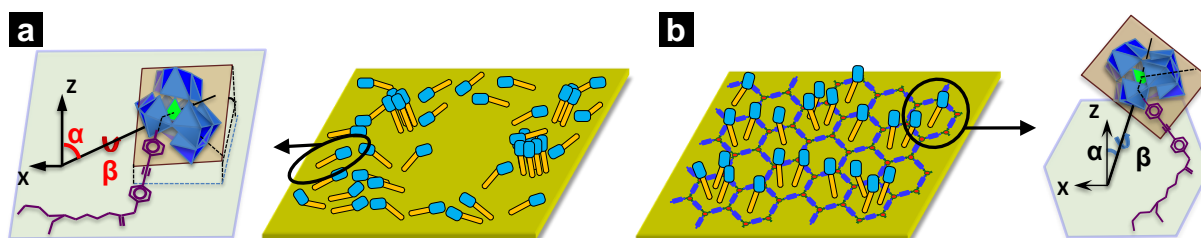


FIGURE 3.19 – Schémas proposés pour l'adsorption du POM. **a** : Sur or nu. **b** : À l'intérieur des pores du réseau PTCDI/mélatamine.

autres, sa charge implique des contre-ions et donc des interactions faibles avec des chaînes tétra-butyle. Néanmoins, la présence du réseau PTCDI/mélatamine améliore l'isolement des molécules en les séparant entre elles mais aussi en les séparant de la surface.

Ainsi, la capacité du réseau PTCDI/mélatamine à agir en tant que gabarit a été montrée sur deux molécules très différentes du point de vue des interactions intermoléculaires. Dans les deux cas, les molécules se chimisorbent et sont confinées dans les pores. La molécule de PNiSAC établit des interactions fortes entre elle en croissance libre. Dans ce cas, le réseau hôte tend plutôt à diminuer ces interactions en diminuant la densité en surface. Un cas différent est observé pour la molécule de POM qui interagit faiblement. L'effet de confinement du réseau impose une géométrie redressée sur les molécules.

3.2.3 Systèmes Donneur/Accepteur 2D à base de polymères et fullerènes

Malgré l'énorme intérêt que les polymères conducteurs à suscité pendant les dernières décennies, peu d'études STM ont été effectuées sur ces macromolécules, ce qui motive cette investigation (initiée par une collaboration avec J.-J. Simon et *al.*⁷). Le mélange PTB7/PC₇₁BM est un système modèle en ce sens qu'il affiche à ce jour un des meilleurs rendements de photoconversion lorsqu'il est employé dans des cellules photovoltaïques à hétérojonction volumique (BHJ).

Cette partie décrira l'élaboration et étude STM d'un système D/A consistant en une première couche de PTB7, surmontée d'une deuxième couche de PC₇₁BM, l'élaboration en solution de ce système bimoléculaire 2D étant en soi original. Néanmoins, le but sera de déterminer l'éventuel rôle de gabarit de la première couche sur la deuxième. Mais également d'étudier la morphologie nanométrique des jonctions D/A. Chaque couche moléculaire sera donc étudiée séparément avant de passer à l'assemblage du système mixte.

3.2.3.1 Morphologie d'une monocouche de polymère PTB7 sur Au(111)

La structure du PTB7⁸ est présentée dans la figure 3.20.a. Le composé est commercial et la synthèse a été décrite pour la première fois par Y. Liang et *al.* [165]. Le motif de répétition de la macromolécule, alterne des unités benzodithiophène (comportant deux chaînes alkyles ramifiées) avec des thieno[3,4-b]thiophène (comportant un ester, une chaîne ramifiée et un atome de fluor)

Les ramifications latérales confèrent au polymère une bonne solubilité dans des solvants apolaires tel que le chlorobenzène (CB), qui sera le solvant d'étude. Cependant, afin d'éviter au mieux l'agrégation, la concentration des solutions a été limitée à $C_{PTB7} = 79 \text{ mg.L}^{-1}$, ce qui correspond à une concentration en monomères de répétition (comme celle de la figure 3.20.a) de $C_{PTB7}^{unit} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, avec $M_{PTB7}^{unit} = 787,18 \text{ g.mol}^{-1}$. De plus, la solution est maintenue à 40 °C et sous agitation pour assurer la bonne solubilisation du polymère. Les films minces ont été faits par dépôt de goutte (environ 10 μL sur 16 mm^2) sur des surfaces propres d'au/mica chauffées à 80 °C. Dans ces conditions la goutte met quelques dizaines de secondes à sécher et un gradient de concentration est créé en surface, les zones les plus concentrées se trouvant à l'endroit où la goutte finit de sécher. Par cette méthode, des zones de la surface contenant des monocouches peuvent être facilement retrouvées en STM et de façon reproductible.

À ce jour, la plupart des études STM sur ces macromolécules portent sur le P3HT (Poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl)) et dérivés. Depuis les premières travaux de E. Mena-Osteritz et *al.* [64], il a été déduit que deux facteurs dirigent la morphologie des couches, la rigidité de la chaîne centrale et les interactions avec la surface.

Ces macromolécules s'adsorbent à plat avec les chaînes latérales interdigitées. La forme d'un brin de polymère en surface est dictée par l'isomérisation *cis* (chaîne latérale du même côté) ou *trans* (de part et d'autre) de celles-ci. Les parties entièrement *trans* suivent des lignes droites tandis que les irrégularités d'isomérisation forment des coudes. Ces derniers tournent de 180 ° (virage en « épingle à cheveux »), de 120 ° et plus rarement de 60 °, la rigidité de la molécule restreignant certains angles. Ainsi, l'extension des domaines cristallins dépend de la distribution statistique des longueurs des parties *trans*.

7. F. Bencheikh Aboura et J.-J. Simon, IM2NP, OPTO-PV, Universités d'Aix-Marseille et de Toulon.

8. Détails sur la molécule dans la partie 2.1.1.

Sur Au(111), une étude récente menée par Y.-F. Liu et *al.* montre que l'interaction du polymère avec la surface est forte et résulte en la formation de domaines totalement aléatoires [74]. En intercalant une couche d'iode entre le polymère et la surface, ces interactions sont écartées et des domaines cristallins apparaissent.

Dans le cas présent, le PTB7/Au(111) présente deux types de régions, liées à la méthode de dépôt. En effet, dans la plupart des cas une monocouche est obtenue (temps de séchage de la goutte > 10 s) recouvrant de façon très homogène des terrasses entières ($d > 200 \text{ nm}$) de la surface d'or (figure 3.20.b). Cependant, lorsque le séchage est trop rapide (moins de 10 s), les premières zones sèches présentent des taux de couverture inférieurs à la monocouche (figure 3.20.c).

Dans tous les cas, les fibres de polymère apparaissent sous la forme de lignes brisées claires, séparées par des lignes plus sombres, pour une distance entre chaînes de $1,77 \pm 0,08 \text{ nm}$. Pour des raisons de densité électronique, le contraste brillant est attribué à la partie aromatique centrale des molécules, les chaînes alkyle s'interdigitant dans les parties sombres.

Dans les zones faiblement couvertes (figure 3.20.c), les endroits vides de polymère sont plus sombres et des bandes y sont présentes. Les distances entre ces bandes, mesurées sur le profil de la figure 3.20.c, sont en accord avec la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ de la surface Au(111). Cette distance est différente de la distance entre chaînes de PTB7. De plus la direction de la reconstruction de l'or est perpendiculaire à celle des chaînes dans certains cas, comme le montre l'angle droit dessiné sur l'image.

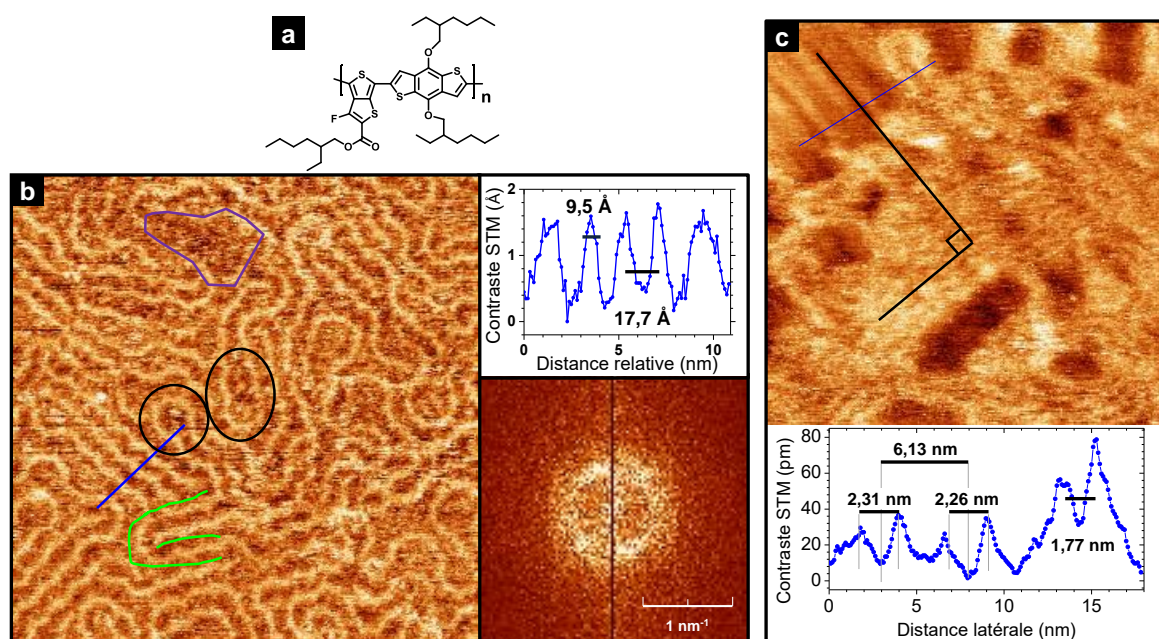


FIGURE 3.20 – Assemblages de PTB7 sur Au(111). **a** : Structure de la molécule. **b** : Région de faible densité : profil selon le trait bleu montrant à la fois les distances caractéristiques du polymère et celles de la reconstruction de l'or. **c** : Monocouche de hauteur homogène avec la TF correspondante et une coupe transversale des fibres de PTB7. [pour les deux images : $40 \times 40 \text{ nm}^2$, $V_t = 0,3 \text{ V}$; $I_t = 50 \text{ pA}$].

Des brins de polymères juxtaposés, en conformation *trans*, forment des cristallites 2D comprenant 3 à 4 brins de polymère pour une extension ne dépassant pas les 10 nm . L'orientation,

comme observé pour le P3HT sur Au(111), est un multiple de 30° .

À l'échelle moléculaire, quelques virages en épingle de cheveux (180°) sont observés (ovales noirs). Dans ce type de repliements, le diamètre de courbure du virement est plus grand que la distance entre chaînes. À l'intérieur des cristallites, ce type de repliements accommodent la fin d'un brin à l'intérieur (lignes vertes). En dehors des cristallites, les virages laissent parfois des « trous » dans la couche (figure en violet).

À titre comparatif, dans une étude réalisée par W. Chen et *al.*, la structure 3D du PTB7 dans la couche active d'une cellule photovoltaïque est mesurée par diffusion des rayons X aux grands angles en incidence rasante (GIWAXS) [166]. La largeur de la molécule avec ses chaînes latérales étendues est de $1,98 \pm 0,08 \text{ nm}$. La distance entre chaînes varie selon le solvant utilisé pour la préparation des couches : elle va de $1,71$ à $1,98 \text{ nm}$. La taille des cristallites 3D est de $\approx 3 - 4 \text{ nm}$, ce qui correspond à 2 ou 3 chaînes juxtaposées. La valeur de $1,77 \text{ nm}$ mesurée sur Au(111) indique donc une interdigitation de 1 nm environ. Les domaines cristallins 2D possèdent souvent 3 chaînes côte-à-côte, ce qui reste cohérent avec la mesure par rayons X.

Enfin, la structure adoptée par le polymère sur Au(111) montre des ressemblances avec la structure 3D. Tout cela va dans le sens d'interactions relativement faibles avec le substrat. Quant aux repliements de la chaîne, les grands diamètres de courbure montrent une grande rigidité des fibres. Cette rigidité peut également s'opposer aux changements de conformation nécessaires à l'épitaixie avec le substrat.

Il est à noter que le succès du PTB7 réside, en plus de l'adéquation des niveaux énergétiques (le fluor y joue un rôle important), dans sa capacité à former des cristallites de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion d'un exciton, qui avoisine typiquement la dizaine de nanomètres [165,167].

En somme, par un dépôt de goutte il est possible de former des couches 2D de polymère PTB7, recouvrant entièrement la surface. Leur géométrie a été caractérisée et la faible influence du substrat établie, par analogie au cas 3D. Dans le domaine de l'électronique organique, cette étude donne quelques éléments de caractérisation morphologique de l'interface polymère électrode. Dans le cas particulier de cette thèse, cette première couche servira de gabarit à la croissance de la couche d'accepteur électronique, celle de PC₇₁BM. Au préalable, l'interface Au(111)/PC₇₁BM sera étudiée.

3.2.3.2 Morphologie d'un film de fullène : PC₇₁BM/Au(111)

Contrairement au cas précédent, énormément d'investigations ont été menées sur les fullerènes déposés sur surfaces planes. Cependant, à notre connaissance, le PC₇₁BM n'a pas été analysé par STM. Cette molécule hybride⁹(structure montrée dans la figure 3.21.a) possède une partie fullène à 70 carbones, fonctionnalisée par un groupement organique de type cyclopropane-butanoïque méthyl ester. La molécule est donc allongée par rapport à l'analogie à 60 carbones (PC₆₀BM). Un « axe long » peut alors être défini dans cette molécule.

L'élaboration des échantillons s'est fait également par dépôt de goutte à partir de solutions à $C_{PC_{71}BM} = 155 \text{ mg.L}^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le CB (maintenues sous agitation à 40°C).

L'image à grande échelle (figure 3.21.b) montre deux terrasses d'or décorées par des molécules de PC₇₁BM qui apparaissent en surbrillance. Sur la terrasse de droite, il y a une couche moléculaire

9. Détails sur la molécule dans la partie 2.1.1.

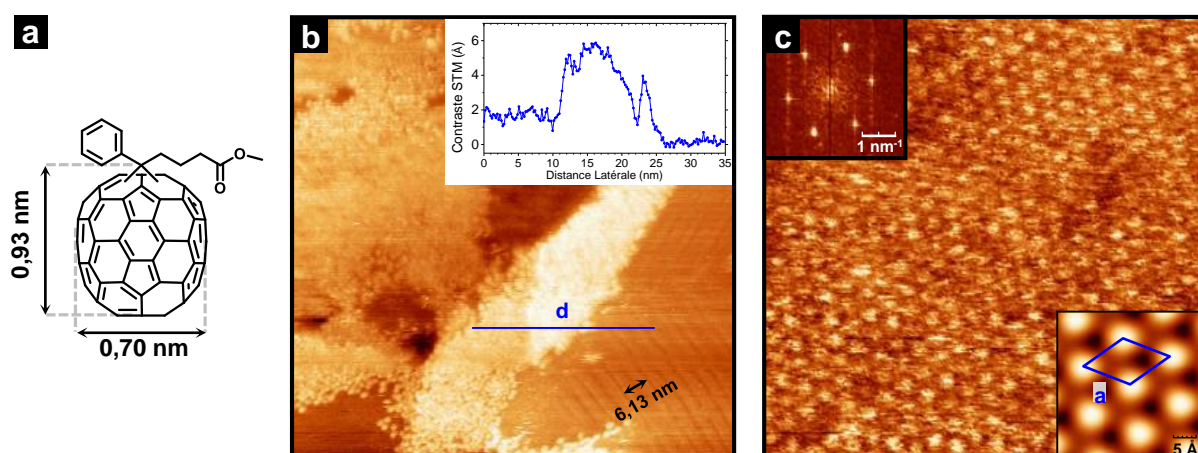


FIGURE 3.21 – Assemblages de PC₇₁BM sur Au(111). **a** : Structure et dimensions de la molécule (dimensions tirées de [168]). **b** : Image à grande échelle, montrant des couches multiples et des zones vides ($100 \times 100 \text{ nm}^2$). **c** : Image haute résolution ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) avec la TF et un agrandissement médaillon (image filtrée). [$V_t = 0,3 \text{ V}$; $I_t = 5 - 8 \text{ pA}$].

laire sur de l'or nu. Sur les parties dégagées, il y a les bandes séparées de $6,13 \text{ nm}$, correspondent à la reconstruction de l'or. Le profil extrait de l'image montre la présence de couches multiples vers le bord de marche. La hauteur apparente de la première couche est de $\approx 2 \text{ \AA}$ et celle de la deuxième de $\approx 6 \text{ \AA}$, soit trois fois plus importante. Cette différence de hauteur entre les deux couches laisse à penser que le couplage électronique avec la surface est différent entre les couches.

Par ailleurs, sur le bas de l'image 3.21.b le bord du domaine présente une densité moléculaire inhomogène qui diminue en direction de la limite du domaine. Cela coïncide avec une zone relativement amorphe de la couche moléculaire.

D'autre part, des domaines ordonnés dépassant 20 nm de côté ont été également observés. Un de ces domaines est présenté dans la figure 3.21.c. La TF correspondante et l'agrandissement (en médaillons) montrent que les molécules forment un réseau hexagonal compact de paramètre $a = 1,05 \pm 0,08 \text{ nm}$.

Les études présentées dans le chapitre 1 montrent que les molécules de PC₆₀BM sur Au(111) forment deux types de domaines lorsqu'ils sont déposés à des taux de couverture avoisinant la monocouche complète. Des phases amorphes sont observées lorsque la densité de molécules diminue en surface, alors que des domaines hexagonaux compacts sont observés lorsqu'une forte densité favorise les interactions entre molécules voisines. Dans les deux phases observées, les molécules s'adsorbent avec la chaîne méthylester loin de la surface. Dans le cas présent, les deux types de zones ont été observées, possiblement à cause des taux de couverture très inhomogènes avec des zones très denses et des zones vides.

En conclusion, cet accepteur d'électrons possède une structure qui lui permet d'établir des liaisons faibles et non spécifiques uniquement (van der Waals). Cette particularité est mise en évidence dans les assemblages observés ici et sera étudiée dans le système mixte suivant.

3.2.4 Mélange en surface

Le système mixte PTB7/PC₇₁BM a été élaboré via un dépôt par « drop coating » séquentiel. Une première couche de polymère est déposée, suivie d'une deuxième de PC₇₁BM, en utilisant les conditions détaillées plus haut pour chaque molécule. Le gradient de concentration généré en surface dans cette méthode de dépôt est utilisé pour trouver des zones plus où moins denses en molécules sur un même échantillon.

L'image STM de la figure 3.22.a met en évidence les caractéristiques topographiques principales du système mixte à des taux de couverture de PC₇₁BM de 30% environ. Des domaines allant jusqu'à 10 nm de côté sont aperçus en surbrillance sur un fond sombre. Le profil de la figure 3.22.a montre que la hauteur apparente du PC₇₁BM est de près de 6 nm par rapport au fond. De plus, les paramètres d'imagerie utilisés pour le chaque molécule sont différents. À des courants tunnel supérieurs à 50 pA, le PTB7 peut être observé aisément mais le PC₇₁BM tend à être déplacé sous la pointe à ces courants.

Sur des images à taux de couverture inférieur (figure 3.22.b) la structure de PTB7 sous-jacente peut être aperçue clairement. Ici, le PC₇₁BM s'organise par groupes de 2 à 10 molécules, peu de molécules isolées étant observées. Le profil topographique montre que la séparation entre molécules de PC₇₁BM adjacentes est de 1,8 nm environ, proche donc de celle entre chaînes de PTB7. De même, l'agrandissement montre, par prolongation des chaînes de polymère (indiquées par des flèches), que les dérivés de fullerènes tendent à se placer sur les groupes latéraux du PTB7.

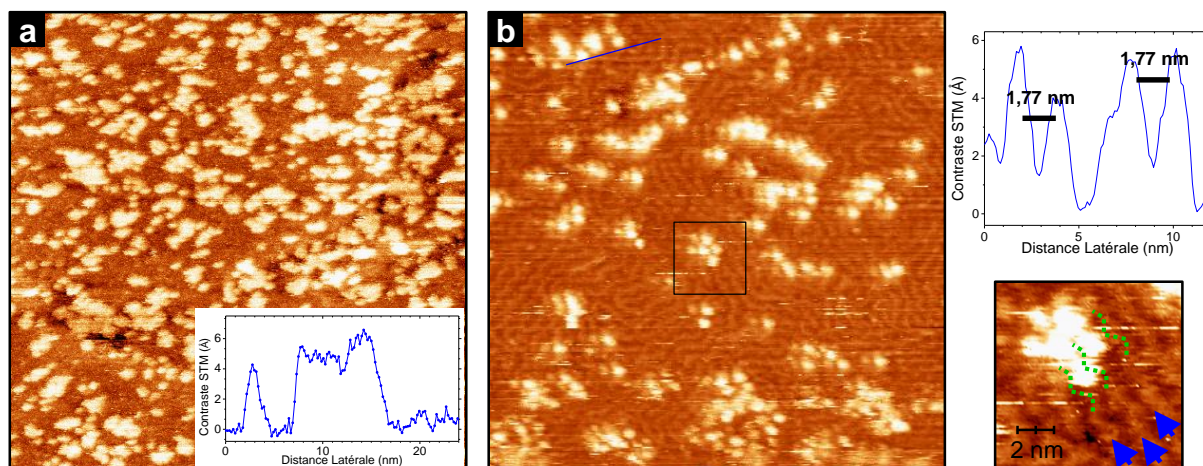


FIGURE 3.22 – **a** : Image STM à grande échelle du système PTB7/PC₇₁BM [$100 \times 100 \text{ nm}^2$; +0,3 V; 1 pA]. **b** : Image STM d'une régions avec un taux de couverture de $\approx 15 \%$ en PC₇₁BM, profil topographique selon le trait bleu et agrandissement correspondant à la zone encadrée [$60 \times 60 \text{ nm}^2$; +0,6 V; 50 pA].

Dans l'étude montrée chapitre 1, des molécules de C₆₀ ont été déposées sur un polymère de polythiophène (P3OT) [68]. Tout comme ici, il est trouvé que les distances entre fullerènes suivent celles du polymère qui se trouve en dessous, avec une adsorption préférentielle sur les chaînes aliphatique latérales. Cependant, les fluctuations observées sur les profils entre hauteurs apparentes (entre 4 et 4 Å) et les tailles latérales des molécules laisse à penser que le PC₇₁BM peuvent acquérir plusieurs conformations une fois adsorbées entre les chaînes.

En conclusion, dans l'organisation de ce système D/A, un effet « gabarit » est observé par croissance dirigée de la couche de PC₇₁BM sur celle de PTB7. En effet, le polymère impose sa périodicité sur celle du PC₇₁BM, qui passe de 1,1 nm à 1,8 nm. Cependant, diverses conformations sont possibles offrant en conséquence une grande diversité de jonctions D/A à l'échelle nanométrique.

3.2.5 Bilan

Le polymère de PTB7 présente une géométrie d'adsorption à plat, avec les chaînes alkyles interdigitées sur les côtés. En outre, il présente des zones cristallisées par une prédominance des zones de conformation trans.

Quant au système D/A à base de PTB7/PC₇₁BM, sa cohésion est assurée par l'établissement de liaisons faibles et non spécifiques. Des réseaux moléculaires peu réguliers sont donc obtenus, notamment pour la molécule de PTB7 où les domaines cristallins ne dépassent pas les 10 nm. Cependant, un certain effet est constaté sur le PC₇₁BM : son adsorption préférentielle sur les chaînes latérales du PTB7. Par ailleurs, il existe une grande richesse de géométries d'adsorption dans les jonctions D/A obtenues à l'échelle du nanomètre.

3.3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a exploré l'auto-assemblage 2D de briques moléculaires de base en utilisant la chimie supramoléculaire. Les couches ont été élaborés, par une méthode en solution, sur Au(111). Le choix des espèces s'est porté sur des molécules photo-actives qui pourront être étudiées sous éclairage.

Dans un premier temps, deux dérivés de porphyrines, la molécule de DPPNi et celle de PZn(ADA)₂ ont été étudiés. Chaque molécule possédant de groupements spécifiques leur permettant d'établir des interactions intermoléculaires. La molécule de DPPNi, n'établissant que des interactions de van der Waals et du π -stacking a montré une structure régulière dont l'orientation dépend des directions caractéristiques de la surface Au(111). D'autre part, la molécule de PZn(ADA)₂ possède un motif de liaisons H de type ADA. La spectroscopie d'absorption UV-visible a montré que la molécule s'auto-assemble en solution en agrégats de type J. Or, ceux-ci ne se forment qu'en présence d'un solvant favorisant les liaisons H entre molécules. Des calculs DFT sont en cours afin de déterminer la géométrie de ces agrégats. Avec le temps d'immersion dans la solution de porphyrine, deux tendances différentes ont été obtenues. À 1,5 min, des structures impliquant 3 et 5 molécules ont été identifiées par STM et à 5 min, un réseau régulier de maille poreuse a été observé. L'analyse de l'orientation moyenne de la molécule par PM-IRRAS a montré que celle-ci s'adsorbe avec son axe long parallèle à la surface et avec un angle faible de « redressement » inférieur à 21° autour de cet axe. L'angle dièdre entre le macrocycle et les phényles étant inférieur à 28°.

Des modèles ont été proposés dans chacun des cas, ce qui a permis de connaître le nombre de liaisons H établies dans chaque situation. Dans tous les cas, la molécule cherche à maximiser le nombre d'interactions intermoléculaires. Celles-ci incluent vraisemblablement des liaisons H faibles entre carbonyles et hydrogènes portés par des carbonnes sp^2 , ainsi que des interactions dipôle-dipôle induit. Un calcul approximatif des énergies d'interaction montre que la stabilisation est légèrement plus favorable dans les assemblages à des temps longs, ce qui vaudrait la peine d'être confirmé par la modélisation des structures.

D'autre part, des assemblages bimoléculaires ont été étudiés en utilisant la molécule de mélamine, porteuse du motif DAD complémentaire en termes de liaisons H. À des rapports de concentrations constants, la température d'élaboration semble jouer un rôle sur la structure des deux espèces en surface. Des domaines homomoléculaires séparés ont été obtenus à des températures d'environ 100°C, alors qu'une topographie relativement homogène a été observée $T \approx 150^\circ\text{C}$. Cependant, à des fortes températures les liaisons H sont défavorisées, ce qui demanderait de trouver un compromis entre ces deux valeurs. L'étude présentée ici sur la molécule de PZn(ADA)₂ constitue un premier pas vers l'élaboration d'un réseau avec une molécule originale.

D'autre part, des architectures nouvelles peuvent être obtenues à partir de réseaux moléculaires connus, notamment, par une approche de croissance dirigée (d'une espèce invitée) à partir d'un assemblage qui agit comme un gabarit (hôte). Ainsi, dans la deuxième partie, trois de ces systèmes ont été étudiés.

En premier lieu, une SAM d'un dérivé de porphyrine (PNiSAc) a été élaborée à l'intérieur des pores nanométriques d'un réseau PTCDI/mélamine. La comparaison avec la SAM intrinsèque a permis de déduire que, outre la chimisorption des espèces à l'intérieur des pores, l'orientation

des molécules est modifiée par le réseau hôte. Les espèces invitées se trouvent, en moyenne, plus inclinées dans le système hôte-invité alors que les fortes interactions entre molécules sont à l'origine d'angles d'inclinaison plus faibles dans la couche libre. Par diminution de la densité en surface, les interactions entre molécules invitées est affaiblie, les faisant pencher sur les voisines ou sur les molécules acceptrices de PTCDI du réseau hôte. Ce système constitue une architecture faite à partir d'un donneur et d'un accepteur d'électrons où la taille et la géométrie des jonctions D/A est contrôlée à l'échelle du nanomètre et où le donneur se trouve isolé de la surface par une chaîne butyle.

Pour tester la versatilité de l'approche « host-guest », un polyoxométallate, a également été greffé à l'intérieur des pores du réseau PTCDI/mélamine. Bien que les molécules semblent occuper les pores, cette fois l'organisation des espèces est modérée. L'étude PM-IRRAS a en effet permis d'attribuer cela à des inclinaisons importantes des molécules vers la surface, possiblement à cause d'interactions écrantées par les contre-ions stériquement encombrants. Néanmoins, le confinement du réseau hôte sert à disperser les molécules en surface et a imposé une géométrie redressée des premiers instants de l'adsorption. Pour ces systèmes il est attendu que le changement de la nature du contre-ion ait un impact majeur dans l'organisation en surface.

En dernier lieu, un système D/A à base du couple PTB7/PC₇₁BM a été élaboré. Ces deux espèces se trouvent parmi les matériaux les plus performants, en termes de rendement de photo-conversion, dans le monde des cellules photovoltaïques organiques. Ainsi, une couche complète de PTB7 a été élaborée en premier lieu. Cet assemblage a montré que malgré la nature faible des interactions (van der Waals), l'interdigitation des groupements latéraux lui permet de former des domaines cristallins en surface. Sur cette première couche, une deuxième de PC₇₁BM a été déposée. L'analyse du système obtenu montre que la deuxième molécule adopte localement les distances caractéristiques de la couche de PTB7 sous-jacente, montrant un effet local de croissance dirigée. D'autre part, une grande variété de jonctions D/A ont été observées à l'échelle nanométrique. Pour cause, la taille des domaines de PC₇₁BM mais aussi les différentes conformations d'adsorption de cette molécule, mises en évidence par le contraste STM.

Il a été montré ici comment les interactions supramoléculaires dirigent les auto-assemblages de molécules sur Au(111). Les systèmes obtenus étant photo-actifs et de géométries particulières à l'échelle nanométrique, les propriétés de transferts d'électrons photo-induits pourront être analysées. Le chapitre suivant est dédié au développement instrumental nécessaire à cette étude et à son application au système modèle de PTB7/PC₇₁BM pour le transfert de charges photo-induites.

Chapitre 4

Études de systèmes Donneur/Accepteur par STM sous éclairage

Contenu du chapitre

| | |
|--|------------|
| 4.1 Dispositif LA-STM | 100 |
| 4.1.1 Excitation lumineuse en STM | 100 |
| 4.1.2 Modulation de la puissance laser et extraction du signal photo-induit | 105 |
| 4.1.3 Bilan | 108 |
| 4.2 Étude comparative LA-STM de systèmes modèles | 108 |
| 4.2.1 ADSH vs PTB7/PC ₇₁ BM | 108 |
| 4.2.2 Analyse du photo-courant en fonction des paramètres d'excitation | 110 |
| 4.2.3 Analyse des effets photo-induits | 110 |
| 4.2.3.1 Dilatation thermique de la pointe | 111 |
| 4.2.3.2 Autres phénomènes photo-induits | 113 |
| 4.2.4 Bilan | 115 |
| 4.3 Vers la détection des transferts électroniques entre espèces D/A | 117 |
| 4.3.1 Caractéristique temporelle (phase <i>vs</i> fréquence) du photo-courant modulé | 117 |
| 4.3.2 Dépendance du photo-courant avec la tension tunnel | 118 |
| 4.3.3 Cartographie du courant différentiel | 121 |
| 4.3.4 Interprétation et discussion | 122 |
| 4.4 Conclusion du chapitre | 126 |

Ce chapitre explore l'étude de systèmes moléculaires par une technique couplant une excitation lumineuse à un microscope à effet tunnel : la technique nommée *Light-Assisted Scanning Tunneling Microscopy* ou LA-STM. Dans cette technique, le but est de détecter des courants tunnel issus des phénomènes liés à la photo-excitation, à l'échelle moléculaire. En particulier, dans un système Donneur/Accepteur d'électrons (D/A), les phénomènes sont liés aux transferts électroniques entre les deux espèces via leurs états excités

Dans la partie 1.2, il a été montré que la détection de ce type de signaux est un défi de taille. La première partie du chapitre est consacrée à la conception et à la mise en place du dispositif

LA-STM. Elle décrit les phénomènes photo-induits mis en jeu lors de l'éclairage d'une interface D/A, ainsi que la détection des (faibles) signaux photo-induits. La deuxième partie présente une étude comparative entre un système modèle de référence, n'absorbant pas la lumière et le système D/A à base de PTB7/PC₇₁BM. Enfin, la troisième partie décrit la stratégie employée ici afin de mettre en évidence des transferts de charge photo-induits de type D→A avec l'expérience de LA-STM.

4.1 Dispositif LA-STM

On commence par la définition des phénomènes photo-induits qui seront observés. Ensuite, l'ordre de grandeur des transferts de charge attendus doit être estimé pour définir les outils nécessaires au montage expérimental de LA-STM.

4.1.1 Excitation lumineuse en STM

Transferts électroniques photo-induits de type D→A Un rayonnement électromagnétique arrivant sur une surface est absorbé par une molécule sous certaines conditions. Il faut premièrement que la longueur d'onde de la radiation soit comprise dans la gamme de longueurs d'onde que la molécule peut absorber. En effet, le spectre d'absorption d'une espèce donne sa probabilité d'absorber les photons à chaque longueur d'onde. Si cette condition est remplie, la lumière, assimilée à un vecteur de polarisation donnée, va interagir avec le moment de transition de la molécule, résultant en l'absorption de l'énergie du photon. Cette énergie est transmise en général à un électron qui passe alors de l'orbitale HOMO à la LUMO en laissant un trou dans la HOMO.

En réalité, l'électron reste lié par interaction coulombienne au trou généré dans la HOMO : il forme un exciton [169]. Dans un matériau organique composé de molécules, l'exciton possède une énergie de liaison relativement forte, avec un rayon ne dépassant généralement pas la taille d'une molécule (exciton de Frenkel). Cette quasi-particule neutre peut diffuser dans le matériau, dans la limite de sa durée de vie qui se situe entre 1 *ps* et 1 *ns* [170]. Ceci équivaut à une distance d'environ 10 *nm*. L'exciton est amené à disparaître, soit par recombinaison électron/trou, soit par une séparation des charges qui le composent.

Dans ce deuxième processus, la séparation de l'exciton en deux charges opposées à l'interface D/A, n'a lieu que si l'énergie y est favorable ; la condition étant que l'énergie des charges séparées (E_{CT}) soit inférieure à l'énergie de liaison de l'exciton (E_{ex}). Ceci est représenté dans la figure 4.1 en fonction du potentiel d'ionisation du donneur (IP_D) et de l'affinité électronique de l'accepteur (EA_A). Cette condition peut s'écrire ainsi : $E_{CT} = IP_D - EA_A < E_{ex}$.

Dans des cellules photovoltaïques, l'alignement des niveaux et le taux de recombinaison de l'exciton sont des paramètres clés influençant les rendements obtenus. Dans des cellules utilisant le couple PTB7/PC₇₁BM comme couche active, des rendements de conversion en puissance (PCE) supérieurs à 10% ont été observés [165, 171]. Cependant, la valeur du rendement quantique interne (IQE) est plus pertinente ici. Elle donne la proportion d'électrons générés pour une quantité de photons donnée et affiche des valeurs allant jusqu'à 90% pour les cellules à base de PTB7/PC₇₁BM. Cependant, la quantité de matière analysée (une monocouche) étant très

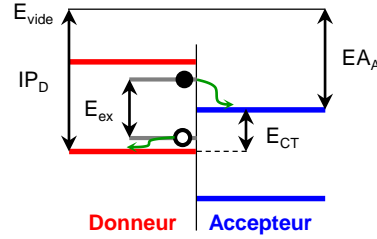


FIGURE 4.1 – Principe de formation d'un exciton et de la séparation de charges à l'interface D/A.

faible, un dispositif excitateur de forte puissance couplé à une détection de faibles courants est nécessaire.

Source excitatrice et système optique de focalisation En premier lieu, le dispositif utilisé est constitué d'une diode laser émettant à la longueur d'onde $\lambda = 641 \text{ nm}$, la puissance émise pouvant être modulée par un générateur de signaux carrés (GBF). Pour augmenter la puissance par unité de surface, le laser a été focalisé en utilisant deux lentilles convergentes, L1 et L2, de distance focale 50 mm , selon la configuration montrée dans la figure 4.2. Une fibre optique conduit la lumière de la diode au système de focalisation, permettant de positionner le spot laser sans déplacer le microscope. Les détails techniques du montage laser se trouvent dans la partie 2.4.

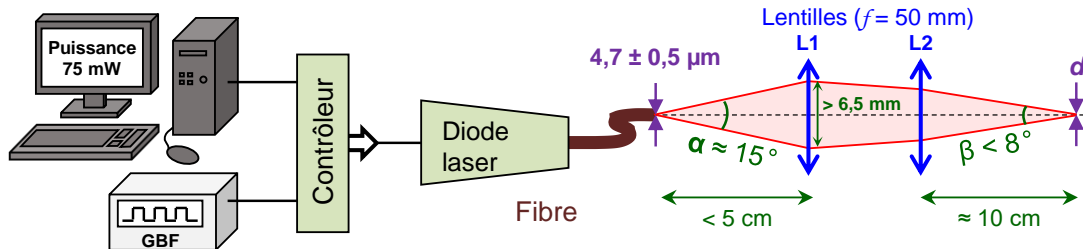


FIGURE 4.2 – Schéma de fonctionnement du dispositif laser modulé et focalisé.

La mesure du diamètre du spot laser, après focalisation, a donné $11 \mu\text{m}$ (annexe A.3). À partir de cet ordre de grandeur de taille de spot, il est possible de calculer l'ordre de grandeur du photo-courant attendu I en utilisant la relation suivante (tirée de [90]) :

$$I = q \cdot |e| \cdot \sigma \cdot F_{\phi} \quad \text{avec} \quad q = \frac{1/\tau_T}{1/\tau_T + 1/\tau_R} \quad (4.1)$$

Ici, σ est la section efficace d'absorption de la molécule (en nm^2) et F_{ϕ} est le flux de photons (c'est-à-dire le nombre de photons par unité de surface et par unité de temps). $1/\tau_T$ et $1/\tau_R$, exprimés en nombre d'électrons par seconde, correspondent respectivement au taux de transfert tunnel et au taux de relaxation de l'état excité. La relaxation peut se faire par radiation (luminescence), par thermalisation (phénomène non radiatif assisté par des phonons) ou par transfert de l'électron vers les états inoccupés de la surface. Des mesures expérimentales permettent de donner un ordre de grandeur pour les temps caractéristiques de disparition de l'état excité : $\tau_R = 10 \text{ fs}$ –

100 fs [172]. D'autre part, la théorie de l'effet tunnel quantique permet d'obtenir : $\tau_T = 10 fs - 10 ps$. Ce qui donne un rendement quantique q allant de 1 (cas idéal) à 10^{-3} .

Ensuite, un faisceau gaussien de section circulaire est considéré. Le diamètre étant égal à 11 μm et l'angle d'incidence égal à 15° , la surface éclairée est de $\mathcal{A} \approx 400 \mu m^2 = 3,86.10^8 nm^2$. La puissance brute arrivant sur cette surface, donnée par le dispositif laser est $\mathcal{P} = 50 mW = 5.10^{-2} J.s^{-1}$, ce qui donne une puissance surfacique de :

$$\mathcal{P}_s = \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{A}} = 10^{-10} J.nm^{-2}.s^{-1}. \quad (4.2)$$

L'énergie d'un photon à $\lambda = 641 nm$ est de

$$E_\phi = \frac{h.c}{\lambda}, \quad (4.3)$$

où h est la constante de Planck et c la célérité de la lumière, nous trouvons $E_\phi = 3.1^{-19} J$. Le flux de photons, F_ϕ , arrivant en surface vaut :

$$F_\phi = \frac{\mathcal{P}_s}{E_\phi} = 3.10^8 photons.nm^{-2}.s^{-1}. \quad (4.4)$$

D'autre part, le spectre d'absorption de la molécule de PTB7 (annexe A.2.a) permet de connaître le coefficient d'extinction molaire ε et donc la section efficace σ d'une molécule :

$$\varepsilon = 3.10^6 L.mol^{-1}.cm^{-1} = 3.10^9 cm^2.mol^{-1} \Leftrightarrow \sigma = \frac{\varepsilon}{\mathcal{N}_A} = 5.10^{-15} cm^2 = 0,5 nm^2, \quad (4.5)$$

avec \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro. Le nombre de photons absorbé par unité de temps, par molécule, N_ϕ , est donc de :

$$N_\phi = F_\phi \times \sigma = 10^8 photons.s^{-1}. \quad (4.6)$$

Enfin, si tout photon absorbé résulte en un électron (de charge élémentaire $|e|$) collecté par le STM, le courant maximal attendu est :

$$I_{max} = N_\phi \times |e| \approx 10 pA. \quad (4.7)$$

Finalement, le rendement quantique indique la fraction de ce courant qui sera collectée, ce qui porte le photo-courant attendu à une valeur comprise entre 10 fA et 10 pA .

Par ailleurs, des facteurs d'exaltation du champ allant jusqu'à 600 ont été évalués pour des configurations similaire à celle développée ici [173–175]. Cette exaltation augmente l'efficacité du processus d'absorption et donc du processus ayant lieu dans l'expérience de LA-STM. Enfin, la lumière est polarisée selon l'axe de la pointe (polarisation p) car cette polarisation est favorable pour l'excitation en surface [102].

Pour résumer, le faible courant attendu justifie l'utilisation d'une source laser focalisée afin d'obtenir une puissance lumineuse importante. D'un autre côté, le dispositif de mesure doit être capable d'extraire des courants qui sont du même ordre de grandeur que le bruit en courant de la chaîne de détection du STM. La mesure en continu (laser non modulé) des phénomènes

photo-induits s'annonce donc très difficile. Il est donc préférable de s'orienter vers une méthode de détection par modulation du signal faisant appel à un amplificateur à détection synchrone.

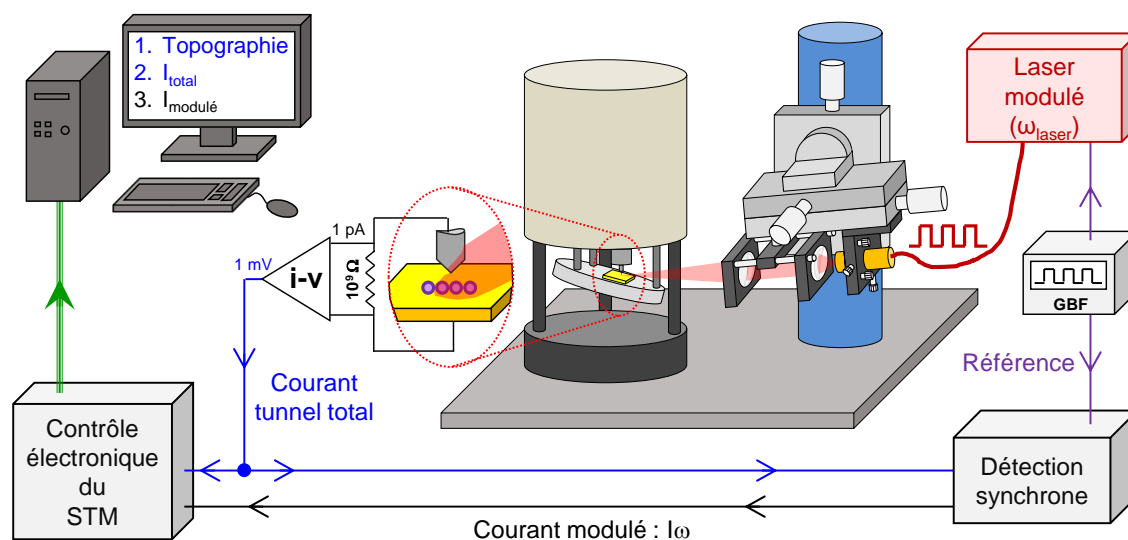


FIGURE 4.3 – Schéma du montage LA-STM réalisé au laboratoire.

Le dispositif complet mis au point ici, est montré dans la figure 4.3. Un laser fibré est relié à un système optique de focalisation qui dirige la lumière vers le STM. Le laser est alimenté par un générateur de signaux (GBF) qui sert de référence à la détection synchrone. Celle-ci reçoit également le courant en sortie du convertisseur I/V du STM et extrait la composante du courant modulée à la fréquence du laser. Tous les signaux sont digitalisés dans l'unité de contrôle du STM et envoyés dans un ordinateur pour l'enregistrement des images. Trois signaux peuvent être enregistrés simultanément : la topographie STM, les variations du courant tunnel autour du courant de consigne et le courant modulé à la fréquence du laser. La première étape d'une expérience de LA-STM consiste à optimiser le positionnement du spot laser sur la jonction tunnel.

Positionnement du spot laser sur la jonction tunnel La première étape est visuelle et consiste à placer la tache sur la partie cylindrique de la pointe. Ensuite, l'approche automatique du STM est lancée et la jonction tunnel établie : le positionnement micrométrique se fait sous la jonction active.

La pointe STM s'échauffe et se dilate progressivement lorsque le laser l'irradie. Il s'agit d'un phénomène thermique moyenné dans le temps qui se passe à une échelle de temps différente de celle de la modulation à appliquée à la puissance du laser : quelques secondes pour la première contre une fraction de milliseconde pour la deuxième. Le phénomène moyenné dans le temps sera utilisé pour le positionnement de la tache, étant donné que la dilatation est particulière lorsque l'apex de la pointe est éclairé.

La figure 4.4.a montre la position en z du piézo lorsque la tache laser est déplacée verticalement, selon l'axe de la pointe. Une pointe d'or préparée par électrochimie et une de Pt/Ir coupée mécaniquement y sont comparées. Ces profils montrent que la dilatation/rétractation de

la pointe est plus importante lorsque le laser est dirigé sur le corps, que ça soit directement ou par réflexion sur la surface d'or (*cf.* figure 4.4.b). Cela montre aussi que l'éclairage de la jonction correspond aux creux observés dans les profils. D'autre part, la forme plus régulière et symétrique de la pointe d'or (*cf.* figure 2.10) donne un profil moins abrupt. La rétractation moins importante sur la pointe d'or peut s'expliquer par la partie conique plus longue de cette pointe. Finalement, malgré la largeur du creux, plus importante que le diamètre du spot (par effet de convolution géométrique), le minimum peut être repéré avec une précision dépendant du système de déplacement micrométrique, meilleure donc que $5 \mu\text{m}$.

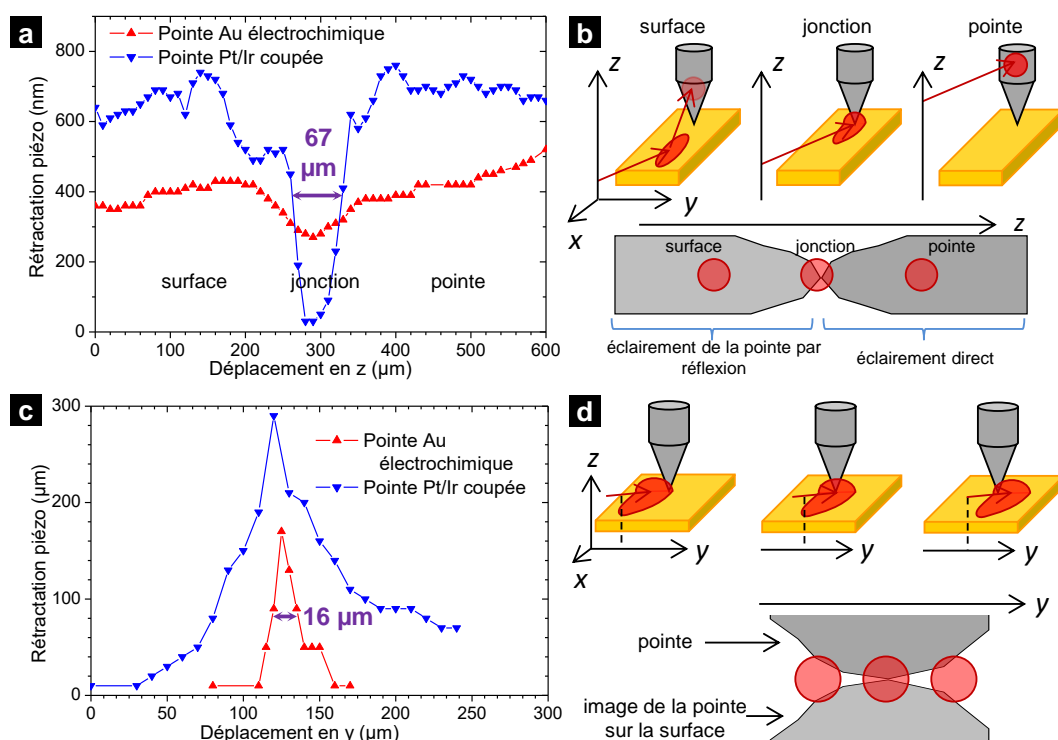


FIGURE 4.4 – Positionnement selon l'axe z , du laser sur la jonction. **a** : Rétractation du piézo STM en fonction du déplacement de la tache en z . **b** : Représentation schématique des trois situations d'éclairage. Positionnement selon l'axe y , du laser sur la jonction. **c** : Rétractation du piézo STM en fonction de y . **d** : Représentation schématique des trois situations d'éclairage.

La figure 4.4.c correspond au déplacement selon l'axe y . Comme attendu (*cf.* figure 4.4.d), la rétractation est maximale lorsque le spot est centré sur la jonction ce qui occasionne le pic observé dans la rétractation. Le maximum de rétractation correspond donc au laser centré sur la jonction. Quant à l'axe x (profondeur), l'optimisation s'est faite en traçant plusieurs profils selon y à diverses valeurs de x , et en cherchant le profil où le pic est le plus étroit. Ce réglage a été fait une seule fois, au vu de la faible variation de largeur observé entre les différents profils.

En conclusion, le positionnement micrométrique de la tache sur la jonction correspond au minimum de rétractation selon z et au maximum selon y , un réglage attentif permettant d'obtenir une puissance optimale. Toutefois, la question de la détection du faible courant reste à aborder.

4.1.2 Modulation de la puissance laser et extraction du signal photo-induit

La modulation de la puissance laser permet d'utiliser un amplificateur à détection synchrone (DS) pour extraire le faible signal contenu dans le courant tunnel continu. La fréquence de modulation doit être choisie en dehors de la bande passante de la boucle d'asservissement mais dans celle du convertisseur courant/tension (I/V). Il faut, en effet, que le système scanner piézoélectrique + pointe ne puisse pas réagir face aux courants modulés en adaptant la distance pointe-échantillon. Cependant, au-delà de sa fréquence de coupure, le convertisseur I/V se comporte comme un filtre passe-bas, atténuant tout signal modulé comme. La bande passante du convertisseur I/V utilisé ici sera donc évaluée avant de décrire le dispositif de détection.

Bande passante du STM La réponse du microscope face à une perturbation électromagnétique modulée a été mesurée en utilisant un système d'antenne : un fil relié à une alimentation $\pm 10 V$ placé au plus près de la pointe. L'amplitude des oscillations en sortie du convertisseur (V_{out}), a été mesurée avec un oscilloscope et comparées à l'amplitude du signal perturbateur (V_{in}). La fonction $G = -20 \log \left| \frac{V_{out}}{V_{in}} \right|$ (gain du système STM+antenne) est ensuite tracée en fonction de la fréquence (figure 4.5.a). Les mesures ont été faites en boucle fermée et en boucle ouverte, c'est à dire en désactivant la boucle d'asservissement.

Le comportement observé dans les deux situations est toutefois presque identique : le gain augmente pour des fréquences entre 0,1 et 5 kHz pour ensuite chuter avec une pente de -22 dB/décade . Le système se comporte donc comme un filtre passe-bande. La particularité observée entre 1 et 10 kHz en boucle fermée peut être attribuée à une efficacité particulière de transmission des ondes à ces fréquences.

Néanmoins cela permet de séparer la réponse du convertisseur de celle de la boucle toute entière. En définissant la fréquence de coupure comme celle où le gain maximal est atténué de 3 dB, la fréquence de coupure du convertisseur est estimée à $\approx 10 \text{ kHz}$.

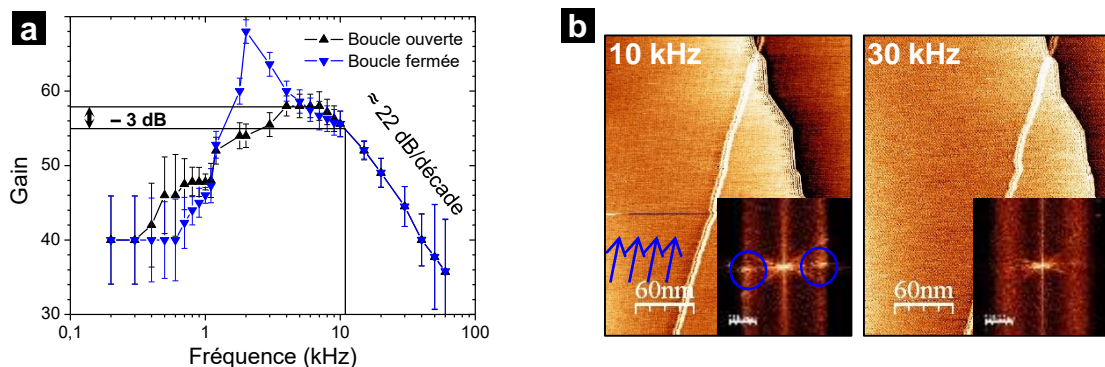


FIGURE 4.5 — **a** : Mesure de la réponse du STM face à une perturbation externe modulée (antenne) en fonction de la fréquence, à boucle de rétroaction ouverte et fermée. **b** : Impact d'une perturbation laser sur les images STM à plusieurs fréquences.

Ces résultats peuvent être confirmés sur des images STM faites sur HOPG, cette fois en utilisant le laser centré sur la jonction comme perturbation (figure 4.5.b). À $f_{laser} = 10 \text{ kHz}$, le bruit associé à la perturbation est visible sur la TF sous la forme de spots brillants et sur l'image, sous forme de bandes. À 30 kHz la perturbation a disparu de l'image et de la TF. Pour avoir

un bon rapport signal/bruit sur les images STM, une gamme de fréquences de 10 à 50 kHz sera explorée par la suite. Cette gamme sera à adapter à la sensibilité de la détection synchrone, qui est présentée dans la suite.

Principe de fonctionnement d'une DS Le laser modulé produit une réponse en courant, modulée à la même fréquence. Or, cette composante du signal se trouve combinée au courant tunnel total. Un amplificateur à détection synchrone utilise le fait que la fréquence et la phase du signal d'intérêt sont constantes, tout comme celles du signal excitateur. En multipliant le signal excitateur par le signal à démoduler, et en intégrant la résultante, il est possible d'extraire (ou démoduler) le courant à détecter du courant total.

Dans la théorie [176], un signal d'intérêt $V_s(t)$ et un signal de référence $V_{ref}(t)$, de même fréquence, peuvent s'écrire sous la forme :

$$V_s(t) = S \cos(\omega t) \quad (4.8)$$

$$V_{ref}(t) = R \cos(\omega t + \phi) \quad (4.9)$$

où S et R sont les amplitudes respectives, ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$) et ϕ est le déphasage du signal de référence. Dans la DS, ces deux signaux sont multipliés par un PSD,¹ ce qui donne :

$$V_{PSD}(t) = S \cos(\omega t) \times R \cos(\omega t + \phi) \quad (4.10)$$

En utilisant la relation $\cos a \cos b = 1/2(\cos(a - b) + \cos(a + b))$, l'équation (4.10) peut s'écrire de la forme suivante :

$$V_{PSD}(t) = \frac{1}{2}SR \cos \phi + \frac{1}{2}SR \cos(2\omega t + \phi) \quad (4.11)$$

À la sortie du PSD, le signal résultant est intégré pendant un temps t_c , long devant la période $2\pi/\omega$ des oscillations. Le second terme de l'équation (4.11) devient négligeable devant le premier.

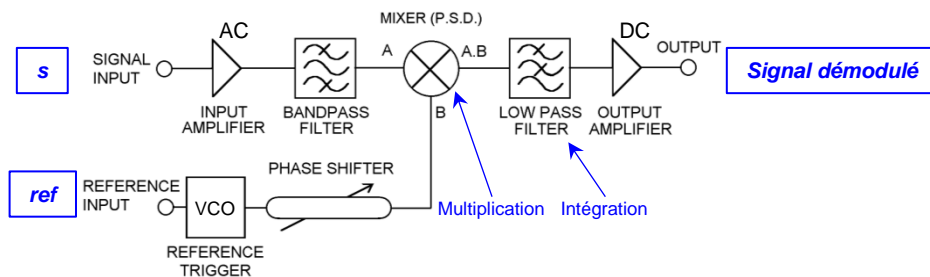


FIGURE 4.6 – Schéma bloc d'un dispositif de détection synchrone.

Dans la pratique, la démodulation se fait dans un montage comme celui montré dans la figure 4.6. Avant de passer dans le multiplicateur (PSD), le signal s est amplifié (en mode AC) et filtré par un filtre passe-bande pour améliorer le rapport signal sur bruit. Quant à la référence, elle active un oscillateur (VCO, *Voltage Controlled Oscillator*) qui génère un signal sinusoïdal

1. PSD : *Phase Sensitive Detector*.

qui rentre dans un déphaseur. En sortie du déphaseur, le signal V_{ref} est celui décrit par l'équation (4.9). Après la multiplication, l'intégration se fait à l'aide d'un filtre passe bas, suivie d'une amplification postérieure (en mode DC).

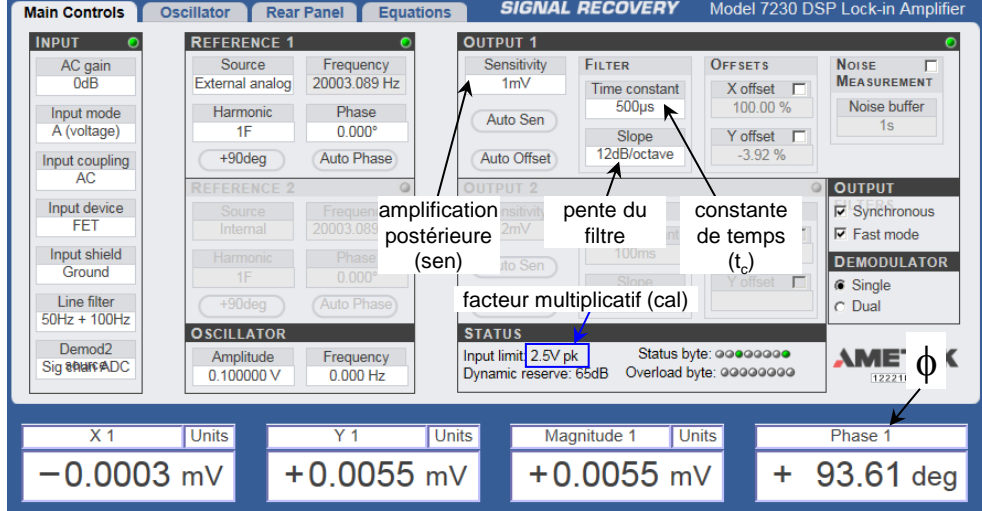


FIGURE 4.7 – Écran de pilotage de la détection synchrone avec les paramètres d'intérêt.

Le dispositif DS utilisé dans cette thèse permet d'accéder à plusieurs signaux (cf. figure 4.7) :

$$X = \frac{SR}{2} \cos(\phi) \quad ; \quad Y = \frac{SR}{2} \sin(\phi) \quad ; \quad \text{Magnitude} = \frac{SR}{2} \quad (4.12)$$

La « Magnitude » par exemple, donne l'amplitude de la composante modulée du courant total, indépendamment de sa phase. C'est cette valeur qui sera analysée dans la suite, il s'agit du module du courant modulé, noté ici I_{ω} .

Le signal en entrée de la DS est la tension provenant du convertisseur I/V , dont le gain est, dans notre cas égal à 10^9 ($1 \text{ pA} \rightarrow 1 \text{ mV}$). Le temps d'intégration, t_c , doit être assez long pour intégrer au moins 2 périodes du laser (supérieur à $100 \mu\text{s}$ à $f_{laser} = 20 \text{ kHz}$ par exemple). D'un autre côté, il doit être assez rapide pour être en accord avec la vitesse d'échantillonnage du STM le long d'une ligne de balayage, ce qui dans des conditions typiques de balayage (1 à 5 lignes.s^{-1} ; 256 à $512 \text{ pix.ligne}^{-1}$) donne $t_c = 200$ à $1000 \mu\text{s}$.

Dans le dispositif utilisé ici (détails en 2.4), une amplification postérieure à la démodulation est appliquée au signal sortant (paramètre « sen » dans la figure 4.7). D'autre part, le signal R de référence est représenté sous la forme d'un facteur de calibrage : $cal = 2,5 \text{ V}$. On remonte alors au signal d'intérêt $V_s(t)$, en utilisant la relation :

$$V_s(t) = \frac{V_{out} \times sen}{cal} \quad (4.13)$$

Où V_{out} est l'amplitude du signal sortant de la DS et converti en image par l'unité de contrôle.

4.1.3 Bilan

Au vu des puissances lumineuses requises pour générer un photo-courant détectable, un laser focalisé sur une dizaine de μm est utilisé comme source excitatrice. L'éclairage du système pointe/échantillon du STM produit inévitablement son échauffement suivi d'une dilatation moyennée dans le temps (« thermique statique »). Lorsque la jonction tunnel est active cela permet de positionner la tache lumineuse sur l'apex avec précision.

D'autre part, afin d'extraire le courant spécifique induit par le laser, celui-ci est modulé en intensité. Ceci permet d'utiliser un amplificateur à détection synchrone pour extraire le courant modulé, I_ω , en sortie de l'amplificateur du STM. Aux fréquences utilisées (10 – 50 kHz), le STM arrive à détecter le courant sans que la boucle de rétroaction ait le temps de faire varier la hauteur de la pointe pour compenser, condition nécessaire pour cette expérience. Ainsi, trois images seront acquises : topographie STM, fluctuations autour de I_t et cartographie de I_ω .

La valeur attendue du photo-courant issu de la dissociation des excitons dans les états excités des molécules sondées indique que ce courant est tout-à-fait détectable. Ce qui passe par l'analyse du photo-courant localisé, en mettant à profit la résolution spatiale du dispositif de LA-STM.

4.2 Étude comparative LA-STM de systèmes modèles

La première étape de l'étude de systèmes moléculaires par LA-STM est de comparer un système modèle qui n'absorbe pas la lumière (SAM d'ADSH) avec le système photo-actif D/A à base de PTB7/PC₇₁BM. La compréhension des mécanismes physiques présents dans l'expérience de LA-STM pose un cadre de référence pour la mise en évidence des phénomènes de transfert de charges, étudiés dans la dernière partie du chapitre.

4.2.1 ADSH vs PTB7/PC₇₁BM

Les séries de trois images obtenues dans l'expérience de LA-STM sur les deux systèmes modèles sont présentées dans la figure 4.8. Pour rappel, la topographie STM et la cartographie des variations en z appliquées au scanner piézoélectrique afin de garder le courant de consigne constant. L'image associée au courant tunnel I_t est la cartographie des fluctuations du courant autour de la valeur de consigne. Enfin, l'image correspondante au courant modulé I_ω est la cartographie du signal modulé à la fréquence du laser.

Ces séries de trois images ont été acquises sur la SAM d'ADSH (figure 4.8.a) et sur le système à base de PTB7/PC₇₁BM (figure 4.8.b)

Dans les images correspondant à la topographie, les molécules de ADSH et celles de PC₇₁BM apparaissent sous la forme de disques brillants. Leur diamètre apparent est reporté sur les images de I_t et I_ω (cercles noirs). Les variations du photo-courant sont en accord avec la position des molécules. Pour les deux systèmes, on mesure un photo-courant moyen de l'ordre du pA , ce qui pose question sur l'origine de ce signal. Les phénomènes thermiques évoqués dans le chapitre 1 jouent probablement un rôle ici. Ceci impose une description détaillée du contraste sur les images de I_t et I_ω , suivie d'une analyse en fonction des paramètres d'excitation et une discussion sur les phénomènes qui peuvent occasionner le contraste.

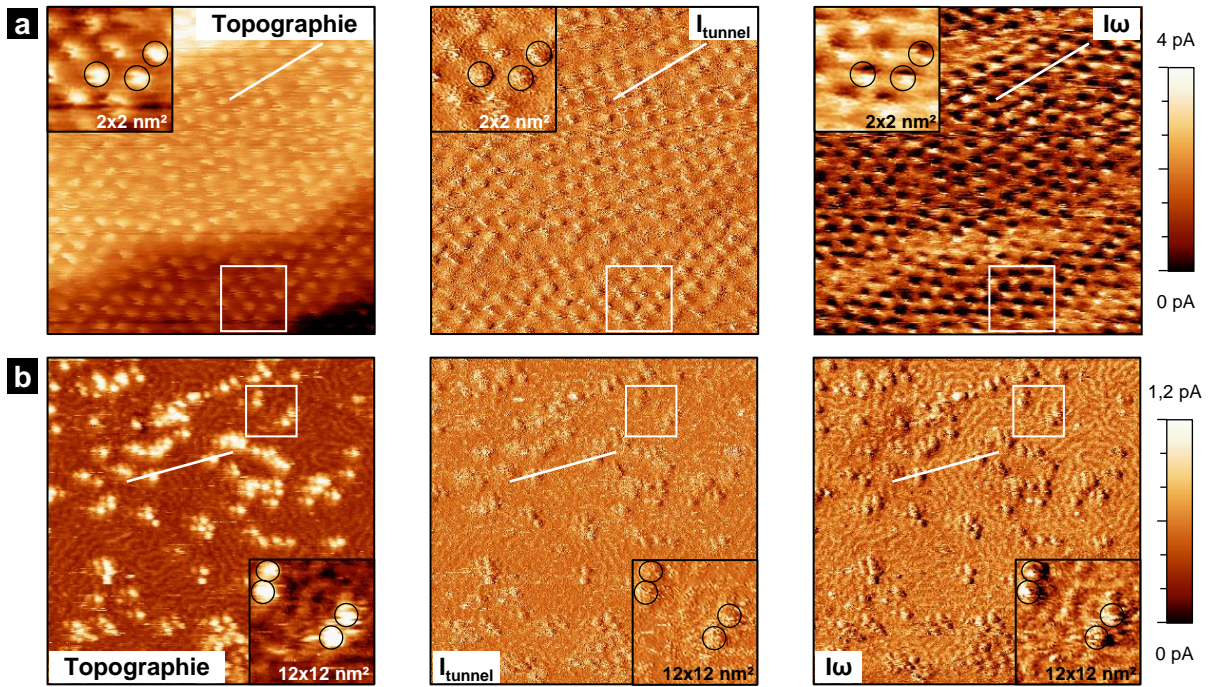


FIGURE 4.8 – Images acquises par la technique de LA-STM sur un échantillon d’adamantanethiol (a) et de PTB7/PC₇₁BM (b).

Les trois images correspondent, à la topographie classique STM (*gauche*); aux fluctuations autour du courant constant (*centre*); et au courant modulé à la fréquence du laser, extrait par la détection synchrone (*droite*). Les échelles de droite correspondent à l’image de I_ω . Paramètres d’excitation et STM : ADSH [$\mathcal{P} = 75 \text{ mW}$; $f_l = 12 \text{ kHz}$; $10 \times 10 \text{ nm}^2$; $V_t = 0,25 \text{ V}$; $I_t = 80 \text{ pA}$] PTB7/PC₇₁BM [$\mathcal{P} = 75 \text{ mW}$; $f_l = 20 \text{ kHz}$; $60 \times 60 \text{ nm}^2$; $V_t = 0,6 \text{ V}$; $I_t = 50 \text{ pA}$].

Dans les images du courant tunnel I_t , un lobe clair est observé à gauche du cercle noir et un lobe sombre est observé à droite (pour les deux molécules). Cet effet est dû aux retards de la boucle d’asservissement, étant donné que sa vitesse de réponse n’est pas infinie. En effet, au cours du balayage de chaque ligne, lorsque la pointe avance sur le flanc montant de la molécule, la distance pointe/molécule diminue localement, générant un surplus de courant tunnel. Ce surplus est mesuré et corrigé par le déplacement en z que le scanner applique sur la pointe. L’effet opposé est observé sur le flanc descendant. L’acquisition des images se fait dans le cas présent lors du balayage de gauche à droite, ce qui explique le contraste clair sur la gauche des molécules dans l’image de I_t .

Sur les images du courant modulé I_ω , le contraste des molécules montre également un lobe clair et un lobe sombre. Dans le cas de cas de l’ADSH les centres des lobes se trouvent sur une droite plutôt verticale : lobes clairs se trouvent vers le bas de l’image, les lobes sombres en haut. Or, sur l’image du système D/A, les centres des lobes suivent une direction horizontale.

Au niveau de la valeur moyenne de I_ω , l’échelle à droite de l’image montre que le photocourant global est presque 4 fois plus important sur ADSH que sur le système D/A. Cependant, il faut noter que les conditions d’éclairage et d’imagerie n’ont pas été les mêmes dans les deux cas. Dans le cas de l’ADSH la fréquence du laser est plus faible (12 kHz contre 20 kHz) et le courant tunnel plus fort (80 pA contre 50 pA).

L'analyse du courant modulé observé sur les deux systèmes modèles doit être faite, en commençant par sa caractérisation en fonction des paramètres d'excitation laser et d'imagerie STM pertinents.

4.2.2 Analyse du photo-courant en fonction des paramètres d'excitation

Les paramètres principaux, influençant la valeur de I_ω sont : la puissance laser \mathcal{P} , le courant tunnel I_t et la fréquence laser f_l . Le courant modulé, tracé en fonction de ces trois paramètres, est montré dans la figure 4.9

En fonction de \mathcal{P} , la courbe a été tracée à partir de la valeur moyenne sur des images de I_ω acquises à différentes puissances (figure 4.9.a. Les barres d'erreur importantes montrent que cette méthode de mesure est sensible aux importantes variations spatiales au sein d'une image. En conséquence, la variation de I_ω avec I_t (figure 4.9.b) et celle de I_ω avec f_l (figure 4.9.c) ont été tracées en relevant les valeurs sur la DS avec la pointe immobile sur l'échantillon.

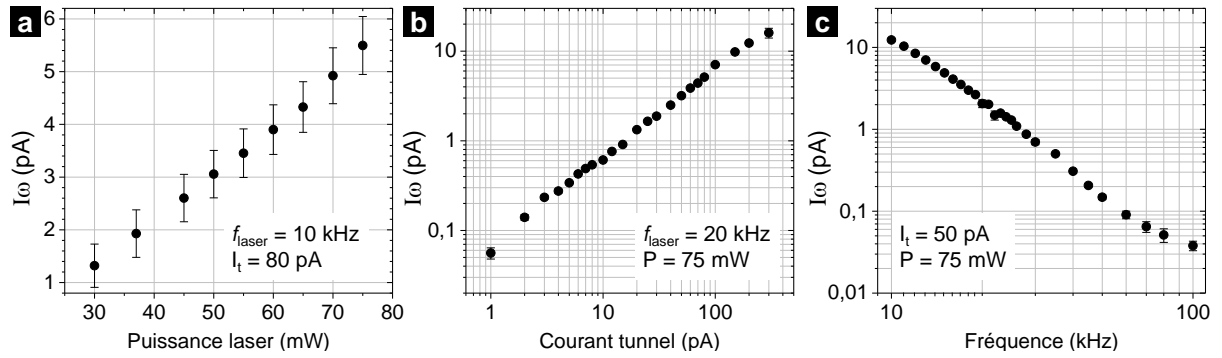


FIGURE 4.9 – Variation de I_ω **a** : Avec le courant tunnel. **b** : Avec la puissance du laser. **c** : Avec la fréquence du laser.

Le courant modulé varie linéairement avec la puissance laser ainsi qu'avec le courant tunnel (droite de pente 1 sur l'échelle log-log). Avec la fréquence, I_ω décrit une droite de pente d'environ -2 , montrant une décroissance du signal en $1/f^2$. Il a été montré qu'un courant d'origine thermique décroît en $1/f$ aux fréquences étudiées ici [100]. Par ailleurs, une deuxième atténuation du signal en $1/f$ est attendue de la part du convertisseur I/V . L'atténuation plus importante que $1/f$ est donc logique, bien qu'il reste à expliquer pourquoi cela résulte en une atténuation en $1/f^2$.

Enfin, en prenant en compte ces trois courbes, il est clair que le photo-courant observé sur les deux systèmes moléculaires précédents possède le même ordre de grandeur. D'autre part, les lois observées pour I_ω sont à expliquer à partir des mécanismes à l'origine du signal.

4.2.3 Analyse des effets photo-induits

L'éclairage modulé de la jonction tunnel par le laser induit certains effets qui ont un impact sur I_ω . En se basant sur les résultats de la littérature, une analyse des différents effets sera faite ici, en fonction de nos résultats LA-STM.

4.2.3.1 Dilatation thermique de la pointe

Outre l'échauffement et dilatation moyennés dans le temps (quelques secondes), il faut considérer une dilatation et contraction de la pointe à la fréquence du laser. Cette dilatation va moduler la séparation pointe/échantillon, ce qui produit un courant modulé d'origine photo-thermique.

Dilatation verticale Le cadre théorique expliquant le phénomène photo-thermique vertical a été posé par O. Probst *et al.* [177]. De façon générale, le courant modulé est proportionnel à la variation du courant tunnel en fonction de la puissance optique reçue : $I_\omega \propto \partial I_t / \partial \mathcal{P}_l$. La variation selon z de la pointe en fonction de la puissance $\partial z / \partial \mathcal{P}_l$ peut être introduite dans l'expression précédente, qui devient :

$$I_\omega \propto \frac{\partial I_t}{\partial z} \times \frac{\partial z}{\partial \mathcal{P}}. \quad (4.14)$$

Le courant tunnel varie exponentiellement avec la séparation pointe/échantillon s (*cf.* équation (2.6)). Cette séparation est différente de la coordonnée z si la surface est inclinée d'un angle β par rapport au plan normal à z (*cf.* figure 4.10.a). Ceci s'écrit $\partial s = \partial z \cos \beta$ et l'équation (4.14) devient :

$$I_\omega \propto \frac{\partial I_t}{\partial \mathcal{P}} = I_t \times \frac{\partial \ln I_t}{\partial s} \times \cos \beta \times \frac{\partial z}{\partial \mathcal{P}} \quad (4.15)$$

Cette équation exprime la dépendance du courant modulé selon quatre facteurs :

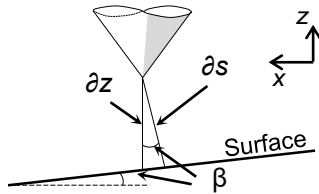


FIGURE 4.10 – Séparation pointe/échantillon dans le cas d'une surface présentant une pente β .

- Le facteur $\cos \beta$ est un facteur géométrique relatif à la pente de l'échantillon. Il peut être considéré comme égal à 1 sur une surface atomiquement plane. L'image de l'ADSH (figure 4.8.a) par exemple possède une variation de $0,5 \text{ nm}$ en vertical pour 10 nm en latéral, ce qui correspond à $\cos \beta = 0,999$.

- Le facteur $\partial z / \partial \mathcal{P}$ correspond à l'amplitude des variations de z en fonction de la puissance du laser. Cette dernière est considérée comme étant constante à l'échelle de la zone balayée, étant donné que la taille de la tache laser est très supérieure à la taille des images : $\approx 10 \mu\text{m}$ contre $\approx 100 \text{ nm}$ respectivement. Ce terme de l'équation sera donc considéré constant lui aussi.

- Le facteur $\partial \ln I_t / \partial s$ est proportionnel à $\sqrt{\phi}$, d'après l'équation du courant tunnel à une dimension ((2.6)). Ici, ϕ est la hauteur moyenne de la barrière tunnel. La hauteur de barrière ϕ locale peut être cartographiée en introduisant une modulation du gap par l'application d'une modulation de la tension appliquée à l'actionneur piézoélectrique z . Le contraste obtenu dans ce genre d'images dépend fortement des dipôles trouvés en surface. Dans le cas d'une SAM de thiols, les atomes de soufre chimisorbés à l'or modifient fortement la hauteur de barrière, ce qui peut expliquer le fort contraste sur la SAM d'ADSH [178–181].

- Enfin, il y a le courant tunnel (terme I_t) dont les variations ont un impact sur I_ω . Ces variations sont causées par le retard de la boucle de rétroaction, qui ne possède pas un temps de réponse infini. En effet, celle-ci doit pouvoir mesurer des variations du courant pour réagir en conséquence. Ceci est mis en évidence sur les images du courant constant : avec un balayage de gauche à droite, un surplus de courant (contraste brillant à $V_t < 0 \text{ V}$) est observé lorsque la

pointe rencontre un objet qui provoque la rétractation du piézo. À l'inverse, un défaut de courant (contraste sombre) est observé lorsque la pointe doit se rapprocher de la surface pour retrouver le courant de consigne.

Dans les images de I_ω de l'ADSH et du système D/A l'orientation des lobes sombres et clairs n'est pas systématiquement la même que celle des lobes sombres et clairs de l'image de I_t . Clairement, l'effet lié au retard de la boucle ne peut pas expliquer le contraste observé ici.

En somme, les effets photo-thermiques liés à la dilatation verticale de la pointe ont pu être identifiés sur les systèmes moléculaires étudiés. Le principal responsable du contraste observé est la variation de la hauteur de barrière ϕ . Les autres facteurs ont des influences négligeables à l'échelle des images analysées. Les variations sur I_ω , qui ne sont pas expliquées par la dilatation verticale de la pointe sont analysés par la suite.

Dilatation thermique horizontale Les lobes brillants et sombres observés sur les molécules ne peuvent pas être expliqués par la dilatation verticale de la pointe. Sur des études antérieures [177], des effets latéraux liés à l'illumination asymétrique de la pointe n'ont pas été observés. Cependant, à l'échelle du nanomètre, l'hypothèse de mouvements latéraux de la pointe est mise en évidence ici.

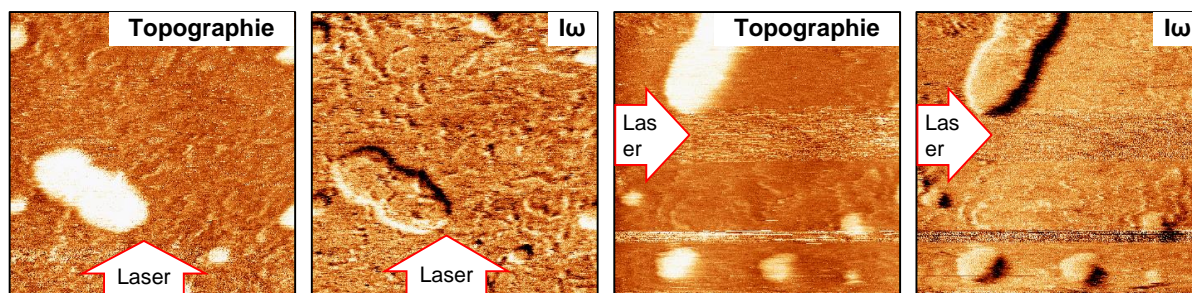


FIGURE 4.11 – Images LA-STM du système PTB7/PC₇₁BM analysé avec une pointe d'or fabriquée par électrochimie.

L'effet « d'ombrage » a été observé de façon particulièrement forte en utilisant une pointe d'or préparée par électrochimie sur un échantillon de PTB7/PC₇₁BM, possiblement à cause de la forme beaucoup plus effilée de cette pointe (*cf.* figure 2.10.b). La figure 4.11 montre la topographie et l'image de I_ω d'une même région de l'échantillon. Le sens de balayage a été tourné de 90° entre les deux images. Un îlot allongé d'or est présent sur la topographie et il tourne également avec le changement d'orientation. Dans les images de I_ω il est clairement constaté que l'ombre observée sur les objets est lié à l'axe d'irradiation.

Cet effet est vraisemblablement provoqué par l'oscillation latérale de la pointe. le côté exposé de la pointe chauffe et se dilate plus que le côté « à l'ombre », comme montré dans le schéma de la figure 4.12. Ainsi, en phase avec l'excitation, la pointe se trouve légèrement déplacée de sa position d'équilibre dans la même direction que les photons incidents. Ceci diminue la séparation pointe/échantillon lorsque cette dernière se trouve à proximité d'un objet proéminent. I_ω augmente donc et un lobe clair est alors observé lorsque la pointe se trouve entre le laser et l'objet en question. Inversement, lorsque la pointe se trouve derrière l'objet (géométrie : laser, objet,

pointe), elle s'écarte de celui-ci lors des périodes allumées du laser, ce qui occasionne un déficit de courant et l'apparition d'un lobe sombre.

Dans l'équation (4.15), il faut donc introduire un facteur lié au gradient latéral de topographie :

$$\frac{\partial z}{\partial \mathcal{P}} = \frac{\partial z}{\partial u} \times \frac{\partial u}{\partial \mathcal{P}}, \quad (4.16)$$

où u représente la direction d'irradiation du laser. Tout comme pour la dilatation verticale, la variation de u par rapport à la puissance du laser, $\partial u / \partial \mathcal{P}$, est constante sur une image. La composante latérale provient alors du gradient $\partial z / \partial u$.

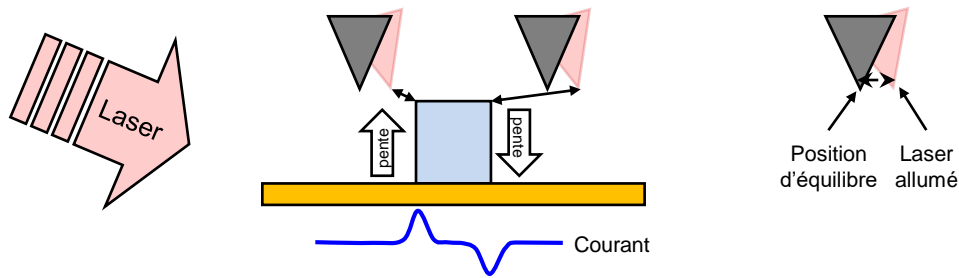


FIGURE 4.12 – Schéma illustrant la dilatation latérale de la pointe en fonction des périodes d'éclairage.

4.2.3.2 Autres phénomènes photo-induits

Thermo-voltage Ce phénomène se produit lorsqu'il existe une différence de température entre les deux électrodes (faites de deux métaux de nature différente) d'un circuit : c'est le principe du thermocouple. La nature différente des métaux de la pointe et de l'échantillon conduit à un échauffement dissymétrique sous irradiation laser. Ceci génère une différence de potentiel dans la jonction tunnel (*cf.* partie 1.2.4). Cette différence de potentiel est de quelques μV par Kelvin [108], ce qui permet d'estimer la contribution du phénomène en calculant la différence de température correspondante (ΔT).

Pour estimer le courant lié à ce phénomène, il faut d'abord estimer la différence de températures ΔT et ensuite la valeur du thermovoltage. ΔT peut être approximé par la relation suivante [177] :

$$\Delta T \approx \frac{\mathcal{P}'}{\Lambda \pi R_{spot} \tan^2 \phi}, \quad (4.17)$$

avec :

- $\mathcal{P}' = 2.10^{-3} W$: puissance optique effectivement absorbée par la pointe. Cette valeur approximative est calculée à partir de la fraction de la puissance totale (50 mW) absorbée par le système pointe/échantillon. Pour l'estimation de cette fraction, une géométrie 2D est adoptée dans laquelle la pointe est assimilée à un triangle et la réflexion de la lumière sur la surface est prise en compte (*cf.* figure 4.14.a). Des coefficients de réflexion en accord avec les angles d'incidence ont été pris de [182].
- $\Lambda = 31 W/m.K$: conductivité thermique du Pt/Ir (*cf.* p. 55).
- $R_{spot} = 20 \mu m$: diamètre du spot laser.
- $\phi = 30^\circ$: demi-angle d'ouverture de la pointe.

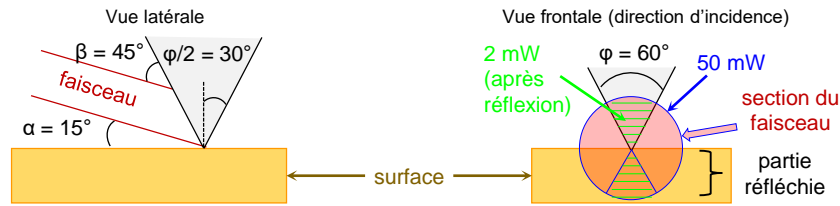


FIGURE 4.13 – Géométrie utilisée pour estimer les angles d'incidence du faisceau sur la pointe ainsi que la fraction de la puissance optique dirigée sur la pointe.

À partir de là, nous trouvons une valeur de $\Delta T \approx 6 \text{ K}$ est trouvée. La différence de potentiel générée est alors donnée par : $\delta V = S\delta T$ où S est le coefficient de Seebeck, trouvé dans [183] par exemple. Un thermovoltage de $60 \mu\text{V}$ est obtenu. Pour des résistances tunnel de l'ordre de $5 \cdot 10^{10} \Omega$ ($I_t = 10^{-11} \text{ A}$ et $V_t = \pm 0,5 \text{ V}$) cela correspond à un courant thermo-voltaïque $I_{TV} = 0.12 \text{ fA}$. Cette composante pourra donc être négligée.

Photo-voltage de surface (SPV) Le photo-voltage de surface (SPV) est en général observé lors de l'éclairement de semi-conducteurs (SC) inorganiques massifs et dopés [89]. Des différences existent dans ces matériaux entre les niveaux électroniques de la surface, appelés « états de surface », et les bandes de conduction et de valence dans le volume. Les états de surface, chargés partiellement, s'accompagnent d'une courbure des bandes de valence et de conduction, qui s'étend dans une partie du volume près de la surface, ce qui crée une zone de charge d'espace (ou zone de déplétion).

Lors de l'éclairement du SC, une partie des paires électrons/trou, générés par l'absorption des photons, va être séparée sous l'effet du champ présent dans cette zone. Les électrons ainsi promus dans la bande de conduction vont se diriger vers la surface, et les trous vers le volume. Le résultat est que la courbure des bandes du SC sous éclairement sera inférieure au cas sans éclairement et le potentiel de surface sera modifié d'une quantité appelée SPV (*cf.* figure 4.14.a).

Dans nos monocouches moléculaires, à base de semiconducteurs organiques, on ne s'attend pas à voir cet effet dans la mesure où le volume est de deux couches moléculaires tout au plus. D'autre part, les couches moléculaires possèdent des bandes d'énergie très étroites en comparaison des semiconducteurs minéraux. Au lieu d'une courbure de bandes, les transferts éventuels de charge entre surface métallique et molécules se manifesteront par la modification des énergies des niveaux.

Excitation des électrons du métal Une absorption à plusieurs photons peut se produire sur la surface métallique. Un électron du métal sera alors excité (électron chaud) d'une quantité d'énergie multiple de l'énergie du photon incident : $n\hbar\omega_{ph}$. Dans le cas du laser de longueur d'onde 641 nm , ces énergies discrètes sont égales à $1,93 \text{ eV}$, $3,86 \text{ eV}$ et $5,79 \text{ eV}$ lorsque n est égal à 1, 2 et 3 respectivement. Pour $n = 3$, il y aura une photo-émission interne qui augmentera I_w quelque soit l'emplacement de la pointe (*i.e.* la molécule sondée). Si $n = 2$ les électrons photo-excités passeront à travers la partie triangulaire de la barrière tunnel. Finalement, si $n = 1$, il y aura un phénomène tunnel photo-assisté. Des études expérimentales et théoriques sur des jonctions métal/isolant/métal montrent que cet effet dépend très fortement de la composition de

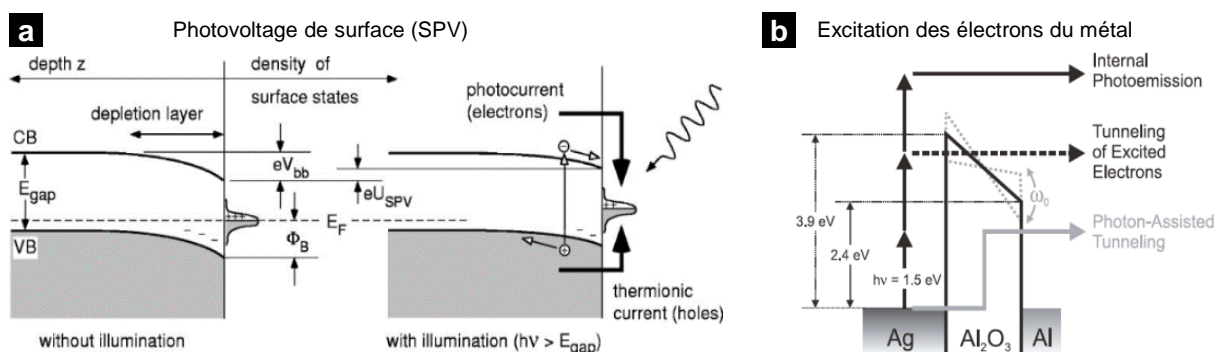


FIGURE 4.14 – **a** : Diagramme de bandes illustrant le photo-voltage de surface dans un semiconducteur inorganique massif. **b** : Diagramme énergétique illustrant le transport tunnel assisté par l'excitation d'électrons du métal.

l'isolant, notamment des états qui peuvent être présents à l'interface des deux métaux [172, 184]. Or les molécules sur la surface introduisent de tels états sous forme d'orbitales moléculaires.

Dans une étude STM sur une porphyrine adsorbée sur un isolant (0,5 nm d'alumine sur NiAl(110)), le transfert tunnel photo-assisté n'est pas observé [98] et les phénomènes photo-assistés dépendent du passage des électrons par les orbitales vides et d'énergies supérieures à la LUMO de la molécule. Cet effet est alors assimilé au peuplement des orbitales les plus hautes en énergie du système. Il est alors attendu que l'exaltation du métal par le laser incident produise un effet s'additionnant au phénomène de photo-excitation des molécules.

Rectification optique La rectification optique est provoquée par l'interaction du laser avec les électrons du métal (pointe et/ou échantillon). La lumière excite des modes plasmoniques localisés qui créent à leur tour un champ électrique d'orientation fixe, dépendant de la géométrie de la cavité plasmonique et donc localisés en surface. Le transport des électrons tunnel est favorisé si ce champ est de même sens que la circulation des électrons, ce qui crée un effet de rectification. Cette rectification a été mise en évidence au niveau de joints de grain sur des surfaces d'or, qui agissent comme cavités plasmoniques au contraire des zones planes du substrat [106].

En effet, sur l'image de I_w de l'ADSH (figure 4.8.a), il y a trois bords de marches qui génèrent des bandes plus claires. Ces bandes ont près de 7\AA de large et présentent un courant de plus de 400 fA par rapport au fond moyen du reste de la terrasse. Étant donné que le contraste ne possède pas de contrepartie sombre, et qu'il s'étale de part et d'autre de la marche atomique, cela ne peut pas provenir des effets photo-thermiques. Il n'est donc pas exclu que ce contraste puisse venir d'une exaltation du champ localisé sur le bord de marche.

4.2.4 Bilan

Une étude des phénomènes modulés en fréquence mais non spécifiques à l'absorption de la lumière par les molécules a été faite. Des informations issues de la bibliographie ont pu être reliées aux données expérimentales acquises par LA-STM sur des systèmes photo-actifs et non photo-actifs. Les contributions principales au photo-courant viennent de la dilatation verticale de la pointe. Selon l'axe vertical, cela fait qu'une partie du contraste observé sur les images, vient de

variations de la hauteur de barrière tunnel. D'autre part, un effet nouveau a été mis en évidence : la dilatation de la pointe selon l'axe horizontal. Cette dilatation est à l'origine du contraste sombre/clair observé dans les images de I_w sur une même molécule (« ombrage »). D'autres effets mentionnés dans la littérature ont pu être écartés : le thermovoltage et le photovoltage de surface. D'autres encore, la rectification optique et l'excitation des électrons du métal, ont été décrites. Ceci sera utile pour la partie suivante qui est consacrée à l'extraction d'un signal en provenance de transfert de charges entre espèces D et A dans le système modèle PTB7/PC₇₁BM.

4.3 Vers la détection des transferts électroniques entre espèces D/A

La présence de phénomènes non liés aux transferts de charge ayant été introduits, il est maintenant question de trouver s'il est possible d'extraire du courant modulé, la composante dépendant de phénomènes de photo-excitation moléculaire, qui se trouverait « noyée » parmi le signal photo-thermique. Cette section expose la stratégie adoptée pour arriver à cela, et son application à l'analyse du système PTB7/PC₇₁BM.

4.3.1 Caractéristique temporelle (phase *vs* fréquence) du photo-courant modulé

L'intensité du courant d'origine thermique est proportionnelle à la puissance laser. Le signal produit par des transferts de charge est proportionnel au nombre de photons et donc à la puissance aussi. Il n'est donc pas possible d'espérer qu'une puissance donnée puisse minimiser le courant photo-thermique par rapport à celui de type $D \rightarrow A$.

Par rapport à la fréquence, le courant photo-thermique diminue en $1/f$ mais le signal global aussi, à cause du temps de réponse du convertisseur I/V . Le courant de type $D \rightarrow A$ ne doit pas diminuer avec la fréquence car les temps caractéristiques des phénomènes d'excitation (10 *fs* à 100 *fs*) sont beaucoup plus rapides que les périodes d'éclairage du laser (100 μ s à 1 μ s). Il sera donc préférable de travailler aux plus hautes fréquences possibles qui permettent d'avoir un rapport signal/bruit acceptable. Une fréquence de 20 *kHz* a été choisie ici.

D'autre part, les écarts dans les temps de réponse entre phénomènes, photo-thermique et photo-excitation, veut dire qu'à une fréquence de 20 *kHz* par exemple, le déphasage du courant photo-thermique devrait être différent de celui de la composante de type $D \rightarrow A$. La mesure du déphasage entre signal d'excitation et réponse du système D/A pourrait donc être la clé pour les séparer.

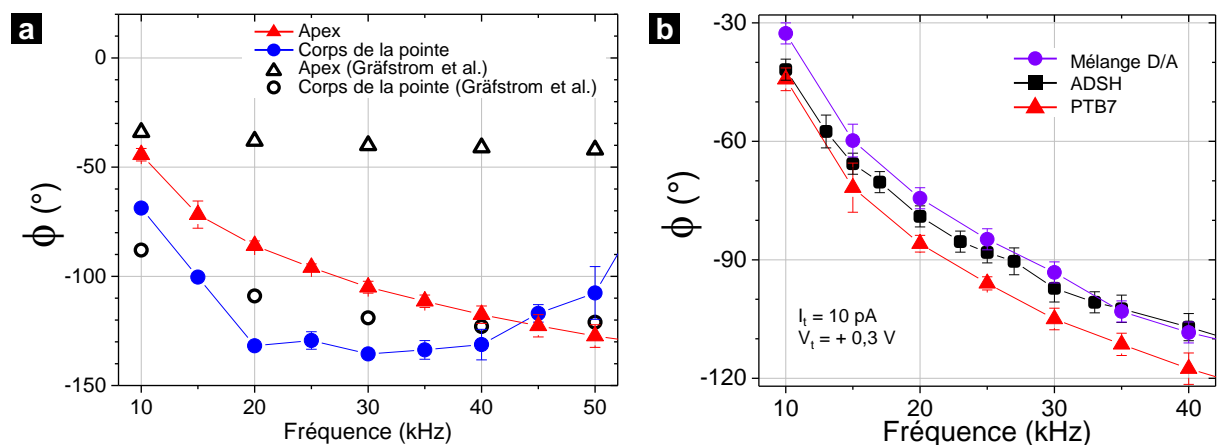


FIGURE 4.15 — Phase du signal modulé (ϕ_s) en fonction de la fréquence de modulation du laser. a : Pour des zones irradiées différentes sur une pointe de Pt/Ir. b : En éclairant l'apex pour différentes couches moléculaires.

Pour vérifier cela, la variation de la phase a été mesurée en fonction de la fréquence de modulation sur nos systèmes modèles : ADSH, PTB7, PTB7/PC₇₁BM. En premier lieu, nous

nous intéressons à la variation de la phase avec la fréquence de modulation, pour ADSH, en fonction de la zone de la pointe irradiée par le laser. La situation où l'apex de la pointe est éclairée est comparée à la situation d'éclairage du corps de la pointe (figure 4.15.a, symboles pleins). Les valeurs trouvées dans la littérature lors d'une expérience similaire [100] sont reportées dans le graphe (symboles creux). Lorsque le corps de la pointe est éclairé, nos valeurs suivent une tendance similaire à celle des valeurs de la littérature : le déphasage tend à augmenter (ϕ tend vers -180°) avec la fréquence. Par contre, lorsque l'apex est éclairé, le comportement trouvé ici est différent de celui de la littérature. Nous mesurons une augmentation du déphasage plus importante que Grafström et *al.* Cela montre que le déphasage du signal est très sensible aux conditions d'éclairage et donc à la géométrie de la pointe. Le déphasage qui augmente s'explique par un retard temporel du phénomène de dilatation de la pointe. En effet, au delà de 1 kHz environ, la distance de propagation de la chaleur pendant une période d'éclairage est plus courte que le diamètre typique de la pointe (*cf.* partie 1.2.4).

D'autre part, ϕ en fonction de la fréquence a été mesurée pour trois échantillons différents (apex irradié) : un système non absorbant (ADSH), une monocouche de PTB7 (A) et une couche de PTB7 recouverte de PC₇₁BM (système D/A). Entre les différentes couches moléculaires, la différence de phase est faible et sort à peine des barres d'erreur, cela signifie que le signal de photo-excitation est faible par rapport au photo-thermique et ne contribue pas vraiment au déphasage. Ce qui fait de la phase un mauvais critère pour l'extraction du courant de photo-excitation. Il reste à explorer la variation du signal en fonction de la tension tunnel.

4.3.2 Dépendance du photo-courant avec la tension tunnel

En effet, un échantillon analysé à même courant tunnel et à des tensions tunnel de même valeur mais de signe opposé présentera la même dilatation thermique dans les deux tensions. Cependant, le transport des charges dans le système D/A est tributaire, comme nous le décrirons plus loin, de la position en énergie des niveaux HOMO et LUMO des molécules présentes dans la jonction tunnel. La collection des porteurs de charge aux électrodes doit donc être influencée par le sens de circulation des électrons, et donc par le signe de la tension tunnel utilisée.

Premièrement, il faut connaître la sensibilité de la détection synchrone dans nos conditions de mesure. L'amplitude du bruit sur la mesure de la DS a donc été estimée à partir de la mesure de I_ω/V , à boucle fermée, en fonction de la tension, mais avec le laser éteint (courant d'obscurité). La figure 4.16.a montre la caractéristique obtenue, le bruit est estimé à 7 fA dans nos conditions.

Ensuite, le courant modulé I_ω a été enregistré en fonction du potentiel sur une SAM d'ADSH non photo-active en gardant la boucle de régulation active. La figure 4.16.b montre une courbe moyenne obtenue à partir de 50 spectres enregistrés à différents endroits de la SAM d'ADSH, en prenant soin d'être loin des défauts (joints de grain, marches atomiques). La caractéristique obtenue montre que le courant garde une valeur presque constante, autour de 470 fA correspondant au signal photo-thermique. Une dissymétrie d'une dizaine de fA, à peine plus grande que le bruit estimé sur la mesure, est observée entre les tensions négatives et positives. La dissymétrie observée n'est aucunement liée à des états excités moléculaires car les orbitales de l'ADSH se trouvent très au delà de l'énergie d'excitation du laser utilisé. L'origine précise se trouve vraisemblablement dans la combinaison des effets introduits dans la section 4.2 et que nous avons négligé,

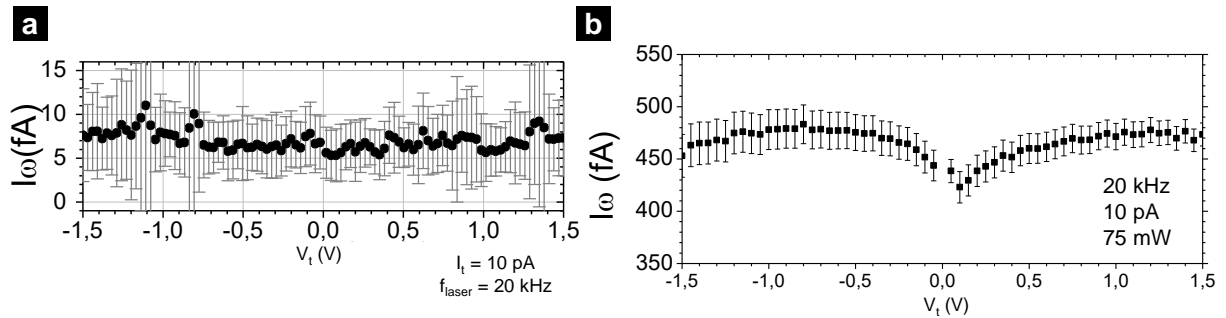


FIGURE 4.16 — **a** : Évaluation de l'erreur relative de la mesure DS à partir du courant d'obscurité en fonction de la tension. **b** : Mesure du courant modulé I_ω en fonction du potentiel, sur une SAM d'adamantanethiol, en gardant active la boucle d'asservissement.

ce qui permet d'estimer une limite basse de détection du signal de photo-excitation moléculaire recherché par la méthode des tensions opposées.

Ainsi, nous avons décidé d'acquérir simultanément des images STM à deux potentiels en programmant un double balayage de chaque ligne : un premier passage à la tension $+V_0$ et un deuxième à $-V_0$. Par cette méthode, des images LA-STM simultanées à deux polarités, du système PTB7/PC₇₁BM, ont été acquises et sont analysées ici. La figure 4.17.a montre les deux séries d'images LA-STM obtenues à $V_t = +0,5$ V (*colonne de gauche*) et à $V_t = -0,5$ V (*colonne de droite*). Il est à noter que la dérive du STM visible sur ces images (molécules « allongées » dans une même direction) est due au temps long d'acquisition, d'environ 20 min.

Nos images en résolution moléculaire montrent le PC₇₁BM en surbrillance sur le fond sombre correspondant au PTB7. Dans la topographie, il est possible d'identifier des molécules de PC₇₁BM isolées ; des domaines peu ordonnés ou amorphes (ovale blanc) ; et des zones où les espèces présentent une périodicité à relativement longue distance (ligne bleue). Le profil topographique extrait le long du domaine périodique (figure 4.17.b) montre que certaines molécules sont espacées de distances particulières correspondant à environ deux fois la distance entre chaînes de PTB7 (doubles flèches de longueur $2 \times 1,77 = 3,54$ nm). Par ailleurs, des différences de contraste entre les deux tensions sont observées sur certaines molécules de PC₇₁BM. Ces deux observations confirment l'adsorption de l'accepteur sur les chaînes aliphatiques ainsi que l'inéquivalence des jonctions à l'échelle nanométrique, effets étudiés dans le chapitre précédent.

Les images du courant constant à $\pm 0,5$ V présentent une inversion du contraste due à l'inversion du sens de circulation des électrons. Néanmoins, le profil à $V_t = -0,5$ V de la figure 4.17.c, multiplié par -1 , se superpose à celui obtenu à $+0,5$ V. Le léger excès de courant (en valeur absolue aux deux tensions) par rapport à la consigne de 10 pA s'explique par l'effet thermique de dilatation modulée de la pointe qui engendre des fluctuations dissymétriques en courant autour des 10 pA, compte-tenu de la dépendance exponentielle du courant avec la distance de la surface.

Sur le profil du photo-courant I_ω (figure 4.17.d), une différence nette apparaît entre les deux tensions : I_ω à tension positive est supérieur à I_ω à tension négative, **signe qu'un nouveau phénomène apparaît bien aux jonctions PTB7/PC₇₁BM dû à la photo-absorption des molécules ou aux états excités du PC₇₁BM**. On appellera ΔI_ω^\pm la différence des courants

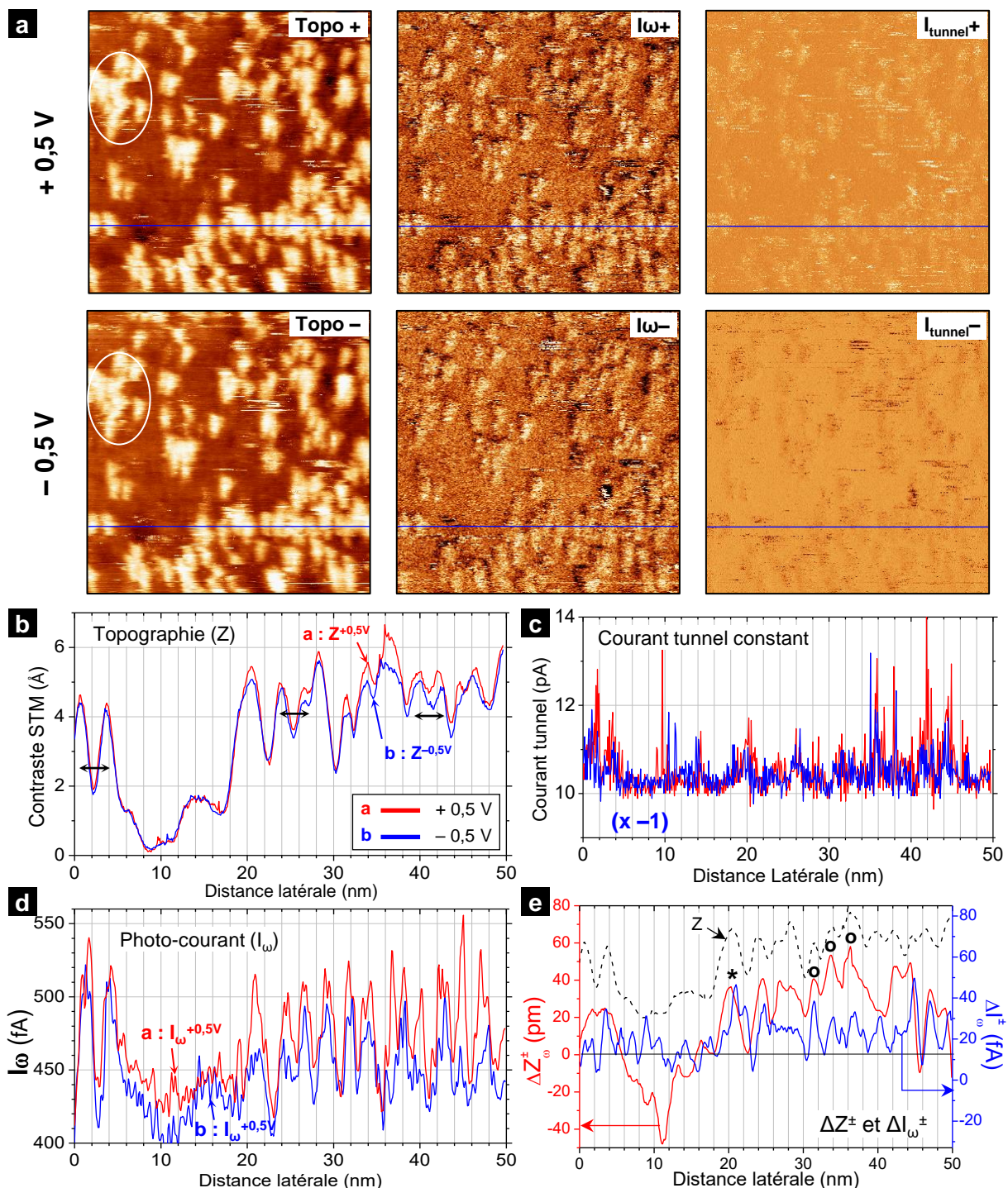


FIGURE 4.17 – Images et profils LA-STM du système PTB7/PC₇₁BM acquis simultanément à deux tensions opposées ($V_t = \pm 0,5$ V). **a** : En haut : Images LA-STM à $V_t = +0,5$ V. En bas : Images LA-STM à $V_t = -0,5$ V. [Paramètres : $f_i = 20$ kHz; $I_t = 10$ pA; 50×50 nm²]

Profils, aux deux tensions, correspondants aux traits horizontaux sur **b** : la topographie (Z), **c** : la cartographie I_ω et **d** : le courant tunnel constant I_t . **e** : Profils correspondant à la soustraction des signaux aux deux tensions, de la topographie ($\Delta Z^\pm = Z^{+0,5V} - Z^{-0,5V}$) et du courant modulé ($\Delta I_\omega^\pm = I_\omega^{+0,5V} - I_\omega^{-0,5V}$). La topographie est tracée en pointillés.

modulés aux deux tensions : $\Delta I_{\omega}^{\pm} = I_{\omega}^{+0,5V} - I_{\omega}^{-0,5V}$.

Une valeur de $\Delta I_{\omega,PTB7}^{\pm} = 13 \text{ fA}$ est mesurée sur le PTB7. Cette valeur, similaire à celle mesurée sur ADSH, correspond aux phénomènes non liés à la photo-absorption qui montrent une très faible dépendance avec V_t . Cependant, les valeurs de ΔI_{ω}^{\pm} , mesurées sur les jonctions D/A sur des molécules de PC₇₁BM, donnent un courant différentiel moyen de $\Delta I_{\omega,PC71BM}^{\pm} = 36 \text{ fA}$, soit près de trois fois supérieur à la valeur sur le PTB7.

Par ailleurs, nous constatons que le signal $\Delta Z^{\pm} = Z^{+0,5V} - Z^{-0,5V}$, est non nul et varie sur l'échantillon. Afin d'être parfaitement rigoureux, il nous faut considérer s'il existe une corrélation entre ΔZ^{\pm} et ΔI_{ω}^{\pm} . Ce signal pourrait venir du fait que la géométrie et l'étendue spatiale des orbitales sondées à $+0,5 \text{ V}$ ne sont pas les mêmes que celles à $-0,5 \text{ V}$. La distance pointe/échantillon nécessaire pour garder le courant constant serait alors différente entre ces deux tensions. Ensuite, l'oscillation de la pointe à la fréquence du laser pourrait faire que les variations de hauteur ΔZ^{\pm} soient retrouvées dans le courant modulé différentiel ΔI_{ω}^{\pm} .

Expérimentalement, le profil de ΔI_{ω}^{\pm} ainsi que celui de ΔZ^{\pm} sont tracés dans la figure 4.17.e. Pour comparer les deux grandeurs, le 0 du profil de ΔZ^{\pm} est aligné avec les 13 fA du profil de ΔI_{ω}^{\pm} du signal différentiel sur le PTB7; la topographie (Z) étant tracée en pointillés. Les deux signaux ne sont pas corrélés, en valeur absolue, car on trouve à la fois des jonctions D/A avec des ΔZ^{\pm} donnant des ΔI_{ω}^{\pm} forts ou faibles, et réciproquement.

D'un point de vue théorique nous montrons, en considérant la décroissance exponentielle des densités électroniques avec la distance (associées aux orbitales), que pour des valeurs fortes de ΔZ^{\pm} , des valeurs faibles de ΔI_{ω}^{\pm} sont attendues (cf. annexes, p. 143). Dans notre cas, nous n'observons pas des corrélations, ni directe ni inverse, ce qui nous permet de confirmer que ΔI_{ω}^{\pm} ne vient pas simplement d'une différence dans l'extension spatiale des orbitales sondées aux deux tensions.

La suite de cette étude consiste à localiser le courant différentiel ΔI_{ω}^{\pm} sur la surface en fonction de la topographie observée pour les jonctions D/A.

4.3.3 Cartographie du courant différentiel

Pour cela, une image du courant différentiel ΔI_{ω}^{\pm} est générée en faisant la soustraction, point par point, des deux images (image à $+0,5 \text{ V}$ moins celle à $-0,5 \text{ V}$). Un lissage gaussien est ensuite effectué sur l'image obtenue et un seuil est alors appliqué afin de sélectionner les zones de ΔI_{ω}^{\pm} significatif.

Le seuil est défini en considérant que les erreurs sur les mesures s'additionnent lors de l'opération de soustraction ($7+7 = 14 \text{ fA}$). Il faut également s'affranchir des phénomènes photo-induits résiduels qui sont de l'ordre de $\approx 13 \text{ fA}$, par analogie à l'ADSH. Ainsi, un seuil de 27 fA est appliqué à l'image différentielle. Ce processus est illustré dans la figure 4.18.b.

La cartographie de ΔI_{ω}^{\pm} ainsi obtenue est présentée dans la figure 4.19.a et sa superposition à la topographie, dans la figure 4.19.b. Ce « mapping » est composé de taches qui localisent les excès de photo-courant obtenus au niveau des jonctions PTB7/PC₇₁BM.

Un domaine plutôt amorphe de molécules de PC₇₁BM est montré en détail dans la figure 4.19.c et un domaine plutôt ordonné dans la figure 4.19.d. Sur le domaine amorphe, ΔI_{ω}^{\pm} est localisé principalement en périphérie du domaine alors que sur la zone ordonnée, en plus de

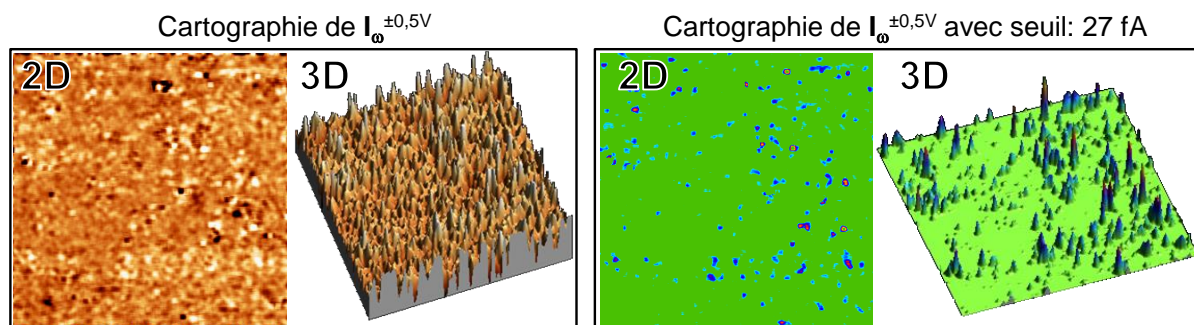


FIGURE 4.18 – b : Procédé d'élaboration des cartographies de courant différentiel : images et projections 3D correspondant au lissage gaussien (à gauche) et à l'opération de seuillage (à droite).

la périphérie, des fortes valeurs de ΔI_{ω}^{\pm} sont présentes aux interstices entre molécules.

Par ailleurs, les orientations des taches de courant différentiel ne présentent aucune direction privilégiée, ni par rapport au sens du balayage ni par rapport à celui de l'éclairage. La localisation de ΔI_{ω}^{\pm} autour des molécules diffère donc des effets de retard de la boucle de régulation (clair et sombre sur les images de I_t). Elle diffère également de la localisation du contraste lié à la dilatation latérale de la pointe. **Ces éléments nous confirment l'origine du courant ΔI_{ω}^{\pm} liée à des phénomènes de photo absorption du PTB7 qui génèrent ou non des transfert de charge sur le PC₇₁BM et un courant correspondant.** Dans la suite, nous discutons l'origine du courant ΔI_{ω}^{\pm} .

4.3.4 Interprétation et discussion sur la dissymétrie du photo-courant différentiel

D'autre part, la tendance à la localisation du photo-courant différentiel en périphérie du PC₇₁BM provient vraisemblablement de la géométrie nanométrique de la jonction. Dans une étude théorique récente [185], une molécule d'oligothiophène a été associée à une molécule de PC₇₁BM et les orbitales frontières du nouveau composé ont été calculées par DFT. Ce calcul montre que la LUMO du complexe se trouve délocalisée en partie sur le polymère.

Dans notre cas, le PC₇₁BM repose sur les chaînes aliphatiques du PTB7, ce qui veut dire que la partie aromatique du PTB7 se trouve en périphérie du PC₇₁BM, par projection sur la surface. Cette situation est schématisée dans la figure 4.20.a. La taille du PC₇₁BM a été calculée dans la littérature [168] et la largeur de la partie conjuguée ainsi que la séparation entre brins de PTB7 ont été prises de notre étude sur ce système (*cf.* partie 3.2.3).

La localisation de ΔI_{ω}^{\pm} sur les bords du PC₇₁BM tend à montrer que ces endroits sont les plus actifs du point de vue des effets photo-induits à l'échelle moléculaire car plus proches de la partie aromatique du PTB7.

Pour expliquer la valeur de I_{ω} plus importante à tension positive, il faut se référer aux diagrammes énergétiques du système analysé. Leur construction se base ici sur le modèle dit « du transfert de charge entier ». Ce modèle, relatif aux interfaces métal/semiconducteur organique, s'applique aux systèmes physisorbées et il décrit le positionnement des orbitales moléculaires par rapport aux niveaux énergétiques du métal (voir [186]). Premièrement, il faut placer les niveaux

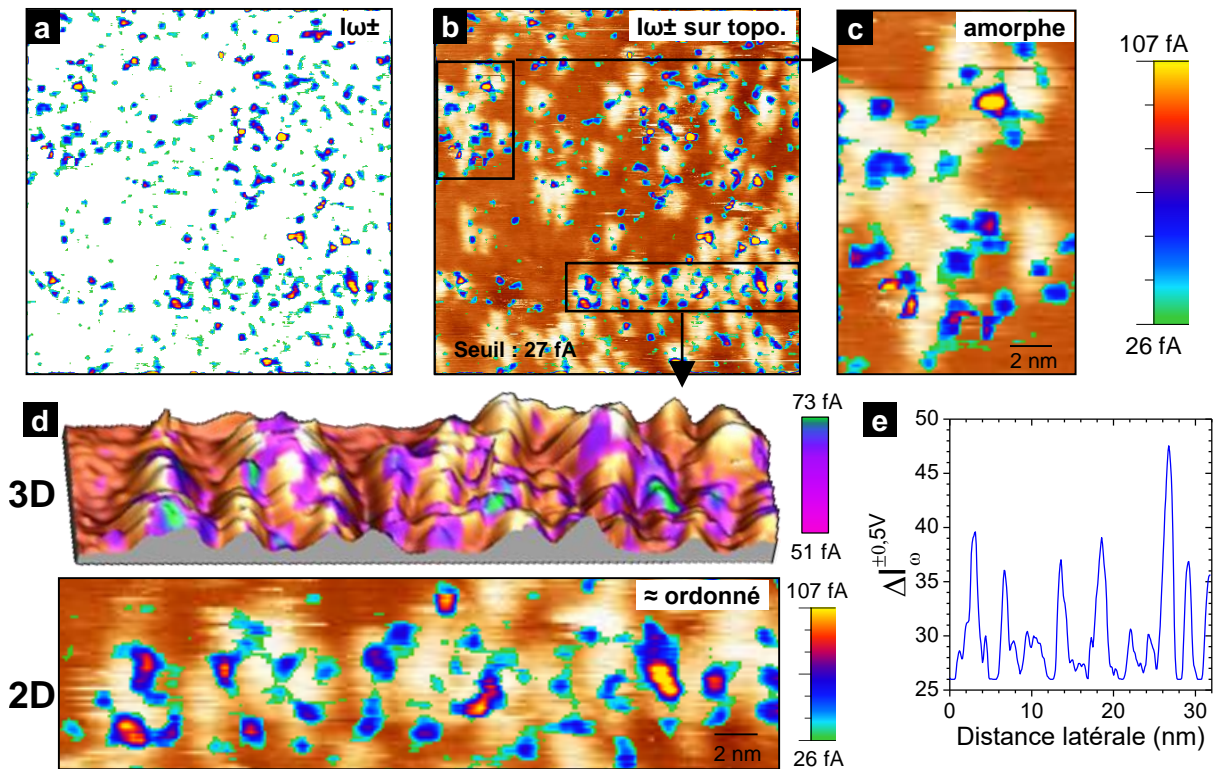


FIGURE 4.19 – **a** : Cartographie du photo-courant différentiel ΔI_{ω}^{\pm} . **b** : ΔI_{ω}^{\pm} superposé à la topographie de la figure 4.17) **c** : Agrandissement sur un domaine de PC₇₁BM amorphe. **d** : Agrandissement (3D et 2D) sur un groupe de PC₇₁BM relativement bien ordonné. **d** : Profil du photo-courant différentiel intégrant la bande de l'image (d).

énergétiques HOMO et LUMO, mais surtout les niveaux de transfert de charge entier (ICT pour *Integer Charge Transfer*), appelés aussi niveaux polaroniques² situés dans le gap. La figure 4.21.a montre la situation énergétique considérée ici, les énergies des orbitales ont été prises de [187]. Le travail de sortie de la surface a été fixé à 4,5 eV, ce qui correspond à de l'or traité à l'air ambient. Les énergies des niveaux polaroniques ($ICT+$ et $ICT-$) ont été prises de composés similaires au PTB7 [186]. Lorsque le polymère dans cette configuration est mis en contact avec la surface d'or, un transfert de charge de la surface vers le niveau $ICT+$ du polymère n'est pas énergétiquement favorable. En effet, un tel transfert impliquerait l'augmentation en énergie des orbitales du polymère pour atteindre l'alignement des niveaux de Fermi. Les orbitales gardent plutôt la même valeur d'énergie, on parle d'alignement des niveaux du vide. Il en est de même lorsque la molécule de PC₇₁BM est déposée sur le polymère car il n'y a pas de gain d'énergie à peupler le niveau $ICT-$. Ainsi, le diagramme du système D/A entre la surface et la pointe STM à tension nulle est représenté dans la figure 4.21.a à droite. Lors de la polarisation de la jonction, il est considéré que toute la chute de potentiel se fait au niveau de la barrière tunnel

2. Dans les polymères conducteurs, l'ajout où le retrait d'un électron (par absorption optique ou injection d'électrons ou trous) au polymère résulte en un réarrangement spatial de la molécule. Ceci occasionne une modification de l'énergie de la HOMO et de la LUMO. Celles-ci ne sont donc plus pertinentes lors des analyses de transferts de charges aux interfaces ou d'alignement des niveaux. À leur place, les niveaux polaroniques doivent être pris en compte.

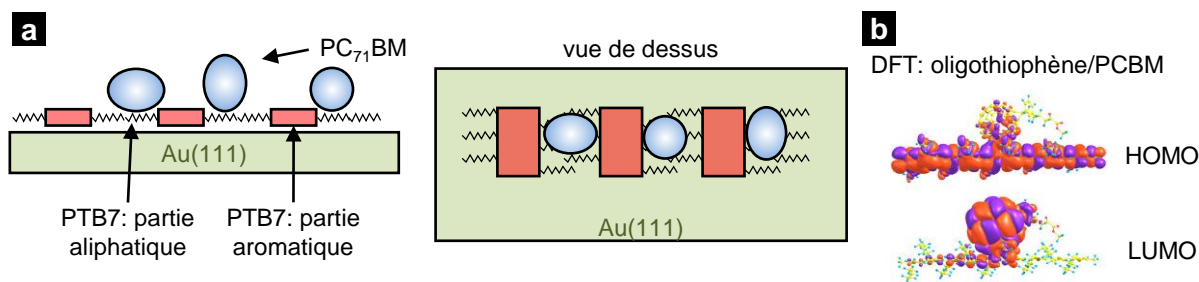


FIGURE 4.20 – **a** : Représentation schématique de la jonction D/A nanométrique. **b** : Orbitales calculées par DFT pour un complexe donneur/accepteur d'électrons : oligothiophène (9 thiophènes)/PCBM (image tirée de [185]).

(entre la pointe et le PC₇₁BM). La figure 4.21.b montre le cas à +0,5 V, et la figure 4.21.a, le cas à -0,5 V.

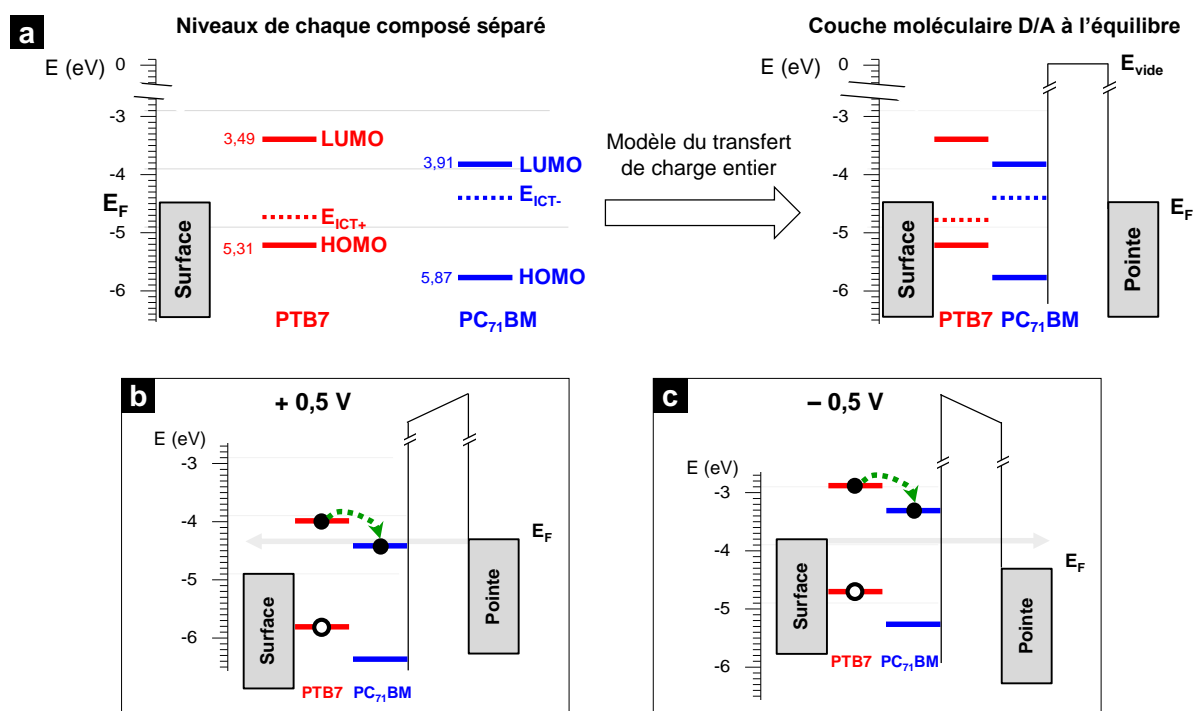


FIGURE 4.21 – **a** : Diagrammes énergétiques de la jonction métal-PTB7-PC₇₁BM/métal. Les diagrammes ont été construits à partir de [187] et [186]. La situation énergétique des molécules isolées (à gauche) est présentée avant d'établir le contact entre espèces (à droite), en suivant le modèle de transfert de charge entier [186]. **b** : Situation correspondant à +0,5 V appliqués à la surface (la pointe est à la masse). **c** : Situation à -0,5 V.

Pour tout le potentiel, l'électron et le trou générés par absorption d'un photon sur le PTB7 se désexcitent vraisemblablement par transfert vers la surface, ce qui ne génère pas de courant modulé net. Cet effet doit être très rapide, au vu du faible courant différentiel observé sur le polymère seul. Pour rappel, les temps de transfert typiques de ce phénomène sont de l'ordre de 10 fs à 100 fs, contre 10 fs à 10 ps pour le transfert d'électrons tunnel et 50 μs pour la période d'éclairément du laser. D'autre part, il est aussi probable qu'un électron passe par

transfert de charge $D \rightarrow A$ de la LUMO du PTB7 à la LUMO du PC₇₁BM (flèche en pointillés) et y réside un temps plus long du fait que les couplages électroniques du PC₇₁BM avec la pointe et la surface sont intrinsèquement plus faibles. Ce phénomène de remplissage partiel de la LUMO est modulé à la fréquence de modulation du laser (flèche en pointillés). Pour référence, la flèche noire représente la circulation des électrons tunnel du courant de consigne de 10 pA, qui circulent en continu. À partir de cette situation, des différences dans le transport tunnel entre les deux tensions vont apparaître.

À +0,5 V (appliqués à la surface, la pointe étant à la masse, figure 4.21.b), le niveau de Fermi de la surface se déplace vers le bas du diagramme, entraînant les orbitales des deux molécules absorbées. La LUMO de l'accepteur se retrouve alors près de la résonance avec le potentiel électrochimique de la pointe. Les électrons tunnel circulent en continu à travers la LUMO du PC₇₁BM. Cependant, à cause du transfert électronique $D \rightarrow A$, cette LUMO sera occupée par intermittence, de sorte que pendant les périodes éclairées du laser, l'orbitale recevra en permanence des électrons venant du donneur. **Ceci perturbera le transport tunnel à travers l'orbitale, générant une composante modulée détectable.** D'autre part, l'électron reçu par l'accepteur, ne pourra pas traverser la barrière tunnel car les états électroniques en face sont pleins.

À -0,5 V La LUMO du PC₇₁BM se trouve plus loin de la résonance que dans le cas précédent et le potentiel électrochimique de la pointe ne se trouve pas encore en résonance avec la HOMO du PTB7. La perturbation modulée de cette orbitale sur le transport tunnel est donc beaucoup plus faible (sinon inexistante) que dans le cas précédent. Il est à noter qu'à ce potentiel, l'électron reçu par l'accepteur peut traverser la barrière tunnel et générer un courant modulé supplémentaire.

Toutefois, les observations LA-STM montrent que I_{ω} est plus important à +0,5 V (orbitale perturbée) qu'à -0,5 V (collection par effet tunnel de l'électron de type $D \rightarrow A$). Ce qui tend à montrer que l'effet de perturbation modulée, par l'électron transféré, est prépondérant sur l'acquisition directe de ce même type d'électron par phénomène tunnel. Cette perturbation est exclusive à la tension positive, d'où le plus fort photo-courant observé. Face à l'estimation du courant par transfert tunnel direct, qui indiquait une valeur comprise entre 10 fA et 10 pA, les valeurs observées ici sont proches de la fourchette basse. Ceci est en accord avec une relaxation rapide des états excités vers l'or. Aussi, la relativement faible valeur de I_t (10 pA) défavorise le transfert tunnel et fait diminuer le rendement quantique du transfert. Enfin, l'hypothèse que les niveaux sont rigides et alignés par rapport au niveau du vide a été faite ici. Toutefois, il n'est pas exclu que les orbitales du PC₇₁BM soient « flottantes » (géométrie de double barrière tunnel), à cause d'un découplage du PC₇₁BM de la pointe via la barrière tunnel et d'un découplage de l'or via le film de PTB7. Dans ce cas, une partie de la chute de potentiel appliquée entre la pointe et la surface serait appliquée à l'interface entre le PTB7 et le PC₇₁BM. Il est à noter que cette modification ne changerait pas fondamentalement la situation de perturbation modulée par l'électron dans la LUMO de l'accepteur. De plus, cela éloignerait les LUMO des deux molécules dans le cas $V_t = -0,5 V$, augmentant l'énergie nécessaire à la séparation des charges et défavorisant encore plus les échanges $D \rightarrow A$.

Finalement, les expériences LA-STM que nous avons conduites sur le système modèle à base de PTB7 et PC₇₁BM convergent vers la présence de transferts électroniques du donneur vers l'accepteur, avec une mise en évidence indirecte par la perturbation du transport tunnel. Le

cadre théorique exposé ici demande d'être consolidé par des analyses de type UPS, pour déterminer expérimentalement les niveaux énergétiques. En parallèle, des analyses STM à d'autres tensions devraient également nous renseigner sur la position de ces niveaux et sur l'intensité de la perturbation photo-induite

4.4 Conclusion du chapitre

En résumé, ce chapitre a présenté l'étude par STM sous éclairement, du système D/A à base de PTB7/PC₇₁BM. L'originalité de la technique utilisée conduit à détailler la conception et la réalisation du montage de STM couplé à une source de lumière (LA-STM). La détection du signal faible s'est faite par la modulation et l'extraction du courant via un amplificateur à détection synchrone.

Or, la modulation de la puissance laser induit des phénomènes d'origines diverses qui conduisent à un courant modulé ne faisant pas l'objet direct de notre étude. Ces effets ont pu être analysés à partir des résultats de la littérature, et certains effets ont été observés pour la première fois (déplacement latéral de la pointe, par exemple).

Cela a permis de mettre en place une méthodologie pour obtenir le courant provenant de transferts de charge photo-induits de type $D \rightarrow A$. Il s'agit d'acquérir simultanément des images LA-STM à tensions opposées, étant donné que la plupart des effets « indésirables » auront la même intensité, quelle que soit la direction de circulation des électrons.

Par superposition du signal différentiel ainsi obtenu, il a été possible de montrer, en premier lieu, que le courant photo-induit tend à se localiser sur la périphérie des molécules de PC₇₁BM. Cette localisation en périphérie diffère de tous les effets thermiques caractérisés auparavant, ce qui montre que les analyses LA-STM à deux tensions de signe opposés constituent une méthodologie pertinente afin de séparer les phénomènes induits par photo-excitation moléculaire du reste du signal. De plus, d'après la géométrie d'adsorption du PC₇₁BM sur les chaînes aliphatiques, le courant en question est situé aux endroits où les parties aromatiques des deux molécules se rapprochent.

En deuxième lieu, il a été observé que le courant obtenu à tension positive est supérieur à celui à tension négative, ce qui conduit à estimer le courant ΔI_{ω}^{\pm} de transfert $D \rightarrow A$ à une valeur comprise entre 35 et 40 fA. À partir du diagramme de bandes de la jonction tunnel, nous avons proposé une explication plausible dans laquelle le transfert de charges photo-induit perturbe le transport tunnel à travers la jonction, ce qui révèle la présence de l'électron transféré de la LUMO du PTB7 vers la LUMO du PC₇₁BM.

L'étude présentée ici ouvre de nombreuses perspectives pour cette technique. En particulier, en adaptant la longueur d'onde du laser, le système « hôte-invité » à base de PTCDI/mélamine (hôte) et PNiSAc (invité), est un candidat optimal pour des futures études. D'autre part, au vu des faibles signaux obtenus, l'optimisation des interfaces afin d'augmenter le photo-courant attendu pourrait se faire par le dépôt de molécules sur des substrats où la relaxation des états excités soit moindre. Comme exemple peuvent être cités des couches d'épaisseur de quelques atomes à base d'oxydes métalliques ; du graphène supporté sur un isolant... ou plus simplement du HOPG. D'autre part, pour atténuer l'effet thermique, un montage à deux lasers [99] ou un

montage à deux fréquences de modulation [104] peuvent être utilisés. Ceux-ci permettraient de diminuer la dilatation modulée de la pointe [93].

Conclusion générale

Une des principales problématiques dans le domaine du photovoltaïque organique étant l'optimisation de la génération d'excitons et la dissociation des charges aux interfaces D/A, nous nous sommes intéressés à la nanostructuration en réseaux de donneurs et accepteurs d'électrons afin de générer une haute densité de jonctions D/A ainsi qu'à étudier les phénomènes photo-induits par une technique où nous couplons le STM avec une source excitatrice laser.

Par une voie à partir de solutions, nous utilisons des molécules en tant que briques au design programmé pour construire des réseaux « hôte » poreux, par exemple, dont les molécules sont associées fortement par liaisons hydrogène. Des molécules « invitées » peuvent ensuite être insérées à l'intérieur des pores pour constituer des systèmes « hôte-invité ». Par la voie en solution, un premier réseau original a été élaboré à partir d'un dérivé de porphyrine, photo-actif, synthétisé au laboratoire. Puis, à partir d'un réseau hôte modèle à base de mélamine et PTCDI, nous avons généré notamment des systèmes Donneur/Accepteur (D/A) d'électrons.

Concernant les systèmes à base de porphyrines, l'auto-assemblage sur Au(111) de deux dérivés de porphyrines a été étudié. Le premier, DPPNi, ne comporte pas de groupements pouvant établir de liaisons H à différence du second, PZn(ADA)₂. Sur Au(111), la molécule de DPPNi forme des réseaux réguliers de maille oblique compacte de lignes alternées (paramètres : $a = 1,91 \pm 0,1 \text{ nm}$, $b = 1,52 \pm 0,1 \text{ nm}$ et $\alpha = 87^\circ \pm 2^\circ$), orientés en relation avec les directions cristallographiques sous-jacentes de Au(111). Nous avons construit un modèle géométrique simple issu des images STM qui suggèrent des interactions intermoléculaires de type $\pi - \pi$ et van der Waals entre un macrocycle porphyrinique et le groupement phényle. L'auto-assemblage de DPPNi sur Ag(111) trouvé dans la littérature, a été transposée avec succès ici sur Au(111) par le procédé en solution qui garantit la stabilité à température et pression ambiantes.

Ensuite, l'auto-assemblage de PZn(ADA)₂ comportant deux motifs de liaisons H de type ADA, a été étudié par spectroscopie UV-visible en solution et par STM en surface. En solution, la modulation des propriétés optiques d'absorption de la molécule a été étudiée en fonction du solvant. Dans un solvant peu polaire, les liaisons H occasionnent l'empilement face-à-face des molécules (agrégats J) et modifient les propriétés d'absorption de PZn(ADA)₂. Au contraire, les liaisons H dans un solvant polaire n'ont pas été observées. Ce type de solvant a été retenu pour l'auto-assemblage de la molécule en surface. Sur Au(111), les auto-assemblages de PZn(ADA)₂ obtenus ont montré la capacité de la molécule à établir soit des structures discrètes chirales à 3 et 5 molécules soit un réseau régulier étendu. La transition entre ces deux structures a été observée en fonction du temps d'immersion du substrat dans la solution de porphyrine (entre 1,5 min et 5 min). Des modèles en adéquation aux images STM ont mis en évidence des liaisons

H intermoléculaires faibles entre les motifs ADA et des hydrogènes portés par des carbones sp^2 pour les deux systèmes. L'orientation à plat de la molécule, déterminée par PM-IRRAS, est compatible avec ce type d'interactions. Une estimation de l'énergie de stabilisation apportée par les interactions intermoléculaires a permis de comparer les deux systèmes et ainsi de justifier en première approche, l'évolution observée.

L'auto-assemblage de $PZn(ADA)_2$ a également été réalisé en mélange avec la molécule de mélamine (porteuse de motifs de liaison H complémentaires) à deux températures différentes, tous les autres paramètres étant constants. Une tendance à la formation de domaines homomoléculaires a été observée à 100 °C alors qu'à 150 °C, une phase homogène désordonnée, probablement hétéromoléculaire, est présente en surface. Pour obtenir un système bimoléculaire il apparaît nécessaire de travailler à une température intermédiaire qui permette à la fois une bonne mobilité des molécules en surface (température élevée) mais aussi l'établissement de larges domaines ordonnés (température peu élevée). Cette étude mériterait d'être poursuivie dans cette optique.

Nous avons ensuite construit des réseaux hôte pour obtenir des nanodomains de molécules invitées de taille contrôlée présentant de nombreuses jonctions intermoléculaires D/A. Tout d'abord, un réseau poreux modèle, à base de PTCDI (A) et mélamine a été utilisé comme gabarit avec succès pour la nanostructuration de SAMs greffées de dérivés de thiols possédant soit une fonction dérivée de porphyrine soit un polyoxométalate hybride (POM). Nous avons comparé les réseaux formés aux monocouches libres. Notons que les molécules hôtes (PNiSAc et POM) établissent des interactions intermoléculaires très différentes, à savoir, importantes pour PNiSAc et faibles pour la molécule de POM. Avec PNiSAc, l'effet du réseau est simplement de laisser les molécules en bord de domaines sans voisines et donc d'augmenter légèrement l'inclinaison moyenne des molécules dans les pores par rapport au système intrinsèque. Quant aux POM seuls sur Au(111), on observe les molécules couchées sur la surface à des temps d'adsorption courts alors qu'avec le réseau les molécules adoptent une position redressée immédiatement et indépendante du temps. Le rôle du réseau est alors de forcer les interactions entre molécules par le confinement exercé au sein du pore. Ce phénomène de redressement instantané des molécules dans le réseau avec l'éloignement de la partie inorganique de la surface, présente un intérêt pour le stockage de charges sur la fonction POM. Le cas de PNiSAc (D) à l'intérieur du réseau, donne un système D/A particulièrement intéressant : d'une part, il a une densité de jonctions très importante en surface, et d'autre part, sa fonction donneur est isolée de la surface via sa chaîne alkyle ce qui limite la désactivation de l'exciton au contact du réservoir d'électrons de la surface métallique. Ce système serait donc optimal pour la génération d'un photo-courant.

Ainsi, notre deuxième objectif a été de mettre en évidence des transferts électroniques photo-induits aux hétérojonctions D/A à l'échelle moléculaire. Cela s'est fait en mettant au point un dispositif de microscopie STM couplé à une excitation lumineuse (LA-STM) et en conduisant des expériences sur un système modèle (rendement quantique de photo-conversion élevé) dans le photovoltaïque organique à hétérojonction volumique (BHJ) : une bicouche moléculaire à base de PTB7 et de PC₇₁BM.

Le polymère donneur d'électrons (PTB7), déposé en premier, forme une monocouche complète quasi cristalline grâce à l'interaction entre les chaînes alkyle, tout en présentant des défauts aux

repliements des chaînes aromatiques. Le dérivé de fullerène accepteur d'électrons (PC₇₁BM), a été déposé à des taux de recouvrement inférieurs à la monocouche sur le PTB7. Les molécules de PC₇₁BM s'adsorbent sur les chaînes aliphatiques du polymère quand ce dernier est bien cristallisé. Les hauteurs apparentes (contraste STM) du PC₇₁BM sur PTB7 qui varient entre 4 et 7 Å indiquent une certaine diversité des jonctions intermoléculaires, à cause, soit de sites variés d'adsorption, soit de conformations variées de la molécule de PC₇₁BM adsorbée. Ce dernier système bicouche a été étudié par la technique de LA-STM après une optimisation des conditions d'analyse.

En premier lieu, le courant attendu avec ce système D/A a été estimé entre 10 fA et 10 pA. Un dispositif de laser focalisé et modulé en puissance a donc été implanté pour l'excitation efficace des couches moléculaires et une détection synchrone (DS) a été utilisée pour l'extraction des faibles courants à la fréquence de modulation du laser I_ω . Les premières analyses LA-STM ont montré une prédominance d'une composante I_{th} du courant modulé I_ω , due à des effets d'origine thermique. Une caractérisation détaillée de ces effets, en lien aux résultats déjà publiés, a montré que la principale cause du courant photo-thermique provient de la dilatation de la pointe à la fréquence de modulation du laser, qui éloigne et rapproche verticalement la pointe du substrat. Une autre composante a été mise en évidence dans ce travail, à savoir celle liée à la dilatation latérale de la pointe qui change la distance pointe-adsorbat horizontalement.

Afin de séparer la composante I_{th} , dans le courant, de celle liée à une véritable photo-absorption des molécules I_{PA} , différentes stratégies ont été testées. Le déphasage entre I_ω et l'impulsion lumineuse n'a pas permis cette séparation : ce déphasage est peu sensible à la nature du courant et ne permet donc pas d'extraire un courant de photo-absorption faible devant la composante thermique. Finalement, cette discrimination du courant I_{PA} a été envisagée en mesurant simultanément les courants I_ω^+ à tension $+V_0$, I_ω^- à tension $-V_0$ ainsi que leur différence $\Delta I_\omega = I_\omega^+ - I_\omega^-$. Sur des monocouches d'une molécule absorbante (PTB7) et d'une molécule transparente à la longueur d'onde du laser (Adamantanethiol), la différence entre valeurs à tensions opposées ($\pm 0,5 V$) est de 13 fA environ, dans les deux cas. Cela exclut donc une origine de ΔI_ω liée à la photo-absorption des molécules. Par contre, une différence significative (de +35 à 40 fA), apparaît aux jonctions D/A du système bicouche PTB7/PC₇₁BM. Notre analyse montre que les autres phénomènes photo-physiques (rectification optique, électrons chauds) sur des surfaces atomiquement planes donneraient un courant ΔI_ω très faible, permettant d'attribuer l'origine du courant à la photo-absorption et états excités des molécules de PTB7/PC₇₁BM. De plus, nous avons observé une corrélation entre les images de ΔI_ω , et celle de la topographie de la bicouche : cette valeur ΔI_ω apparaît importante sur les bords des molécules de PC₇₁BM et non sur leur sommet. Nous proposons que cette corrélation soit liée à la distance entre la « surface » de la molécule quasisphérique (ou des orbitales moléculaires) de PC₇₁BM et la chaîne conjuguée du PTB7, le courant généré ΔI_ω étant lié aux parties conjuguées en interaction.

Afin d'expliquer l'origine électronique de ΔI_ω , les diagrammes énergétiques de la jonction D/A sous la pointe polarisée ($\pm 0,5 V$) ont été construits en supposant un couplage entre les molécules et le substrat d'or (figure 4.22).

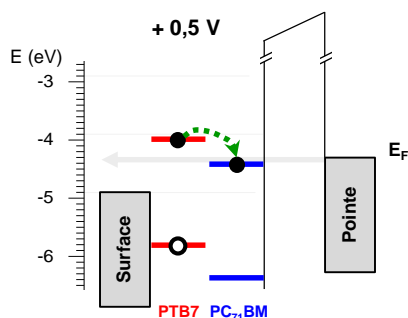


FIGURE 4.22 — Diagramme énergétique du système PTB7/PC₇₁BM polarisé sous pointe STM à +0,5 V.

Dans ce schéma, le photo-électron généré sur le PTB7 va passer de la LUMO du polymère à celle du PC₇₁BM qui sera ainsi peuplée en cadence ω avec l'excitation lumineuse. Dans ce diagramme, nous observons aussi une résonance (position à la même énergie) de la LUMO par rapport au potentiel électrochimique de la pointe en tension positive $+V_0$. Le courant d'électrons tunnel venant de la pointe va alors « transiter » par cette LUMO mais sera perturbé par le peuplement périodique de cette orbitale à la fréquence ω . L'asymétrie du système en tension (valeur positive de ΔI_ω) vient de l'absence de cette résonance à potentiel $-V_0$.

Finalement, les analyses LA-STM nous ont permis de localiser des phénomènes photo-induits avec une résolution nanométrique sur des jonctions D/A. Le signal étant faible, les perspectives qui s'offrent à cette expérience consistent à diminuer la contribution thermique. Pour ce faire, un laser supplémentaire en opposition de phase pourrait rendre constante la dilatation de la pointe. D'autre part, les pertes de courant par transfert de l'état excité vers l'or pourraient être limitées en intercalant une monocouche isolante (WO₃, MoO₃ par exemple) ou en élaborant le système sur des substrats moins couplés électroniquement aux molécules (graphène, HOPG, par exemple).

Bibliographie

- [1] G. M. Whitesides and B. Grzybowski, "Self-assembly at all scales," *Science*, vol. 295, no. 5564, pp. 2418–2421, 2002.
- [2] J.-M. Lehn, "Supramolecular chemistry—scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture)," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 27, no. 1, pp. 89–112, 1988.
- [3] D. B. Varshey, J. R. G. Sander, T. Friščić, and L. R. MacGillivray, *Supramolecular Interactions*, pp. 9–24. John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [4] J. W. Steed and J. L. Atwood, "Cation-binding hosts," *Supramolecular Chemistry, Second Edition*, pp. 105–222, 2009.
- [5] V. A. Parsegian, *Van der Waals forces : a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists*. Cambridge University Press, 2005.
- [6] E. Isaacs, A. Shukla, P. Platzman, D. Hamann, B. Barbiellini, and C. Tulk, "Covalency of the hydrogen bond in ice : A direct X-ray measurement," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 3, p. 600, 1999.
- [7] M. Nishio, "The CH/ π hydrogen bond in chemistry. Conformation, supramolecules, optical resolution and interactions involving carbohydrates," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 31, pp. 13873–13900, 2011.
- [8] J. A. Howard, F. H. Allen, and G. P. Shields, *Implications of molecular and materials structure for new technologies*, vol. 360. Springer Science & Business Media, 2012.
- [9] J. D. Watson, F. H. Crick, *et al.*, "Molecular structure of nucleic acids," *Nature*, vol. 171, no. 4356, pp. 737–738, 1953.
- [10] P. J. Stang and B. Olenyuk, "Self-assembly, symmetry, and molecular architecture : Coordination as the motif in the rational design of supramolecular metallacyclic polygons and polyhedra," *Accounts of chemical research*, vol. 30, no. 12, pp. 502–518, 1997.
- [11] K. Harris, D. Fujita, and M. Fujita, "Giant hollow M_nL_{2n} spherical complexes : structure, functionalisation and applications," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 60, pp. 6703–6712, 2013.
- [12] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, H. Yokoyama, N. Mizuno, T. Kumasaka, and M. Fujita, "Self-assembly of $M_{30}L_{60}$ icosidodecahedron," *Chem*, vol. 1, no. 1, pp. 91–101, 2016.
- [13] D. Cao, M. Juríček, Z. J. Brown, A. C.-H. Sue, Z. Liu, J. Lei, A. K. Blackburn, S. Grunder, A. A. Sarjeant, A. Coskun, *et al.*, "Three-dimensional architectures incorporating stereoregular donor–acceptor stacks," *Chemistry—A European Journal*, vol. 19, no. 26, pp. 8457–8465, 2013.
- [14] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks," *Science*, vol. 341, no. 6149, p. 1230444, 2013.
- [15] A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, and H. García, "Metal–organic framework (MOF) compounds : Photocatalysts for redox reactions and solar fuel production," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 18, pp. 5414–5445, 2016.
- [16] V. Berl, M. Schmutz, M. J. Krische, R. G. Khoury, and J.-M. Lehn, "Supramolecular polymers generated from heterocomplementary monomers linked through multiple hydrogen-bonding arrays – formation, characterization, and properties," *Chemistry—A European Journal*, vol. 8, no. 5, pp. 1227–1244, 2002.
- [17] R. Van Hameren, P. Schön, A. M. Van Buul, J. Hoogboom, S. V. Lazarenko, J. W. Gerritsen, H. Engelkamp, P. C. Christianen, H. A. Heus, and J. C. Maan, "Macroscopic hierarchical surface patterning of porphyrin trimers via self-assembly and dewetting," *Science*, vol. 314, no. 5804, pp. 1433–1436, 2006.
- [18] R. Marty, R. Szilluweit, A. Sánchez-Ferrer, S. Bolisetty, J. Adamcik, R. Mezzenga, E.-C. Spitzner, M. Feifer, S. N. Steinmann, and C. Corminboeuf, "Hierarchically structured microfibers of "single stack" perylene bisimide and quaterthiophene nanowires," *ACS nano*, vol. 7, no. 10, pp. 8498–8508, 2013.
- [19] T. Aida, E. W. Meijer, and S. I. Stupp, "Functional supramolecular polymers," *Science*, vol. 335, no. 6070, pp. 813–817, 2012.

- [20] N. Roy, B. Bruchmann, and J.-M. Lehn, "Dynamers : dynamic polymers as self-healing materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 3786–3807, 2015.
- [21] K. Balakrishnan, A. Datar, R. Oitker, H. Chen, J. Zuo, and L. Zang, "Nanobelt self-assembly from an organic n-type semiconductor : Propoxyethyl-PTCDI," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 30, pp. 10496–10497, 2005.
- [22] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films : From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, ch. 2, p. 101. Academic Press, 1991.
- [23] K. B. Blodgett, "Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 57, no. 6, pp. 1007–1022, 1935.
- [24] K. Ariga, Y. Yamauchi, T. Mori, and J. P. Hill, "25th anniversary article : What can be done with the langmuir-blodgett method ? recent developments and its critical role in materials science," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 45, pp. 6477–6512, 2013.
- [25] C. Zhu, J. Shen, Z. Ma, S. Pang, A. Wang, and K. Hu, "Morphology of monolayer LB film by STM," *Vacuum*, vol. 43, no. 11, pp. 1111–1113, 1992.
- [26] G. Poirier, "Coverage-dependent phases and phase stability of decanethiol on Au(111)," *Langmuir*, vol. 15, no. 4, pp. 1167–1175, 1999.
- [27] R. G. Nuzzo and D. L. Allara, "Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 105, no. 13, pp. 4481–4483, 1983.
- [28] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo, "Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, no. 1, pp. 321–335, 1989.
- [29] G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy," *Surface science*, vol. 126, no. 1-3, pp. 236–244, 1983.
- [30] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Surface studies by scanning tunneling microscopy," *Physical review letters*, vol. 49, no. 1, p. 57, 1982.
- [31] T. Marangoni and D. Bonifazi, "Nano- and microstructuration of supramolecular materials driven by h-bonded uracil-2, 6-diamidopyridine complexes," *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, pp. 8837–8851, 2013.
- [32] D. Ęcija, M. Marschall, J. Reichert, A. Kasperski, D. Nieckarz, P. Szabelski, W. Auwärter, and J. Barth, "Dynamics and thermal stability of surface-confined metal-organic chains," *Surface Science*, vol. 643, pp. 91–97, 2016.
- [33] D. Ęcija, K. Seufert, D. Heim, W. Auwärter, C. Aurisicchio, C. Fabbro, D. Bonifazi, and J. V. Barth, "Hierarchic self-assembly of nanoporous chiral networks with conformationally flexible porphyrins," *Acs Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4936–4942, 2010.
- [34] Y.-H. Chan, A. E. Schuckman, L. M. Perez, M. Vinodu, C. M. Drain, and J. D. Batteas, "Synthesis and characterization of a thiol-tethered tripyridyl porphyrin on au (111)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 15, pp. 6110–6118, 2008.
- [35] F. L. Otte, S. Lemke, C. Schütt, N. R. Krekieleh, U. Jung, O. M. Magnussen, and R. Herges, "Ordered monolayers of free-standing porphyrins on gold," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 32, pp. 11248–11251, 2014.
- [36] M. Jurow, A. E. Schuckman, J. D. Batteas, and C. M. Drain, "Porphyrins as molecular electronic components of functional devices," *Coordination chemistry reviews*, vol. 254, no. 19, pp. 2297–2310, 2010.
- [37] J. Otsuki, "STM studies on porphyrins," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, no. 19, pp. 2311–2341, 2010.
- [38] S. Mohnani and D. Bonifazi, "Supramolecular architectures of porphyrins on surfaces : The structural evolution from 1d to 2d to 3d to devices," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, no. 19, pp. 2342–2362, 2010.
- [39] J. M. Gottfried, "Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines," *Surface Science Reports*, vol. 70, no. 3, pp. 259–379, 2015.
- [40] W. Auwärter, D. Ęcija, F. Klappenberger, and J. V. Barth, "Porphyrins at interfaces," *Nature chemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 105–120, 2015.
- [41] D. Heim, D. Ęcija, K. Seufert, W. Auwärter, C. Aurisicchio, C. Fabbro, D. Bonifazi, and J. V. Barth, "Self-assembly of flexible one-dimensional coordination polymers on metal surfaces," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 19, pp. 6783–6790, 2010.
- [42] A. G. Slater, Y. Hu, L. Yang, S. P. Argent, W. Lewis, M. O. Blunt, and N. R. Champness, "Thymine functionalised porphyrins, synthesis and heteromolecular surface-based self-assembly," *Chemical Science*, vol. 6, no. 2, pp. 1562–1569, 2015.

- [43] A. E. Schuckman, B. W. Ewers, L. H. Yu, J. P. Tomé, L. M. Pérez, C. M. Drain, J. G. Kushmerick, and J. D. Batteas, "Utilizing nearest-neighbor interactions to alter charge transport mechanisms in molecular assemblies of porphyrins on surfaces," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 24, pp. 13569–13579, 2015.
- [44] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, and R. Herges, "Mounting freestanding molecular functions onto surfaces : The platform approach," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 2, pp. 442–443, 2008.
- [45] P. Du, M. Jaouen, A. Bocheux, C. Bourgogne, Z. Han, V. Bouchiat, D. Kreher, F. Mathevet, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, *et al.*, "Surface-confined self-assembled janus tectons : A versatile platform towards the noncovalent functionalization of graphene," *Angewandte Chemie*, vol. 126, no. 38, pp. 10224–10230, 2014.
- [46] S. Le Liepvre, P. Du, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, C. Fiorini-Debuisschert, L. Douillard, and F. Charra, "Fluorescent self-assembled molecular monolayer on graphene," *ACS photonics*, 2016.
- [47] S.-E. Zhu, Y.-M. Kuang, F. Geng, J.-Z. Zhu, C.-Z. Wang, Y.-J. Yu, Y. Luo, Y. Xiao, K.-Q. Liu, Q.-S. Meng, *et al.*, "Self-decoupled porphyrin with a tripodal anchor for molecular-scale electroluminescence," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 42, pp. 15794–15800, 2013.
- [48] J. Teyssandier, N. Battaglini, M. Seydou, G. Anquetin, B. Diawara, X. Sun, F. Maurel, and P. Lang, "Elaboration of hydrogen-bonded 2d supramolecular assemblies on au (111) from solutions : toward naphthalene tetracarboxylic diimide–melamine nanoporous networks," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 17, pp. 8737–8745, 2013.
- [49] R. Madueno, M. T. Räsänen, C. Silien, and M. Buck, "Functionalizing hydrogen-bonded surface networks with self-assembled monolayers," *Nature*, vol. 454, no. 7204, pp. 618–621, 2008.
- [50] S. Wiegold, J. Li, P. Simon, M. Krause, Y. Avlasevich, C. Li, J. A. Garrido, U. Heiz, P. Samorì, and K. Müllen, "Photoresponse of supramolecular self-assembled networks on graphene-diamond interfaces," *Nature Communications*, vol. 7, pp. 2–8, 2016.
- [51] J. Teyssandier, *Elaboration de réseaux supramoléculaires nanoporeux sur Au(111) par voie de solution : croissance dirigée et propriétés de nano-objets moléculaires et métalliques invités*. PhD thesis, Paris 7, 2012.
- [52] A. Saywell, G. Magnano, C. J. Satterley, L. M. Perdigão, A. J. Britton, N. Taleb, M. del Carmen Giménez-López, N. R. Champness, J. N. O'Shea, and P. H. Beton, "Self-assembled aggregates formed by single-molecule magnets on a gold surface," *Nature communications*, vol. 1, p. 75, 2010.
- [53] P. E. Hartnett, A. Timalina, H. R. Matte, N. Zhou, X. Guo, W. Zhao, A. Facchetti, R. P. Chang, M. C. Hersam, M. R. Wasielewski, *et al.*, "Slip-stacked perylene diimides as an alternative strategy for high efficiency nonfullerene acceptors in organic photovoltaics," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 46, pp. 16345–16356, 2014.
- [54] J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, and P. H. Beton, "Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies," *Nature*, vol. 424, no. 6952, pp. 1029–1031, 2003.
- [55] U. Weber, V. Burlakov, L. Perdigao, R. Fawcett, P. Beton, N. Champness, J. Jefferson, G. Briggs, and D. Pettifor, "Role of interaction anisotropy in the formation and stability of molecular templates," *Physical review letters*, vol. 100, no. 15, p. 156101, 2008.
- [56] C.-A. Palma, M. Bonini, A. Llanes-Pallas, T. Breiner, M. Prato, D. Bonifazi, and P. Samorì, "Pre-programmed bi-component porous networks at the solid–liquid interface : the low concentration regime," *Chemical Communications*, no. 42, pp. 5289–5291, 2008.
- [57] S. De Feyter and F. C. De Schryver, "Two-dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy," *Chemical Society Reviews*, vol. 32, no. 3, pp. 139–150, 2003.
- [58] T. Kudernac, S. Lei, J. A. Elemans, and S. De Feyter, "Two-dimensional supramolecular self-assembly : nanoporous networks on surfaces," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 2, pp. 402–421, 2009.
- [59] D. Bonifazi, S. Mohnani, and A. Llanes-Pallas, "Supramolecular chemistry at interfaces : molecular recognition on nanopatterned porous surfaces," *Chemistry—A European Journal*, vol. 15, no. 29, pp. 7004–7025, 2009.
- [60] J. W. Colson and W. R. Dichtel, "Rationally synthesized two-dimensional polymers," *Nature chemistry*, vol. 5, no. 6, pp. 453–465, 2013.
- [61] S. Clair, M. Abel, and L. Porte, "Growth of boronic acid based two-dimensional covalent networks on a metal surface under ultrahigh vacuum," *Chemical Communications*, vol. 50, no. 68, pp. 9627–9635, 2014.
- [62] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, "Conjugated polymer-based organic solar cells," *Chemical reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–1338, 2007.
- [63] L. Xu, L. Yang, and S. Lei, "Self-assembly of conjugated oligomers and polymers at the interface : structure and properties," *Nanoscale*, vol. 4, no. 15, pp. 4399–4415, 2012.

- [64] E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. Langeveld-Voss, R. A. Janssen, E. Meijer, and P. Bäuerle, "Two-dimensional crystals of poly (3-alkyl-thiophene)s : Direct visualization of polymer folds in submolecular resolution," *Angewandte Chemie*, vol. 112, no. 15, pp. 2791–2796, 2000.
- [65] D. Écija, R. Otero, L. Sánchez, J. M. Gallego, Y. Wang, M. Alcamí, F. Martín, N. Martín, and R. Miranda, "Crossover site-selectivity in the adsorption of the fullerene derivative pcbm on Au(111)," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 41, pp. 7874–7877, 2007.
- [66] W.-J. Li, Y.-Y. Du, H.-J. Zhang, G.-H. Chen, C.-Q. Sheng, R. Wu, J.-O. Wang, H.-J. Qian, K. Ibrahim, P.-M. He, *et al.*, "Fullerene-derivative PC₆₁BM forms three types of phase-pure monolayer on the surface of Au(111)," *Surface Science*, vol. 654, pp. 8–13, 2016.
- [67] E. Mena-Osteritz and P. Bäuerle, "Complexation of C₆₀ on a cyclothiophene monolayer template," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 4, pp. 447–451, 2006.
- [68] H. Cao, M.-P. Van Den Eede, G. Koeckelberghs, K. S. Mali, and S. De Feyter, "Direct observation of the influence of chirality on the microstructure of regioregular poly(3-alkylthiophene)s at the liquid/solid interface," *Chemical Communications*, pp. –, 2016.
- [69] B. Grévin, P. Rannou, R. Payerne, A. Pron, and J.-P. Travers, "Scanning tunneling microscopy investigations of self-organized poly (3-hexylthiophene) two-dimensional polycrystals," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 11, pp. 881–884, 2003.
- [70] M. Akai-Kasaya, K. Shimizu, Y. Watanabe, A. Saito, M. Aono, and Y. Kuwahara, "Electronic structure of a polydiacetylene nanowire fabricated on highly ordered pyrolytic graphite," *Physical review letters*, vol. 91, no. 25, p. 255501, 2003.
- [71] H. Sakaguchi, H. Matsumura, and H. Gong, "Electrochemical epitaxial polymerization of single-molecular wires," *Nature materials*, vol. 3, no. 8, pp. 551–557, 2004.
- [72] H. Sakaguchi, H. Matsumura, H. Gong, and A. M. Abouelwafa, "Direct visualization of the formation of single-molecule conjugated copolymers," *Science*, vol. 310, no. 5750, pp. 1002–1006, 2005.
- [73] L. Scifo, M. Dubois, M. Brun, P. Rannou, S. Latil, A. Rubio, and B. Grévin, "Probing the electronic properties of self-organized poly (3-dodecylthiophene) monolayers by two-dimensional scanning tunneling spectroscopy imaging at the single chain scale," *Nano letters*, vol. 6, no. 8, pp. 1711–1718, 2006.
- [74] Y.-F. Liu, K. Krug, and Y.-L. Lee, "Self-organization of two-dimensional poly (3-hexylthiophene) crystals on Au(111) surfaces," *Nanoscale*, vol. 5, no. 17, pp. 7936–7941, 2013.
- [75] Y. Terada, K. Miki, M. Fujimori, S. Heike, Y. Suwa, and T. Hashizume, "Electronic structure of a polymer nanowire on H-terminated Si(100)," *Journal of applied physics*, vol. 97, no. 12, p. 4302, 2005.
- [76] L. Sánchez, R. Otero, J. M. Gallego, R. Miranda, and N. Martín, "Ordering fullerenes at the nanometer scale on solid surfaces," *Chemical reviews*, vol. 109, no. 5, pp. 2081–2091, 2009.
- [77] T. M. Clarke and J. R. Durrant, "Charge photogeneration in organic solar cells," *Chemical reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6736–6767, 2010.
- [78] L. Zhang, X. Zhong, E. Pavlica, S. Li, A. Klekachev, G. Bratina, T. W. Ebbesen, E. Orgiu, and P. Samorì, "A nanomesh scaffold for supramolecular nanowire optoelectronic devices," *Nature Nanotechnology*, 2016.
- [79] E. Varene, L. Bogner, C. Bronner, and P. Tegeder, "Ultrafast exciton population, relaxation, and decay dynamics in thin oligothiophene films," *Physical review letters*, vol. 109, no. 20, p. 207601, 2012.
- [80] R. Abbel, C. Grenier, M. J. Pouderoijen, J. W. Stouwdam, P. E. Leclere, R. P. Sijbesma, E. Meijer, and A. P. Schenning, "White-light emitting hydrogen-bonded supramolecular copolymers based on π -conjugated oligomers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 2, pp. 833–843, 2008.
- [81] D. A. Bonnell, D. Basov, M. Bode, U. Diebold, S. V. Kalinin, V. Madhavan, L. Novotny, M. Salmeron, U. D. Schwarz, and P. S. Weiss, "Imaging physical phenomena with local probes : From electrons to photons," *Reviews of Modern Physics*, vol. 84, no. 3, p. 1343, 2012.
- [82] M. C. Chong, L. Sosa-Vargas, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, F. Mathevet, and G. Schull, "Ordinary and hot electroluminescence from single-molecule devices : Controlling the emission color by chemical engineering," *Nano Letters*, vol. 16, no. 10, pp. 6480–6484, 2016.
- [83] Z. Dong, X. Zhang, H. Gao, Y. Luo, C. Zhang, L. Chen, R. Zhang, X. Tao, Y. Zhang, J. Yang, *et al.*, "Generation of molecular hot electroluminescence by resonant nanocavity plasmons," *Nature Photonics*, vol. 4, no. 1, pp. 50–54, 2010.
- [84] H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, K. Kimura, and Y. Kim, "Real-space investigation of energy transfer in heterogeneous molecular dimers," *Nature*, vol. 538, no. 7625, pp. 364–367, 2016.

- [85] Y.-T. Tsai, K.-P. Tseng, Y.-F. Chen, C.-C. Wu, G.-L. Fan, K.-T. Wong, G. Wantz, L. Hirsch, G. Raffy, A. Del Guerso, *et al.*, “Electroluminescence from spontaneously generated single-vesicle aggregates using solution-processed small organic molecules,” *ACS nano*, vol. 10, no. 1, pp. 998–1006, 2016.
- [86] R. Zhang, Y. Zhang, Z. Dong, S. Jiang, C. Zhang, L. Chen, L. Zhang, Y. Liao, J. Aizpurua, Y. e. Luo, *et al.*, “Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced raman scattering,” *Nature*, vol. 498, no. 7452, pp. 82–86, 2013.
- [87] S. Jiang, Y. Zhang, R. Zhang, C. Hu, M. Liao, Y. Luo, J. Yang, Z. Dong, and J. Hou, “Distinguishing adjacent molecules on a surface using plasmon-enhanced raman scattering,” *Nature nanotechnology*, 2015.
- [88] N. M. Amer, A. Skumanich, and D. Ripple, “Photothermal modulation of the gap distance in scanning tunneling microscopy,” *Applied physics letters*, vol. 49, no. 3, pp. 137–139, 1986.
- [89] S. Grafström, “Photoassisted scanning tunneling microscopy,” *Journal of applied physics*, vol. 91, no. 4, pp. 1717–1753, 2002.
- [90] O. Probst, S. Dey, J. Fritz, S. Grafström, T. Hagen, J. Kowalski, G. Zu Putlitz, and R. Neumann, “Laser-assisted scanning tunneling microscopy studies of thin ordered molecular layers,” in *Photons and Local Probes*, pp. 269–274, Springer, 1995.
- [91] D. Smith and R. Owens, “Laser-assisted scanning tunnelling microscope detection of a molecular adsorbate,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 25, pp. 3825–3827, 2000.
- [92] I. V. Pechenezhskiy, X. Hong, G. D. Nguyen, J. E. Dahl, R. M. Carlson, F. Wang, and M. F. Crommie, “Infrared spectroscopy of molecular submonolayers on surfaces by infrared scanning tunneling microscopy : Tetramantane on Au(111),” *Physical review letters*, vol. 111, no. 12, p. 126101, 2013.
- [93] S. Grafström, P. Schuller, J. Kowalski, and R. Neumann, “Investigation of laser-induced effects in molecular layers by scanning tunneling microscopy,” *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 66, pp. 1237–1240, 1998.
- [94] L. Nienhaus, J. J. Goings, D. Nguyen, S. Wiegold, J. W. Lyding, X. Li, and M. Gruebele, “Imaging excited orbitals of quantum dots : Experiment and electronic structure theory,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 46, pp. 14743–14750, 2015.
- [95] J. B. Ballard, E. S. Carmichael, D. Shi, J. W. Lyding, and M. Gruebele, “Laser absorption scanning tunneling microscopy of carbon nanotubes,” *Nano letters*, vol. 6, no. 1, pp. 45–49, 2006.
- [96] G. Scott, S. Ashtekar, J. Lyding, and M. Gruebele, “Direct imaging of room temperature optical absorption with subnanometer spatial resolution,” *Nano letters*, vol. 10, no. 12, pp. 4897–4900, 2010.
- [97] D. Fichou, F. Charra, and A. O. Gusev, “Nanoscale STM detection of photocurrents in organic semiconductors,” *Advanced materials*, vol. 13, no. 8, 2001.
- [98] S. Wu, N. Ogawa, and W. Ho, “Atomic-scale coupling of photons to single-molecule junctions,” *Science*, vol. 312, no. 5778, pp. 1362–1365, 2006.
- [99] S. Grafström, J. Kowalski, R. Neumann, O. Probst, and M. Wörtge, “Analysis and compensation of thermal effects in laser-assisted scanning tunneling microscopy,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 9, no. 2, pp. 568–572, 1991.
- [100] S. Grafström, P. Schuller, J. Kowalski, and R. Neumann, “Thermal expansion of scanning tunneling microscopy tips under laser illumination,” *Journal of applied physics*, vol. 83, no. 7, pp. 3453–3460, 1998.
- [101] J. Jersch, F. Demming, I. Fedotov, and K. Dickmann, “Time-resolved current response of a nanosecond laser pulse illuminated STM tip,” *Applied Physics A*, vol. 68, no. 6, pp. 637–641, 1999.
- [102] S. M. Landi, A. V. Bragas, J. A. Coy, and O. E. Martínez, “Avoiding photothermal noise in laser assisted scanning tunneling microscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 77, no. 3, pp. 207–211, 1999.
- [103] A. Bragas, S. Landi, J. Coy, and O. Martínez, “Spectroscopic response of photoinduced currents in a laser-assisted scanning tunneling microscope,” *Journal of applied physics*, vol. 82, no. 9, pp. 4153–4158, 1997.
- [104] S. M. Landi and O. E. Martínez, “Quenching the thermal contribution in laser assisted scanning tunneling microscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 8, pp. 4840–4844, 2000.
- [105] R. Möller, U. Albrecht, J. Boneberg, B. Koslowski, P. Leiderer, and K. Dransfeld, “Detection of surface plasmons by scanning tunneling microscopy,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 9, no. 2, pp. 506–509, 1991.
- [106] M. Lenner, P. Rácz, P. Dombi, G. Farkas, and N. Kroó, “Field enhancement and rectification of surface plasmons detected by scanning tunneling microscopy,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 20, p. 205428, 2011.
- [107] T. L. Cocker, V. Jelic, M. Gupta, S. J. Molesky, J. A. Burgess, G. De Los Reyes, L. V. Titova, Y. Y. Tsui, M. R. Freeman, and F. A. Hegmann, “An ultrafast terahertz scanning tunnelling microscope,” *Nature Photonics*, vol. 7, no. 8, pp. 620–625, 2013.

- [108] J. Weaver, L. Walpita, and H. Wickramasinghe, "Optical absorption microscopy and spectroscopy with nanometre resolution," *Nature*, vol. 342, no. 6251, pp. 783–785, 1989.
- [109] C. C. Williams and H. Wickramasinghe, "Microscopy of chemical-potential variations on an atomic scale," *Nature*, vol. 344, no. 6264, pp. 317–319, 1990.
- [110] A. Rettenberger, C. Baur, K. Lauger, D. Hoffmann, J. Grand, and R. Möller, "Variation of the thermovoltage across a vacuum tunneling barrier : Copper islands on Ag(111)," *Applied physics letters*, vol. 67, no. 9, pp. 1217–1219, 1995.
- [111] J. Park, G. He, R. M. Feenstra, and A.-P. Li, "Atomic-scale mapping of thermoelectric power on graphene : Role of defects and boundaries," *Nano letters*, vol. 13, no. 7, pp. 3269–3273, 2013.
- [112] G. Van De Walle, H. Van Kempen, P. Wyder, and P. Davidsson, "Scanning tunneling microscopy on photoconductive semi-insulating GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 50, no. 1, pp. 22–24, 1987.
- [113] O. Takeuchi, S. Yoshida, and H. Shigekawa, "Light-modulated scanning tunneling spectroscopy for nanoscale imaging of surface photovoltage," *Applied physics letters*, vol. 84, no. 18, pp. 3645–3647, 2004.
- [114] S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, Y. Okada, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, "Nanoscale mapping of built-in potential in gaas p-n junction using light-modulated scanning tunneling microscopy," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 7S2, p. 6117, 2008.
- [115] K. Sell, I. Barke, S. Polei, C. Schumann, V. von Oeynhausens, and K.-H. Meiwes-Broer, "Surface photovoltage of Ag nanoparticles and au chains on Si(111)," *physica status solidi (b)*, vol. 247, no. 5, pp. 1087–1094, 2010.
- [116] V. Jacobsen, W. Knoll, M. Kreiter, M. Durr, A. Yasuda, and G. Nelles, "Photoassisted spatially resolved stm measurements of dye-sensitized nanocrystalline tio₂ films," *Physical Review B*, vol. 75, no. 16, p. 165325, 2007.
- [117] Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, "Real-space imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump-probe microscopy," *Nature photonics*, vol. 4, no. 12, pp. 869–874, 2010.
- [118] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, vol. 85. CRC press, 2004.
- [119] X. Feng and M. O. Senge, "An efficient synthesis of highly functionalized asymmetric porphyrins with organolithium reagents," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, no. 9, pp. 1030–1038, 2001.
- [120] A. Tibaldi, "Porphyrin based molecular modules : from synthesis to 2d self-organization," Master's thesis, Paris 7, 2014.
- [121] H. Lamrani, "Etude des interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène pour l'elaboration de réseaux supra-moléculaires 2d et nanostructures," Master's thesis, Paris 7, 2015.
- [122] A. Lombana, C. Rinfray, F. Volatron, G. Izzet, N. Battaglini, S. Alves, P. Decorse, P. Lang, and A. Proust, "Surface organization of polyoxometalate hybrids steered by a 2d supramolecular ptcdi/melamine network," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 5, pp. 2837–2845, 2016.
- [123] A. Bellec, C. Arrigoni, G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, and F. Charra, "Solution-growth kinetics and thermodynamics of nanoporous self-assembled molecular monolayers," *The Journal of chemical physics*, vol. 134, no. 12, p. 124702, 2011.
- [124] E. Mattia and S. Otto, "Supramolecular systems chemistry," *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 2, pp. 111–119, 2015.
- [125] S. Conti and M. Cecchini, "Predicting molecular self-assembly at surfaces : a statistical thermodynamics and modeling approach," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 46, pp. 31480–31493, 2016.
- [126] C. Xu, A. Wan, X. Gong, N. D. K. Bhupathiraju, J. D. Batteas, and C. M. Drain, "Reorganization of porphyrin nanoparticle morphology driven by surface energetics," *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, pp. 1–6, 2016.
- [127] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift für Physik*, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, 1968.
- [128] E. Kretschmann and H. Raether, "Notizen : radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 23, no. 12, pp. 2135–2136, 1968.
- [129] T. Buffeteau, B. Desbat, and J. Turlet, "Polarization modulation ft-ir spectroscopy of surfaces and ultra-thin films : experimental procedure and quantitative analysis," *Applied Spectroscopy*, vol. 45, no. 3, pp. 380–389, 1991.
- [130] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, vol. 2. Oxford University Press New York, 1993.
- [131] V. Mironov, "Fundamentals of scanning probe microscopy, the textbook for students of the senior courses of higher educational institutions, the russian academy of sciences," *Nizhniy Novgorod*, 2004.
- [132] J. Tersoff and D. Hamann, "Theory and application for the scanning tunneling microscope," *Physical review letters*, vol. 50, no. 25, p. 1998, 1983.

- [133] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. Chen, "Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface : Graphite," in *Scanning Tunneling Microscopy*, pp. 168–171, Springer, 1985.
- [134] I. Horcas, R. Fernández, J. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. Baro, "WSxM : a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 1, p. 013705, 2007.
- [135] C. Le Gouellec, "Fabrication de pointes par attaque électrochimique," Master's thesis, CEA - SPCSI, 2006.
- [136] J. Teyssandier, S. De Feyter, and K. S. Mali, "Host-guest chemistry in two-dimensional supramolecular networks," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 77, pp. 11465–11487, 2016.
- [137] L. B. Josefsen and R. W. Boyle, "Unique diagnostic and therapeutic roles of porphyrins and phthalocyanines in photodynamic therapy, imaging and theranostics," *Theranostics*, vol. 2, no. 9, p. 916, 2012.
- [138] M. Gouterman, "A theory for the triplet-triplet absorption spectra of porphyrins," *The journal of chemical physics*, vol. 33, no. 5, pp. 1523–1529, 1960.
- [139] M. Gouterman, "Spectra of porphyrins," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 6, pp. 138–163, 1961.
- [140] B. Murphy, S. Krasnikov, A. Cafolla, N. Sergeeva, N. Vinogradov, J. Beggan, O. Lübben, M. Senge, and I. Shvets, "Growth and ordering of Ni(II) diphenylporphyrin monolayers on Ag(111) and Ag/Si(111) studied by STM and LEED," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, no. 4, p. 045005, 2012.
- [141] 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*, vol. 114, no. 20, pp. 9408–9415, 2010.
- [142] K. Leung, S. B. Rempe, P. A. Schultz, E. M. Sproviero, V. S. Batista, M. E. Chandross, and C. J. Medforth, "Density functional theory and DFT+U study of transition metal porphines adsorbed on Au(111) surfaces and effects of applied electric fields," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 11, pp. 3659–3668, 2006.
- [143] M. Chen, X. Feng, L. Zhang, H. Ju, Q. Xu, J. Zhu, J. M. Gottfried, K. Ibrahim, H. Qian, and J. Wang, "Direct synthesis of nickel (II) tetraphenylporphyrin and its interaction with a Au(111) surface : a comprehensive study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 21, pp. 9908–9916, 2010.
- [144] L. L. Shipman, T. M. Cotton, J. R. Norris, and J. J. Katz, "An analysis of the visible absorption spectrum of chlorophyll a monomer, dimer, and oligomers in solution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 98, no. 25, pp. 8222–8230, 1976.
- [145] C. Chang, "Stacked double-macrocyclic ligands iii. spectral properties of cofacial diporphyrins as a function of the inter-chromophore separation," *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 14, no. 7, pp. 1285–1288, 1977.
- [146] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, and G. B. Behera, "Cyanines during the 1990s : a review," *Chemical Reviews*, vol. 100, no. 6, pp. 1973–2012, 2000.
- [147] M. Kasha, H. Rawls, and M. Ashraf El-Bayoumi, "The exciton model in molecular spectroscopy," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 11, no. 3-4, pp. 371–392, 1965.
- [148] J. Zimmermann, U. Siggel, J.-H. Fuhrhop, and B. Röder, "Excitonic coupling between B and Q transitions in a porphyrin aggregate," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 25, pp. 6019–6021, 2003.
- [149] J. O. Alben, S. Choi, A. D. Adler, and W. S. Caughey, "Infrared spectroscopy of porphyrins," *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 206, no. 1, pp. 278–295, 1973.
- [150] D. W. Thomas and A. E. Martell, "Metal chelates of tetraphenylporphine and of some p-substituted derivatives 1, 2," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 81, no. 19, pp. 5111–5119, 1959.
- [151] J. Carneiro, "Elaboration de réseaux nanoporeux sur surfaces métalliques ; propriétés électroactives de surfaces moléculaires organisées," Master's thesis, Paris 7, 2013.
- [152] W. Xu, M. Dong, H. Gersen, E. Rauls, S. Vázquez-Campos, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, and T. R. Linderoth, "Cyanuric acid and melamine on au (111) : Structure and energetics of hydrogen-bonded networks," *small*, vol. 3, no. 5, pp. 854–858, 2007.
- [153] E. Hughes, "The crystal structure of melamine," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 63, no. 6, pp. 1737–1752, 1941.
- [154] A. Lombana, N. Battaglini, G. Tsague-Kenfacs, S. Zrig, and P. Lang, "In-solution patterning of standing up porphyrin based nanostructures within hydrogen bonded porous networks—a structural effect of a host matrix on guest entities," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 33, pp. 5742–5745, 2016.
- [155] W. Mizutani, T. Ishida, and H. Tokumoto, "Lateral conduction model for intermolecular interaction of self-assembled monolayers," *The Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 6B, pp. 3892–3896, 1999.
- [156] C. Rinfray, *Greffage de polyoxométallates hybrides*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2014.

- [157] M. T. Pope and A. Müller, "Polyoxometalate chemistry : an old field with new dimensions in several disciplines," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 30, no. 1, pp. 34–48, 1991.
- [158] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, and C. Rocchiccioli-Deltcheff, "Vibrational investigations of polyoxometalates. 3. isomerism in molybdenum (vi) and tungsten (vi) compounds related to the kegglin structure," *Inorganic Chemistry*, vol. 23, no. 5, pp. 598–605, 1984.
- [159] H. Grönbeck, A. Curioni, and W. Andreoni, "Thiols and disulfides on the Au(111) surface : The headgroup-gold interaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 16, pp. 3839–3842, 2000.
- [160] C. D. Wagner and G. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer, 1979.
- [161] A.-S. Duwez, "Exploiting electron spectroscopies to probe the structure and organization of self-assembled monolayers : a review," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 134, no. 2, pp. 97–138, 2004.
- [162] A. Ulman, "Formation and structure of self-assembled monolayers," *Chemical reviews*, vol. 96, no. 4, pp. 1533–1554, 1996.
- [163] S. Xu and G.-y. Liu, "Nanometer-scale fabrication by simultaneous nanoshaving and molecular self-assembly," *Langmuir*, vol. 13, no. 2, pp. 127–129, 1997.
- [164] N. Battaglini, Z. Qin, P. Campiglio, V. Repain, C. Chacon, S. Rousset, and P. Lang, "Directed growth of mixed self-assembled monolayers on a nanostructured template : a step toward the patterning of functional molecular domains," *Langmuir*, vol. 28, no. 42, pp. 15095–15105, 2012.
- [165] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, "For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 20, pp. E135–E138, 2010.
- [166] W. Chen, T. Xu, F. He, W. Wang, C. Wang, J. Strzalka, Y. Liu, J. Wen, D. J. Miller, J. Chen, *et al.*, "Hierarchical nanomorphologies promote exciton dissociation in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells," *Nano letters*, vol. 11, no. 9, pp. 3707–3713, 2011.
- [167] X. Yang and J. Loos, "Toward high-performance polymer solar cells : the importance of morphology control," *Macromolecules*, vol. 40, no. 5, pp. 1353–1362, 2007.
- [168] M. Williams, N. R. Tummala, S. G. Aziz, C. Risko, and J.-L. Brédas, "Influence of molecular shape on solid-state packing in disordered PC61BM and PC71BM fullerenes," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 5, no. 19, pp. 3427–3433, 2014.
- [169] W. Liang, "Excitons," *Physics Education*, vol. 5, no. 4, p. 226, 1970.
- [170] P. E. Shaw, A. Ruseckas, and I. D. Samuel, "Exciton diffusion measurements in poly (3-hexylthiophene)," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 18, pp. 3516–3520, 2008.
- [171] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, "Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure," *Nature Photonics*, vol. 6, no. 9, pp. 591–595, 2012.
- [172] P. Avouris and B. N. Persson, "Excited states at metal surfaces and their non-radiative relaxation," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, no. 5, pp. 837–848, 1984.
- [173] J. Jersch, F. Demming, L. Hildenhausen, and K. Dickmann, "Field enhancement of optical radiation in the nearfield of scanning probe microscope tips," *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 66, no. 1, pp. 29–34, 1998.
- [174] A. Bragas, S. Landi, and O. Martínez, "Laser field enhancement at the scanning tunneling microscope junction measured by optical rectification," *Applied physics letters*, vol. 72, no. 17, pp. 2075–2077, 1998.
- [175] O. J. Martin and C. Girard, "Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 6, pp. 705–707, 1997.
- [176] Signal Recovery, "What is a lock-in amplifier?," tech. rep., PerkinElmer Inc., 2000.
- [177] O. Probst, S. Grafström, J. Fritz, S. Dey, J. Kowalski, R. Neumann, M. Wörtge, and G. Zu Putlitz, "Contrast mechanisms in photothermal scanning tunneling microscopy," *Applied Physics A*, vol. 59, no. 2, pp. 109–113, 1994.
- [178] J. Jia, K. Inoue, Y. Hasegawa, W. Yang, and T. Sakurai, "Variation of the local work function at steps on metal surfaces studied with STM," *Physical Review B*, vol. 58, no. 3, p. 1193, 1998.
- [179] P. Han, A. R. Kurland, A. N. Giordano, S. U. Nanayakkara, M. M. Blake, C. M. Pochas, and P. S. Weiss, "Heads and tails : simultaneous exposed and buried interface imaging of monolayers," *ACS nano*, vol. 3, no. 10, pp. 3115–3121, 2009.
- [180] J. D. Monnell, J. J. Stapleton, S. M. Dirk, W. A. Reinert, J. M. Tour, D. L. Allara, and P. S. Weiss, "Relative conductances of alkaneselenolate and alkanethiolate monolayers on au {111}," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 43, pp. 20343–20349, 2005.

- [181] J. C. Thomas, D. P. Goronzy, K. Dragomiretskiy, D. Zosso, J. Gilles, S. J. Osher, A. L. Bertozzi, and P. S. Weiss, "Mapping buried hydrogen-bonding networks," *ACS nano*, vol. 10, no. 5, pp. 5446–5451, 2016.
- [182] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices," *Applied optics*, vol. 37, no. 22, pp. 5271–5283, 1998. A partir des résultats de cette publication, des logiciels de calcul des propriétés ont été créés, voir <http://refractiveindex.info>.
- [183] Tavener, John P, "Gold/platinum thermocouple and the DC measurement requirements," tech. rep., Isothermal Technology Limited, 2000.
- [184] A. Thon, M. Merschdorf, W. Pfeiffer, T. Klamroth, P. Saalfrank, and D. Diesing, "Photon-assisted tunneling versus tunneling of excited electrons in metal–insulator–metal junctions," *Applied Physics A*, vol. 78, no. 2, pp. 189–199, 2004.
- [185] C. Marchiori and M. Koehler, "Density functional theory study of the dipole across the p3ht : Pcbm complex : the role of polarization and charge transfer," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 47, no. 21, p. 215104, 2014.
- [186] S. Braun, W. R. Salaneck, and M. Fahlman, "Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 14-15, pp. 1450–1472, 2009.
- [187] R. Sharma, H. Lee, V. Gupta, H. Kim, M. Kumar, C. Sharma, S. Chand, S. Yoo, and D. Gupta, "Photo-physics of PTB7, PCBM and ICBA based ternary solar cells," *Organic Electronics*, vol. 34, pp. 111–117, 2016.
- [188] O. O. Adegoke, I. H. Jung, M. Orr, L. Yu, and T. Goodson III, "Effect of acceptor strength on optical and electronic properties in conjugated polymers for solar applications," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 17, pp. 5759–5769, 2015.

Annexe A

Annexes

L'annexe A.1 présente des informations supplémentaires sur l'assemblage de PZn(ADA)_2 et/ou mélamine sur Au(111) :

A.1.a montre la frontière d'un domaine ordonné de PZn(ADA)_2 (à 5 min d'immersion) comme celui de la figure 3.7.b. L'étendue des domaines ordonnés est d'une trentaine de nm de haut sur cette image.

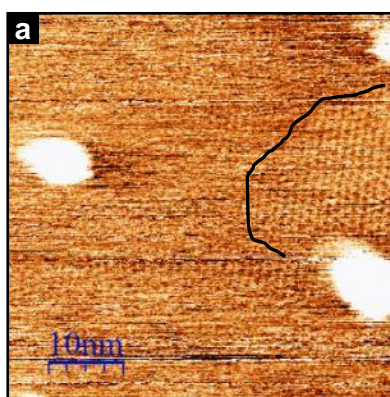


FIGURE A.1 – **a** : Domaine ordonné de PZn(ADA)_2 à 5 min d'immersion ($50 \times 50 \text{ nm}^2$).

La figure A.2.a présente le spectre d'absorption de quelques composés dont le PTB7. Le spectre est utilisé pour connaître la fraction de la lumière qui sera absorbée par la molécule à une longueur d'onde donnée.

Phénomène thermique moyenné dans le temps La figure A.2.b montre la dilatation de la pointe en fonction du temps (suivie par la rétractation du scanner z), à partir du moment où le laser est allumé. Le système thermalise après quelques minutes. D'après les profils de la figure 4.4, l'échauffement moyenné dans le temps est plus important pour des grands volumes éclairés (partie cylindrique). Ceci est l'inverse lorsque la dilatation est mesurée à une autre échelle de temps. Les oscillations en z produites par des périodes d'éclairement de 1 ms, par exemple (laser modulé à 0,5 kHz), sont plus importantes sur l'apex (cf. figure 1.14.b).

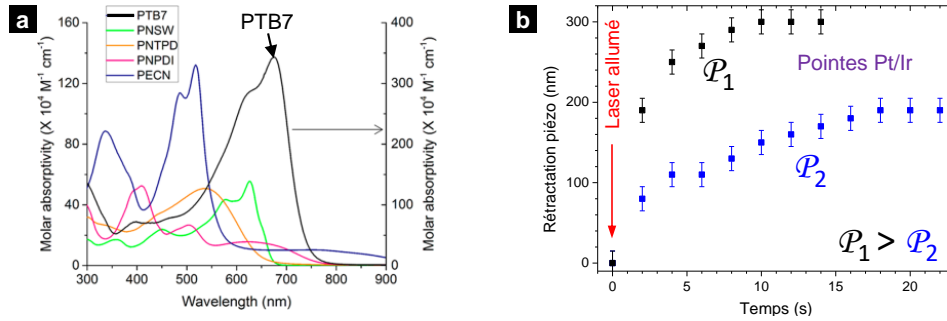


FIGURE A.2 – **a** : Spectre d'absorption du PTB7 entre autres (tiré de [188]) **b** : Évolution de la position du scanner z en fonction du temps à partir de la mise en route du laser. Le laser éclaire la partie cylindrique de la pointe.

Mesure du diamètre du spot laser Pour mesurer la taille du spot laser, le montage montré dans la figure A.3.a est utilisé. Une lame de rasoir est reliée à une platine de déplacement micrométrique. Le laser est focalisé sur une photodiode reliée à un montage permettant de mesurer le courant qui y est photo-généré. En déplaçant la lame de rasoir de sorte à occulter le spot sur la photo-diode, le courant en fonction du déplacement est tracé (figure A.3.b), ce courant chute à cause de l'ombrage produit par la lame sur la photo-diode. En traçant la dérivée

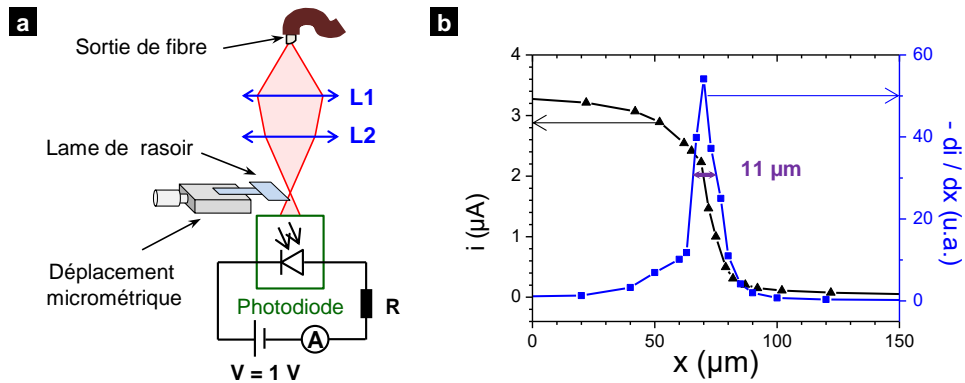


FIGURE A.3 – **a** : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la taille du spot laser. **b** : Courant à la photo-diode et dérivée en fonction du déplacement micrométrique de la lame de rasoir.

première du courant, on obtient alors un signal qui décrit un pic. La largeur à mi hauteur du pic indique la distance qui a fallu à la lame pour occulter la plus grande partie du spot, ce qui donne une bonne estimation du diamètre du spot laser.

Influence de ΔZ^\pm sur ΔI_ω^\pm Le signal ΔZ^\pm correspond à la différence de la séparation pointe/échantillon entre $+0,5 V$ et $-0,5 V$. Il s'agit de prévoir comment ce signal peut influencer la valeur de ΔI_ω^\pm à cause de l'oscillation de la pointe par le thermique. Nous supposons que la décroissance du courant tunnel I en fonction de z est de la forme $I = e^{-\alpha z}$, où α est le coefficient de décroissance associé au courant tunnel. La figure A.4.a montre schématiquement I en fonction de z pour deux potentiels, positif (+) et négatif (-) associés respectivement aux coefficients α^+ et α^- .

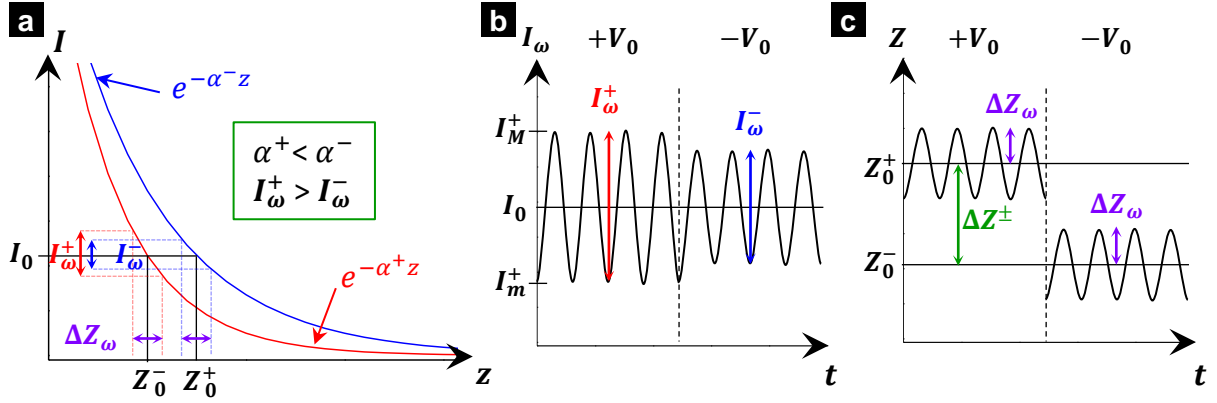


FIGURE A.4 – **a** : Schéma illustrant la décroissance du courant tunnel I en fonction de la distance pointe/échantillon z pour deux potentiels de signe opposé. Deux positions Z_0 sont représentées, pour un même courant I_0 ainsi que des positions autour de Z_0 montrant l'oscillation de la pointe à cause de la dilatation thermique. **b** : Allure du courant tunnel en fonction du temps, à deux potentiels de signe opposé, si la pointe était immobile sur un même point. **c** : Schéma de l'évolution de z en fonction du temps lors d'un changement de potentiel.

Ainsi, pour la distance pointe/échantillon on peut écrire :

$$Z_0^+ = \frac{1}{\alpha^+} \ln I_0^+ \quad (\text{A.1})$$

$$Z_0^- = \frac{1}{\alpha^-} \ln I_0^- \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{Z_0^+}{Z_0^-} = \frac{\alpha^-}{\alpha^+} \quad (\text{A.3})$$

$$\Delta Z_\omega^\pm = Z_0^+ - Z_0^- \quad (\text{A.4})$$

D'autre part, en considérant que le courant modulé oscille entre une valeur minimale I_m et une valeur maximale I_M (figure A.4.b), on écrit de façon générale :

$$I_m = e^{-\alpha(Z_0 + \Delta Z_\omega)} = e^{-\alpha Z_0} e^{-\alpha \Delta Z_\omega} \quad (\text{A.5})$$

$$I_M = e^{-\alpha(Z_0 - \Delta Z_\omega)} = e^{-\alpha Z_0} e^{+\alpha \Delta Z_\omega} \quad (\text{A.6})$$

où Z_0 est la position moyenne de la pointe et ΔZ_ω est l'écart maximal à cette position, produit par la dilatation ou contraction de la pointe (figure A.4.c). Il s'agit maintenant d'écrire I_ω en

fonction de I_M et I_m , puis en fonction de I_0 :

$$I_\omega = I_M - I_m = e^{-\alpha Z_0} e^{\alpha \Delta Z_\omega} - e^{-\alpha Z_0} e^{-\alpha \Delta Z_\omega} \quad (\text{A.7})$$

$$= e^{-\alpha Z_0} \left(e^{\alpha \Delta Z_\omega} - e^{-\alpha \Delta Z_\omega} \right) \quad (\text{A.8})$$

$$= I_M \left(1 - e^{-2\alpha \Delta Z_\omega} \right) \quad (\text{A.9})$$

$$= \left(I_0 + \frac{I_\omega}{2} \right) \left(1 - e^{-2\alpha \Delta Z_\omega} \right) \quad (\text{A.10})$$

$$I_\omega \left(1 - \frac{1}{2} + e^{-2\alpha \Delta Z_\omega} \right) = I_0 \left(1 - e^{-2\alpha \Delta Z_\omega} \right) \quad (\text{A.11})$$

$$I_\omega = \frac{I_0 \left(\frac{1}{2} + e^{-2\alpha \Delta Z_\omega} \right)}{e^{-2\alpha \Delta Z_\omega}} = I_0 \left(e^{2\alpha \Delta Z_\omega} - 1 \right) \quad (\text{A.12})$$

Maintenant, en fonction de chaque potentiel, on a :

$$I_\omega^+ = I_0 \left(e^{2\alpha^+ \Delta Z_\omega} - 1 \right) \quad (\text{A.13})$$

$$I_\omega^- = I_0 \left(e^{2\alpha^- \Delta Z_\omega} - 1 \right) \quad (\text{A.14})$$

$$\Delta I_\omega^\pm = I_\omega^+ - I_\omega^- = \frac{I_0}{2} \left(e^{2\alpha^+ \Delta Z_\omega} - e^{2\alpha^- \Delta Z_\omega} \right) \quad (\text{A.15})$$

Il est donc évident que si $\alpha^- < \alpha^+$ alors $I_\omega^+ > I_\omega^-$ et $\Delta I_\omega^\pm > 0$, d'après l'équation (A.15). De même, si $\alpha^- < \alpha^+$, alors $Z_0^+ < Z_0^-$ et $\Delta Z_\omega^\pm < 0$, d'après l'équation (A.3). De cette façon, on montre que si la dilatation de la pointe à la fréquence du laser était la seule responsable des variations des signaux différentiels, alors ΔZ_ω^\pm serait anti-corrélé à ΔI_ω^\pm .

