



**HAL**  
open science

# Étude par ARPES et STS des propriétés électroniques de réseaux métalliques et organiques nanostructurés

Guillaume Vasseur

► **To cite this version:**

Guillaume Vasseur. Étude par ARPES et STS des propriétés électroniques de réseaux métalliques et organiques nanostructurés. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0151 . tel-01751027

**HAL Id: tel-01751027**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751027v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**

*École doctorale EMMA*

# THÈSE

présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

en Physique

par

**Guillaume VASSEUR**

---

## **Étude par ARPES et STS des propriétés électroniques de réseaux métalliques et organiques nanostructurés.**

---

Soutenue publiquement le 13 novembre 2014  
à la Faculté des Sciences et Technologies de Nancy, devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Pr. L. PERFETTI  
Dr. P. RUFFIEUX

Professeur à l'École Polytechnique  
Directeur de recherche à l'EMPA (Dübendorf - Suisse)

Examineurs :

Pr. M. ABEL  
Dr. G. SCHULL  
Pr. D. MALTERRE  
Pr. Y. FAGOT-REVURAT

Professeur à l'Université d'Aix-Marseille  
Chargé de recherche CNRS à l'IPCMS (Strasbourg)  
Professeur à l'Université de Lorraine (Directeur)  
Professeur à l'Université de Lorraine (Co-directeur)



*À Émilie,  
À ma mère,  
À Mémé.*



---

## Remerciements

---

Je tiens avant tout à remercier vivement les membres du jury, son président Mathieu Abel, les deux rapporteurs Pascal Ruffieux et Luca Perfetti ainsi que Guillaume Schull pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Leurs différents commentaires effectués lors de la soutenance ont été pour moi source d'une grande fierté.

Je voudrais remercier chaleureusement les membres de l'équipe Surfaces et Spectroscopies pour m'avoir si bien accueilli et avoir fait de ces trois années une formidable expérience.

Merci infiniment à Daniel Malterre, mon directeur de thèse et chef d'équipe. Si j'ai eu la chance de présenter un travail dont je suis fier c'est avant tout grâce à toi. Tu auras su m'encourager à toujours dépasser mes limites, à ne jamais rien laisser au hasard. Tu as su me mettre face à mes défauts, me montrer mes qualités, me guider dans mon travail et m'apprendre la rigueur. Merci également pour les barbecues dans ton jardin, les discussions sur la politique, la coupe du monde, Roland Garros et surtout pour avoir particulièrement bien choisi mon bureau et m'avoir permis de rencontrer Émilie.

J'adresse également mes remerciements sincères à Yannick Fagot-Revurat, mon co-directeur, avec qui j'ai partagé de nombreux bons moments. Merci pour m'avoir fait profiter de ton expérience de la photoémission, pour ta disponibilité, ta bonne humeur, pour nos discussions autour du café, pour nos séances synchrotron plus ou moins réussies qui se sont parfois terminées devant un match et également pour nos échanges musicaux. Tu m'as encouragé à prendre du recul quand cela s'avérait nécessaire et je te remercie pour ça.

Je remercie aussi vivement Bertrand Kierren. Tu n'as clairement pas volé ton surnom de "Docteur STM". Merci pour m'avoir transmis en partie (j'espère) ton expertise incomparable de la spectroscopie tunnel, des états de Shockley et des systèmes moléculaires.

Merci également à Muriel Sicot. Malgré nos débuts quelque-peu conflictuels (mettez deux fortes têtes dans la même pièce...), j'ai vite compris à quel point je pouvais apprendre de toi. Tu m'as enseigné le véritable sens de la rigueur expérimentale et j'espère sincèrement avoir l'occasion un jour de travailler à nouveau avec toi.

Merci infiniment à Luc Moreau sans qui, sans doute, personne ne pourrait faire de manips. J'ai particulièrement apprécié toute l'aide que tu m'as apporté, à régler mes problèmes techniques malgré ton emploi du temps bien rempli. Je garderai un bon souvenir de ces moments passés en salle de manips à serrer des brides en se lançant des vanes par-dessus la MBE.

Je remercie également les deux actuels padawan de l'équipe, Sarah Xing et Julien Granet, pour leur enthousiasme et leur bonne humeur. Je leur souhaite toute la réussite possible dans leur thèse même si je ne me fais pas trop de soucis pour eux...

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de l'Institut Jean Lamour avec qui j'ai interagi au cours de ces trois années. Merci aux membres de l'équipe 104, Hervé Rinnert, Mathieu Stoffel et Michel Vergnat qui, pour moi, font un peu aussi partie de la 102. Merci également à mes collègues d'enseignement, Jérôme Eugène et Hélène Fischer, pour m'avoir accordé leur confiance. Merci à Christian Senet pour s'être occupé de mes petits problèmes d'informatique, à Stéphane Suire pour le plein des bidons d'hélium (même le vendredi à 17h) et à Jean-Georges Mussot pour le soutien technique. Merci à mes collègues magnétiseurs Sébastien Petit-Watlot et Daniel Lacour pour nos discussions scientifiques et nos ragots partagés. Merci également aux théoriciens du sixième Olivier Collet, Christophe Châtelain, Dragi Karevski et Bertrand Berche qui ont grandement contribué à éveiller en moi l'intérêt de la physique durant les nombreux cours de licence et master que j'ai suivi avec eux. Merci également à Valérie Madeline, Hélène Huon, Martine Gaulier et Anne-Sophie Latreille pour leur soutien administratif et leur gentillesse.

Je tiens également à remercier nos différents collaborateurs. Merci à nos amis de la ligne Cassiopée Amina Taleb-Ibrahimi, François Bertrand, Patrick Lefevre, Daniel Ragonnet et Yoshi Ohtsubo qui nous ont apporté leur aide au cours des différents run synchrotron. Merci également à Hervé Bulou, Josh Lipton-Duffin, Vincent Meunier, Giorgio Contini, Marco Di Giovannantonio, Gianluca Galeotti et Luis Cardenas pour leurs contributions au travail présenté dans ce mémoire.

Je remercie sincèrement tous les thésards que j'ai pu côtoyer durant ma thèse et avec qui j'ai partagé les rebondissements du quotidien au labo, les réussites, les doutes, les formations DCCE, les ennuis administratifs, la rédaction, les cafés, les moments de flânerie, les séminaires et les pots de thèse arrosés. Merci donc à Mathias Bersweiler, Amina Neggache, Jennifer Weimerskirch, Pierre Wendenbaum, Damien Louis, Xavier Glad et Mélissa Fauchard pour tous ces bons moments.

Je remercie chaudement mes amis chimistes du 7e : Antonio Monari, Antoine Marion, Ilke Ugur-Marion, Xavier Assfeld, Marina Kasimova, Thibaud Etienne et Maura Casciola. J'ai particulièrement apprécié nos échanges, nos petites bières, nos restos et aussi le benchmark. Je reste tout de même persuadé que quelqu'un qui diagonalise des Hamiltoniens est un physicien.

Merci également aux membres de la RUN, Thibault Duchanois, Florian Moretti et Robin Cisneros pour nos pauses musicales du lundi soir.

Je termine en adressant toute ma gratitude à mes amis, Thomas, Grégoire, Élise, Guillaume, Pitch, Vincent, Aless et Hugo, ainsi qu'à toute ma famille pour m'avoir supporté pendant ces trois années, ce qui n'a sans doute pas toujours été de tout repos. Et surtout, je remercie Émilie, qui partage ma vie depuis le début de ma thèse et à qui je dédie ce travail.

# Table des matières

Introduction générale . . . . .	14
<b>Chapitre 1 - Reconstruction du potentiel de sur-structure de l'interface 1MC-Ag/Cu(111) . . . . .</b>	<b>19</b>
<b>Introduction . . . . .</b>	<b>23</b>
<b>1 Les états de Shockley comme sonde des perturbations . . . . .</b>	<b>24</b>
1.1 Description des états de Shockley . . . . .	24
1.1.1 Modèle à deux ondes planes . . . . .	25
1.1.2 Dispersion de l'état de Shockley . . . . .	26
1.2 Sensibilité aux perturbations du potentiel . . . . .	27
1.2.1 Diffusion par des objets localisés . . . . .	27
1.2.2 Diffusion par un potentiel périodique . . . . .	30
<b>2 Structure de bande de l'état de Shockley d'une monocouche d'Ag/Cu(111) . . . . .</b>	<b>32</b>
2.1 Croissance d'une monocouche d'Ag/Cu(111) à température ambiante . . . . .	32
2.2 Structure de bande de l'état de Shockley . . . . .	34
2.2.1 État de Shockley d'une monocouche d'Ag/Cu(111) . . . . .	34
2.2.2 Influence du potassium sur les états de Shockley . . . . .	35
2.2.3 Accès aux états inoccupés de l'état de Shockley d'Ag/Cu(111) . . . . .	37
2.3 Analyse de la symétrie et origine de la structure de bande . . . . .	39
2.3.1 Considérations générales sur les réseaux 2D hexagonaux . . . . .	39
2.3.2 Structure de bande dans une description d'électrons presque libres . . . . .	40
<b>3 Reconstruction du potentiel de l'interface . . . . .</b>	<b>43</b>
3.1 Estimation analytique au premier ordre du potentiel . . . . .	43
3.1.1 Éléments de Fourier du potentiel . . . . .	43
3.1.2 Expressions analytiques des gaps en première approximation . . . . .	44
3.1.3 Estimation du potentiel au premier ordre . . . . .	45
3.2 Calcul de la structure de bande et ajustement du potentiel . . . . .	46
3.2.1 Principe du calcul . . . . .	46
3.2.2 Calcul de la structure de bande . . . . .	47
<b>4 Reconstruction des propriétés électroniques. . . . .</b>	<b>49</b>
4.1 LDOS et phase du potentiel . . . . .	49
4.1.1 Problème de la phase . . . . .	49
4.1.2 Simulation de la LDOS . . . . .	50
4.2 Simulation des cartes d'intensité ARPES . . . . .	52

<b>5</b>	<b>Croissance de l'interface K/Ag/Cu(111)</b>	<b>55</b>
5.1	Fluctuations structurales de la reconstruction d'Ag/Cu	55
5.2	Morphologies de l'interface K/Ag/Cu	57
5.2.1	Structure à 3 atomes	57
5.2.2	Structure à 4 atomes	58
5.2.3	Structure à 6 atomes	59
5.2.4	Structure à 7 atomes	60
5.2.5	Mesure XPS du taux de couverture	61
5.3	Synthèse	62
5.3.1	Modèle de croissance de l'interface K/Ag/Cu	62
5.3.2	Lien avec l'ARPES	63
	<b>Conclusion</b>	<b>64</b>
	<b>Chapitre 2 - Propriétés structurales et électroniques de la 1,4-dibromobenzène évaporée sur cuivre (110)</b>	<b>69</b>
	<b>Introduction</b>	<b>73</b>
<b>1</b>	<b>Contexte de l'étude</b>	<b>76</b>
1.1	Auto-assemblage sur les surfaces métalliques	76
1.1.1	Les principaux types de réseaux	76
1.1.2	Impact de la polymérisation sur les propriétés électroniques	81
1.1.3	Le cas des substrats non métalliques	83
1.2	Le couplage d'Ullmann	84
1.2.1	Mécanismes réactionnels sur les surfaces métalliques	84
1.2.2	Influence du substrat et de l'halogène	86
1.2.3	Exemple du 4,4"-dibromo-p-triphényle	87
1.2.4	Contrôle du processus de polymérisation	88
1.2.5	Fabrication "bottom-up" de nanorubans de graphène	89
1.3	Le système 1,4-dibromobenzène évaporé sur cuivre (110)	91
1.4	Signature XPS et NEXAFS de la réaction d'Ullmann	92
1.4.1	Mesures XPS en fonction de la température	92
1.4.2	Mesures NEXAFS	94
1.5	Conclusion	94
<b>2</b>	<b>Dépôts à T ambiante : Phases organométalliques</b>	<b>95</b>
2.1	Croissance de couches non saturées de DBB/Cu(110)	95
2.1.1	Dépôts à température ambiante	95
2.1.2	Influence de la température de recuit	95
2.1.3	Structure de la phase organométallique non saturée "U-OM"	96
2.1.4	Structure électronique par spectroscopie tunnel	98
2.2	Croissance de couches saturées de DBB/Cu(110)	99
2.2.1	Influence du taux de recouvrement sur la reconstruction	99
2.2.2	Structure détaillée de la phase organométallique saturée "S-OM"	99
2.3	Comparaison avec l'interface DIB/Cu(110)	102
2.3.1	Structure des dépôts non saturés	102
2.3.2	Étude de la structure par STS	103
2.4	Conclusion	104

<b>3</b>	<b>Recuit et polymérisation des échantillons</b>	<b>105</b>
3.1	Polymérisation en fonction du taux de recouvrement	105
3.1.1	Effet du recuit sur les phases non saturées	105
3.1.2	Effet du recuit sur les phases intermédiaires	106
3.1.3	Effet du recuit sur les phases saturées	108
3.1.4	Comparaison XPS des phases non-saturées et saturées	109
3.2	Structure des polymères U et S	110
3.2.1	Structure du polymère U "aligné"	110
3.2.2	Structure du polymère S "transverse"	111
3.2.3	Jonction U/S	113
3.3	Comparaison avec la DIB	114
3.3.1	Polymérisation en fonction du recouvrement	114
3.3.2	Structure des polymères transverses	114
3.4	Conclusion	115
<b>4</b>	<b>Structure de bande du polymère S "transverse"</b>	<b>116</b>
4.1	Description des états occupés du polymère	116
4.1.1	États occupés $\pi$ du biphényle	116
4.1.2	Analogie avec une particule dans un puits de potentiel 1D	117
4.1.3	États $\pi$ du sexiphényle	118
4.1.4	Structure de bande du polymère infini	119
4.2	Observation de la bande HOMO en ARPES	120
4.2.1	Dispersion de la bande HOMO	120
4.2.2	Dimensionnalité de la dispersion	122
4.2.3	Couplage intra-chaînes	123
4.3	Description des états LUMOs	124
4.4	Étude du confinement des états LUMOs	125
4.4.1	États confinés dans des chaînes finies	125
4.4.2	Évolution du confinement avec la longueur du polymère	126
4.4.3	Dispersion de la bande LUMO	127
4.5	Structure de bande et Gap HOMO/LUMO	128
4.6	Comparaison avec la DIB	130
4.7	Discussion	131
4.7.1	Réduction du gap HOMO/LUMO	131
4.7.2	Décalage des niveaux d'énergies	133
4.7.3	Le cas du PPP	134
4.8	Conclusion	135
	<b>Conclusion</b>	<b>136</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>146</b>
	<b>Annexes</b>	<b>152</b>
<b>A</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>153</b>
1	Spectroscopie de photoélectrons	153
1.1	principe de la photoémission	153

1.2	Photoémission résolue en angle : modèle à trois étapes . . . . .	154
1.3	Représentation des données . . . . .	156
1.4	Mesure dans la direction perpendiculaire . . . . .	156
2	STM/STS . . . . .	158
2.1	Modélisation du courant tunnel . . . . .	158
2.2	Application à la microscopie . . . . .	159
2.3	Application à la spectroscopie . . . . .	160
<b>B Dispositif expérimental . . . . .</b>		<b>163</b>
<b>C Élaboration des échantillons . . . . .</b>		<b>166</b>
1	Élaboration des couches d'argent . . . . .	166
2	Évaporation des alcalins . . . . .	167
3	Évaporation des molécules de DBB et DIB . . . . .	168
<b>D Molécules <math>\pi</math> conjuguées : Bases et simulations . . . . .</b>		<b>169</b>
1	La méthode de Hückel . . . . .	169
1.1	Hypothèses de travail . . . . .	169
1.2	La molécule d'éthylène . . . . .	170
1.3	Le benzène . . . . .	170
2	Simulation des cartographies d'intensité ARPES . . . . .	171
<b>E Tables des caractères utilisées en fonction du groupe d'espace du potentiel . 175</b>		<b>175</b>
1	Groupe d'espace $C_{6v}^1$ (graphène) . . . . .	175
2	Groupe d'espace $C_{3v}^1$ (Ag/Cu(111)) . . . . .	175
3	Groupe d'espace $C_{3v}^2$ . . . . .	175





# Introduction générale



# Introduction générale

Le début du XXI<sup>e</sup> siècle est marqué par l'utilisation croissante et la popularisation des nanotechnologies. Ce terme, très général, désigne en réalité l'ensemble des systèmes artificiels synthétisés dont la taille est inférieure au micron. Au cours de ces dernières années, de nombreux progrès spectaculaires ont été accomplis dans le contrôle des propriétés de la matière à l'échelle nanoscopique. Aujourd'hui les nanomatériaux sont entrevus comme une réponse possible à de multiples défis soulevés dans de nombreux domaines tels que l'énergie, la santé, la mécanique ou encore l'informatique. Le terme de nanotechnologies est particulièrement employé en électronique, où la réalisation et l'utilisation de composants toujours plus petits est un défi quotidien. Les transistors sont un parfait exemple de cette volonté de miniaturisation permanente, leur taille étant ainsi passée de 1 micron au milieu des années 1980, à 22nm pour la dernière génération apparue en 2013 [1]. Néanmoins, avec les limites imposées par l'utilisation des technologies CMOS [2], on envisage aujourd'hui de se tourner vers d'autres matériaux issus du monde nanoscopique, tel que le graphène, les nanotubes de carbones ou encore des molécules isolées qui permettraient d'accomplir les mêmes fonctions que des composants à base de silicium [3]. La notion de nanomatériaux est également présente par exemple en médecine, où des nanoparticules magnétiques sont employées comme élément de contraste pour l'imagerie de résonance magnétique [4]. On trouve aussi ce terme dans l'industrie agro-alimentaire ainsi que la cosmétique avec par exemple l'utilisation (très controversée) de nanoparticules d'oxyde de silice, améliorant l'émulsion, ou encore de dioxyde de titane utilisé dans les crèmes solaires.

L'étude des surfaces et interfaces a énormément contribué au développement des nanosciences au cours des trente dernières années. L'invention du STM (Scanning Tunneling Microscope) en 1982 par Binnig et Rohrer a constitué une formidable avancée, permettant par la suite d'imager des surfaces dans l'espace direct avec une résolution pouvant atteindre celle de l'atome [5]. Cette technologie a notamment permis de nombreux progrès dans la compréhension des phénomènes physiques gouvernant le comportement des surfaces tels que les modes de croissance des couches épitaxiées, les phénomènes d'auto-organisation, ainsi que les mécanismes de diffusion atomique en deux dimensions. Il est apparu également que les surfaces pouvaient se structurer spontanément à l'échelle du nanomètre [6], ouvrant la voie vers la croissance contrôlée de systèmes par l'utilisation des processus d'auto-assemblage. Le STM s'est révélé être également bien plus qu'une simple sonde pour les surfaces. Ainsi, quelques années après son invention, le groupe de D.M. Eigler parvint, à basse température, à organiser des atomes de xénon sur une surface de Ni(110) pour aboutir à l'écriture du sigle "IBM" [7]. Cette prouesse technologique fit écho 30 ans après au discours fondateur prononcé par R.P. Feynman en 1959 : "There's plenty of room at the bottom", dans lequel il considéra la possibilité de pouvoir manipuler un jour les atomes indépendamment les uns des autres pour les arranger dans différentes conformations [8].

Parallèlement aux méthodes d'imageries, des progrès importants ont été réalisés dans la compréhension des propriétés électroniques des systèmes étudiés avec la mise au point notamment de la spectroscopie tunnel (STS) et de la photoémission résolue en angle (ARPES). Le STS, extension du STM permet d'aller sonder localement la conductance du système, reflet direct de la densité électronique au niveau de la surface. L'ARPES quant à lui nous donne accès à la densité d'état sous le niveau de Fermi et permet dans le cas de systèmes périodiques de sonder la structure de bande (moyennant certaines approximations) des états se développant près de la surface. L'amélioration constante des résolutions en énergie et en angle rendent aujourd'hui possible l'étude de détails extrêmement fins tels que par exemple la levée de dégénérescence induite par le couplage spin-orbite sur l'état de Shockley du Cu(111) [9].

L'étude expérimentale des états de Shockley est le reflet même de la complémentarité de l'ARPES et du STS. Prédits théoriquement en 1939, ces états quasi-bidimensionnels sont caractérisés par une fonction d'onde évanescence dans la direction du volume et se comportent

parallèlement à la surface comme des états de Bloch faiblement couplés à un potentiel pouvant être traité en perturbation. La dispersion pseudo-parabolique d'électrons presque libres de ces états a été mesurée par photoémission sur de nombreuses surfaces telles que l'Ag, l'Au et le Cu(111). En accord avec cette dispersion, les mesures de conductance locale font apparaître une marche dans la densité d'états, caractéristique d'un gaz d'électrons bidimensionnel. Les états de Shockley présentent un intérêt fondamental, d'une part en tant que système modèle pour l'étude des mécanismes régissant la physique des liquides de Fermi, et d'autre part en tant qu'élément non négligeable dans la croissance de nombreux systèmes. Ainsi, leur confinement dans des enclos quantiques a permis dans les années 90 de visualiser pour la première fois dans l'espace direct le caractère ondulatoire des électrons [10]. Des études récentes ont également mis à profit leur confinement pour l'analyse d'effets à N corps tels que l'interaction électron-phonon pour des énergies proches du niveau de Fermi [11]. Ces états jouent également un rôle important dans la nanostructuration de certaines interfaces. De nombreux systèmes ont en effet révélé une croissance influencée par une interaction longue distance relayée par l'état de Shockley, tel que celle du brome sur Cu (111) [12].

Dans la première partie de ce mémoire, nous nous intéressons à l'utilisation de l'état de Shockley comme une véritable sonde du potentiel ressenti par les électrons au voisinage de la surface. Ces états sont en effet reconnus pour être particulièrement sensibles aux différentes perturbations induites soit par des objets localisés tels que des impuretés, soit par des structures périodiques comme les reconstructions de surface. Dans le cas des perturbations localisées, la diffusion de l'état de surface entraîne l'apparition d'ondes stationnaires de densité électronique, que l'on peut mesurer et quantifier par spectroscopie tunnel. En utilisant des modèles adaptés on peut également extraire de la mesure fine de ces oscillations des grandeurs quantitatives décrivant les perturbations, tels que par exemple les coefficients de réflexion et de transmission des marches monoatomiques sur la surface d'Ag(111) [13]. En revanche, la présence d'une sur-structure périodique conduit à l'apparition de nouvelles conditions de Bragg, impactant directement la dispersion l'état de Shockley en entraînant l'ouverture de gaps en bord de la nouvelle zone de Brillouin. On observe ce phénomène notamment dans le cas de la vicinale d'Au (23,23,21) qui présente dans la direction parallèle aux marches une alternance de domaines fcc et hcp [14]. La caractérisation de la structure de bande dans cette direction permet de déduire le potentiel perturbatif 1D induit par la reconstruction. Nous proposons dans ce chapitre d'étendre ces considérations aux systèmes bidimensionnels en présentant l'étude détaillée du potentiel 2D engendré par la reconstruction triangulaire d'une monocouche d'Ag/Cu (111). Nous présentons notamment une méthodologie permettant d'accéder aux parties réelles et imaginaires des premières composantes de Fourier de ce potentiel à partir d'arguments de symétrie et de la mesure ARPES de l'amplitude des gaps de l'état de Shockley aux points de haute symétrie M et K .

D'un autre côté, l'étude des systèmes moléculaires sur surfaces métalliques connaît un fort essor depuis une dizaine d'années. Avec la découverte du graphène et l'intérêt croissant des nanosciences pour les systèmes  $\pi$  conjugués, la synthèse de nanostructures et de réseaux ordonnés à partir de précurseurs organiques est devenue l'un des enjeux majeurs de la physique des surfaces pour les années à venir. De nombreux types de structures ont déjà été synthétisées. Parmi elles on compte les assemblages supramoléculaires, basées sur des interactions faibles comme les liaisons hydrogènes ou encore les réseaux métal-organiques. Néanmoins, sur l'ensemble des résultats obtenus, les réseaux covalents semblent être particulièrement adaptés pour le développement d'applications potentielles, d'une part parce que leur nature leur confère une grande stabilité face aux contraintes thermiques et mécaniques, d'autre part car la formation de liaisons covalentes est plus favorable à la délocalisation des électrons. Dans ce domaine, la plupart des systèmes synthétisés ne présentent pas d'ordre à très longue distance. L'étude locale de la croissance et des propriétés électroniques par STM/STS est donc l'approche la plus souvent privilégiée. L'utilisation de surfaces nanostructurées telles que les vicinales permet dans certains cas d'améliorer suffisamment l'ordre pour obtenir des résultats probants en photoémission.

La seconde partie de ce mémoire est consacrée à l'étude de la croissance et des propriétés électroniques des molécules de 1,4-dibromobenzène (DBB) et 1,4-diiodobenzène (DIB) évaporées sur Cu(110). Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un partenariat initié entre l'Institut Jean Lamour de Nancy (France), le Centre Energie Matériaux Télécommunications de Varennes (Canada) et l'Istituto di Struttura della Materia de Rome (Italie). Le but de cette collaboration est d'étudier les propriétés de nanostructures covalentes organiques obtenues à partir de précurseurs halogénés via la polymérisation par le couplage d'Ullmann. Dans notre cas, l'idée fondatrice du projet est de synthétiser un polymère unidimensionnel de poly-para-phénylène (PPP) à partir du bloc moléculaire aromatique le plus fondamental : la molécule de benzène, liée à deux atomes d'halogène en position 1 et 4. L'étude présentée ici s'inscrit dans la continuité d'un travail effectué en amont sur la croissance et la polymérisation du système [15]. Dans ce chapitre, nous portons en particulier notre attention sur l'analyse détaillée des propriétés électroniques des différentes phases synthétisées. Nous présentons notamment l'étude par ARPES et STS de la délocalisation des électrons  $\pi$  dans le polymère de PPP, en mettant en évidence l'existence de deux bandes dispersives quasi-unidimensionnelles, séparées par un gap HOMO-LUMO de 1.15 eV situé intégralement sous le niveau de Fermi. Notre travail apporte également des compléments essentiels sur la croissance du système en identifiant une forte dépendance de la morphologie des couches avec le taux de recouvrement. L'ensemble des résultats présentés n'ont été obtenus que très récemment. De fait, de nombreuses questions soulevées restent pour l'instant en suspens. Des études théoriques par DFT sont actuellement menées pour tenter de répondre aux différentes interrogations.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'articulent donc sous la forme de deux parties totalement indépendante présentant les études microscopiques et spectroscopiques de deux systèmes distincts. Chaque chapitre contient une introduction, une étude bibliographique et une conclusion qui leur est propre. Ces deux parties se concentrent essentiellement sur l'analyse des résultats et ne donnent que peu de détails sur les aspects expérimentaux. Le lecteur intéressé trouvera en annexe un descriptif détaillé des méthodes d'élaboration des échantillons, mais également du dispositif employé, des techniques expérimentales utilisées, et quelques éléments concernant le calcul des cartographies d'intensité ARPES pour des molécules simples dans le cadre du modèle de Hückel.

- 
- [1] S. Damaraaju et al., Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers, 56 - 57 (2012); [2] N.Z. Haron and S. Hamdioui, "Why is CMOS scaling coming to an END?" (2010); [3] I. Diez-Perez et al., Nature Chemistry **1**, 635-641 (2009); [4] L. Maurizi, Thèse de doctorat (2012); [5] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett., **49**, 57 (1982); [6] J.V. Barth et al., Phys. Rev. B **42**, 9307-9318 (1990); [7] D.M. Eigler and E.K. Schweizer, Nature Lett., **344**, 524-526 (1990); [8] R.P. Feynman, Engineering and Science (1960); [9] A. Tamai et al., Phys. Rev. B **87**, 075113 (2013); [10] M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler, Nature **363**, 524 (1993); [11] C. Tournier-Colletta et al., Phys. Rev. B **84**, 165420 (2011); [12] S.U. Nanayakkara et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 206108 (2007); [13] L. Bürgi et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 5370 (1998); [14] C. Didiot et al., Surf. Sci. **601**, 4029 (2007); [15] M. Di Giovannantonio et al., ACS nano. **7**, 8190-8198 (2013);



# Chapitre 1

Reconstruction du potentiel de sur-structure  
de l'interface 1MC-Ag/Cu(111)



# Chapitre 1

## Reconstruction du potentiel de sur-structure de l'interface 1MC-Ag/Cu(111)

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>23</b>
<b>1 Les états de Shockley comme sonde des perturbations</b> . . . . .	<b>24</b>
1.1 Description des états de Shockley . . . . .	24
1.1.1 Modèle à deux ondes planes . . . . .	25
1.1.2 Dispersion de l'état de Shockley . . . . .	26
1.2 Sensibilité aux perturbations du potentiel . . . . .	27
1.2.1 Diffusion par des objets localisés . . . . .	27
1.2.2 Diffusion par un potentiel périodique . . . . .	30
<b>2 Structure de bande de l'état de Shockley d'une monocouche d'Ag/Cu(111)</b> <b>32</b>	<b>32</b>
2.1 Croissance d'une monocouche d'Ag/Cu(111) à température ambiante . . . . .	32
2.2 Structure de bande de l'état de Shockley . . . . .	34
2.2.1 État de Shockley d'une monocouche d'Ag/Cu(111) . . . . .	34
2.2.2 Influence du potassium sur les états de Shockley . . . . .	35
2.2.3 Accès aux états inoccupés de l'état de Shockley d'Ag/Cu(111) . . . . .	37
2.3 Analyse de la symétrie et origine de la structure de bande . . . . .	39
2.3.1 Considérations générales sur les réseaux 2D hexagonaux . . . . .	39
2.3.2 Structure de bande dans une description d'électrons presque libres . . . . .	40
<b>3 Reconstruction du potentiel de l'interface</b> . . . . .	<b>43</b>
3.1 Estimation analytique au premier ordre du potentiel . . . . .	43
3.1.1 Éléments de Fourier du potentiel . . . . .	43
3.1.2 Expressions analytiques des gaps en première approximation . . . . .	44
3.1.3 Estimation du potentiel au premier ordre . . . . .	45
3.2 Calcul de la structure de bande et ajustement du potentiel . . . . .	46
3.2.1 Principe du calcul . . . . .	46
3.2.2 Calcul de la structure de bande . . . . .	47
<b>4 Reconstruction des propriétés électroniques.</b> . . . . .	<b>49</b>
4.1 LDOS et phase du potentiel . . . . .	49
4.1.1 Problème de la phase . . . . .	49
4.1.2 Simulation de la LDOS . . . . .	50
4.2 Simulation des cartes d'intensité ARPES . . . . .	52

---

<b>5 Croissance de l'interface K/Ag/Cu(111)</b> . . . . .	<b>55</b>
5.1 Fluctuations structurales de la reconstruction d'Ag/Cu . . . . .	55
5.2 Morphologies de l'interface K/Ag/Cu . . . . .	57
5.2.1 Structure à 3 atomes . . . . .	57
5.2.2 Structure à 4 atomes . . . . .	58
5.2.3 Structure à 6 atomes . . . . .	59
5.2.4 Structure à 7 atomes . . . . .	60
5.2.5 Mesure XPS du taux de couverture . . . . .	61
5.3 Synthèse . . . . .	62
5.3.1 Modèle de croissance de l'interface K/Ag/Cu . . . . .	62
5.3.2 Lien avec l'ARPES . . . . .	63
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>64</b>

---

# Introduction

---

Dans un solide cristallin infini, les fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger sont décrites par les ondes de Bloch, caractérisées par un vecteur d'onde réel. La brisure de la symétrie de translation induite par la présence d'une surface peut entraîner dans certains cas l'apparition de nouvelles solutions présentant un vecteur d'onde complexe dans la direction perpendiculaire à la surface. Les fonctions d'ondes sont alors évanescentes dans cette direction ce qui a pour effet direct de localiser les électrons dans les premiers plans atomiques du système. Ces états sont de fait appelés états de surface.

Prédits en 1939 par William Shockley et mesurés expérimentalement dans les métaux nobles par Heimann en 1977, les états de Shockley forment un cas particulier d'états de surface se développant à l'intérieur de gaps  $sp$  inversés présents en bord de zone de Brillouin de la structure de bande de volume de certains matériaux tels que l'or, l'argent ou le cuivre. Parallèlement à la surface, ces états sont comparables à un gaz d'électrons presque libres présentant une dispersion pseudo-parabolique bidimensionnelle. La nature des états de Shockley les rendent particulièrement sensibles à toute perturbation du potentiel au niveau de la surface, pouvant être induite soit par des objets localisés tels que des marches ou des adsorbats, soit par des structures périodiques comme les reconstructions de surface. La présence de telles perturbations entraîne souvent une modification des propriétés électroniques qui se traduit en spectroscopie tunnel par la localisation de la densité d'état et en photoémission, pour un potentiel périodique, par l'ouverture de gaps dans la structure de bande. La mesure fine et la modélisation de ces phénomènes nous renseigne directement et quantitativement sur la nature des perturbations en questions. Dans une certaine mesure, les états de Shockley peuvent être utilisés comme de véritables sondes du potentiel ressenti par les électrons à la surface.

Dans ce chapitre nous présentons une méthodologie permettant de déduire le potentiel induit par la reconstruction triangulaire d'une monocouche d'Ag/Cu(111) préparée à température ambiante. Cette interface est en effet caractérisée par une sur-structure  $(9 \times 9)$ , de paramètre de maille 2.4 nm, comportant un motif triangulaire, d'où son nom. Elle est engendrée par l'apparition périodique de dislocations dans le dernier plan de cuivre sous la couche d'argent, permettant de relaxer la contrainte induite par le désaccord paramétrique. La reconstruction présentée par le système 1MC-Ag/Cu(111) induit au niveau de la surface un potentiel périodique ressenti par les électrons de l'état de Shockley. Cela entraîne, dans la structure de bande de ce dernier, l'ouverture de gaps aux points de haute symétrie de la nouvelle zone de Brillouin définie par la super-périodicité. Ces gaps peuvent être mesurés avec précision par ARPES. L'utilisation de faibles dépôts d'alcalins sur la surface permet également de déplacer l'état de Shockley vers les hautes énergies de liaison, augmentant ainsi le nombre de gaps accessible en photoémission. Le lien entre la morphologie de la couche et la forme globale de la structure de bande peut être compris simplement par des considérations générales de symétrie. De façon plus quantitative, un modèle d'électrons presque libres ne tenant compte que de quelques ondes planes permet, à partir de la mesure fine de l'amplitude des gaps, d'accéder analytiquement à une première estimation d'un pseudo-potentiel. Un calcul numérique plus complet permet d'affiner la valeur des deux premières composantes de Fourier complexes de ce potentiel. A partir de ces composantes, nous simulons ensuite la densité locale électronique dans l'espace direct, que l'on compare aux mesures de conductance tunnel obtenues par STS. Un calcul similaire nous donne accès au poids spectral observé expérimentalement en ARPES. Pour finir, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude morphologique de la croissance des alcalins sur la reconstruction d'Ag/Cu(111). L'analyse STM des surfaces permet en effet d'identifier quatre structures bien distinctes en fonction du taux de recouvrement et de proposer ainsi un modèle de croissance.

# 1 Les états de Shockley comme sonde des perturbations

En 1928, Félix Bloch introduit dans sa thèse un théorème (qui porte désormais son nom) permettant de rendre compte des solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un cristal parfait infini [1]. Il montre ainsi que les fonctions d'ondes décrivant les états quantiques des électrons soumis à un potentiel périodique peuvent s'écrire sous la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.1)$$

où  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  est une fonction possédant la périodicité du cristal. Ce théorème a pour conséquence directe la périodicité dans l'espace réciproque des valeurs propres de l'Hamiltonien, de sorte que  $\epsilon(\vec{k} + \vec{g}) = \epsilon(\vec{k})$  où  $\vec{g}$  est un vecteur du réseau réciproque. L'étude de la structure de bande peut donc se limiter à la première zone de Brillouin. Dans le cas d'un cristal infini, l'application des conditions aux limites de Born von Karman impose au vecteur d'onde d'être réel. Toutefois, ces conditions ne sont plus valables lorsque la symétrie de translation est brisée par la présence d'une surface. L'équation de Schrödinger peut alors admettre de nouvelles solutions de vecteur d'onde complexe, impliquant la décroissance exponentielle des fonctions d'ondes dans la direction du volume. Ces solutions sont appelées états de surface et ont été introduites pour la première fois par Tamm en 1932 dans un modèle simple où les atomes de surface ne sont pas équivalents à ceux du volume [2]. Peu après, Goodwin démontra que ces états, dits de "Tamm" apparaissent uniquement dans le cas où la différence des intégrales de résonance des atomes de volume et de surface est supérieure à l'intégrale de saut (qu'il suppose identique entre tous les sites) [3]. Ce critère est rempli typiquement pour les états de type "d" dans des métaux tels que le cuivre.

## 1.1 Description des états de Shockley

Quelques années après Tamm, William Shockley étend la notion des états de surface [4–6]. Il montre alors que la présence d'un tel état est également possible si le matériau présente, dans sa structure électronique de volume, un gap sp inversé en bord de zone de Brillouin (figure 1.1.a).

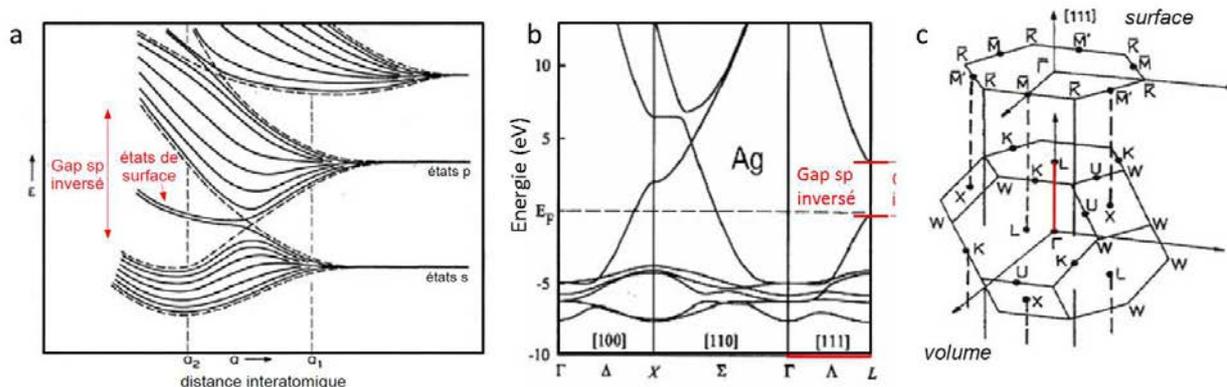


FIGURE 1.1 – (a) Représentation schématique de l'ouverture d'un gap sp inversé en fonction de la distance interatomique [4]; (b) Structure de bande de volume théorique de l'Ag massif dans plusieurs directions de haute symétrie dont ( $\Gamma L$ ) indiquée en rouge; (c) Représentation de la zone de Brillouin d'un cristal fcc et sa projection sur la surface (111).

Dans le cas du cuivre, de l'argent ou de l'or, la distance interatomique est suffisamment faible pour permettre l'apparition d'un tel gap au point L de la zone de Brillouin de volume (figure 1.1.b). En photoémission, on mesure effectivement pour les surfaces (111), perpendiculaires à la direction  $\Gamma L$ , un état de Shockley apparaissant dans le gap de ces trois métaux [7–9].

### 1.1.1 Modèle à deux ondes planes

De nombreux modèles sophistiqués peuvent rendre compte de l'existence des états de surfaces, comme le modèle des réflexions multiples [10], du pseudo-potentiel [11] ou encore des méthodes ab-initio [12]. Néanmoins, d'une façon élégante, on peut décrire qualitativement la nature de ces états par l'emploi d'un modèle d'électrons presque libres à deux ondes planes [13]. Considérons dans un premier temps une chaîne périodique d'atomes modélisée par un potentiel de la forme :

$$V(z) = V_0 + 2V_g \cdot \cos(g \cdot z) \quad ; \quad g = \frac{2\pi}{a} \quad (1.2)$$

Par commodité on pose  $V_0 = 0$  ce qui revient à changer l'origine des énergies. Près du bord de la zone de Brillouin, les fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger peuvent s'écrire comme la combinaison linéaire de deux ondes planes :

$$\Psi(k) = A \cdot e^{i \cdot k \cdot z} + B \cdot e^{i \cdot (k-g) \cdot z} \quad (1.3)$$

dans la base de ces deux ondes planes, l'Hamiltonien s'écrit

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m^*} & V_g \\ V_g^* & \frac{\hbar^2 \cdot (k-g)^2}{2m^*} \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

et ses solutions peuvent se mettre sous la forme :

$$E = \frac{\hbar^2}{4m^*} \cdot [2k^2 - g(2k - g)] \pm \frac{1}{2} \sqrt{4|V_g|^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right)^2 (g(2k - g))^2} \quad (1.5)$$

De plus, les valeurs adoptées par l'énergie doivent être réelles. En imposant cette condition, on voit deux types de solutions apparaître.

**Solutions du volume :** Dans le cas d'un cristal infini, le vecteur d'onde  $k$  est réel. L'équation (1.5) conduit à l'obtention de la structure de bande présentée figure 1.2.b (partie du volume). En bord de zone de Brillouin ( $k=g/2$ ) on peut écrire :

$$E = E_G \pm |V_g| \quad \text{avec} \quad E_G = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m^*} \cdot \left(\frac{g}{2}\right)^2 \quad (1.6)$$

La structure de bande présente à  $k = \frac{g}{2}$  un gap centré sur  $E_G$  dans les états du volume d'amplitude  $2|V_g|$ . Les fonctions d'ondes s'écrivent alors :

$$\Psi_{vol}^{\pm}(z) = \cos\left(\frac{g}{2} \cdot z + (1 \mp 1) \frac{\pi}{2}\right) \quad \text{avec} \quad z \leq 0 \quad (1.7)$$

**Solutions en surface :** On considère à présent le cas d'un cristal semi-infini. On modélise la surface par une marche de potentiel de hauteur  $\Phi$  par rapport au niveau de Fermi (Figure 1.2.a). Dans ce cas, les conditions aux limites n'imposent plus la réalité du vecteur d'onde. En écrivant  $k = p + i \cdot q$  et en rappelant que l'énergie doit être réelle, on déduit de l'équation (1.5) de nouvelles solutions de la forme :

$$\begin{cases} p & = \frac{g}{2} \\ |q| & \leq \frac{2m^* V_g}{\hbar^2 g} \\ E & = \frac{\hbar}{m^*} \cdot \left[\frac{g^2}{8} - \frac{q^2}{2}\right] \pm \sqrt{|V_g|^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar}{m^*}\right)^2 g^2 q^2} \end{cases} \quad (1.8)$$

Les deux dernières équations peuvent être réécrites sous la forme simplifiée :

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} q^2 = \sqrt{4 \cdot E \cdot E_G + |V_g|^2} - (E + E_G) \quad (1.9)$$

Les fonctions d'ondes associées à ces nouvelles solutions s'écrivent :

$$\Psi_{surf}(z) = e^{q \cdot z} \cdot \cos\left(\frac{g}{2} \cdot z + \delta(E)\right) \quad \text{avec} \quad z \leq 0 \quad (1.10)$$

Lorsque  $q = 0$  ( $k$  réel), on retrouve les solutions du gap du volume en bord de zone de Brillouin  $E = E_G \pm |V_g|$ . Les fonctions d'onde ne présentent plus de décroissance exponentielle, rejoignant les solutions décrites en (1.7). De la même manière, la phase  $\delta$  présente cette continuité, variant de façon bijective avec l'énergie, de  $\frac{\pi}{2}$  au bord inférieur du gap jusque 0 au bord supérieur. L'évolution et l'importance de cette phase sont discutées en détail en section 2.2.2

De l'autre côté de la barrière de potentiel, les solutions de l'équation de Schrödinger s'écrivent :

$$\Psi_{vide}(z) = e^{-\gamma z} \quad \text{avec} \quad \gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\varepsilon - \phi)} \quad (1.11)$$

où  $\varepsilon$  représente l'énergie de l'état associé par rapport au niveau de Fermi et  $\phi$  le travail de sortie du matériau.

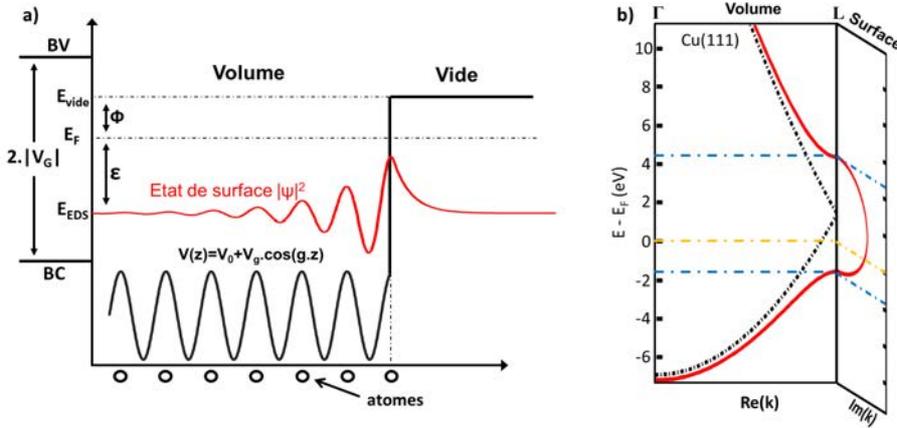


FIGURE 1.2 – (a) Représentation schématique du potentiel utilisé (noir) et de la forme des fonctions d'ondes caractérisant les états de surface (rouge); (b) Structure de bande complexe des solutions à l'équation de Schrödinger en fonction du vecteur d'onde, pour les solutions du volume et de la surface, d'après [13].

L'état de Shockley se caractérise donc par une fonction onde décroissante dans la direction du volume, (représentée en figure 1.2.a), localisant les électrons au niveau de la surface. Son énergie est comprise à l'intérieur du gap des bandes de volume. Le caractère évanescent de l'onde est directement lié à la position en énergie de l'état dans le gap par le paramètre  $q$ .

### 1.1.2 Dispersion de l'état de Shockley

Parallèlement à la surface, les états de Shockley se comportent comme des ondes de Bloch faiblement couplées au potentiel cristallin, adoptant un caractère d'électrons presque libres décrit autour de  $\bar{\Gamma}$  (la projection de  $\Gamma$  sur la surface) par la relation de dispersion parabolique :

$$E(k_{//}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m^*} \quad (1.12)$$

Les spectres de photoémission enregistrés sur les surfaces de Cu, d'Ag et d'Au témoignent du caractère parabolique de cette dispersion [7]. La figure 1.3.a présente la mesure ARPES de l'état de Shockley de la surface de Cu(111) dans une direction passant par  $\bar{\Gamma}$ . La masse effective  $m^*$  des électrons est estimée à  $0.41 m_e$  (unité de masse électronique). En effectuant des mesures similaires dans toutes les directions de la surface, on reconstruit le parabolôïde de révolution caractérisant la dispersion (figure 1.3.b). Les coupes à énergie constante, reconstruites à partir de l'ensemble des spectres, laissent quant à elles apparaître des cercles uniformes traduisant le caractère isotrope de la structure de bande de l'état dans la gamme d'énergie considérée (de  $-0.430$  eV jusqu'au niveau de Fermi) (figure 1.3.c).

D'un point de vue théorique, une dispersion parabolique bidimensionnelle est caractérisée par une densité d'état constante, de valeur égale à  $\frac{m^*}{\pi\hbar^2}$  à partir du bas de bande. Expérimentalement, on observe bien en STS une marche dans la conductance différentielle traduisant cette propriété (figure 1.3.d).

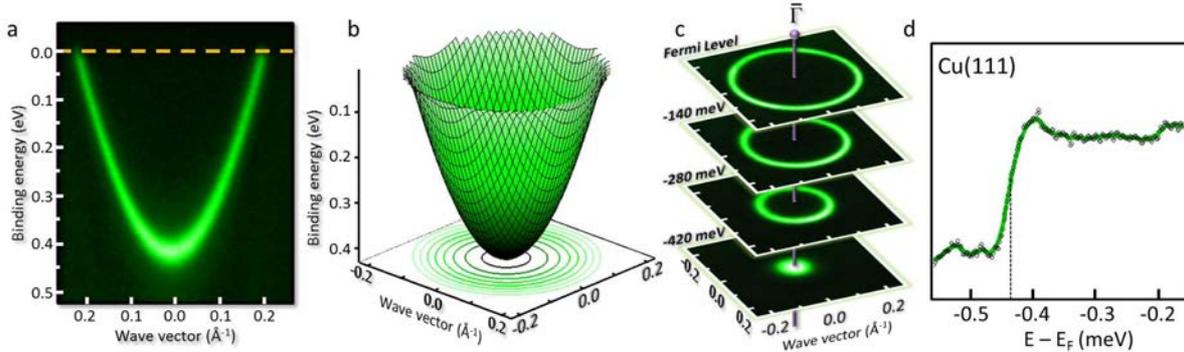


FIGURE 1.3 – (a,c) Mesures ARPES de l'état de Shockley du Cu(111) dans une direction passant par  $\bar{\Gamma}$  (a) et dans le plan  $(k_x, k_y)$  à différentes énergies(c); (b) Dispersion de l'état de Shockley du Cu(111) mesurée dans les deux directions de la surface sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL; (d) Conductance locale de l'état de Shockley du Cu(111) mesurée par STS.

## 1.2 Sensibilité aux perturbations du potentiel

La localisation des états de Shockley dans les derniers plans atomiques leur confère une grande sensibilité aux différentes perturbations du potentiel pouvant survenir au voisinage de la surface [14,15]. Cette sensibilité se traduit sur les propriétés électroniques soit par la localisation de la densité d'état locale accessible en STS, soit dans le cas des perturbations périodiques par l'ouverture de gaps dans la structure de bande, accessibles en photoémission. En utilisant des modèles adaptés, on peut extraire des informations quantitatives sur la nature des perturbations à l'origine de ces modifications. Les états de surface se transforment alors en véritables sondes permettant de mesurer les énergies mises en jeu dans le cas de barrières de potentiel [16], de résonateurs types Fabry-Pérot [17], mais également de potentiels périodiques [18,19]. On a également constaté dans certains cas que l'état de Shockley perturbé pouvait même jouer un rôle dans la nano-structuration des interfaces [20].

### 1.2.1 Diffusion par des objets localisés

La présence de défauts ou de marches atomiques sur la surface engendre localement une modification du potentiel qui entraîne la diffusion des électrons de l'état de Shockley. Autour de ces défauts apparaissent des oscillations dans la densité d'état, que l'on peut mesurer et quantifier par spectroscopie tunnel. Dans le cas d'impuretés sur la surface de Cu(111) on peut par exemple visualiser directement la formation d'ondes stationnaires sur des images de conductance différentielle locale (figure 1.4.a).

On peut également extraire de ces mesures des informations sur la dispersion de l'état de surface. La figure 1.4.b présente la mesure de ces oscillations en fonction de l'énergie et de la position dans le cas d'une marche de hauteur monoatomique sur une surface d'Ag(111) [21]. Cette simple caractérisation donne accès directement au vecteur d'onde dans la direction perpendiculaire à la marche, en fonction de l'énergie (figure 1.4.c). On peut reconstruire ainsi la structure de bande de l'état dans cette direction et déterminer la masse effective de la dispersion avec une grande précision ( $m^* = 0.40 \pm 0.01 m_e$ ).

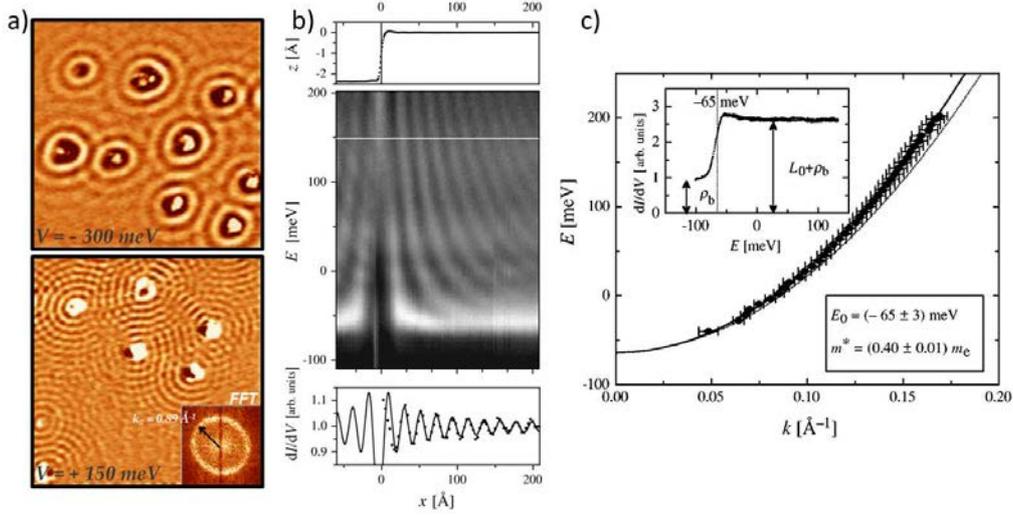


FIGURE 1.4 – (a) Ondes stationnaires de densité d'état formées par l'état de Shockley diffusé par des impuretés sur la surface de Cu(111) [19]; (b) Ondes stationnaires de densité d'état en fonction de l'énergie et de la distance pour une marche monoatomique d'Ag(111) [22]; (c) Reconstruction de la dispersion de l'état de Shockley de l'Ag(111) dans la direction perpendiculaire à la marche. Selon [21]

### 1.2.1.1 Coefficients de réflexion de marches monoatomiques

Les mesures locales de l'état de Shockley par spectroscopie tunnel ne permettent pas seulement de caractériser sa dispersion mais nous renseignent également quantitativement sur les perturbations à l'origine de la diffusion des électrons.

En optique, un interféromètre de Fabry-Pérot est un système où la lumière entrante effectue de multiples allers-retours à l'intérieur d'une cavité formée par deux surfaces partiellement réfléchissantes. Les différents rayons lumineux sortant à chaque réflexion interfèrent entre eux, donnant lieu à une figure d'interférences à ondes multiples. Dans sa thèse, L.Bürgi montre que, dans le cas de l'Ag(111), un système analogue peut être obtenu dans un résonateur constitué par deux marches monoatomiques parallèles proches l'une de l'autre (figure 1.5.a) [22]. Les électrons de l'état de Shockley subissent à l'intérieur du système de multiples réflexions sur les marches ce qui conduit à observer en STS une succession d'états confinés en fonction de l'énergie, à l'instar des modes de vibration d'une particule plongée dans un puits quantique à une dimension (figure 1.5.b). L'étude théorique de ce confinement permet de déterminer l'impact du déphasage et du coefficient de réflexion des marches sur l'allure de la LDOS (figure 1.5.(c-e)). Ces deux paramètres ont un effet bien distinct sur les spectres. Le coefficient de réflexion influe sur la largeur spectrale des états alors que le déphasage modifie la position en énergie des différentes contributions. La comparaison de ces spectres avec l'expérience permet de déduire  $r=0.35$  et  $\phi = \pi$ .

L'étude expérimentale d'un résonateur asymétrique, formé par une marche montante et une marche descendante (figure 1.6.a), permet d'étendre l'analyse proposée à ces deux perturbations, ressenties différemment par les électrons. En premier lieu, l'analyse de la position en énergie des différents états permet de déterminer le déphasage induit par la réflexion. Ce dernier est estimé à  $\Phi = \pi$  et est indépendant à la fois de l'énergie mais également du type de marche considéré (montante ou descendante). A nouveau, l'analyse théorique du temps de vie des états de ce résonateur en fonction de  $r$ , de  $E$  mais également dans ce cas de la position latérale  $x$ , et la comparaison avec l'expérience (figure 1.6.(b-d)) permet de remonter aux coefficients de réflexion en fonction de l'énergie et du type de marche. Les résultats obtenus par Bürgi sont présentés en figure 1.6.e. On observe sur cette courbe que les coefficients  $r_{asc}$  et  $r_{desc}$  diminuent avec l'énergie. Ce résultat est compatible avec un modèle de barrière de type  $U_0 s \delta(x)$  [23], où  $U_0$  est l'énergie typique et  $s$  la hauteur de marche. On peut alors montrer que le coefficient de réflexion prend la forme  $r = 1 / (\frac{i\hbar^2 k}{m^* U_0 s} - 1)$ . Avec une masse effective  $m^* = 0.4 m_e$  et une hauteur de marche  $s = 2.5$

Å caractéristiques de l'Ag(111), on peut estimer l'énergie des barrières associées aux marches à  $U_0 = 0.24 \text{ eV}$  pour une marche montante et  $U_0 = 0.45 \text{ eV}$  pour une marche descendante.

Cet exemple nous montre donc que l'analyse fine par spectroscopie tunnel de la densité d'état induite par l'état de Shockley et l'utilisation de modèles adaptés nous renseignent quantitativement sur le potentiel ressenti par les électrons de l'état de surface.

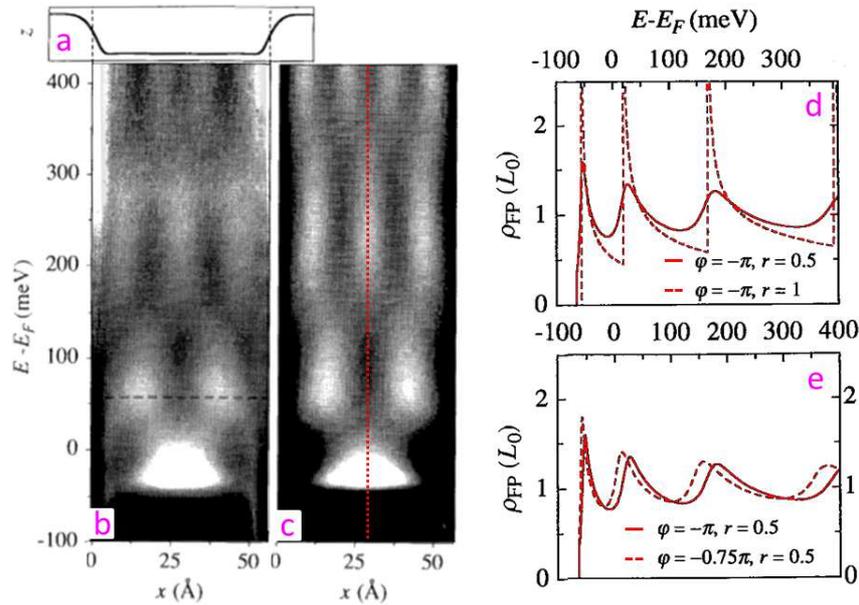


FIGURE 1.5 – (a) Profil STM d'un résonateur symétrique formé par deux marches monoatomiques ; (b,c) Mesure de conductance tunnel (b) et LDOS théorique (c) montrant le confinement de l'état de Shockley dans le système ; (d,e) Évolution théorique du profil de la densité d'état pris au centre du résonateur en fonction (d) du coefficient de réflexion et (e) du déphasage. Selon [22].

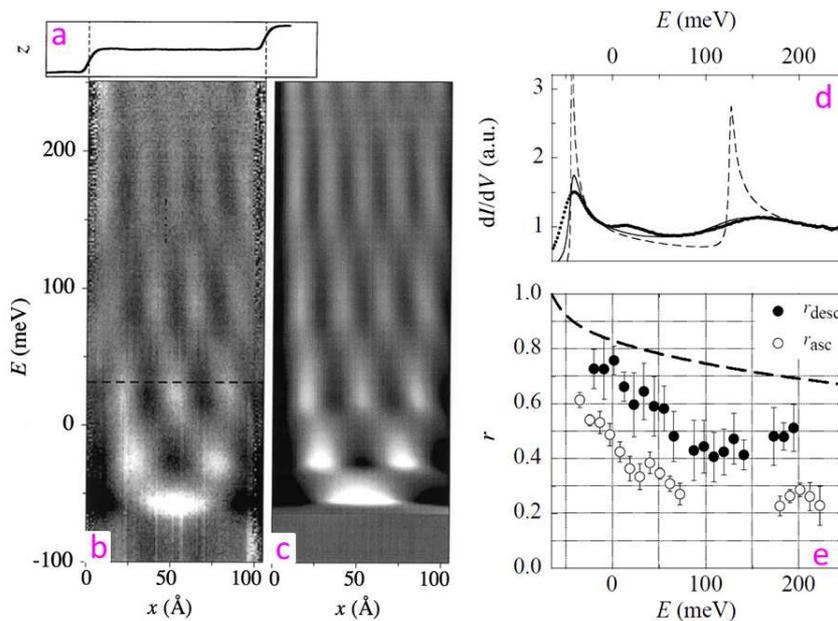


FIGURE 1.6 – (a) Profil STM d'un résonateur asymétrique formé par deux marches monoatomiques ; (b,c) Mesure de conductance tunnel (b) et LDOS théorique (c) montrant le confinement de l'état de Shockley dans le système ; (d) Ajustement du coefficient de réflexion théorique par comparaison des profils théoriques et expérimentaux pris au centre du résonateur ; (e) Évolution des coefficients de réflexion des marches montantes et descendantes en fonction de l'énergie. Selon [17].

### 1.2.1.2 Auto-organisation relayée par les oscillations de Friedel

De nombreux travaux ont également montrés que l'état de Shockley, en plus de permettre de sonder la modification du potentiel induit par des objets localisés, pouvait également intervenir **directement** dans certains processus de croissance. En effet, sur des surfaces comme le cuivre (111), les ondes stationnaires de densité d'état induisent, par répulsion électronique, une interaction entre adsorbats proches caractérisée par une énergie potentielle présentant des oscillations en fonction de la distance inter-objets [24]. Dans un article récent, U.Nanayakkara et coll. mettent en évidence l'effet de cette interaction en montrant que la distribution de distances séparant des nano-îlots de brome adsorbés sur Cu(111) présente une modulation régie par les oscillations de Friedel [25].

En effet, lorsqu'on mesure de faibles taux de couverture de brome sur cette surface (obtenus par dissociation de  $BrC_6H_5$ ), on observe en STM la formation de nombreux nano-îlots de reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (figure 16.(a,b)). En comparant la distribution des distances mesurées entre les différents îlots (figure 1.6.d - histogramme) à la distribution attendue dans un cas idéal sans interactions (ligne pointillée noire), on met en évidence une oscillation (ligne pointillée rouge), dont la périodicité est directement liée au vecteur d'onde de l'état de Shockley au niveau de Fermi, et vaut  $\lambda_F/2$ , avec  $\lambda_F = 2\pi/k_F$ . Une comparaison quantitative basée sur le modèle proposé par Hyldgaard et Persson [26] prouve que l'interaction induite par les oscillations de la densité d'état de l'état de Shockley (visibles sur la figure 1.6.c) joue un rôle déterminant dans la croissance de cette interface.

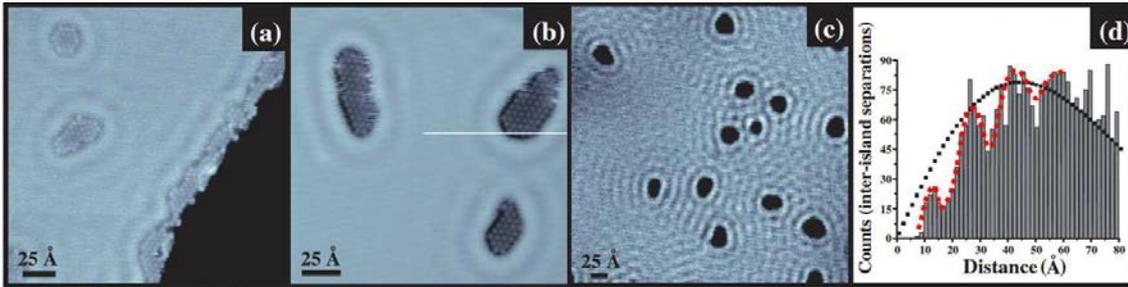


FIGURE 1.7 – (a,b) Îlots de bromes en bord de marche et en milieu de terrasses présentant une structure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ; (c) Image à grande échelle montrant les oscillations de densité d'état près du niveau de Fermi ( $V=-50$  meV); (d) Histogramme des distances inter-îlots présentant des oscillations. D'après [25]

### 1.2.2 Diffusion par un potentiel périodique

Lorsqu'une surface possédant un état de Shockley présente une sur-structure de périodicité suffisamment grande ( $> 2\pi/k_F$ ), l'influence du potentiel engendré par cette reconstruction peut impacter directement la structure de bande de l'état. C'est le cas notamment de la vicinale d'Or (23,23,21) [27]. Pour la surface (111), l'or possède une reconstruction de surface dite en chevron, formée par l'alternance de domaines hcp et fcc avec une périodicité  $(22 \times \sqrt{3})$  [28], trouvant son origine dans la différence de coordinence entre les atomes de surface et ceux du volume. La présence d'une marche sur la surface entraîne une relaxation des contraintes élastiques et perturbe localement la structure de la reconstruction [29]. Dans le cas de la surface vicinale d'Or (23,23,21), l'organisation périodique des marches selon une direction bien particulière entraîne une stabilisation de l'orientation et de la périodicité du motif formé par l'alternance des domaines fcc et hcp dans la direction parallèle aux marches (voir fig 1.7.a).

En mesurant l'état de Shockley dans cette direction, on peut observer l'existence de deux gaps dans la structure de bande, d'amplitude  $\Delta E_{G1} = 38$  meV et  $\Delta E_{G2} = 50$  meV (figure 1.7.b). Ces gaps sont issus de l'apparition de nouvelles conditions de Bragg liées à la périodicité de la sur-structure ( $L_{sp} = 66 \text{ \AA}^{-1}$ ). Leur amplitude est le reflet direct du potentiel ressenti

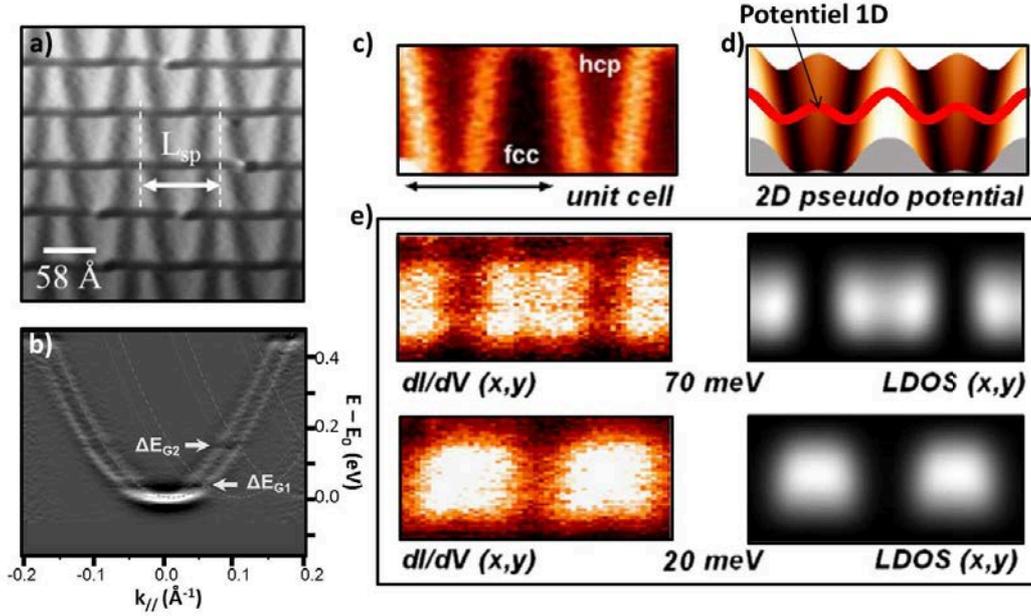


FIGURE 1.8 – (a) Image topographique STM de la reconstruction de surface de l’Au(23,23,21) ; (b) Mesure ARPES en dérivée seconde de l’état de Shockley de la surface dans la direction parallèle aux marches ; (c) Zoom sur la reconstruction de la surface entre deux marches ; (d) Potentiel 1D (ligne rouge) à deux composantes de Fourier reconstruit à partir des mesures ARPES et potentiel 2D phénoménologique correspondant à (c) ; (e) Conductance différentielle locale mesurée sur (c) et LDOS calculée à partir de (d), pour deux énergies caractéristiques. Selon [27].

par les électrons à la surface. Dans une description simple d’électrons presque libres 1D, au premier ordre, on peut écrire  $\Delta E_{G_i} = 2 \cdot |V_{G_i}|$  où  $V_{G_i}$  est la composante de Fourier associée au vecteur d’onde  $\vec{G}_i$  du gap en question. Dans le cas des vicinales d’Au on peut donc déduire deux composantes de ce potentiel :  $V_{G_1} = 19 \text{ meV}$  associée au premier gap à  $k_{\parallel} = 0.76 \text{ \AA}^{-1}$  et  $V_{G_2} = 25 \text{ meV}$  associée au second gap. La reconstruction de ce potentiel 1D (figure 1.7.d) nous donne :

$$V(x) = V_{G_1} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{L_{sp}} \cdot x + \phi_{G_1}\right) + V_{G_2} \cdot \cos\left(\frac{4\pi}{L_{sp}} \cdot x + \phi_{G_2}\right) \quad (1.13)$$

Une inconnue subsiste quant aux phases des cosinus  $\phi_{G_1}$  et  $\phi_{G_2}$ , par rapport à la reconstruction de surface. Dans sa thèse, C. Didiot construit un potentiel 2D phénoménologique, à partir de l’expression 1D de  $V(x)$ , pour tenir compte de la morphologie de la sur-structure dans la direction perpendiculaire aux marches. Ce potentiel est présenté figure 1.7.d. Les simulations de la LDOS effectuées à partir de ce potentiel peuvent être comparées aux cartes de conductance locale correspondantes, mesurées par STS, permettant ainsi de déduire la phase du potentiel (figure 1.7.e).

## Conclusion

L’ensemble de ces travaux témoigne de l’intérêt fondamental de la caractérisation de l’état de Shockley dans l’étude des interfaces nanostructurées. En effet, l’analyse détaillée de ses propriétés électroniques dans l’espace direct et réciproque nous renseigne sur la nature des différentes perturbations ressenties par les électrons au niveau de la surface. En utilisant des modèles adaptés, on peut remonter à des informations quantitatives sur ces perturbations tels que le coefficient de réflexion de marches monoatomiques ou encore les premières composantes de Fourier du potentiel induit par une reconstruction de surface. L’état de Shockley peut donc être employé comme une véritable sonde dans l’étude de la nanostructuration des interfaces

## 2 Structure de bande de l'état de Shockley d'une monocouche d'Ag/Cu(111)

La caractérisation des films minces d'argent déposés sur la surface (111) de cuivre a fait l'objet d'une thèse précédemment au sein de l'équipe "Surfaces et Spectroscopies" de l'Institut Jean Lamour [30]. Plusieurs travaux ont également étudié les propriétés de ces interfaces [31] [32]. Dans cette seconde partie nous exposons un bref rappel sur la croissance et la morphologie de la reconstruction dite "triangulaire" d'une monocouche d'Ag sur Cu(111), ainsi que sur les caractéristiques de son état de Shockley. Nous montrons ensuite comment, à l'aide de très faibles dépôts de potassium sur la surface, nous pouvons accéder en photoémission à la dispersion de l'état sur près de 650 meV soit plus de 400 meV initialement au-delà du niveau de Fermi pour la surface nue. Pour finir, nous exposons des considérations générales sur la symétrie des systèmes 2D hexagonaux et sur les groupes du vecteur d'onde aux points M et K de la zone de Brillouin qui nous permettent d'appréhender de façon qualitative la forme de la structure de bande par rapport à la symétrie de la surface.

### 2.1 Croissance d'une monocouche d'Ag/Cu(111) à température ambiante

La surface est préparée sous ultravide par plusieurs cycles combinant un bombardement ionique  $\text{Ar}^+$  à 1keV avec un recuit de quelques minutes à 500°C. L'argent est déposé sur la surface par jet moléculaire à l'aide d'une cellule à bombardement électronique EFM 4 - OMICRON, régulée par le courant d'ions  $\text{Ag}^+$  mesuré à la sortie du creuset. Les échantillons sont ensuite recuits à une température de 100°C. Cette procédure assure qualité et la reproductibilité de l'interface.

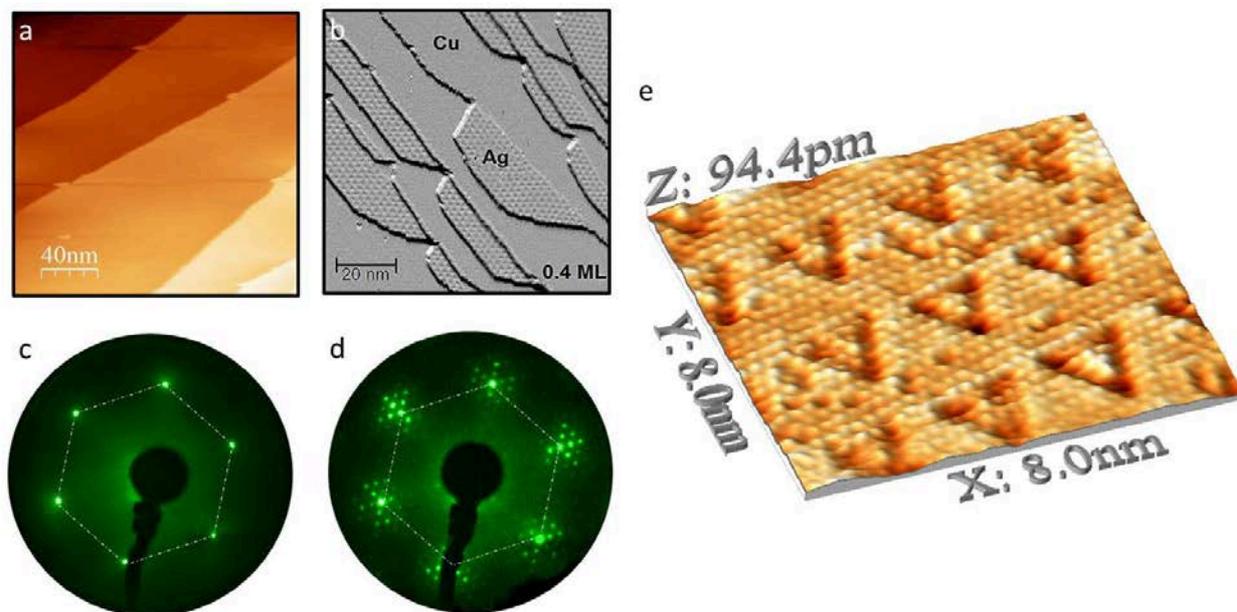


FIGURE 2.1 – (a,b) Images STM à grande échelle de (a) la surface nue de Cu(111) et (b) un dépôt de 0.4 MC d'Ag/Cu(111); (c,d) Clichés LEED (137 eV) effectués sur (c) la surface nue et (d) sur une monocouche d'Ag/Cu(111) présentant la reconstruction triangulaire; (e) Image STM en résolution atomique de la reconstruction triangulaire d'une monocouche d'Ag/Cu(111). (b) et (e) sont extraits de [30].

Notre échantillon de Cu(111) est caractérisé par de grandes terrasses de plus de 50nm de large (en moyenne) séparées par des marches de hauteur monoatomique (figure 2.1.a). La surface ne présente aucune reconstruction et adopte, dans le dernier plan atomique, une maille hexagonale de paramètre  $a = 2.55 \text{ \AA}$  donnant lieu à la figure de diffraction LEED présentée en figure 2.1. Pour des dépôts d'argent inférieurs à une monocouche réalisés à température ambiante, on observe la formation d'îlots encrés en bord des marches de la surface de cuivre (figure 2.1.b) [33]. En augmentant le taux de couverture, on fait croître la taille de ces îlots jusqu'à former une monocouche. La deuxième monocouche ne commence à apparaître que lorsque la première est complète suggérant une croissance bidimensionnelle de type Frank Van-der-Merve [34]. En réalité, à partir de la troisième monocouche, la croissance devient tridimensionnelle [30]. Le mode de croissance est donc de type Stranski-Krastanov. La topographie des îlots d'une monocouche d'épaisseur présente également une modulation de grande périodicité suggérant la formation d'une reconstruction de surface. Les mesures de diffraction LEED effectuées pour une monocouche complète témoignent en effet de l'apparition d'une super-périodicité  $(9 \pm 1 \times 9 \pm 1)$  par rapport à la surface de cuivre nue (figure 2.1.d). Des images STM effectuées en résolution atomique sur le système montrent clairement que la couche d'Ag/Cu(111) adopte à température ambiante, une sur-structure de maille hexagonale avec un motif composé de triangles, comme en témoigne la figure 2.1.e.

Le désaccord paramétrique entre l'argent ( $a_{Ag} = 4.0864 \text{ \AA}$ ) et le cuivre ( $a_{Cu} = 3.6151 \text{ \AA}$ ) est le principal responsable de l'apparition de cette reconstruction. Des calculs de dynamique moléculaire ont montré qu'on pouvait relaxer cette contrainte en retirant des atomes du dernier plan de cuivre sous la couche d'Ag [35]. La simulation montre que le plan de Cu se réorganise en formant une dislocation triangulaire présentée en figure 2.2.b. Au centre de ce triangle, les atomes de Cu forment un domaine de configuration hcp par rapport aux deux plans précédents. Partout ailleurs, les atomes de la couche restent en configuration fcc. La figure 2.2.c présente la morphologie du dernier plan d'Ag obtenue par DFT. Les atomes sombres sont localisés plus profondément dans la couche. On retrouve bien au centre un motif triangulaire, cohérent avec les observations STM, que nous appellerons dans la suite de l'étude "triangle" ou "domaine hcp".

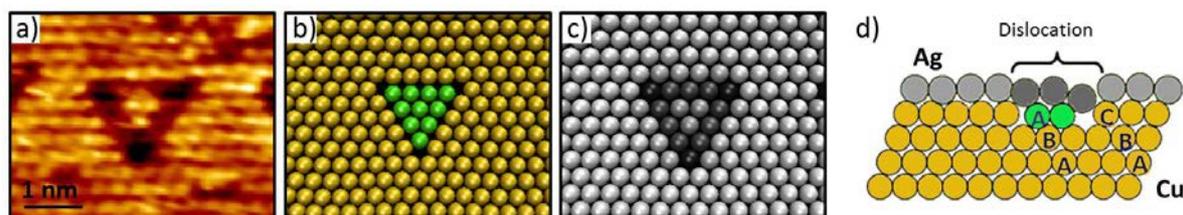


FIGURE 2.2 – (a) Image STM d'un "triangle" caractérisant la reconstruction de la couche d'Ag/Cu(111); (b) Structure calculée par DFT<sup>1</sup> du dernier plan de cuivre sous la couche d'Ag. les atomes adoptant une conformation hcp par rapport aux deux plans de cuivre en dessous sont représentés en vert; (c) Structure calculée par DFT de la couche d'Ag recouvrant une dislocation. Les atomes sombres sont localisés plus profondément dans la couche. (d) Représentation schématique d'une dislocation selon un plan de coupe orthogonal à la surface.

En réalité, les différentes longueurs caractérisant la reconstruction triangulaire sont variables. A la place d'une seule maille  $(9 \times 9)$ , la couche d'Ag est formée d'un ensemble de structures commensurables, composées notamment par différentes tailles de "triangles", de 3, 4, 5 ou 6 atomes de cotés. La distance séparant deux triangles est également variable, majoritairement de 8 ou 9 atomes d'Ag. En moyenne la sur-structure forme un réseau hexagonal dont le paramètre de maille moyen a été déterminé avec précision par diffraction de rayons X à  $(9.43 \pm 0.02 \times 9.43 \pm 0.02)$  par rapport à la surface de cuivre [36]. Une analyse détaillée des fluctuations structurales de la couche est présentée dans la section 5.1 de ce chapitre.

1. Les calculs DFT présentés ont été réalisés par H.Bulou de l'IPCMS à Strasbourg.

## 2.2 Structure de bande de l'état de Shockley

Comme nous l'avons vu dans la première partie, l'état de Shockley est extrêmement sensible aux différentes perturbations induites par des adsorbats ou des reconstructions de surface. Dans le cas de notre interface d'Ag/Cu(111), l'apparition de la reconstruction triangulaire impacte fortement la structure de bande en ouvrant des gaps aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin de la super-périodicité. Plus le nombre de gaps mesurés est grand, plus nous collectons d'informations sur le potentiel. Comme nous allons le voir, l'évaporation d'adatoms de potassium sur la surface nous permet de décaler les bandes de l'état de Shockley vers les hautes énergies de liaison pour augmenter le nombre de gaps accessibles en photoémission.

### 2.2.1 État de Shockley d'une monocouche d'Ag/Cu(111)

La structure de bande de l'état de Shockley de la surface nue d'Ag/Cu(111) a déjà fait l'objet de nombreux travaux [37] [38]. Nous proposons ici d'en rappeler les principaux résultats. Comme énoncé précédemment, le Cu(111) possède un état de Shockley caractérisé par une dispersion parabolique dont le bas de bande est mesuré à -440 meV sous le niveau de Fermi (à 80K), avec une largeur spectrale à  $\Gamma$  d'environ 40 meV et une masse effective de  $m^* = 0.41 m_e$ . Après le dépôt d'Ag, pour des taux de couverture inférieurs à la monocouche, on observe l'atténuation de l'intensité de l'état de Shockley du cuivre au profit de l'apparition d'une nouvelle bande associée aux zones de la surface couverte par l'argent (figure 2.3.a).

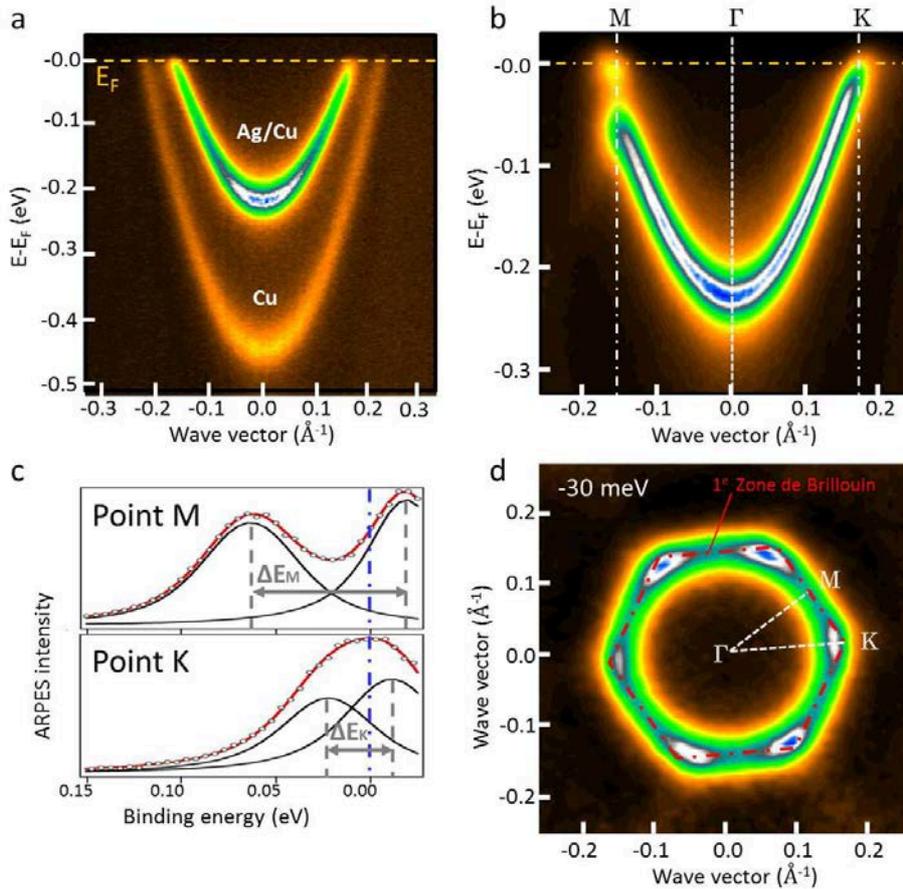


FIGURE 2.3 – (a) Mesure ARPES de l'état de Shockley pour un taux de couverture de 0.8 MC, dans une direction proche de  $(\Gamma K)$ ; (b) État de Shockley d'une monocouche d'Ag/Cu(111) mesuré dans les directions  $(\Gamma M)$  et  $(\Gamma K)$ ; (c) Spectres de photoémission aux points M et K, divisés par la fonction de Fermi; (d) Mesure ARPES de l'état de Shockley de la monocouche dans le plan  $(k_x, k_y)$  ( $E = -30 \text{ meV}$ ). La zone de Brillouin associée à la sur-structure est reportée en pointillés rouges.

Lorsque la monocouche est complète, l'état du cuivre nu disparaît entièrement. Pour des taux de couverture supérieurs, une troisième bande apparaît, correspondant aux îlots de 2 MC d'épaisseur [30,39]. Cette évolution caractéristique nous permet de mesurer directement en ARPES le taux de recouvrement de la surface avec une grande précision ( $< 0.03$  MC).

En premier lieu, on observe pour la monocouche d'Ag la remontée du bas de bande de l'état de Shockley, mesuré à  $-229$  meV. Les fonctions d'ondes étant caractérisées dans la direction du volume par une décroissance exponentielle, les électrons ne ressentent que le potentiel associé aux derniers plans atomiques. Plus l'épaisseur de la couche d'argent sera grande, plus l'état de surface tendra vers celui de l'Ag(111), dont le bas de bande est situé à  $-45$  meV. Un modèle proposé par Bendouan et coll. permet de décrire l'évolution de  $E_0$  en fonction du taux de couverture, en accord avec les mesures effectuées [30]. La masse effective suit également cette tendance et son évolution peut être interprétée de la même manière.

Pour un taux de couverture d'une monocouche, la mesure fine de l'état de Shockley dans la direction ( $\Gamma M$ ) révèle l'ouverture d'un gap dont le centre se situe à environ  $30$  meV sous le niveau de Fermi (figure 2.3.b). Le vecteur d'onde auquel est mesuré ce gap ( $k=0.15 \text{ \AA}^{-1}$ ) correspond au bord de la nouvelle zone de Brillouin associée à la super-périodicité de la surstructure ( $9.43 \times 9.43$ ), reportée en pointillés rouges sur la figure 2.3.d. En revanche, dans la direction ( $\Gamma K$ ), on voit clairement que le gap initialement présent au point M est refermé.

La figure 2.3.c présente des coupes à vecteur d'onde constant effectuées aux points M et K de la zone de Brillouin. Ces spectres ont été divisés par la fonction de Fermi dans le but de reconstruire l'information sur une faible plage en énergie au delà de ce dernier ( $25$  meV). Au point M, on peut résoudre facilement les deux structures formant le gap et ainsi obtenir une estimation de son amplitude, évaluée à  $\Delta E_M = 80 \pm 10$  meV. Au point K, la déconvolution du spectre laisse également apparaître, à l'instar du point M, deux structures qui témoignent de l'ouverture d'un gap, dont l'amplitude est cependant très faible, estimé à  $\Delta E_K = 30 \pm 15$  meV. L'écart entre les deux contributions et leur proximité avec le niveau de Fermi entraîne une forte incertitude sur cette valeur.

## 2.2.2 Influence du potassium sur les états de Shockley

### Importance de la phase

Pour bien saisir l'effet des alcalins sur les états de Shockley, il est nécessaire de s'intéresser de plus près à la phase de l'onde dans la direction du volume. Dans la description à deux bandes effectuée en section 1.1.1 de ce chapitre, nous avons vu que l'introduction d'un potentiel périodique conduisait à l'ouverture un gap d'amplitude  $2|V_g|$  dans la structure de bande de volume. A l'intérieur de ce gap se développent les états de Shockley. Par ce calcul, nous avons également mis en évidence la continuité des solutions de volume et de surface. En bord de gap, pour les états du volume, les fonctions d'ondes solutions sont de la forme  $\Psi_{vol}^{\pm}(z) = \cos(\frac{q}{2}z + \delta^{\pm})$  avec  $\delta^- = \frac{\pi}{2}$  pour la solution de basse énergie localisant les électrons entre les atomes, et  $\delta^+ = 0$  pour la solution de haute énergie localisant les électrons sur les atomes du cristal. Entre les deux se trouvent les solutions associées aux états de surface  $\Psi_{surf}(z) = e^{q \cdot z} \cdot \cos(\frac{q}{2} \cdot z + \delta(E))$  dont la phase varie de façon bijective avec l'énergie :

$$\delta(E) = \frac{1}{2} \cos^{-1}\left(\frac{E - E_G}{V_G}\right) \quad (2.1)$$

où  $E_G = \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot (\frac{q}{2})^2$  représente le centre du gap dans l'approximation  $V_g \ll E_G$ . Pour la limite des basses énergies, on retrouve la solution caractéristique ( $q = 0, \delta = \frac{\pi}{2}$ ) et pour le haut du gap ( $q = 0, \delta = 0$ ) correspondant aux états du volume en bord de gap. **L'énergie de l'état de Shockley est donc directement liée à la phase de la fonction d'onde le décrivant.** Or cette phase est également fonction du potentiel ressenti par les électrons au niveau de la surface.

### Théorie des réflexions multiples

La théorie des réflexions multiples est une approche plus sophistiquée mettant en avant l'importance du calcul des phases. Dans ce modèle on décrit les états de Shockley comme des ondes stationnaires piégées dans un puits de potentiel formé par le gap de la structure de bande du volume d'un côté et un potentiel image tendant vers l'énergie du vide de l'autre. Le confinement des électrons à l'intérieur de ce puits conduit à la discrétisation des solutions dans la direction du volume. En effet, un électron piégé à l'intérieur subit, perpendiculairement à la surface, des réflexions successives sur le potentiel image et sur le cristal, caractérisées respectivement par les coefficients de réflexion complexes  $\bar{r}_b = r_b e^{i\Phi_b}$  et  $\bar{r}_c = r_c e^{i\Phi_c}$  (figure 2.4.a).

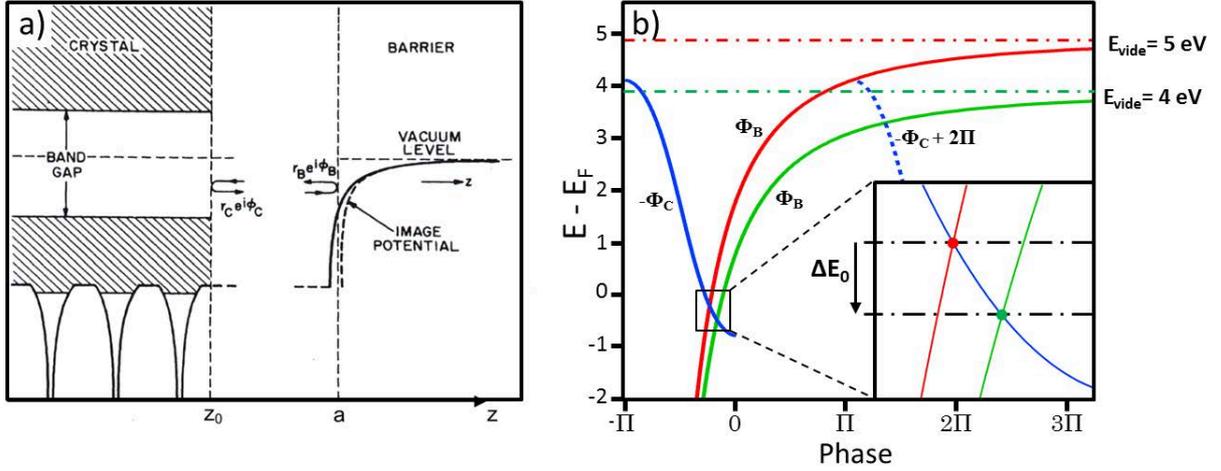


FIGURE 2.4 – (a) Représentation schématique du potentiel dans la théorie des réflexions multiples, d'après [40]; (b) Évolution de l'énergie en fonction des phases  $-\Phi_C$  et  $\Phi_B$  pour deux valeurs de  $E_{vide}$ .

L'apparition d'ondes stationnaires n'est permise que si les réflexions successives des électrons d'un côté et de l'autre du puits de potentiel s'effectuent de façon cohérente, imposant aux coefficients de réflexion les conditions :

$$\begin{aligned} r_B = r_C &= 1 \\ \Phi_B + \Phi_C &= 0 \quad [2\pi] \end{aligned} \quad (2.2)$$

- Du côté du cristal, dans le puits de potentiel, on décrit la fonction d'onde comme la combinaison linéaire d'une onde se dirigeant vers le cristal et d'une onde réfléchie :

$$\Psi_C = e^{-ikz} + r_C e^{i\Phi_C} \cdot e^{ikz} \quad (2.3)$$

A l'intérieur du cristal, on conserve les solutions déterminées en section 1.1.1. Le raccordement des deux fonctions au niveau de l'interface  $z = z_0$  donne l'expression du déphasage

$$\Phi_C = 2 \cdot \tan^{-1} \left( \frac{\hbar}{2m^*E} \cdot \left[ \frac{g}{2} \tan\left(\frac{g}{2}z_0 + \delta\right) - q \right] \right) \quad (2.4)$$

où  $q$  est une fonction connue de l'énergie donnée par l'équation (1.9) et  $z_0$  la position de l'interface choisie telle que  $\frac{g}{2}z_0 = \frac{\pi}{4}$  en accord avec [13].

- Du côté de la surface, on choisit de décrire l'interface par un potentiel purement coulombien induisant une expression du déphasage [40] :

$$\Phi_B = \pi \left[ \left( \frac{3.4eV}{E_{vide} - E} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (2.5)$$

On dispose donc de l'expression des deux déphasages en fonction de l'énergie ainsi que d'une condition de quantification donnée par l'équation (2.2). Sur la figure 2.4.b on trace en fonction

de  $E$  (en ordonnée) les fonctions associées à  $\Phi_B$  (rouge) et  $-\Phi_C$  (bleu). L'intersection de ces deux courbes conduit aux valeurs de  $E_0$ ,  $\Phi_B$ , et  $\Phi_C$  solutions des équations (2.2), (2.4) et (2.5), caractérisant les états de Shockley pour un vecteur d'onde sans composante parallèle à la surface, c'est à dire correspondant au bas de bande de la dispersion parabolique décrite en section 1.1.2. Dans cette description, on constate que la diminution du travail de sortie du matériau modifie le point de croisement des deux courbes et décale  $E_0$  vers les basses énergies. **Une diminution du travail de sortie du matériau entraîne donc un décalage global de l'état de Shockley vers les états occupés.**

### Influence des alcalins sur les surfaces de métaux nobles

Dans une étude théorique récente, S. Achilli et coll. ont examiné l'interaction d'adatoms d'alcalin avec la surface de Cu(111) [41]. Ils ont notamment montré qu'à la distance d'équilibre d'adsorption, on observait un transfert partiel de charge entre l'adatome et le substrat, représenté en figure 2.5.a, dans le cas du sodium. De ce transfert résulte l'apparition d'un moment dipolaire à la surface qui entraîne l'abaissement du travail de sortie du matériau. Expérimentalement, la mesure de cette grandeur pour le système Na/Cu(111), présentée en figure 2.5.b, confirme cette considération théorique.

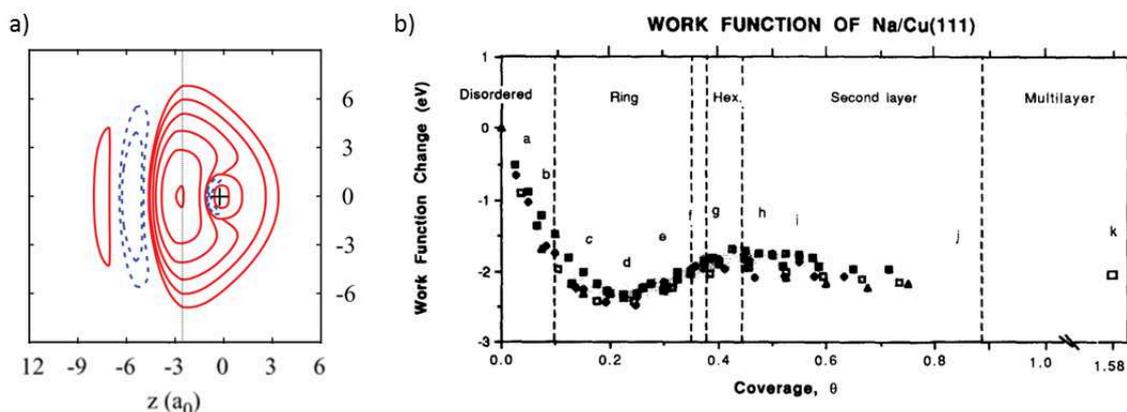


FIGURE 2.5 – (a) Charge locale théorique induite à la distance d'équilibre pour un atome de Na adsorbé sur Cu(111), selon [41]. Les contours rouges et bleus indiquent respectivement un accroissement et une absence de charge; (b) Évolution expérimentale du travail de sortie du système Na/Cu(111) en fonction du taux de couverture, selon [42].

De nombreux résultats expérimentaux ont mis en évidence le décalage de l'état de Shockley vers les basses énergies après dépôts d'alcalins [43]. Pour réaliser notre étude nous avons choisis de déposer du potassium, les couches obtenues étant de meilleure qualité qu'avec du sodium.

### 2.2.3 Accès aux états inoccupés de l'état de Shockley d'Ag/Cu(111)

L'évaporation des alcalins est réalisée en utilisant une source standard SAES-AMD (Alkali Metal Dispenser), chauffée par courant direct ( $I=4.70$  A). La surface d'Ag/Cu est maintenue à température ambiante. L'échantillon est ensuite transféré dans la chambre de photoémission, sur un manipulateur 5 axes refroidi à 80K qui permet de mesurer la dispersion de l'état de Shockley dans toutes les directions passant par  $\Gamma$ . Les premières observations effectuées en ARPES sur l'état de surface après dépôt de potassium ont confirmé le décalage global de l'état vers les basses énergies (figure 2.6.a). Le plus grand décalage obtenu est d'environ 550 meV. Néanmoins, la présence du potassium entraîne une forte augmentation de la largeur spectrale, ainsi qu'une forte diminution du rapport signal sur bruit (figure 2.6.b).

La largeur des contributions rend difficile la mesure des gaps de la structure de bande. Néanmoins, un traitement rigoureux des données permet d'extraire l'information. Les spectres sont divisés par la fonction de Fermi et normalisés en intensité. Les données sont ensuite lissées

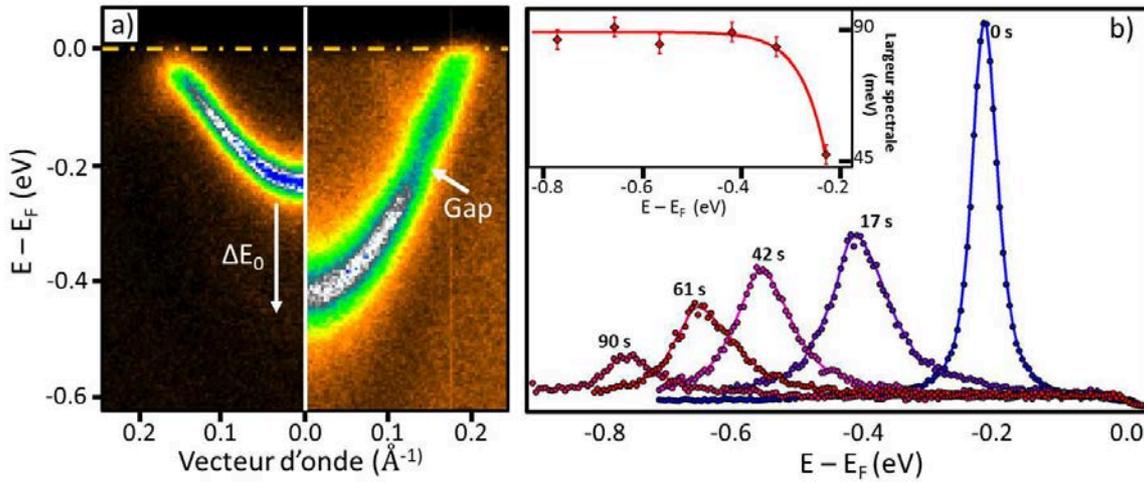


FIGURE 2.6 – (a) Mesure ARPES de l'état de Shockley de la triangulaire d'Ag/Cu avant (gauche) et après dépôt de potassium (droite); (b) Évolution du bas de bande de l'état en fonction du temps d'exposition aux alcalins. En insert : évolution de la largeur spectrale en fonction de l'énergie du bas de bande.

plusieurs fois à l'aide d'un algorithme de Savitzky-Golay utilisant un polynôme d'ordre 4. On termine la procédure en dérivant deux fois le signal. La figure 2.7 présente les résultats obtenus après traitement des données, dans les deux directions ( $\Gamma M$ ) et ( $\Gamma K$ ), pour la surface nue ainsi que pour deux taux de couverture différents donnant lieu à des décalages du bas de bande de 230 et 400 meV.

Pour la surface nue, dans cette représentation (figure 2.7.a), on identifie facilement le gap au point M, dont le bord supérieur est situé au-delà du niveau de Fermi. Dans la direction ( $\Gamma K$ ) en revanche, le gap au point K n'apparaît pas clairement. On devine néanmoins le repliement de la bande aux abords de la seconde zone de Brillouin. Un faible dépôt de potassium sur la surface entraîne le décalage de l'état de Shockley d'environ 230 meV (figure 2.7.b). La structure de bande est suffisamment descendue pour que les gaps aux points M et K se retrouvent entièrement dans les états occupés. On mesure ainsi au point M :  $\Delta E_M = E_{M2} - E_{M1} = 85 \pm 5 \text{ meV}$ ; et au point K :  $\Delta E_K = E_{K2} - E_{K1} = 37 \pm 5 \text{ meV}$ . Le gap au point K, initialement très proche du niveau de Fermi pour la surface nue et estimé à  $30 \pm 15 \text{ meV}$  apparaît de façon plus claire sur la mesure expérimentale de l'état dopé. On remarque également l'apparition d'une troisième bande, initialement entièrement dans les états inoccupés, dont le minimum se trouve au point K ( $E_{K3}$ ).

En augmentant le taux de couverture, on peut à nouveau décaler l'état de Shockley, et obtenir un dopage de l'ordre de 400 meV (figure 2.7.c). Pour les basses énergies, la structure de bande mesurée est identique à celle obtenue pour l'état dopé de 230 meV. L'amplitude du gap au point M est évaluée à  $\Delta E_M = 83 \pm 5 \text{ meV}$ , et celle du point K à  $\Delta E_K = 32 \pm 5 \text{ meV}$ . La troisième bande observée précédemment est également toujours présente sur cette nouvelle mesure. Lorsqu'on s'éloigne du point K dans la direction ( $\Gamma K$ ), on atteint le point M de la seconde zone de Brillouin, pour une valeur du vecteur d'onde  $k_{\parallel} = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ . La mesure de l'état de Shockley fortement dopé a révélé l'existence d'un gap supplémentaire au croisement de la bande avec ce point de haute symétrie, d'amplitude estimée à  $\Delta E_M^{(2)} = E_{M4} - E_{M3} = 50 \pm 15 \text{ meV}$ .

La mesure des gaps de basses énergies aux points M et K en fonction du taux de couverture ne révèle pas d'évolution marquée avec la quantité de potassium déposée. On suppose que, malgré la forte augmentation de la largeur spectrale, **la présence du potassium n'affecte pas de façon significative la structure de bande de l'état de Shockley engendrée par la reconstruction d'Ag/Cu(111)**. La forte détérioration du signal pour des taux de couverture plus importants, ainsi que le faible temps de vie des échantillons ont rendu impossible la mesure

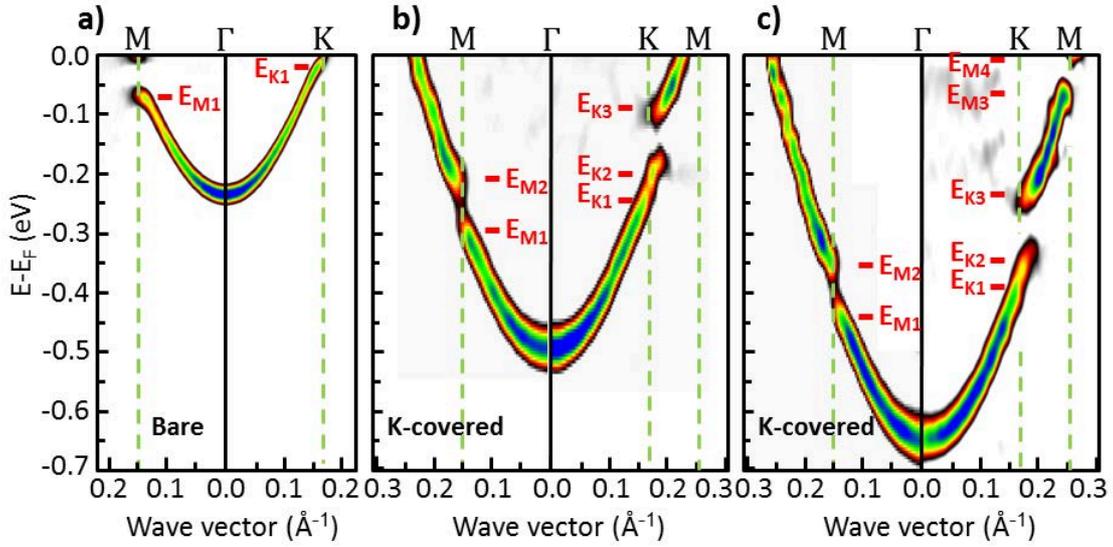


FIGURE 2.7 – Mesures ARPES de l'état de Shockley visualisées en dérivée seconde après traitement (voir texte) pour la surface nue (a) ainsi que pour un dopage de 230 meV (b) et de 400 meV (c).

de la structure de bande pour des décalages supérieurs à 400 meV.

## 2.3 Analyse de la symétrie et origine de la structure de bande

### 2.3.1 Considérations générales sur les réseaux 2D hexagonaux

Considérons de façon générale un réseau hexagonal 2D. La maille de Wigner-Seitz est hexagonale. La zone de Brillouin est également hexagonale mais tournée de  $\pi/6$  par rapport à la maille de Wigner-Seitz. Les éléments de symétrie ponctuelle des espaces directs et réciproques sont les mêmes. Considérons les points de haute symétrie M et K. Il existe 3 points M inéquivalents (M, M' et M'') non reliés par un vecteur du réseau réciproque, ainsi que deux points K inéquivalents (K et K') (figure 2.8.a). Pour analyser la structure de bande électronique, il est nécessaire de considérer le groupe du vecteur d'onde aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin, c'est à dire le sous-groupe du groupe ponctuel de symétrie du cristal qui conserve le vecteur d'onde à un vecteur du réseau réciproque près [44] :

$$G_{\vec{k}} = \{S / S(\vec{k}) = \vec{k} [\vec{G}]\} \quad (2.6)$$

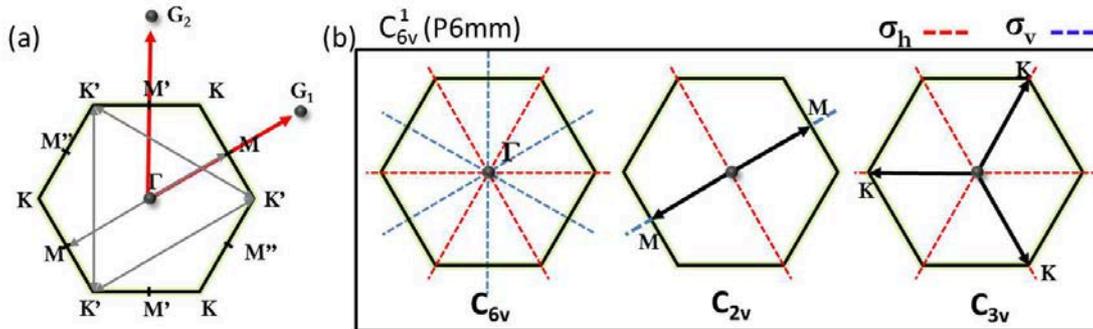


FIGURE 2.8 – (a) Représentation de la zone de Brillouin d'une maille hexagonale présentant les différents types de points M et K ainsi que les vecteurs du réseau réciproque connectant les points équivalents ; (b) Représentation des groupes du vecteur d'onde aux points  $\Gamma$ , M et K dans le cas d'un groupe de symétrie du cristal  $C_{6v}^1$ . Les symétries miroir sont reportées en pointillés rouges et bleus.

Partons du groupe d'espace de plus haute symétrie pour les réseaux 2D hexagonaux  $C_{6v}^1$  (P6mm), le groupe de symétrie du graphène. Ce cas correspond à celui présenté en figure 2.8.b pour la zone de Brillouin. Parmi ses éléments de symétrie se trouvent deux familles de miroirs  $\sigma_v$  et  $\sigma_h$ , passant respectivement par les points M et K de la zone de Brillouin. Au point  $\Gamma$ , le vecteur  $\vec{k} = \vec{0}$  est conservé selon toutes les opérations de symétrie du cristal. Le groupe du vecteur d'onde est  $C_{6v}$ . Au point M les opérations de symétrie conservant le vecteur sont une rotation d'ordre 2, la symétrie miroir  $\sigma_v$  passant par M ainsi qu'un second miroir  $\sigma_h$  orthogonal à  $\vec{k}_M$ . Le groupe du vecteur d'onde en ce point est donc  $C_{2v}$ . Au point K, les trois miroirs  $\sigma_h$  conservent le vecteur d'onde, ainsi que la rotation  $C_3$ . Le groupe est donc  $C_{3v}$ . Ces considérations sont importantes dans l'analyse de la structure de bande car les niveaux d'énergie associés à un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin sont liés aux représentations irréductibles de ces groupes de symétrie. Par exemple, le groupe  $C_{3v}$  du vecteur d'onde au point K est non abélien et possède une représentation irréductible E de dimension deux correspondant à un état deux fois dégénéré. C'est le cas notamment des bandes  $\pi$  du graphène et du célèbre point de Dirac caractérisé par le croisement de deux bandes de même symétrie entraînant la relation de dispersion linéaire autour du point K :

$$E_{\pm}(\vec{q}) = \pm \hbar v_F \vec{q} \quad (2.7)$$

avec  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_K$  le vecteur d'onde défini par rapport au point K et  $v_F$  la vitesse de Fermi.

A présent considérons la brisure de symétrie consistant à retirer une famille de miroirs du groupe du cristal. La disparition des miroirs  $\sigma_h$  passant par les points K entraîne un abaissement de la symétrie du groupe d'espace du cristal vers  $C_{3v}^1$  (P3m1). Les groupes de symétrie des vecteurs d'onde s'en trouvent également modifiés. A  $\Gamma$  le groupe ponctuel est maintenant  $C_{3v}$ , au point M il devient  $C_{1h}$  et au point K  $C_3$ . Le groupe du vecteur d'onde au point K est maintenant abélien. La représentation irréductible de dimension deux  $E$  se décompose en deux représentations de dimension un que nous notons  $E_1$  et  $E_2$  (voir annexe E). Cette brisure de symétrie conduit généralement à une levée de dégénérescence des états au point K, comme c'est le cas par exemple pour le graphène épitaxié sur Cu(111) [45]. Le cône de Dirac caractérisé par la relation de dispersion linéaire disparaît au profit de la relation caractéristique des fermions massiques :

$$E_{\pm}(\vec{q}) = \pm \sqrt{(\hbar v_F \vec{q})^2 + \Delta^2} \quad \text{avec} \quad \Delta = m^* v_F^2 \quad (2.8)$$

En revanche, si l'autre famille de miroirs  $\sigma_v$  est retirée, la situation est complètement différente. Le groupe ponctuel du cristal devient  $C_{3v}^2$  (P31m). Les nouveaux groupes du vecteur d'onde au point de haute symétrie sont  $C_{3v}$  à  $\Gamma$ ,  $C_{1h}$  au point M et  $C_{3v}$  au point K. le groupe du vecteur d'onde au point K reste inchangé par rapport au cas de plus haute symétrie et aucune levée de dégénérescence n'est attendue. Dans la suite, en nous appuyant sur ces considérations générales de symétrie, nous discutons plus en détail la structure de bande du système 1MC-Ag/Cu(111) par le biais d'une analyse d'électrons presque libres adaptée à l'étude des états de Shockley.

### 2.3.2 Structure de bande dans une description d'électrons presque libres

Dans une base d'ondes planes, les fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger au point  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin s'expriment comme la combinaison linéaire :

$$|\Psi_{\vec{k}}^{(p)}\rangle = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{(p)} |\vec{k} - \vec{G}\rangle \quad (2.9)$$

Avec  $|\vec{k} - \vec{G}\rangle$  l'onde plane associée au vecteur  $\vec{G}$  du réseau réciproque. Si le potentiel ressenti par les électrons est faible face à leur énergie cinétique, seules quelques composantes  $C_{\vec{G}^{(p)}}$  sont non négligeables en bord de zone de Brillouin et la structure de bande se rapproche de celle des électrons libres :

$$\epsilon_{\vec{G}}(\vec{k}_{\parallel}) \approx \frac{\hbar^2(\vec{k}_{\parallel} - \vec{G})^2}{2m^*} \quad (2.10)$$

**Au point  $\Gamma$**  ( $\vec{k} = \vec{0}$ ) l'énergie fondamentale est associée à l'état singulet  $|\vec{k} = \vec{0}, \vec{G} = \vec{0}\rangle = \text{constante}$ . Cette fonction d'onde est invariante selon toute opération de symétrie, ce quel que soit le groupe de symétrie du cristal considéré. Elle est donc associée à la représentation irréductible complètement symétrique  $A_1$ .

**Au point M** les premiers états sont associés aux deux ondes planes  $|\vec{k}_M\rangle$  et  $|\vec{k}_M - \vec{G}_1\rangle$ . Le groupe du vecteur d'onde au point M passe de  $C_{2v}$  dans le cas de plus haute symétrie, à  $C_{1h}$  lorsque l'on retire une famille de miroir, et vaut  $C_1$  dans le cas de plus basse symétrie où tous les miroirs ont été retirés. Dans les quatre cas de symétrie évoqués, le groupe du vecteur d'onde au point M est abélien et les représentations irréductibles qui le composent sont, de fait, de dimension 1, entraînant au point M la levée de dégénérescence entre les deux états considérés et ce quel que soit le groupe de symétrie de la surface, comme le montre la figure 2.9.

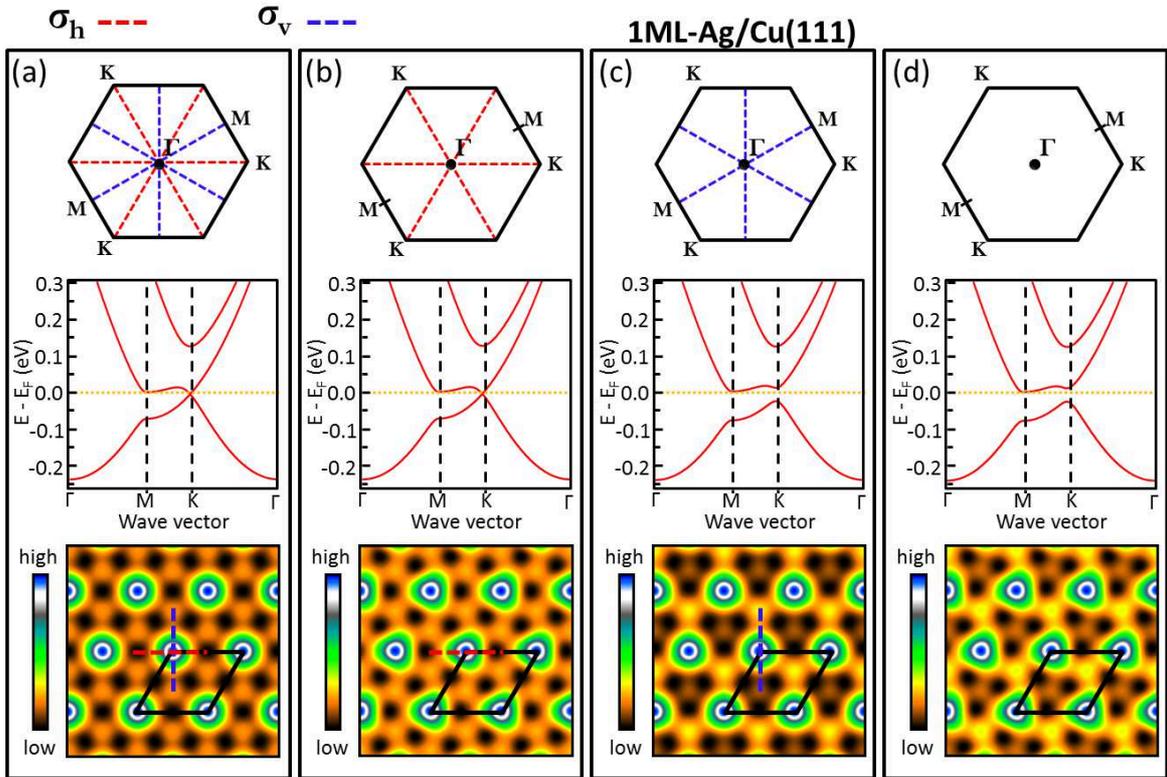


FIGURE 2.9 – Zones de Brillouin avec les éléments de symétrie, schémas de la structure de bande dans une description d'électrons presque libres et représentations du potentiel correspondant, dans les quatre cas des groupes d'espace :  $C_{6v}^1$  (a),  $C_{3v}^2$  (b),  $C_{3v}^1$  (c) and  $C_3$  (d). Selon [46]

**Au point K** les états les plus bas en énergie sont associés aux trois ondes planes  $|\vec{k}_K\rangle$ ,  $|\vec{k}_K - \vec{G}_1\rangle$  et  $|\vec{k}_K - \vec{G}_2\rangle$  (cf figure 2.8.a). Dans les deux premiers cas présentés en figure 2.9.(a,b), le groupe du vecteur d'onde en ce point est  $C_{3v}$ . Les caractères de la représentation  $\Gamma_K^{(1)}$  engendrée par ces trois fonctions d'onde sous les opérations de symétrie de  $C_{3v}$  sont inscrits dans le tableau suivant.

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_K^{(1)}$	3	0	1

$\Gamma_K^{(1)}$  se décompose de façon unique sur les représentations irréductibles de  $C_{3v}$  de sorte que :

$$\Gamma_K^{(1)} = \sum_{a_n} a_n \Gamma^{(n)} \quad (2.11)$$

On rappelle une conséquence du petit théorème d'orthogonalité qui permet de décomposer la représentation  $\Gamma_K^{(1)}$  sur les représentations irréductibles du groupe  $C_{3v}$ .

$$\frac{1}{h} \sum_R \chi^{*(n)}(R) * \chi(R) = a_n \quad (2.12)$$

où :

- $h$  est le nombre d'éléments du groupe,
- $\chi^{(n)}(R)$  est le caractère représentant l'opération de symétrie  $R$  dans la représentation irréductible  $(n)$ ,
- $\chi(R)$  est le caractère représentant l'opération de symétrie  $R$  dans la représentation réductible à décomposer,
- $a_n$  est le poids de la représentation irréductible dans la représentation réductible.

En utilisant la formule (2.12), ainsi que la table des caractères du groupe ponctuel  $C_{3v}$  donnée dans l'annexe E, on détermine la décomposition de  $\Gamma_K^{(1)}$  telle que :

$$\Gamma_K^{(1)} = A_1 \oplus E \quad (2.13)$$

où  $E$  est une représentation de dimension deux. L'introduction d'un potentiel caractérisé par un groupe d'espace  $C_{6v}^1$  ou  $C_{3v}^2$  est donc susceptible de lever la dégénérescence entre les états de base des représentations  $A_1$  et  $E$  mais en revanche, les deux états associés à la représentation  $E$  de dimension deux auront même énergie entraînant le croisement de deux bandes au point  $K$  (figure 2.9.(a,b)).

La brisure de symétrie consistant à retirer la famille de miroirs  $\sigma_h$  entraîne au point  $K$  le changement du groupe du vecteur d'onde qui passe alors de  $C_{3v}$  à  $C_3$ . La représentation  $E$  associée au doublet n'est plus irréductible et peut être décomposée en :

$$E = E_1 \oplus E_2 \quad (2.14)$$

où  $E_1$  et  $E_2$  sont des représentations irréductibles de  $C_3$ . L'introduction d'un potentiel caractérisé par le groupe d'espace  $C_{3v}^1$  (Figure 2.9.c) autorise donc pour un réseau 2D hexagonal l'ouverture d'un gap au point  $K$  entre les deux états initialement dégénérés. C'est le cas notamment pour la reconstruction triangulaire du système 1MC-Ag/Cu(111) qui présente cette symétrie. Les représentations irréductibles  $E_1$  et  $E_2$  sont associées aux états formant le gap de basse énergie de 32 meV. **L'existence de ce gap au point  $K$  est donc une conséquence directe de la brisure de symétrie induite par la reconstruction triangulaire.** L'état de base de la représentation totalement symétrique  $A_1$  est quant à lui associé à la troisième bande de plus haute énergie mesurée à l'aide des dépôts de potassium.

### 3 Reconstruction du potentiel de l'interface

Nous avons montré dans les sections précédentes que le dépôt d'adatoms d'alcalin sur la surface permettait d'accéder à la structure de bande de l'état sur une large gamme en énergie, et d'identifier plusieurs gaps aux points de haute symétrie. Dans la suite de ce travail nous proposons une analyse quantitative de cette structure en traitant le potentiel induit par la reconstruction d'Ag/Cu en perturbation par un modèle semi-empirique d'électrons presque libres.

#### 3.1 Estimation analytique au premier ordre du potentiel

##### 3.1.1 Éléments de Fourier du potentiel

Du fait de la dispersion pseudo-parabolique des états de Shockley, on choisit de décrire le système en utilisant un modèle d'électrons presque libres. La décomposition des fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger se fait sur une base d'ondes planes  $|\vec{k} - \vec{G}\rangle$  où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque associé à la super-périodicité de la reconstruction. On transpose donc le problème de l'action du potentiel dans l'espace direct vers l'espace réciproque, ce qui revient à analyser l'action de ses composantes de Fourier sur la structure de bande du système.

On considère un potentiel général  $V(\vec{r})$  ayant la périodicité de la sur-structure d'Ag/Cu(111). Ce potentiel se décompose en série de Fourier de sorte que :

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_n^{(p)}} V_{\vec{G}_n^{(p)}} e^{i\vec{G}_n^{(p)} \cdot \vec{r}} \quad (3.1)$$

où  $\vec{G}_n^{(p)}$  représente le  $n^{ieme}$  vecteur du réseau réciproque  $p^{ieme}$  voisin de  $\Gamma$ , c'est à dire placé sur le  $p^{ieme}$  anneau centré sur  $\Gamma$  (figure 3.1).

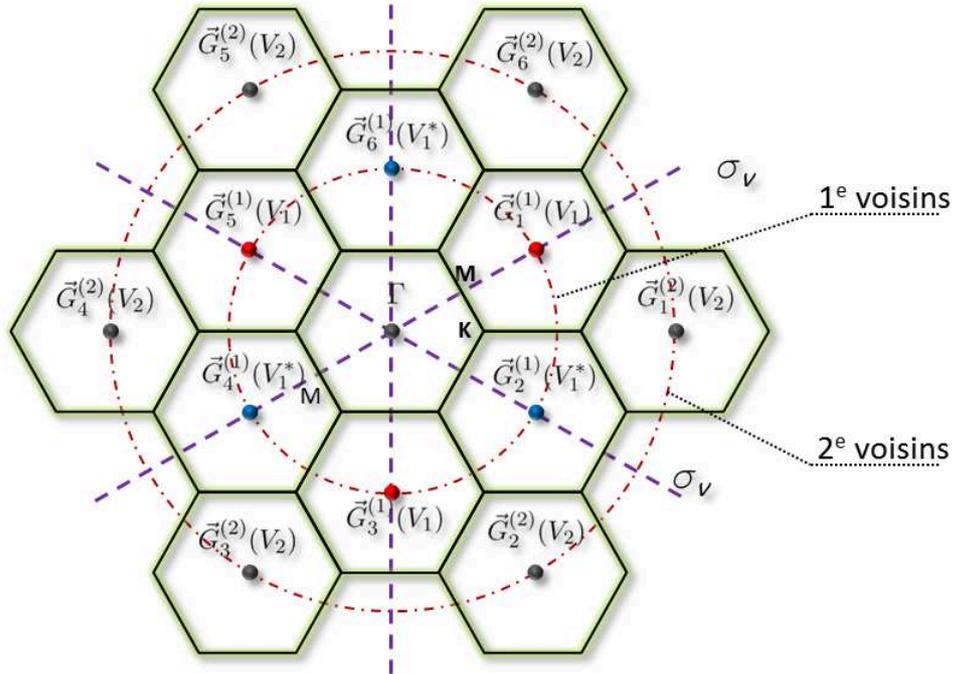


FIGURE 3.1 – Représentation dans l'espace réciproque des vecteurs du réseau  $\vec{G}_n^{(p)}$  et des composantes de Fourier du potentiel. Les pointillés violets repèrent les symétries miroir  $\sigma_v$  du groupe d'espace  $C_{3v}^1$ .

Pour une maille hexagonale, le réseau réciproque est lui aussi hexagonal. Le point  $\Gamma$  possède six noeuds premiers voisins notés  $\vec{G}_n^{(1)}$   $n = 1, 2, \dots, 6$  (premier anneau de la figure 3.1).

En raison de la brisure de symétrie engendrée par la reconstruction triangulaire de la sur-structure d'Ag/Cu(111), ces six points ne sont pas tous équivalents.  $\vec{G}_1^{(1)}$ ,  $\vec{G}_3^{(1)}$  et  $\vec{G}_5^{(1)}$  sont reliés entre eux par la rotation d'ordre 3. La composante de Fourier associée à ces trois vecteurs est donc la même et on pose  $V_{\vec{G}_n^{(1)}} = V_1$  pour  $n = 1, 3, 5$ . De la même manière  $\vec{G}_2^{(1)}$ ,  $\vec{G}_4^{(1)}$  et  $\vec{G}_6^{(1)}$  sont équivalents et  $V_{\vec{G}_n^{(1)}} = V_1'$  pour  $n = 2, 4, 6$ . La symétrie de renversement du temps, qui transforme un vecteur d'onde en son opposé, relie ces deux ensembles de points. En effet, si  $V_{\vec{G}}$  est la composante de Fourier associée à  $\vec{G}$  alors  $V_{-\vec{G}} = V_{\vec{G}}^*$ . Par conséquent on écrit  $V_1' = V_1^*$ .

On peut tenir un raisonnement similaire pour les vecteurs du réseau réciproque  $\vec{G}_n^{(2)}$  deuxièmes voisins de  $\Gamma$ . L'axe de rotation d'ordre 3 ainsi que le renversement du temps permet d'écrire  $V_{\vec{G}_n^{(2)}} = V_2$  pour  $n = 1, 3, 5$  et  $V_{\vec{G}_n^{(2)}} = V_2^*$  pour  $n = 2, 4, 6$ . Or le groupe de symétrie du cristal possède également un ensemble de trois miroirs  $\sigma_v$  (représentés en pointillés violets sur la figure 3.1). Cette symétrie miroir impose l'équivalence entre les groupes de vecteurs  $(\vec{G}_1^{(2)}, \vec{G}_3^{(2)}, \vec{G}_5^{(2)})$  et  $(\vec{G}_2^{(2)}, \vec{G}_4^{(2)}, \vec{G}_6^{(2)})$ . La composante de Fourier associée à ces vecteurs est donc identique ce qui conduit à écrire  $V_2 = V_2^*$ . La symétrie miroir de la sur-structure triangulaire impose donc à la deuxième composante de Fourier du potentiel d'être réelle.

### 3.1.2 Expressions analytiques des gaps en première approximation

On veut à présent déterminer l'effet de ces composantes de Fourier sur la structure de bande de l'état de Shockley aux points M et K.

#### Au point M

En première approximation, le point M est situé entre deux noeuds du réseau réciproque associés aux vecteurs  $\vec{0}$  ( $\Gamma$ ) et  $\vec{G}_1^{(1)}$ . Dans une description minimale, on écrit les fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger comme la combinaison linéaire des deux ondes planes associés à ces deux vecteurs :

$$|\Psi_{k_M}^{\rightarrow}\rangle = C_{k_M} |\vec{k}_M\rangle + C_{k_M - \vec{G}_1^{(1)}} |\vec{k}_M - \vec{G}_1^{(1)}\rangle \quad (3.2)$$

dans cette base l'Hamiltonien s'écrit

$$H = \begin{pmatrix} E_M & V_1 \\ V_1^* & E_M \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

avec

$$E_M = E_0 + \frac{\hbar^2 (\frac{G_1}{2})^2}{2m^*} \quad (3.4)$$

La diagonalisation de l'Hamiltonien nous donne :

$$\begin{cases} E^{\pm} = E_M \pm |V_1| \\ |\Psi_{k_M}^{\pm}\rangle = |\vec{k}_M\rangle \pm |\vec{k}_M - \vec{G}_1^{(1)}\rangle \end{cases} \quad (3.5)$$

ce qui conduit à écrire

$$\Delta E_M = 2 \cdot |V_1| \quad (3.6)$$

On remarque que les fonctions d'ondes trouvées respectent la symétrie de la représentation  $A'$  du groupe ponctuel  $C_{1v}$  et sont symétriques par rapport au miroir  $\sigma_v$  passant par le point M (cf annexe E).

#### Au point K

Le point K est situé à égale distance des noeuds du réseau réciproque associés aux vecteurs  $\vec{0}$  ( $\Gamma$ ),  $\vec{G}_1^{(1)}$  et  $\vec{G}_2^{(1)}$ . En première approximation, les fonctions d'ondes s'écrivent :

$$|\Psi_{k_K}^i\rangle = C_{k_K}^i |\vec{k}_K\rangle + C_{k_K - \vec{G}_1^{(1)}}^i |\vec{k}_K - \vec{G}_1^{(1)}\rangle + C_{k_K - \vec{G}_2^{(1)}}^i |\vec{k}_K - \vec{G}_2^{(1)}\rangle \quad (3.7)$$

En accord avec les déductions faites sur le potentiel précédemment, dans la base de ces trois ondes, l'Hamiltonien au point K s'écrit :

$$H = \begin{pmatrix} E_K & V_1 & V_1^* \\ V_1^* & E_K & V_1 \\ V_1 & V_1^* & E_K \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

avec

$$E_K = E_0 + \frac{\hbar^2(|\vec{G}_1 + \vec{G}_2|)^2}{2m^*} \quad (3.9)$$

La diagonalisation de l'Hamiltonien nous permet de déterminer trois valeurs propres :

$$\begin{cases} E_{K1} = E_K - \mathcal{R}_e(V_1) - \sqrt{3}\mathcal{I}_m(V_1) \\ E_{K2} = E_K - \mathcal{R}_e(V_1) + \sqrt{3}\mathcal{I}_m(V_1) \\ E_{K3} = E_K + 2\mathcal{R}_e(V_1) \end{cases} \quad (3.10)$$

ainsi que les vecteurs propres associés :

$$\begin{cases} |\Psi_{k_K}^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|k_K\rangle + \epsilon|k_K - \vec{G}_1\rangle + \epsilon^2|k_K - \vec{G}_2\rangle) \\ |\Psi_{k_K}^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|k_K\rangle + \epsilon^2|k_K - \vec{G}_1\rangle + \epsilon|k_K - \vec{G}_2\rangle) \\ |\Psi_{k_K}^3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|k_K\rangle + |k_K - \vec{G}_1\rangle + |k_K - \vec{G}_2\rangle) \end{cases} \quad \text{avec } \epsilon = e^{i\frac{2\pi}{3}} \quad (3.11)$$

Nous supposons dans un premier temps que la partie imaginaire de  $V_1$  est petite par rapport à sa partie réelle. En réalité, les solutions décrites ci-dessus présentent une périodicité de  $\frac{2\pi}{3}$  par rapport à la phase du potentiel qui sera discutée en détails dans la section 4.1.1. Dans le cas donc où  $\mathcal{I}_m(V_{G_1}) \ll \mathcal{R}_e(V_{G_1})$ ,  $E_{K3}$  est une solution de haute énergie associée à la représentation non dégénérée  $A_1$  totalement symétrique (comme le suggère la fonction d'onde  $|\Psi_{k_K}^3\rangle$ ), correspondant à la troisième bande identifiée au point K grâce au dépôt d'alcalins.  $E_{K1}$  et  $E_{K2}$  sont, quant à elles, deux solutions très proches correspondant aux états formant le gap de 32 meV mesuré dans la structure de bande à basse énergie. De fait les fonctions d'ondes  $|\Psi_{k_K}^1\rangle$  et  $|\Psi_{k_K}^2\rangle$  respectent la symétrie des représentations irréductibles notées  $E_1$  et  $E_2$  du groupe ponctuel  $\bar{C}_3$ .

On déduit de l'ensemble d'équations (3.10) :

$$\Delta E_K = E_{K2} - E_{K1} = 2\sqrt{3}\mathcal{I}_m(V_{G_1}) \quad (3.12)$$

On constate qu'au premier ordre, le gap au point K ne dépend que de la partie imaginaire de  $V_1$ . Dans le cas du groupe d'espace  $C_{6v}^1$  (P6mm), la rotation d'ordre 6 relie l'ensemble des vecteurs du réseau réciproque  $\vec{G}_n^{(1)}$ , imposant à la première composante la condition  $V_1 = V_1^*$ . Cela se traduit par une partie imaginaire nulle, impliquant la fermeture du gap :  $E_{K1} = E_{K2}$ . De la même manière, dans le cas du groupe  $C_{3v}^2$  (P31m), la symétrie imposée par les miroirs  $\sigma_h$  relie l'ensemble des vecteurs  $\vec{G}_n^{(1)}$ . Dans ces deux cas, le gap au point K est nul, en accord avec l'analyse effectuée précédemment à l'aide de considérations de symétrie.

### 3.1.3 Estimation du potentiel au premier ordre

L'analyse de la structure de bande aux points de haute symétrie à l'aide d'un modèle d'électrons presque libres nous permet d'obtenir en première approximation une expression analytique des gaps aux points M et K en fonction uniquement de la première composante de Fourier  $V_1$  du potentiel. De plus, les mesures ARPES présentées précédemment nous ont permis de mesurer avec précision la valeur de ces gaps. En première approximation on peut donc écrire que :

$$\left. \begin{aligned} 2|V_1| &= 80 \text{ meV} \\ 2\sqrt{3}\mathcal{I}_m(V_1) &= 32 \text{ meV} \end{aligned} \right] \Rightarrow V_1 = 39 + i.9 \text{ meV} \quad (3.13)$$

A partir de la valeur estimée de cette composante de Fourier nous pouvons, en utilisant l'expression (3.1), reconstruire le potentiel dans l'espace direct (figure 3.2.b).

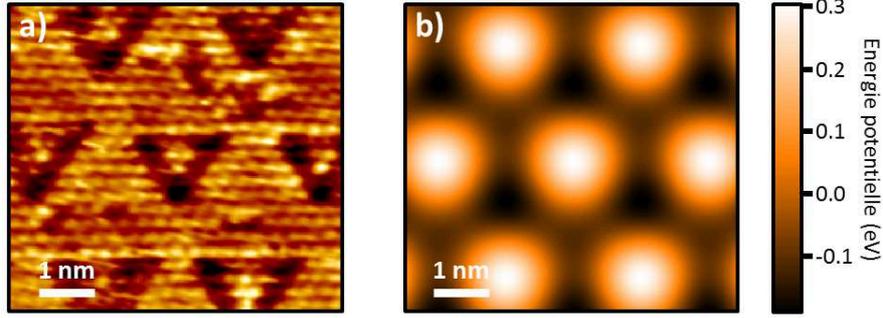


FIGURE 3.2 – (a) Image STM de la reconstruction d'Ag/Cu(111); (b) Potentiel à une composante de Fourier  $V_1 = 39 + i.9 \text{ meV}$  reconstruit dans l'espace direct.

Grâce au dépôt de potassium sur la surface, nous avons également mis en évidence un deuxième gap au point M de la zone de Brillouin. Son amplitude est en réalité liée à la deuxième composante de Fourier du potentiel  $V_2$ . Néanmoins la description de ce gap nécessite de tenir compte d'un plus grand nombre d'ondes planes, rendant la diagonalisation analytique de l'Hamiltonien difficile. La simulation des propriétés électroniques, et notamment de la structure de bande, à partir d'un calcul numérique permet néanmoins d'estimer la valeur de cette composante.

## 3.2 Calcul de la structure de bande et ajustement du potentiel

### 3.2.1 Principe du calcul

Nous désirons à présent effectuer un calcul plus complet permettant d'affiner la valeur du potentiel précédemment déduite et d'extraire la deuxième composante de Fourier. Ce même calcul nous permettra par la suite de reconstruire l'ensemble des propriétés électroniques du système, dans l'espace direct ainsi que dans l'espace réciproque.

Nous étendons l'approximation réalisée sur l'espace de Hilbert en considérant cette fois ci un grand nombre d'ondes planes associées aux 36 noeuds du réseau réciproque premiers voisins de  $\Gamma$ . L'espace réciproque considéré est représenté en figure 3.3. Pour la gamme en énergie explorée, l'action du reste des contributions sur la structure de bande dans la première zone de Brillouin est négligeable. Dans ce calcul plus général, nous considérons l'action d'un potentiel  $V$  ne présentant que deux composantes de Fourier,  $V_1$  complexe et  $V_2$  réelle, en accord avec le groupe de symétrie  $C_{3v}^1$ . Pour tout vecteur d'onde de la première zone de Brillouin, nous diagonalisons l'Hamiltonien construit de la façon suivante :

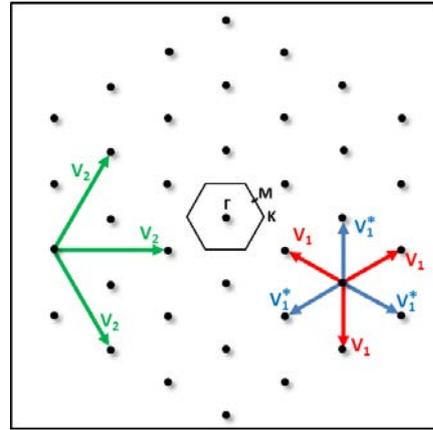


FIGURE 3.3 – Représentation de l'espace réciproque restreint considéré. Les points noirs repèrent les noeuds du réseau réciproque. Les flèches de couleur caractérisent le couplage orienté entre premiers et deuxièmes voisins.

- Les éléments diagonaux sont définis à partir de la dispersion parabolique des 37 ondes planes  $\mathcal{H}_{ii} = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot |\vec{k} - \vec{G}_i|^2$ .
- Le couplage entre deux noeuds du réseau réciproque premiers voisins  $i$  et  $j$  est fonction de la première composante de Fourier du potentiel et vaut soit  $V_1$  soit  $V_1^*$  en fonction de l'orientation du vecteur  $(\vec{G}_i - \vec{G}_j)$  comme indiqué sur la figure 3.3.

- Les éléments de matrice couplant deux noeuds du réseau réciproque deuxièmes voisins sont égaux à  $V_2$
- Les autres éléments de matrice de H sont nuls.

Dans ce calcul,  $\vec{k}$  appartient par définition à la première zone de Brillouin.

### 3.2.2 Calcul de la structure de bande

En utilisant la première composante de Fourier  $V_1 = 39 + i9$  meV extraite de l'approximation au premier ordre, le calcul des solutions dans un espace de Hilbert moins restreint entraîne une légère modification des valeurs des gaps aux points M et K (de l'ordre de 10meV au point M). Nous proposons d'ajuster  $V_1$  pour faire coïncider les valeurs issues de la diagonalisation de l'Hamiltonien avec celles mesurées expérimentalement. On utilise pour cela une procédure itérative basée sur l'expression analytique des gaps obtenus en première approximation.

A l'itération  $i$ , on calcule l'amplitude des gaps aux points M et K en utilisant la valeur du potentiel  $V_1^i$  :

$$V_1^i \rightarrow \begin{cases} \Delta E_M^i \\ \Delta E_K^i \end{cases} \quad (3.14)$$

On calcule ensuite l'écart entre les gaps calculés et les valeurs trouvées expérimentalement aux points M et K :

$$\begin{aligned} \Delta^2 E_M^i &= \Delta E_M^i - \Delta E_M^{exp} \\ \Delta^2 E_K^i &= \Delta E_K^i - \Delta E_K^{exp} \end{aligned} \quad (3.15)$$

On extrait ainsi deux nouvelles valeurs pour le module et la partie imaginaire du potentiel :

$$|V_1^{i+1}| = |V_1^i| - \frac{1}{2} \Delta^2 E_M^i \quad (3.16)$$

$$\mathcal{I}_m(V_1^{i+1}) = \mathcal{I}_m(V_1^i) - \frac{1}{2\sqrt{3}} \Delta^2 E_K^i \quad (3.17)$$

Les coefficients utilisés assurant la convergence du calcul sont extraits des relations (3.6) et (3.12). Cette procédure permet d'obtenir une meilleure estimation de  $V_1$  :

$$V_1 = 47 + i 9.6 \text{ meV} \quad (3.18)$$

Une fois  $V_1$  déterminée, on résout l'équation de Schrödinger pour tous les points de la zone de Brillouin. Ce calcul nous donne accès à la structure de bande dans les directions  $(\Gamma M)$  et  $(\Gamma K)$  que l'on compare aux résultats expérimentaux.

La figure 3.4 présente la comparaison de la structure de bande théorique calculée à partir de la nouvelle valeur de  $V_1$  avec les points expérimentaux mesurés, dans le cas de l'état de Shockley dopé de 400 meV. A basse énergie, la structure de bande est parfaitement reproduite. Les amplitudes des gaps aux points M et K coïncident parfaitement et l'état associé au bas de la troisième bande au point K est trouvé à la bonne énergie. A plus haute énergie, on observe un écart croissant entre les bandes théoriques et expérimentales. En effet, pour ces énergies, le comportement des états de Shockley s'écarte de celui des électrons presque libres et la dispersion n'est de fait plus parfaitement parabolique [47].

Dans la direction  $(\Gamma K)$ , lorsque la bande expérimentale croise le point M dans la seconde zone de Brillouin, on observe expérimentalement l'ouverture d'un gap supplémentaire. Ce gap est reproduit par les calculs mais se trouve à plus haute énergie. L'amplitude de ce gap dépend simultanément de  $V_1$  et de  $V_2$ . Dans ce calcul, les perturbations au deuxième ordre sont prises en compte. De fait, dans le cas où  $V_2$  est nul, le second gap au point M existe malgré tout. En revanche, si on augmente la valeur de  $V_2$ , on augmente l'amplitude de ce gap. Manuellement, on ajuste  $V_2$  de façon à retrouver dans la dispersion théorique l'amplitude expérimentale mesurée. Cet ajustement nous conduit à estimer  $V_2$  à 15 meV. A l'instar du potentiel à une composante, on peut reconstruire le nouveau potentiel déduit de l'ajustement de la structure de bande dans l'espace direct (figure 3.5).

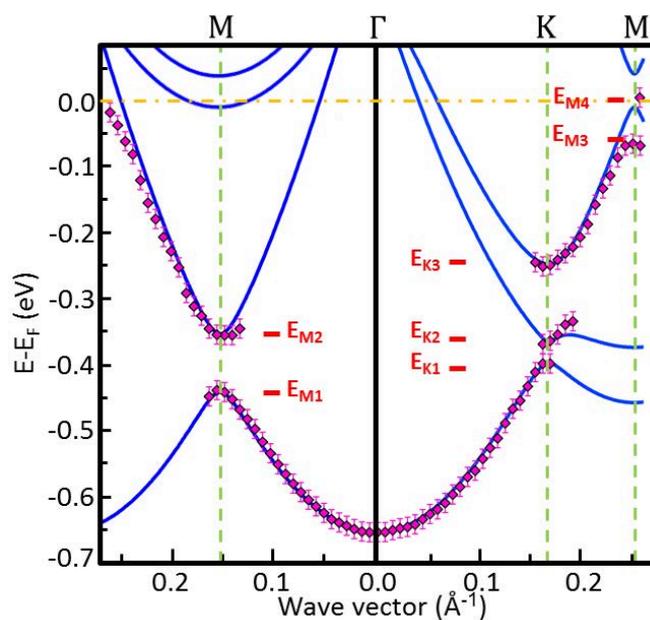


FIGURE 3.4 – Dispersion calculée (bleu) pour ( $V_1 = 47 + i 9.6$  meV,  $V_2 = 15$  meV) et dispersion expérimentale (violet), dans les directions ( $\Gamma M$ ) et ( $\Gamma K$ ), pour l'état de Shockley dopé (400meV).

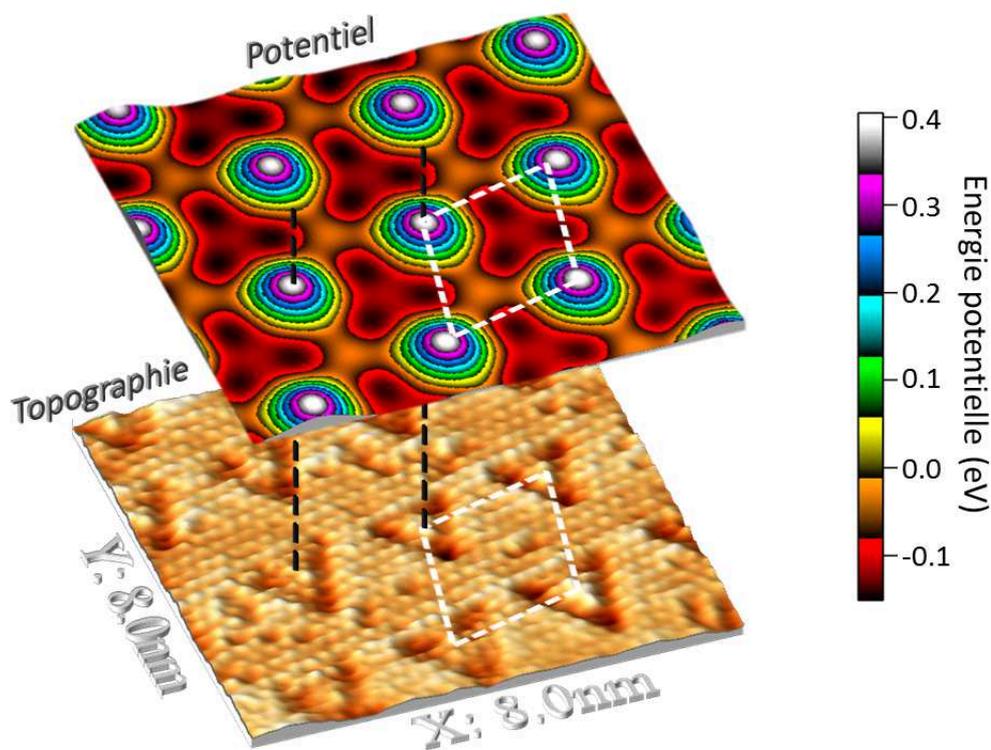


FIGURE 3.5 – Visualisation dans l'espace direct de la topographie de la surface et du potentiel à deux composantes de Fourier déterminé par ajustement de la structure de bande.

## 4 Reconstruction des propriétés électroniques.

A partir du potentiel à deux composantes déduit nous pouvons, en diagonalisant l'Hamiltonien, accéder à l'ensemble des fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger en tout point de la première zone de Brillouin. Grâce à ces solutions nous pouvons simuler les propriétés électroniques de l'état de surface dans l'espace direct ainsi que dans l'espace réciproque, permettant à la fois de déduire la phase du potentiel par rapport à la reconstruction, mais aussi d'accéder à l'évolution du poids spectral observé en photoémission.

### 4.1 LDOS et phase du potentiel

#### 4.1.1 Problème de la phase

Le potentiel déduit des calculs précédents possède le même groupe d'espace que la reconstruction de la surface, à savoir  $C_{3v}^1$ . Sa représentation dans l'espace direct montre que le maximum de ce potentiel correspond à un axe de rotation  $C_3$ . La figure 4.1.a présente l'image topographique de la surface sur laquelle on reporte les éléments de symétrie du groupe dans la maille élémentaire. Les symétries miroirs sont indiquées par les segments bleus et les différents centres de rotation  $C_3$  par les points blancs.

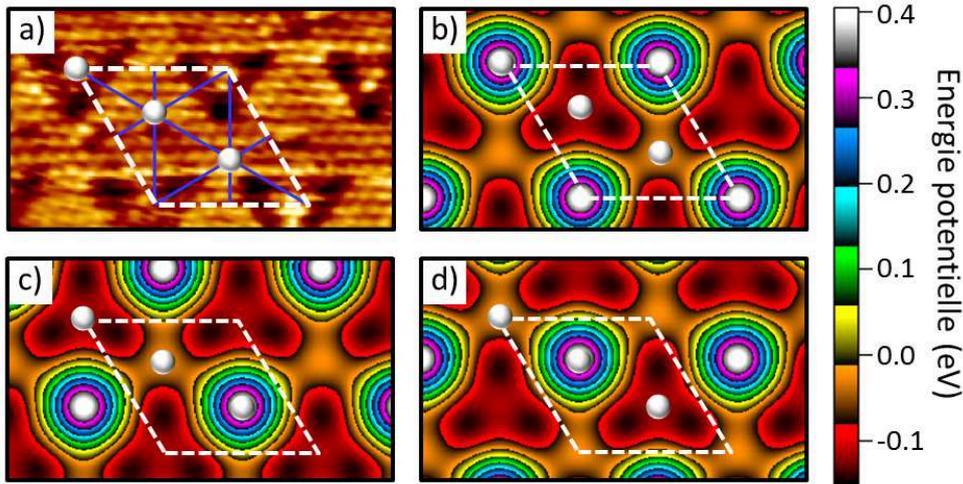


FIGURE 4.1 – (a) Image STM de la reconstruction triangulaire. La maille élémentaire est représentée en pointillés blancs. Les miroirs  $\sigma_v$  sont repérés dans la maille par les segments bleus et les axes de rotation d'ordre 3 par les points blancs; (b-d) Représentations des trois phases possible du potentiel ( $V, V'$  et  $V''$ ) par rapport à la maille élémentaire de la surface.

Il existe dans la maille élémentaire trois centres de rotation  $C_3$  et donc trois possibilités pour positionner le potentiel par rapport à la sur-structure, présentées sur les figures 4.1.(b,c,d). Ce problème est en réalité équivalent à celui de la périodicité des équations (3.5) et (3.10) par rapport à la phase de la première composante de Fourier du potentiel, évoqué en section 3.1.2. En effet, à partir de  $V$ , on peut construire deux autres potentiels  $V'$  et  $V''$  dont les premières composantes de Fourier valent respectivement  $V'_1 = e^{i\frac{2\pi}{3}} V_1$  et  $V''_1 = e^{-i\frac{2\pi}{3}} V_1$ . Ces trois potentiels conduisent à des structures de bande identiques. Leur reconstruction dans l'espace direct conduit aux trois phases possibles représentées en figure 4.1.(b,c,d). La comparaison seule de la structure de bande ne permet pas de résoudre ce problème. Il est donc nécessaire d'analyser l'influence du potentiel sur les propriétés électroniques dans l'espace direct.

### 4.1.2 Simulation de la LDOS

Par spectroscopie tunnel, on peut aller sonder la conductance différentielle locale  $dI/dV(\vec{r})$ , proportionnelle à la densité locale des électrons à la surface (dans l'approche de Tersoff-Hamann à basse température, voir annexe A). La figure 4.2.b reporte les quatre spectres enregistrés au centre des quatre zones caractéristiques de la reconstruction à savoir les sites "hcp", "fcc1", "fcc2" et "side" (figure 4.2.a). Les centres des trois premiers sites correspondent aux trois axes de rotation  $C_3$  de la maille définis dans la section précédente. Le site "side" repère quant à lui le bord extérieur des dislocations.

Sur ces spectres de conductance, à basse énergie près du bas de bande (-0.2 eV), on constate que les électrons sont principalement localisés sur les sites fcc1, fcc2 et sur les bords des triangles. Au centre des dislocations, la densité d'état est plus faible. Près du niveau de Fermi, on observe une diminution brutale de la densité d'état pour les quatre sites, relative à l'ouverture des premiers gaps aux points M et K dans la dispersion, repérés par la bande verte sur les figures 4.2.(b,d,e). En dessous de ce gap, à -70 meV, les électrons se localisent principalement sur les sites fcc1. Au-dessus, à 40 meV, la tendance est moins marquée mais on détecte légèrement plus d'électrons sur les sites fcc2. À environ 140 meV au-dessus du niveau de Fermi, on constate une augmentation de la densité d'état sur les sites hcp, due à l'apparition de la troisième bande au point K de la zone de Brillouin. Enfin à plus haute énergie, autour de 350 meV, on observe une relocalisation des électrons sur les bords des dislocations, et une déplétion dans la densité d'état pour les autres sites. Cet effet est lié à l'ouverture du second gap au point M dans la structure de bande à haute énergie, repéré par la bande jaune sur les figures 4.2.(b,d,e).

Numériquement, la diagonalisation de l'Hamiltonien donne accès à l'ensemble des fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger pour tous les vecteurs de la zone de Brillouin. Nous avons effectué le calcul des solutions pour 1200 points (indexés  $i$ ) à l'intérieur de cette première zone de Brillouin, chacun étant associé à une surface élémentaire identique de l'espace réciproque. En tout point  $\vec{k}_i$ , la diagonalisation de l'Hamiltonien dans un espace comprenant 37 ondes planes conduit à trouver 37 solutions (indexées  $j$ )  $|\psi(\vec{k}_i, E_{i,j}, \vec{r})\rangle$  associées aux niveaux d'énergie  $E_{i,j}$ . En effectuant la sommation de la densité d'état associée à chaque solution sur l'ensemble de la zone de Brillouin, en fonction de l'énergie, on obtient la densité locale électronique  $\rho(E, \vec{r})$ , telle que :

$$\rho(E, \vec{r}) = \sum_i \sum_j |\psi(\vec{k}_i, E_{i,j}, \vec{r})|^2 \cdot e^{-\left(\frac{E-E_{i,j}}{\Delta E}\right)^2} \quad (4.1)$$

Chaque état solution est associé à une distribution gaussienne dont la largeur  $\Delta E$  est ajustée pour reproduire la largeur expérimentale (20 meV). La figure 4.2.d reporte la LDOS calculée pour les quatre sites identifiés par rapport au potentiel présenté en figure 4.2.c.

La comparaison de ces calculs avec les mesures de conductance locale effectuées nous permet de conclure directement sur la phase du potentiel par rapport à la reconstruction triangulaire de la surface. En effet, **la correspondance entre les spectres théoriques et expérimentaux ne peut se faire que si le maximum de potentiel correspond au site hcp de la surface**. Notamment, le spectre calculé au niveau de ce maximum (en vert) présente toutes les caractéristiques de celui mesuré sur la dislocation, à savoir une faible densité d'état à basse énergie, un accroissement rapide dans la partie supérieure du gap ainsi qu'à 140 meV et une déplétion à haute énergie. Les autres spectres calculés montrent également un transfert de poids spectral entre les sites fcc1 et fcc2 de part et d'autre du gap. A haute énergie, les calculs montrent également la tendance des électrons à se localiser sur les bords des dislocations.

Grâce à ces calculs, une dernière réponse peut être apportée quant à la phase (au signe) de la deuxième composante de Fourier du potentiel. En effet, nous avons déduit par des arguments de symétrie que cette composante est nécessairement réelle. Nous l'avons également estimé à environ 15 meV en comparant l'amplitude des gaps théoriques et expérimentaux. Néanmoins des résultats similaires peuvent être obtenus en imposant à  $V_2$  une valeur négative.

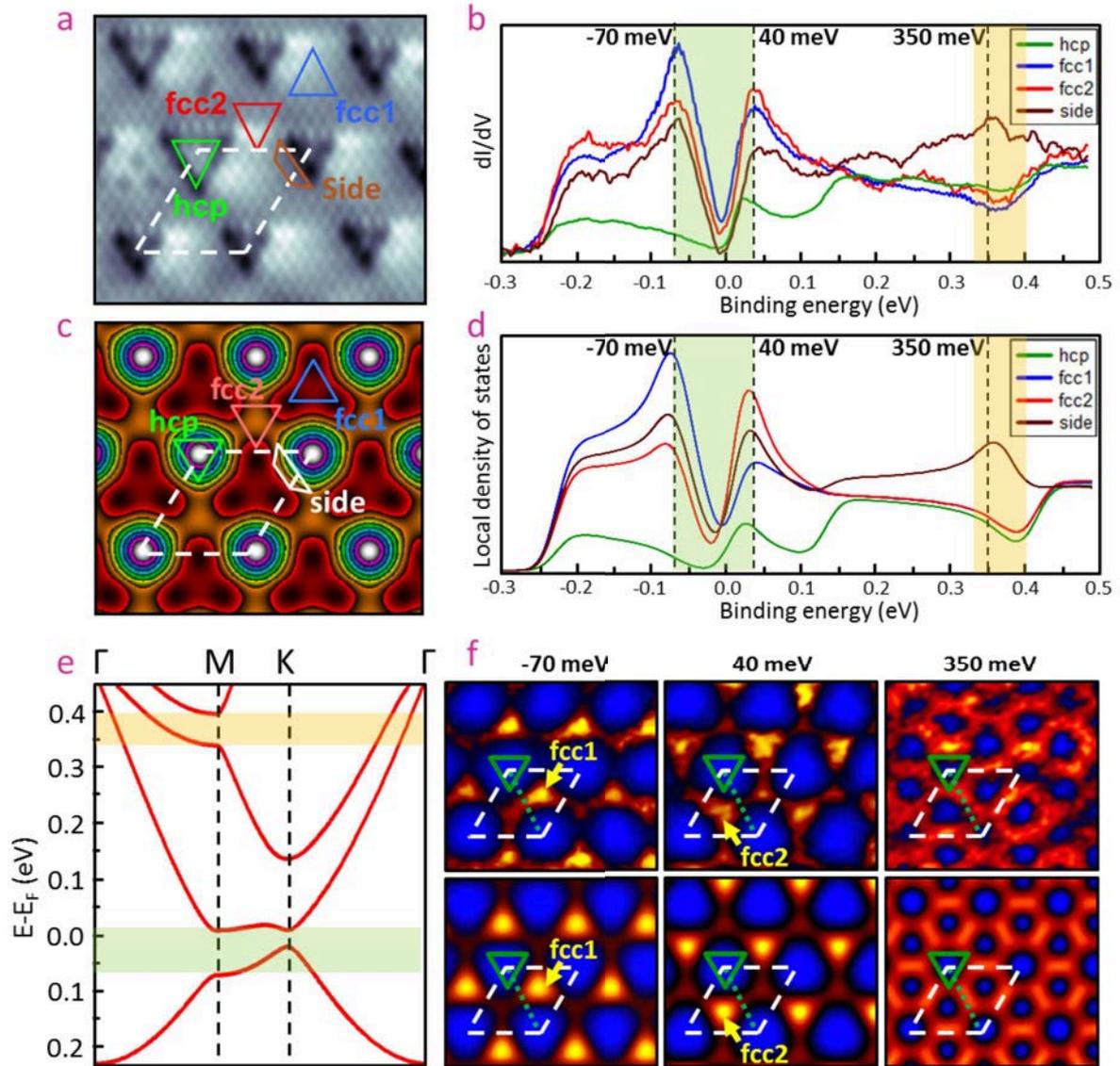
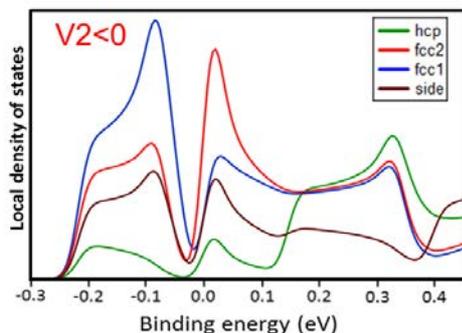


FIGURE 4.2 – (a,b) Spectres de conductance différentielle locale (b) mesurés aux centres des quatre sites : hcp, fcc1, fcc2 et side, repérés sur l'image STM (a) ( $I=1\text{nA}$ ,  $V_{\text{stab}}=0.8\text{eV}$ ,  $T=5\text{K}$ ); (c,d) Spectres LDOS théoriques (d) obtenus pour les mêmes quatre sites repérés par rapport au potentiel calculé (c) ( $\Delta E = 20\text{ meV}$ , voir texte); (e) Structure de bande théorique du système calculée avec le potentiel présenté en (c). Sur les figures (b), (d) et (e) on reporte la position des gaps associés à la première (bande verte) et à la deuxième (bande jaune) composante de Fourier du potentiel; (f) Cartographies expérimentales  $dI/dV$  (en haut) et LDOS calculée (en bas) dans le plan  $(x,y)$  pour trois énergies  $-70$ ,  $40$  et  $350\text{ meV}$ , reportées sur les spectres (b) et (d). La maille élémentaire et le site hcp sont repérés respectivement par les pointillés blancs et le triangle vert.



La figure ci-contre présente la LDOS théorique obtenue à partir d'un potentiel où la première composante  $V_1$  est identique à celle utilisée pour calculer les spectres de la figure 4.2.d, mais où  $V_2$  est cette fois négative. On constate dans ce cas qu'à haute énergie, la localisation des électrons est inversée par rapport au cas  $V_2 > 0$ . On observe une déplétion d'états sur les bords des dislocations et une relocalisation au centre des sites hcp, fcc1 et fcc2. Ce cas, même s'il conduit à la même structure de bande, est à exclure par comparaison avec les spectres de conductance locale enregistrés.

### Cartographies de densité d'état

La mesure expérimentale de la conductance ainsi que le calcul théorique de la LDOS peuvent être effectués en tout point de l'espace direct, pour toute énergie située entre  $-0.3$  et  $+0.5$  eV. On obtient ainsi deux ensembles de données de la forme  $dI/dV(x, y, E)$  et  $\rho_{theo}(x, y, E)$  pour lesquels on peut choisir différentes représentations. Dans la figure 4.2.f nous reportons (en haut) des cartographies de conductance locale représentées dans le plan  $(x, y)$  pour trois énergies caractéristiques  $-70$ ,  $40$  et  $350$  meV (reportées sur les spectres de la figure 4.2.a.). La partie inférieure de la figure présente les cartographies correspondantes de densité d'état théorique.

A  $-70$  meV, au niveau du bord inférieur du gap, on constate que la densité d'état est principalement localisée au niveau des sites fcc1, en accord avec les spectres de conductance obtenus. Pour le bord supérieur du gap, le calcul montre que les électrons se localisent majoritairement sur les sites fcc2. Cependant cette tendance est moins marquée sur les mesures expérimentales. Pour finir, à haute énergie, près du second gap au point M, on observe l'apparition d'un motif de plus petite périodicité, reflet de l'action de la deuxième composante de Fourier du potentiel. On constate ici, en accord avec les mesures précédentes, que la densité d'état présente un minimum au centre des sites hcp, fcc1 et fcc2.

## 4.2 Simulation des cartes d'intensité ARPES

Si, dans le réseau réciproque, l'énergie est périodique, ce n'est pas le cas du poids spectral mesuré en photoémission. Prenons par exemple la dispersion enregistrée dans la direction  $(\Gamma M)$ , représentée dans la partie droite de la figure 4.3.a (les spectres sont divisés par la fonction de Fermi). Pour la première bande, sous le gap, le poids spectral est principalement localisé dans la première zone de Brillouin. De par l'ouverture de ce gap, la bande se replie dans la seconde zone pour respecter la périodicité de l'espace réciproque. Cependant à l'approche du bord de zone, son intensité diminue et la bande finit par "disparaître" dans cette seconde zone.

Ce phénomène peut être compris en réécrivant, en première approximation, les fonctions d'ondes près du point M comme la combinaison linéaire des deux ondes planes associés aux vecteurs du réseau réciproque  $\vec{\Gamma}$  et  $(\vec{G}_1)$  :

$$|\Psi_{\vec{k}}\rangle = C_{\vec{k}}|\vec{k}\rangle + C_{\vec{k}-\vec{G}_1}|\vec{k}-\vec{G}_1\rangle \quad (4.2)$$

avec  $\vec{k}$  un vecteur appartenant par définition à la première zone de Brillouin.

En considérant les fonctions d'onde ainsi définies, lors du processus de photoémission, deux photoélectrons distincts peuvent être émis de la surface, avec deux probabilités d'émission diffé-

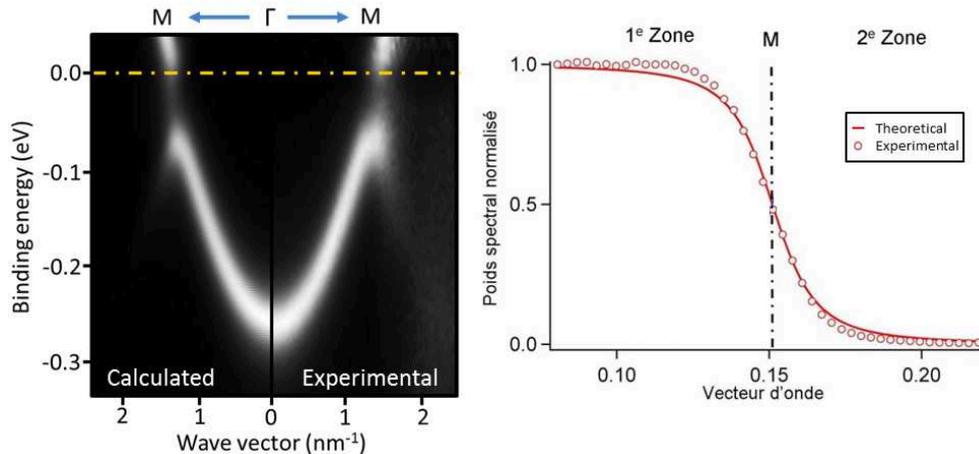


FIGURE 4.3 – (a) Dispersion ARPES théorique (partie gauche) et expérimentale (partie droite) dans la direction  $(\Gamma M)$ , divisée par la fonction de Fermi; (b) Poids spectral théorique et expérimental de la première bande de l'état de Shockley autour du point M dans la direction  $(\Gamma M)$ .

rentes. Le premier (en rouge sur la figure 4.4), associé à l'onde plane  $|\vec{k}\rangle$  est émis dans la première zone de Brillouin, avec la probabilité  $|C_{\vec{k}}|^2$ . Le second en revanche (en bleu), associé à  $|\vec{k} - \vec{G}_1\rangle$  est mesuré par l'analyseur dans la seconde zone de Brillouin, avec la probabilité  $|C_{\vec{k}-\vec{G}_1}|^2$

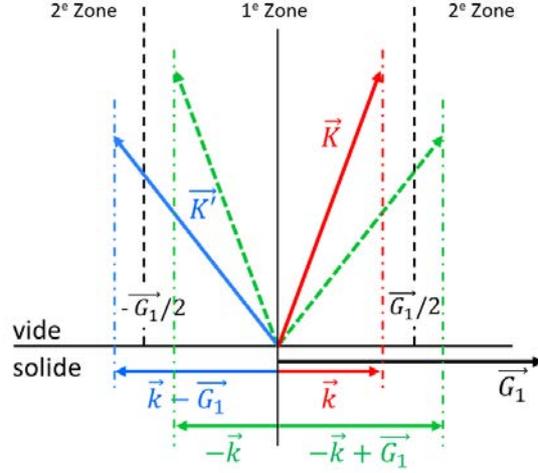


FIGURE 4.4 – Schéma de principe 1D illustrant l'émission des photoélectrons dans les différentes zones de Brillouin à partir des fonctions d'ondes  $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$  (bleu et rouge) et  $|\Psi_{-\vec{k}}\rangle$  (vert).

Bien entendu on remarque que :

$$|C_{\vec{k}}|^2 + |C_{\vec{k}-\vec{G}_1}|^2 = 1 \quad (4.3)$$

et que pour  $\vec{k}=\vec{k}_M=\vec{G}_1/2$  :

$$|C_{\vec{k}}|^2 = |C_{\vec{k}-\vec{G}_1}|^2 \quad (4.4)$$

Si on applique à présent la symétrie par renversement du temps, on peut écrire que, pour la fonction d'onde calculée en  $-\vec{k}$ , les probabilités de détecter les photoélectrons  $|\vec{k}\rangle$  et  $|\vec{k} + \vec{G}_1\rangle$  (représentés en vert sur la figure 4.4) s'écrivent :

$$\begin{aligned} |C_{-\vec{k}}|^2 &= |C_{\vec{k}}|^2 \\ |C_{-\vec{k}+\vec{G}_1}|^2 &= |C_{\vec{k}-\vec{G}_1}|^2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Bien entendu, pour  $\vec{k}$  appartenant à la première zone de Brillouin,  $|C_{\vec{k}}|^2 > |C_{\vec{k}-\vec{G}_1}|^2$  ce qui explique pourquoi le poids spectral de la première bande est principalement localisé dans la première zone. Grâce à la diagonalisation numérique de l'Hamiltonien, on peut avoir facilement accès aux différents coefficients  $C$  pour tous les vecteurs d'ondes  $\vec{k}$ . On peut donc déduire des solutions de l'équation de Schrödinger l'intensité de photoémission en tout point de l'espace réciproque et ce pour toutes les bandes calculées. La figure 4.3.b compare l'évolution théorique et expérimentale du poids spectral de la première bande de l'état de Shockley au voisinage du point  $M$  dans la direction  $(\Gamma M)$ . A partir des résultats théoriques obtenus sur la structure de bande et sur l'intensité de photoémission, on peut simuler les cartographies d'intensité ARPES, comme le montre la partie gauche de la figure 4.3.a. La largeur spectrale en énergie est reproduite par une lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est déterminée de façon empirique.

Si on tient compte à présent de l'ensemble des ondes planes associées aux différents vecteurs du réseau réciproque  $\vec{G}_i$ , on peut accéder simplement à l'intensité de photoémission pour toutes les bandes de l'état de Shockley et ce en n'importe quel point de l'espace réciproque 2D. Les résultats présentés en figure 4.5.b comparent les cartographies d'intensité ARPES mesurées et simulées (respectivement partie supérieure et inférieure de chaque image) dans le plan  $(k_x, k_y)$  pour quatre énergies caractéristiques reportées sur la figure 4.5.a. Les mesures expérimentales (de la figure 4.5.b) ont été réalisées sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL où nous avons pu mesurer la dispersion de l'état de Shockley dans toutes les directions de l'espace réciproque

en fonction du recouvrement en alcalins. Les mesures présentées correspondent à un échantillon pour lequel le bas de bande de l'état de Shockley est mesuré à environ  $-650$  meV sous le niveau de Fermi. L'accord observé dans les quatre cas entre la mesure et l'expérience est excellent. La localisation des gaps dans l'espace réciproque ainsi que la distribution de l'intensité dans les différentes zones de Brillouin sont parfaitement reproduites à partir du modèle d'électrons presque libres utilisant le potentiel à deux composantes de Fourier déduit précédemment.

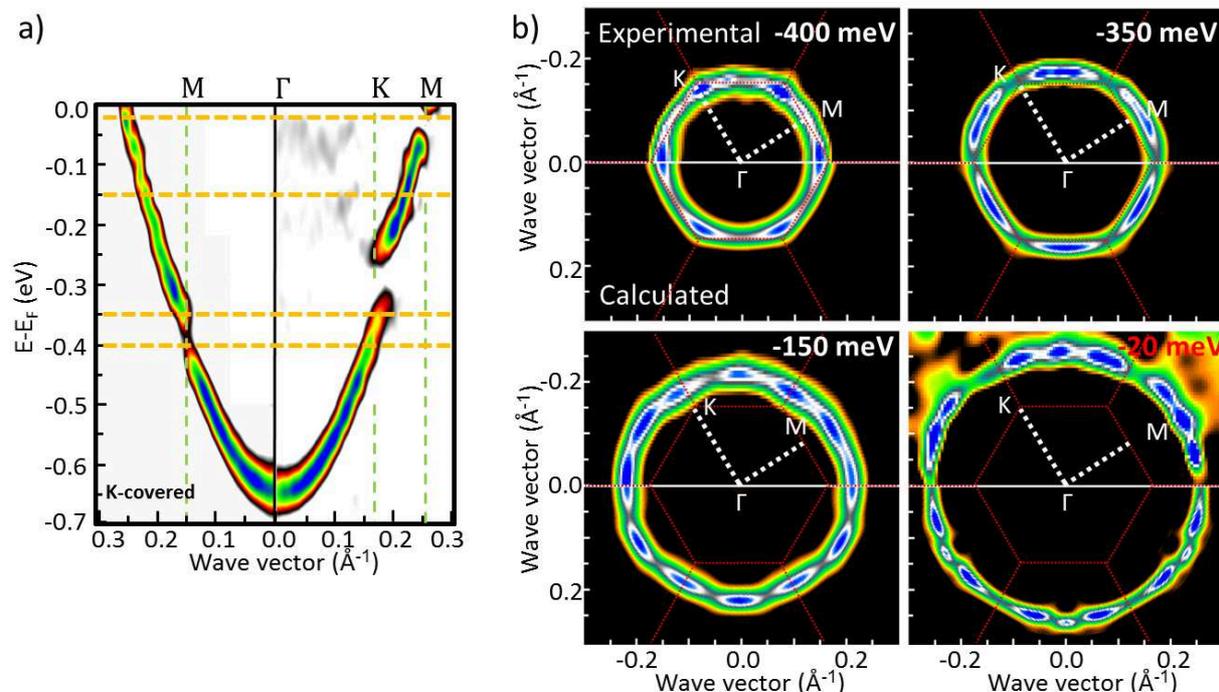


FIGURE 4.5 – (a) Mesures ARPES dans les directions  $(\Gamma M)$  et  $(\Gamma K)$  de l'état de Shockley dopé de  $400$  meV; (b) Cartographies d'intensité ARPES en dérivée seconde, obtenus pour la surface dopée  $400$  meV, dans le plan  $(k_x, k_y)$ , pour quatre énergies ( $-400$ ,  $-350$ ,  $-150$  et  $-20$  meV) reportés en lignes pointillées jaunes sur (a). La partie haute de chaque image correspond à la mesure expérimentale réalisée sur la ligne CASSIOPEE. La partie basse provient de la simulation tenant compte du poids spectral. Les pointillés rouges matérialisent les bords des zones de Brillouin.

## Synthèse

Dans les parties 2 et 3 de ce chapitre nous avons montré comment l'analyse fine de l'état de Shockley pouvait nous renseigner sur le potentiel ressenti par les électrons au voisinage de la surface d'une monocouche d'Ag/Cu(111). Nous avons vu que l'utilisation de dépôts de potassium permettait d'accéder sur une large gamme en énergie à la structure de bande de l'état de Shockley initialement dans les états inoccupés. La mesure en ARPES des gaps aux points de haute symétrie a permis, à l'aide d'une description d'électrons presque libres, de déduire un potentiel effectif ressenti par les électrons, composé de deux composantes de Fourier. Nous avons vu également qu'à partir de ce potentiel nous pouvions simuler un grand nombre de propriétés électroniques de l'état de Shockley, à la fois dans l'espace direct et dans l'espace réciproque. La comparaison de la LDOS théorique avec les mesures STS permet notamment de lever l'inconnue liée aux phases respectives des deux composantes de Fourier du potentiel. Dans l'espace réciproque, le calcul des fonctions d'ondes sur la base des ondes planes nous donne accès simplement au poids spectral mesuré en photoémission et ce dans toutes les directions de la surface.

## 5 Croissance de l'interface K/Ag/Cu(111)

Dans la dernière partie de ce travail, nous nous attardons sur l'étude de l'adsorption des atomes de potassium sur la reconstruction triangulaire de la monocouche d'Ag/Cu(111). L'absence de modification du potentiel de sur-structure suggère que la reconstruction de la surface nue n'est pas affectée par le dépôt des alcalins à température ambiante. Les mesures STM effectuées après dépôt ont permis d'identifier, en fonction du taux de couverture, quatre structures formées par les alcalins qui adoptent la périodicité de la super-maille. L'analyse structurale fine de ces différents arrangements nous conduit à proposer un modèle de croissance du potassium sur la reconstruction triangulaire en fonction du recouvrement.

### 5.1 Fluctuations structurales de la reconstruction d'Ag/Cu

Pour permettre l'analyse des propriétés structurales des dépôts de potassium sur la couche, il est nécessaire de compléter la caractérisation de la morphologie de la triangulaire d'Ag/Cu(111). En effet l'étude des reconstructions exposées en section 5.2 et 5.3 est essentiellement basée sur la reconnaissance des fluctuations de tailles de triangles et de paramètre de maille mesurées sur la surface.

Comme nous l'avons exposé succinctement au début de la section 2 de ce chapitre, la reconstruction d'Ag/Cu est composée d'un arrangement périodique de dislocations. Afin de relaxer la contrainte induite par le désaccord paramétrique entre l'argent et le cuivre, des atomes de Cu sont éjectés du dernier plan de cuivre et localement, celui-ci adopte un empilement hcp. Sur la couche d'argent, les atomes situés au bord de ces défauts d'empilement sont localisés plus profondément dans la surface, laissant apparaître une forme triangulaire que l'on appelle communément "triangle" ou "site hcp".

Au lieu de présenter une seule maille uniforme sur toute la surface, la reconstruction de la monocouche d'Ag/Cu(111) est en réalité constituée d'un mélange de structures commensurables, composées de différentes tailles de triangles, ainsi que d'écart variable entre deux sites hcp. La figure 5.1.a nous montre une image STM de la surface où apparaissent quatre tailles caractéristiques de dislocations. Celles-ci sont constituées de 3, 4, 5 et 6 atomes de cotés (0,1,3 et 6 atomes au centre), et sont représentées en résolution atomique respectivement en figure 5.1.(b,c,d,e). Ces quatre tailles sont associées à un nombre d'atomes vacants  $C_v$  dans le dernier plan de cuivre variable, de 3, 4, 5 et 6 atomes.

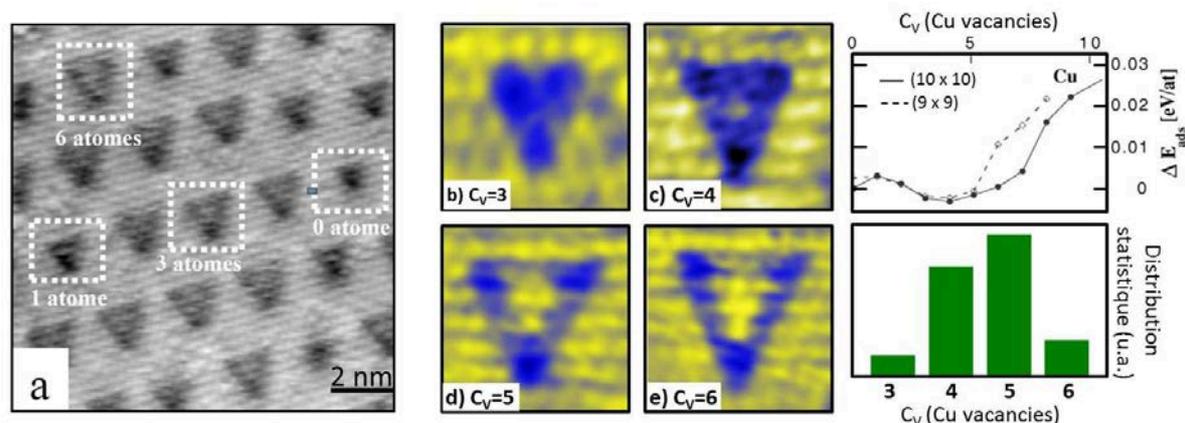


FIGURE 5.1 – (a) Image STM en résolution atomique de la reconstruction triangulaire d'Ag/Cu ; (b-e) Images STM en résolution atomique des différentes tailles de triangles présents à la surface, de 3, 4, 5, et 6 atomes de cotés ; (f) Évolution de l'énergie d'adsorption pour deux superstructures  $(9 \times 9)$  et  $(10 \times 10)$  en fonction du nombre de Cu vacants [35] ; (g) Distribution statistique expérimentale de la taille des triangles.

Des calculs de dynamique moléculaire effectués par I. Meunier et coll. reproduisent ce résultat. Ils montrent effectivement que l'énergie d'adsorption du système varie en fonction du nombre d'atomes vacants  $C_v$  dans le dernier plan de cuivre. La figure 5.1.f présente l'évolution de cette énergie en fonction de  $C_v$ . Théoriquement, on constate un minimum pour  $C_v = 4$ . Cependant les énergies calculées pour  $C_v = 3$  et  $C_v = 5$  sont très proches ce qui explique l'observation en STM d'une distribution de taille de triangles. Expérimentalement, la taille la plus probable est  $C_v = 5$ .

L'écart entre les sites hcp peut également varier. La plupart du temps, deux triangles sont séparés par 8 ou 9 atomes d'Ag. On trouve plus rarement sur la surface des écarts de 7 et 10 atomes. Les calculs de I. Meunier confirment également ce résultat. L'étude théorique de la périodicité du système permet en effet de montrer que plusieurs types de structures sont énergétiquement favorables. Celles-ci sont construites en plaçant un plan de  $(n - 1) \times (n - 1)$  atomes d'Ag sur une surface  $n \times n$  de Cu(111). Les calculs montrent alors que l'énergie d'adsorption présente un minimum pour  $9 \leq n \leq 11$ . Ces résultats sont compatibles avec les écarts expérimentaux les plus probables de 8 et 9 atomes d'Ag correspondant respectivement aux cas  $n = 9$  et  $n = 10$ .

La figure 5.2 présente les structures idéales théoriques associées aux quatre cas statistiquement les plus probables expérimentalement. On retrouve les deux périodicités  $n = 9$  et  $n = 10$  avec dans chacun des cas, les triangles associées aux dislocations  $C_v = 4$  et  $C_v = 5$ . Pour ces quatre structures, on mesure le paramètre de la maille  $a$  de la périodicité ainsi que la distance  $b$  séparant les deux atomes les plus profonds situés aux coins d'une même dislocation. Le paramètre  $r$ , reporté dans le tableau figure 5.2.b, représente le ratio  $b/a$ . En réalisant des mesures STM de topographie, la dérive thermique de la pointe ainsi que les erreurs liées à la calibration des céramiques piézoélectriques contrôlant les mouvements X et Y conduisent à une incertitude sur la mesure des distances  $a$  et  $b$ . En revanche, le paramètre  $r$ , caractéristique de chacun des quatre cas, n'est pas affecté par cette imprécision. Comme nous allons le voir, sa mesure nous permet de déterminer les sites préférentiels d'adsorption du potassium sur la surface.

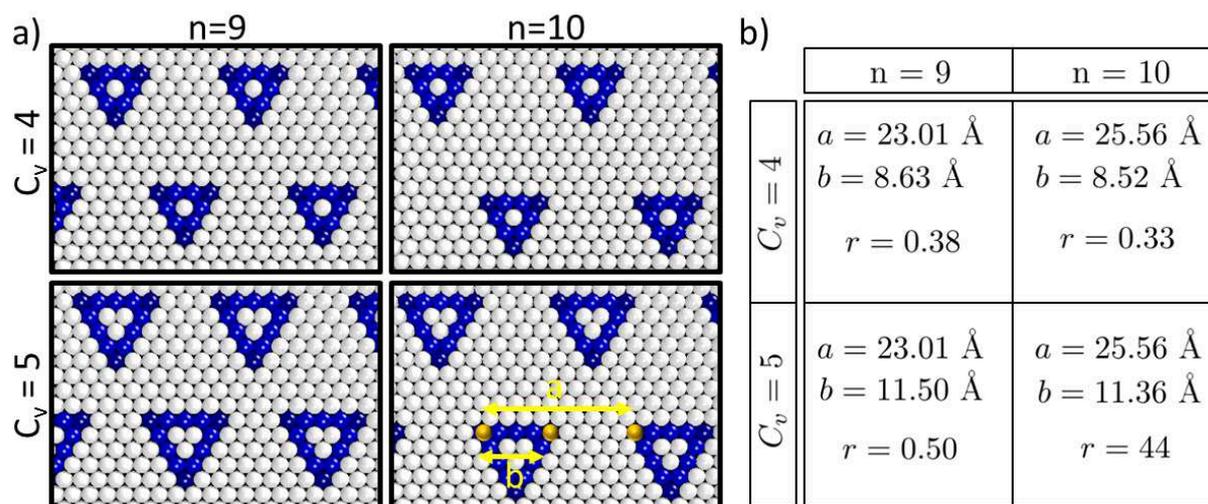


FIGURE 5.2 – (a) Représentation schématique de la surface d'Ag/Cu(111) pour deux structures ( $9 \times 9$ ) et ( $10 \times 10$ ), et deux cas  $C_v = 4$  et  $C_v = 5$ . Les atomes les plus profonds sont représentés en bleu. Les distances  $a$  et  $b$  mesurent le paramètre de maille ainsi que la distance séparant les deux atomes situés aux coins d'une même dislocation. (b) Tableau reportant pour les quatre cas les valeurs de  $a$  et  $b$  ainsi que le ratio  $r = b/a$ .

## 5.2 Morphologies de l'interface K/Ag/Cu

### 5.2.1 Structure à 3 atomes

La figure 5.3.a présente une image STM de la topographie enregistrée pour un très faible taux de couverture de potassium sur la surface, d'environ  $\theta=0.031$  soit 2.8 atomes par maille ( $9.43 \times 9.43$ ). On y voit apparaître de nombreux adsorbats, ressemblant à des atomes, qui s'organisent dans un même plan sans former de structures tridimensionnelles. Nous avons vu précédemment que les amplitudes des gaps de la structure de bande de l'état de Shockley (et donc le potentiel), ne sont pas affectées par l'évaporation des alcalins. On suppose que la reconstruction triangulaire d'Ag/Cu est préservée après dépôt, et que le potassium ne diffuse pas dans le volume. On émet donc l'hypothèse que les adsorbats observés sur les images correspondent bien aux atomes d'alcalins.

Ceux-ci ont tendance à s'arranger par groupes de trois sous forme de triangles dont l'orientation est identique à celui des sites hcp (en insert). De plus, la distance séparant ces triangles est très proche de celles observées pour la reconstruction d'Ag/Cu. Leur dimension est également variable et deux tailles caractéristiques ont pu être identifiées : un petit triangle ou les trois atomes ne sont pas tout à fait résolus, repéré en bleu sur la figure 5.3.a, et un où les trois atomes sont plus distants les uns des autres, repéré en violet. Cette distribution de taille tend à rappeler les différents types de dislocations de la surface nue.

Les figures 5.3.b et 5.3.c présentent deux profils effectués sur l'image de la figure 5.3.a, repérés par les pointillés bleus et violets. On y mesure les tailles caractéristiques de la reconstruction formée pour les deux types de triangles, à savoir le paramètre de maille  $a$  et la distance  $b$  séparant deux atomes d'un même triangle. Les valeurs de  $a$ ,  $b$ , et  $r$  sont reportées sur les figures. Les valeurs de  $r$  trouvées sont très proches de celles estimées pour surface nue dans le cas des structures  $[n = 9; C_v = 4]$  et  $[n = 9; C_v = 5]$ . On remarque que  $n$  est identique dans les deux cas ce qui est compatible avec les valeurs de  $a$  mesurées. Ces résultats suggèrent donc que, pour de faibles taux de couverture, les atomes de potassium se positionnent préférentiellement dans les sites hcp, au niveau des coins des dislocations (figure 5.3.(d,e)). Les triangles de petite taille sont associés au cas  $C_v = 4$  et les grands à  $C_v = 5$ . Les mesures n'ont pas permis d'identifier d'autres tailles de triangles éventuellement associés aux cas  $C_v = 3$  et 5 et nous supposons que ces derniers génèrent l'apparition de défauts dans la couche.

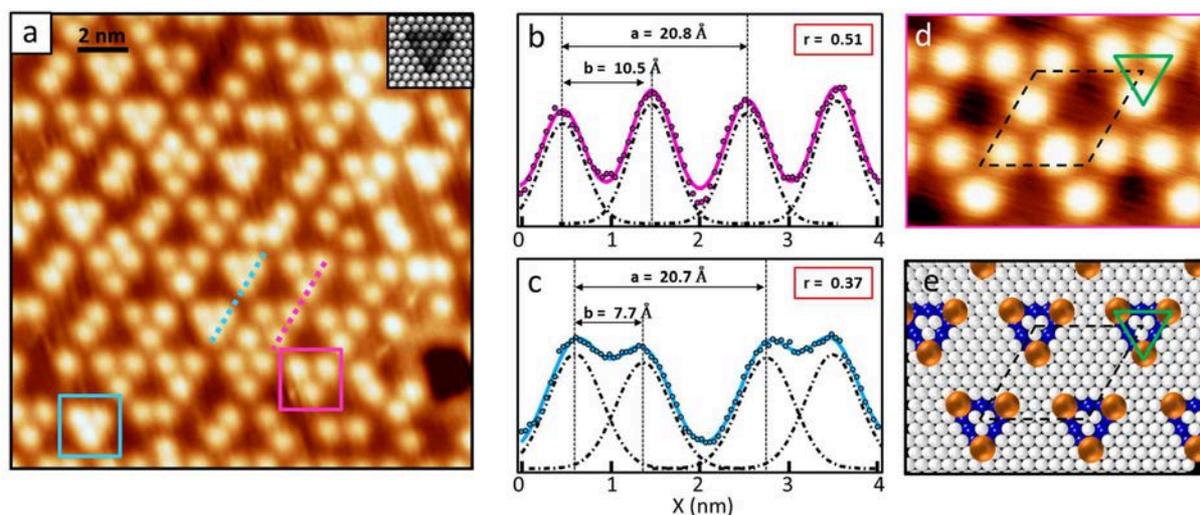


FIGURE 5.3 – (a-c) Image STM (a) ( $0.8 \text{ nA}$ ;  $0.5 \text{ V}$ ) de la surface d'Ag/Cu recouverte par 2.8 atomes de potassium par maille. L'insert en haut à gauche présente l'orientation des sites hcp du plan d'Ag. Les encadrés bleu et violet repèrent deux triangles de tailles différentes. Les lignes pointillées bleu et violette repèrent les profils présentés en (b) et (c); (d,e) Image STM haute résolution (d) et représentation schématique (e) de la maille élémentaire de la reconstruction du potassium sur la surface dans le cas  $[n = 9; C_v = 5]$ . Les triangles verts repèrent les sites hcp.

### 5.2.2 Structure à 4 atomes

En augmentant le taux de couverture, on observe l'apparition d'une nouvelle structure, similaire à la phase précédente, mais présentant un atome supplémentaire dans la maille. Sur l'image STM présentée en figure 5.4.a, nous pouvons observer la persistance des trois atomes regroupés sous la forme de triangles. On identifie à nouveaux deux tailles caractéristiques repérées par les cadres violet et bleu. A l'instar de l'étude réalisée sur la phase "3 atomes", l'analyse des distances associées à ces deux types de triangles conduit à la mesure des ratios  $r = 0.37$  et  $r = 0.5$  respectivement pour les petits et grands triangles, correspondant aux structures  $[n = 9; C_v = 4]$  et  $[n = 9; C_v = 5]$  de la surface nue (figure 5.4.(b,c)). On déduit donc que lorsque le taux de recouvrement augmente, les atomes initialement localisés dans les sites hcp y demeurent. La maille de la sur-structure d'Ag/Cu (pointillés noirs) ainsi que la localisation des sites hcp (triangles verts) sont repérées sur les figures 5.4.a et 5.4.d.

En plus des 3 atomes toujours présents sur les sites hcp, nous observons ici l'apparition d'un nouvel atome, repéré dans la maille élémentaire par la flèche noire. Celui-ci est localisé majoritairement au centre des sites fcc1. Topologiquement parlant, cet atome supplémentaire est situé plus haut de  $0.45 \text{ \AA}$  par rapport aux trois autres, ce qui coïncide avec une valeur de corrugation de  $0.5 \text{ \AA}$  mesurée en STM pour la surface nue entre les sites fcc1 et hcp [30]. La figure 5.4.e propose un modèle d'adsorption pour cette nouvelle phase au regard des déductions effectuées. L'atome supplémentaire y est représenté en jaune, au centre du site fcc1 repéré par le triangle bleu.

Au contraire de la "3 atomes", il est très difficile d'imager correctement cette phase en STM. En effet, l'atome sur le site fcc1 peut être très facilement déplacé pendant le scan ou échangé avec la pointe, même lors de mesures à très basse température (5K). Cela suggère que son énergie de liaison avec la surface est considérablement plus faible que celle des atomes occupant les sites hcp. Il est également probable que celle-ci varie très peu sur l'ensemble du domaine fcc1, impliquant un site d'adsorption mal défini. On peut imaginer que le positionnement de l'atome au centre du site est en partie dû à la répulsion coulombienne induite par l'ionisation partielle du potassium à la surface (cf section 2.2.2). Des calculs DFT sont actuellement en cours pour vérifier cette hypothèse.

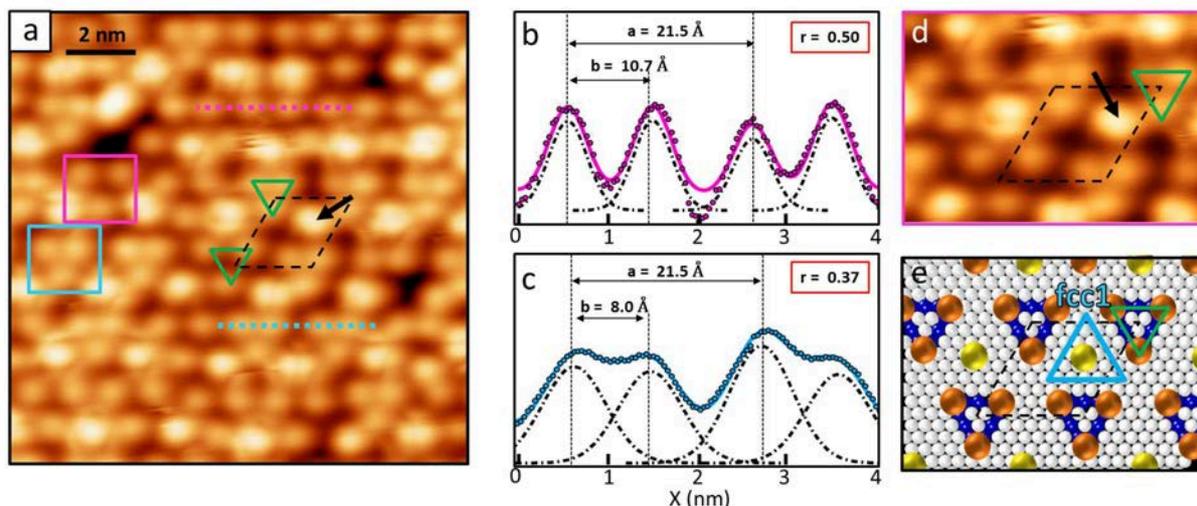


FIGURE 5.4 – (a-c) Image STM (a) ( $0.8 \text{ nA}$ ;  $0.5 \text{ V}$ ) de la surface d'Ag/Cu recouverte par 4 atomes de potassium par maille. Les triangles verts repèrent les sites hcp de la surface nue. Les encadrés bleu et violet repèrent deux triangles de tailles différentes. Les lignes pointillées bleu et violette repèrent les profils présentés en (b) et (c); (d,e) Image STM haute résolution (d) et représentation schématique (e) de la maille élémentaire de la reconstruction "4 atomes" du potassium sur la surface dans le cas  $[n = 9; C_v = 5]$ . Le triangle bleu repère le site fcc1.

### 5.2.3 Structure à 6 atomes

A nouveau, l'augmentation du taux de couverture laisse apparaître une nouvelle phase formée par le potassium sur la surface. Les images STM réalisées pour un dépôt estimé en moyenne à 5 atomes par maille ( $\theta = 0.056$ ), ont révélées la coexistence de deux phases distinctes, repérées par les cadres rouge et bleu sur la figure 5.5.a. La première de ces phases, dont la topographie STM est présentée sur la figure 5.5.c, correspond à la structure "4 atomes" identifiée précédemment. La deuxième, présentée en figure 5.5.d se compose de six atomes par maille.

La coexistence des deux phases sur la surface nous permet d'identifier facilement la structure de la "6 atomes". On suppose que la reconstruction d'Ag/Cu(111) sous la couche d'alcalins est continue. la figure 5.5.b présente une image STM où apparaissent la structure "4 atomes" sur les côtés, et "6 atomes" au centre. Les pointillés blancs matérialisent le réseau de la sur-structure triangulaire. Les triangles verts et bleus repèrent respectivement les sites hcp et fcc1. On peut donc positionner sur les images le réseau formé par la reconstruction triangulaire de la surface d'Ag/Cu, matérialisé par les pointillés blancs et les triangles verts, qui eux repèrent les sites hcp. Les triangles bleus quant à eux localisent les sites fcc1.

Dans les deux cas, les sites hcp sont occupés par trois atomes, qui prennent place dans les coins des dislocations. Pour la phase "4 atomes", le site fcc1 ne contient qu'un seul atome de potassium, qui, comme nous l'avons vu, se positionne au centre du site. En revanche, dans le cas de "6 atomes", le site fcc1 contient cette fois trois atomes formant un triangle, dont l'orientation est inversée par rapport au site hcp. Comme pour la phase "4 atomes", les trois atomes sur les sites fcc1 apparaissent plus haut que ceux des sites hcp, de  $0.5\text{\AA}$  (pour  $0.45\text{\AA}$  dans la phase à 4 atomes). Le modèle proposé pour cette nouvelle phase est présenté en figure 5.5.f.

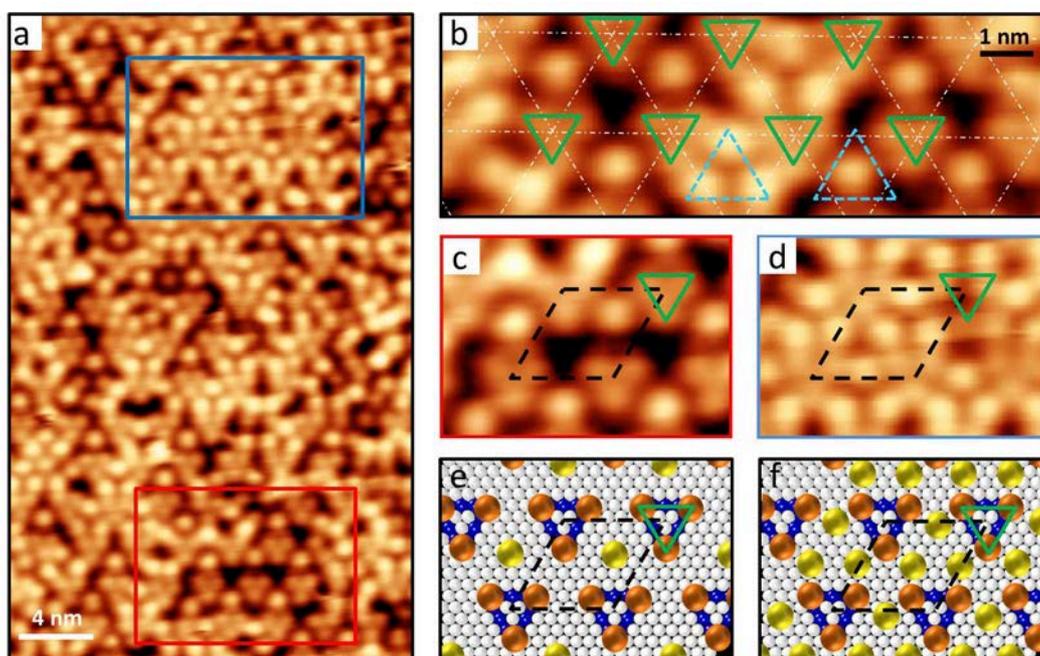


FIGURE 5.5 – (a) Image STM grande échelle ( $0.8\text{ nA}$ ;  $0.5\text{ V}$ ) présentant la coexistence des deux phases "4 atomes" et "6 atomes" repérées respectivement par les cadres rouge et bleu; (b) Zone de la surface présentant la phase "4 atomes" sur les côtés et la "6 atomes" au centre. Les pointillés blancs matérialisent le réseau de la sur-structure triangulaire. Les triangles verts et bleus repèrent respectivement les sites hcp et fcc1; (c-f) Images STM (c,d) et représentations schématiques (e,f) des phases "4 atomes" (c,e) et 6 atomes (d,f).

## 5.2.4 Structure à 7 atomes

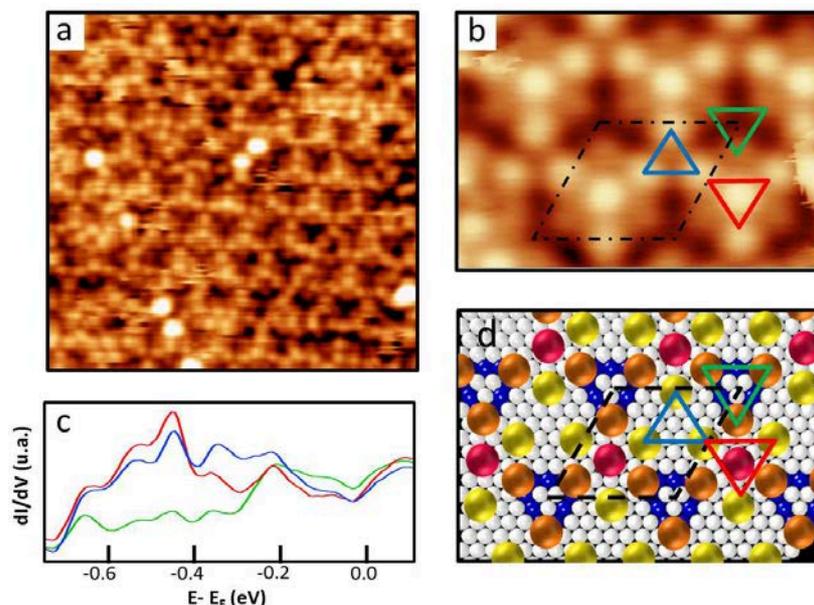
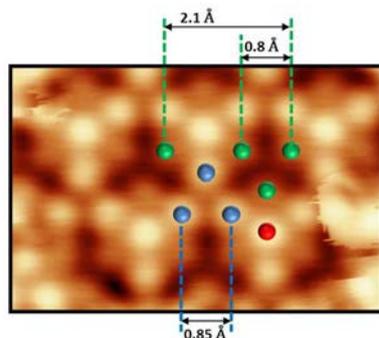


FIGURE 5.6 – (a) Image STM ( $0.8 \text{ nA}$  ;  $0.5 \text{ V}$ ) grande échelle de la surface d'Ag/Cu recouverte par 7 atomes de potassium par maille ; (b,d) Image STM haute résolution (b) et représentation schématique (d) de la maille élémentaire de la reconstruction "7 atomes" du potassium ; (c) mesures de conductance locale effectuées sur les trois sites repérés sur (b).

La dernière phase identifiée avec l'accroissement du taux de couverture est présentée sur l'image STM de la figure 5.6.a. En regardant de plus près la reconstruction associée (figure 5.6.b), on peut observer encore une fois une maille (pointillés noirs) dont le paramètre correspond à la sur-structure d'Ag/Cu(111). On identifie à l'intérieur de cette maille, 7 atomes regroupés en trois catégories distinctes :

- trois atomes formant un triangle de même orientation que le site hcp, situés plus bas que les autres (triangle vert).
- trois atomes de hauteur intermédiaire regroupés en un triangle (bleu) tournés de  $30^\circ$  par rapport aux sites hcp.
- un atome, plus haut que les autres, au centre du triangle rouge.

## mesure des distances



"6 atomes" (Figure 5.5.b). Ils sont également plus haut que leurs homologues du site hcp de  $0.4 \text{ \AA}$  ( $0.5 \text{ \AA}$  pour la "6 atomes"). Néanmoins, ces atomes sont plus rapprochés que pour la phase précédente. On mesure une distance entre plus proches voisins de  $8.5 \text{ \AA}$  pour la "7 atomes" et  $10 \text{ \AA}$  pour la "6 atomes" (avec dans les deux cas un paramètre de maille de  $2.05 \text{ \AA}$ ).

L'arrangement des atomes repérés en vert et bleu rappellent la morphologie de la phase "6 atomes". Ceux repérés en vert sont les plus bas de la reconstruction. On peut donc supposer que, comme pour les autres phases, ces atomes occupent les sites hcp. Le ratio de la distance séparant deux atomes proches par rapport au paramètre de maille est de  $r = 0.39$ . Cela se situe entre les cas  $C_v = 4$  et  $C_v = 5$  de la surface nue, mais n'est pas incompatible avec l'interprétation. L'orientation du triangle formé par les atomes repérés en bleu est identique à celui formé par les atomes occupant le site fcc1 pour la phase

A partir de ces considérations, on construit pour la phase "7 atomes" le modèle structural présenté en figure 5.6.d. Comme pour les trois autres phases, les sites hcp sont occupés par trois atomes situés dans les coins des dislocations triangulaires. Les sites fcc1 sont également occupés par trois atomes à l'instar de la phase précédente. La différence majeure avec la "6 atomes" réside donc dans l'apparition d'un atome supplémentaire au centre du site fcc2, représenté en rouge sur le schéma. Les mesures de spectroscopie tunnel effectuées sur l'état de Shockley du système tendent à confirmer ce modèle, témoignant notamment d'une densité d'état plus faible au centre des triangles verts, à l'instar des sites hcp de la surface nue.

### 5.2.5 Mesure XPS du taux de couverture

Afin de confirmer l'interprétation faite des différentes reconstructions du potassium sur la surface d'Ag/Cu, on compare les intensités XPS des raies 2p du potassium pour la phase la plus dense ("7 atomes") avec une interface connue : la  $(2 \times 2)$  de K/Cu(111). Les clichés LEED effectués à 80K font état de la croissance du potassium sur la surface nue de Cu(111). Pour de très faibles taux de couverture (figure 5.7.a) on observe l'apparition d'anneaux autour des taches de diffraction du cuivre. Avec l'accroissement du recouvrement, le rayon de ces anneaux augmente et ces derniers finissent par se scinder en six taches distinctes (figure 5.7.b), qui se rejoignent pour former la signature de la reconstruction  $(2 \times 2)$  de K/Cu(111) (figure 5.7.c). Si on dépasse ce taux de couverture, les taches de diffraction de la reconstruction se rescindent en deux (figure 5.7.d). L'observation de la  $(2 \times 2)$  du potassium en LEED ne correspond donc qu'à un seul et unique taux de recouvrement.

La caractérisation STM de la surface correspondante, présentée en figure 5.7.e, a été effectuée sur le même échantillon ayant servi à réaliser la mesure XPS de référence. La surface n'est en réalité couverte qu'à 92%. Nous tenons compte de ce facteur dans la comparaison des raies de coeur 2p du potassium. Les mesures XPS de la  $(2 \times 2)$  K/Cu et de la phase "7 atomes" ont été réalisées sur le dispositif expérimental de Nancy, à l'aide d'une source XR3E2 utilisant une anode de magnésium de rayonnement principal 1253.6 eV. Une attention particulière a été portée sur le contrôle des paramètres expérimentaux pour la mesure des deux échantillons. Le temps d'exposition, la température, l'intégration en énergie et en angle ainsi que la position de l'échantillon sont identiques dans les deux cas.

On fait l'hypothèse que la section efficace des niveaux de coeur 2p du potassium est la même pour les deux systèmes. Dans ces conditions, on considère que l'intensité intégrée des raies 2p du potassium est directement proportionnelle aux nombres d'atomes par unité de surface. On a donc pour les deux échantillons mesurés :

$$I_{2 \times 2} \propto \frac{1}{4a^2} \cdot 92\% \quad I_{K/Ag/Cu} \propto \frac{N}{(9.43)^2 a^2} \quad (5.1)$$

avec  $N$  le nombre d'atomes de potassium par maille de la sur-structure d'Ag/Cu, dont le paramètre moyen a été évalué à  $9.43a$ ,  $a$  représentant le paramètre de maille du cuivre. On peut donc écrire :

$$N = \frac{I_{ech}}{I_{2 \times 2}} \frac{9.43^2}{4} 92\% \quad (5.2)$$

La comparaison des raies XPS nous permet d'évaluer  $N$  à  $6.5 \pm 0.5$  atomes par maille de la reconstruction d'Ag/Cu(111). Cette évaluation permet d'appuyer l'interprétation effectuée pour la phase "7 atomes" en confirmant le nombre d'atomes par unité de maille présents à la surface.

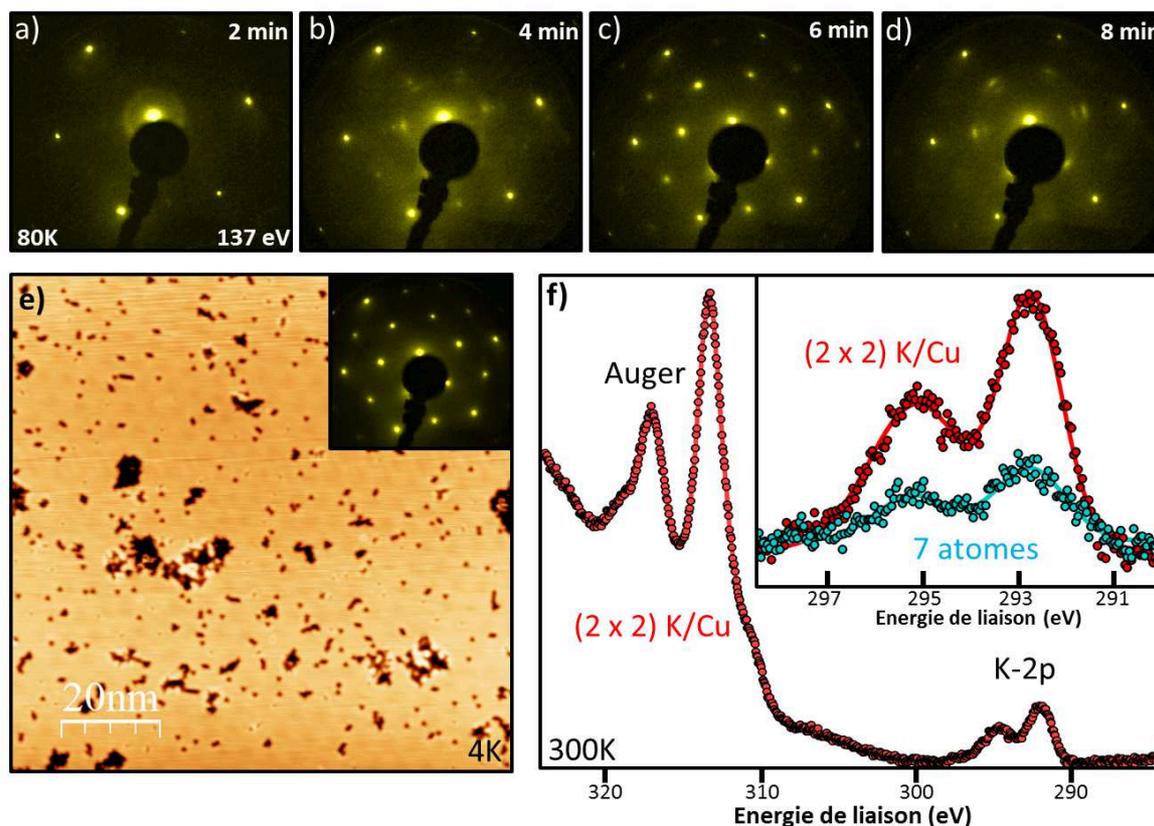


FIGURE 5.7 – (a-d) Clichés LEED effectués à 137 eV pour quatre temps d'expositions d'une surface (111) de Cu à un dépôt de potassium. (e) Image STM grande échelle de la  $(2 \times 2)$  K/Cu(111). L'insert présente un cliché LEED à 137 eV pris sur le même échantillon. (f) Spectre XPS des raies 2P du potassium pour la  $(2 \times 2)$  K/Cu(111), présenté sur une gamme en énergie incluant des excitations AUGER du Cu ( $h\nu = 1253.6\text{eV}$ ). L'insert présente la comparaison des raies 2p pour la  $(2 \times 2)$  K/Cu(111) et pour la phase "7 atomes" de K/Ag/Cu(111).

## 5.3 Synthèse

### 5.3.1 Modèle de croissance de l'interface K/Ag/Cu

Nous proposons de résumer ici les résultats obtenus sur la croissance du potassium sur la surface d'Ag/Cu(111) pour proposer un modèle d'adsorption. Tout d'abord, l'absence de modification du potentiel ressenti par les électrons et la conservation de la périodicité de la sur-structure triangulaire pour les différentes phases observées nous conduit à penser que la reconstruction de la surface nue est préservée après dépôt d'alcalins. Le potassium s'adsorbe donc simplement sur la couche et transfère une partie de sa charge vers la surface, créant un moment dipolaire qui diminue le travail de sortie du matériau.

Pour de très faibles taux de couverture, les atomes de potassium s'adsorbent préférentiellement sur les sites hcp, dans les coins des dislocations formant une phase comportant trois atomes par maille (figure 5.8.a). Lorsque le recouvrement augmente, un quatrième atome apparaît au centre des sites fcc1 (figure 5.8.b). Celui-ci est plus faiblement lié à la surface que les trois autres et peut être déplacé facilement avec la pointe du STM. Si le recouvrement augmente à nouveau, on observe non plus un mais trois atomes occupant les sites fcc1 en formant un triangle dont l'orientation est opposée à celle des sites hcp (figure 5.8.c). Pour finir, lorsque le taux de couverture est suffisamment grand, un dernier atome vient se placer au centre des sites fcc2 pour former une structure à 7 atomes par maille (figure 5.8.d).

La mobilité des atomes sur les sites fcc1 suggère que l'énergie d'adsorption varie très peu sur l'ensemble du site. L'interaction répulsive coulombienne induite par le transfert de charge

des atomes vers la surface pourrait être à l'origine de la structuration des phases (b) et (c). Des calculs DFT sont actuellement menés pour tenter de confirmer ces résultats. A l'heure actuelle, sans tenir compte des interactions coulombiennes, seule la phase "3 atomes" a pu être reproduite.

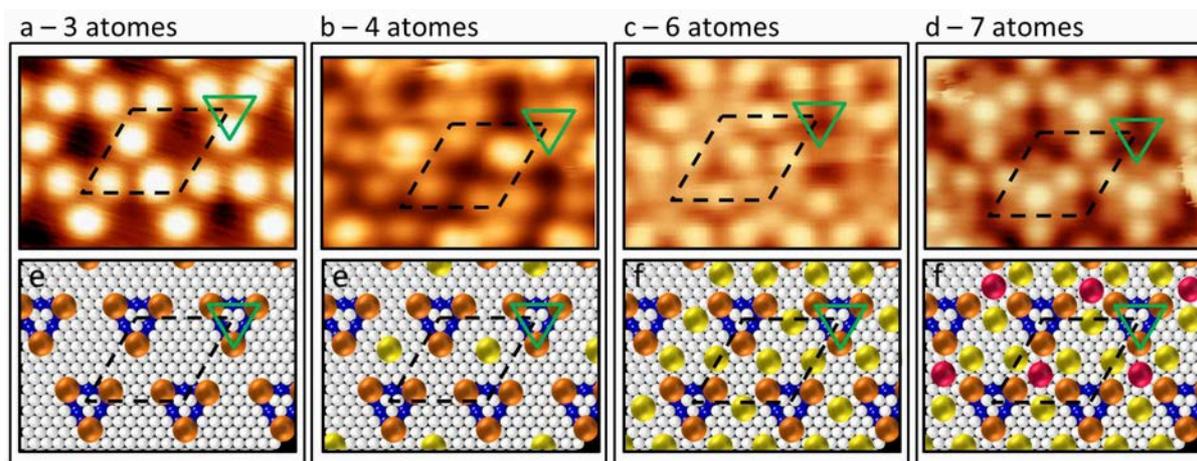


FIGURE 5.8 – Images topologiques STM (en haut) et représentations schématiques (en bas) de l'adsorption des atomes de potassium pour les quatre phases de l'interface K/Ag/Cu(111) : "3 atomes" (a), "4 atomes" (b), "6 atomes" (c) et "7 atomes" (d),

### 5.3.2 Lien avec l'ARPES

Des mesures de STS effectuées sur l'ensemble des échantillons présentant les différentes reconstructions nous permettent de lier chaque phase au décalage de l'état de Shockley correspondant. La figure 4.9.a présente ces mesures effectuées pour la surface nue, ainsi que pour les taux de couverture de 3, 4, 6 et 7 atomes par maille. Le report de la position du bas de bande en fonction du taux de recouvrement est présenté en figure 4.9.b. Il nous permet d'estimer une valeur moyenne du décalage de l'état de Shockley à  $-60$  meV par atome par maille ( $9.43 \times 9.43$ ).

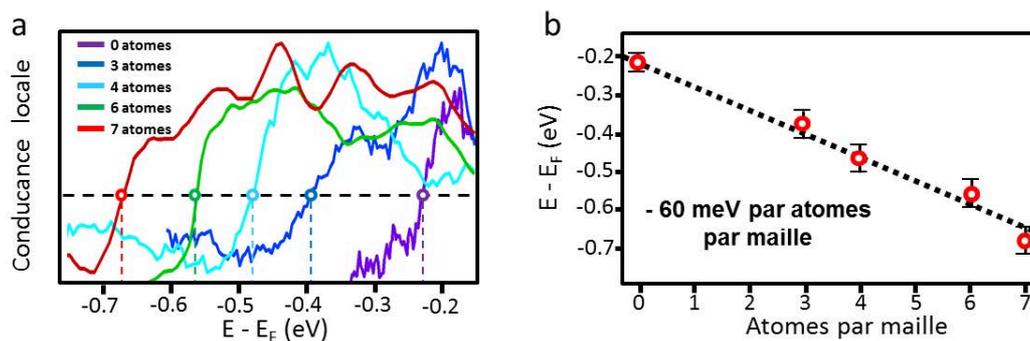


FIGURE 5.9 – (a) Mesures de conductance locale effectuées sur la surface nue d'Ag/Cu et pour quatre taux de couverture de potassium correspondant aux différentes phases observées; (b) Position du bas de bande de l'état de Shockley en fonction du taux de couverture exprimé en atomes par maille ( $9.43 \times 9.43$ ).

# Conclusion

De par leur nature et leur localisation, les états de Shockley constituent un formidable outil permettant de sonder les perturbations du potentiel induites en surface soit par des objets localisés tels que des adsorbats ou des marches atomiques, soit par des structures périodiques comme les reconstructions de surfaces. Dans une étude précédente, C. Didiot et coll. avaient déjà montré qu'on pouvait, dans le cas de la surface vicinale d'Au(23,23,21), déduire simplement un potentiel 1D ressenti par les électrons dans la direction parallèle aux marches à partir de la mesure des gaps de la structure de bande de l'état de surface [27, 48]. Dans ce chapitre, nous avons étendu ces considérations aux systèmes bidimensionnels et présenté une méthodologie permettant de reconstruire le potentiel de sur-structure induit par la reconstruction triangulaire d'une monocouche d'Ag/Cu(111). Cette méthode est basée sur l'analyse de l'amplitude des gaps de la structure de bande de l'état de Shockley aux points de haute symétrie M et K de la zone de Brillouin [49].

L'information sur le potentiel est limitée par le nombre de gaps accessibles en photoémission, c'est à dire situés intégralement sous le niveau de Fermi. Dans cette étude nous avons montré qu'il était possible, à partir de dépôts d'ad-atomes de potassium, de décaler l'état de Shockley du système vers les basses énergies, de plus de 400 meV. Nous avons ainsi pu accéder en ARPES à une grande partie de la structure de bande initialement dans les états inoccupés pour la surface nue. L'absence d'évolution significative de l'amplitude des gaps aux points M et K en fonction du taux de couverture nous a permis de déduire que la reconstruction triangulaire de l'interface n'était pas altérée par la présence des alcalins.

La forme globale de la structure de bande peut être obtenue simplement par des considérations générales sur la symétrie des systèmes 2D présentant une maille hexagonale. De façon plus quantitative, nous avons montré que le traitement en perturbation d'un potentiel général dans un modèle semi-empirique d'électrons presque libres permettait de décrire relativement bien la dispersion. L'ajustement de l'amplitude des gaps théoriques pour reproduire les valeurs expérimentales nous a permis d'estimer la valeur des deux premières composantes de Fourier complexes de ce potentiel. A partir de ce dernier, nous avons pu ensuite simuler les propriétés électroniques du système à la fois dans l'espace direct et réciproque. Nous avons montré notamment que la comparaison entre la LDOS théorique et les mesures de conductance locale STS permettait de lever l'incertitude sur la phase du potentiel par rapport à la reconstruction de la surface.

Pour compléter cette étude, nous avons réalisé en STM l'analyse de la croissance du potassium sur la reconstruction d'Ag/Cu(111). Nous avons ainsi pu identifier quatre phases distinctes en fonction du taux de couverture et proposer un modèle de croissance à partir des déductions effectuées. Cependant les mécanismes conduisant à la structuration du potassium sur la surface ne sont à l'heure actuelle pas bien compris et des calculs DFT doivent être menés pour tenter d'identifier les interactions responsables de l'apparition des différentes phases. Il est probable que la répulsion coulombienne entre les atomes engendrée par le transfert partiel de charge de ces derniers vers la surface joue un rôle prépondérant.

Outre le fait de présenter un état de Shockley caractérisé par une structure de bande intéressante, la surface d'Ag/Cu(111) se révèle être un excellent guide pour la nanostructuration d'interfaces adoptant des motifs de grande périodicité. Du fait de son grand paramètre de maille (2.4 nm), on peut imaginer que la reconstruction triangulaire de cette interface puisse constituer un substrat intéressant pour la croissance de systèmes organiques par polymérisation de précurseurs halogénés.

## Bibliographie

- [1] F. Bloch. *Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern* (1928).
- [2] I. Tamm. Phys. Z. Soviet Union **1**, 732 (1932).
- [3] E. Goodwin. *Electronic states at the surfaces of crystals*. Math. Proc. Cambridge Phil. Soc. **35**, 205 (1939).
- [4] W. Shockley. *On the surface states associated with a periodic potential*. Phys. Rev. **56**, 317 (1939).
- [5] A. Maue. *Die oberflächenwellen in der elektronentheorie der metalle*. Z. Physik **94**, 717 (1935).
- [6] S. Rijanow. *Zur frage nach der elektronenbewegung im beschränkten kristallgitter*. Z. Physik **89**, 806 (1934).
- [7] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hufner. *Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. B **63**, 195411 (2001).
- [8] G. M. R. Paniago, R. Matzdorf and A. Goldmann. *Temperature dependence of shockley-type surface energy bands on cu (111), ag (111) and au (111)*. Surf. Sci. **336**, 113 (1995).
- [9] H. N. P. Heimann and H. Roloff. *Ultraviolet photoemission for intrinsic surface states of the noble metals*. J. Phys. C **10**, L17 (1977).
- [10] S. Kevan. *Effective-mass theory of simple surface states*. Phys. Rev. B **34**, 6713 (1986).
- [11] E. Chulkov, V. Silkin, and P. Echenique. *Image potential states on metal surfaces : binding energies and wave functions*. Surf. Sci. **437**, 330 (1999).
- [12] G. Nicolay, F. Reinert, S. Hufner, and P. Blaha. *Spin-orbit splitting of the L-gap surface state on Au (111) and Ag (111)*. Phys. Rev. B **65**, 033407 (2001).
- [13] N. Memmel. *Monitoring and modifying properties of metal surfaces by electronic surface states*. Surf. Sci. Reports **32**, 91–163 (1998).
- [14] Y. Hasegawa and P. Avouris. *Direct observation of standing wave formation at surface steps using scanning tunneling spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **71**, 1071 (1993).
- [15] C. Tournier-Colletta. *Etude par spectroscopies d'électrons d'interfaces métalliques et semiconductrices*. Thèse de doctorat (2011).
- [16] L. Burgi, H. Brune, O. Jeandupeux, and K. Kern. *Quantum coherence and lifetimes of surface-state electrons*. Journ of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **109**, 33–49 (2000).
- [17] L. Burgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune, and K. Kern. *Confinement of surface state electrons in fabry-perot resonators*. Phys. Rev. Lett. **81**, 5370 (1998).
- [18] J. Ortega, J. Lobo-Checa, G. Peschel, S. Schirone, Z. Abd El-Fattah, et al. *Scattering of surface electrons by isolated steps versus periodic step arrays*. Phys. Rev. B **87**, 115425 (2013).
- [19] C. Didiot. *Etude des propriétés électroniques des états de Shockley dans les surfaces nanostructurées auto-organisées*. Thèse de doctorat (2007).
- [20] M. Ziegler, J. Kroger, R. Berndt, A. Filinov, and M. Bonitz. *Scanning tunneling microscopy and kinetic monte carlo investigation of cesium superlattices on Ag (111)*. Phys. Rev. B **78**, 245427 (2008).
- [21] O. Jeandupeux, L. Burgi, A. Hirstein, and H. Brune. *Thermal damping of quantum interference patterns of surface-state electrons*. Phys. Rev. B **59**, 15926 (1998).
- [22] L. Burgi. *Scanning tunneling microscopy as local probe of electron density, dynamics, and transport et metal surfaces*. Thèse de doctorat .
- [23] L. Davis, M. Everson, R. Jaklevic, and W. Shen. *Theory of the local density of surface states on a metal : Comparison with scanning tunneling spectroscopy of a Au (111) surface*. Phys. Rev. B **43**, 3821 (1991).
- [24] H. Brune, J. Wintterlin, G. Ertl, and R. Behm. *Direct imaging of adsorption sites and local electronic bond effects on a metal surface : C/Al (111)*. Europhys. Lett. **13**, 123 (1990).
- [25] S. Nanayakkara, E. Charles, H. Sykes, L. Fernández-Torres, M. Blake, et al. *Long-range electronic interactions at a high temperature : Bromine adatom islands on Cu(111)*. Phys. Rev. Lett. **98**, 206108 (2007).
- [26] P. Hyldgaard and M. Persson. *Long-ranged adsorbate-adsorbate interactions mediated by a surface-state band*. J. Phys. Cond. Mat. **12**, L13–L19 (2000).

- [27] C. Didiot, Y. Fagot-revurat, S. Pons, B. Kierren, and D. Malterre. *Arpes and sts investigation of noble metal shockley states : Confinement in vicinal Au (111) surfaces and self-organized nanostructures*. Surf. Sci. **601**, 4029 (2007).
- [28] J. Barth, H. Brune, and G. Ertl. *Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au (111) surface : Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects*. Phys. Rev. B, **42**, 9307–9318 (1990).
- [29] H. Jeong and E. Williams. *Steps on surfaces : experiment and theory* .
- [30] A. Bendouan. *Etude des propriétés électroniques et structurales des films ultra minces d'Ag sur cu(111)*. Thèse de doctorat (2003).
- [31] A. Bendouan, F. Forster, J. Ziroff, F. Schmitt, and F. Reinert. *Influence of the reconstruction in Ag/Cu (111) on the surface electronic structure : Quantitative analysis of the induced band gap*. Phys. Rev. B **72**, 075407 (2005).
- [32] F. Garcia de Abajo, J. Cordon, M. Corso, F. Schiller, and J. Ortega. *Lateral engineering of surface states-towards surface-state nanoelectronics*. Nanoscale **2**, 717–721 (2010).
- [33] A. Bendouan, H. Cercellier, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, V. Yu Yurov, et al. *Modification of shockley states induced by surface reconstruction in epitaxial ag films on cu(111)*. Phys. Rev. B **67**, 165412 (2003).
- [34] S. Andrieu and P. Muller. *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP Sciences (2005).
- [35] I. Meunier, G. Treglia, J. Gay, and B. Aufray. *Ag/Cu (111) structure revisited through an extended mechanism for stress relaxation*. Phys. Rev. B **59**, 10910 (1998).
- [36] B. Aufray, M. Gothelid, J. Gay, C. Mottet, E. Landemark, et al. *Microsc. Microanal. Microstruct.* **8**, 167 (1997).
- [37] F. Schiller, J. Cordon, D. Vyalikh, A. Rubio, and J. Ortega. *Fermi gap stabilization of an incommensurate two-dimensional superstructure*. Phys. Rev. Lett. **94**, 016103 (2005).
- [38] A. Bendouan, F. Forster, F. Reinert, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, et al. *Comment on "Fermi gap stabilization of an incommensurate two-dimensional superstructure"*. Phys. Rev. Lett. **96**, 029701 (2006).
- [39] A. Bendouan, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, F. Bertrand, V. Yu Yurov, et al. *Surface state in epitaxial ag ultrathin films on cu (111)*. Surf. Sci. **496**, L43 (2002).
- [40] N. Smith. *Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps*. Phys. Rev. B **32**, 3549 (1985).
- [41] S. Achilli, M. Trioni, and E. Chulkov. *Self-consistent approach for spectral properties of single alkali adatoms on Cu (111)*. Phys. Rev. B **85**, 045408 (2012).
- [42] D. Tang, D. McIlroy, X. Shi, C. Su, and D. Heskett. *The structure of na overlayers on Cu (111) at room temperature*. Surf. Sci. Lett. **255**, L497 (1991).
- [43] H. Bentmann, A. Buchter, and F. Reinert. Phys. Rev. B **85**, 121412 (2012).
- [44] D. Malterre, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, C. Didiot, F. Garcia de Abajo, et al. *Symmetry breaking and gap opening in two-dimensional hexagonal lattices*. New J. Phys. **13**, 013026 (2011).
- [45] I. Pletikosi, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, et al. *Dirac cones and minigaps for graphene on Ir (111)*. Phys. Rev. Lett. **102**, 056808 (2009).
- [46] G. Vasseur, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, S. M., and D. Malterre. *Effect of symmetry breaking on electronic band structure : Gap opening at the high symmetry points*. Symmetry **5** (2013).
- [47] L. Burgi, L. Petersen, H. Brune, and K. Kern. Surf. Sci **447**, L157–L161 (2000).
- [48] D. Malterre, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, S. Pons, A. Tejada, et al. *ARPES and STS investigation of shockley states in thin metallic films and periodic nanostructures*. New Journal of Physics **9**, 391 (2007).
- [49] G. Vasseur, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, M. Sicot, and D. Malterre. *Electronic surface potential from angle-resolved photoemission*. Phys. Rev. B **89**, 121409 (2014).





## Chapitre 2

Propriétés structurales et électroniques de la  
1,4-dibromobenzène évaporée sur cuivre (110)



# Chapitre 2

## Propriétés structurales et électroniques de la 1,4-dibromobenzène évaporée sur cuivre (110)

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>73</b>
<b>1 Contexte de l'étude</b> . . . . .	<b>76</b>
1.1 Auto-assemblage sur les surfaces métalliques . . . . .	76
1.1.1 Les principaux types de réseaux . . . . .	76
1.1.2 Impact de la polymérisation sur les propriétés électroniques . . . . .	81
1.1.3 Le cas des substrats non métalliques . . . . .	83
1.2 Le couplage d'Ullmann . . . . .	84
1.2.1 Mécanismes réactionnels sur les surfaces métalliques . . . . .	84
1.2.2 Influence du substrat et de l'halogène . . . . .	86
1.2.3 Exemple du 4,4"-dibromo-p-triphényle . . . . .	87
1.2.4 Contrôle du processus de polymérisation . . . . .	88
1.2.5 Fabrication "bottom-up" de nanorubans de graphène . . . . .	89
1.3 Le système 1,4-dibromobenzène évaporé sur cuivre (110) . . . . .	91
1.4 Signature XPS et NEXAFS de la réaction d'Ullmann . . . . .	92
1.4.1 Mesures XPS en fonction de la température . . . . .	92
1.4.2 Mesures NEXAFS . . . . .	94
1.5 Conclusion . . . . .	94
<b>2 Dépôts à T ambiante : Phases organométalliques</b> . . . . .	<b>95</b>
2.1 Croissance de couches non saturées de DBB/Cu(110) . . . . .	95
2.1.1 Dépôts à température ambiante . . . . .	95
2.1.2 Influence de la température de recuit . . . . .	95
2.1.3 Structure de la phase organométallique non saturée "U-OM" . . . . .	96
2.1.4 Structure électronique par spectroscopie tunnel . . . . .	98
2.2 Croissance de couches saturées de DBB/Cu(110) . . . . .	99
2.2.1 Influence du taux de recouvrement sur la reconstruction . . . . .	99
2.2.2 Structure détaillée de la phase organométallique saturée "S-OM" . . . . .	99
2.3 Comparaison avec l'interface DIB/Cu(110) . . . . .	102
2.3.1 Structure des dépôts non saturés . . . . .	102
2.3.2 Étude de la structure par STS . . . . .	103
2.4 Conclusion . . . . .	104

<b>3</b>	<b>Recuit et polymérisation des échantillons</b>	<b>105</b>
3.1	Polymérisation en fonction du taux de recouvrement	105
3.1.1	Effet du recuit sur les phases non saturées	105
3.1.2	Effet du recuit sur les phases intermédiaires	106
3.1.3	Effet du recuit sur les phases saturées	108
3.1.4	Comparaison XPS des phases non-saturées et saturées	109
3.2	Structure des polymères U et S	110
3.2.1	Structure du polymère U "aligné"	110
3.2.2	Structure du polymère S "transverse"	111
3.2.3	Jonction U/S	113
3.3	Comparaison avec la DIB	114
3.3.1	Polymérisation en fonction du recouvrement	114
3.3.2	Structure des polymères transverses	114
3.4	Conclusion	115
<b>4</b>	<b>Structure de bande du polymère S "transverse"</b>	<b>116</b>
4.1	Description des états occupés du polymère	116
4.1.1	États occupés $\pi$ du biphényle	116
4.1.2	Analogie avec une particule dans un puits de potentiel 1D	117
4.1.3	États $\pi$ du sexiphényle	118
4.1.4	Structure de bande du polymère infini	119
4.2	Observation de la bande HOMO en ARPES	120
4.2.1	Dispersion de la bande HOMO	120
4.2.2	Dimensionnalité de la dispersion	122
4.2.3	Couplage intra-chaînes	123
4.3	Description des états LUMOs	124
4.4	Étude du confinement des états LUMOs	125
4.4.1	États confinés dans des chaînes finies	125
4.4.2	Évolution du confinement avec la longueur du polymère	126
4.4.3	Dispersion de la bande LUMO	127
4.5	Structure de bande et Gap HOMO/LUMO	128
4.6	Comparaison avec la DIB	130
4.7	Discussion	131
4.7.1	Réduction du gap HOMO/LUMO	131
4.7.2	Décalage des niveaux d'énergies	133
4.7.3	Le cas du PPP	134
4.8	Conclusion	135
	<b>Conclusion</b>	<b>136</b>

# Introduction

## Les nanotechnologies

La miniaturisation constante des technologies actuelles est l'un des enjeux majeur du XXI<sup>e</sup> siècle. En effet la tendance actuelle de la science est au contrôle de plus en plus fin de la matière [1,2]. Dans ce cadre, les termes "nanomatériaux" et "nanotechnologies" recouvrent tout un domaine de réalisations dont la taille est inférieure au micron [3,4]. Cet objectif de miniaturisation est le moteur d'innombrables recherches dans de nombreux domaines. Plus particulièrement en électronique, la réduction de la taille des composants tels que les transistors, à la base des microprocesseurs, permet d'accroître de façon considérable la puissance de calcul de nos ordinateurs. On estime en moyenne que la densité de ces composants dans un processeur double tous les deux ans environ et ce depuis les années 1970. Ce modèle empirique d'évolution est appelée la loi de Moore [5]. A l'heure actuelle, les dernières générations de processeurs contiennent plus d'un milliard de transistors gravés sur quelques centimètres carrés de silicium. Leur taille standard (dans le commerce) est de l'ordre de 35 nm. Récemment, l'entreprise Intel a développé une nouvelle génération de ces composants avec une taille de 22 nm [6].

L'approche permettant d'obtenir des composants de taille nanométrique à partir de matériaux bruts de dimensions macroscopiques tels que le silicium, est appelée approche "top-down" (figure 1). De manière générale, ce terme désigne toute méthode consistant à partir d'un ensemble de grande dimension que l'on façonne en éléments toujours plus détaillés. Néanmoins dans le cas de l'électronique, la communauté scientifique s'accorde à dire que la technologie CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) est amenée à atteindre ses limites à très court terme (aux alentours de 2020), du fait essentiellement du coût de production élevé que représente la réalisation d'objets de plus petite taille à partir des techniques de lithographie actuelles [7].

Jusqu'à présent, toutes les méthodes de fabrication à l'échelle industrielle utilisent majoritairement des méthodes "top-down" passant par la manipulation de la matière en grande masse en traitant les atomes de façon statistique. En 1960, Richard Feynman, dans un article intitulé "There's Plenty of Room at the Bottom", suggéra que les lois de la physique permettaient la manipulation directe et contrôlée de la matière à l'échelle de l'atome [8]. Sur cette idée repose l'une des stratégies les plus prometteuse permettant de développer des composants à l'échelle du nanomètre, dite approche "bottom-up" [9–11]. Cette approche consiste à construire des nanostructures fonctionnelles à partir de blocs élémentaires de taille nanométrique voir atomique au cours d'une ou plusieurs étapes d'assemblage. Plus spécifiquement en physique des surfaces, l'étude de l'arrangement et de la fonctionnalisation de nanostructures obtenues à partir de molécules assemblées est actuellement l'un des domaines les plus actifs de ce champ de recherche (figure 1) [12,13].

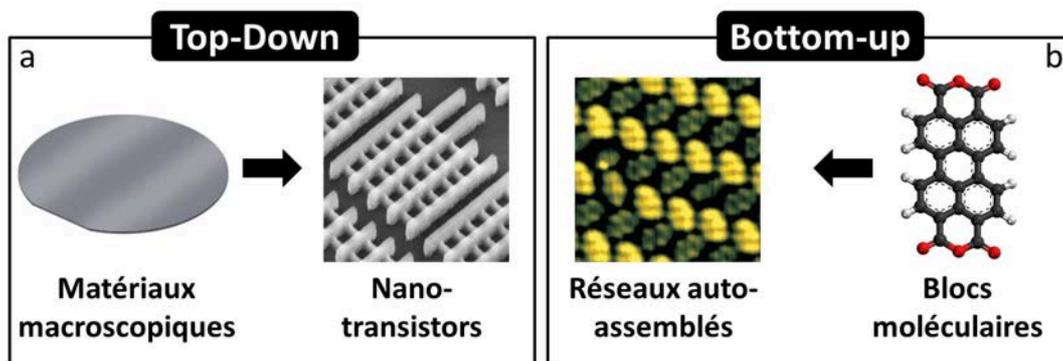


FIGURE 1 – Illustration des approches (a) "top-down" et (b) "bottom-up". De gauche à droite : Une plaquette de silicium ; une image MEB de transistors 22nm à architectures 3D développés par Intel [6] ; une image STM d'une monocouche de PTCDA sur Ag(111) [14] ; la représentation de la molécule de PTCDA.

## L'électronique moléculaire

L'électronique moléculaire est un domaine interdisciplinaire qui devrait permettre à terme d'aboutir à la création d'architectures complexes à partir de molécules individuelles ou assemblées pouvant accomplir les mêmes fonctions que celles des composants à base de silicium utilisés actuellement, tels que les diodes ou encore les transistors (figure 2) [15–17]. Bien que de nombreux progrès aient été accomplis ces vingt dernières années dans le domaine, nous sommes encore très loin de développer des applications à l'échelle industrielle. Avant de pouvoir construire des circuits à base de molécules organiques, il est nécessaire d'apprendre à maîtriser parfaitement leur assemblage, et ce dans toutes les conformations nécessaires à la création de circuits complexes. L'une des pistes activement étudiée repose sur le contrôle partiel des phénomènes d'auto-assemblage, pendant lesquels les atomes ou molécules s'ordonnent de façon spontanée sur la surface, permettant la formation de réseaux nanostructurés aux propriétés électroniques modulables [18–22]. La maîtrise de cette propriété de la matière passe nécessairement par le contrôle des interactions intermoléculaires au cours de la croissance. De nombreuses études ont reportés que celui-ci était rendu possible soit par l'ajout de groupes réactifs aux molécules soit par l'utilisation de substrats nanostructurés telles que les surfaces vicinales [23, 24]. En effet de façon évidente, la nature de la surface joue un rôle fondamental dans le processus d'assemblage [25]. L'utilisation d'une approche mixte couplant les techniques de lithographie aux processus d'auto-organisation semble être l'une des voies qui permettra sans doute un jour de développer des applications [26].

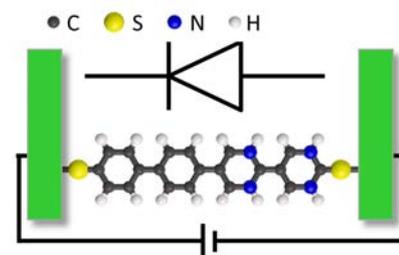


FIGURE 2 – Diode moléculaire à base de dipyrimidinyl-diphenyl. D'après [15].

## L'assemblage supramoléculaire

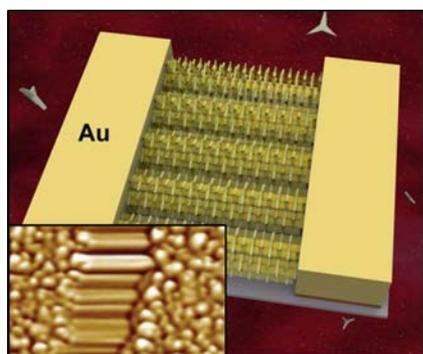


FIGURE 3 – Représentation de Nano-fils de triarylamines auto-assemblés entre deux électrodes d'or. En insert : image AFM du système. D'après [27].

L'assemblage supramoléculaire est un domaine reposant sur les interactions non-covalentes entre molécules et constitue une approche très encourageante pour la construction de nanostructures [28–30]. Dans la nature, les interactions moléculaires basées sur les liaisons faibles, temporaires et réversibles, telles que les interactions électrostatiques, dipôle-dipôle ou encore la liaison hydrogène, jouent un rôle fondamental dans beaucoup de processus biologiques. De nombreuses molécules ont de par leur nature, un rôle spécifique déterminé par leurs caractéristiques stéréochimiques. La manipulation de ces caractéristiques doit permettre en théorie de concevoir des entités capables de former spontanément et sélectivement des assemblages supramoléculaires aux propriétés prédéterminées. Plus précisément dans le domaine des surfaces, un grand nombre d'assemblages ont été étudiés ces dernières décennies démontrant les capacités de nombreux systèmes à former des structures allant du simple cluster à des réseaux bidimensionnels étendus [31–33]. Les nanostructures obtenues autorisent également le transport de charge, souvent associé à un transport de matière sous forme ionique. On peut citer pour exemple l'étude récente menée par V. Faramarzi et coll. qui ont reporté l'auto-assemblage de nano-fils conducteurs à base de triarylamine, liés entre eux de façon non covalente par des liaisons hydrogènes, entre deux électrodes d'or (figure 3) [27]. Le problème majeur de l'utilisation des assemblages supramoléculaires vient essentiellement du caractère faible des interactions, conduisant à l'obtention de structures ne répondant pas aux critères de stabilité mécanique et thermique nécessaires au développement de composants [34].

## Synthèse de nanostructures covalentes

Une autre approche étudiée pour résoudre ce problème passe par l'assemblage de nanostructures polymérisées composées de molécules liées entre elles par des liaisons covalentes, plus robustes que les systèmes obtenus par assemblage supramoléculaire [24, 36]. Celles-ci, en plus d'offrir une grande stabilité thermique et mécanique, autorisent également le transfert de charge sans transfert de matière permettant d'obtenir des matériaux aux propriétés de conduction intéressantes, à l'instar du graphène [26, 37].

En chimie des solutions, de nombreuses réactions permettent d'obtenir des systèmes polymérisés de qualité. Cependant la plupart du temps, les structures obtenues présentent un important désordre à l'échelle nanoscopique. La polymérisation de molécules sur surfaces permet de confiner la croissance à deux dimensions, conduisant à la réalisation de réseaux covalents uni- ou bi-dimensionnels, étendus et ordonnés [38–40]. De nombreux mécanismes réactionnels se sont avérés efficaces pour l'obtention de tels réseaux. Leur étude détaillée en fonction des paramètres expérimentaux revêt donc un intérêt fondamental. En particulier la compréhension du rôle extrêmement complexe joué par l'interaction entre les molécules et le substrat est une des clés qui permettra un jour de maîtriser parfaitement la formation de nanostructures fonctionnelles [41].

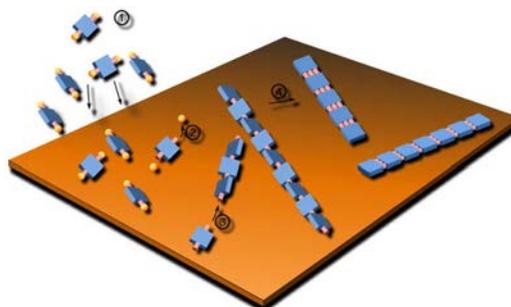


FIGURE 4 – Fabrication "bottom-up" de nanostructures covalentes sur surface [35].

## L'étude du système 1,4-dibromobenzène sur Cu(110)

Ce chapitre est consacré à l'étude de la croissance et des propriétés électroniques de la molécule de 1,4-dibromobenzène (DBB) évaporée sur la surface de cuivre (110). Dans un premier temps nous effectuons un bref rappel (non exhaustif) des différents types de réseaux moléculaires synthétisés sur les surfaces métalliques et discutons de l'influence de la polymérisation sur les propriétés électroniques. Nous exposons à cette occasion le principe du couplage d'Ullmann et détaillons les mécanismes réactionnels intervenant dans le processus de polymérisation de précurseurs de type hétérocycles halogénés sur substrats métalliques. Nous mettons également en évidence l'importance du rôle joué par la surface et montrons au travers d'exemples extraits de la littérature comment l'utilisation de la réaction d'Ullmann permet de contrôler partiellement la géométrie des systèmes synthétisés.

Les deuxième et troisième parties de ce chapitre présentent ensuite l'étude structurale des différentes phases organométalliques et polymérisées obtenues à partir de l'évaporation des molécules à température ambiante sur la surface, puis du recuit des échantillons. Nous mettons ici essentiellement en lumière l'importance fondamentale du taux de couverture sur la croissance en identifiant différentes phases en fonction du recouvrement.

Pour finir, nous nous concentrons sur l'étude expérimentale et théorique des propriétés électroniques de chaînes unidimensionnelles de poly-para-phénylène (PPP) synthétisées sur la surface à partir du recuit des couches saturées. Le couplage des mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) et de spectroscopie tunnel (STS) permet de mettre en évidence la dispersion unidimensionnelle caractéristique des électrons  $\pi$  du polymère, ainsi que la présence d'une poche d'électrons de conduction localisée en  $\Gamma$ , induite par le décalage du gap HOMO/LUMO du système vers les états occupés, conférant à ce dernier un caractère métallique quasi-unidimensionnel. En conclusion de cette partie nous discutons de façon générale des mécanismes de positionnement des niveaux d'énergies de systèmes moléculaires déposés sur des surfaces métalliques.

L'ensemble des résultats présentés sur les différentes phases font l'objet d'une comparaison systématique avec ceux obtenus par l'évaporation de 1,4-diiodobenzène (DIB) sur la surface de Cu(110). Les différences et similitudes constatées permettent d'isoler partiellement l'influence des halogènes dans les propriétés structurales et électroniques.

# 1 Contexte de l'étude

Comme nous l'avons énoncé en introduction, la création d'architectures fonctionnelles à base de précurseurs organiques sur les surfaces métalliques nécessite avant tout de relever un grand nombre de défis technologiques. Parmi eux, on compte la maîtrise des procédés d'auto-assemblage, conduisant à l'obtention de réseaux 1D ou 2D parfaitement ordonnés, ainsi que la recherche de propriétés électroniques remarquables intrinsèques aux structures obtenues. De nombreux travaux sont actuellement menés pour tenter de comprendre les mécanismes régissant les interactions intermoléculaires conduisant à la formation de tels objets. Dans cette première partie introductive, nous proposons de résumer dans un premier temps les principaux types de réseaux auto-assemblés actuellement obtenus sur les surfaces métalliques et de discuter l'impact de leur formation sur les propriétés électroniques du système. Nous nous pencherons ensuite plus précisément sur les mécanismes réactionnels régissant le couplage d'Ullmann et présenterons son intérêt fondamental dans l'obtention de nanostructures covalentes à géométrie contrôlée. Pour terminer nous présenterons en détail le système étudié dans ce chapitre ainsi que les travaux précédemment effectués et resituerons le contexte de notre étude sur ses propriétés électroniques.

## 1.1 Auto-assemblage sur les surfaces métalliques

### 1.1.1 Les principaux types de réseaux

Les processus d'auto-assemblage moléculaire sont le résultat de l'intervention de nombreux mécanismes, les plus importants étant principalement la diffusion des molécules sur la surface et les interactions entre précurseurs. La formation de réseaux nanostructurés et ordonnés à grande distance nécessite de réunir un certain nombre de critères. Il faut par exemple, que la température du système soit suffisamment élevée pour donner aux molécules la mobilité nécessaire pour s'arranger, mais que l'agitation thermique soit suffisamment faible pour ne pas excéder les interactions intermoléculaires [42]. De la même manière, si les liaisons formées sont trop fortes et non réversibles, on risque d'obtenir des assemblages qui présenteront une structure robuste à courte distance mais qui seront désordonnés à plus grande échelle [43].

Comparés à des adsorbats simples tels que les atomes, la dynamique des systèmes moléculaires est complexifiée par l'apparition d'un grand nombre de degrés de libertés supplémentaires tels que les distorsions intramoléculaires et les nombreuses configurations d'adsorption sur la surface. La maîtrise des processus d'auto-assemblage passe nécessairement par le contrôle de l'ensemble de ces paramètres. De manière évidente, le choix de la molécule et de la position des groupes réactifs sur cette dernière est déterminant pour la structure du réseau. La nature du substrat joue également un rôle très important. On peut par exemple choisir de travailler avec des surfaces de différentes géométries et natures chimique telles que l'Au(111), l'Ag(110) ou le Cu(100), ou encore se servir de surfaces vicinales pour confiner la croissance entre les marches.

Parmi tous ces paramètres, l'un des plus importants est sans aucun doute l'interaction entre les molécules, définissant la nature même du réseau obtenu. On recense à l'heure actuelle trois grandes catégories de structures particulièrement étudiées sur les surfaces métalliques, à savoir les réseaux supramoléculaires, métallo-supramoléculaires et covalents.

#### 1.1.1.1 Réseaux supramoléculaires

Les assemblages supramoléculaires désignent l'ensemble des structures ordonnées dont la morphologie est guidée par les interactions faibles entre molécules telles que les interactions coulombiennes [44], dipolaires [45], ou encore relayées par le substrat [46]. Néanmoins l'une des plus efficaces pour l'élaboration de réseaux nanostructurés est la liaison hydrogène, d'intensité intermédiaire entre les forces de van der Waals et les liaisons covalentes, et impliquant un atome d'hydrogène et un atome fortement électronégatif tel que le soufre ou l'oxygène.

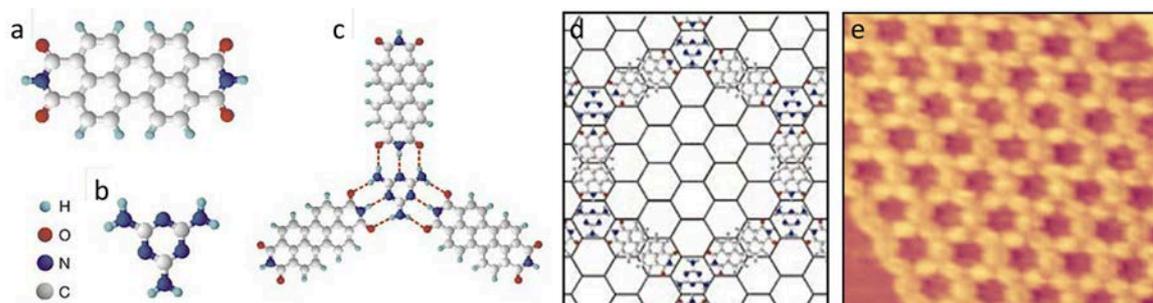


FIGURE 1.1 – (a-b) Structure des molécules de PTCDI (a) et de mélamine (b); (c) Représentation de la jonction triangulaire PTCDI-mélamine. Les pointillés rouges symbolisent les liaisons hydrogènes; (d) Représentation schématique de la structure du réseau formé; (e) Image STM du réseau PTCDI-mélamine obtenu sur la surface  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  d'Ag/Si(111). D'après [54].

L'un des premiers succès de synthèse maîtrisée de réseau supramoléculaire basé sur les liaisons hydrogènes fut réalisé par T. Kawai et coll. avec l'auto-organisation de molécules d'uracile sur Cu(111) [47]. Depuis, cette technique a de nombreuses fois démontré sa capacité à former des réseaux hautement ordonnés à base de petites molécules telles que l'acide téréphtalique, le dicarbonitrile-triphényle ou encore le nitronaphtalène [48–50].

L'intérêt de l'emploi des liaisons hydrogène vient essentiellement de leur sélectivité et leur directionnalité. Cela permet en effet, à partir du contrôle de la position et de l'orientation des différents groupements sur les molécules, de contrôler partiellement la croissance et ainsi d'élaborer des structures de diverses dimensions [51, 52]. Par exemple la molécule d'acide benzoïque 4-[trans-2-(pyrid-4-yl-vinyl)] (PVBA) déposée sur Ag(111) entraîne préférentiellement la formation de nanofils hautement ordonnés [31]. En revanche la molécule d'acide trimésique va, quant à elle, avoir plutôt tendance à s'ordonner en formant un réseau 2D de symétrie 3 [53].

On peut également penser à employer des systèmes plus complexes mais dont le nombre d'arrangements possibles est limité. J.A. Theobald et coll. [54], montrent ainsi que l'on peut réussir à obtenir un réseau hexagonal hautement ordonné à partir du dépôt en proportion contrôlée d'un système binaire de mélamine et de pérylène-tétracarboxylique-diimide (PTCDI) (respectivement figure 1.1.b et 1.1.a). On construit ainsi un motif hexagonal, la mélamine servant de "connecteur" et le pérylène de "barre", à l'image d'un jeu de construction. Ce motif peut être reproduit aussi bien sur un substrat d'Ag(111) que sur la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  d'Ag/Si(111) [55].

Du fait du grand nombre de liaisons hydrogènes formant cette dernière structure, le réseau mélamine-PTCDI présente une stabilité peu commune aux structures supramoléculaires, supportant des températures de recuit allant au-delà de 400 K. Cependant, la plupart des réseaux formés à partir de liaisons hydrogène sont bien moins robustes. L'utilisation des interactions faibles pose généralement de nombreux problèmes de stabilité, notamment face aux contraintes thermiques. Les énergies caractérisant les liaisons hydrogène intervenant dans des réseaux supramoléculaires ont fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières années. Celles-ci peuvent être mesurées à partir du taux de décomposition des structures en fonction de la température, comme le montre la figure 1.2 avec la molécule de dithioanthracène (DTA) [34]. De façon générale ces énergies sont inférieures à 0.4 eV [56].

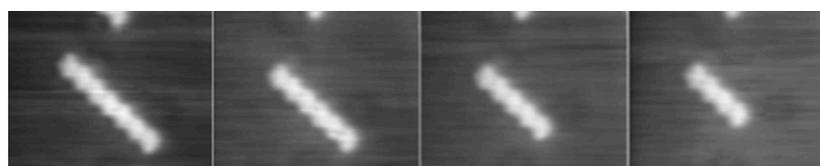


FIGURE 1.2 – Dissociation d'un assemblage de molécules de DTA dans le temps. D'après [34].

### 1.1.1.2 Réseaux Métallo-supramoléculaires

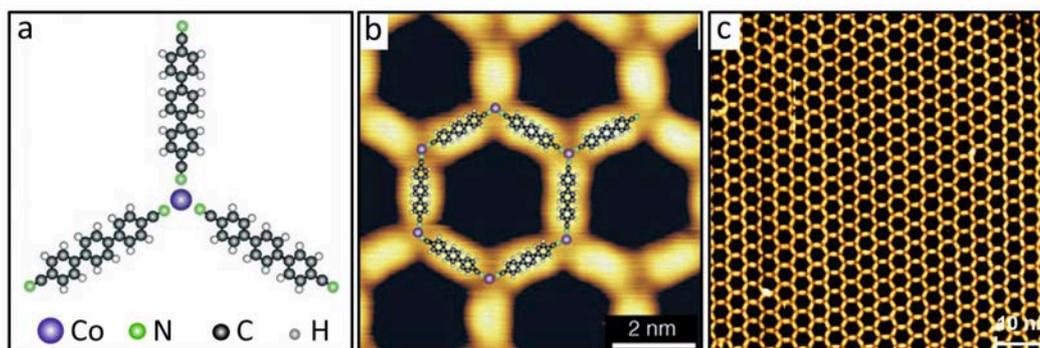


FIGURE 1.3 – (a) Représentation de la structure nodale formée par les liaisons Co-(dicarbonitrile-triphényle); (b) Image STM haute résolution du réseau en nid d'abeille formé par la co-évaporation de cobalt et de molécules de dicarbonitrile-triphényle sur la surface d'Ag(111); (c) Image STM du réseau à grande échelle. D'après : (a,b) [57] et (c) [58].

Les liaisons métal-ligand forment une catégorie intermédiaire d'interactions permettant l'obtention de réseaux nanostructurés. En chimie, un complexe métallique est une structure constituée d'un ou plusieurs atomes métalliques, entourés de ligands (dans notre cas des molécules organiques) qui sont porteurs de groupements donneurs d'électrons tels que les groupes carbonitriles [59]. La liaison formée entre les deux protagonistes est dite "covalente de coordination" (ou liaison dative), impliquant un transfert de charge du ligand vers l'atome métallique qui induit localement une forte polarisation.

La chimie supramoléculaire de coordination s'est avérée être un outil très efficace pour la synthèse de réseaux métal-organiques de diverses dimensions [60–62]. Ce n'est en revanche que très récemment que cette technique a commencé à être appliquée dans le domaine des surfaces, en vue de former des architectures hautement ordonnées [63–65]. Dans la synthèse de tels réseaux, l'atome métallique peut provenir soit de la surface (on parle alors de formation autosupportée) [66], soit être évaporé avant ou après le dépôt des molécules [67]. L'utilisation des liaisons métal-ligand conduit généralement à la formation de structures plus stables que celles engendrées par des liaisons hydrogènes, sans pour autant présenter la robustesse des réseaux covalentes [34, 68].

Du fait du caractère réversible des liaisons, l'utilisation d'atomes métalliques comme centres de coordination conduit souvent à l'obtention de structures hautement ordonnées comme le montrent les travaux de S. Stepanow et coll. [57] et de U. Schlickum et coll. [58, 69] qui ont tous deux reportés la formation de réseaux nano-poreux en nid d'abeille présentant un ordre à longue distance particulièrement excellent (figure 1.3.c). Dans cet exemple, le complexe de coordination est joué par des atomes de cobalt évaporés sur la surface. Les ligands sont quant à eux des molécules linéaires de triphényles possédant deux groupements carbonitriles à leurs extrémités (figures 1.3.(a,b)).

Le caractère réversible des liaisons se traduit également par des propriétés d'assemblage dynamiques de ces réseaux, c'est à dire leur capacité à se réarranger avec la modification des paramètres expérimentaux. Ce phénomène est observé notamment pour la co-évaporation de l'acide téréphtalique (TPA) avec le fer [42, 70]. En déposant très peu de ce dernier sur la surface, on observe en premier lieu la formation d'un réseau dont la maille élémentaire se compose de quatre molécules de TPA regroupées autour d'un atome métallique (figure 1.4.a). Lorsqu'on augmente la proportion de fer à la surface, pour un rapport Fe/TPA situé entre 1/2 et 2/3, on constate le réarrangement des molécules qui se traduit par l'apparition et la coexistence de deux nouvelles phases présentées en figure 1.4.b. En ré-évaporant à nouveau du fer, on finit par obtenir des structures de rapport 1 comme en témoigne la figure 1.4.c. D'autres travaux ont également mis en évidence les propriétés d'assemblage dynamique des réseaux métal-organiques [63, 71].

Les réseaux organométalliques, qui seront discutés par la suite, forment un cas particulier

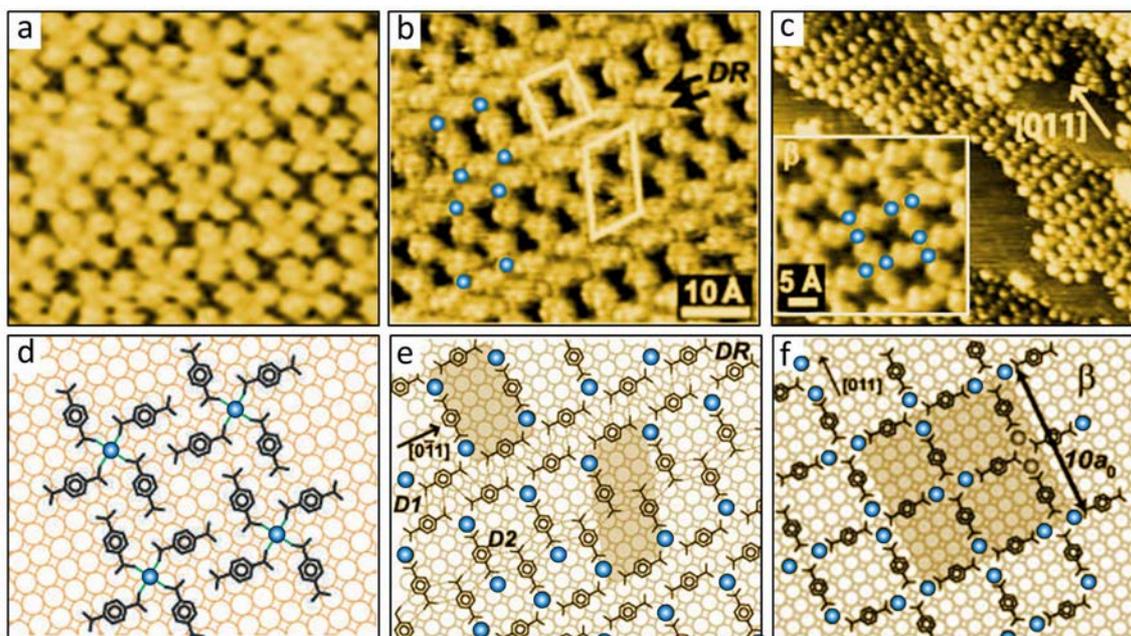


FIGURE 1.4 – (a-c) Images STM et (d-f) représentations schématiques de trois réseaux formés par les molécules d'acide téréphtalique co-évaporées avec des atomes de Fer pour trois valeurs différentes du rapport fer/molécules. (a,d)  $r=1/4$ , (b,e)  $r=1/2-2/3$ , (c,f)  $r=1$ . D'après [70].

d'interactions métal-ligands dans lequel les atomes de carbone forment des liaisons non pas datives mais covalentes avec les atomes métalliques. Ils sont obtenus essentiellement à partir de réactions d'addition oxydante telles que celles intervenant dans le couplage d'Ullmann [72]. Comme nous le verrons, les structures formées témoignent néanmoins des mêmes propriétés de réversibilité que les réseaux métal-ligand.

### 1.1.1.3 Réseaux covalents

Les réseaux moléculaires covalents élaborés sur surfaces métalliques constituent l'un des champs de recherche les plus activement étudiés dans le domaine des surfaces. Découvert en 2004 par K.S. Novoselov et A.K. Geim, le plus célèbre d'entre eux est sans nul doute le graphène, semi-conducteur à gap nul dans lequel les électrons se comportent au point de Dirac comme des fermions sans masse [37]. Ses propriétés mécaniques [73] électroniques [74] exceptionnelles en font l'un des matériaux les plus prometteurs pour le développement d'applications potentielles.

Aujourd'hui, la fabrication "bottom-up" d'architectures covalentes à partir de la polymérisation de précurseurs organiques semble être l'une des voies les plus encourageantes pour l'obtention de nanostructures moléculaires fonctionnelles. La chimie organique en solution regorge de processus permettant de former des architectures covalentes. Néanmoins le transfert de ces techniques au domaine des surfaces est compliqué par le fait que la plupart des mécanismes intervenant dans ces réactions sont perturbés par les différentes interactions apparaissant entre les molécules et la surface comme l'hybridation des états électroniques. Pourtant certains d'entre eux se sont tout de même avérés très efficaces.

Le couplage d'Ullmann, qui sera discuté en détail dans la suite de ce chapitre, est l'une des premières méthodes employées permettant de former des liaisons covalentes entre précurseurs halogénés déposés sur des surfaces métalliques. En 1992, M. Xi et coll. reportèrent les premiers l'obtention du biphenyle à partir de la recombinaison de molécules d'iodobenzène évaporées sur la surface de Cu(111) [75]. Plus tard en 2000, S.W. Hla et coll. étudièrent cette réaction étape par étape en microscopie tunnel en utilisant des impulsions de tension pour franchir les différentes barrières d'activations [76].

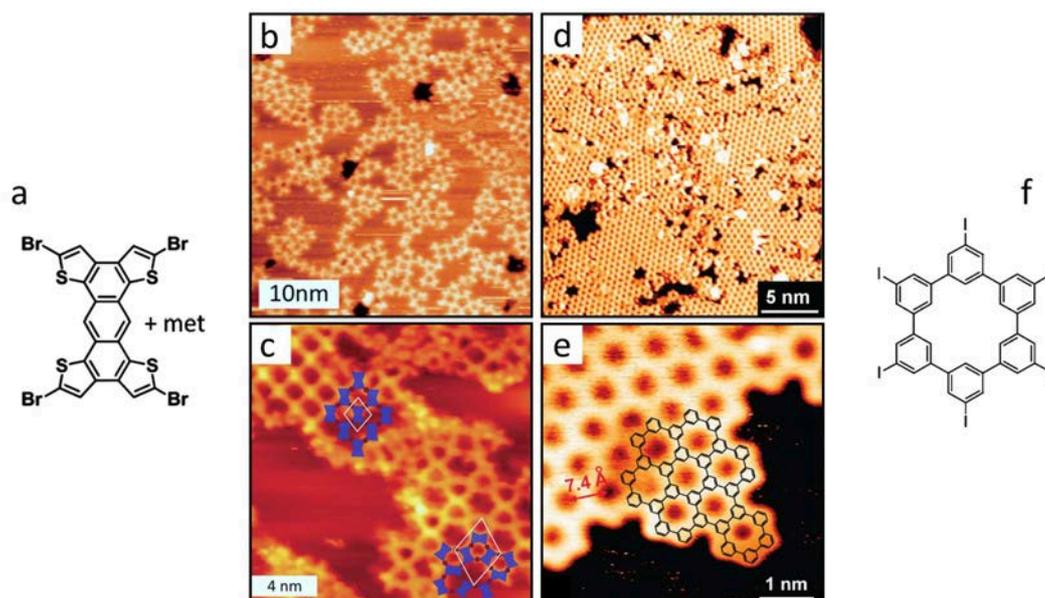


FIGURE 1.5 – (a,f) Représentation schématique des molécules de TBTTA (a) et de la  $I_6$ CHP (f); (b-e) Images STM présentant les réseaux covalents formés par la TBTTA évaporée sur  $Cu(111)$  (b,c) et par la  $I_6$ CHP évaporée sur  $Ag(111)$  (d,e). D'après : (a-c) [83] et (d-f) [84].

D'autres mécanismes de condensation se sont également montrés performants pour la formation de réseaux covalents nano-poreux [77–80]. C'est le cas par exemple de l'acide de benzène diboronique (BDBA) évaporé sur un substrat d' $Ag(111)$  qui conduit à l'obtention de polymères bidimensionnels étendus relativement ordonnés [81, 82].

L'un des principaux avantages de la formation de liaisons covalentes repose sur la stabilité des structures synthétisées faces aux contraintes thermiques et mécaniques pouvant être appliquées. En revanche, l'irréversibilité de ces liaisons se traduit également très souvent par la difficulté d'obtenir des réseaux parfaitement ordonnés sur de grandes distances. La plupart du temps, les structures obtenues présentent un important désordre à l'échelle nanoscopique.

Afin de réduire ce désordre, le choix des molécules et notamment de la position des groupes réactifs est déterminant. L'idée principale est de limiter au maximum le nombre de conformations possibles des précurseurs sur la surface. Pour mettre en évidence ce phénomène nous comparons en figure 1.5 les études de R. Gutzler [83] et M. Bieri [84] qui ont reporté respectivement la croissance des molécules de tétrabromotétrathienoanthracène (TBTTA) sur  $Cu(111)$  et de hexaiodocyclohexaphénylène ( $I_6$ CHP) sur  $Ag(111)$ . Dans le cas de la molécule de TBTTA (figure 1.5.a), les conformations possibles sur la surface sont nombreuses. Deux d'entre elles sont représentées en figure 1.5.c. Cela conduit à observer à moyenne échelle un réseau constitué de différents domaines de taille réduite, conduisant à une surface globalement désordonnée (figure 1.5.b). En revanche la molécule de  $I_6$ CHP (figure 1.5.f) ne peut quant à elle polymériser que dans une seule conformation, formant un réseau nanoporeux présenté en figure 1.5.e. Le seul degré de liberté restant ici est l'orientation des structures sur la surface. L'ordre constaté à moyenne distance est dans ce cas plus important (figure 1.5.d).

L'obtention de réseaux ordonnés à grande échelle est donc l'un des principaux défis dans le domaine de la polymérisation sur surfaces. Celle-ci passe essentiellement pour l'instant par la réduction du nombre de degrés de libertés dans la croissance. D'autres méthodes permettant d'augmenter l'ordre des reconstructions ont également été reportées telles que par exemple la synthèse en plusieurs étapes avec une phase d'auto-assemblage non covalent [85]. On recense également des travaux entrepris sur les processus d'autoréparation des structures [86] ou encore sur l'évaporation des molécules à haute température qui dans certains cas donnent des résultats encourageant [87].

## 1.1.2 Impact de la polymérisation sur les propriétés électroniques

L'auto-organisation des molécules en réseaux ordonnés a un impact fort sur les propriétés électroniques du système. Les effets les plus importants s'observent dans le cas de la formation de liaisons covalentes entre les précurseurs, les énergies d'interactions étant alors de l'ordre de plusieurs eV.

### 1.1.2.1 Réduction du gap

Le premier effet de la polymérisation observé sur les propriétés électroniques du système est la réduction significative du gap HOMO/LUMO. Ce phénomène a été mis en évidence dans de nombreux travaux expérimentaux, comme par exemple l'étude menée par L. Cardenas et coll. sur la molécule de tétrabromotétrathiénoanthracène (TBTTA), représentée en figure 1.6.a, évaporée sur la surface d'Ag(111) [43]. La présence du brome sur la molécule permet de former des liaisons C-C covalentes par le biais de la réaction catalytique d'Ullmann. Une partie du réseau polymérisé est présenté sur l'image STM de la figure 1.6.b. Du point de vue théorique, les calculs DFT ont montré que la formation de structures polymérisées à partir de cette molécule entraînait la réduction du gap de près d'un eV (figure 1.6.c). Expérimentalement, les mesures de photoémission UV, présentées en figure 1.6.d tendent à confirmer ce résultat. Les états moléculaires du système avant (vert) et après (bleu) polymérisation sont identifiés par comparaison de la densité d'état avec celle de la surface nue (gris). Ces mesures mettent en évidence une remontée de la position de l'état HOMO de près de 0.7 eV, en accord avec les simulations effectuées.

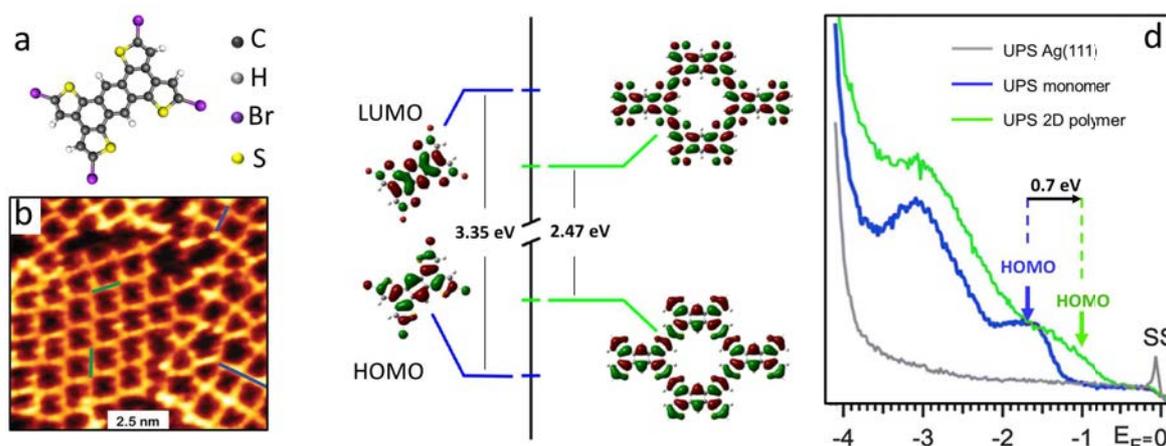


FIGURE 1.6 – (a) Représentation de la molécule de tétrabromotétrathiénoanthracène ; (b) Image STM  $11 \times 10$  nm présentant l'une des reconstructions de la phase polymérisée ; (c) Topologie des états HOMO et LUMO de la molécule de TBTTA et du polymère 2D avec le report des gaps théoriques ; (d) Comparaison des mesures de photoémission réalisées sur la surface nue ainsi que sur les molécules avant et après polymérisation. D'après [43].

### 1.1.2.2 Délocalisation des électrons

Pour les systèmes  $\pi$  conjugués, la polymérisation se traduit également très souvent par la délocalisation des électrons, conséquence directe de l'hybridation des orbitales  $\pi$  des molécules [88–90]. Dans la catégorie des systèmes unidimensionnels, les polymères d'oligothiophène obtenus sur surfaces métalliques ou films minces isolants constituent un système modèle pour l'observation de cette délocalisation. Dans ce système, les états  $\pi$  se comportent dans les chaînes comme un gaz d'électrons libres à une dimension, confiné dans une boîte quantique définie par la longueur du polymère. Les premières mesures de conductance reportant le confinement sur ce système ont été présentées par J. Repp et coll. en 2010 [91].

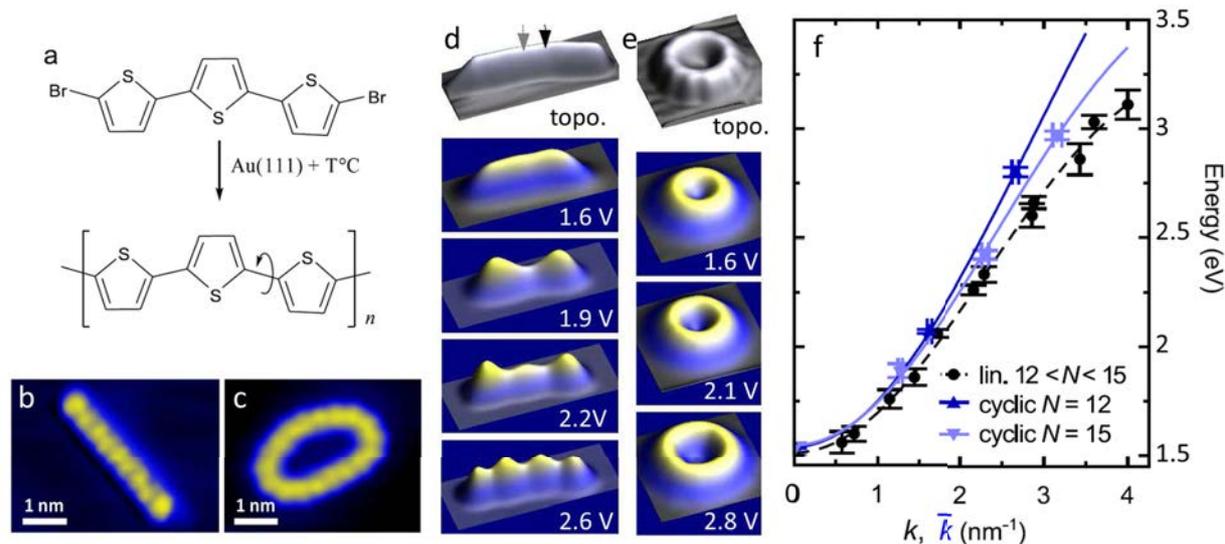


FIGURE 1.7 – (a) Représentation schématique de la molécule de DBrTT et du système polymérisé obtenu; (b,c) Images STM de conformations (b) linéaire et (c) cyclique adoptées par le polymère; (d,e) Représentations 3D des topologies et des cartes de conductance obtenues pour les conformations (a) linéaire et (b) cyclique; (f) Dispersions expérimentales des états LUMOs. D'après [92].

Récemment, G. Reeht et coll. ont étendu cette étude à la formation de nano-anneaux (figure 1.7) [92]. Les chaînes sont obtenues ici à partir de la polymérisation de la molécule de dibromotrithiophène (DBrTT) représentée en figure 1.7.a, via le couplage d'Ullmann. Cette réaction catalytique peut conduire à la formation soit de chaînes finies, soit d'anneaux de différentes tailles comme le montrent les figures 1.7.b et 1.7.c. Les mesures de conductance à hauteur constante enregistrées pour ces deux systèmes témoignent de l'apparition d'une succession d'états confinés (figure 1.7.d et 1.7.e) associés aux électrons  $\pi$  du système délocalisés sur l'ensemble du polymère. À partir de ces mesures, on peut accéder à la dispersion des états, représentée en figure 1.7.f pour une chaîne de taille finie de 12 cycles de thiophène et deux anneaux de 12 et 15 cycles.

De façon générale, la délocalisation d'états électroniques proches du niveau de Fermi peut être détectée simplement en spectroscopie tunnel par l'observation du confinement des électrons dans des structures de petite dimension telles que des nano-îlots ou des nano-chaînes [93].

### 1.1.2.3 Cas des interactions faibles

La délocalisation des états moléculaires ne s'observe pas uniquement dans le cas des polymères formés à partir des liaisons covalentes. En 2006, R. Temirov et coll. démontrent en STS l'existence d'un tel phénomène dans des structures formées par l'acide pérylène-tétracarboxylique-dianhydride (PTCDA) [93]. Ces molécules évaporées sur la surface d'Ag (111) s'auto-organisent pour former un réseau non covalent dominé par des liaisons hydrogènes. Pour de faibles taux de couverture, on observe l'apparition d'îlots de petites tailles tel que celui présenté en figure 1.8.a.

Les mesures de conductance STS, reportées en figure 1.8.(b-d) ont révélé l'existence d'états délocalisés, confinés à l'intérieur du nano-îlot. Ces états sont caractérisés par une dispersion pseudo-parabolique, de masse effective  $0.47m_e$  apparaissant sur une plage en énergie de quelques centaines de meV. Cette dispersion est bien plus importante que celle attendue pour les films organiques isolés, traduisant une forte interaction entre précurseurs due au couplage électronique entre les molécules et l'état de Shockley du substrat. D'autres travaux comme celui reporté par H. Yamane et coll. sur le pentacène ont également témoigné de ce type d'interactions [94].

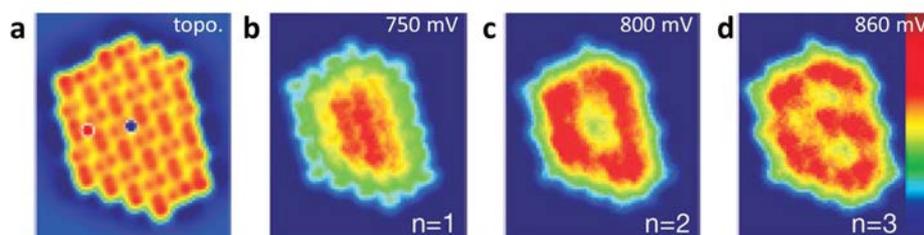


FIGURE 1.8 – (a) Image STM et (b-d) cartes de conductance enregistrées sur un ilot de PTCDA adsorbé sur Ag(111). D'après [93].

### 1.1.3 Le cas des substrats non métalliques

Les substrats métalliques permettent donc, comme nous l'avons vu, de synthétiser de nombreux types de nanostructures et de réseaux hautement ordonnés. Leur utilisation présente néanmoins un inconvénient majeur. En effet, les états électroniques des molécules proches du niveau de Fermi ont souvent tendance à s'hybrider avec ceux de la surface. Les propriétés de conduction des systèmes obtenus dépendent donc fortement de la nature du substrat utilisé [88,95–97]. De nombreuses recherches sont actuellement menées pour tenter de découpler ces systèmes en utilisant d'autres types de surfaces.

**Semiconducteurs** Du fait de leur large utilisation dans l'électronique actuelle et de leur gap intrinsèque, les substrats semiconducteurs semblent représenter l'un des plus intéressants supports pour la formation de nanostructures organiques fonctionnelles. En réalité, très peu de travaux ont aujourd'hui reporté l'obtention de réseaux supramoléculaires ou covalents hautement ordonnés, les structures présentant le plus souvent de nombreux défauts structuraux [98]. Néanmoins récemment, B. Baris et coll. ont présenté la synthèse de deux réseaux parfaitement structurés de tri-bromo-phényl-benzène (TBB) et de tri-bromo-biphényl-benzène (BPB) déposées sur la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  du bore sur Si(111) [99,100], celle-ci limitant suffisamment l'interaction molécule-substrat pour autoriser la diffusion des précurseurs.

**Couches d'oxydes** Une autre technique permettant de découpler les états moléculaires de ceux du substrat consiste à faire croître au préalable ou a posteriori une couche d'oxyde entre la surface et les molécules. Cette technique a notamment été employée par Puschnig et coll. pour étudier les propriétés électroniques du para-sexiphényle, en monocouche [101], et en multicouche [102].

**Graphène** Si le silicium est à l'heure actuelle à la base de l'électronique moderne, le graphène est l'un des matériaux pressenti pour la réalisation future de nano-composants notamment dans le domaine des très hautes fréquences. De nombreuses recherches sont actuellement menées pour tenter de fonctionnaliser ce plan de carbone aux propriétés de conduction exceptionnelles [26]. L'étude des interfaces formées entre ce matériau et des films métalliques [103], semiconducteurs [104], ou organiques [105] représente l'un des domaines les plus actifs de la physique des surfaces. En réalité, très peu d'études ont pour l'instant reporté la croissance de nanostructures moléculaires sur graphène. Les quelques exemples fournis par la littérature portent essentiellement sur la réalisation de réseaux supramoléculaires [51,106].

## 1.2 Le couplage d'Ullmann

Publié en 1901, le couplage d'Ullmann fait partie des principales réactions permettant de former une liaison covalente C-C à hybridation  $sp^2$  entre deux halogénures d'aryles par substitution des atomes d'halogènes. Cette réaction fait notamment intervenir un métal noble tel que le cuivre en tant qu'élément catalyseur (figure 1.9) [107].

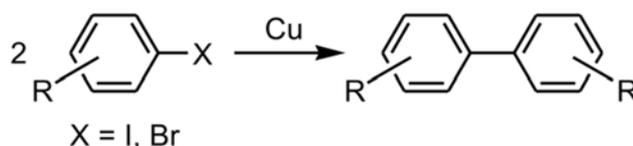


FIGURE 1.9 – Réaction d'Ullmann entre deux halogénures d'aryles.

Bien connue de l'industrie chimique et utilisée depuis de nombreuses années pour la synthèse de nombreux composés organiques [108], cette méthode n'a en revanche que très récemment commencé à être employée dans le domaine des surfaces, en utilisant des substrats métalliques qui servent à la fois de source d'éléments catalyseurs et de support pour confiner la réaction de polymérisation à deux dimensions [75, 76]. Aujourd'hui, le couplage d'Ullmann s'avère être l'un des procédés les plus performants dans la synthèse de nanostructures organiques, tels que les nanofils, les nanorubans de graphène ou d'autres réseaux bidimensionnels covalents [43, 109–111]. Néanmoins, dans le cas des surfaces, les mécanismes réactionnels régissant la polymérisation restent encore à ce jour mal compris et semblent dépendre fortement des conditions d'élaboration ainsi que de la nature du substrat employé.

### 1.2.1 Mécanismes réactionnels sur les surfaces métalliques

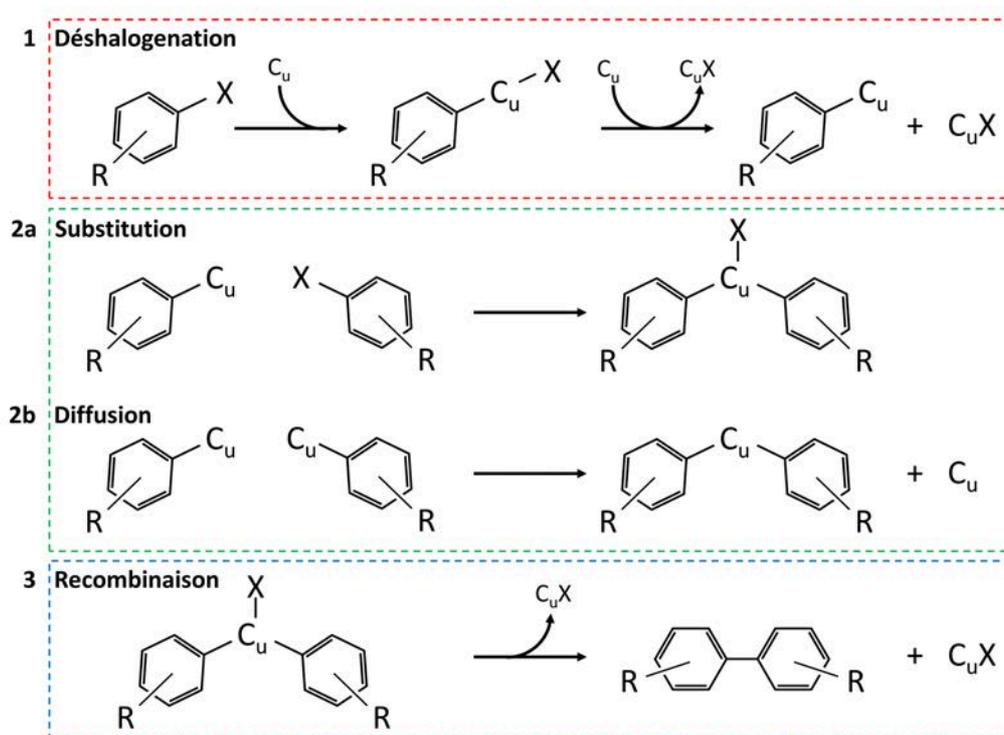


FIGURE 1.10 – Mécanismes réactionnels entrant en jeu dans la réaction d'Ullmann.

De façon évidente, la plupart des réactions catalytiques sont fortement conditionnées par l'environnement direct où se produit la réaction. Dans le cas particulier de la polymérisation d'Ullmann, il semble donc essentiel de tenir compte dans le cas des surfaces, de l'utilisation d'un matériau cristallin comme réservoir infini d'éléments catalytiques, à la place d'atomes isolés ou de complexes introduits en solution. Dans les deux cas, les propriétés physiques et électroniques du catalyseur sont notablement différentes. Cela implique également de tenir compte d'autres paramètres tels que les phénomènes de diffusion des molécules dans un espace à deux dimensions favorisant les interactions. A partir de nombreux résultats recueillis dans la littérature nous proposons une interprétation des mécanismes pouvant survenir lorsque la réaction est catalysée par une surface métallique. Le schéma réactionnel tel qu'il est proposé ici se décompose en trois étapes, exposées en figure 1.10, avec deux variantes possibles pour l'étape 2.

**Déshalogénéation par substitution :** Lorsque la molécule halogénée entre en contact avec la surface, une première réaction d'addition oxydante permet d'insérer un atome de cuivre provenant du substrat entre le cycle aryle et l'atome d'halogène (figure 1.10.1). Le groupement CuX formé peut ensuite être substitué par un simple atome de cuivre, engendrant la séparation définitive de l'aryle et de l'halogène, qui vont pouvoir diffuser indépendamment sur la surface.

Ce processus nécessite, comme nous le verrons, le franchissement d'une barrière d'activation thermique. Expérimentalement, cette transition s'effectue généralement à des températures inférieures à l'ambiante, sur les substrats d'or, d'argent et de cuivre. Certains travaux recensés dans la littérature ont émis l'hypothèse que la déshalogénéation de la molécule au contact du substrat induisait la formation de radicaux, c'est à dire de cycles aryles ne créant pas de liaisons covalentes avec les atomes de la surface [112]. Néanmoins de nombreuses recherches menées au cours de ces dix dernières années ont mis en évidence l'existence de la liaison C-Cu, notamment par l'observation de phases organométalliques intermédiaires décrites ci-après [113, 114].

**Formation d'un organométallique** La seconde étape n'est à l'heure actuelle pas entièrement comprise et deux mécanismes différents, conduisant à deux phases intermédiaires différentes, peuvent être proposés (figure 1.10.(2a,2b)). Le premier cas envisagé fait intervenir une seconde réaction de substitution entre une molécule ayant déjà perdu son atome d'halogène, et une autre non déshalogénée. Le mécanisme d'addition oxydante est alors identique à celui exposée dans la première étape. Néanmoins dans ce cas, l'atome de cuivre qui s'insère entre la molécule et l'halogène est déjà lié à un autre aryle. Il en résulte la formation d'une phase organométallique où les deux cycles aryles sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'un groupement CuX. Le second mécanisme envisageable fait intervenir la diffusion de deux molécules déjà déshalogénées sur la surface. Dans des travaux récents, Björk et coll. ont reporté que ces molécules, liées de façon covalente au substrat pouvaient diffuser pour finir connectées au même atome de cuivre rendant possible le processus de recombinaison [115]. Dans ce cas en revanche, l'organométallique formé ne fait pas intervenir le groupement CuX mais un simple atome de cuivre entre les deux molécules.

Dans un cas comme dans l'autre, le produit de cette étape est une phase métastable où les cycles aryles se retrouvent liés à un même atome métallique. De nombreuses études, notamment par microscopie tunnel, ont reporté l'existence de cette phase intermédiaire pour différents systèmes. Néanmoins la question de la présence ou non de l'atome d'halogène dans la structure ne semble pas pouvoir à l'heure actuelle être tranchée et dépend sans doute du système synthétisé.

**Recombinaison :** La dernière étape du processus est appelée étape de recombinaison (figure 1.10.3). Elle conduit à la formation de la liaison C-C à partir d'une réaction dite d'élimination réductrice permettant d'extraire le groupement Cu/CuX de la phase organométallique obtenue lors de la seconde étape. Comme nous le verrons de façon récurrente par la suite, ce processus nécessite le franchissement d'une seconde barrière d'activation thermique, située expérimentalement dans le cas des surfaces d'au, Ag et Cu à des températures de l'ordre de 500K.

### 1.2.2 Influence du substrat et de l'halogène

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les mécanismes intervenant dans la réaction de couplage d'Ullmann sur surfaces métalliques dépendent fortement de la nature chimique ou cristallographique du substrat utilisé ainsi que de l'halogène impliqué dans la réaction. Expérimentalement, cela se traduit par des modes de croissance, des reconstructions et des températures de polymérisation différentes, en fonction du système considéré. Dans une étude récente, Björk et coll. ont entrepris d'étudier théoriquement par DFT ces mécanismes [115]. Ils s'intéressent notamment aux processus de déshalogénéation, de diffusion et de recombinaison impliquant des molécules de iodobenzène et bromobenzène sur les surfaces d'Au(111), Ag(111) et Cu(111).

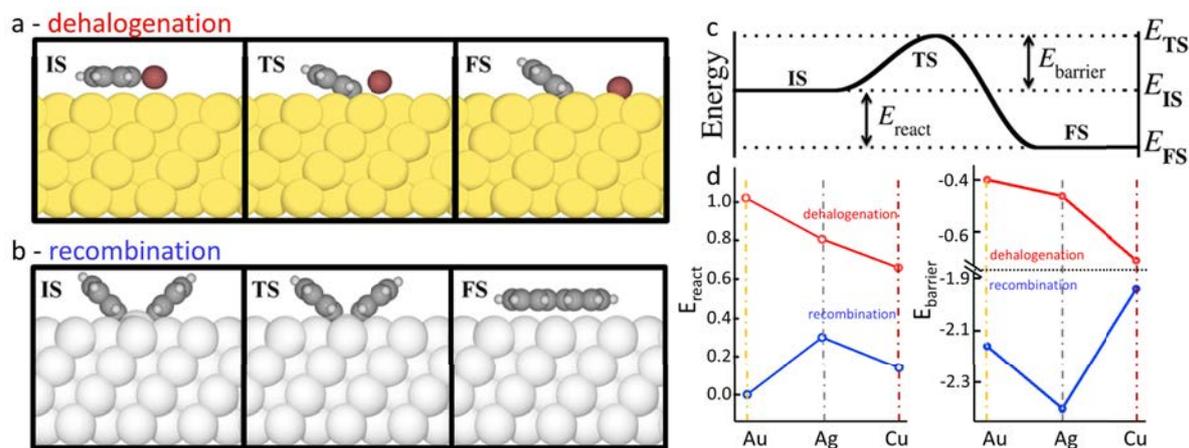


FIGURE 1.11 – (a,b) Représentation des états initiaux (IS), de transition (TS) et finaux (FS) pour les étapes (a) de déshalogénéation et (b) de recombinaison; (c) Forme générale du diagramme énergétique des deux étapes; (d) Évolution de l'énergie de réaction (à gauche) et de la barrière énergétique (à droite) en fonction du substrat, dans le cas du dibromobenzène. D'après [115].

La figure 1.11 présente les résultats des simulations DFT obtenus pour les étapes de déshalogénéation (figure 1.11.a) et de recombinaison (figure 1.11.b) de la molécule de dibromobenzène. Cette étude a notamment mis en évidence dans les deux cas l'existence d'une barrière énergétique ( $E_{barrier}$ ), matérialisée par un état de transition TS, devant être franchie pour permettre la polymérisation du système. L'amplitude de cette barrière, ainsi que l'énergie de réaction totale ( $E_{react}$ ) sont bien entendu différentes pour les deux étapes mais dépendent également fortement de la nature chimique du substrat utilisé. Par exemple pour le processus de déshalogénéation, l'utilisation du cuivre permet d'abaisser considérablement la valeur de  $E_{barrier}$ , passant d'environ 1.02 eV pour l'Au, à 0.79 eV pour l'Ag et 0.66 eV pour le Cu. De la même manière pour la recombinaison, cette énergie est plus importante pour l'Ag (0.3eV) que pour le Cu (0.13eV) ou l'Au qui ne présente pas de barrière. On peut cependant remarquer que dans cette étude, l'énergie associée à la recombinaison est moins importante que celle de la déshalogénéation ce qui est en contradiction avec l'ordre des températures observées expérimentalement pour lesquelles ces phénomènes apparaissent. L'ensemble de ces résultats ne semble également pas tenir compte de la possible extraction des atomes du substrat dans le cas de la formation d'une phase organo-métallique, reportée dans de multiples études. Pour finir, on constate que l'énergie gagnée par le système lors de l'étape de recombinaison est très importante, ce qui traduit l'irréversibilité des liaisons formées.

De nombreux travaux tentent d'analyser expérimentalement le rôle fondamental du substrat dans la réaction d'Ullmann. Récemment, S. Xing et coll. ont mené une étude systématique sur les températures de polymérisation de la molécule de 1,4-diiodobenzène sur les substrats de Cu(111), Ag(111) et 1ML-Ag/Cu(111) [116]. Ces résultats ont montré que de façon contre-intuitive, la température de polymérisation observée sur la monocouche d'argent était bien plus élevée que dans le cas des substrats d'Ag et de Cu. Il est cependant difficile dans le cas de la monocouche d'isoler l'impact de la nature chimique du substrat de celle de la reconstruction

triangulaire (présentée dans le chapitre 2 de ce manuscrit) qui modifie sans doute de façon conséquente l'ensemble des mécanismes tels que l'adsorption des halogènes ou la diffusion des molécules. D'autres travaux menés par G. Contini et coll. de l'ISM tentent actuellement d'isoler l'impact de la nature chimique des halogènes en analysant les températures de polymérisation de la dibromobenzène, la diiodobenzène et la iodobromobenzène sur Cu(110).

### 1.2.3 Exemple du 4,4''-dibromo-p-triphényle

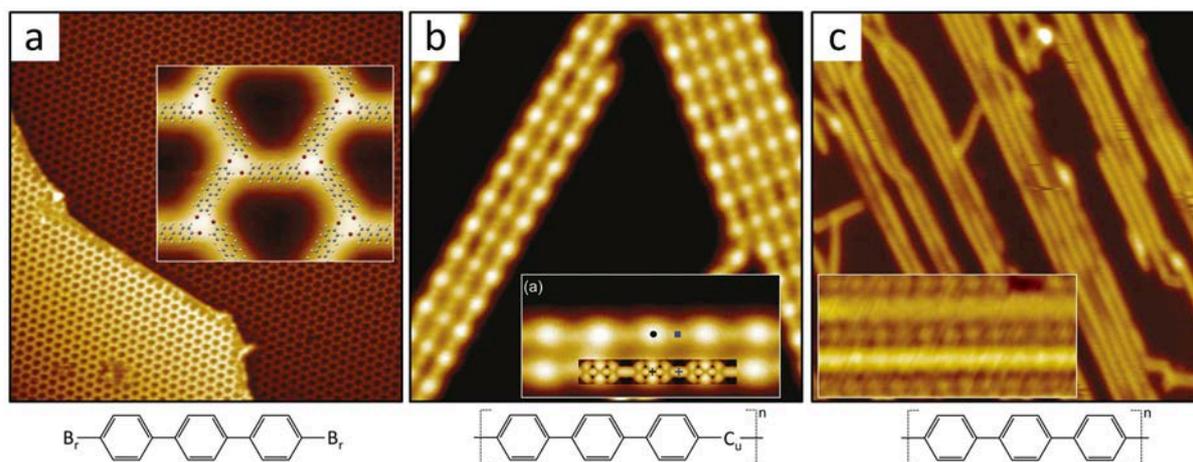


FIGURE 1.12 – (a) Image STM basse température d'une monocouche de dibromo-triphényle évaporée à 77K. En insert : modèle structural proposé au regard de la topographie haute résolution ; (b) Image STM de la surface après recuit à 300K. En insert : comparaison entre la topographie STM haute résolution et son équivalent simulé par DFT ; (c) Image STM de la surface après recuit à 473K. En insert : structure détaillée de la reconstruction. D'après [117].

L'étude menée par W. Wang et coll. permet d'illustrer expérimentalement les différentes étapes de réaction des précurseurs halogénées sur des substrats métalliques [117]. Dans ce travail, W. Wang choisit d'utiliser la molécule de 4,4''-dibromo-triphényle déposée sur une surface de cuivre (111). L'évaporation de ces molécules à basse température (77K) entraîne la formation d'un réseau bidimensionnel en nid d'abeille présenté en figure 1.12.a. Ce réseau est constitué de molécules demeurées intactes au contact de la surface et ayant conservé leurs liaisons carbone-brome. A cette température, on interdit donc le franchissement de la première barrière d'activation thermique liée à la débromation des précurseurs. Néanmoins, le libre parcours moyen des molécules sur la surface est suffisamment grand pour permettre la formation d'un réseau supramoléculaire ordonné à grande distance.

Un premier recuit à une température intermédiaire proche de l'ambiante permet de franchir la barrière de déshalogénéation décrite par Björk. Les atomes de brome séparant les chaînes (non visibles sur la figure) ne sont plus rattachés aux précurseurs mais forment des liaisons covalentes avec le substrat. Les images STM de la surface révèlent que le réseau bidimensionnel précédemment formé a fait place à des structures linéaires présentant une périodicité apparente de 16.2 Å ce qui est incompatible avec la formation d'un polymère de PPP (figure 1.12.b). La structure de cette nouvelle phase est interprétée comme la formation d'un organométallique, où les molécules de triphényle sont reliées entre elles par des atomes de cuivre éjectés du substrat. La comparaison entre les images STM simulées à partir de la structure optimisée par DFT et les mesures expérimentales, présentée en insert, vient appuyer cette hypothèse. Dans cette structure, les atomes de cuivre insérés dans l'organométallique formé se situent dans le même plan que les cycles phényles et ne sont plus liés au substrat. On constate également, d'après les calculs DFT que cette phase ne présente pas d'atomes d'halogène liés aux ponts cuivre, **ce qui semble favoriser l'hypothèse du mécanisme de diffusion** (figure 1.10.2b).

Un deuxième recuit à une température de 473K permet de franchir la seconde barrière d'activation liée au processus de recombinaison permettant ainsi la formation du PPP. La figure 1.12.c présente une image STM de la structure à grande échelle de la surface. Le polymère se présente sous la forme de grandes chaînes unidimensionnelles qui apparaissent continues sur les images de topographie. Ces chaînes sont séparées entre elles par des rangées d'atomes de brome comme en témoigne l'image haute résolution présentée en insert de la figure.

### 1.2.4 Contrôle du processus de polymérisation

L'un des principaux avantages du couplage d'Ullmann sur les surfaces métalliques réside dans le contrôle partiel de la géométrie des nanostructures polymérisées obtenues. En effet, la liaison carbone-carbone créée lors du recuit des échantillons ne peut s'obtenir qu'entre les atomes précédemment liés aux halogènes. La position de ces derniers dans la molécule est donc déterminante pour le système. Des travaux publiés par Grill et coll. en 2007 ont mis en évidence cette propriété fondamentale du processus de polymérisation [23].

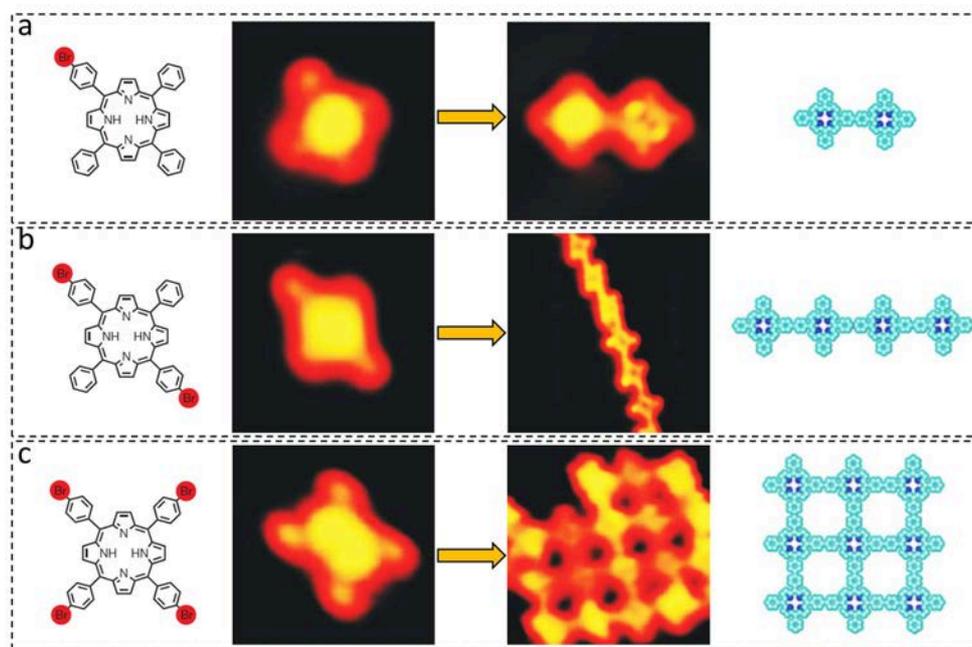


FIGURE 1.13 – Polymérisation de la molécule de tétraphénylporphyrine liée à un (a) deux (b) ou quatre (c) atomes de brome avec dans chaque cas (de gauche à droite) le schéma de la molécule, l'image STM de la molécule non débromée, l'image STM des nanostructures obtenues après polymérisation et la représentation schématisée des structures obtenues. D'après [23].

Dans cette étude, dont le résultat principal est rapporté en figure 1.13, Grill et ses collaborateurs analysent l'impact du nombre et de la position des atomes de brome liés à des molécules de tétraphénylporphyrine (TPP) sur le produit final de la polymérisation. Ils synthétisent et isolent la croissance de trois dérivés de cette molécule comportant un ( $BrTPP$ ), deux ( $trans-Br_2TPP$ ) et quatre atomes de brome ( $Br_4TPP$ ), représentés schématiquement en figure 1.13. L'évaporation à basse température de ces molécules permet d'en limiter la débromation et de confirmer la structure des précurseurs par STM. Après recuit des échantillons à une température de l'ordre de 590K, la recombinaison de ces trois molécules permet d'obtenir trois nanostructures radicalement différentes. La topologie de ces nanostructures correspond précisément à la formation de liaisons C-C entre les atomes de carbone précédemment porteurs des halogènes. Dans le cas de la  $BrTPP$ , chaque molécule ne comporte qu'un seul site réactif. L'obtention d'un polymère n'est à proprement parlé pas possible et seuls des dimères sont observés expérimentalement (figure 1.13.a). En revanche, si la molécule est porteuse de deux atomes de brome en conformation trans-

verse (*trans* -  $Br_2TPP$ ), la polymérisation du système entraîne la formation de longues chaînes unidirectionnelles de poly-para-TPP (figure 1.13.b). Pour finir, la présence de quatre atomes de brome dans le cas de la molécule de  $Br_4TPP$  conduit à la formation d'un réseau bidimensionnel (figure 1.13.c). Cependant, l'observation de la surface à grande échelle montre une croissance désordonnée de ces nanostructures, du fait de leur faible interaction avec le substrat d'Au(111), ainsi que des nombreuses directions de croissance autorisées par cette surface.

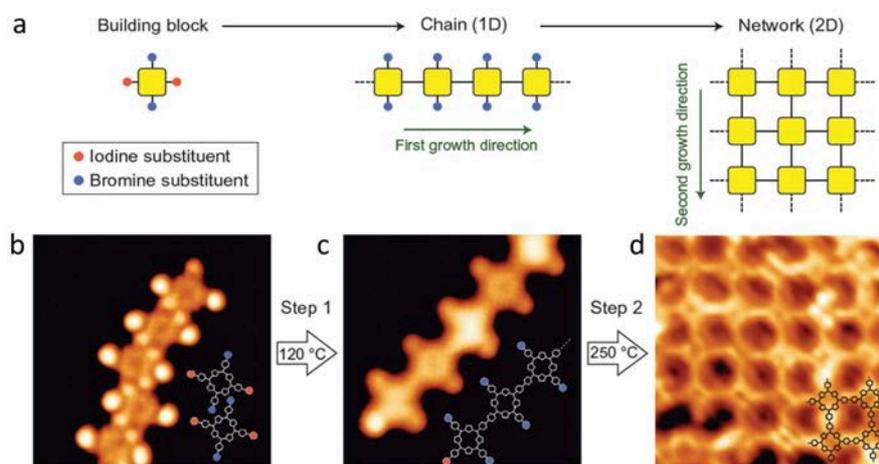


FIGURE 1.14 – (a) Représentation schématique des étapes de polymérisation de la molécule de tétraphénylporphyrine liée à deux atomes de brome et deux atomes d'iode (*trans* -  $Br_2I_2TPP$ ); (b-d) Images STM de la molécule de *trans* -  $Br_2I_2TPP$  évaporée sur Au(111) après dépôt à 80K (b), recuit à 120°C (c) et recuit à 250°C (d). D'après [118].

Une seconde étude reportée en 2012 par Lafferentz et ses collaborateurs a également permis de montrer que la polymérisation pouvait s'effectuer en plusieurs étapes en jouant sur les températures d'activation des différents halogènes tels que le brome et l'iode [118]. La molécule utilisée est ici la *trans* -  $Br_2I_2TPP$ , composée d'une molécule de tétraphénylporphyrine liée à deux atomes de brome et deux atomes d'iode (figure 1.14). Un premier recuit à 120°C permet de créer en premier lieu des liaisons covalentes entre les atomes de carbone précédemment porteurs de l'iode, formant ainsi des structures 1D comportant encore des sites réactifs sur les côtés (figure 1.14.c). Un second recuit à 250°C permet ensuite de former un réseau périodique 2D à l'instar de celui formé par la molécule de  $Br_4TPP$  (figure 1.14.d).

### 1.2.5 Fabrication "bottom-up" de nanorubans de graphène

L'un des résultats les plus marquants, au regard des applications potentielles, obtenus sur la croissance de nanostructures à partir du couplage d'Ullmann a été publié par J. Cai et coll. en 2010 [111]. Dans ces travaux, les auteurs reportent la synthèse de nanorubans de graphène de 7 atomes de larges (3 cycles) à partir de la polymérisation de molécules de dibromobianthryle présentés en figure 1.15.a. Le processus se décompose en deux étapes. Un premier recuit à une température de 200°C permet d'obtenir un premier polymère de polyanthrylène issu de la recombinaison des précurseurs avec la création d'une liaison C-C simple entre les atomes précédemment liés aux halogènes. Les nanostructures ainsi formées, présentées en figure 1.15.b, sont linéaires mais présentent des protusions apparaissant alternativement à gauche et à droite, avec une périodicité de 8.6 Å. Cette morphologie est due à la rotation alternative des anthracènes autour de l'axe de liaison  $\sigma$  les reliant, causée par l'encombrement stérique entre les atomes d'hydrogène plus proches voisins. Les nanorubans de graphène sont ensuite obtenus grâce à une seconde étape de déshydrogénation des cycles permettant la création de nouvelles liaisons entre atomes de carbone voisins. La figure 1.15.c présente une image STM de ces nanorubans comparée à la structure théorique en bas à droite et aux simulations DFT en bas à gauche. La longueur des rubans synthétisés est de l'ordre de 20 nm. Néanmoins la croissance sur un substrat d'Au(111)

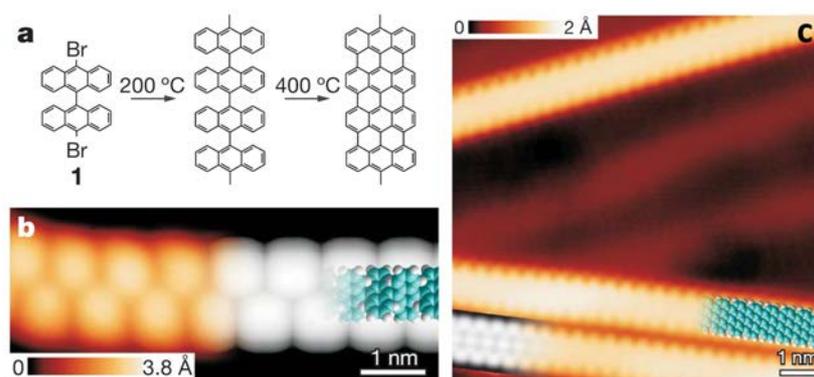


FIGURE 1.15 – (a) représentation schématique des étapes de polymérisation du système avec, de gauche à droite, le précurseur utilisé, la phase polymère intermédiaire et le nanorubans obtenu; (b) Image STM (à gauche) et simulation DFT (à droite) de la topographie de la phase intermédiaire; (c) Image STM des nanorubans de graphène obtenus. La simulation DFT des images et la structure détaillée du système sont présentées en bas de l'image en surimpression, respectivement à gauche et à droite. D'après [111].

induit de nombreuses orientations du polymère ce qui restreint considérablement les mesures par photoémission.

Comme nous l'avons énoncé, l'utilisation de surfaces nanostructurés comme support de la polymérisation d'Ullmann permet d'apporter un contrôle supplémentaire à la croissance des systèmes synthétisés. Dans une seconde étude, P. Ruffieux et coll. ont entrepris de faire croître les nanorubans de graphène sur la surface vicinale d' $\text{Au}(788)$ , afin de sélectionner une direction préférentielle de croissance [24]. Une image STM effectuée sur le système, présentée en figure 1.16.a, a permis de confirmer qu'il est effectivement possible d'orienter les nanorubans selon une même direction, autorisant ainsi les mesures de photoémission sur le système. En accord avec les données STS obtenues, les spectres ARPES ont mis en évidence la dispersion des électrons  $\pi$  dans la direction parallèle aux nanorubans, caractérisée par l'apparition d'une bande repliée dont le sommet apparait autour de 1 eV sous le niveau de Fermi en  $\Gamma$  dans la seconde zone de Brillouin (figure 1.16.b).

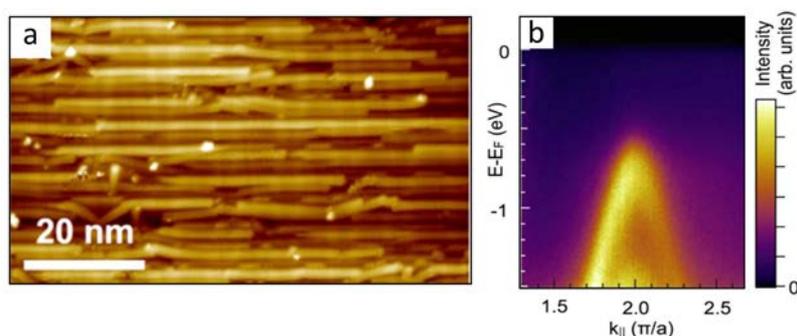


FIGURE 1.16 – (a) Image STM des nanorubans de graphène sur la surface vicinale d' $\text{Au}(788)$ , orientés uniformément dans la direction parallèle aux marches; (b) Mesure ARPES du sommet de la dispersion de la bande occupée des électrons  $\pi$  du polymère dans la direction parallèle aux rubans. D'après [24]

Le couplage d'Ullmann se révèle donc être une technique extrêmement performante permettant de synthétiser simplement des nanostructures à la géométrie prédéterminée et présentant des propriétés électroniques intéressantes dans le cas de systèmes  $\pi$ -conjugués. La maîtrise de cette technique associée à l'emploi de substrats anisotropes ou texturés offre de nombreuses possibilités dans la synthèse de nanostructures fonctionnelles.

### 1.3 Le système 1,4-dibromobenzène évaporé sur cuivre (110)

L'étude du système composé par l'évaporation de molécules de 1,4-dibromobenzène (DBB) sur la surface de cuivre (110) s'inscrit dans le cadre d'un partenariat engagé depuis 2010 entre trois équipes : l'équipe "Nano-Femto lab." du Centre Energie Matériaux Télécommunications (CMT-INRS) basée à Varennes au Canada, initiateurs du projet et spécialistes de la polymérisation de monomères précurseurs de type hétérocycles halogénés sur substrats métalliques, l'équipe de physique des surfaces de l'Istituto di Struttura della Materia (ISM) située à Rome en Italie, spécialistes des techniques de spectroscopie de haute énergie XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy), XPD (X-ray Photoelectron Diffraction) et EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), et enfin l'équipe "Surfaces et Spectroscopies" de l'Institut Jean Lamour (IJL) localisée à Nancy en France, qui elle possède une expertise reconnue dans le domaine des spectroscopies électroniques de basses énergies appliquées aux nanostructures (spectroscopie tunnel et photoémission UV résolue en angle).

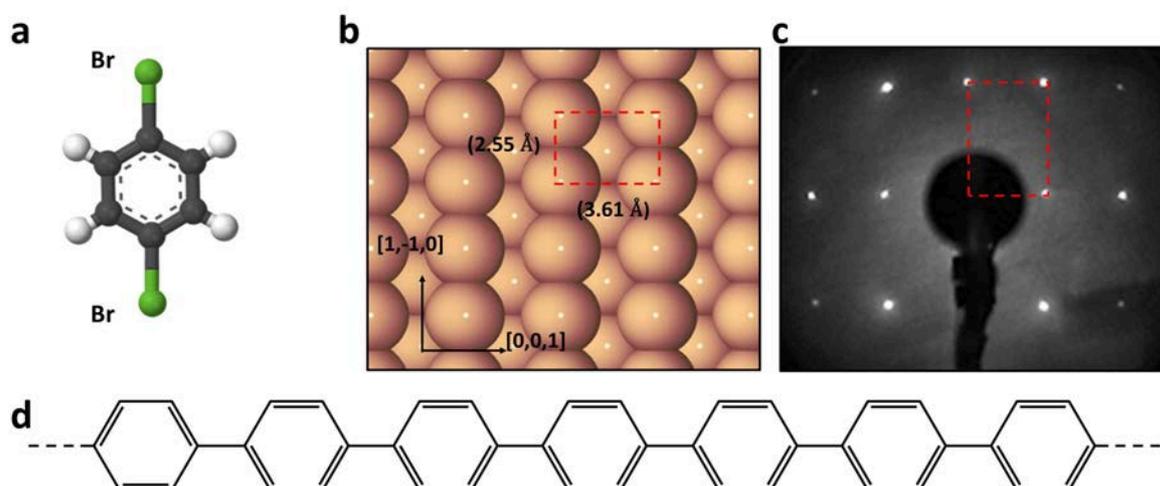


FIGURE 1.17 – (a) Représentation de la molécule de 1,4-dibromobenzène ; (b) Représentation et (c) cliché LEED (160eV) de la surface de Cu(110) ; (d) Représentation schématique de la structure du poly-para-phénylène (PPP).

L'idée principale de cette étude est à la base de synthétiser un polymère unidimensionnel parfaitement ordonné à partir du bloc moléculaire aromatique le plus fondamental qu'est la molécule de benzène. Conformément aux travaux de Grill et al. Exposés en section 1.2.4, on substitue deux atomes de brome aux deux hydrogènes situés en position 1 et 4 sur le cycle pour entraîner une polymérisation à une dimension sur la surface. La molécule de 1,4-dibromobenzène est représentée en figure 1.17.a. La surface choisie pour synthétiser le système est le Cu(110). D'une part, les atomes de cuivre composant la surface vont jouer le rôle d'éléments catalyseurs pour la réaction d'Ullmann, d'autre part l'anisotropie de la surface (figure 1.17.b,c) va permettre, dans le cas d'une structuration guidée par le substrat, de réduire le nombre d'orientations possibles du système obtenu, favorisant ainsi les mesures spectroscopiques sondant la surface à des échelles macroscopiques comme la photoémission. Le résultat attendu de cette polymérisation est donc l'obtention d'un poly-para-phénylène bien ordonné, représenté en figure 1.17.d, constitué de cycles aromatiques liés entre eux de façon covalente par un seul atome de carbone, et présentant des états électroniques  $\pi$  délocalisés sur l'ensemble de la chaîne, que nous discuterons en détail dans la dernière partie de ce chapitre.

## 1.4 Signature XPS et NEXAFS de la réaction d'Ullmann

Un travail en amont, effectué par M. Di Giovannantonio et coll. de l'ISM sur le système a permis d'identifier les signatures expérimentales des étapes de déshalogénéation et de recombinaison intervenant dans le processus de polymérisation de la molécule de 1,4-dibromobenzène [119].

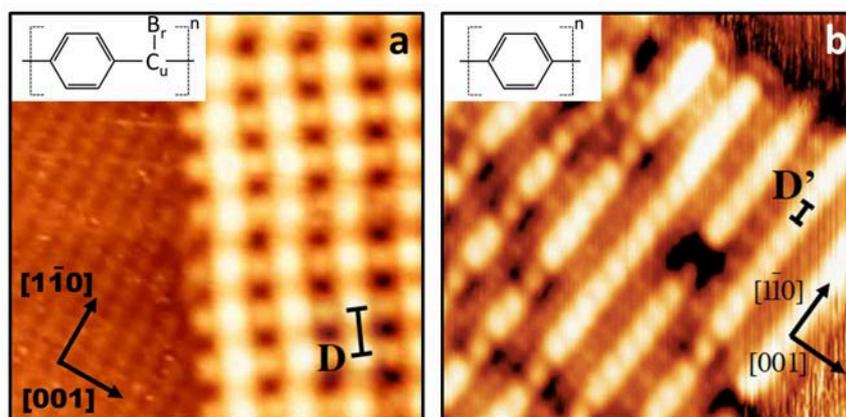


FIGURE 1.18 – (a) Image STM de la phase organométallique formée par l'évaporation de DBB/Cu(110) à température ambiante; (b) Image STM de la phase polymère obtenue après recuit à 500K. La représentation schématique des structures associées est présentée en insert dans les deux cas. D'après [119].

A l'instar de nombreux systèmes, l'évaporation des molécules de DBB à température ambiante sur la surface de Cu(110) entraîne la formation d'une phase organométallique nanostructurée, présentée en figure 1.18.a. La distance D mesurée le long des chaînes formées est de 6.2 Å, compatible avec le fait que les cycles benzéniques sont séparés entre eux par des groupements CuBr comme le montre la représentation schématique en insert de la figure. La structure de cette phase sera discutée plus en détail dans la suite de ce chapitre, au regard de l'ensemble des résultats obtenus sur la croissance du système en fonction des conditions d'élaboration. En recuisant ces échantillons à des températures au-delà de 500K, on observe une transition de phase, interprétée comme la recombinaison du système (figure 1.18.b.). A nouveau, les images STM montrent la formation de chaînes dont le paramètre de maille mesuré est à présent D'=4.4 Å. Cette valeur est compatible avec la formation du polymère de poly-para-phénylène de paramètre de maille théorique en phase gazeuse de 4.33 Å.

### 1.4.1 Mesures XPS en fonction de la température

#### Dépôt sur le substrat à basse température

Comme nous avons pu le voir, le processus de débromation nécessite le franchissement d'une barrière énergétique par activation thermique. L'évaporation à basse température de précurseurs halogénés permet de limiter, voire d'empêcher, la débromation des molécules au contact de surfaces de métaux nobles tels que le cuivre. La figure 1.19.a1 présente les mesures XPS des raies de coeur  $Br_{3d}$  et  $C_{1s}$  enregistrées sur un dépôt de quatre monocouches (MC) de DBB évaporées sur la surface de Cu(110) à basse température (100K). Les raies de coeur du brome ( $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$ ) présentent une forte contribution dans les hautes énergies de liaisons, caractéristique de la liaison brome-carbone. On observe également deux autres contributions de plus faible intensité à plus basse énergie, caractéristiques de la liaison brome-cuivre. Ce résultat témoigne du fait que la plupart des molécules sont restées intactes sur la surface. Les raies  $C_{1s}$  du carbone présentent également deux contributions distinctes. Celle de plus grande intensité observée à basse énergie est interprétée comme la signature des carbones passifs  $C_2$ , non liés aux atomes de brome alors que celle de plus faible intensité localisée à plus haute énergie est associée aux carbones actifs  $C_1$ . Le rapport des intensités est en accord avec cette interprétation.

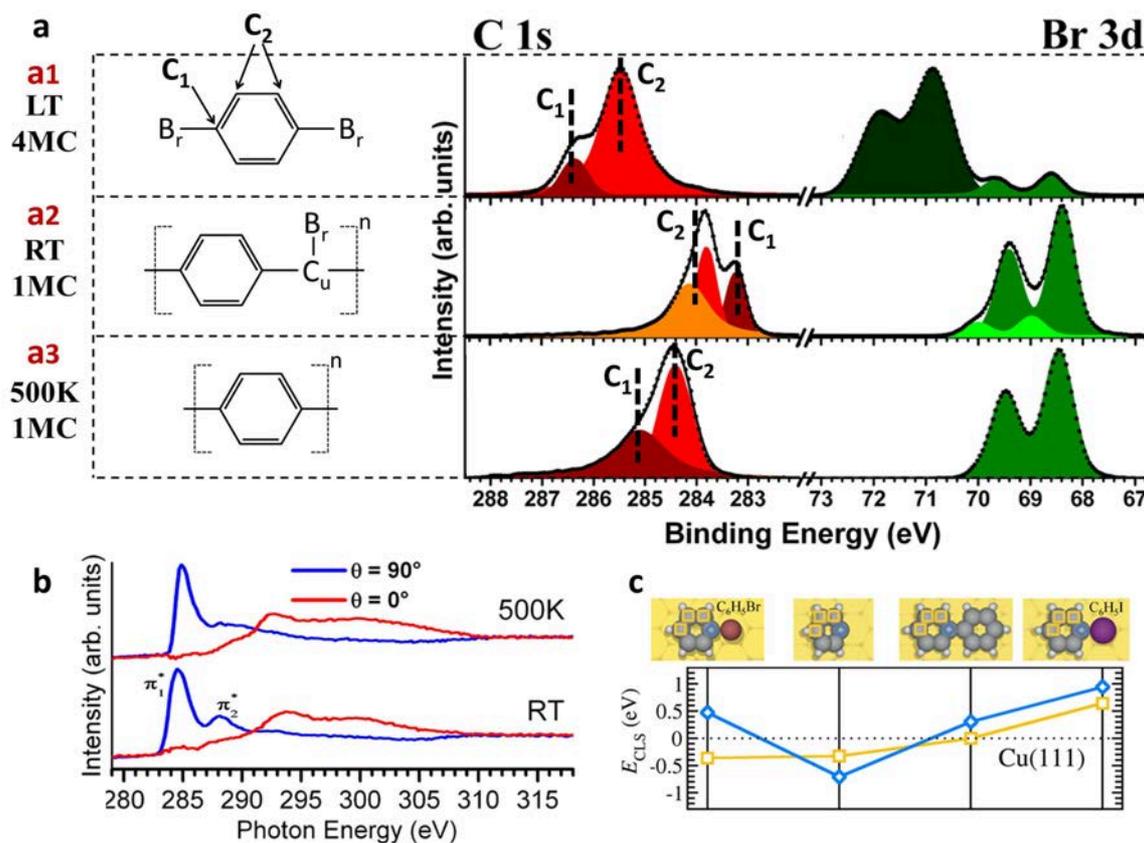


FIGURE 1.19 – (a) Représentation schématique (à gauche) de la structure des couches obtenues et mesures XPS (à droite) des raies de coeur  $C_{1s}$  et  $Br_{3d}$  pour différentes préparations de DBB sur  $Cu(110)$  avec : (a1) 4 monocouches (4MC) déposées à basse température (LT); (a2) 1 monocouche déposée à température ambiante (RT); (a3) le même échantillon utilisé pour (a2) recuit à 500K.  $h\nu=390$  eV; (b) Spectres NEXAFS enregistrés sur une surface préparée à température ambiante (en bas) et recuite (en haut), en fonction de la polarisation, parallèle (rouge) et perpendiculaire (bleu) à la surface; (c) Décalages théoriques obtenus par DFT des raies de coeur  $C_{1s}$  associées aux carbones actifs (bleu) et passifs (jaune) pour un cycle benzénique lié à (de gauche à droite) un atome de brome, un atome de cuivre du substrat, un second cycle phényle et un atome d'iode. D'après : (a,b) [119] et (c) [115].

### Dépôt sur le substrat à température ambiante

Lorsque les molécules sont évaporées à température ambiante sur la surface, pour des dépôts de l'ordre de la monocouche, on constate que les contributions caractéristiques des raies de coeur du brome associées aux liaisons Br-C ont totalement disparues (figure 1.19.a2). Seule subsiste la signature de la liaison Br-Cu, indiquant que la totalité des molécules ont subi une débromation. L'existence de deux pics supplémentaires de très faible intensité représentés en vert clair, est interprétée par les auteurs comme le résultat d'une dégradation de la surface sous faisceau. Néanmoins la reproductibilité de ce résultat sur d'autres dispositifs expérimentaux et son observation dès les premiers instants de mesure nous conduit à penser que d'autres phénomènes sous-jacents peuvent être à l'origine de cette déconvolution. L'analyse des raies de coeur du carbone permet quant à elle de mettre en évidence un décalage global des contributions vers les basses énergies de liaisons, comparé aux résultats obtenus sur les dépôts effectués à basse température. Ce décalage est interprété comme la signature caractéristique de la formation d'une phase organométallique. La contribution de plus basse énergie est associée au carbone actif  $C_1$  ayant formé une liaison covalente avec un atome de cuivre. Les deux autres contributions apparaissant à plus haute énergie sont interprétées comme provenant des atomes de type  $C_2$ . L'origine de la présence de deux pics distincts n'est pas clairement identifiée. Cette analyse est en très bon accord avec les résultats théoriques obtenus par Björk et coll. présentés en figure 1.19.c, dans le cas de la formation d'une liaison C-Cu avec le carbone actif  $C_1$  (deuxième cas).

### Recuit à haute température

Pour finir, la figure 1.19.a3 présente les mesures XPS effectuées sur le même échantillon utilisé pour l'étude de l'organométallique, recuit à une température de 500K. Comme précédemment, les raies de coeur du brome ne présentent que les contributions caractéristiques de la liaison Br-Cu. En revanche, les raies du carbone se décalent une nouvelle fois, vers les hautes énergies de liaison comparé aux résultats enregistrés à température ambiante, d'environ 0.6 eV pour la contribution principale (en rouge). Cette transition est également caractérisée par l'inversion en énergie des contributions associées aux carbones actifs et passifs. Cette interprétation de l'origine des différentes contributions est en très bon accord avec les résultats théoriques obtenus par Björk et coll. dans le cas de la formation de liaisons covalentes C-C (figure 1.19.c). **Ce décalage des raies de coeur est donc interprété comme la signature XPS du processus de polymérisation d'Ullmann.** Des mesures résolues en température ont permis de situer précisément la température de transition à 465K [119].

#### 1.4.2 Mesures NEXAFS

En plus de l'analyse des distances STM ainsi que des raies de coeur du carbone et du brome, les mesures NEXAFS réalisées sur le système viennent confirmer la formation du polymère de poly-para-phénylène. La figure 1.19.b présente les spectres enregistrés avant (en bas) et après recuit à 500K (en haut) des échantillons, en fonction de l'angle  $\theta$  de polarisation du faisceau de photon incident.

Lorsque la polarisation perpendiculaire à la surface ( $\theta=90^\circ$ ), on observe l'apparition de structures, associées aux transitions vers les états inoccupés  $\pi^*$  des molécules, qui n'existent pas lorsque la polarisation est parallèle. Ce résultat tend à montrer que, dans les deux cas, les cycles phényles sont parallèles à la surface. Lorsque le système est préparé à température ambiante, le signal laisse apparaître deux structures notées  $\pi_1^*$  et  $\pi_2^*$ , que l'on peut comparer aux deux même structures constatées dans le cas des molécules de benzène adsorbées sur Cu(111) [120]. En revanche, si le système est recuit à 500K, on observe plus qu'une seule contribution analogue à celle apparaissant dans le cas du sexiphényle évaporé sur Cu(110) [121]. La comparaison qualitative de ces mesures avec les exemples donnés dans la littérature est consistante avec l'hypothèse de la formation du poly-para-phénylène après recuit.

## 1.5 Conclusion

La synthèse de nanostructures et réseaux ordonnés sur des substrats cristallins à partir de molécules organiques est un domaine émergent de la science des surfaces qui se positionne au croisement de la physique et de la chimie. Parmi tous les travaux recensés, la formation de nanostructures covalentes fait l'objet d'une attention particulière, constituant l'une des approches les plus prometteuses pour le développement d'applications potentielles à l'échelle nanométrique. Dans ce domaine, la réaction catalytique d'Ullmann se révèle être un outil particulièrement performant, permettant entre autres, d'apporter un certain contrôle sur la géométrie des systèmes synthétisés. L'évaporation de la molécule de 1,4-dibromobenzène sur la surface de Cu(110) témoigne de cette aptitude, entraînant la formation de chaînes unidimensionnelles de poly-para-phénylène ordonnées, qui peuvent dans une certaine mesure être considérées comme les plus petits nanorubans de graphène synthétisés à ce jour.

Dans le cadre de la collaboration établie entre l'IJL, l'ISM et l'INRS, notre travail initial était donc d'optimiser les structures des deux phases organométalliques et polymérisées obtenues par M. Di Giovannantonio et coll. pour permettre l'étude de leurs propriétés électroniques par ARPES et STS. Cependant, notre étude a permis également de mettre en lumière un comportement plus complexe de la structuration des différentes phases en fonction des conditions d'élaboration, et notamment de caractériser des nouvelles reconstructions apparaissant à la saturation, à la fois pour les phases organométalliques et polymérisées.

## 2 Dépôts à T ambiante : Phases organométalliques

Dans cette seconde partie nous nous concentrons sur l'étude des phases organométalliques formées par la DBB évaporée à température ambiante sur une surface de Cu(110). Pour des dépôts inférieurs à la monocouche, la structure de la couche obtenue est identique aux résultats présentés par M. Di Giovannantonio et coll., sur lesquels nous nous appuyons pour commenter nos résultats. En revanche, notre étude nous permet également de mettre en évidence la formation d'une nouvelle phase pour des taux de recouvrement proches de la saturation. La comparaison des résultats STM/STS obtenus avec ceux enregistrés sur la phase non saturée nous renseigne sur la nature ainsi que sur la structure de cette nouvelle reconstruction de surface. Pour finir, nous analyserons la structure de dépôts équivalents de 1,4-diiodobenzène (DIB) au regard des résultats obtenus avec la DBB.

### 2.1 Croissance de couches non saturées de DBB/Cu(110)

#### 2.1.1 Dépôts à température ambiante

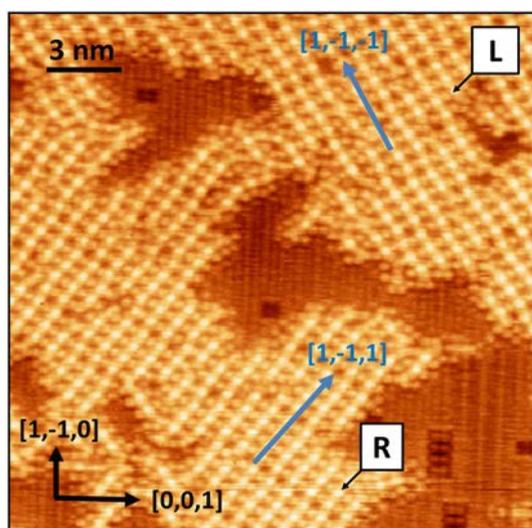


FIGURE 2.1 – Image STM  $20 \times 20$  nm d'un dépôt de DBB à température ambiante ( $I=0.5$  nA  $V=50$  mV  $T=77$  K).

La figure 2.1 présente une image STM  $20 \times 20$  nm de la surface après un dépôt de DBB inférieur à une monocouche, effectué à température ambiante sur la surface de Cu(110). Sur cette image on distingue clairement l'existence de deux domaines, repérés par les notations L et R, symétriques par rapport à l'axe  $[1,-1,0]$  et constituées de chaînes unidimensionnelles s'organisant parallèlement entre elles en s'orientant dans des directions proches des axes cristallographiques  $[1,-1,-1]$  et  $[1,-1,1]$ . Ces chaînes sont formées par une structure organométallique que nous décrivons en détail en section 2.1.3. A cette température, le désordre observé sur les différents domaines est relativement important et il est difficile de déterminer avec précision une maille pour la reconstruction.

#### 2.1.2 Influence de la température de recuit

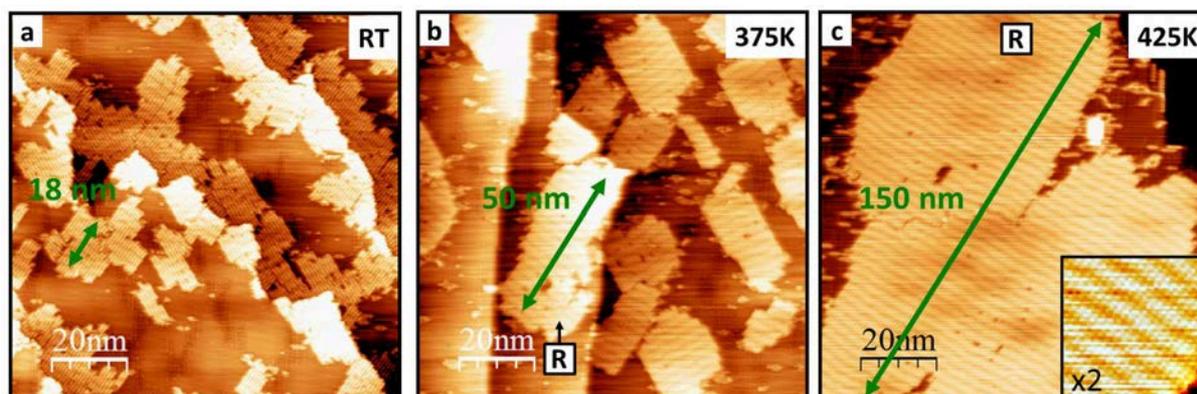


FIGURE 2.2 – Images STM  $100 \times 100$  nm d'un même échantillon après : (a) dépôt de DBB à température ambiante ; (b) recuit à 375 K ; (c) recuit à 425 K ( $I=0.5$  nA  $V=1$  V  $T=5$  K). En insert de (c) : agrandissement  $\times 2$  de la surface.

Le recuit des échantillons à des températures inférieures à celle de polymérisation (465 K) permet d'augmenter considérablement l'ordre du système. Juste après l'évaporation à température ambiante des molécules sur la surface, on observe en STM ( $T=5\text{K}$ ) de nombreux domaines de type L et R, répartis équitablement sur la surface mais dont la taille n'excède pas la vingtaine de nanomètres (figure 2.2.a). Tous présentent également de nombreux défauts structuraux comme évoqués précédemment. Un premier recuit de la surface à 375 K permet de diminuer le nombre des domaines et d'en augmenter fortement la taille pour atteindre en moyenne des longueurs de l'ordre de 35-40nm dans la direction parallèle aux chaînes (figure 2.2.b). Un second recuit à 425 K, très proche de la température de polymérisation confirme cette tendance à la réorganisation des molécules (figure 2.2.c). La taille des domaines dépasse à présent les 100nm et le nombre de défauts structuraux est grandement réduit. La topologie STM à plus petite échelle témoigne également de l'apparition d'une modulation de grande périodicité (2.7 nm) mise en évidence dans l'insert de la figure 2.2.c, et dont l'origine est due à une légère différence d'alignement entre le paramètre de maille du système et la direction  $[1,-1,1]$ .

### 2.1.3 Structure de la phase organométallique non saturée "U-OM"

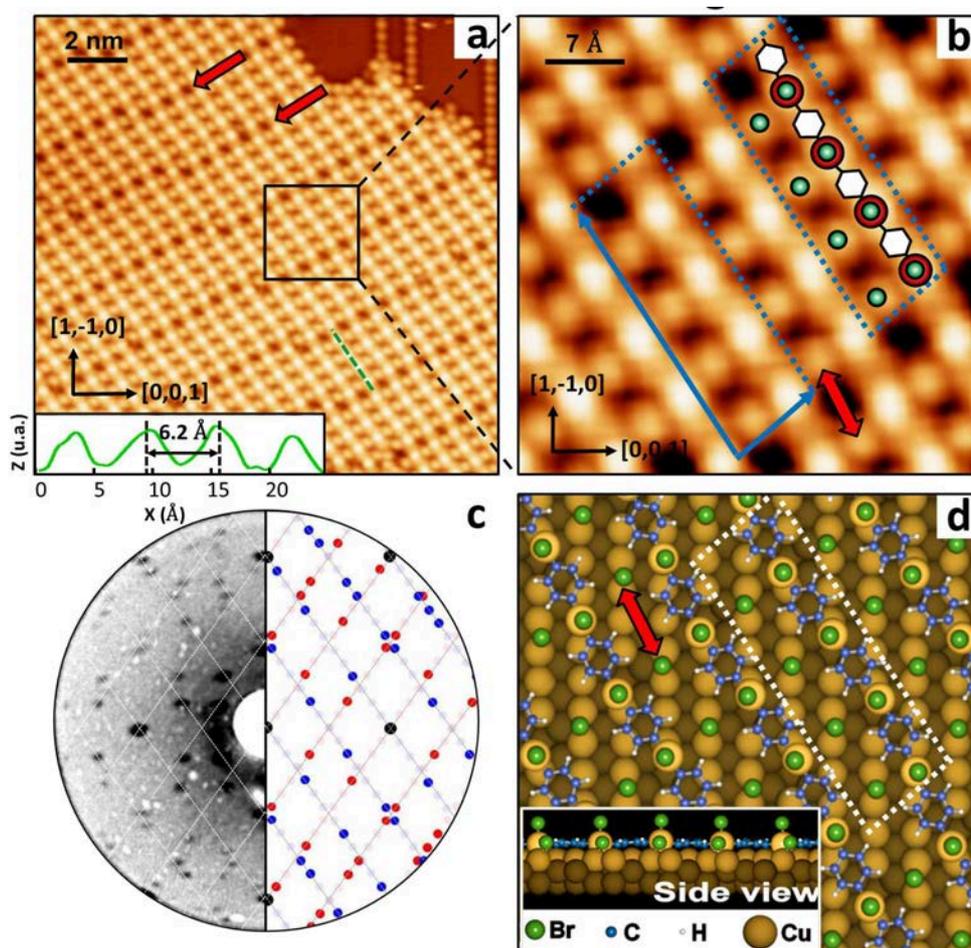


FIGURE 2.3 – (a) Image STM  $18 \times 18$  nm de la reconstruction pour une surface recuite à 425 K ( $I=200$  pA,  $V=30$  mV,  $T=4$  K) avec en insert un profil mesuré sur une chaîne correspondant aux pointillés verts. Les flèches rouges repèrent les dislocations dans la structure ; (b) Représentation schématique de la structure de l'organométallique "U-OM" superposée à une image STM  $5 \times 5$  nm haute résolution. Les flèches et pointillés bleus repèrent la maille élémentaire ; (c) Comparaison entre un cliché LEED de la surface non recuite ( $E=72$  eV, à gauche) et son équivalent simulé (à droite). Les points rouges correspondent aux domaines R, les bleus aux domaines L ; (d) Modèle structural déterminé par DFT. (c,d) sont adaptés de [119].

L'élaboration de couches de DBB non saturées et recuites à 425 K fait donc apparaître une superstructure parfaitement ordonnée, présentée à grande échelle en figure 2.3.a, que l'on appellera par la suite phase "U-OM" (Unsaturated OrganoMetallic). Sa composition est similaire à celle observée avant recuit et se présente sous la forme de chaînes continues (pointillés bleus) séparées par des rangées atomiques bien résolues. La périodicité intrinsèque aux chaînes, présentée sur le profil tracé en insert de la figure 2.3.a, est de 6.2 Å . Cette valeur est compatible avec les distances caractéristiques mesurées pour les phases organométalliques d'autres systèmes recensés dans la littérature [36, 114, 122, 123]. Elle est en revanche bien plus grande que la périodicité d'un polymère de PPP évalué expérimentalement entre 4.2 et 4.4 Å [117, 119]. Comme évoqué en section 1.4, la comparaison des distances couplée aux mesures XPS et NEXAFS permettent de conclure sur la nature organométallique de la phase observée. On constate également sur les images STM l'apparition après recuit d'une super-périodicité dans la reconstruction de la couche traduite par la présence de dislocations dans la structure, repérées par les flèches rouges. Il est donc nécessaire de définir une super-maille  $((2,2) \times (4,-9))$  (pour les domaines L, respectivement  $((2,-2) \times (4,9))$  pour les domaines R, dans la base  $([0,0,1], [1,-1,0])$ ), représentée par les flèches bleues sur la figure 2.3.b et permettant de décrire le système dans sa globalité. Cette définition est confirmée par l'accord excellent obtenu entre les clichés LEED effectués sur la surface et leurs équivalents simulés à partir de la super-périodicité trouvée (figure 2.3.c).

La figure 2.3.b présente la composition de la structure de la phase "U-OM" au regard des images STM haute résolution. La maille élémentaire est constituée par des chaînes parallèles organométalliques composées de cycles benzéniques liés de façon covalente à un atome de cuivre extrait de la surface, que l'on appellera communément par la suite "pont cuivre". Les chaînes ainsi formées sont séparées entre elles par des rangées de brome liés à la surface qui stabilisent la structure. À l'intérieur de la maille élémentaire, ces chaînes s'alignent dans la direction cristallographique  $[1,-1,-1]$  ( $[1,-1,1]$  pour les domaines R). Tous les quatre cycles, le motif se décale dans la direction  $[1,-1,0]$  de 2.55Å soit l'équivalent un atome de cuivre du substrat donnant naissance à la super-périodicité évoquée. Les calculs DFT permettent de positionner précisément cette structure par rapport à la surface (figure 2.3.d). Les atomes de brome intercalés entre les chaînes sont localisés entre deux atomes de cuivre du dernier plan du substrat dans la direction du petit paramètre de maille (site SB, cf. section 2.3.2). Les molécules de benzène quant à elles se positionnent préférentiellement entre quatre atomes de cuivre (site H).

Comme nous l'avons vu, deux mécanismes différents peuvent conduire à la formation d'un organométallique sur la surface, conduisant à l'obtention de deux structures différentes, l'une comportant un atome d'halogène encore lié au pont cuivre et l'autre non. Dans notre cas, les structures déterminées par DFT possédant ou non un atome de brome sur le pont cuivre sont énergétiquement équivalentes. En revanche la simulation des images STM dans les deux cas tend à confirmer la présence de l'halogène sur le pont cuivre (figure 2.4). Cette structure possède également l'avantage de conserver le nombre d'atomes de brome par rapport à la molécule de départ (2 atomes par molécule).

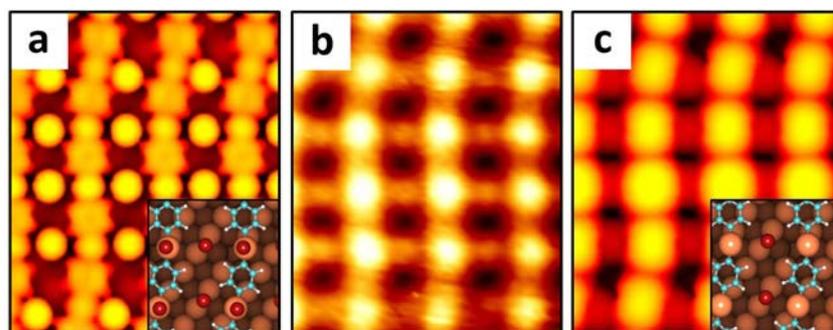


FIGURE 2.4 – Images STM de la reconstruction de la phase "U-OM", expérimentale (b) et théoriques (a,c) dans les cas : (a) sans atome de brome sur le pont cuivre et (c) avec. Adapté de [119].

## 2.1.4 Structure électronique par spectroscopie tunnel

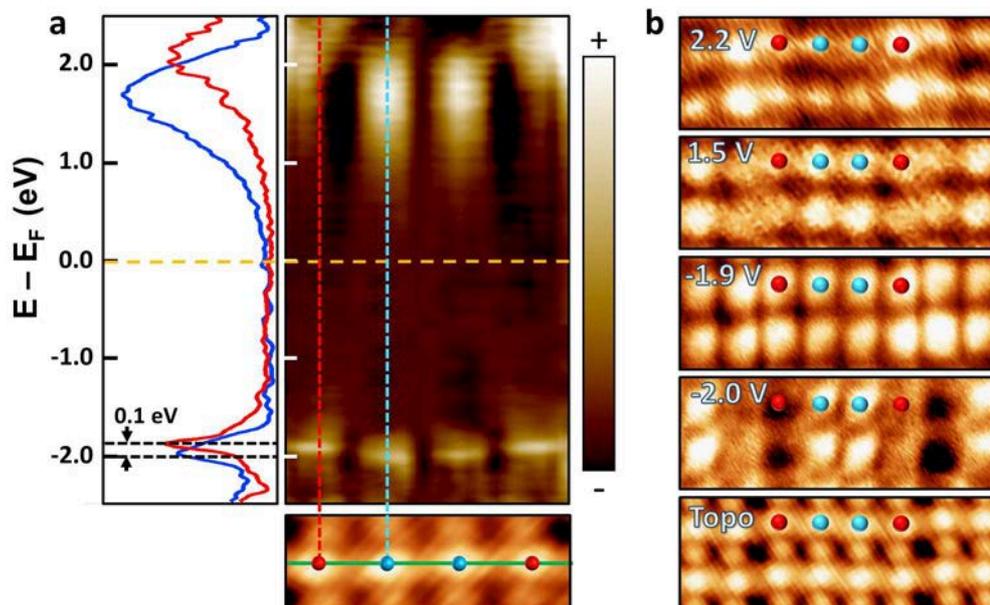


FIGURE 2.5 – (a) Représentation dans le plan  $(x,E)$  des mesures  $dI/dV$  le long d'une ligne (verte) parcourant une chaîne d'organométallique. Les spectres à gauche correspondent à des coupes repérées en pointillés sur l'image et associés aux deux types de ponts cuivre inéquivalents dans la maille ( $I=500\text{pA}$ ,  $T=4\text{K}$ ); (b) Cartographies de conductance  $dI/dV$  dans le plan  $(x,y)$  et image de la topographie correspondante ( $V=30\text{mV}$ ).

Les spectres STS réalisés à 5K sur le système sont présentés en figure 2.6.a sous la forme d'une image reportant l'intensité de la conductance locale, mesurée en fonction de l'énergie  $E$  et de la position  $X$  le long d'une chaîne organométallique, et à laquelle on a soustrait les contributions en provenance du substrat. On y remarque plusieurs états dans les parties occupées et inoccupées du spectre, qui semblent être localisés sur les ponts cuivre. Dans la partie inoccupée, la largeur à mi-hauteur des structures observées est de l'ordre de l'eV. Ces états sont positionnés autour de 1.6 eV pour les deux ponts cuivre situés au centre de la chaîne définie entre deux dislocations, et à 2.1 eV pour les deux autres. Il existe donc une inéquivalence fondamentale du point de vue spectroscopique entre les différents ponts cuivre de la maille. Cette différence est également marquée dans la partie occupée du spectre, où les états observés sont nettement plus étroits. La structure fine de ces états est reportée en figure 2.6. La déconvolution des spectres témoigne de l'existence de trois contributions distinctes, localisées à -2.0, -1.89 et -1.77 eV dans le cas des deux ponts cuivre centraux (en bleu). En revanche pour les deux autres (en rouge), seules les contributions à -1.89 et -1.77 eV sont observées. Les cartes de conductance, reportées en figure 2.6.b réalisées sur la surface aux énergies caractéristiques des différents états permettent de mettre en évidence l'inéquivalence des ponts cuivre dans la maille. On remarque notamment à -2 eV une absence complète de poids localisée sur les ponts cuivre extérieurs (rouge). On termine en remarquant que les états observés semblent être caractéristiques des ponts cuivre, aucune signature n'ayant pu être observée ni sur les cycles benzéniques, ni sur les atomes de brome dans une gamme d'énergie allant de -2.5 à 2.5 eV.

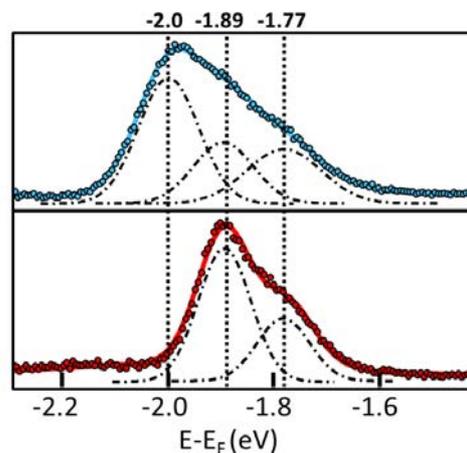


FIGURE 2.6 – Structure fine des états localisés sur les ponts cuivre. Le code couleur correspond à celui de la figure 2.5.

## 2.2 Croissance de couches saturées de DBB/Cu(110)

### 2.2.1 Influence du taux de recouvrement sur la reconstruction

Pour des taux de couverture de l'ordre de la demi-monocouche, la totalité des domaines observés sur la surface présentent la structure de la phase organométallique précédemment décrite (figure 2.7.a). Cependant, lorsque le recouvrement augmente, on constate l'apparition en STM d'une nouvelle structure, présentée sur les figures 2.7.b et 2.7.c. Comme dans le cas précédent, les dépôts effectués à température ambiante conduisent à l'obtention de surfaces en grande partie désordonnées rendant difficile la définition d'une maille élémentaire. Cependant à nouveau, le recuit des échantillons à 425 K fait clairement apparaître la reconstruction de la nouvelle phase. Pour des taux de couverture situés entre 0.9 et 1 MC, on constate la cohabitation sur la surface de la phase organométallique "U-OM" et de cette nouvelle reconstruction. Plus le recouvrement augmente, plus la proportion de la surface occupée par cette seconde phase est importante. A la saturation (1 MC), la phase "U-OM" disparaît totalement et il ne subsiste que cette nouvelle phase. A température ambiante, il est impossible de déposer plus d'une monocouche de dibromobenzène sur la surface.

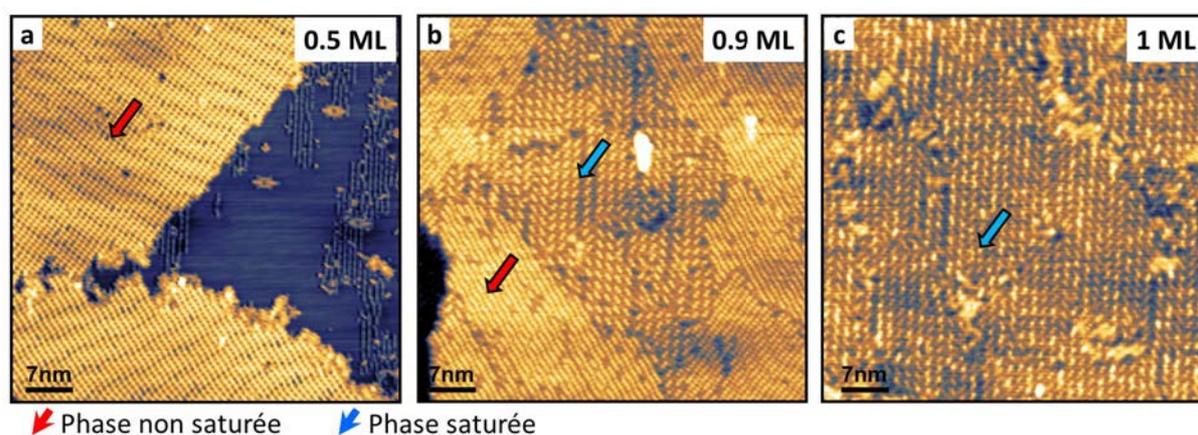


FIGURE 2.7 – Images STM  $50 \times 50$  nm de la surface couverte avec (a) 0.5 , (b) 0.9 et (c) une monocouche de DBB, recuite à 425 K ( $I=500$  pA,  $V=500$  mV,  $T=4$  K).

### 2.2.2 Structure détaillée de la phase organométallique saturée "S-OM"

La reconstruction de la nouvelle phase obtenue à la saturation est présentée à grande et à petite échelle en figure 2.8. Comme son homologue non-saturée, cette phase est de nature organométallique. Dans la suite de ce chapitre, elle sera appelée phase "S-OM" (Saturated OrganoMetallic). A l'instar de la phase "U-OM", la reconstruction présente deux domaines, notés R et L, repérés sur la figure 2.8.a. On reporte sur la figure 2.8.b la maille élémentaire du domaine L (en insert le domaine R) indiquée en bleu, avec  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  les vecteurs de base. En STM, on mesure  $|\vec{a}_2| = 1.54$  nm. Ce vecteur est, de plus, aligné dans la direction cristallographique  $[1,-1,0]$ . En supposant que la structure de la phase saturée soit commensurable avec le substrat, on pose  $\vec{a}_2 = (0, 6)$ , défini dans la base  $([0,0,1],[1,-1,0])$ . De la même manière, on mesure  $|\vec{a}_1| = 1.49$  nm. De plus, l'angle formé par  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  est de  $82^\circ$ . Ces mesures sont compatibles avec le vecteur  $\vec{a}_1 = (-4, 1)$  (respectivement  $(4, 1)$  pour le domaine R).

Pour confirmer ces résultats, nous comparons les clichés LEED enregistrés sur la surface avec les réseaux réciproques obtenus à partir des mailles définies pour les deux domaines L et R (figure 2.2.2). L'accord observé est excellent à plusieurs titres. Sur la figure, les noeuds du réseau réciproque et les taches de diffraction correspondants au substrat de cuivre sont repérés en vert. Entre ces taches, dans la direction  $[0,0,1]$  (horizontale) on remarque trois noeuds qui appartiennent simultanément aux domaines L et R (points violets). En LEED, on observe au

même endroit trois taches bien distinctes. De façon générale, des taches parfaitement définies apparaissent partout où les noeuds des deux domaines se superposent. Pour le reste, les taches de diffraction LEED sont moins bien résolues. On retrouve cependant dans les deux cas (LEED et réseau réciproque) un motif général formé de lignes horizontales discontinues, indiquées par les flèches jaunes.

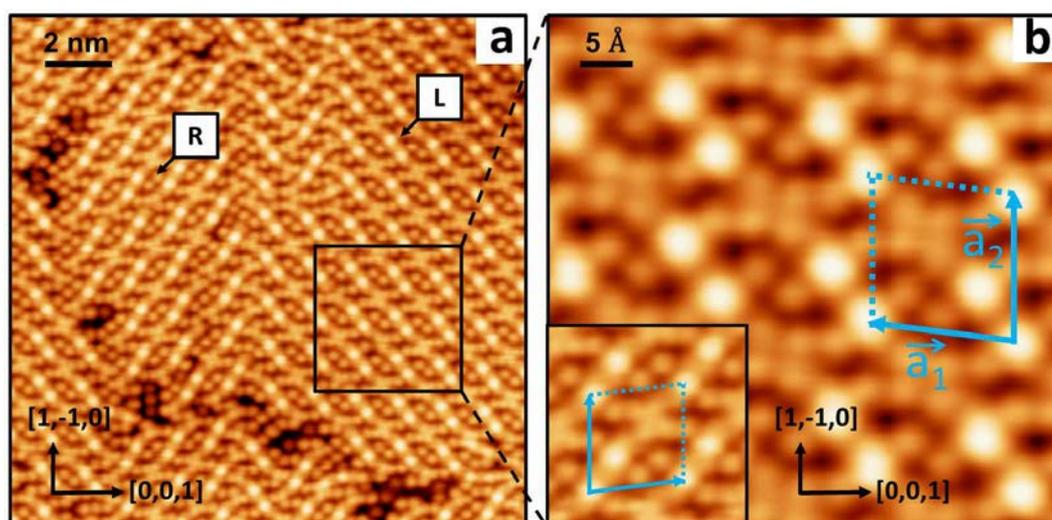


FIGURE 2.8 – (a,b) Images STM (a)  $19 \times 19$  nm et (b)  $5 \times 5$  nm de la phase "S-OM" obtenue à la saturation. Les deux types de domaines L et R sont repérés sur (a). La maille élémentaire et ses deux vecteurs de base sont représentés en bleu sur (b).

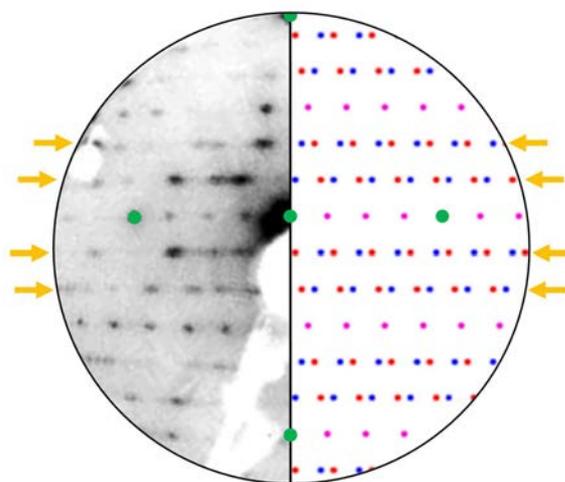


FIGURE 2.9 – Comparaison entre un cliché LEED pris à 72 eV et les réseaux réciproques correspondants aux deux domaines de la reconstruction. Les points bleus et rouges correspondent respectivement aux domaines L et R. Les points violets correspondent à une superposition des deux. Les points verts repèrent les noeuds du réseau réciproque de la surface de cuivre (110).

### Mesures de conductance tunnel

Les mesures de STS, comparées à celles obtenues précédemment sur la phase non saturée, nous renseignent directement sur la structure de la reconstruction. La figure 2.10.b présente les différents types de spectres de conductance mesurés au niveau de chaque "atome" de la reconstruction à l'intérieur de la maille élémentaire repérée en pointillés bleus sur la figure 2.10.a. Du point de vue topographique, les deux contributions repérées en rouge sur l'image STM ressemblent fortement aux ponts cuivres observés pour la phase "U-OM". La distance  $D$  qui les sépare est de  $6.4 \text{ \AA}$ , compatible donc avec la distance caractéristique des phases organométalliques. En spectroscopie, on observe à cet endroit un spectre qui ressemble fortement à ceux obtenus sur les ponts cuivre de la phase non saturée, avec une signature très étroite à  $-1.9 \text{ eV}$  et un ensemble d'états situés autour de  $1.5 \text{ eV}$ . On imagine facilement que de part et d'autre

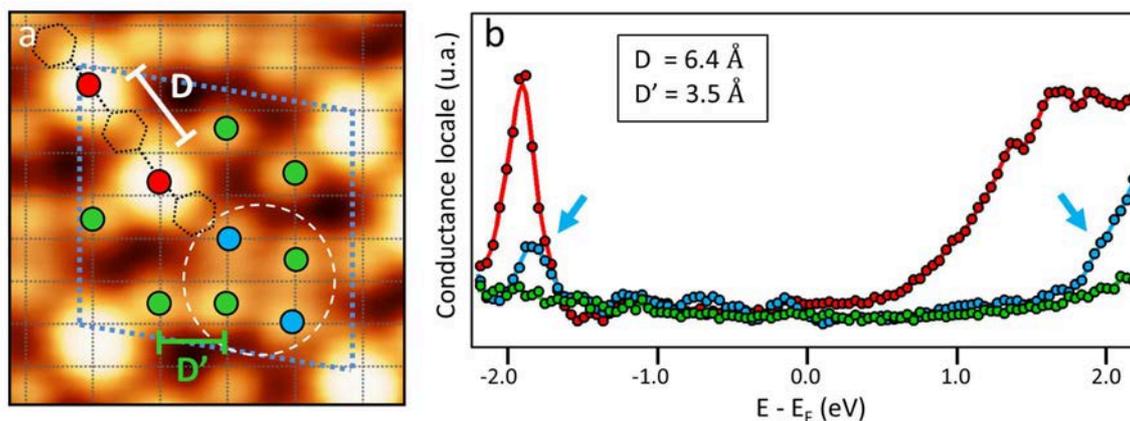


FIGURE 2.10 – (a) Image STM haute résolution présentant la reconstruction de la phase "S-OM" (domaine R). La maille élémentaire est indiquée en pointillés bleus. La grille en surimpression représente le réseau supposé du dernier plan de cuivre sous la couche. Les points colorés repèrent les différents "atomes" avec le code couleur correspondant aux mesures STS présentés en (b), auxquelles on a soustrait un fond attribué aux états du substrat.

des ponts cuivre se trouvent des cycles benzéniques, matérialisés par les hexagones en pointillés noirs. Les quatre atomes placés au voisinage des ponts cuivre, repérés en verts (à l'extérieur du cercle pointillé) ne présentent en STS aucun état caractéristique entre -2.2 et 2.2 eV. On suppose donc qu'il puisse s'agir, comme pour la phase non saturée, d'atomes de brome.

La principale interrogation posée par la reconstruction porte sur la nature des quatre atomes restants, repérés à l'intérieur du cercle en pointillés blancs. Du point de vue spectroscopique, on peut les ranger dans deux catégories. Deux d'entre eux, repérés en vert, ne présentent aucune signature électronique entre -2.2 et 2.2 eV, à l'instar des atomes de brome. Les deux autres en revanche, repérés en bleu, sont caractérisés par un pic de faible intensité à -1.8 eV, ainsi que par l'apparition d'états à partir de 2 eV au-dessus du niveau de Fermi. Ces atomes sont localisés près des ponts cuivre. On peut donc imaginer que ce spectre résulte d'un effet lié à la résolution spatiale de la pointe. Cependant cette interprétation est incompatible avec les différences observées pour la partie inoccupée des spectres.

Les calculs DFT présentés sur la phase non saturée (figure 2.3.d) ont montré que les atomes de bromes situés entre les chaînes d'organométalliques ont tendance à s'adsorber au niveau des sites SB de la surface, c'est à dire entre deux atomes de cuivre dans la direction du petit paramètre de maille  $[1,-1,0]$  (cf section 2.3.2). On positionne arbitrairement sur la figure 2.10.a une grille représentant la maille de la surface de Cu(110) de telle sorte que les atomes repérés en vert à l'extérieur du cercle (a priori des atomes de brome) soient placés sur ces sites. Cette interprétation est parfaitement compatible avec la maille  $((-4,1) \times (0,6))$  déterminée en STM. On remarque alors plusieurs choses intéressantes. Les ponts cuivres (en rouge) sont placés assez près des sites SB ce qui est cohérent avec la structure obtenue par DFT sur la phase "U-OM" (figure 2.3.d). A l'intérieur du cercle en pointillés, les deux atomes repérés en vert occupent également les sites SB, ce qui est cohérent avec le fait qu'il puisse s'agir d'atomes de brome. Les atomes repérés en bleu sont quant à eux positionnés juste au-dessus d'un atome de cuivre. Il pourrait donc s'agir de l'atome en question, extrait de la surface.

On termine en remarquant que la distance  $D'$ , séparant les potentiels atomes de brome les plus proches (comme repéré sur la figure), est égale au paramètre de maille de la surface, de 3.6 Å (3.5 Å en STM). Le rayon de van der Waals du brome est de 1.9 Å ce qui donne une distance minimum de 3.8 Å. La configuration présentée est donc possible à condition que les bromes soient légèrement écartés de leur site d'adsorption respectif. Toutes ces considérations sont pour l'instant de simples hypothèses. Des calculs DFT sont actuellement réalisés pour déterminer la structure de la phase "S-OM" et vérifier notre interprétation.

## 2.3 Comparaison avec l'interface DIB/Cu(110)

### 2.3.1 Structure des dépôts non saturés

Afin d'appréhender l'impact des halogènes sur la structure des phases organométalliques, nous avons entrepris d'étudier également la croissance de la molécule de 1,4-diiodobenzène (DIB) évaporée à température ambiante sur la surface de Cu(110). Pour des dépôts inférieurs à une monocouche, la reconstruction observée dans le cas de la DIB (figure 2.11.b) présente de nombreuses différences et similitudes avec celle de la phase "U-OM" de la DBB (figure 2.11.a). On remarque dans un premier temps la formation de structures comparables aux chaînes organométalliques précédemment observées, repérés sur l'image par la ligne continue violette. La distance caractéristique mesurée au sein de ces chaînes est de 6.6 Å, légèrement plus grande que celle séparant deux ponts cuivre dans le cas de la DBB (6.2Å), tout en restant compatible avec la formation d'un organométallique (figures 2.11.c,d). Néanmoins, alors que tous les ponts cuivre apparaissent au même niveau pour la DBB, les chaînes observées sur la DIB présentent une alternance de hauteurs (profil continu de la figure 2.11.d).

À l'instar de la DBB, ces chaînes sont séparées par des rangées d'atomes parfaitement résolus. Néanmoins, la distance intrinsèque à ces rangées (lignes pointillées) est très différente dans les deux cas, passant de 6.2 Å pour la DBB à 4.4Å pour la DIB. On remarque cependant que ces distances sont compatibles avec la périodicité du substrat dans les directions cristallographiques respectives [1,-1,-1] et [1,-1,-2].

A nouveau, la reconstruction laisse apparaître des dislocations, repérées par les flèches rouges, qui décalent périodiquement la structure et conduisent à définir une super-maille ((2,3) × (-14,11)) au regard du substrat, indiquée par les flèches bleues. On remarque que la longueur de cette super-périodicité le long des chaînes est notablement plus grande pour la DIB (5nm) que pour la DBB (2nm), traduisant sans doute une contrainte moins importante liée au désaccord paramétrique.

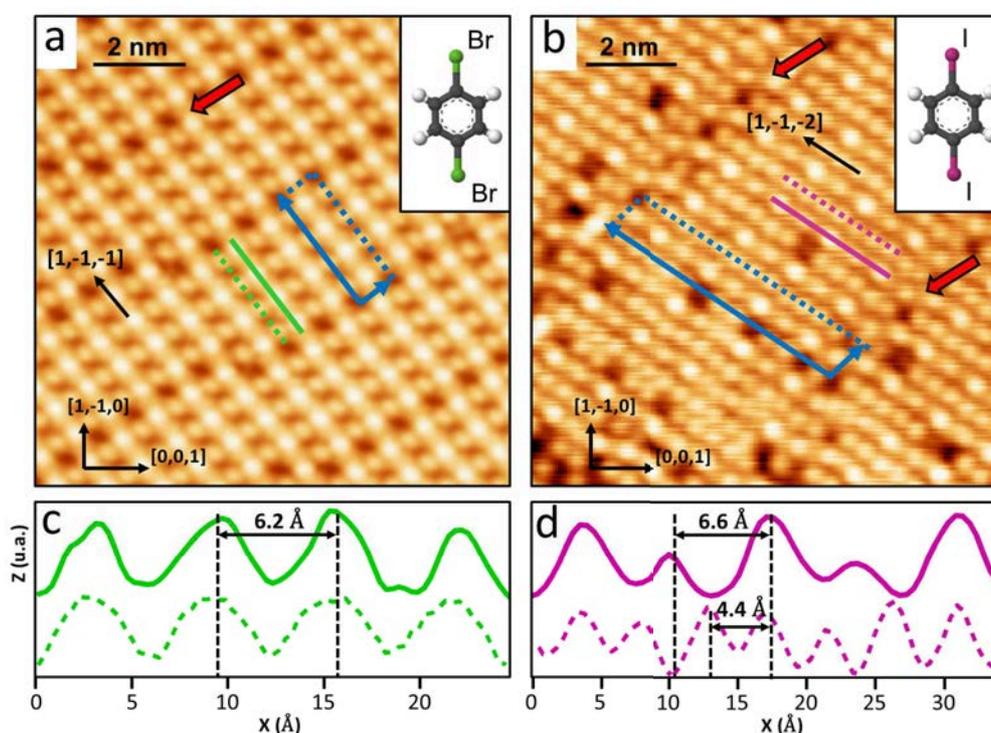


FIGURE 2.11 – (a,b) Images STM de dépôts non saturés de (a) 1,4-dibromobenzene et (b) 1,4-diiodobenzene sur la surface de Cu(110) ( $I=200$  pA,  $V=30$  mV,  $T=4$  K). La maille élémentaire associée aux reconstructions est indiquée par les flèches bleues. L'insert de chaque figure montre une représentation des molécules utilisées; (c,d) profils tracés sur les surfaces et repérés respectivement sur (a) et (b) par les lignes continues et pointillées vertes et violettes.

### 2.3.2 Étude de la structure par STS

Les mesures STS effectuées sur la phase formée par la DIB permettent de confirmer les hypothèses établies quant à la nature et la structure pressenties de la reconstruction. Nous avons vu précédemment que les ponts cuivre constituant les phases organométalliques non saturées et saturées de la DBB sont caractérisés en spectroscopie tunnel par de fortes signatures localisées à des énergies comprises entre -2.0 et -1.7 eV dans les états occupés. La maille élémentaire de la phase "U-OM" contient deux types de ponts cuivre repérés en rouge et bleu sur la figure 2.12.a, similaires en topologie mais possédant une signature spectroscopique différente (figure 2.12.c). Les spectres enregistrés sur les atomes de brome séparant les chaînes ne présentent quant à eux aucun état particulier dans la gamme d'énergie allant de -2.3 à -1.4 eV. En partant du principe (confirmé par DFT) que les atomes de brome s'adsorbent sur la surface au niveau des sites SB (voir figure 2.13), on peut superposer aux images STM une grille représentant le réseau associé au dernier plan atomique du substrat. On localise ainsi les ponts cuivre comme étant également localisés sur les sites SB. Du point de vue du substrat, ces atomes sont donc équivalents ce qui explique qu'ils apparaissent à la même hauteur sur les mesures topologiques.

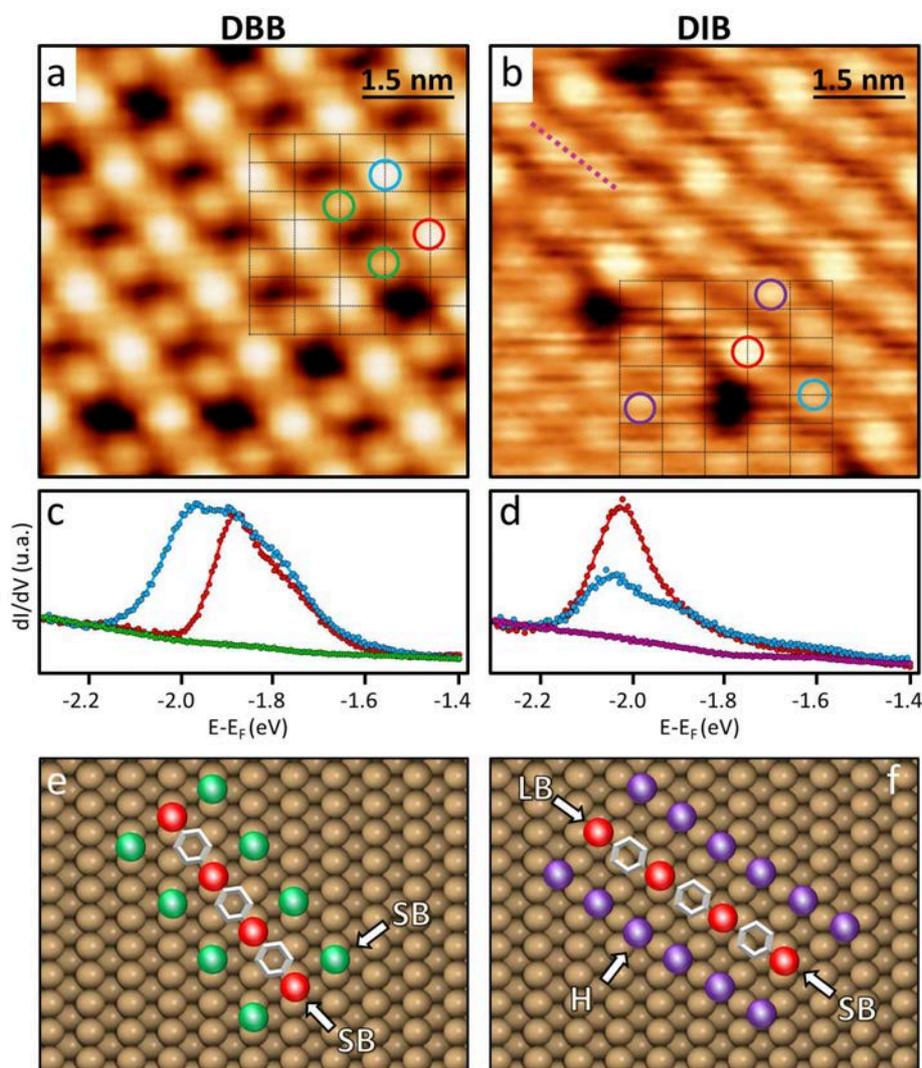


FIGURE 2.12 – (a-d) Images STM des reconstructions des phases organométalliques non saturées de la (a) DBB et de la (b) DIB. La grille en surimpression représente le réseau formé par le dernier plan de cuivre du substrat. Les cercles colorés correspondent aux positions associées aux mesures spectroscopiques présentées en (c) et (d); (e,f) Modèles structuraux des chaînes formées par (e) la DBB et (f) la DIB.

L'image STM de la figure 2.12.b présente une région de la surface sur laquelle apparaît la reconstruction de l'organométallique formé par la DIB. Dans le quart en bas à droite de l'image, on remarque une petite zone présentant la reconstruction  $c(2 \times 2)$  de l'iode sur Cu(110). Cela nous permet de positionner avec précision le réseau associé à la surface, représenté par la grille en surimpression, en considérant le fait que les atomes d'iode s'adsorbent au niveau des sites H, entre quatre cuivres du dernier plan atomique du substrat (voir figure 2.13) [124, 125]. Les spectres STS enregistrés sur les atomes d'iode de cette zone sont similaires à ceux obtenus sur le cuivre nu, sur une plage en énergie allant de -2.3 à -1.4 eV dans les états occupés, et ne présentent aucun état caractéristique (figure 2.12.d). De la même manière, les atomes constituant les lignes repérés sur la figure par les pointillés violets ne présentent eux non plus aucune signature STS. On considère donc que ces rangées intermédiaires sont effectivement constituées d'atomes d'iodes s'adsorbant au niveau des sites H. En revanche, les atomes repérés en rouge et bleu sur l'image présentent en spectroscopie tunnel des états fins localisés autour de -2 eV. On émet l'hypothèse que, comme pour la DBB, ces états constituent une signature caractéristique des ponts cuivre, liés de façon covalente aux cycles benzéniques, confirmant ainsi la formation d'une phase organométallique par la DIB évaporée à température ambiante sur le substrat. On remarque également que les deux types de ponts cuivre sont à la fois différents du point de vue spectroscopique et topologique. En analysant finement leur position par rapport à la surface, on remarque que les ponts cuivre rouges sont localisés au niveau des sites SB alors que les bleus se positionnent sur les sites LB. On met donc ici en évidence une différence structurale forte au regard du substrat, à l'origine de la périodicité double des chaînes observée sur les profils STM.

Les mesures STS permettent donc non seulement de confirmer la formation d'une phase organométallique dans le cas de la DIB mais également d'être sensible chimiquement à la structure de la reconstruction. La seule donnée des mesures STM/STS permet de proposer un modèle structural et de le positionner par rapport au substrat. Des calculs DFT sont à l'heure actuelle toujours en cours pour valider la structure proposée.

La nature de l'halogène utilisé dans la réaction de couplage d'Ullmann a donc un impact important sur la formation des phases organométalliques. Dans le cas des couches non saturées, la distance intrinsèque aux chaînes et leur orientation diffèrent fortement. On peut remarquer également que dans le cas de la DIB, le grand nombre d'atomes d'iodes intercalés entre les chaînes organométallique suggère qu'aucun halogène n'est présent au-dessus des ponts cuivre, contrairement à la DBB.

## 2.4 Conclusion

Ce travail effectué sur les phases organométalliques de la DBB et de la DIB permet de mettre en évidence deux résultats fondamentaux. Premièrement, nous montrons que dans le cas de la DBB, la reconstruction analysée par M. Di Giovannantonio et coll. n'est pas unique et qu'une seconde phase peut être formée pour des taux de couverture proches de la saturation. L'importance de cette nouvelle structure sera discutée par la suite au regard de la polymérisation. On notera cependant qu'un comportement similaire n'a pu être observé avec la DIB, l'encombrement stérique des atomes d'iode empêchant probablement la formation d'une phase plus compacte.

Deuxièmement, une signature caractéristique des ponts cuivre a pu être identifiée en STS dans les états occupés, pour les deux phases formées par la DBB ainsi que pour la DIB, permettant d'accéder à des informations précieuses sur la structure des différentes couches. L'origine de ces états est encore mal comprise et des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer si ces signatures apparaissent également sur les systèmes formés à partir d'autres molécules.

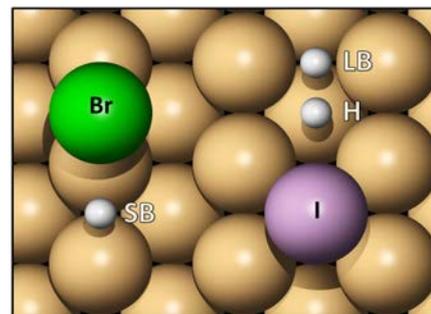


FIGURE 2.13 – Sites d'adsorption du brome et de l'iode sur la surface de Cu(110)

## 3 Recuit et polymérisation des échantillons

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, le recuit des échantillons présentant des phases organométalliques issues de la déshalogénéation de précurseurs aromatiques permet de franchir la seconde barrière d'activation décrite par Björk et coll. et de former des liaisons covalentes entre les atomes de carbone des molécules. Dans leur travail, Marco Di Giovannantonio et coll. mettent expérimentalement en évidence cette étape de polymérisation pour les phases non saturées de la DBB apparaissant à une température de 465 K. Ils présentent alors en détail l'étude XPS de ce processus et identifient une signature claire de la recombinaison du système, traduite par le décalage de la contribution principale des raies de coeur du carbone 1s vers les hautes énergies de liaison d'environ 0.6 eV.

Cependant, nous avons pu constater dans la section précédente que la structure de la phase organométallique formée par la 1,4-dibromobenzène sur le Cu(110) n'est pas unique, et notamment, qu'une nouvelle reconstruction apparaît lorsque le recouvrement de la surface s'approche de la saturation. Une étude systématique du processus de recombinaison s'avère donc nécessaire. Dans cette troisième partie nous proposons l'étude par STM, LEED et XPS de l'impact du taux de couverture sur la polymérisation du système. Pour ce faire nous avons effectué le recuit de plusieurs échantillons présentant les phases saturées et non saturées de l'organométallique ainsi qu'un mélange des deux structures. Entre autres, nous montrons ici que ces deux reconstructions permettent de synthétiser un polymère de poly-para-phénylène sur la surface, mais que celui-ci s'oriente dans les deux cas dans deux directions cristallographiques différentes. Nous discuterons de la structure détaillée des deux systèmes obtenus et de leur commensurabilité avec le substrat. Pour finir, nous discuterons de l'impact des atomes d'halogène sur les propriétés structurales des phases polymérisées en comparant ces résultats à ceux obtenus à partir de la DIB.

### 3.1 Polymérisation en fonction du taux de recouvrement

#### 3.1.1 Effet du recuit sur les phases non saturées

Dans le cas des faibles taux de couverture, l'évaporation des molécules de DBB sur la surface conduit à la formation d'une phase organométallique dont la structure correspond à celle décrite par Marco Di Giovannantonio et coll.. Celle-ci se présente sous forme de chaînes continues, dont la structure alterne cycles benzéniques et ponts cuivre, orientées dans deux directions symétriques par rapport à l'axe  $[1,-1,0]$ , et affichant une super-périodicité engendrée par l'apparition périodique de dislocations (figure 3.1.a). Conformément aux travaux effectués précédemment, le recuit de cet échantillon à une température supérieure à 500K entraîne la formation de structures unidimensionnelles et unidirectionnelles, alignées dans la direction de l'axe cristallographique  $[1,-1,0]$ , présentées en figure 3.1.c. Ces chaînes sont composées du polymère de poly-para-phénylène dont la structure sera discutée en détail en section 3.2.3. On remarque qu'entre la phase organométallique et la phase polymérisée, l'orientation des structures pivote de près de  $35^\circ$ . L'origine de ce mécanisme n'est à l'heure actuelle pas clairement identifié.

Les clichés LEED présentés en figure 3.1.b et 3.1.d (extraits de [119]) correspondent respectivement aux structures organométalliques et polymérisées des phases non saturées "U". Comme nous avons pu le voir, le premier est représentatif de la super-maille  $(2,-2|4,9)$  engendrée par les dislocations de la reconstruction. Dans le cas du polymère, les images présentent deux taches de diffraction apparaissant entre celles du substrat (en vert) dans la direction  $[0,0,1]$ . Ces taches sont le reflet direct de la périodicité de la structure dans la direction perpendiculaire aux chaînes, d'environ  $10.8 \text{ \AA}$  soit trois fois le paramètre de maille de la surface. Dans les deux cas, les flèches rouges repèrent les signatures caractéristiques des deux reconstructions associées aux phases non saturées, au regard des autres structures présentées par la suite.

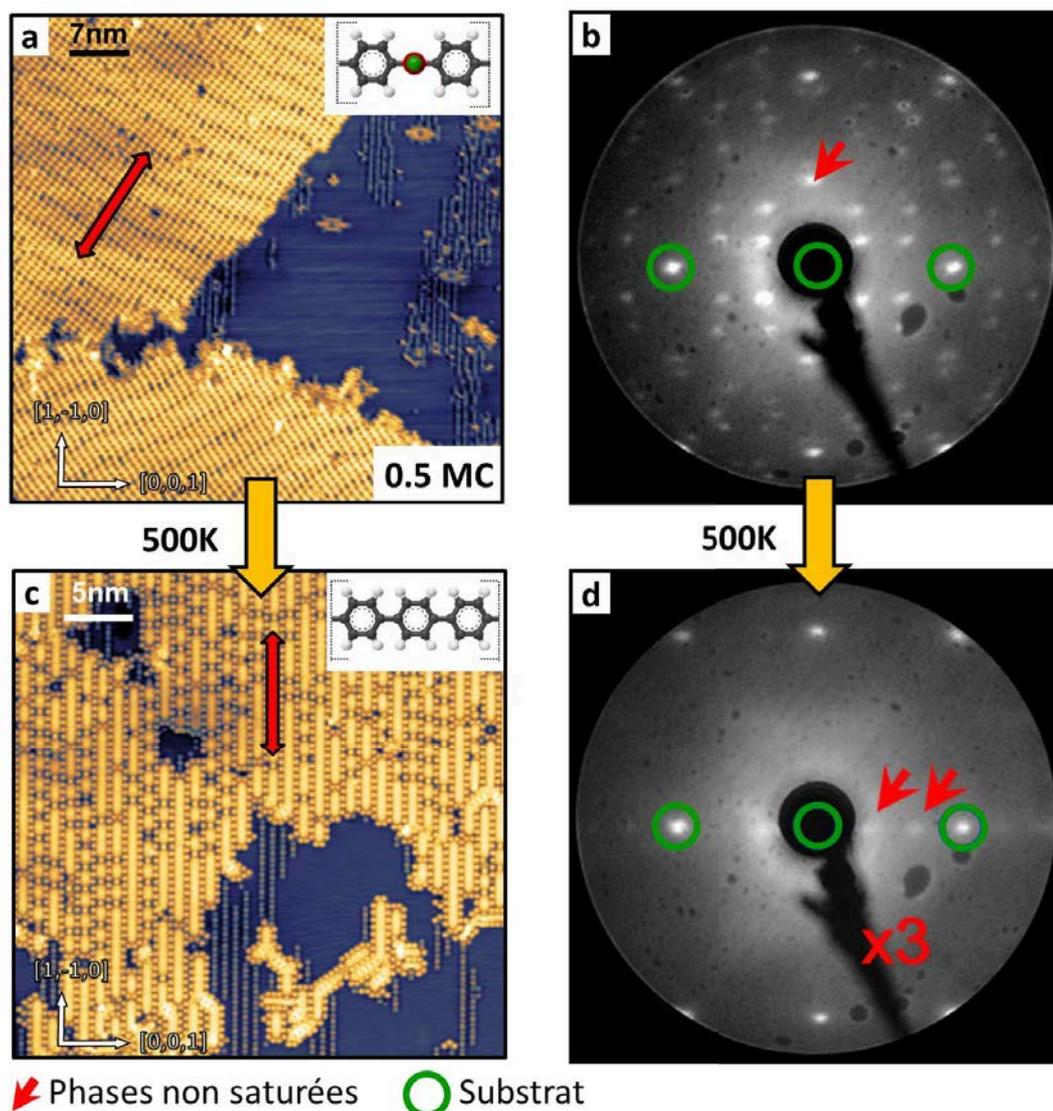


FIGURE 3.1 – (a) Image STM  $50 \times 50$  nm d'un échantillon présentant la reconstruction de la phase U-OM ( $I=0.5nA$ ,  $V=500mV$ ); (c) Image STM  $30 \times 30$  nm du même échantillon après recuit à 500K montrant la reconstruction de la phase polymère U ( $I=0.2nA$ ,  $V=20mV$ ); (b,d) Images LEED correspondants à (a) et (c) ( $E=72eV$ ). (b,d) d'après [119].

### 3.1.2 Effet du recuit sur les phases intermédiaires

Pour des taux de couverture proches de la saturation (entre 0.9 et 1MC), nous avons pu observer l'apparition progressive d'une nouvelle structure organométallique "S-OM" qui coexiste avec la phase non saturée "U-OM" comme le rappelle la figure 3.2.a. Les clichés LEED enregistrés sur ces échantillons témoignent également de la coexistence des deux reconstructions (figure 3.2.b). Les taches repérées par la flèche rouge sont analogues à celle présentée en figure 3.1.b et caractérisent la phase non saturée. L'observation de deux points distincts dans ce cas est liée à l'optimisation de la surface par un recuit à 425 K. La nouvelle phase quant à elle est repérée par trois points, indiqués par les flèches bleues et localisés entre les taches de diffraction du substrat dans la direction  $[0,0,1]$ . Ces structures n'apparaissent pas pour des échantillons non saturés, il est possible d'identifier simplement en LEED le type de reconstruction présent sur la surface, facilitant ainsi le contrôle de la croissance du système sur des dispositifs extérieurs ne possédant pas de STM.

Le recuit de ces échantillons à des températures supérieures à 500K met en évidence la formation d'une nouvelle structure, de caractère unidimensionnel, présentée en figure 3.2.c. Sur

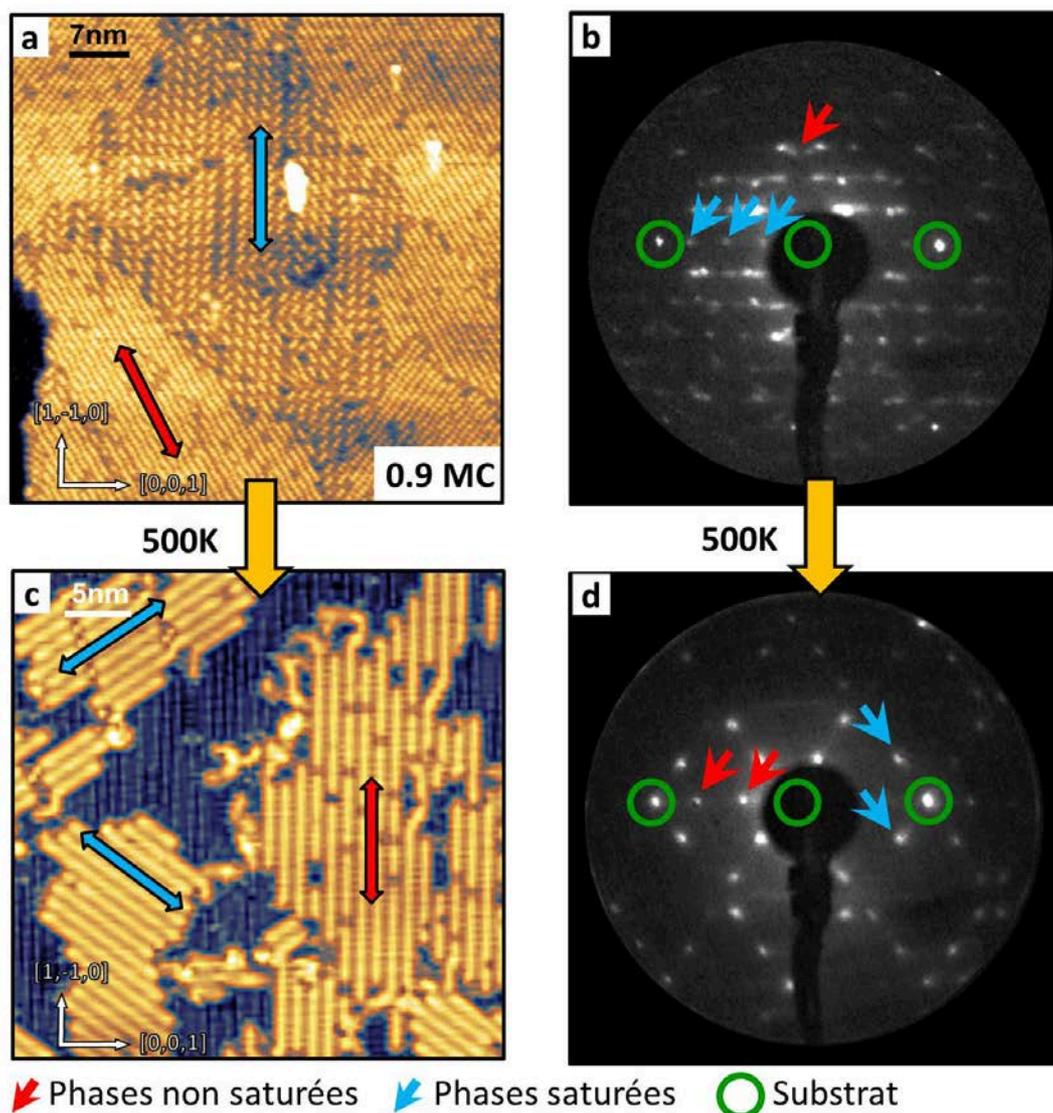


FIGURE 3.2 – (a) Image STM  $50 \times 50$  nm d'un échantillon présentant un mélange des phases OM-U et OM-S ( $I=0.5$  nA,  $V=500$  mV,  $T=4$  K); (c) Image STM  $30 \times 30$  nm du même échantillon après recuit à 500K montrant la coexistence du polymère 1D aligné dans la direction  $[1,-1,0]$  avec une nouvelle structure présentant les deux orientations  $[1,-1,2]$  et  $[1,-1,-2]$  ( $I=0.4$  nA,  $V=500$  mV); (b,d) Cliché LEED correspondant respectivement à (a) et (c) ( $E=72$  eV).

cette image, on peut observer que le polymère aligné dans la direction  $[1,-1,0]$ , formé initialement pour des couches non saturées à partir de la phase "U-OM" est toujours présent à la surface. On remarque également l'apparition de nouvelles structures 1D, orientées dans les directions  $[1,-1,2]$  et  $[1,-1,-2]$  symétriques par rapport à l'axe  $[1,-1,0]$ , repérées par les flèches bleues. Cette seconde reconstruction présente de nombreuses similitudes avec la première. Les mesures XPS présentées par la suite confirmeront la formation d'une phase polymérisée. Sur l'image STM, on remarque également qu'après polymérisation, une grande partie de la surface (en bleu) est découverte. Cependant l'intégration de l'intensité totale des raies de coeur du carbone permet d'exclure la réévaporation d'une partie des molécules [119]. Ce phénomène est simplement lié à la contraction des distances entre la phase organométallique (6.2 Å) et le polymère (4.4 Å).

En LEED, L'apparition de cette nouvelle phase se traduit par la présence de taches de diffraction supplémentaires, repérées en bleu sur la figure 3.2.d. La signature du premier polymère est encore également présente sur les clichés, repérée par les flèches rouges. A nouveau les mesures LEED permettent donc d'identifier rapidement le type de structures présentes à la surface.

## 3.1.3 Effet du recuit sur les phases saturées

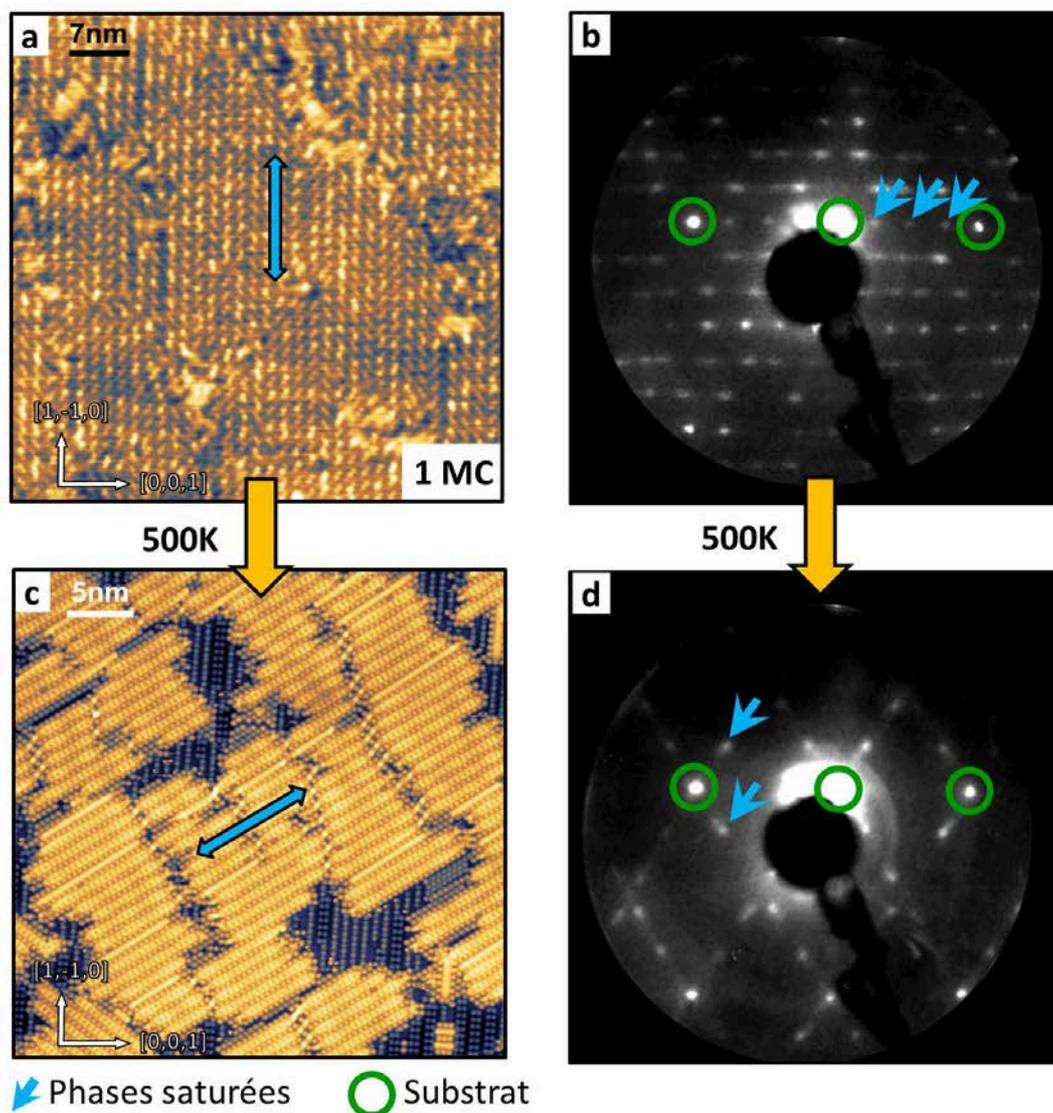


FIGURE 3.3 – (a) Image STM  $50 \times 50$  nm d'un échantillon présentant uniquement la reconstruction de la phase S-OM ( $I=0.5$  nA,  $V=1$  V); (c) Image STM  $30 \times 30$  nm du même échantillon après recuit à 500K montrant la reconstruction de la phase polymère saturée ( $I=0.2$  nA,  $V=100$  mV); (b,d) Images LEED correspondants à (a) et (c) ( $E=72$  eV).

En saturant le substrat de molécules, on peut obtenir, après recuit sous la température de polymérisation, une surface entièrement constituée de la phase saturée de l'organométallique. Les images STM ne présentent alors plus que la reconstruction "S-OM" et sur les clichés LEED, les taches de diffraction correspondantes à la phase "U-OM" ont totalement disparues (voir figure 3.3.a et 3.3.b).

Le recuit de tels échantillons laisse apparaître en STM une surface entièrement composée par les structures 1D "transverses", orientées selon les axes  $[1,-1,2]$  et  $[1,-1,-2]$ , comme en témoigne la figure 3.3.c. le polymère aligné dans la direction  $[1,-1,0]$  apparaissant pour des surfaces non saturés semble avoir totalement disparu. Les mesures LEED effectuées après recuit confirment cette tendance. Les taches de diffraction apparaissant entre celles du substrat dans la direction  $[0,0,1]$  ont totalement disparues et ne subsistent que les signatures des structures transverses, repérées en bleu sur la figure 3.3.d.

On peut donc déduire de l'ensemble de ces mesures que les deux différentes phases organométalliques "U-OM" et "S-OM" apparaissant en fonction du taux de recouvrement conduisent après recuit à la formation de deux structures différentes. Celles-ci présentent dans les deux cas un motif unidimensionnel similaire mais une orientation différente. On remarque ici deux choses intéressantes. Premièrement, il est possible de contrôler facilement la nature de la structure obtenue à partir de la maîtrise du recouvrement de la surface. Deuxièmement, les mesures LEED permettent d'identifier facilement et rapidement la nature de la phase obtenue. Il est donc possible de reproduire le système sur des dispositifs extérieurs ne possédant pas de STM.

### 3.1.4 Comparaison XPS des phases non-saturées et saturées

Les résultats obtenus par M. Di Giovannantonio et coll. présentés en section 1.4 ont montré que la transition de phase observée pour le recuit des échantillons non saturés se traduisait en XPS par le décalage global des raies de coeur du carbone 1s de 0.6 eV vers les hautes énergies de liaisons (figure 3.4.a). Ce décalage est la signature du processus de recombinaison de la phase organométallique conduisant à l'obtention d'un polymère. Nos propres mesures XPS haute résolution effectuées sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL montrent que ce décalage apparaît également dans le cas du recuit des couches saturées (figure 3.4.b). Les structures unidimensionnelles orientées dans des directions transverses [1,-1,2] et [1,-1,-2] correspondent donc également à la formation d'une phase polymérisée.

On observe cependant après recuit, pour les surfaces saturées, la persistance d'une faible contribution à basse énergie repérée sur la figure par la flèche rouge et interprétée comme nous le verrons par la réminiscence des ponts cuivre, reliant les polymères entre eux.

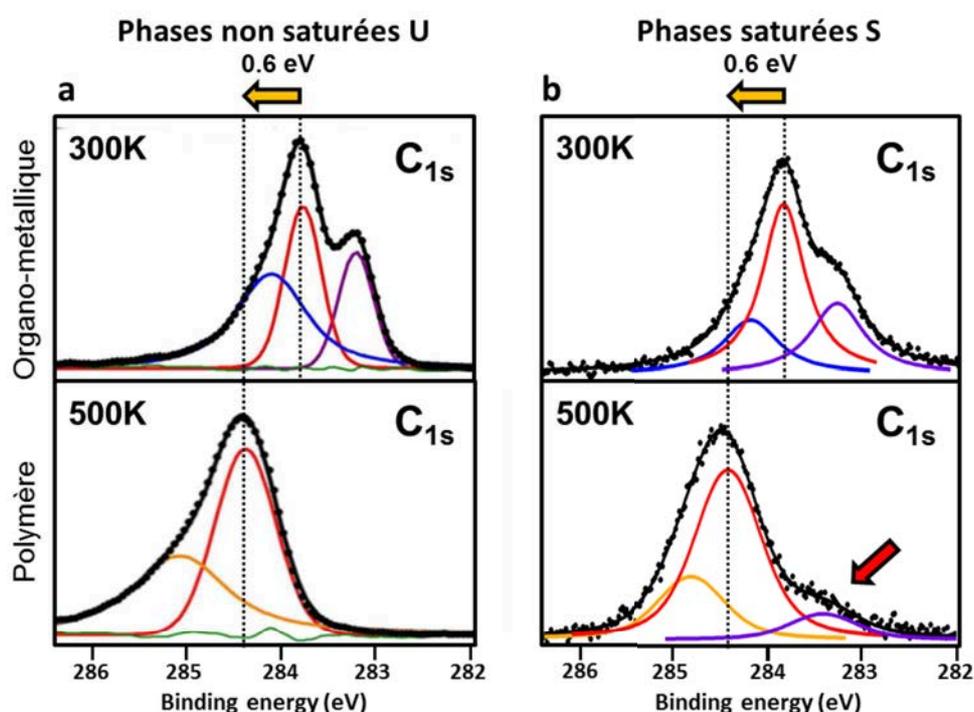


FIGURE 3.4 – Mesures XPS des raies de coeur du carbone 1s enregistrées sur des couches non saturées (a) et saturées (b) de DBB/Cu(110) avant (en haut) et après (en bas) polymérisation par un recuit à 500K. Les mesures présentées en (a) ont été obtenues sur la ligne ALOISA du synchrotron ELETRA par M. Di Giovannantonio [119]. Celles en (b) ont été enregistrées sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL par nos soins.

## 3.2 Structure des polymères U et S

### 3.2.1 Structure du polymère U "aligné"

La figure 3.5.a, présente une image STM  $80 \times 80$  nm d'un échantillon recouvert par environ 0.5 monocouches de DBB recuit à 500K. Cette image est représentative de l'ordre observé à grande échelle sur la surface. La majeure partie de l'échantillon présente une croissance désordonnée caractérisée par des chaînes polymérisées s'orientant aléatoirement dans toutes les directions. On trouve cependant de nombreuses zones de tailles variables, généralement de l'ordre de 20-30nm, où le polymère formé s'ordonne pour s'aligner dans la direction  $[1,-1,0]$  (encadré en vert sur la figure). Cette reconstruction sera appelée communément par la suite polymère "U" (obtenu à partir de la phase "U-OM") ou "aligné". La proportion de la surface occupée par ces zones ordonnées varie grandement entre deux préparations et semble être particulièrement sensible aux différentes conditions d'élaboration telles que la température où le temps de recuit de l'échan-

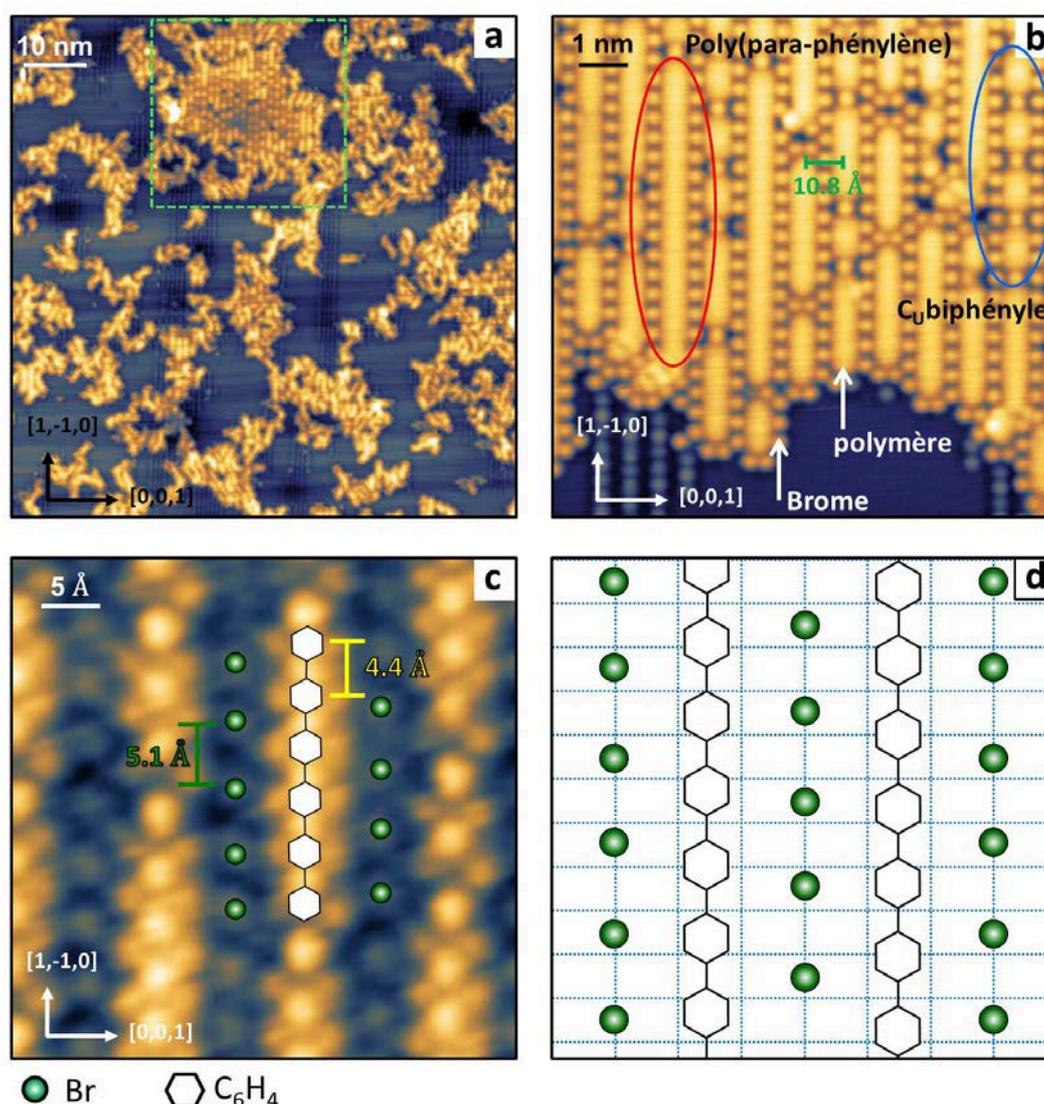


FIGURE 3.5 – (a) Image STM  $80 \times 80$  nm présentant la reconstruction de la surface à grande échelle de couches non saturées recuites à 500K; (b) Image STM  $15 \times 15$  nm présentant la reconstruction des zones ordonnées du polymère U; (c) Image STM  $3.5 \times 3.5$  nm haute résolution de la structure interne du polymère [126]; (d) Modèle d'adsorption du polymère sur la surface. la grille bleue matérialise le réseau formé par le dernier plan atomique de la surface de Cu(110) nue.

tillon. Les paramètres permettant d'améliorer l'ordre à la surface n'ont pas été identifiés avec exactitude et certains échantillons n'ont présenté que des structures désordonnées. Il semble donc difficile dans ce cas d'obtenir un ordre à longue distance.

Les zones ordonnées de la surface se présentent en STM sous la forme de lignes continues alignées dans la direction cristallographique  $[1,-1,0]$  et interprétées comme étant composées du polymère (figure 3.5.b). Ces lignes sont séparées entre elles par des rangées d'atomes de brome parfaitement définies. Comme évoqué en section 3.1.1, la distance séparant deux chaînes dans la direction perpendiculaire est de  $10.8 \text{ \AA}$ , c'est à dire trois fois le paramètre de maille de la surface dans cette direction. La distribution de taille des polymères varie beaucoup en fonction des conditions d'élaboration. Pour des recuits très proches de la température de polymérisation ( $465\text{K}$ ), on observe essentiellement des structures formées par de très courtes chaînes de biphényle séparées par des ponts cuivre (repérées en bleu sur la figure 3.5.b). En revanche pour des recuits à plus haute température ( $520\text{K}$ ), on voit apparaître des chaînes de plus grande taille (entourées en rouge).

Comme attendu, le polymère obtenu est un poly-para-phénylène, de paramètre de maille mesuré expérimentalement à  $4.4 \text{ \AA}$  sur les images STM haute résolution présentées en figure 3.5.c. La comparaison de ces images avec celles obtenues par Oehzelt et coll. sur le sexiphényle nous permet de positionner précisément les cycles benzéniques par rapport aux structures observées [101]. Ceux-ci sont représentés sur l'image par les hexagones blancs. Les atomes de brome séparant les polymères sont, quant à eux, indiqués par les points verts. La distance séparant deux bromes est de  $5.1 \text{ \AA}$ , soit deux fois le paramètre de maille du cuivre dans la direction  $[1,-1,0]$ , ce qui est compatible géométriquement avec la croissance en  $c(2 \times 2)$  des halogènes sur ce substrat [125]. On émet donc l'hypothèse (confirmée ensuite par DFT) qu'à l'instar des phases organométalliques, les atomes de brome sont adsorbés au niveau des sites SB de la surface (cf. figure 2.13). Cela nous permet de positionner précisément le polymère par rapport au dernier plan de cuivre et de proposer ainsi un modèle d'adsorption, présenté en figure 3.5.d

Une remarque importante peut alors être faite sur la commensurabilité du système. En effet, la distance intrinsèque au polymère est de  $4.4 \text{ \AA}$ . Celle du substrat dans la même direction est de  $2.55 \text{ \AA}$ . La description du système dans son ensemble passe donc nécessairement par la définition d'une maille de paramètre supérieur à  $20\text{nm}$ .

### 3.2.2 Structure du polymère S "transverse"

Comme évoqué précédemment, le recuit d'échantillons saturés en DBB nous permet également d'obtenir une phase polymérisée dont la structure se présente sous la forme de chaînes unidimensionnelles, à l'instar du polymère U, mais orientée selon deux axes dits "transverses"  $[1,-1,2]$  et  $[1,-1,-2]$ , symétriques par rapport à la direction du petit paramètre de maille de la surface. A grande échelle, l'ordre constaté pour cette nouvelle phase est bien meilleur que celui obtenu pour son homologue. La croissance désordonnée évoquée dans le cas des couches non saturées n'est pas observée ici et la surface est quasiment entièrement recouverte par ces chaînes linéaires parfaitement alignées, comme en témoigne la figure 3.6.a.

L'aspect du polymère formé présente de nombreuses similitudes avec celui obtenu dans le cas de couches non saturées. Les chaînes de poly-para-phénylène sont séparées entre elles par des rangées d'atomes de brome parfaitement résolues en STM (figure 3.6.b). La figure 3.6.c présente la structure fine du polymère transverse déduite à partir des mesures STM et STS. Les atomes de brome sont repérés par les points verts, les cycles benzéniques par les hexagones blancs. La distance séparant deux bromes est de  $4.4 \text{ \AA}$  et l'angle formé avec la direction  $[1,-1,0]$  est de  $54^\circ$ . Cette géométrie est à nouveau compatible avec la reconstruction en  $c(2 \times 2)$  des halogènes sur la surface nue de  $\text{Cu}(110)$  et on admettra que celui-ci occupe encore une fois les sites SB du substrat, nous permettant ainsi de repositionner l'ensemble de la structure par rapport au dernier plan de cuivre (figure 3.6. d).

Entre les lignes de brome se trouve le polymère. A l'instar de celui aligné dans la direction  $[1,-1,0]$ , le paramètre de maille mesuré expérimentalement est de  $4.4 \text{ \AA}$ . En revanche dans ce

cas, il est difficile de positionner directement les cycles benzéniques simplement au regard des images STM. Les atomes repérés en rouge sur la figure présentent en STS une signature identique à celle observée sur les ponts cuivre pour les phases organométalliques. Les mesures XPS ont également indiquées que dans le cas des phases saturées, une faible contribution caractéristique des liaisons C-Cu persistait après polymérisation. On émet donc l'hypothèse que ces atomes, reliant les polymères entre eux, sont des ponts cuivre qui sont de fait nécessairement liés à des cycles benzénique de part et d'autre. On peut ainsi déduire précisément la position du polymère par rapport aux images STM et à la surface. Le modèle d'adsorption proposé à partir de ces déductions est représenté en figure 3.6. d.

On remarque que dans le cas de cette phase saturée, la distance intrinsèque au polymère est identique à celle séparant les atomes de brome, ainsi qu'à la périodicité du substrat dans la direction  $[1,-1,2]$ . Le système obtenu dans le cas des phases saturées est donc commensurable avec le substrat, ce qui constitue une différence fondamentale avec la structure du polymère U.

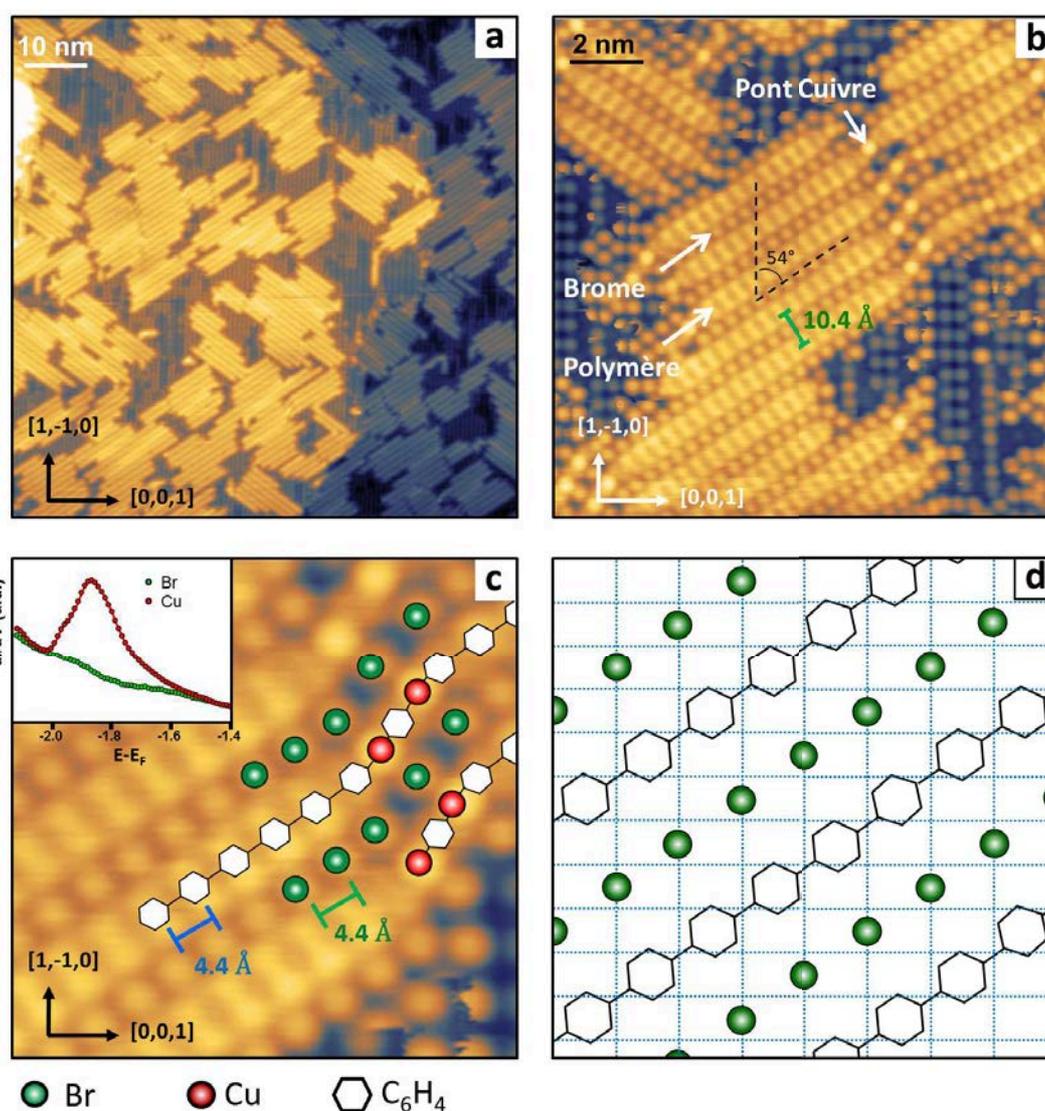


FIGURE 3.6 – (a) Image STM  $80 \times 80$  nm présentant la reconstruction de la surface à grande échelle de couches saturées recuites à 500K; (b) Image STM  $15 \times 15$  nm présentant la reconstruction à moyenne échelle du polymère S; (c) Image STM  $4.5 \times 4.5$  nm présentant la résolution de la structure interne du polymère; (d) Modèle d'adsorption du polymère sur la surface. La grille bleue matérialise le réseau formé par le dernier plan atomique de la surface de Cu(110) nue.

**Calculs DFT** Contrairement au polymère U, il est facile dans ce cas de définir une maille élémentaire comprenant moins d'une centaine d'atomes et décrivant le système dans sa globalité (polymère et substrat). Cela permet de confronter les résultats obtenus à des calculs DFT. La conformation du système la plus favorable énergétiquement est présentée en figure 3.7.a. Cette structure est identique à celle déduite par STM, les atomes de brome occupant les sites SB et le centre des cycles benzéniques concordant avec les sites H. La figure 3.7.b présente une image STM simulée pour une tension de 200 mV au-dessus du niveau de Fermi. L'accord constaté avec l'image expérimentale de la figure 3.7.c, réalisée à la même tension est excellent.

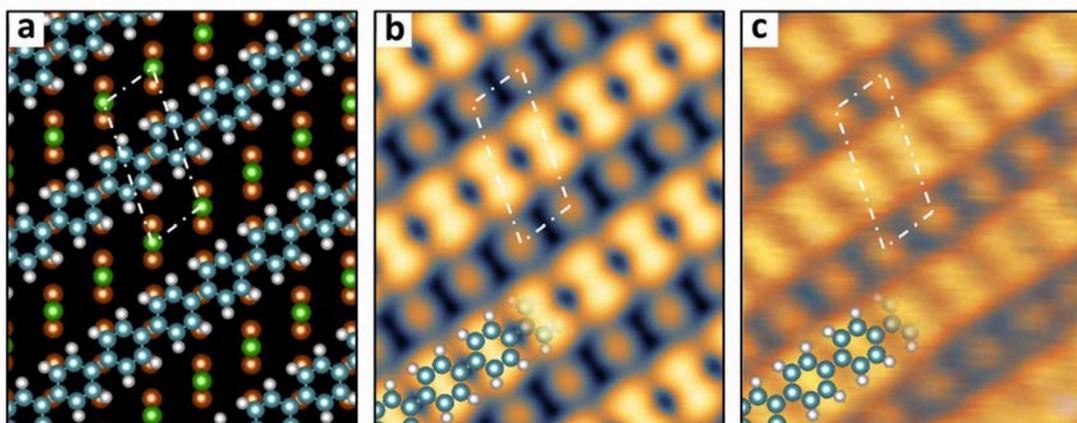


FIGURE 3.7 – (a) Structure optimisée du polymère "transverse" déterminé par DFT. Les pointillés blancs repèrent la maille élémentaire du système; (b) Image STM simulée par DFT pour une tension de  $V=200$  mV; (c) Image STM expérimentale enregistrée à  $V=200$  mV).

### 3.2.3 Jonction U/S

Pour des taux de couverture légèrement inférieurs à la saturation, il est possible d'observer la coexistence des deux phases du polymère sur la surface. Cette dernière se traduit essentiellement par des zones distinctes présentant les différentes orientations. Néanmoins, les deux reconstructions peuvent également coexister sur une même zone. On observe alors à certains endroits des jonctions "U/S" entre les deux types de polymères, présentés en figure 3.8. La nature de ces jonctions n'a pas été étudiée en détail et on suppose que celles-ci sont réalisées à l'aide d'un très faible pourcentage de 1,3-dibromobenzène et 1,3,5-tribromobenzène initialement présents dans les molécules évaporées. Une remarque importante peut néanmoins être faite sur la résolution observée pour les deux orientations sur une même image STM. Alors que le polymère S apparaît parfaitement résolu, les détails du polymère U ne sont pas accessibles et les chaînes de PPP se présentent comme des structures continues. Ce résultat est indépendant de la direction de mesure du STM et reproductible avec différentes pointes. Or la structure est identique pour les deux polymères. Cela suggère donc que les images topographiques sont essentiellement dominées par des propriétés électroniques différentes pour les deux reconstructions, probablement en raison de la différence de commensurabilité des deux systèmes avec la surface.

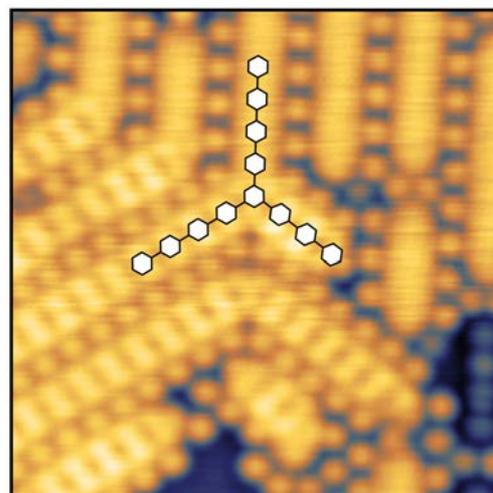


FIGURE 3.8 – Image STM présentant la différence de résolution sur les deux types de polymère au niveau d'une jonction U/S.

### 3.3 Comparaison avec la DIB

#### 3.3.1 Polymérisation en fonction du recouvrement

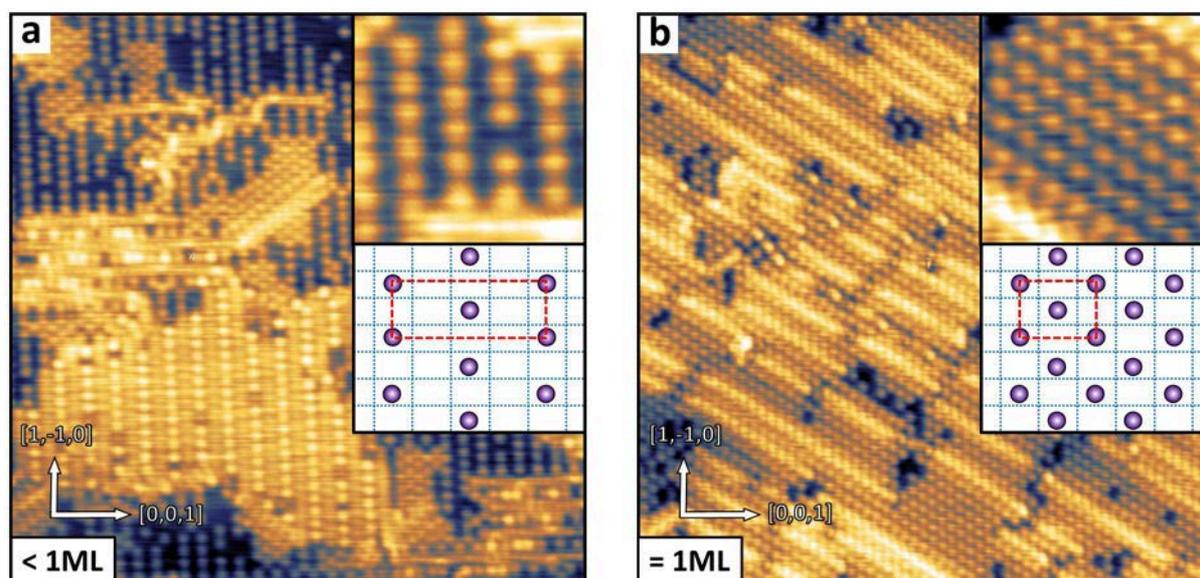


FIGURE 3.9 – Images STM  $20 \times 20$  nm de la surface recuite à 525 K avec (a) moins d'une monocouche et (b) une monocouche de DIB déposées sur Cu(110). En insert dans les deux cas : agrandissement de zones recouvertes par l'iode et schéma des reconstructions observées.

Les résultats obtenus sur la polymérisation en fonction du taux de recouvrement pour la molécule de DBB peuvent être reproduits à avec la DIB. Nous avons vu en section 2.3 que l'évaporation de la diiodobenzène à température ambiante sur la surface permet également de former une phase organométallique à l'instar de la dibromobenzène, dont les paramètres structuraux sont néanmoins très différents. Nous avons, de plus, fait remarquer que contrairement à la DBB, une seule phase peut être formée dans ce cas, la saturation de la surface n'altérant pas la reconstruction. Cependant, les deux types de polymères, alignés et transverses, peuvent néanmoins être obtenus après recuit en faisant varier le recouvrement, comme en témoigne la figure 3.9.

Hormis l'orientation des chaînes, la différence majeure constatée sur les images STM entre les deux échantillons se trouve dans la reconstruction des domaines d'iode observés sur la surface. Pour des taux de couverture inférieurs à la saturation, le polymère s'ordonne majoritairement dans la direction  $[1;-1;0]$ , tout comme pour la DBB. On trouve également de nombreuses zones présentant une reconstruction  $c(4 \times 2)$  formée par les atomes d'iode en excès, présentée en insert de la figure 3.9.a. En revanche, lorsque la surface est saturée de molécules, ces zones adoptent une reconstruction  $c(2 \times 2)$  présentée en insert de la figure 3.9.b, la structure  $c(4 \times 2)$  ayant totalement disparue. A nouveau dans ce cas, les seuls polymères à pouvoir être formés s'orientent dans les directions transverse  $[1,-1,\pm 2]$ .

Ces résultats tendent à prouver que l'orientation des chaînes n'est déterminée que par la densité d'halogènes et la compacité de la surface. Il est probable que la réévaporation d'halogènes sur des surfaces non saturées conduise également à l'obtention du polymère transverse. Cette hypothèse n'a pour l'instant pas été vérifiée expérimentalement.

#### 3.3.2 Structure des polymères transverses

D'un point de vue structural, on note une différence fondamentale entre les deux polymères transverses formés par la DBB et la DIB. Comme nous l'avons déjà évoqué, les sites d'adsorption du brome et de l'iode sur la surface diffèrent. Le brome occupe préférentiellement les sites SB alors

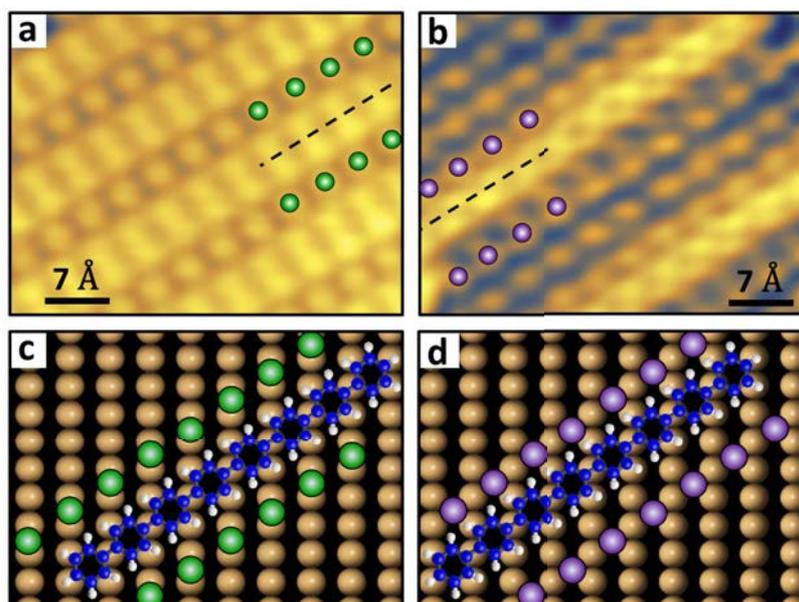


FIGURE 3.10 – (a,b) Images STM  $4 \times 3$  nm et (c,d) représentations des structures des polymères transverses formés par (a,c) la DBB et (b,d) la DIB.

que l'iode se positionne au niveau des sites H (cf. figure 2.13). Dans les deux cas, les rangées d'halogènes entourant le polymère sont orientés dans la même direction  $[1,-1,2]$ . La distance séparant ces deux lignes est également la même, c'est à dire cinq fois le petit paramètre de maille de la surface dans la direction  $[1,-1,0]$ . Néanmoins, pour la DBB, le polymère est centré entre les deux rangées de brome ce qui n'est manifestement pas le cas pour la DIB comme le montre les figure 3.10.a et 3.10.b. En analysant plus attentivement la position du substrat sous le polymère (figure 3.10.c), on constate que dans les deux cas, le centre des cycles benzéniques correspond avec les sites H. Cette conformation semble être indépendante de l'halogène et énergétiquement la plus favorable. Des calculs DFT sont actuellement en cours pour vérifier cette hypothèse.

### 3.4 Conclusion

Comme attendu, le recuit des échantillons permet de polymériser le système et d'obtenir ainsi des chaînes unidimensionnelles parallèles de poly-para-phénylène. Comme pour les phases organométalliques, le recouvrement de la surface joue un rôle fondamental dans le processus de recombinaison. La polymérisation de couches non saturées conduit à former un système en grande partie désorganisé, dont seules quelques zones ordonnées présentent un polymère aligné dans la direction  $[1,-1,0]$ . En revanche le recuit de couches saturées entraîne la formation d'un polymère identique du point de vue structural, parfaitement ordonné sur l'ensemble de la surface et orienté dans les deux directions  $[1,-1,2]$  et  $[1,-1,-2]$ . Nous avons également constaté que la différence de commensurabilité avec le substrat entre les deux systèmes a un impact fort sur les images STM enregistrées et on s'attend à ce que cette différence se répercute sur les propriétés électroniques des deux phases, dans le cas d'une forte hybridation des états moléculaires avec le substrat.

A ce jour, aucune mesure n'a été réalisée sur le polymère aligné et nous nous concentrons dans la section suivante sur l'étude des propriétés du système transverse obtenu à partir de la DBB et de la DIB.

## 4 Structure de bande du polymère S "transverse"

L'analyse des propriétés électroniques des systèmes polymérisés obtenus sur surface est un point clé du processus de recherche visant à identifier de nouveaux matériaux intéressants pour d'éventuelles applications [24, 26, 127]. Dans cette partie nous nous concentrons sur l'étude par ARPES et STS du polymère S "transverse" de poly-para-phénylène qui semble exhiber les propriétés les plus intéressantes. Nous proposons dans un premier temps une description schématique des états  $\pi$  occupés du polymère permettant de saisir la nature et la forme de sa structure de bande. Cette description nous permettra d'interpréter les résultats obtenus en photoémission sur le système. Nous nous intéresserons ensuite à l'étude par STS du confinement des états inoccupés en fonction de l'énergie et de la longueur des chaînes. Pour finir nous discuterons de façon quantitative la structure de bande complète mesurée expérimentalement et notamment du caractère métallique du polymère ainsi que de l'amplitude du gap HOMO-LUMO, en repositionnant les résultats obtenus par rapport à la littérature et aux calculs DFT effectués sur le système.

### 4.1 Description des états occupés du polymère

#### 4.1.1 États occupés $\pi$ du biphenyle

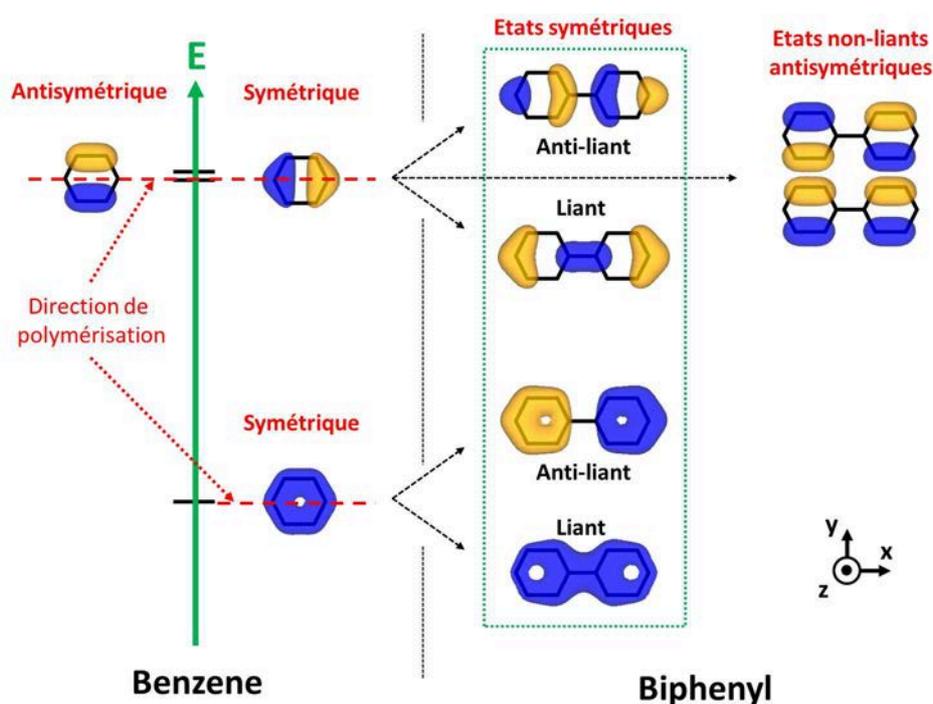


FIGURE 4.1 – Représentation par iso-surfaces des orbitales occupées du benzène (à gauche) et du biphenyle (à droite) calculées à partir du modèle standard de Hückel décrit en annexe D.

Afin d'appréhender l'origine des propriétés électroniques du polymère, on se concentre à l'instar du graphène, sur l'analyse des orbitales moléculaires  $\pi$  délocalisés, responsables des propriétés de conduction de la plupart des matériaux organiques [24, 26, 37, 128–131]. Ces états sont formés à partir de la combinaison linéaire des orbitales  $2p_z$  associées à chaque atome de carbone. Le modèle de Hückel décrit en annexe D permet de calculer numériquement ces états.

On cherche tout d'abord à construire les **états occupés**  $\pi$  d'une petite molécule telle que le biphenyle à partir des orbitales moléculaires du bloc fondamental, le benzène, représentées dans la partie gauche de la figure 4.1. Le niveau de plus basse énergie est un état totalement liant où les six orbitales atomiques  $2p_z$  sont de même signe. A plus haute énergie, on trouve un état deux fois dégénéré, que l'on peut décomposer arbitrairement en deux orbitales, symétrique (à

droite) et antisymétrique (à gauche) par rapport au plan ( $xz$ ) formé par la normale à la surface et la direction de polymérisation (pointillés rouges). On remarque alors deux choses intéressantes. Premièrement, l'état fondamental est lui aussi de nature symétrique par rapport au plan ( $xz$ ). Deuxièmement, pour l'état antisymétrique, la contribution des orbitales  $2p_z$  des carbones actifs (portants la liaison inter-phényle dans le polymère) est nulle.

Lorsqu'on couple deux benzènes entre eux pour former une molécule de biphenyle, on obtient dans la partie occupée du spectre six états présentés dans la partie droite de la figure 4.1. Les deux premiers niveaux de plus basse énergie sont formés à partir de l'orbitale liante du benzène. Ces deux états sont de caractère liant et anti-liant inter-phényle. Ils sont également symétriques par rapport au plan ( $xz$ ). De la même manière, à plus haute énergie, on construit à partir de l'orbitale symétrique deux états de même nature avec un caractère soit liant soit anti-liant inter-phényle. Les quatre états obtenus (encadré vert) peuvent donc être rangés dans une même catégorie d'orbitales symétriques par rapport au plan ( $xz$ ).

Les deux états restants sont formés à partir de la combinaison linéaire des orbitales antisymétriques des deux molécules de benzène. Cependant comme nous l'avons vu précédemment, pour ces états, la contribution des carbones actifs est nulle. Si on ne considère en première approximation que les interactions entre premiers voisins, alors l'intégrale de saut établie entre ces deux états moléculaires de base est nulle. L'ensemble des combinaisons linéaires des orbitales antisymétriques de chaque cycle phényle est donc état propre de l'Hamiltonien total de la molécule de biphenyle. Les deux états engendrés sont dégénérés, de même énergie que ceux d'origine. On appellera, de fait, ces états "non liants" dans la suite de ce chapitre.

#### 4.1.2 Analogie avec une particule dans un puits de potentiel 1D

Les orbitales caractérisant les états symétriques du biphenyle peuvent être comparées aux quatre premiers modes propres d'une particule dans un puits de potentiel à une dimension, représentés sur la Figure 4.2.a.

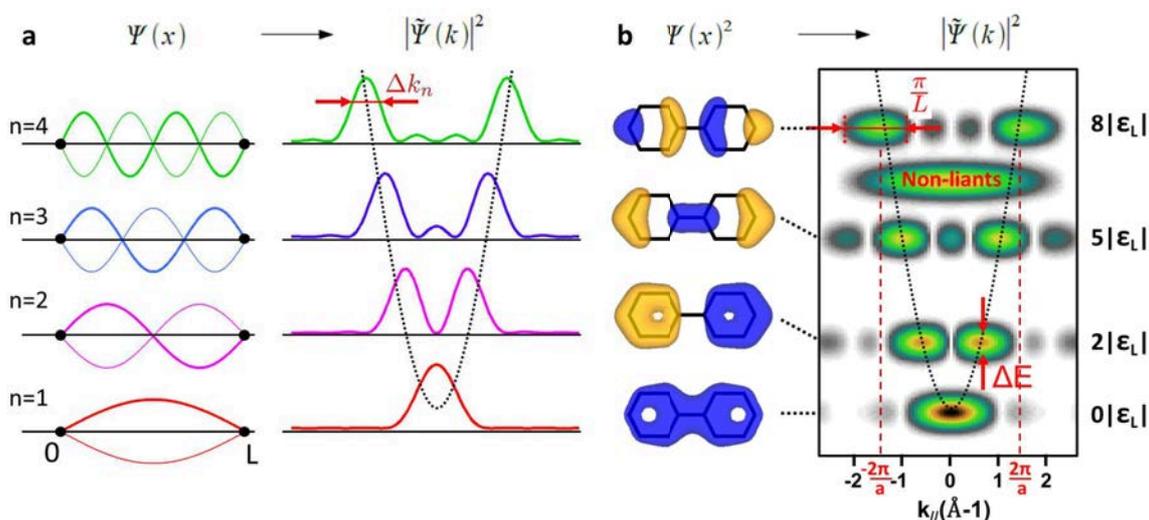


FIGURE 4.2 – Comparaison des modes propre d'une particule dans un puits de potentiel 1D (a) avec les états symétriques du biphenyle (b), ainsi que de leurs densités spectrales associées. La position en énergie des états symétriques de la molécule est repérée à droite en fonction de  $|\epsilon_L|=0.38 \beta$  avec  $\beta$  l'intégrale de saut définie dans l'annexe D. La largeur spectrale  $\Delta E = |\epsilon_L|$  est ici fixée arbitrairement.

Dans cette description, les états moléculaires sont associés à des ondes stationnaires à une dimension repérées par leur indice de mode  $n$ . Les conditions aux limites imposées par le confinement 1D conduisent à une quantification du vecteur d'onde de la forme  $k_n = n \cdot \frac{\pi}{L}$ , ainsi que de l'énergie tel que  $E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}$ . La densité spectrale  $|\tilde{\psi}(\vec{k})|^2$  (obtenue par transformée de Fourier) associée aux quatre états fait apparaître deux structures marquées à  $\pm k_n$  dont la position dans

l'espace réciproque évolue en fonction du mode considéré, et donc de l'énergie de façon parabolique. On peut noter que la symétrie par translation étant brisée du fait de la taille finie du puits quantique, le vecteur d'onde n'est pas défini en toute rigueur. La largeur  $\Delta k_n$  des contributions est directement proportionnelle à l'inverse de la longueur  $L$  du système.

D'une façon analogue, les spectres ARPES théoriques peuvent être déduits par transformée de Fourier à partir de l'ensemble des orbitales moléculaires calculées grâce au modèle de Hückel. Le détail de la transformation est donné dans l'annexe D. Les résultats obtenus pour la molécule de biphenyle (figure 4.2.b) montrent qu'effectivement les quatre états symétriques sont caractérisés dans l'espace réciproque par des fonctions spectrales présentant deux structures marquées dans leur distribution en  $k_{\parallel}$  (une seule pour l'état fondamental). Quand l'énergie augmente, les deux structures s'écartent, jusqu'à atteindre la valeur de  $k_{\parallel} = \pm \frac{2\pi}{a}$  pour le dernier niveau d'énergie, avec  $a$  la distance séparant les deux cycles phényles (4.4 Å). Cependant, la description quantitative de la position des structures en fonction de l'énergie des états associés ne peut être obtenue simplement à l'aide d'une dispersion parabolique et nécessite une analyse plus approfondie de la structure de bande du polymère infini. On note également que la largeur  $\Delta k$  des contributions est du même ordre de grandeur que  $\frac{\pi}{L}$ , avec  $L$  la longueur de la molécule. On termine en remarquant que le spectre théorique présente également une contribution plate, très large, associée aux états non-liants, deux fois dégénérés dans le cas du biphenyle.

### 4.1.3 États $\pi$ du sexiphényle

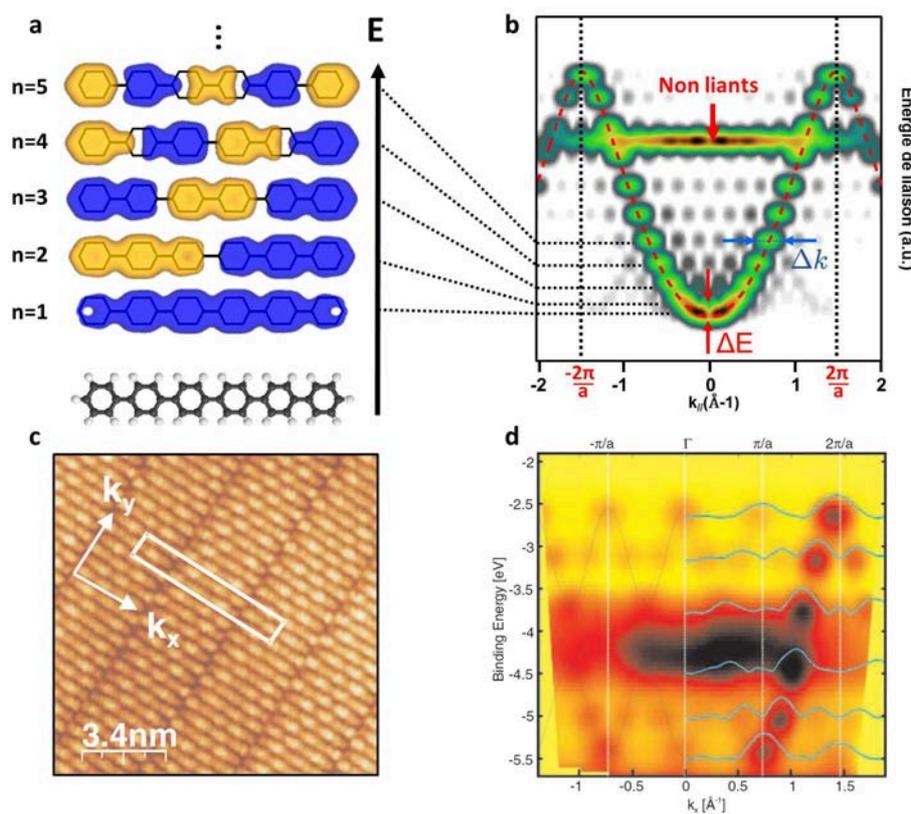


FIGURE 4.3 – (a) Premiers états  $\pi$  occupés du sexiphényle ; (b) Dispersion ARPES théorique des états occupés du sexiphényle ( $\Delta E = 200\text{meV}$ ). ; (c) Image STM et (d) dispersion ARPES obtenus pour un film mince de sexiphényle épitaxié sur la reconstruction  $p(2\times 1)O - \text{Cu}(110)$  [132].

La description précédente effectuée sur les états du biphenyle peut être étendue aux molécules plus longues telles que le sexiphényle. Les cinq premiers états  $\pi$  de la molécule, calculés à l'aide du modèle de Hückel, sont représentés en figure 4.3.a. On retrouve ici l'analogie faite avec les ondes stationnaires 1D et l'identification des modes propres d'indice  $n = 1, 2, 3, 4, 5$  en fonction de l'énergie. A partir de l'ensemble de ces orbitales, on reconstruit par transformée de

Fourier le spectre ARPES théorique dans la direction parallèle à la molécule. Le résultat de ce calcul est présenté en figure 4.3.b. Chaque niveau d'énergie donne lieu dans l'espace réciproque à une fonction spectrale présentant plusieurs structures principales (excepté l'état fondamental) dont la position évolue en fonction de l'énergie selon une pseudo-dispersion, repérée en pointillés rouges. A basse énergie, on observe seulement deux contributions principales, comprises entre  $-\frac{2\pi}{a}$  et  $\frac{2\pi}{a}$ , avec  $a$  la distance inter-phényle dans la molécule (4.4 Å). Lorsque l'énergie augmente, ces structures s'écartent progressivement, jusqu'à atteindre pour le dernier niveau  $k_{\parallel} = \pm\frac{2\pi}{a}$ , à l'instar du biphenyle. On repère également pour les derniers niveaux d'énergies d'autres structures apparaissant pour des valeurs de  $k_{\parallel}$  supérieures, traduisant le repliement de la dispersion dans le cas du polymère infini. Comme pour le biphenyle, on remarque sur le spectre une signature importante provenant des états non-liants, six fois dégénérés, caractérisés par une "bande plate" apparaissant dans la partie supérieure de la dispersion. On termine en remarquant que la largeur  $\Delta k$  repérée sur la figure est encore une fois inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne, et donc plus petite que dans le cas du biphenyle. L'élargissement spectral  $\Delta E$  est lui ajusté manuellement pour reproduire les mesures expérimentales.

La densité spectrale obtenue peut être comparée aux mesures expérimentales effectuées en 2007 par G. Koller et coll. sur des multicouches de sexiphényle évaporés sur la reconstruction  $p(2\times 1)$  de l'oxygène sur la surface de Cu(110) [132] (figure 4.3.c). La mesure ARPES effectuée sur ce système dans la direction parallèle aux molécules est présentée en figure 4.3.d. Sur cette image, on voit clairement apparaître la pseudo-dispersion formée par les structures principales des fonctions spectrales associées aux différents états confinés. Comme dans la description théorique, les structures du dernier niveau sont localisées en  $k_x = \pm\frac{2\pi}{a}$  (la valeur négative n'est pas représentée). Les contributions supplémentaires apparaissant en  $\pm\frac{\pi}{a}$  sont liées à une périodicité double du système traduite par la maille élémentaire définie sur la figure 4.3.c. Sur ces mesures, l'élargissement spectral  $\Delta E$  est évalué à environ 200 meV.  $\Delta k$  est mesuré à  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$  en accord avec la longueur de la molécule (25 Å). La bande intense au centre du spectre est associée aux états non-liants. Sa largeur, beaucoup plus importante que sur le spectre théorique est le reflet de l'interaction entre molécules dans la direction perpendiculaire au sexiphényle.

#### 4.1.4 Structure de bande du polymère infini

Lorsque la taille de la molécule augmente, les structures associées aux états symétriques tendent à former une bande dispersive continue (figure 4.4). La discrétisation des états n'est plus apparente comme dans le cas du sexiphényle.  $\Delta k$  tend vers 0 et la largeur de la bande est dominée par le temps de vie des électrons. Les états non liants apparaissent à nouveau sous la forme d'une bande non dispersive très intense.

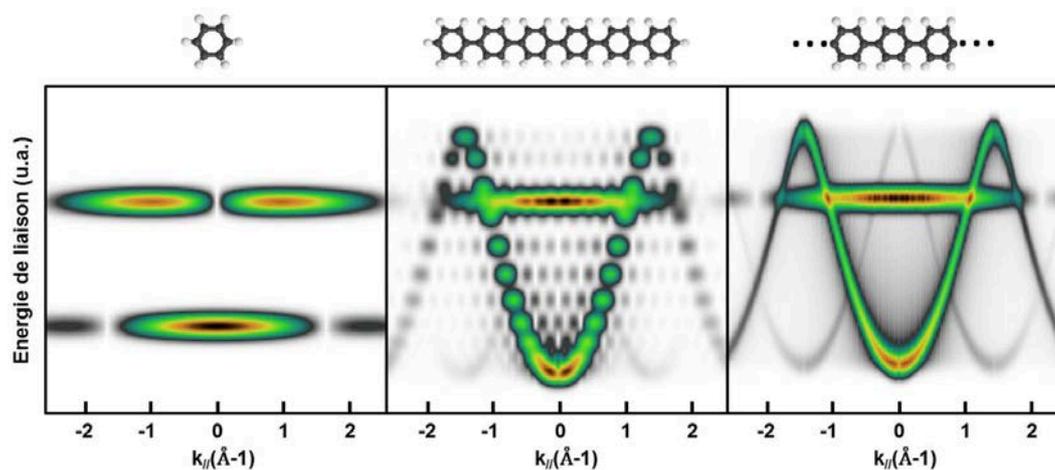


FIGURE 4.4 – Structure de bande calculée dans la direction parallèle au polymère pour (de gauche à droite) le benzène, le sexiphényle, et un polymère de PPP de 20 cycles.

## 4.2 Observation de la bande HOMO en ARPES

Les résultats théoriques obtenus et les mesures effectuées par Koller et coll. sur le sexiphényle nous donnent un bon aperçu de ce que devrait être la dispersion des états  $\pi$  du polymère S "transverse" ainsi que de sa plage en énergie. Nous avons également vu que l'ordre à la surface est suffisant pour permettre des mesures de photoémission. Les spectres ARPES présentés dans les sections 4.2 et 4.5 ont été mesurés sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL. L'énergie de photon choisie est de 35eV, à l'instar des mesures effectuées par Puschnig et coll. [102]. Les échantillons sont refroidis à une température inférieure à 50K. Du fait de la saturation de la surface à une monocouche, le polymère S peut être très facilement reproduit sans STM. L'orientation du substrat, la qualité des couches et le type de phase obtenu sont contrôlés en LEED par l'observation des taches de diffraction caractéristiques de chaque phase. Les mesures XPS des raies de coeur du brome et du carbone nous permettent également de vérifier la polymérisation totale du système.

### 4.2.1 Dispersion de la bande HOMO

La figure 4.5.b présente la mesure ARPES des états du polymère S "transverse" dans la direction parallèle aux chaînes de l'un des deux domaines observés sur la surface (cf. section 3.2.2). Les conventions d'orientations utilisées sont reportées en figure 4.5.c. Ces mesures sont comparées avec les spectres enregistrés sur le substrat nu (figure 4.5.a) dans des conditions identiques ce qui nous permet d'identifier les contributions caractéristiques du polymère. On met ainsi en évidence l'existence d'une bande électronique qui disperse sur près de 6.6 eV (de -8.0 à -1.4 eV) et qui croise les états 3d du cuivre. La partie inférieure de cette dispersion est repérée sous les bandes 3d par une flèche jaune, et la partie supérieure par le cadre en pointillés. L'intensité des états en provenance du substrat ne nous permet pas d'accéder à la dispersion pour des énergies comprises entre -6 et -2 eV. Le contraste non linéaire de l'image est choisi pour faire ressortir au mieux le signal provenant de la dispersion des chaînes, très faible comparé à l'intensité des bandes du cuivre. Cette faible intensité nous contraint également à visualiser le bas de la dispersion en dérivée seconde.

Une analyse fine de la forme du haut de la bande, présentée en insert de la figure 4.5.b permet de déterminer avec précision le vecteur d'onde caractéristique du sommet de la dispersion, mesuré à  $k_{\parallel} = 1.43 \text{ \AA}^{-1}$ . Ce résultat est compatible avec le paramètre de maille du polymère mesuré à  $4.4 \text{ \AA}$  ( $\frac{2\pi}{4.4} = 1.43$ ). Le second paramètre caractérisant le repliement de la bande est la masse effective des électrons, évaluée en valeur absolue à  $m^* = 0.16m_e$ . Ce résultat sera discuté plus en détail en section 4.5. Des mesures en fonction de la polarisation du faisceau incident, présentées en figure 4.5.d, ont également été effectuées sur la partie supérieure de la dispersion. Lorsque la polarisation est perpendiculaire à la surface, on identifie facilement les états du polymère (points verts) en comparant la densité d'état avec celle du cuivre nu (pointillés noir). Dans le cas d'une polarisation parallèle en revanche (points rouges), ces structures caractéristiques sont fortement atténuées et la forme de la densité d'état tend à ressembler à celle du substrat nu. Cette perte d'intensité en polarisation parallèle tend à confirmer la nature  $p_z$  des états du polymère.

L'ensemble des résultats évoqués indiquent donc que la dispersion mesurée en ARPES correspond bien à celle des états  $\pi$  décrits théoriquement en section 4.1. Les paramètres utilisés dans le modèle de Hückel (décrit en annexe D) peuvent être ajustés afin de reproduire au mieux les mesures expérimentales. Le meilleur accord est déterminé pour une valeur de l'intégrale de saut estimée à  $\beta = -3.5eV$ , caractérisant l'énergie de couplage entre deux cycles phényles premiers voisins. La comparaison entre la structure de bande théorique et expérimentale est présentée en figure 4.5.e.

Cette description de la dispersion est une vision extrêmement simplifiée de la réalité. Entre autres, le modèle ne tient pas compte des effets tels que l'hybridation des états moléculaires avec ceux du substrat, l'inéquivalence des différentes liaisons entre les atomes de carbone au sein du polymère, et ne permet pas non plus d'interpréter la position relative de la bande par rapport au niveau de Fermi. En revanche elle nous donne accès de façon très simple à l'ordre de grandeur

moyen des interactions intra-chaînes évaluées grâce au paramètre  $\beta$ . On termine en remarquant que selon cette description, les états non-liants présentés dans la section précédente se retrouvent localisés en plein milieu des bandes 3d et sont noyés dans l'intensité des états du substrat.

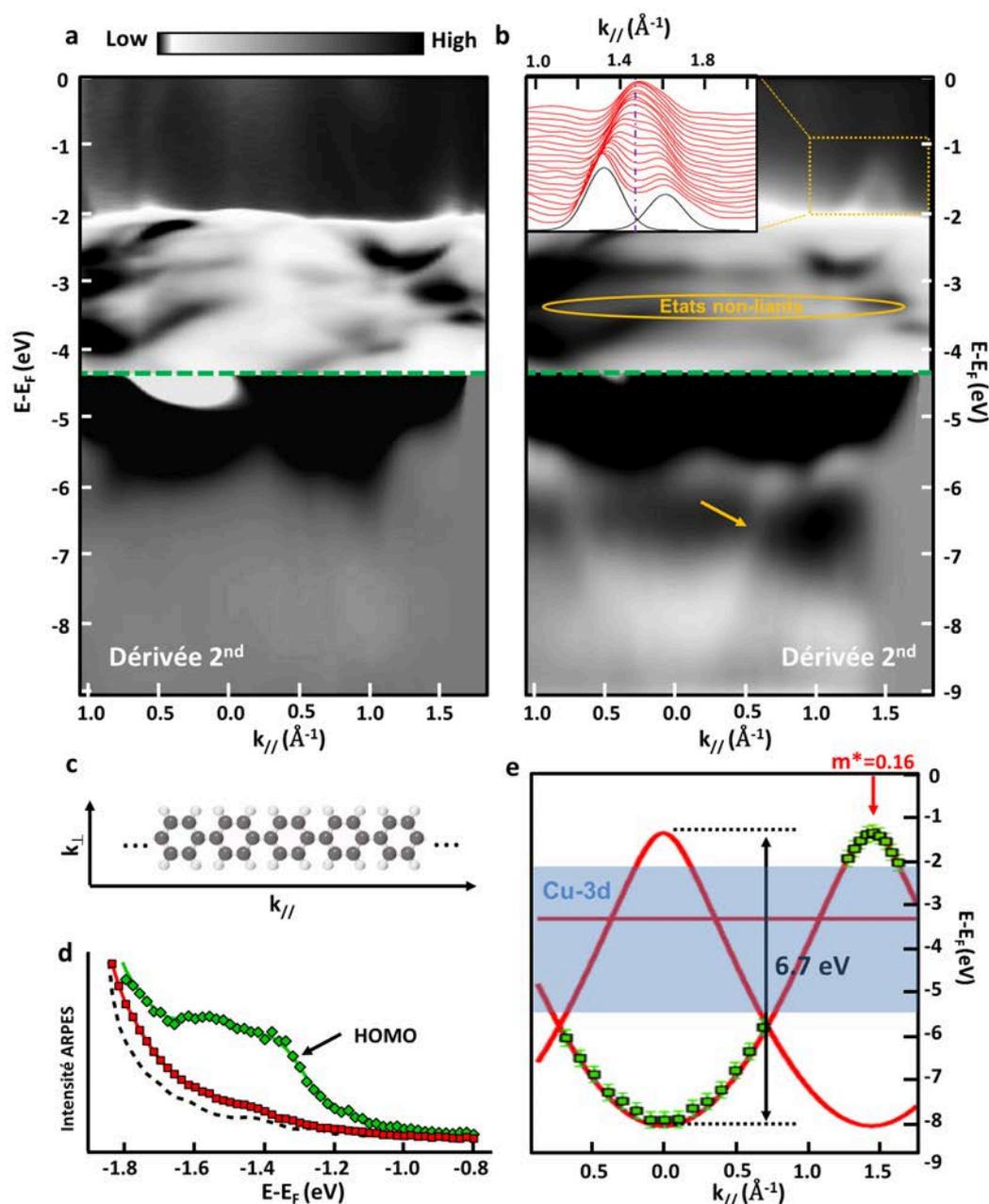


FIGURE 4.5 – (a,b) Mesures ARPES (a) sur le cuivre nu et (b) sur le polymère, effectuées dans la direction parallèle aux chaînes. Le bas du spectre est visualisé en dérivée seconde. En insert de (b) : coupes à énergie constante réalisées sur le haut de la dispersion; (c) Représentation de la convention d'orientation choisie par rapport au polymère; (d) Mesures en fonction de la polarisation, perpendiculaire (vert) ou parallèle (rouge) à la surface, effectuées sur le haut de la dispersion du polymère. La courbe en pointillé noire présente une mesure identique enregistrée sur le cuivre nu en polarisation perpendiculaire; (e) Structure de bande théorique (rouge) et points expérimentaux (vert) correspondant à la dispersion du polymère.

### 4.2.2 Dimensionnalité de la dispersion

Nous avons vu en section 3.2.2 que les polymères se présentent à la surface comme des chaînes 1D, séparées par des rangées d'atomes de brome liés de façon covalente au substrat. Dans le cas d'un système parfaitement unidimensionnel, on s'attend à ce que la dispersion des états ne s'effectue que dans la direction parallèle aux chaînes, suggérant ainsi une faible interaction entre le polymère et son environnement.

L'analyse des cartographies ARPES à énergie constante permet de répondre partiellement à cette question. La figure 4.6.b présente l'évolution expérimentale de la dispersion des états moléculaires dans le plan  $(k_x, k_y)$  en fonction de l'énergie, pour trois valeurs de E reportées sur la mesure du sommet de la dispersion en figure 4.6.a. Sur ces images, on observe l'évolution de deux structures 1D, repérées successivement par les flèches rouges, vertes et bleue, en fonction de l'énergie. Cette signature caractéristique des états du polymère ne semble évoluer que dans la direction parallèle aux chaînes. Avec l'augmentation de l'énergie, ces deux structures tendent à se rapprocher, pour se rejoindre en  $k = 2\pi/a$  ( $a = 4.4\text{\AA}$ ), conformément à la dispersion mesurée dans la direction parallèle. En revanche, dans la direction perpendiculaire, aucune évolution majeure de ces structures n'est observée. On peut également comparer ces mesures expérimentales avec des résultats simulés grâce au modèle de Hückel, pour un système composé d'une seule chaîne isolée. Le résultat de ces calculs est présenté en figure 4.6.c. On remarque que l'évolution des structures mesurées est parfaitement reproduite, ce qui tend à confirmer la faible interaction du polymère avec son environnement.

La largeur  $\Delta k_{\parallel}$  de ces structures nous renseigne également sur la taille des chaînes à la surface de l'échantillon. En théorie, pour une seule chaîne, celle-ci est inversement proportionnelle à la longueur du polymère. Expérimentalement, cette largeur tient compte également de la distribution de taille des chaînes à la surface ainsi que du temps de vie des états électroniques. En comparant les valeurs théoriques et expérimentales on peut donc déduire une taille moyenne minimum des chaînes, estimée à 18 cycles benzéniques soit près de 8 nm de long. Cette valeur est compatible avec nos mesures STM réalisées sur des échantillons élaborés dans les mêmes conditions. Elle constitue également un excellent critère pour contrôler simplement la qualité des surfaces préparées sans mesure directe de microscopie.

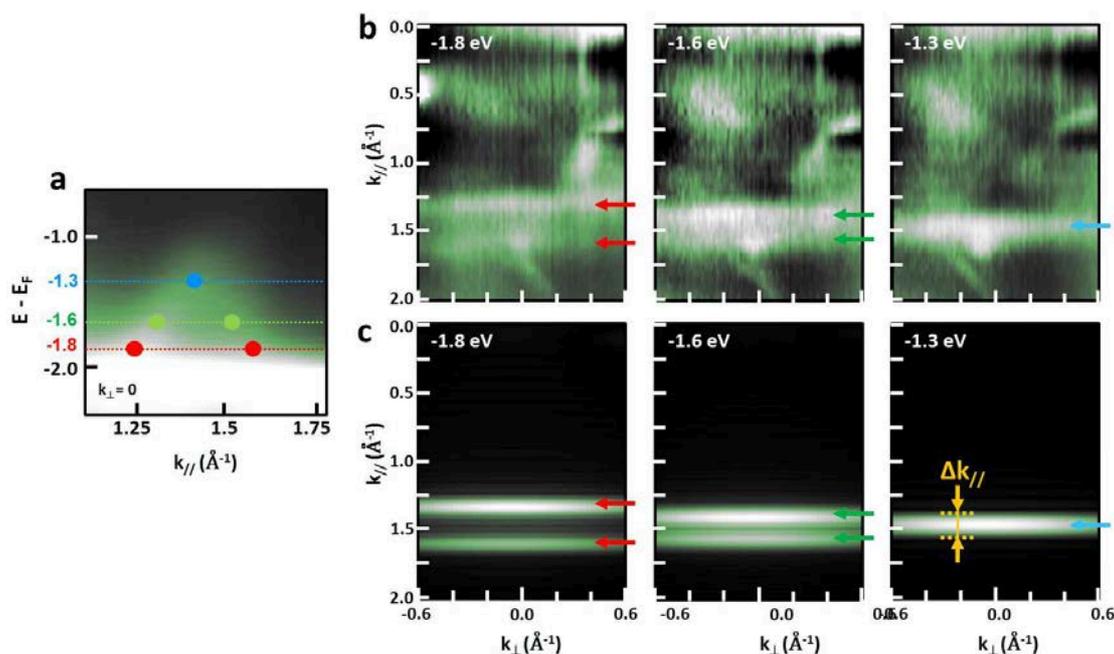


FIGURE 4.6 – (a) Partie supérieure (de -1 à -2 eV) de la dispersion des états moléculaires dans la direction parallèle aux chaînes avec le report des trois énergies associées aux figures (b) et (c); (b,c) Cartographies d'intensité ARPES expérimentales (b) et théoriques (c) dans le plan  $(k_x, k_y)$  pour les trois énergies -1.8 eV, -1.6 eV et -1.3 eV (de gauche à droite). Les flèches de couleur repèrent les structures correspondant aux états moléculaires.

### 4.2.3 Couplage intra-chaînes

Une analyse plus détaillée des structures 1D présentées précédemment en figure 4.6.b nous permet de mettre en évidence l'existence d'un faible couplage inter-chaînes. La mesure fine de ces structures révèle en effet l'existence d'une modulation sinusoïdale de la dispersion, évoluant dans la direction perpendiculaire au polymère. Un exemple de ces modulations est présenté dans le plan  $(k_x, k_y)$  en figure 4.7.a, pour une énergie de mesure égale à  $-1.8$  eV. L'amplitude crête à crête de ces modulations est de l'ordre de  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ . La périodicité associée dans la direction parallèle est estimée à environ  $0.61 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette mesure est en accord avec la distance séparant deux chaînes dans la direction perpendiculaire, égale à  $10.4 \text{ \AA}$ , imposant une périodicité de  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$  dans l'espace réciproque. Cette modulation de la densité spectrale dans la direction perpendiculaire peut être reproduite de façon théorique sur les simulations des cartographies ARPES calculées à partir du modèle de Hückel. Le résultat de ce calcul, présenté en figure 4.7.b, est obtenu en introduisant dans l'Hamiltonien une constante de couplage, de l'ordre de  $0.1$  eV, entre les états moléculaires de deux chaînes adjacentes. Les orbitales d'un système à trois chaînes sont ensuite reconstruites dans l'espace direct afin d'accéder aux mesures ARPES par transformée de Fourier. On peut remarquer que la prise en compte d'un nombre plus élevé de chaînes en interaction ne change pas drastiquement le résultat obtenu.

A nouveau, le modèle de Hückel permet de décrire de façon phénoménologique le système mais pas d'identifier l'origine des interactions. Nous pouvons donc interpréter la modulation présentée comme la signature d'un couplage inter-chaînes et obtenir simplement une estimation de l'énergie de cette interaction. La dispersion mesurée n'est donc pas parfaitement unidimensionnelle mais peut cependant être considérée comme fortement anisotrope (quasi 1D), compte tenu du faible rapport entre les ordres de grandeur des interactions inter- et intra-chaîne ( $0.1$  eV pour  $3.6$  eV). La nature du couplage inter-polymère n'est à l'heure actuelle pas déterminée. L'ensemble des résultats présentés dans la suite de cette partie laissent à penser que les états moléculaires du système sont fortement hybridés avec ceux du cuivre. L'interaction entre deux chaînes est donc sans doute relayée par le biais des états du substrat, comme cela a été montré sur d'autres systèmes tels que les molécules de PTCDA sur  $\text{Ag}(110)$  [133].

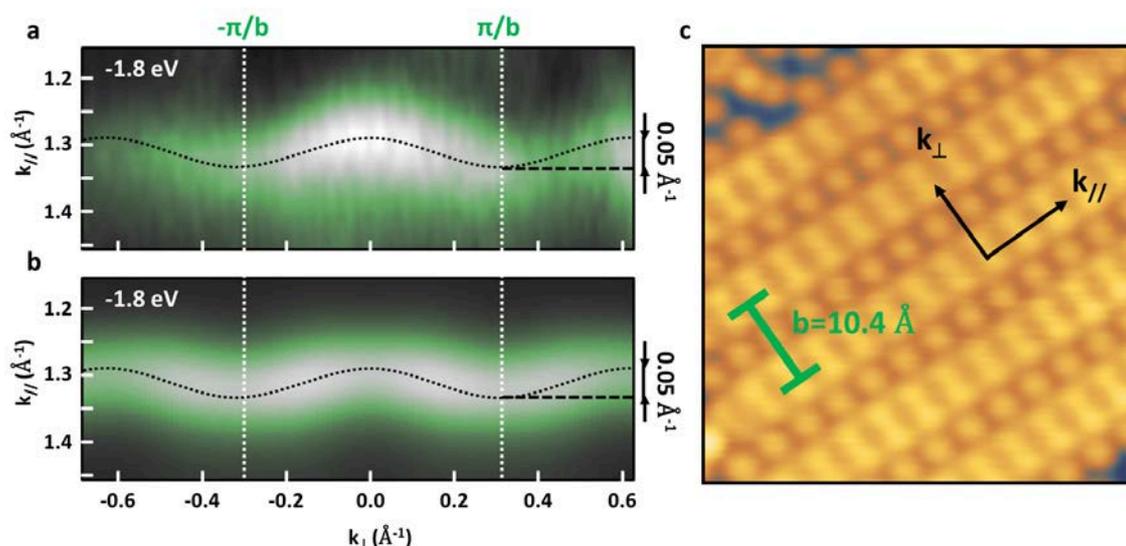


FIGURE 4.7 – (a,b) Cartographies d'intensité ARPES dans l'espace réciproque  $(k_x, k_y)$  à  $-1.8$  eV, (a) expérimentale et (b) théorique calculée pour un système de trois chaînes en interaction faible, avec une constante de couplage de  $0.1$  eV; (c) Image STM de la surface avec le report de la distance caractéristique inter-chaînes.

### 4.3 Description des états LUMOs

De façon analogue aux états occupés, les états inoccupés du polymère peuvent être construits à partir de ceux du benzène. Cette construction, jugée trop lourde, ne sera pas discutée et nous nous contentons ici d'adopter une description phénoménologique plus simple.

Nous avons vu en section 4.1 que les états occupés  $\pi$  du polymère symétriques par rapport au plan ( $xz$ ) pouvaient être décrits dans la direction parallèle aux chaînes grâce à une analogie qualitative avec les modes propres d'une particule confinée dans un puits quantique à une dimension. En réalité cette description n'est correcte que pour les états de plus basse énergie, là où la dispersion peut être assimilée à une parabole, caractéristique des électrons presque libres.

À plus haute énergie, le repliement de la bande au sommet de la dispersion impose une description plus complexe du dernier état occupé. Ainsi, dans la direction parallèle au polymère, l'état HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) peut être comparé de façon plus fidèle à une fonction 1D caractérisée par deux fréquences différentes : Une haute fréquence (en gris) traduisant l'énergie de l'état par rapport au niveau fondamental et une basse fréquence (en rouge) traduisant le repliement de la bande à cette énergie. La longueur d'onde de la modulation haute fréquence vaut  $\lambda_{HOMO}^{HF} = L/N$ , avec  $N$  le nombre de cycles phényles de la chaîne.

De la même manière, l'état LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) suit une description équivalente, pouvant être comparé à une fonction produit d'une modulation haute fréquence (en gris,  $\lambda_{LUMO}^{HF} = 2L/(2N + 1)$ ) et d'une modulation basse fréquence (en rouge). Lorsque l'énergie augmente, pour les premiers états LUMOs, la modulation haute fréquence reste inchangée. Cependant la longueur d'onde de la modulation basse fréquence diminue, de sorte que  $\lambda_{LUMO}^{BF} = L/i$  avec  $i$  l'indice de l'état LUMO. Ce phénomène est en réalité lié au caractère pseudo parabolique de la dispersion des états LUMOs dans le polymère, comme nous le verrons par la suite.

De façon générale, en spectroscopie tunnel, la résolution spatiale de la pointe ne permet pas d'accéder aux composantes hautes fréquences de ces états mais uniquement aux modulations basses fréquences. Dans de nombreux exemples de la littérature, ces états LUMOs sont donc perçus simplement comme les premiers modes de vibration d'un état confiné à une dimension [91, 92]. C'est également de cette manière qu'ils seront décrits dans la suite de ce chapitre.

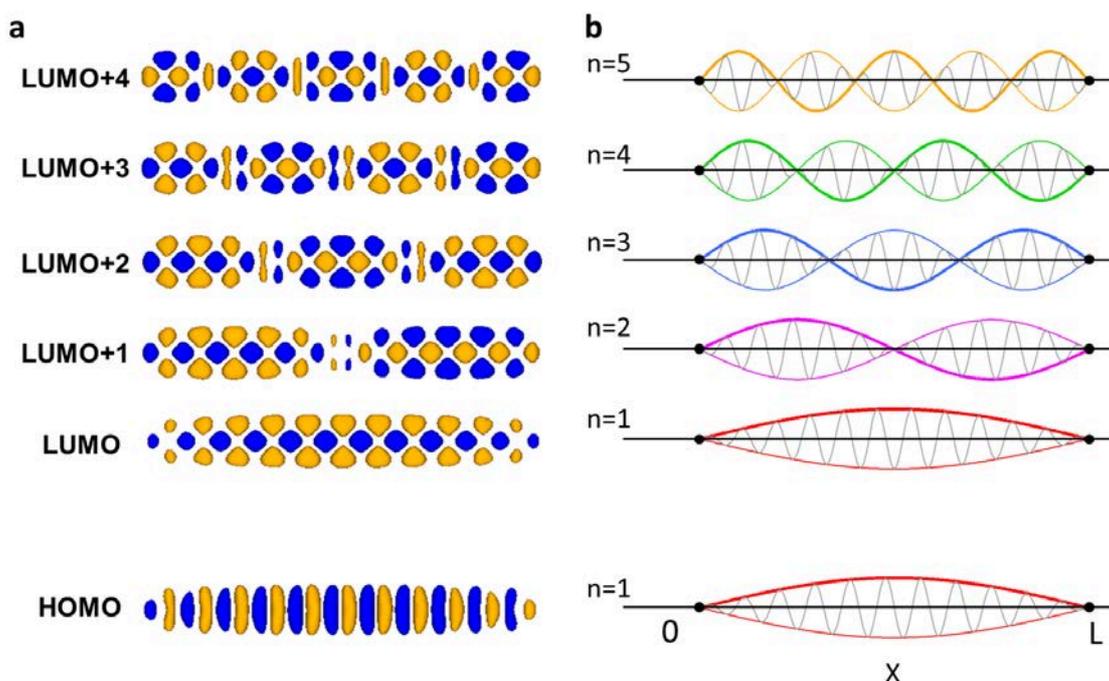


FIGURE 4.8 – (a) Orbitales moléculaires du dernier état occupé (HOMO) et des cinq premiers états inoccupés (LUMOs) calculées à partir du modèle de Hückel pour une chaîne de 11 cycles de long; (b) Description 1D des états dans la direction parallèle aux chaînes.

## 4.4 Étude du confinement des états LUMOs

### 4.4.1 États confinés dans des chaînes finies

Les premières mesures de conductance STS effectuées sur des chaînes de petite taille ont permis d'identifier, près du niveau de Fermi, une succession d'états confinés à l'intérieur du polymère, présentés en figure 4.9. La comparaison directe des mesures avec la densité d'état locale calculée grâce au modèle de Hückel met en évidence la correspondance de ces états avec les orbitales  $\pi$  du polymère de PPP.

A basse énergie, à 1.7 eV sous le niveau de Fermi, on s'attend à trouver une signature des états HOMOs observés en ARPES. Celle-ci se caractérise sur les cartes de conductance par un unique lobe centré au milieu de la chaîne correspondant à la modulation de mode  $n=1$  présentée dans la section précédente. On observe également à cette énergie une forte contribution des états caractéristiques des ponts cuivre en bords de chaîne, comme décrits en section 2.1.4. Entre -1.7 et -0.25 eV, les cartes de conductance sont toutes similaires à celle présentée pour -0.6 eV et révèlent une absence totale de densité d'état localisés au niveau de la chaîne, interprétée comme la signature du gap HOMO/LUMO du polymère. Enfin à plus haute énergie, de -0.25 eV à 1.35 eV, on observe la succession d'un ensemble d'états confinés qui correspondent aux densités d'états calculées pour les cinq premiers états LUMOs du polymère.

La position en énergie de ces états est discutée plus précisément dans la suite de cette section. Néanmoins, on peut d'ores et déjà remarquer que l'énergie des deux premiers états LUMOs se trouve située sous le niveau de Fermi.

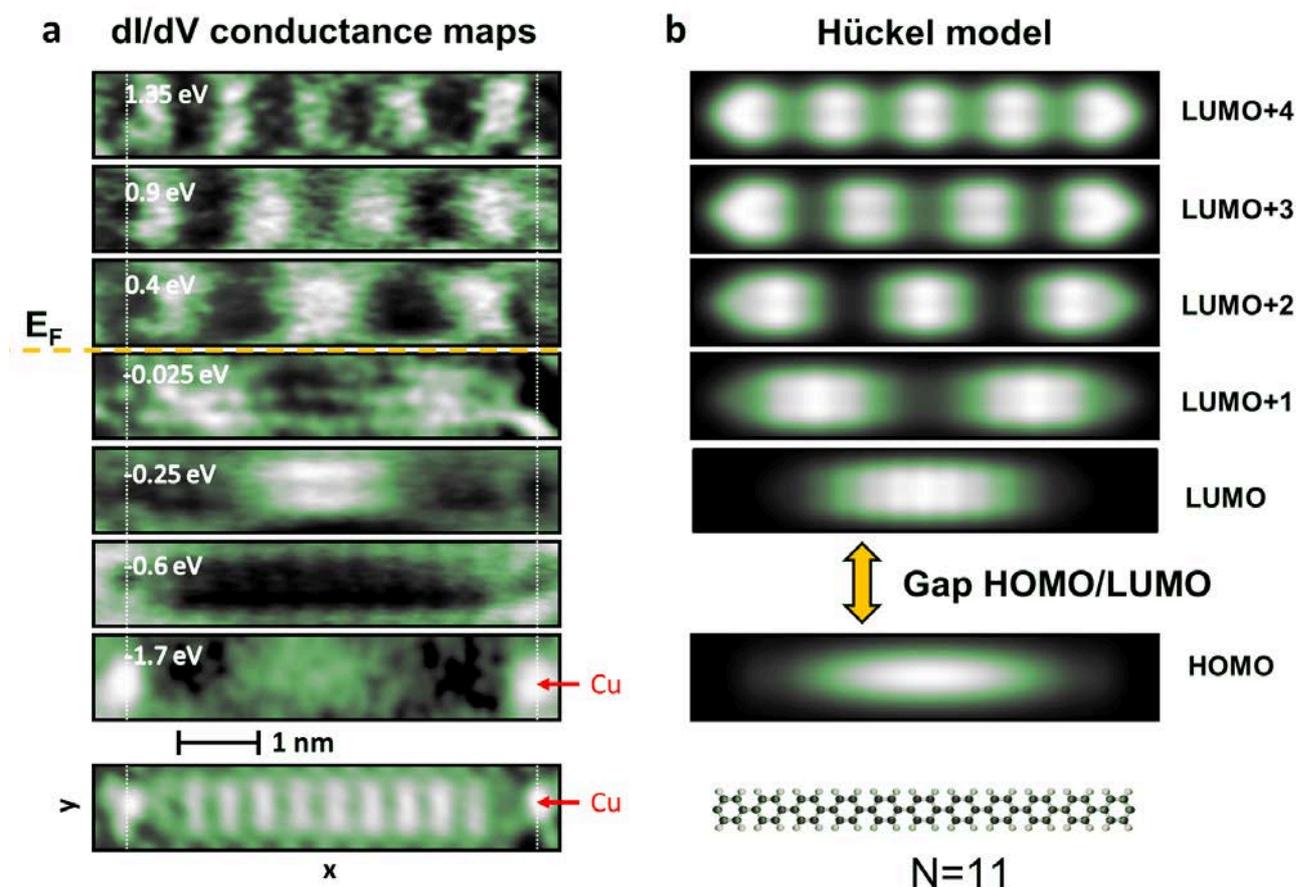


FIGURE 4.9 – (a) ( $I=0.5$  nA,  $T=5$ K) cartes de conductance STS enregistrées pour une chaîne de 11 cycles phényles et terminée par des ponts cuivre; (b) Densité locale d'électrons calculée à partir du modèle de Hückel pour les états moléculaires indiqués.

#### 4.4.2 Évolution du confinement avec la longueur du polymère

Pour étudier plus en détail la structure en énergie des états LUMOs à l'intérieur du polymère, nous avons réalisé des mesures STS le long de plusieurs chaînes, en fonction de leur longueur. Des exemples de ces mesures, enregistrées sur trois tailles caractéristiques, sont données en figure 4.10.a. L'indice  $N$  correspond au nombre de cycles phényles composant les chaînes mesurées (figure 4.10.c). Pour une chaîne de 6 cycles de long (à gauche) seuls les trois premiers états confinés LUMO, LUMO+1 et LUMO+2 sont accessibles dans une gamme en énergie inférieure à 2 eV. La séparation entre les deux premiers états est de l'ordre de 0.75 eV. En augmentant la taille de la chaîne, pour dix cycles (au centre), on observe une réduction de cet écart en énergie (0.4 eV entre l'état LUMO et LUMO+1) et l'apparition de deux états supplémentaires LUMO+3 et LUMO+4. Si on augmente à nouveau la taille de la chaîne, pour une longueur de 22 cycles (à droite), on ne peut plus distinguer expérimentalement les différents niveaux d'énergie, l'écart les séparant étant inférieur à la largeur intrinsèque des états liée à leur temps de vie.

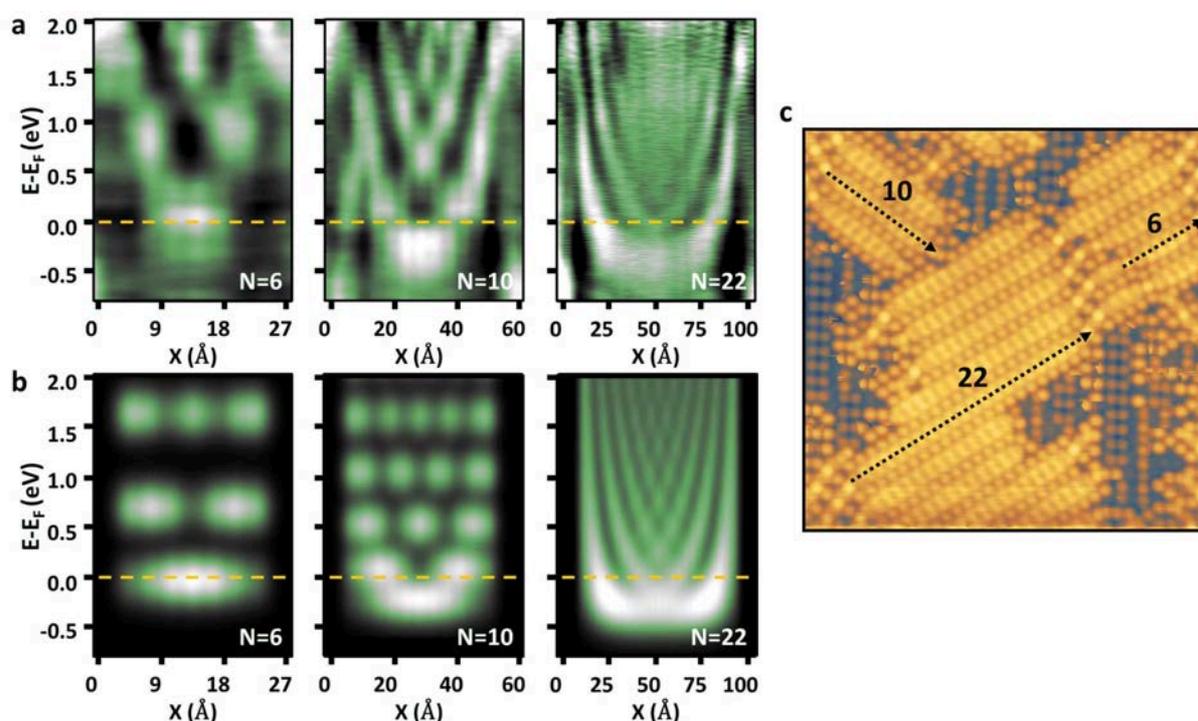


FIGURE 4.10 – (a,b) Densité d'état locale mesurée par STS (a) et calculée grâce au modèle de Hückel (b) pour les premiers états LUMOs du polymère, en fonction de la position  $X$  dans la chaîne ; L'indice  $N$  correspond à la taille de la chaîne en nombre de cycles ; (c) Image STM de la zone comportant les chaînes sur lesquelles ont été réalisées les mesures.

L'un des points essentiels ici réside dans la position des premiers états LUMOs par rapport au niveau de Fermi. Pour des chaînes de petites tailles ( $N \leq 6$ ), l'ensemble de ces états se situent dans la partie inoccupée du spectre. En revanche, pour des chaînes de taille intermédiaire ( $7 \leq N \leq 12$ ), Le premier état LUMO se retrouve positionné sous le niveau de Fermi. Plus la longueur de la chaîne est grande, plus le nombre d'états moléculaires situés dans la partie occupé du spectre est important. On estime que, pour 22 cycles de long, les trois premiers états LUMO sont descendus sous le niveau de Fermi. On remarquera d'ailleurs que le terme LUMO (Lower Unoccupied molecular orbital) n'est de ce fait plus très adapté pour décrire ces états mais nous le conserverons par la suite pour les distinguer des états HOMOs décrits en section 4.1.

Avec l'augmentation de la longueur des chaînes, le premier état LUMO semble tendre vers une valeur limite de 400 meV sous le niveau de Fermi, qui théoriquement correspond au bas de bande de la dispersion de ces états dans le polymère infini. On termine en remarquant que ces résultats peuvent être reproduits de façon qualitative à l'aide du modèle de Hückel. Les calculs effectués sur les trois longueurs de chaînes discutées sont présentées en figure 4.10.b.

### 4.4.3 Dispersion de la bande LUMO

A partir de l'ensemble des mesures STS effectuées sur les différentes tailles de chaînes, on obtient un jeu complet de données permettant d'interpréter la position en énergie des états moléculaires en fonction de la longueur du polymère. La description simpliste d'une particule dans un puits quantique n'est alors pas suffisante. En revanche un accord excellent peut être obtenu en comparant les mesures expérimentales avec les niveaux d'énergie calculés à partir du modèle de Hückel pour le polymère isolé. Le résultat de cette comparaison est présenté en figure 4.11.a, en fonction de la longueur de la chaîne (en nombre de cycles phényles) pour les cinq premiers états LUMO. Afin d'obtenir le meilleur accord possible, les valeurs correspondants expérimentalement à une taille de chaîne de  $N_{exp}$  cycles sont comparées avec les résultats théoriques obtenus pour une longueur de  $N_{Hckel} = N_{exp} - 1$ . Cet écart peut avoir de nombreuses origines, l'une d'elle venant de la présence de ponts cuivre liés aux chaînes au niveau des extrémités. Comme dans le cas de la dispersion des états HOMOs, l'ajustement des courbes théoriques sur les valeurs expérimentales permet d'évaluer l'intégrale de saut, estimée ici à  $\beta = -3.6 eV$  ( $\beta = -3.5 eV$  pour les états occupés).

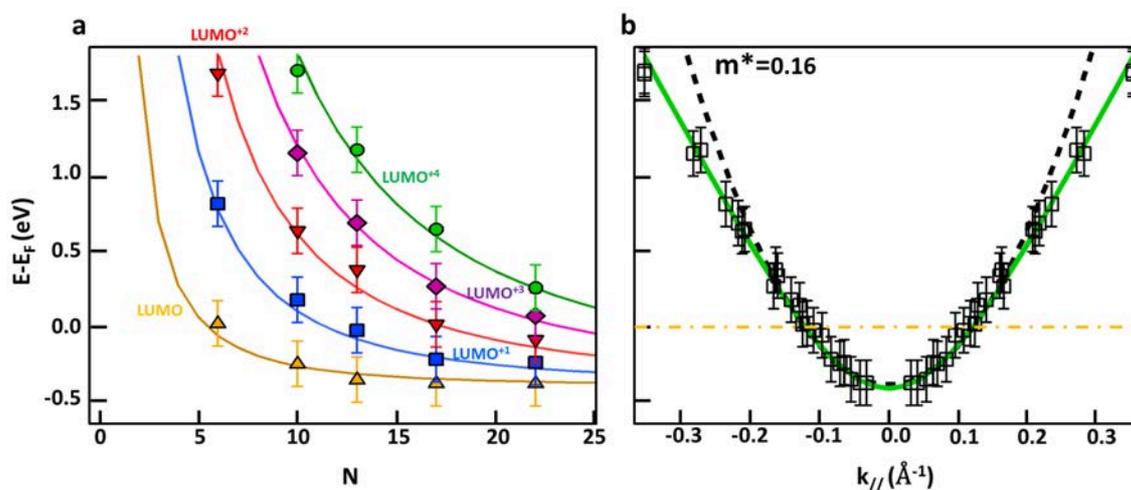


FIGURE 4.11 – (a) Dispersion en énergie, théorique (traits pleins) et expérimentale (points), des cinq premiers états moléculaires en fonction de la longueur de la chaîne en nombre de cycles phényles ; (b) Structure de bande théorique (trait plein) et expérimentale (points) des états LUMOs caractérisant une chaîne infinie. La parabole en pointillés noire symbolise la dispersion d'un gaz d'électrons libres de masse effective  $m^* = 0.16 m_e$ .

La position des niveaux d'énergie en fonction de la longueur de chaîne et de la nature des états nous permet également de reconstruire la dispersion dans l'espace réciproque des états LUMOs pour le polymère infini. Sur la figure 4.11.b sont reportées les énergies des différents états en fonction du vecteur d'onde, donné par la formule  $k = n.\pi/(N.a)$  avec  $a = 4.4 \text{ \AA}$  et  $n$  l'indice du mode de l'état. Cette dispersion est comparée à celle obtenue par le modèle des liaisons fortes pour une valeur d'intégrale de saut de  $\beta = -3.6 eV$  (trait vert), ainsi qu'à une dispersion parabolique de masse effective  $m^* = 0.16 m_e$  (pointillés noirs). On remarque dans cette représentation que le bas de bande est situé dans les états occupés. La dispersion croise le niveau de Fermi en  $k_F = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ , formant une poche d'électrons de conduction localisée autour de  $\Gamma$  conférant aux chaînes un caractère métallique quasi-unidimensionnel.

## 4.5 Structure de bande et Gap HOMO/LUMO

Le couplage des mesures ARPES et STS effectuées nous permet d'avoir une bonne vision d'ensemble de la structure de bande des états  $\pi$  du polymère. Les dispersions expérimentales des bandes associées aux états HOMOs et LUMOs sont reportées sur la figure 4.12.a, en vert pour l'ARPES et en bleu pour le STS. Les mesures effectuées par spectroscopie tunnel sur les états LUMOs ont permis de reconstruire partiellement la structure de bande autour de  $\Gamma$ , dans la première zone de Brillouin. En photoémission, le maximum d'intensité mesuré pour le sommet de la bande HOMO se situe en  $\Gamma$  dans la seconde zone de Brillouin, autour de  $k_{\parallel} = 1.43 \text{ \AA}^{-1}$ . La périodicité de la structure de bande dans l'espace réciproque nous autorise à reporter ces mesures dans la première zone de Brillouin. L'amplitude du gap HOMO/LUMO est alors estimée à environ 1 eV. La masse effective mesurée au sommet de la bande HOMO et au bas de la bande LUMO est identique, de valeur  $m^* = 0.16m_e$ .

Les dispersions des deux bandes peuvent être relativement bien décrite indépendamment l'une de l'autre grâce au modèle de Hückel qui, comme nous l'avons vu, permet d'accéder de façon simple à l'ordre de grandeur des énergies des interactions inter- et intra-chaînes. Ce modèle ne permet cependant pas de décrire correctement l'amplitude du gap HOMO/LUMO. Théoriquement sa valeur devrait être de  $0.83\beta$  (voir annexe D), avec  $\beta$  estimé à -3.5 eV, ce qui conduit à une valeur de gap de 2.9 eV, très éloignée donc des mesures expérimentales. Les effets à l'origine de la faible amplitude du gap sont relativement complexes et nécessitent une analyse approfondie de l'interaction entre le polymère et la surface. Sur la figure 4.12.a, les positions en énergie des deux bandes calculées en liaisons fortes sont ajustées indépendamment.

Comme indiqué par les mesures STS, les premiers états LUMO se situent sous le niveau de Fermi ce qui rend possible une mesure directe du gap en photoémission. La préparation d'échantillons recuits à plus haute température (>525 K) et la renormalisation en intensité des spectres nous ont effectivement permis d'observer directement en ARPES la dispersion de ces états sur près de 300 meV. Le spectre de photoémission normalisé est présenté en figure 4.12.b. Sur cette image, le sommet de la bande HOMO est situé à -1.4 eV, en accord avec les premières évaluations exposées en section 4.2. Le bas de la bande des états LUMO est lui positionné à -250 meV, décalé donc de 150meV par rapport aux mesures STS. L'acquisition des spectres en fonction du temps a mis en évidence une forte altération du signal liée à l'exposition de la surface au flux de photon et interprétée comme la dégradation des polymères sous rayonnement UV. On constate donc une forte atténuation du signal au bout de quelques minutes de mesure seulement, ainsi que l'augmentation du gap HOMO-LUMO ce qui peut expliquer la différence constatée sur la position du bas de bande entre les mesures ARPES et STS. Sur la mesure présentée, on observe également que la structure de la bande HOMO est plus complexe que celle décrite en section 4.1, avec l'apparition d'une seconde contribution à -1.7 eV repérée par la flèche jaune sur les figures 4.12.b et 4.12.c. Cet effet est probablement lié au croisement des états du polymère avec l'une des bandes sp du substrat.

**Confrontation aux calculs DFT** Les propriétés électroniques du système ont été simulées par DFT dans le cadre d'une collaboration avec Vincent Meunier du "*Rensselaer Polytechnic Institute*" à New York. Ces calculs ont été réalisés partir du modèle structural déduit de l'analyse des données STM effectuée en section 3.2.2. La structure de bande calculée dans la direction de haute symétrie ( $\Gamma X$ ), parallèle aux chaînes, est reportée dans la partie droite de la figure 4.12.a. Les bandes noires correspondent à la dispersion du système entier, comprenant le polymère, le substrat et les rangées de brome intercalé. Les états majoritairement localisés sur le polymère sont repérés par les points rouges. La figure 4.12.c compare quant à elle les densités d'état expérimentale et théorique près du niveau de Fermi. La DOS mesurée pour le substrat nu est reportée en bleu pour mettre en valeur les contributions du polymère (en jaune).

Les résultats obtenus permettent de reproduire relativement bien les caractéristiques de la structure de bande mesurée expérimentalement. Ainsi, le bas de la bande HOMO est associé à un ensemble d'états localisés entre -7 et -8 eV, sous les bandes d. Autour du gap HOMO/LUMO, les états en provenance du polymère reproduisent également assez fidèlement la dispersion des

bandes expérimentales. Contrairement au modèle de Hückel, les calculs DFT rendent relativement bien compte de l'amplitude du gap. Sa valeur théorique est estimée à 0.9 eV, un peu plus faible donc que la mesure ARPES de 1.15 eV (figure 4.12.c). La position des bandes par rapport au niveau de Fermi est également bien reproduite. L'état HOMO se retrouve situé à environ -1.3 eV alors que le premier état LUMO vient se placer à -0.4 eV, en accord avec les mesures STS. Les calculs DFT permettent donc de reproduire fidèlement le caractère métallique du polymère. A l'intérieur des bandes d, les états sont majoritairement dominés par les contributions en provenance du substrat, traduisant une forte hybridation des états du polymère avec ceux du cuivre. Cet effet, discuté par la suite, est notamment à l'origine d'un transfert de charge partiel conduisant à la réduction du travail de sortie et au décalage global des bandes vers les états occupés.

Contrairement à des modèles simples, les calculs DFT tiennent compte de nombreux phénomènes complexes tels que l'hybridation des états, les effets de polarisation ou encore d'écrantage des charges par le substrat. Il est en revanche plus compliqué d'interpréter les résultats obtenus en termes simples, comme nous l'avons fait précédemment avec les énergies de couplage inter- et intra-chaînes. l'analyse approfondie de l'impact des différents mécanismes intervenant est donc nécessaire. Celle-ci peut s'effectuer soit expérimentalement, en changeant les paramètres d'élaboration tels que la surface ou la nature de l'halogène utilisé, soit théoriquement, en variant par exemple la distance d'adsorption du polymère pour observer l'évolution du transfert de charge et de l'hybridation des états.

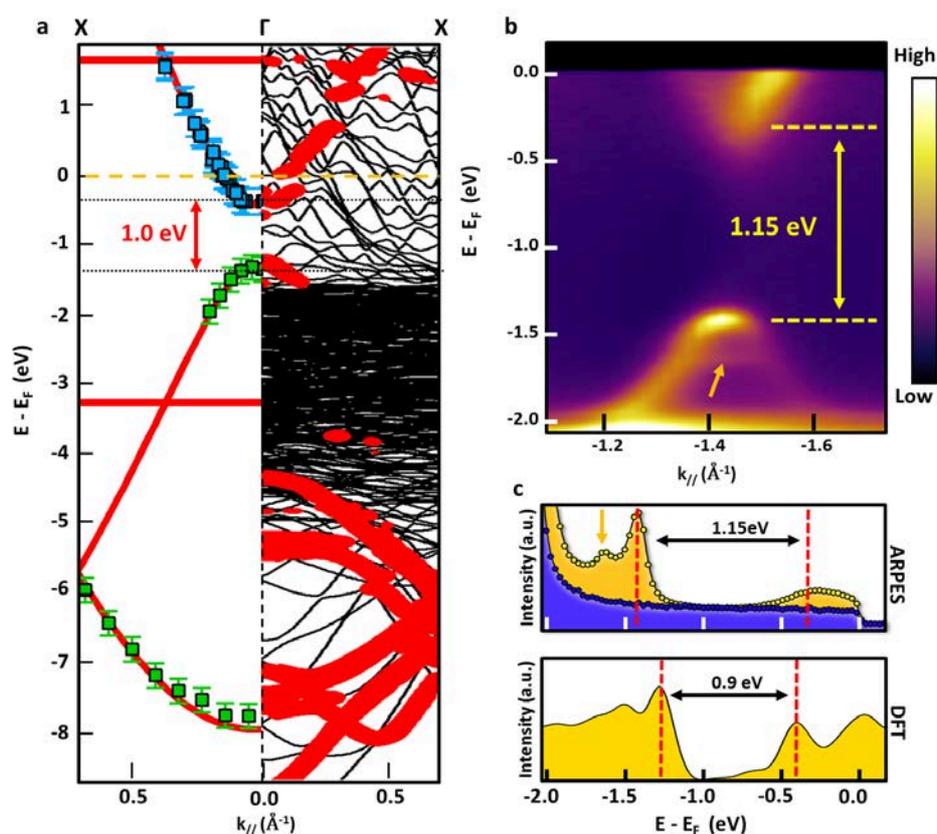


FIGURE 4.12 – (a) Structure de bande du polymère dans la direction parallèle aux chaînes (TX). A gauche : dispersion expérimentale obtenue par ARPES (points vert) et STS (points bleu). Les traits pleins rouges correspondent à la structure de bande déterminée par liaisons fortes pour le polymère en phase gazeuse. A droite : dispersion théorique calculée par DFT. Les projections principales des états sur le polymère sont repérées en rouge; (b) Mesure ARPES du gap HOMO/LUMO dans la direction parallèle aux chaînes. (c) Comparaison de la densité d'état expérimentale du polymère (en haut) avec la DOS théorique projetée sur le polymère déterminée par DFT (en bas).

## 4.6 Comparaison avec la DIB

Nous avons pu constater précédemment que la polymérisation d'un dépôt saturé de molécules de diiodobenzène sur la surface de Cu(110) permettait également de former le polymère S "transverse" (figure 4.13.a). La structure de ce polymère est similaire à celle de son homologue obtenu avec la DBB, avec un paramètre de maille identique de 4.4 Å, une distance inter-chaînes de 10.4 Å, et une distribution de taille comparable pour des températures de recuit équivalentes. La différence fondamentale avec la DBB se situe notamment dans la position des chaînes par rapport à la surface et aux rangées d'halogènes (cf section 3.3.2). La mesure ARPES de la dispersion du polymère près du niveau de Fermi associée aux deux molécules est présentée en figure 4.13.b. On observe pour la DIB une structure de bande similaire à celle de son homologue, avec une dispersion associée aux états HOMOs qui croise les états 3d du substrat et une bande associée aux états LUMOs localisée près du niveau de Fermi.

La première remarque concerne l'amplitude du gap HOMO/LUMO, plus important pour la DIB que pour la DBB (respectivement 1.7 eV et 1.15 eV). La structure de faible intensité située à -1.4 eV, repérée par la flèche rouge sur le spectre de la DIB est interprétée comme la persistance de la dispersion du polymère formé par la DBB, due à une contamination des échantillons liée à l'utilisation du même évaporateur pour la préparation des deux systèmes. Cette contamination a été mise en évidence en XPS par la présence des raies de coeur du brome sur des échantillons préparés avec la DIB. La seconde remarque concerne la position des états LUMOs qui, dans le cas de la DIB, remontent presque intégralement au-dessus du niveau de Fermi. On ne détecte en photoémission plus que la "queue" de ces états.

Les différences structurales évoquées entre la DBB et la DIB se répercutent donc sur les propriétés électroniques du système. Des calculs DFT sont actuellement menés pour tenter de confirmer ce résultat et déterminer si l'ouverture du gap est due majoritairement à une interaction polymère/substrat différente ou si la nature chimique des halogènes joue un rôle significatif.

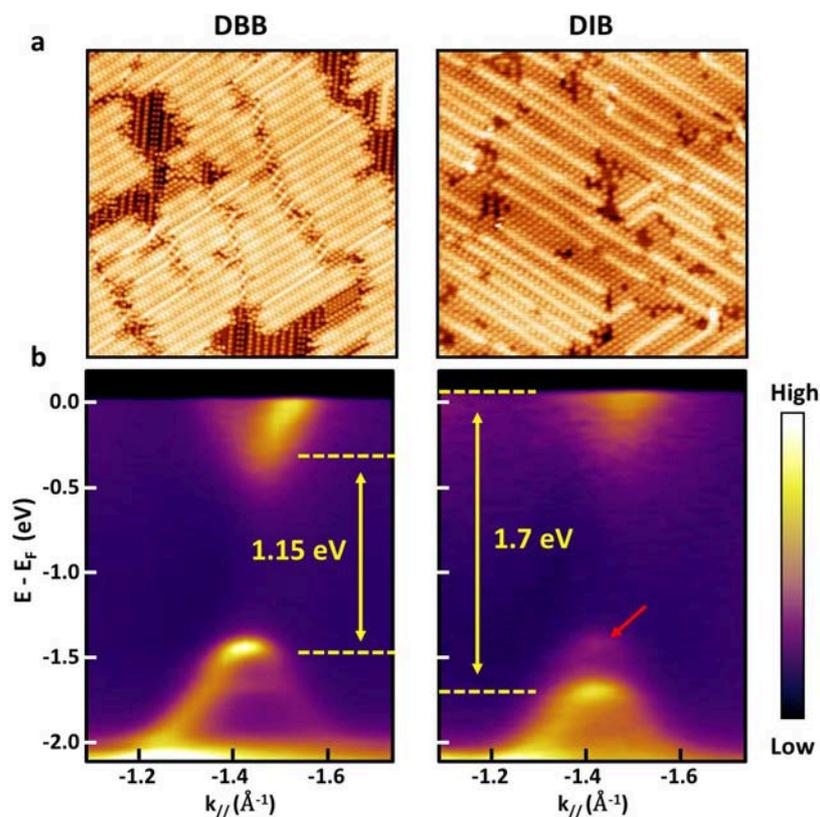


FIGURE 4.13 – (a) Images STM du polymère "transverse" obtenu à partir de l'évaporation de DBB (à gauche) et de DIB (à droite); (b) Structure de bande associée aux deux systèmes mesurée en ARPES près du niveau de Fermi.

## 4.7 Discussion

La structure de bande des électrons  $\pi$  mesurée dans le polymère présente plusieurs caractéristiques atypiques au regard de la littérature. Non seulement on observe une dispersion sur plusieurs eV de la bande HOMO à l'image de la bande  $\pi$  du graphène, mais également la présence d'une poche d'électrons sous le niveau de Fermi, le tout dispersant de façon quasi 1D, conférant au polymère un caractère métallique unidimensionnel. De nombreuses questions se posent alors pour tenter de comprendre les différentes propriétés de ce système. Pourquoi, par exemple, l'amplitude du gap HOMO/LUMO est-elle si faible (1.15 eV), alors que la valeur calculée en phase gazeuse est nettement plus grande (1.45 eV) ? Quelle est l'origine de la position des bandes par rapport au niveau de Fermi, et notamment de l'injection d'électrons dans les états inoccupés du polymère ? Est-il possible d'évaluer le degré d'hybridation de ces états avec ceux du substrat ? Et enfin quel est l'impact réel du type d'halogène utilisé ? La comparaison de la structure de bande et notamment du gap HOMO/LUMO entre les polymères formés par la DBB et la DIB ne nous permet que partiellement de répondre à cette dernière question. Les géométries d'adsorption étant différente dans les deux cas, il est difficile d'isoler ici l'action de l'halogène de celui du substrat.

Un article intéressant, publié par S. Wang et coll. en 2011 présente la mesure des états LUMOs du polymère de PPP, obtenu sur une surface de Cu(111) par évaporation de dibromotriphényle [129]. Ces molécules tendent en effet à polymériser sur la surface pour former de longues chaînes de cycles benzéniques à l'instar de notre système. Les mesures STS effectuées dans la partie inoccupée du spectre leur permettent de mesurer les mêmes états confinés dans les chaînes que ceux présentés en section 4.4.2. La reconstruction de la dispersion par transformée de Fourier conduit à estimer la masse effective des électrons de la bande LUMO à  $0.18 m_e$  pour les plus grandes chaînes. Cette valeur est en accord avec notre propre évaluation établie à  $0.16 m_e$ . En revanche, le bas de la bande formée par les états LUMOs est mesuré dans cet article autour de 0.9 eV au-dessus du niveau de Fermi, soit décalée de 1.3 eV vers les états inoccupés par rapport à notre propre mesure. Un tel écart peut avoir deux origines. Le premier est lié à la quantité de brome sur la surface. On compte dans le système de Wang seulement deux atomes de brome pour trois cycles phényle, et dans notre cas deux atomes par cycle. le rapport du nombre de bromes par cycle benzénique est donc plus important dans notre cas. Compte tenu de l'électronégativité des halogènes, l'ajout d'atomes de brome devrait entraîner un décalage des bandes vers les états inoccupés. Or c'est l'inverse qui est constaté ici. On peut donc raisonnablement penser que les halogènes sont, au moins en grande partie, hors de cause dans le mécanisme de positionnement de la bande LUMO. La deuxième différence fondamentale entre les deux systèmes est bien entendu la nature de la surface utilisée, de cuivre dans les deux cas, mais (111) dans l'étude de Wang, et (110) dans la nôtre. Il semble donc que l'interaction entre les états du polymère avec ceux du substrat joue un rôle central au regard des propriétés électroniques du système. Il est donc nécessaire d'analyser en détail les mécanismes d'interactions entre molécules organiques et substrats métalliques. De nombreux articles théoriques et expérimentaux traitent de façon plus ou moins générale de cet aspect [88, 95–97, 134–136]. On propose ici d'en résumer les principaux résultats, qui permettront ensuite d'interpréter la structure de bande de notre système.

### 4.7.1 Réduction du gap HOMO/LUMO

Les différents états électroniques du système, et notamment les états HOMO et LUMO désignent en réalité des fonctions d'ondes à un électron auxquelles on accède à l'aide de calculs plus ou moins élaborés tels que la DFT ou le modèle de Hückel. L'état fondamental du système non perturbé est lui décrit par une fonction d'onde à  $N$  électrons, produit antisymétrisé de l'ensemble des états mono-électroniques occupés. De la même manière, l'énergie totale du système ainsi que sa densité d'état sont données par la somme des différentes énergies et densités correspondants à l'ensemble des fonctions d'ondes à un électron occupées.

L'étude expérimentale d'un système par spectroscopie d'électrons nécessite généralement de l'exciter, c'est à dire de l'écartier de son état fondamental, en retirant des électrons provenant des états occupés, ou en les injectant dans les états inoccupés. En photoémission par exemple, l'adsorption d'un photon entraîne la transition du système de son état fondamental à N électrons  $|N, 0\rangle$  vers un état excité  $|N, s\rangle$  (l'indice  $s$  désignant la nature excitée de l'état). Dans l'approximation soudaine, qui consiste à considérer que le photoélectron émis n'interagit que très peu avec le système, on peut écrire :

$$|N, s\rangle = |N - 1, s\rangle \otimes |\vec{k}\rangle$$

où  $|N - 1, s\rangle$  est un état excité du système à N-1 particules, d'énergie  $E_s^{N-1}$  et  $|\vec{k}\rangle$  la fonction d'onde décrivant un électron dans le vide, d'énergie  $E_{cin}$ . Bien entendu cette transition ne peut s'effectuer que si :

$$h\nu = E_s^{N-1} + E_{cin} - E_0^N$$

La façon phénoménologique la plus simple de décrire les premiers niveaux sondés lors d'une mesure est de définir l'énergie d'ionisation  $E_I$  c'est à dire l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron du système. Cette valeur correspond à : pour

$$E_I = E_0^{N-1} - E_0^N$$

où  $E_0^{N-1}$  représente l'énergie de l'état fondamental à N-1 électrons. Si on néglige l'ensemble des interactions entre particules dans l'Hamiltonien,  $E_0^{N-1}$  est donné par la somme des énergies des fonctions d'onde mono-électroniques comptabilisées jusqu'au niveau N-1.  $E_I$  correspond alors à l'énergie du dernier niveau occupé, c'est à dire pour un système moléculaire à l'état HOMO. En revanche si les interactions sont non négligeables,  $E_I$  s'écarte de  $E_{HOMO}$  d'une valeur correspondant à la partie réelle de la self-energy du système. Cette dernière tient notamment compte d'effets tels que l'écrantage dynamique non-local du gaz d'électrons ainsi que, dans le cas des systèmes moléculaires, des effets polaroniques se traduisant par une déformation de la structure pour compenser l'injection ou le retrait d'une charge [96].

De la même manière, on peut définir l'affinité électronique  $E_A$  comme l'énergie minimum gagné par le système lors de l'injection d'un électron :

$$E_A = E_0^{N+1} - E_0^N$$

Si on néglige les interactions entre particules, cette énergie est équivalente à celle de l'état LUMO. Dans le cas d'interactions non négligeables, les deux énergies sont distinctes. Le gap sondé par spectroscopie d'électrons correspond en réalité à la différence d'énergie entre l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique. Dans de nombreux travaux (ainsi que dans cette thèse), il est appelé gap HOMO-LUMO par abus de langage.

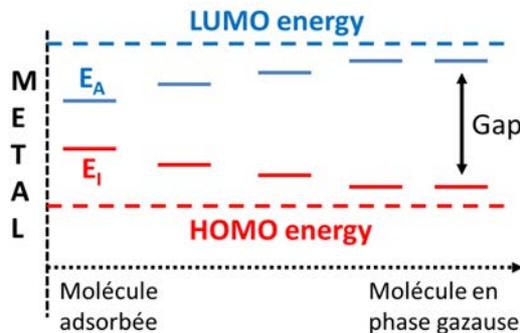


FIGURE 4.14 – Evolution des niveaux d'ionisation ( $E_I$ ) et d'affinité électronique ( $E_A$ ) en fonction de la distance molécule-surface. D'après [96]

Lorsqu'on approche une molécule d'une surface métallique, de nombreux effets viennent modifier les énergies d'ionisation et d'affinité électronique du système. Parmi eux, l'interaction de Coulomb induit notamment une réaction d'écrantage de la part du substrat venant compenser l'excédent de charge, positive ou négative, portée par le système dans son état fondamental à  $N-1$  ou  $N+1$  électrons. Cet écrantage induit une polarisation dynamique de la surface, dépendante de l'état sondé qui entraîne la plupart du temps une réduction du gap du système [96, 135] (figure 4.14).

#### 4.7.2 Décalage des niveaux d'énergies

Comme énoncé précédemment, la différence majeure constatée pour le même polymère synthétisé sur Cu(110) et Cu(111) se trouve dans la position en énergie de la bande formée par les états LUMOs, partiellement occupée dans le premier cas et totalement inoccupée dans le second. De nombreux mécanismes peuvent être à l'origine de ce décalage de 1.3 eV.

**Différence des travaux de sortie :** Le premier responsable du décalage des états LUMO entre les deux surfaces provient de la différence intrinsèque des travaux de sortie (figure 4.15.a). Plus le travail de sortie est faible, plus les niveaux du polymère ont tendance à se décaler vers les états occupés, comme illustré sur la figure 4.15.a. Les travaux de sortie des surfaces (111) et (110) du cuivre ont été mesurés respectivement à  $\Phi_{SUB}^1 = 4.94$  eV et  $\Phi_{SUB}^2 = 4.48$  eV soit une différence de  $\Delta\Phi_{SUB} = 0.5$  eV [137]. Cette variation conséquente contribue bien à décaler les niveaux vers les états occupés pour la surface de Cu(110) mais est insuffisante pour expliquer la variation de 1.3 eV observée expérimentalement.

**Effet "Push-Back" :** Un second effet potentiellement responsable de la diminution du travail de sortie des surfaces est l'effet "Push-Back" (figure 4.15.b). Celui-ci est fortement lié au

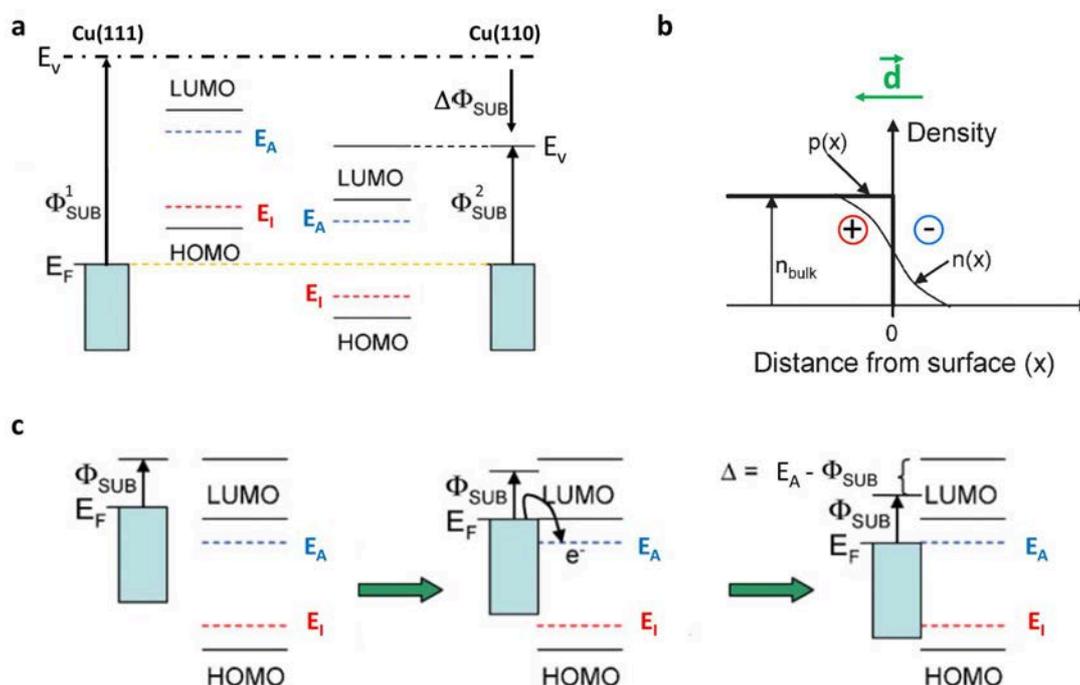


FIGURE 4.15 – (a) Décalage des niveaux d'énergie du polymère en fonction du travail de sortie du matériau. (b) Evolution des densités de charge positive et négative aux abords de la surface traduisant la fuite des électrons à l'origine de l'effet "push-back". (c) Description du transfert électronique de la surface vers les états inoccupés du polymère et de la limitation du travail de sortie du système polymère/substrat induite par cette compensation. D'après [96]

potentiel électrostatique au niveau de la surface du cristal, pouvant être fortement modifié par la physisorption d'atomes ou de molécules.

Si on s'intéresse aux densités de charges dans la direction du volume aux abords d'une surface métallique, on s'aperçoit que celle induite par les protons et son homologue induite par les électrons du cristal évoluent différemment. La densité de charges positives, liée aux protons, tend vers 0 de manière abrupte au niveau de la surface. En revanche, la densité de charges négatives liée aux électrons décroît sur une distance non nulle au-delà de la surface du cristal, comme représenté sur la figure 4.15.b. La différence entre ces deux densités liée à cette "fuite" d'électrons induit la création d'un moment dipolaire électrostatique  $\vec{d}$  qui contribue à augmenter le travail de sortie du matériau.

La physisorption d'atomes ou de molécules, en l'absence de transfert de charge entraîne une modification de cette densité électronique. La répulsion coulombienne avec les électrons de l'espèce physisorbée induit une compression de la densité d'électrons aux abords de la surface, conduisant à une réduction du moment dipolaire et donc un abaissement du travail de sortie. Cet effet est responsable dans le cas de l'adsorption d'une monocouche de xénon sur le cuivre, d'une diminution du travail de sortie de 0.6 eV ce qui est loin d'être négligeable [138]. Bien entendu, dans notre cas, cet effet se doit d'apparaître sur les deux types de surface ((111) et (110)). On peut néanmoins s'attendre à ce que la variation du travail de sortie soit différente dans les deux cas, en fonction de la distance d'adsorption des molécules.

**Blocage du niveau de Fermi :** On peut raisonnablement penser que dans le cas de surface ayant un travail de sortie suffisamment faible, les états initialement inoccupés de systèmes moléculaires peuvent sans problème se retrouver localisés sous le niveau de Fermi. En réalité, dans le cas de systèmes physisorbés, au sens où l'hybridation entre les états de la molécule et ceux du substrat est faible, on se heurte à un phénomène appelé blocage du niveau de Fermi (en anglais "Fermi-level pinning"), qui empêche le travail de sortie du système total de diminuer suffisamment pour permettre l'injection d'électrons dans les états LUMOs

Imaginons par exemple le cas où le travail de sortie de la surface est inférieure à l'énergie d'affinité électronique  $E_A$  de la molécule en phase gazeuse (partie gauche de la figure 4.15.c). En approchant la molécule de la surface, on va voir apparaître un transfert de charge des états du substrat vers les états inoccupés de la molécule (partie centrale de la figure 4.15.c). Ce transfert va alors entraîner la formation d'un moment dipolaire au niveau de la surface qui va contribuer à augmenter le travail de sortie, jusqu'à ce que l'énergie d'affinité électronique coïncide avec le niveau de Fermi (partie droite de la figure 4.15.c), interdisant ainsi le peuplement des états inoccupés. Cet effet est discuté expérimentalement en détail dans un article de Slawomir Braun et coll. intitulé "Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic interfaces" [96].

**Chimisorbtion et hybridation des états :** L'injection d'électrons dans les états inoccupés de molécules ou polymères semble donc impossible dans le cas de systèmes physisorbés. En revanche, des mécanismes plus complexes d'hybridation des états moléculaires avec ceux du substrat peuvent permettre le peuplement des états LUMOs. En fonction du caractère donneur ou accepteur de la molécule, cette hybridation autorise un transfert partiel de charge entre les molécules et le substrat entraînant la formation d'un moment dipolaire suffisamment important pour franchir la barrière du blocage du niveau de Fermi. Du point de vue théorique, ces mécanismes ne sont le plus souvent pas décrits par les modèles les plus simples et seuls des calculs DFT permettent de rendre compte de l'hybridation et du peuplement des états inoccupés.

### 4.7.3 Le cas du PPP

A l'heure actuelle, il est difficile d'isoler les différents mécanismes agissant sur la structure de bande des états  $\pi$  du poly-para-phénylène synthétisé. Plusieurs calculs DFT sont actuellement menés pour tenter de comprendre l'origine du caractère métallique du polymère ainsi que la faible amplitude du gap. Ce dernier est mesuré en ARPES à 1.15 eV et évalué théoriquement à

0.9 eV. S'il est impossible de déterminer expérimentalement le gap du polymère isolé, les calculs DFT nous indiquent que celui-ci devrait être d'environ 1.45 eV, soit 0.55 eV plus grand que sur la surface. On peut comparer ces résultats à ceux obtenus sur le sexiphényle déposé sur Cu(110). Dans leur travail, P. Puschnig et coll. reportent la mesure des états HOMO et LUMO de la molécule, séparés par un gap de 1.7 eV, plus grand donc que dans le cas du polymère [139]. Dans une étude très récente, Reinisch et coll. ont également montré qu'on pouvait découpler partiellement les molécules du substrat en intercalant des atomes de césium entre les deux [140]. Pour de faibles dépôts, ce découplage a pour conséquence directe l'augmentation du gap HOMO-LUMO. Il semble donc que dans les deux cas (du polymère et du sexiphényle), l'interaction entre les états moléculaires et la surface impacte fortement l'amplitude du gap du système, tendant à réduire la valeur de ce dernier.

Si l'impact direct de la surface sur l'amplitude du gap peut être facilement mis en évidence, il n'en est pas de même pour l'origine de l'injection d'électrons dans les états LUMO. Comme nous l'avons évoqué précédemment, pour le polymère de PPP obtenu sur la surface de Cu(111), le premier état LUMO se situe à 0.9 eV au delà du niveau de Fermi. La différence des travaux de sortie entre cette surface et la (110) (de l'ordre de 0.5 eV) ne suffit pas à expliquer un tel décalage entre nos mesures et celles effectuées par S. Wang. Les calculs DFT réalisés ont révélé que, dans notre cas, la distance séparant le polymère du dernier plan atomique de la surface est très faible, de 2.2 Å. Il est très probable que les états moléculaires du polymère soient fortement hybridés avec ceux du substrat ce qui peut éventuellement se traduire par un transfert de charge et une diminution conséquente du travail de sortie. Des calculs de densité d'états du système en fonction de la distance polymère-surface devraient nous permettre très prochainement d'apporter de nouveaux éléments à cette discussion.

## 4.8 Conclusion

Dans cette section nous avons réalisé l'étude des propriétés électroniques du polymère S "transverse" de poly-para-phénylène synthétisé sur la surface de Cu(110) à l'aide des molécules de DBB et DIB. Par ARPES, nous avons mesuré la structure de bande des états  $\pi$  du système sur près de 7 eV sous le niveau de Fermi. Nous avons également montré qu'au voisinage de ce dernier, la dispersion des états est marquée par un caractère fortement anisotrope, s'effectuant principalement dans la direction parallèle aux chaînes. Cependant, des coupes à énergie constante dans les mesures de photoémission ont pu mettre en évidence la signature d'un faible couplage inter-chaînes. Par spectroscopie tunnel, nous avons également pu accéder aux états LUMOs du système. L'étude du confinement de ces états en fonction de la longueur des chaînes nous a permis de reconstruire la dispersion des électrons dans le cas du polymère infini, dont le bas de bande se situe dans les états occupés, à 400 meV sous le niveau de Fermi. La dispersion croise le niveau de Fermi en  $k_F = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$  conférant au polymère un caractère métallique unidimensionnel. En ARPES, nous avons également pu mesurer directement l'amplitude du gap HOMO-LUMO, situé intégralement sous le niveau de Fermi, et évalué à 1.15 eV.

La description phénoménologique des états  $\pi$  du polymère peut être réalisée simplement à l'aide du modèle de Hückel. Celui-ci nous a permis notamment d'estimer l'ordre de grandeur des interactions inter- et intra-chaînes par comparaison de la fonction spectrale simulée avec les mesures ARPES expérimentales. Un calcul plus complet réalisé par DFT permet quant à lui de reproduire plus fidèlement la structure de bande et de décrire à la fois l'amplitude du gap HOMO-LUMO ainsi que le caractère métallique du polymère. De nombreuses questions concernant les mécanismes induisant cette structure de bande atypique restent encore en suspens. Les calculs DFT devraient apporter très prochainement plusieurs éléments de réponses, à la fois sur le transfert de charge entre le polymère et la surface mais également sur l'origine de l'augmentation du gap constaté entre la DBB et la DIB.

## Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons présenté la caractérisation complète de la croissance des molécules de DBB et DIB sur Cu(110) et réalisé l'étude des propriétés électroniques des différentes phases formées. Au travers de ce travail, nous avons également mis en lumière un certain nombre de résultats présentant un intérêt fondamental, soit pour la synthèse de nanostructures covalentes via le couplage d'Ullmann, soit pour l'étude des interactions entre systèmes organiques et substrats métalliques.

Lorsque les molécules sont évaporées à la surface à température ambiante, elles subissent une déshalogénéation qui conduit, par le couplage d'Ullmann, à la formation de phases organométalliques hautement ordonnées. Dans ce travail, nous avons mis en évidence dans le cas de la DBB l'influence du taux de couverture sur la structure de la phase formée en présentant une nouvelle reconstruction obtenue à la saturation. Dans le cas de la DIB, seule une phase, indépendante du recouvrement, a pu être identifiée. Pour ces différentes phases, nous avons montré en STS l'existence d'une signature spectroscopique caractéristique, localisée sur les ponts cuivre, et apparaissant pour des énergies comprises entre -2.1 et -1.7 eV. Ces états confèrent au STM une certaine sensibilité chimique et nous permettent de proposer un modèle structural à la fois pour la phase saturée de la DBB et pour la DIB. Des études supplémentaires doivent à présent être menées pour tenter de généraliser ce résultat à d'autres types de surfaces et d'autres molécules. Des calculs DFT devraient également nous permettre d'appréhender l'origine de ces états et de leur localisation.

Le recuit des échantillons à 475 K entraîne la polymérisation du système sous la forme de chaînes unidirectionnelles de poly-para-phénylène. A nouveau, nous avons montré que la structure des phases formées, et notamment l'orientation des chaînes, dépendaient fortement du recouvrement initial de la surface. Contrairement aux phases organométalliques, ce comportement est observé à la fois dans le cas de la DBB et de la DIB. L'analyse des images STM, et plus spécifiquement de la quantité d'halogènes présents sur la surface en fonction de la phase, nous conduit à penser que ces derniers jouent un rôle prépondérant dans la structuration des différentes reconstructions. Les morphologies des différentes phases polymérisées ont pu être complètement déterminées à partir de l'étude des images STM et, dans le cas du polymère transverse formé par la DBB, à l'aide de la signature caractéristique des ponts cuivre restants à la surface.

Pour finir, nous avons réalisé l'étude des propriétés électroniques du polymère transverse par photoémission résolue en angle et spectroscopie tunnel. Ces deux techniques ont permis ici de mesurer à la fois la dispersion complète des états HOMOs du polymère sur une plage en énergie de près de 7 eV, mais également d'accéder à la dispersion des états LUMOs jusqu'à 1.5 eV au-delà du niveau de Fermi. Nous avons aussi mis en évidence le caractère anisotrope de ces dispersions. En ARPES, nous avons mesuré précisément l'amplitude du gap HOMO/LUMO, situé intégralement sous le niveau de Fermi, et montré l'existence d'une poche d'électrons de conduction localisé en  $\Gamma$  dans l'espace réciproque, conférant au polymère un caractère métallique quasi-unidimensionnel.

La généralisation de l'étude du polymère de PPP synthétisé à partir des molécules de DBB et DIB est intéressante à plusieurs titres. En premier lieu, celui-ci peut être obtenu sur de nombreuses surfaces et avec différents halogènes. Une étude récente menée par S. Xing et coll. a montré que l'évaporation de la DIB sur les substrats de Cu(111), et d'Ag(111) conduisait également à la formation du polymère. Il est de plus probable que des résultats similaires puissent être obtenus sur l'Ag(110) ou sur les substrats d'Au. L'extension de l'étude des propriétés électroniques à l'ensemble de ces systèmes peut apporter des informations importantes sur les mécanismes d'hybridation entre les molécules organiques et les surfaces métalliques. On peut également imaginer intercaler entre le PPP et la surface des films minces d'oxydes permettant de découpler le polymère du substrat. Une étude menée par E.M. Reinisch et coll. a montré que ce découplage est possible dans le cas du sexiphényle déposé sur Cu(110) par intercalation de césium intervenant après la synthèse du film moléculaire [140].

Des recherches peuvent également être menées pour fonctionnaliser ce système. On peut envisager par exemple faire croître le polymère sur des surfaces vicinales pour obtenir à la fois un système parfaitement ordonné, à l'image du polymère transverse, mais ne présentant qu'une seule orientation à l'instar du polymère aligné. De plus la taille moyenne des chaînes est actuellement inférieure à la dizaine de nanomètres. L'évaporation des molécules à haute température est une piste envisagée pour tenter de résoudre ce problème. L'obtention de ce système sur d'autres types de surfaces tels que les surfaces semi-conductrices est également envisageable. Néanmoins la réaction d'Ullmann nécessite l'intervention d'un métal noble comme élément catalyseur. On peut donc imaginer pouvoir faire croître le système soit en coévaporant des atomes métalliques sur la surface soit en utilisant des films minces tel que la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  d'Ag/Si pour activer la réaction.

## Bibliographie

- [1] M. Madou. *Fundamentals of microfabrication : The science of miniaturization*. CRC Press (2002).
- [2] J. Bourgoin and S. Roche. *De l'assemblage à la fonctionnalisation*. Clefs CEA **52**, 61–66 (2005).
- [3] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro. *Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot*. Nature Lett. **453**, 633–637 (2008).
- [4] H. Song, Y. Kim, H. Jeong, M. Reed, and T. Lee. *Coherent tunneling transport in molecular junctions*. J. Phys. Chem. C **114**, 20431–20435 (2010).
- [5] G. Moore. *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics **38** (1965).
- [6] S. Damaraju, V. George, S. Jahagirdar, T. Khondker, R. Milstrey, et al. *A 22nm ia multi-cpu and gpu system-on-chip*. ISSCC (2012).
- [7] N. Haron and S. Hamdioui. *Why is cmos scaling coming to an end ?* (2010).
- [8] R. Feynman. *There's plenty of room at the bottom*. Engineering and Science (1960).
- [9] P. Avouris. *Manipulation of matter at the atomi and molecular levels*. Acc. Chem. Res. **28**, 95–102 (1995).
- [10] M. Crommte, C. Lutz, D. Eigler, and E. Heller. *Quantum corrals*. Physica D **83**, 98–108 (1995).
- [11] A. Saywell, W. Gren, G. Franc, A. Gourdon, X. Bouju, et al. *Manipulating the conformation of single organometallic chains on au(111)*. J. Phys. Chem. C **118**, 1719–1728 (2014).
- [12] Y. Lin, J. Appenzeller, J. Knoch, Z. Chen, and P. Avouris. *Low-frequency current fluctuations in individual semiconducting single-wall carbon nanotubes*. Nano Lett. **6**, 930–936 (2006).
- [13] M. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim. *Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons*. Phys. Rev. Lett. **98**, 206805 (2007).
- [14] M. Eremtchenko, J. Schaefer, and F. Tautz. *Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design*. Nature **425**, 602–605 (2003).
- [15] I. Diez-Perez, Y. Hihath, J. and Lee, L. Yu, L. Adamska, M. Kozhushner, et al. *Rectification and stability of a single molecular diode with controlled orientation*. Nature Chemistry **1**, 635–641 (2009).
- [16] H. Song, M. Reed, and T. Lee. *Single molecule electronic devices*. Adv. Mater. **23**, 1583–1608 (2011).
- [17] J. Son and H. Song. *Molecular scale electronic devices using single molecules and molecular monolayers*. Current Applied Physics **13**, 1157–1171 (2013).
- [18] M. Abel, S. Clair, O. Ourdjini, M. Mossoyan, and L. Porte. *Single layer of polymeric fe-phthalocyanine : An organometallic sheet on metal and thin insulating film*. J. Am. Chem. Soc. **133**, 1203–1205 (2011).
- [19] B. Calmettes, S. Nagarajan, A. Gourdon, Y. Benjalal, X. Bouju, et al. *Properties of penta-tert-butylcorannulene molecules inserted in phthalocyanine networks studied by low-temperature scanning tunneling microscopy*. J. Phys. Chem. C **113**, 21169–21176 (2009).
- [20] B. Calmettes, S. Nagarajan, A. Gourdon, M. Abel, L. Porte, et al. *Bicomponent supramolecular packing in flexible phthalocyanine networks*. Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 6994–6998 (2008).
- [21] S. Clair, O. Ourdjini, M. Abel, and L. Porte. *Two-dimensional polymer as a mask for surface nanopatterning*. Adv. Mater. **24**, 1252–1254 (2012).
- [22] R. Gutzler, H. Walch, G. Eder, S. Klotz, W. Hecklab, et al. *Surface mediated synthesis of 2d covalent organic frameworks : 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene on graphite(001), cu(111), and ag(110)*. Chem. Commun. **45**, 4456–4458 (2009).
- [23] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. Peters, et al. *Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks*. Nature Nanotech. **2**, 687–691 (2007).
- [24] P. Ruffieux, J. Cai, N. Plumb, L. Patthey, D. Prezzi, et al. *Electronic structure of atomically precise graphene nanoribbons*. ACS Nano **6**, 6930–6935 (2012).
- [25] M. Bieri, M. Nguyen, O. Groning, J. Cai, M. Treier, et al. *Two-dimensional polymer formation on surfaces : Insight into the roles of precursor mobility and reactivity*. J. Am. Chem. Soc. **132**, 16669–16676 (2010).
- [26] J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler, A. Tejada, M. Sicot, et al. *Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons*. Nature **506**, 349–354 (2014).

- [27] V. Faramarzi, F. Niess, E. Moulin, M. Maaloum, J. Dayen, et al. *Light-triggered self-construction of supramolecular organic nanowires as metallic interconnects*. *Nature Chem.* **4**, 485–490 (2012).
- [28] E. Moulin, F. Niess, M. Maaloum, E. Buhler, I. Nyrkova, et al. *The hierarchical self-assembly of charge nanocarriers : A highly cooperative process promoted by visible light*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6974–6978 (2010).
- [29] N. Giuseppone. *Toward self-constructing materials : A systems chemistry approach*. *Acc. Chem. Res.* **45**, 2178–2188 (2012).
- [30] E. Moulin, J. Cid, and N. Giuseppone. *Advances in supramolecular electronics - from randomly self-assembled nanostructures to addressable self-organized interconnects*. *Adv. Mater.* **25**, 477–487 (2013).
- [31] J. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Gunter, L. Burgi, et al. *Building supramolecular nanostructures at surfaces by hydrogen bonding*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 1230–1234 (2000).
- [32] M. Matena, M. Stohr, T. Riehm, J. Bjork, S. Martens, et al. *Aggregation and contingent metal/surface reactivity of 1,3,8,10-tetraazaperopyrene (tapp) on cu(111)*. *Chem. Eur. J.* (2010).
- [33] S. Stepanow, N. Lin, F. Vidal, A. Landa, M. Ruben, et al. *Programming supramolecular assembly and chirality in two-dimensional dicarboxylate networks on a cu(100) surface*. *ACS Nano Lett.* **5**, 901–904 (2005).
- [34] G. Pawin, U. Solanki, K. Kwon, K. Wong, X. Lin, et al. *A quantitative approach to hydrogen bonding at a metal surface*. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12056–12057 (2007).
- [35] P. Ruffieux. *Molecular lego : Bottom-up fabrication of atomically precise graphene nanostructures*. <http://www.sps.ch/fr/articles/progresse/> (2013).
- [36] H. Walch. *Molecular networks through surface-mediated reactions - from hydrogen bonds to covalent links*. These de doctorat (2010).
- [37] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, et al. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. *Science* (2004).
- [38] Q. Li, J. Owens, C. Han, B. Sumpter, W. Lu, et al. *Self-organized and cu-coordinated surface linear polymerization*. *Scientific Reports* **3**, 02102 (2012).
- [39] M. El Garah, J. MacLeod, and F. Rosei. *Covalently bonded networks through surface-confined polymerization*. *Surface Science* **613**, 6–14 (2013).
- [40] M. Lackinger and W. Heckl. *A stm perspective on covalent intermolecular coupling reactions on surfaces*. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **44**, 464011 (2011).
- [41] M. Babiloliaei and L. Diekhoner. *Molecular self-assembly at nanometer scale modulated surfaces : trimesic acid on ag(111), cu(111) and ag/cu(111)*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 11265 (2014).
- [42] J. Barth, G. Costantini, and K. Kern. *Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces*. *Nature* **437**, 671–679 (2005).
- [43] L. Cardenas, R. Gutzler, J. Lipton-Duffin, J. Brusso, L. Dinca, et al. *Synthesis and electronic structure of a two dimensional  $\pi$ -conjugated polythiophene*. *Chem. Sci.* **4**, 3263 (2013).
- [44] G. Vasseur, Y. Fagot-Revurat, M. Sicot, B. Kierren, and D. Malterre. *To be published* .
- [45] K. Wong, K. Kwon, B. Rao, A. Liu, and L. Bartels. *Effect of halo substitution on the geometry of arenethiol films on cu(111)*. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 7762–7763 (2004).
- [46] S. Lukas, G. Witte, and C. Wöll. *Novel mechanism for molecular self-assembly on metal substrates : Unidirectional rows of pentacene on cu(110) produced by a substrate-mediated repulsion*. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 028301 (2001).
- [47] T. Kawai, H. Tanaka, and T. Nakagawa. *Low dimensional self-organization of dna-base molecules on cu (111) surfaces*. *Surface Science* **386**, 124–136 (1997).
- [48] S. Clair, S. Pons, A. Seitsonen, H. Brune, K. Kern, et al. *Stm study of terephthalic acid self-assembly on au(111) : Hydrogen-bonded sheets on an inhomogeneous substrate*. *J. Phys. Chem. B* **108**, 14585–14590 (2004).
- [49] U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, et al. *Chiral kagome lattice from simple ditopic molecular bricks*. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 11778–11782 (2008).
- [50] M. Bohringer, K. Morgenstern, and W. Schneider. *Two-dimensional self-assembly of supramolecular clusters and chains*. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 324–327 (1999).

- [51] A. Pollard, E. Perkins, N. Smith, A. Saywell, G. Goretzki, et al. *Supramolecular assemblies formed on an epitaxial graphene superstructure*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 1–7 (2010).
- [52] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, and S. Mashiko. *Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape*. *Nature* **413**, 619–621 (2001).
- [53] A. Dmitriev, N. Lin, J. Weckesser, J. Barth, and K. Kern. *Supramolecular assemblies of trimesic acid on a *cu(100)* surface*. *J. Phys. Chem. B* **106**, 6907–6912 (2002).
- [54] J. Theobald, N. Oxtoby, M. Phillips, N. Champness, and P. Beton. *Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies*. *Nature* **424**, 1029–1031 (2003).
- [55] L. Perdigo, E. Perkins, J. Ma, P. Staniec, B. Rogers, et al. *Bimolecular networks and supramolecular traps on *au(111)**. *J. Phys. Chem. B* **110**, 12539–12542 (2006).
- [56] L. Bartels. *Tailoring molecular layers at metal surfaces*. *Nature Chemistry* **2**, 87–95 (2010).
- [57] S. Stepanow, N. Lin, D. Payer, U. Schlickum, F. Klappenberger, et al. *Surface-assisted assembly of 2d metal-organic networks that exhibit unusual threefold coordination symmetry*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 710–713 (2007).
- [58] U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, et al. *Metal-organic honeycomb nanomeshes with tunable cavity size*. *Nano Lett.* **7**, 3813–3817 (2007).
- [59] C. Janiak. *Engineering coordination polymers towards applications*. *Dalton Trans.* pages 2781–2804 (2003).
- [60] S. Leininger, B. Olenyuk, and P. Stang. *Self-assembly of discrete cyclic nanostructures mediated by transition metals*. *Chem. Rev.* **100**, 853–908 (2000).
- [61] M. Ruben, J. Rojo, F. Romero-Salguero, L. Uppadine, and J. Lehn. *Grid-type metal ion architectures : Functional metallosupramolecular arrays*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3644–3662 (2004).
- [62] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro. *Functional porous coordination polymers*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334–2375 (2004).
- [63] A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J. Barth, and K. Kern. *Modular assembly of two-dimensional metal-organic coordination networks at a metal surface*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 2670–2673 (2003).
- [64] M. Ruben. *Squaring the interface : "surface-assisted" coordination chemistry*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1594–1596 (2005).
- [65] N. Lin, S. Stepanow, M. Ruben, and J. Barth. *Surface-confined supramolecular coordination chemistry*. *Top. Curr. Chem.* **287**, 1–44 (2009).
- [66] T. Classen, G. Fratesi, G. Costantini, S. Fabris, F. Stadler, et al. *Templated growth of metal-organic coordination chains at surfaces*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6142–6145 (2005).
- [67] A. Seitsonen, H. Lingenfelder, M. and Spillmann, A. Dmitriev, S. Stepanow, N. Lin, et al. *Density functional theory analysis of carboxylate-bridged diiron units in two-dimensional metal-organic grids*. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5634–5635 (2006).
- [68] G. Pawin, K. Wong, D. Kim, D. Sun, L. Bartels, et al. *A surface coordination network based on substrate-derived metal adatoms with local charge excess*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8442–8445 (2008).
- [69] U. Schlickum, F. Klappenberger, R. Decker, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, et al. *Surface-confined metal-organic nanostructures from co-directed assembly of linear terphenyl-dicarbonitrile linkers on *ag(111)**. *J. Phys. Chem. C* (2010).
- [70] M. Lingenfelder, H. Spillmann, A. Dmitriev, S. Stepanow, N. Lin, et al. *Towards surface-supported supramolecular architectures : Tailored coordination assembly of 1,4-benzenedicarboxylate and fe on *cu(100)**. *Chem. Eur. J.* **10**, 1913–1919 (2004).
- [71] S. Stepanow, N. Lin, J. Barth, and K. Kern. *Surface-template assembly of two-dimensional metal-organic coordination networks*. *J. Phys. Chem. B* **110**, 23472–23477 (2006).
- [72] J. Eichhorn, T. Strunskus, A. Rastgoo-Lahrood, D. Samanta, M. Schmittel, et al. *On-surface ullmann polymerization via intermediate organometallic networks on *ag(111)**. *Chem. Commun.* **50**, 7680–7682 (2014).
- [73] S. Stankovich, D. Dikin, G. Dommett, K. Kohlhaas, E. Zimney, et al. *Graphene-based composite materials*. *Nature* **442**, 282–286 (2006).

- [74] K. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. Stormer, et al. *Room-temperature quantum hall effect in graphene*. *Science* **315**, 1379 (2007).
- [75] M. Xi and B. Bent. *Iodobenzene on cu(111) : formation and coupling of adsorbed phenyl groups*. *Surface Science* **278**, 19–32 (1992).
- [76] S. Hla, L. Bartels, G. Meyer, and K. Rieder. *Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip : Towards single molecule engineering*. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2777–2780 (2000).
- [77] S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. Knudsen, K. Gothelf, et al. *Covalent interlinking of an aldehyde and an amine on a au(111) surface in ultrahigh vacuum*. *Angewandte Chemie* **119**, 9387–9390 (2007).
- [78] S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. Knudsen, K. Gothelf, et al. *Surface synthesis of 2d branched polymer nanostructures*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4406–4410 (2008).
- [79] S. Weigelt, C. Bombis, C. Busse, M. Knudsen, K. Gothelf, et al. *Molecular self-assembly from building blocks synthesized on a surface in ultrahigh vacuum : Kinetic control and topo-chemical reactions*. *ACS Nano*. **2**, 651–660 (2008).
- [80] M. Treier, N. Richardson, and R. Fasel. *Fabrication of surface-supported low-dimensional polyimide networks*. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14054–14055 (2008).
- [81] N. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, et al. *Organized formation of 2d extended covalent organic frameworks at surfaces*. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6678–6679 (2008).
- [82] A. Cote, A. Benin, N. Ockwig, M. O’Keeffe, A. Matzger, et al. *Porous, crystalline, covalent organic frameworks*. *Science* **310**, 1166 (2005).
- [83] R. Gutzler, L. Cardenas, J. Lipton-Duffin, M. El Garah, L. Dinca, et al. *Ullmann-type coupling of brominated tetrathienoanthracene on copper and silver*. *Nanoscale* **6**, 2660–2668 (2014).
- [84] M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, et al. *Porous graphenes : two-dimensional polymer synthesis with atomic precision*. *Chem. Commun.* **45**, 6919–6921 (2009).
- [85] M. Bieri, S. Blankenburg, M. Kivala, C. Pignedoli, P. Ruffieux, et al. *Surface-supported 2d heterotriangulene polymers*. *Chem. Commun.* **47**, 10239–10241 (2011).
- [86] C. Guan, D. Wang, and L. Wan. *Construction and repair of highly ordered 2d covalent networks by chemical equilibrium regulation*. *Chem. Commun.* **48**, 2943–2945 (2012).
- [87] T. Faury, S. Clair, M. Abel, F. Dumur, D. Gigmes, et al. *Sequential linking to control growth of a surface covalent organic framework*. *J. Phys. Chem. C* **116**, 4819–4823 (2012).
- [88] G. Heimel, S. Duhm, I. Salzmann, A. Gerlach, A. Strozecka, et al. *Charged and metallic molecular monolayers through surface-induced aromatic stabilization*. *Nature Chem.* **5**, 187–194 (2013).
- [89] S. Berkebile, G. Koller, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, F. Netzer, et al. *Angle-resolved photoemission of chain-like molecules : the electronic band structure of sexithiophene and sexiphenyl*. *Appl. Phys. A* **95**, 101–105 (2009).
- [90] S. Berkebile, P. Puschnig, G. Koller, M. Oehzelt, C. Netzer, F.P. and Ambrosch-Draxl, et al. *Electronic band structure of pentacene : An experimental and theoretical study*. *Phys. Rev. B* **77**, 115312 (2008).
- [91] J. Repp, P. Liljeroth, and G. Meyer. *Coherent electron-nuclear coupling in oligothiophene molecular wires*. *Nature Phys.* **6**, 975–979 (2010).
- [92] G. Reecht, H. Bulou, F. Scheurer, and V. Speisser. *Oligothiophene nano-rings as electron resonators for whispering gallery modes*. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 056802 (2013).
- [93] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. Tautz. *Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate*. *Nature* **444**, 350–353 (2006).
- [94] H. Yamane, D. Yoshimura, E. Kawabe, R. Sumii, K. Kanai, et al. *Electronic structure at highly ordered organic/metal interfaces : Pentacene on cu(110)*. *Phys. Rev. B* **76**, 165436 (2007).
- [95] A. Kahn, N. Koch, and G. W. *Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and  $\pi$ -conjugated molecular films*. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* **2003**, 2529–2548 (41).
- [96] S. Braun, W. Salaneck, and M. Fahlman. *Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces*. *Adv. Mater.* **21**, 1450–1472 (2009).

- [97] N. Koch. *Energy levels at interfaces between metals and conjugated organic molecules*. J. Phys. : Condens. Matter **20**, 184008 (2008).
- [98] Y. Makoudi, F. Palmino, M. Arab, E. Duverger, and F. Cherioux. *Complete supramolecular self-assembled adlayer on a silicon surface at room temperature*. J. Am. Chem. Soc. **130**, 6670–6671 (2008).
- [99] B. Baris, J. Jeannoutot, J. . Luzet, F. Palmino, A. Rochefort, et al. *Noncovalent bicomponent self-assemblies on a silicon surface*. ACS nano **6**, 6905–6911 (2012).
- [100] B. Baris, V. Luzet, E. Duverger, P. Sonnet, F. Palmino, et al. *Robust and open tailored supramolecular networks controlled by the template effect of a silicon surface*. Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 4094–4098 (2011).
- [101] M. Oehzelt, L. Grill, S. Berkebile, G. Koller, F. Netzer, et al. *The molecular orientation of para-xiphenyl on cu(110) and cu(110) p(2×1)o*. ChemPhysChem **8**, 1707–1712 (2007).
- [102] P. Puschnig, S. Berkebile, A. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, et al. *Reconstruction of molecular orbital densities from photoemission data*. Science (2009).
- [103] M. Sicot, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, G. Vasseur, and D. Malterre. *Copper intercalation at the interface of graphene and ir(111) studied by scanning tunneling microscopy*. Submitted to Appl. Phys. Lett. (2014).
- [104] L. Mao J. and, Huang, Y. Pan, M. Gao, J. He, and H. Zhou1. *Silicon layer intercalation of centimeter-scale, epitaxially grown monolayer graphene on ru(0001)*. Appl. Phys. Lett. **100**, 093101 (2012).
- [105] G. Li, H. Zhou, L. Pan, Y. Zhang, J. Mao, et al. *Self-assembly of c60 monolayer on epitaxially grown, nanostructured graphene on ru(0001) surface*. Appl. Phys. Lett. **100**, 013304 (2012).
- [106] M. Sicot. *To be published* .
- [107] F. Ullmann and J. Bielecki. *Ueber synthesen in der biphenylreihe*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2174 (1901).
- [108] J. Hassan, M. Sevignon, G. Gozzi, E. Schulz, and M. Lemaire. *Aryl-aryl bond formation one century after the discovery of the ullmann reaction*. Chem. Rev. **102**, 1359–1469 (2002).
- [109] L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, et al. *Conductance of a single conjugated polymer as a continuous function of its length*. Science **323**, 1193 (2009).
- [110] J. Lipton-Duffin, O. Ivasenko, D. Perepichka, and F. Rosei. *Synthesis of polyphenylene molecular wires by surface-confined polymerization*. Small **5**, 592 (2009).
- [111] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, B. M., T. Braun, et al. *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*. Nature **466**, 470 (2010).
- [112] G. McCarty and P. Weiss. *Formation and manipulation of protopolymer chains*. J. Am. Chem. Soc. **126**, 16772–16776 (2004).
- [113] K. Chung, B. Koo, H. Kim, J. Yoon, J. Kim, et al. *Electronic structures of one-dimensional metal-molecule hybrid chains studied using scanning tunneling microscopy and density functional theory*. Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 7304–7308 (2012).
- [114] J. Park, K. Kim, K. Chung, J. Yoon, H. Kim, et al. *Interchain interactions mediated by br adsorbates in arrays of metal-organic hybrid chains on ag(111)*. J. Phys. Chem. C **115**, 14834–14838 (2011).
- [115] J. Bjork, F. Hanke, and S. Stafstrom. *Mechanisms of halogen-based covalent self-assembly on metal surfaces*. J. Am. Chem. Soc. **135**, 5768–5775 (2013).
- [116] S. Xing and J. Lipton-Duffin. *To be published* .
- [117] W. Wang, X. Shi, S. Wang, M. Van Hove, and N. Lin. *Single-molecule resolution of an organo-metallic intermediate in a surface-supported ullmann coupling reaction*. J. Am. Chem. Soc. **133**, 13264–13267 (2011).
- [118] L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, et al. *Controlling on-surface polymerization by hierarchical and substrate-directed growth*. Nat. Chem. **4**, 215–220 (2012).
- [119] M. Di Giovannantonio, M. El Garah, J. Lipton-Duffin, V. Meunier, L. Cardenas, et al. *Insight intoorganometallic intermediate and its evolution to covalent bonding in surface-confined ullmann polymerization*. ACS Nano (2014).
- [120] M. Yang, S. Jo, A. Paul, L. Avila, B. Bent, et al. *ch3i and c2h5i and au(100) : adsorption and reaction*. Surface science A **325**, 102–120 (1995).

- [121] J. Novak, M. Oehzelt, S. Berkebile, M. Koini, T. Ules, et al. *Crystal growth of para-sexiphenyl on clean and oxygen reconstructed cu(110) surfaces*. Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 14675–14684 (2011).
- [122] H. Walch, R. Gutzler, T. Sirtl, G. Eder, and M. Lackinger. *Material- and orientation-dependent reactivity for heterogeneously catalyzed carbon-bromine bond homolysis*. J. Phys. Chem. C **114**, 12604–12609 (2010).
- [123] W. Wang, X. Shi, S. Wang, J. Liu, M. Van Hove, et al. *Cooperative modulation of electronic structures of aromatic molecules coupled to multiple metal contacts*. Phys. Rev. Lett. **110**, 046802 (2013).
- [124] B. Andryushechkin, K. Eltsov, and V. Shevlyuga. *Atomic structure of chemisorbed iodine layer on cu(110)*. Surface Science **584**, 278–286 (2005).
- [125] L. Wan and K. Itaya. *In situ scanning tunneling microscopy of cu(110) : atomic structures of halide adlayers and anodic dissolution*. Journal of Electroanalytical Chemistry **473**, 10–18 (1999).
- [126] L. Cardenas. *To be published* .
- [127] M. Koch, F. Ample, C. Joachim, and L. Grill. *Voltage-dependent conductance of a single graphene nanoribbon*. Nature Nano. **7** (2012).
- [128] G. Reece, F. Scheurer, V. Speisser, Y. Dappe, F. Mathevet, et al. *Electroluminescence of a polythiophene molecular wire suspended between a metallic surface and the tip of a scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. Lett. **047403**, 2014 (112).
- [129] S. Wang, W. Wang, and N. Lin. *Resolving band-structure evolution and defect-induced states of single conjugated oligomers by scanning tunneling microscopy and tight-binding calculations*. Phys. Rev. Lett. **106**, 206803 (2011).
- [130] S. Wang, W. Wang, and N. Lin. *Emergence of localized in-gap states in conjugated polymers of branched topology*. Phys. Rev. B **86**, 045428 (2012).
- [131] J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, M. Nevius, F. Wang, et al. *A wide-bandgap metal-semiconductor-metal nanostructure made entirely from graphene*. Nature Phys. **9**, 49–54 (2013).
- [132] G. Koller, S. Berkebile, M. Oehzelt, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, et al. *Intra- and intermolecular band dispersion in an organic crystal*. Science **317**, 351–355 (2007).
- [133] M. Wiebner, J. Ziroff, F. Forster, M. Arita, K. Shimada, et al. *Substrate-mediated band-dispersion of adsorbate molecular states*. Nature Comm. **4**, 1514 (2012).
- [134] X. Crispin, V. Geskin, A. Crispin, J. Cornil, R. Lazzaroni, et al. *Characterization of the interface dipole at organic/metal interfaces*. J. Am. Chem. Soc. **124**, 8131–8141 (2002).
- [135] J. Neaton, M. Hybertsen, and S. Louie. *Renormalization of molecular electronic levels at metal-molecule interfaces*. Phys. Rev. Lett. **97**, 216405 (2006).
- [136] K. Thygesen and A. Rubio. *Renormalization of molecular quasiparticle levels at metal-molecule interfaces : Trends across binding regimes*. Phys. Rev. Lett. **102**, 046802 (2014).
- [137] P. Gartland, S. Berge, and B. Slagsvold. *Photoelectric work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111), and (112) faces*. Phys. Rev. Lett. **28**, 738–739 (1972).
- [138] K. Wandelt, K. Markert, P. Dole, A. Jablonskit, and J. Niemantsverdriett. *Surface characterization by means of photoemission of adsorbed xenon*. Surface and Interface Analysis **1988**, 15–20 (12).
- [139] P. Puschnig, G. Koller, C. Draxl, and M. Ramsey. *The structure of molecular orbitals investigated by angle-resolved photoemission*. Springer Series in Materials Science (2013).
- [140] E. Reinisch, T. Ules, p. Puschnig, S. Berkebile, M. Ostler, et al. *Development and character of gap states on alkali doping of molecular films*. New J. Phys. **16**, 023011 (2014).



# Conclusion générale



# Conclusion générale

Avec les limites imposées par l'utilisation des technologies CMOS, la synthèse bottom-up de nanostructures et l'utilisation des propriétés d'auto-assemblage de la matière sont des voies activement explorées pour tenter de répondre aux défis lancés par l'électronique moderne. Dans ce contexte, la compréhension des propriétés électroniques des surfaces nano-structurées présente un intérêt fondamental à la fois pour l'étude des mécanismes régissant la physique des systèmes de basse dimension mais également pour le développement potentiel d'applications. Au cours de ce mémoire, nous avons présenté l'analyse approfondie de deux systèmes composés d'une part par l'interface métallique d'Ag/Cu(111) et d'autre part par l'ensemble des structures synthétisées à partir des molécules de DBB et DIB évaporées sur Cu(110). Bien que fondamentalement différents, ces deux travaux sont réunis autour d'une même volonté d'appréhender et de maîtriser les propriétés de la matière à l'échelle nanoscopique.

L'étude approfondie des états de Shockley présente de nombreux intérêts à plusieurs niveaux. D'une part, ces états bidimensionnels localisés dans les derniers plans atomiques des surfaces ont démontré à plusieurs reprises qu'ils constituaient un formidable outil à la fois pour analyser la physique des liquides de Fermi mais également pour sonder le potentiel induit par différentes perturbations. Ainsi, dans sa thèse, C. Tournier-colleta a montré qu'on pouvait sonder l'effet de l'interaction électron-phonon sur le temps de vie de ces états, en étudiant leur confinement dans des nanopyramides d'Ag sur Cu(111) [1]. Les travaux réalisés par C. Didiot et coll. ont eux montré que l'analyse des gaps de la structure de bande de l'état de Shockley dans la direction parallèle aux marches de la vicinale d'Au(23,23,21) permettait d'accéder à un potentiel 1D ressenti par les électrons dans cette direction, induit par la reconstruction de surface observée sur les terrasses [2]. Dans notre travail, au travers de l'étude de la reconstruction triangulaire de la monocouche d'Ag/Cu(111), nous avons étendu les considérations réalisés par C. Didiot aux systèmes à deux dimensions et montré que l'analyse de l'amplitude des gaps de l'état de Shockley aux points de haute symétrie M et K de la zone de Brillouin nous permettait de reconstruire un pseudo-potentiel 2D associé à la reconstruction. De façon plus générale, cette méthodologie est applicable dès lors que le comportement des électrons peut être modélisé par une approche d'électrons presque libres et le potentiel traité en perturbation.

La maîtrise des propriétés des états bidimensionnels est également très intéressante pour des applications dans le domaine de l'électronique. On citera par exemple l'utilisation des hétéro-jonctions d'arséniure de galium que l'on trouve dans de nombreux composants, particulièrement dans les téléphones portables et les systèmes de télécommunications. Dans ce matériau, les électrons sont confinés à l'interface de couches de AlGaAs et de GaAs. Les propriétés de transport du matériau peuvent être modulées localement en modifiant la densité des porteurs de charges par des techniques de lithographies, permettant ainsi de former des réseaux de "fils quantiques" utilisés pour transmettre l'information [3]. Dans le cas des états de Shockley, la modification

de la structure de bande induite par la reconstruction triangulaire d'Ag/Cu, et notamment l'ouverture de gaps près du niveau de Fermi entraîne l'anisotropie des propriétés de conduction de l'interface et nous permet d'envisager des applications similaires à celles des hétérojonctions. En 2010 F.J. Garcia de Abajo et coll. ont ainsi montré qu'on pouvait en théorie utiliser cette interface pour créer des guides d'ondes permettant de confiner le transport des électrons à une dimension (figure C.1) [4]. Les propriétés de ces guides d'onde dépendent fortement de la structure de bande de l'interface près du niveau de Fermi. Dans notre étude, nous avons montré que celle-ci pouvait être modulée par l'ajout d'ada-

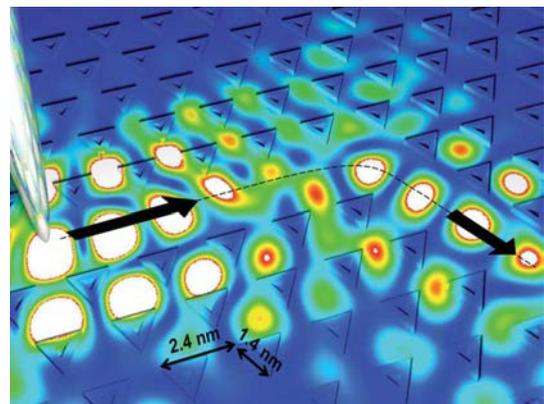


FIGURE C.1 – Représentation artistique d'un guide d'onde réalisé à partir de la reconstruction triangulaire d'Ag/Cu(111). D'après [4].

tomes de potassium sur la surface. On peut donc imaginer ajuster au besoin les propriétés de ces guides d'ondes en changeant localement la nature de la surface de Fermi.

D'un autre côté, la synthèse et la fonctionnalisation de nanostructures moléculaires organiques covalentes est un domaine qui connaît un fort essor depuis une dizaine d'années. L'objectif est à terme de réussir à utiliser ces molécules pour remplacer les composants à base de silicium que nous connaissons actuellement. Néanmoins si nous voulons un jour réussir à créer des circuits à base de molécules, nous devons apprendre à contrôler l'assemblage de millions d'entre elles dans toutes les conformations nécessaires à la réalisation d'architectures complexes (figure C.2). Comme nous l'avons vu, l'utilisation de la réaction catalytique d'Ullmann a permis, sur les surfaces métalliques, la synthèse de nombreuses nanostructures à géométries contrôlées. Ainsi, récemment, J. Cai et coll. ont reporté la synthèse "bottom-up" de nanorubans de graphène particulièrement ordonnés à partir de la polymérisation des molécules de dibromo-bianthryl [5].

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons étudié la croissance et la polymérisation des molécules de DBB et de DIB. Nous avons notamment montré qu'il était possible de former un polymère unidirectionnel de poly-para-phénylène qui peut être considéré comme le plus petit nanoruban de graphène en conformation arm-chair, de trois atomes de large. Par ARPES et STS, nous avons caractérisé la structure de bande des électrons  $\pi$  du système sur une large gamme en énergie. Nous avons notamment mis en évidence la forte anisotropie de la dispersion ainsi que l'existence d'une poche d'électrons de conduction sous le niveau de Fermi, conférant au polymère un caractère métallique unidimensionnel. Dans la plupart des matériaux organiques, la dispersion des électrons  $\pi$  est responsable des propriétés de conduction du système. En ce sens, la dispersion observée pour notre polymère ainsi que la faible amplitude du gap mesuré sont des propriétés particulièrement intéressantes. Bien entendu, le caractère métallique des chaînes est directement lié au couplage existant entre ces dernières et la surface. Dans le cas où le polymère n'est pas en contact avec le substrat, les états LUMOs sont intégralement situés au dessus du niveau de Fermi. On observe également cela pour le même polymère synthétisé sur Cu(111) [6]. Il est donc très intéressant de noter que les propriétés électroniques du matériau sont modulables et dépendantes du substrat utilisé. De plus, comme dans le cas de l'interface Ag/Cu(111), la

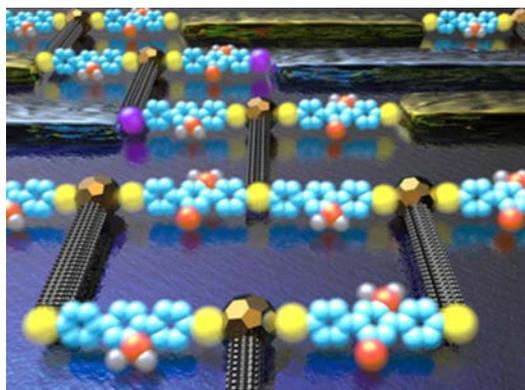


FIGURE C.2 – *représentation artistique d'un circuit électronique à base de molécules organiques* [8].

diminution du travail de sortie des surfaces métalliques engendrée par le dépôt d'alcalins offre également des perspectives intéressantes pour le contrôle des propriétés électroniques du système. Une étude très récente menée par Reinisch et coll. a en effet reportée le décalage des états d'une monocouche de para-sexiphényles déposés sur Cu(110) par intercalation de césium entre les molécules et la surface [7]. Ils accèdent ainsi en photoémission aux deux premiers états inoccupés de la molécule. Une des perspectives envisagée pour notre travail est donc de tenter de reproduire ces résultats dans le cas du polymère de PPP. Cependant il est hautement probable que l'interaction entre les halogènes et les alcalins nous conduisent à observer un comportement radicalement différent.

On termine en remarquant que l'utilisation de substrats métalliques pose de nombreux problèmes pour le développement potentiel d'applications. Des études supplémentaires doivent donc être menées pour tenter de réaliser ou de transférer le système sur des surfaces semi-conductrices, ou encore sur du graphène, successeur pressenti du silicium dans les applications CMOS.

[1] C. Tournier-Colletta et al., Phys. Rev. Lett **104**, 016802 (2010); [2] C. Didiot et al., Surf. Sci. **601**, 4029 (2007); [3] K. Kazymyrenko thèse de doctorat (2005); [4] F.J. Garcia de Abajo et al., Nanoscale **2**, 717-721 (2010); [5] J. Cai et al., Nature **466**, 470 (2010); [6] S. Wang et al., Phys. Rev. B **86**, 045428 (2012); [7] E.M. Reinisch et al., New J. Phys. **16**, 023011 (2014); [8] [http://www.asdn.net/asdn/electronics/molecular\\_electronics.shtml](http://www.asdn.net/asdn/electronics/molecular_electronics.shtml)





# Annexes



# A Techniques expérimentales

## 1 Spectroscopie de photoélectrons

### 1.1 principe de la photoémission

La spectroscopie de photoélectrons, ou photoémission, est une technique basée sur l'effet photoélectrique découvert par Hertz en 1887 et expliqué par Einstein en 1905, donnant accès aux états électroniques occupés du solide. Dans le cas de la photoémission résolue en angle (ARPES), on accède dans une certaine mesure à la structure de bande du matériau sondé.

Lorsqu'une surface est exposée à un rayonnement UV ou X d'énergie  $h\nu$ , elle peut émettre des électrons dans le vide dont l'énergie cinétique suit la loi de conservation :

$$h\nu = E_{cin} - E_i + \phi_s \quad (\text{A.1})$$

Avec  $E_i$  ( $<0$ ) l'énergie de liaison de l'état initial de l'électron dans le solide, défini par rapport au niveau de Fermi et  $\phi_s$  le travail de sortie du matériau. Bien entendu ce processus ne peut avoir lieu que si l'énergie des photons est suffisamment élevée pour que les électrons puissent au minimum franchir la barrière imposé par le travail de sortie.

On distingue principalement deux types de spectroscopies en fonction du rayonnement utilisé : la photoémission UV (UPS) qui permet d'aller sonder les bandes de valence ( $h\nu < 100$  eV), et la photoémission de rayons X (XPS) qui permet d'accéder également aux états de coeur ( $h\nu = 0.1-10$  keV). Les énergies des niveaux de coeur sont le reflet de la nature chimique des constituants du matériau ainsi que des liaisons formées entre les différents atomes. En cela l'XPS constitue un puissant outil d'analyse chimique pour les couches minces. L'UPS en revanche permet de sonder la structure de bande, moyennant quelques approximations.

Dans le cas de la photoémission résolue en angle, les électrons sont collectés par un analyseur hémisphérique qui les trie en fonction de leur énergie cinétique et de leur angle permettant d'obtenir, sur un détecteur bidimensionnel, une cartographie d'intensité en fonction de  $E$  et  $\theta$  (figure C.1.b).

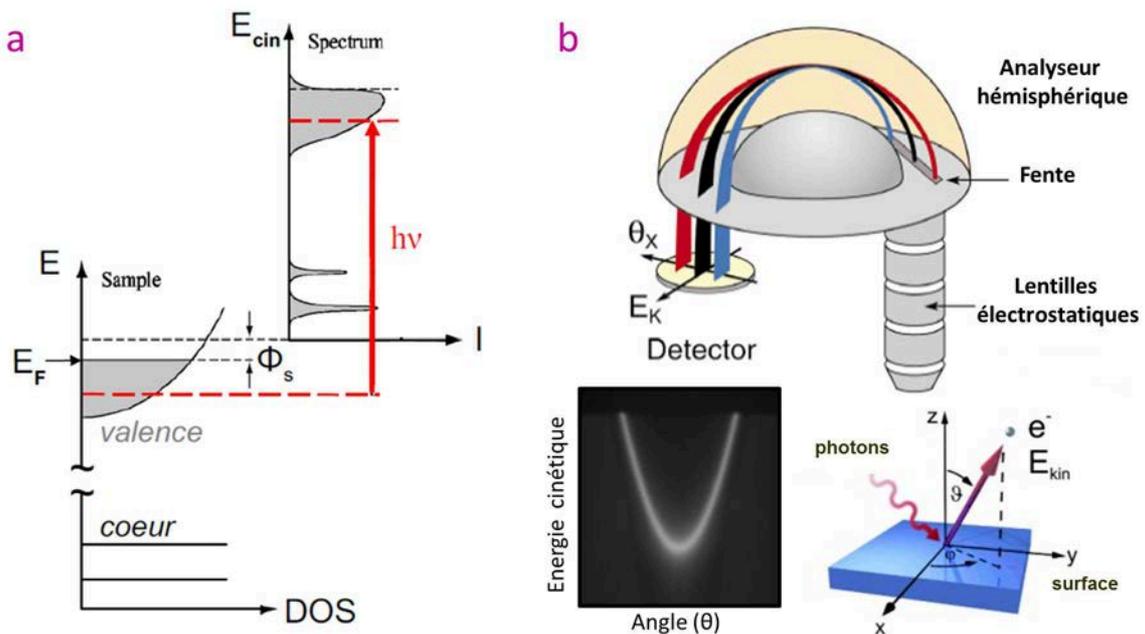


FIGURE C.1 – (a) Diagramme énergétique du processus d'excitation optique des électrons dans un solide [1]; (b) Représentation schématique de l'analyseur.

## 1.2 Photoémission résolue en angle : modèle à trois étapes

Plusieurs approches permettant d'interpréter les spectres de photoémission obtenus expérimentalement ont été proposés au cours des années [2–6]. Le modèle en une étape, discuté par Mahan en 1970 consiste à traiter l'Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière en perturbation pour exprimer les probabilités de transition entre l'état initial et l'état final à l'aide de la règle d'or de Fermi [4]. Cependant la description de l'état final notamment aux abords d'une surface est très souvent compliqué et nécessite de réaliser de nombreuses approximations. Le modèle en trois étapes introduit par Berglund et Spicer [2] consiste quant à lui à décomposer le processus en trois étapes indépendantes : une excitation optique des électrons entre deux états de Bloch du solide, un transfert des photoélectrons vers la surface et pour finir le franchissement de la surface par ces derniers. Ce modèle permet notamment d'établir les règles de transformation donnant accès au vecteur d'onde de l'état initial sondé en fonction de l'énergie et de l'angle mesuré du photoélectron.

### Excitation optique

Lors du processus de photoémission, un électron absorbe un photon d'énergie  $h\nu$  et transite d'un état de Bloch initial  $|\Psi_{\vec{k}_i}\rangle$  vers un état final inoccupé  $|\Psi_{\vec{k}_f}\rangle$ . Au cours de cette transition, dans le domaine UV, la quantité de mouvement du photon peut être négligée ce qui conduit à écrire les lois de conservation sous la forme :

$$\begin{aligned}\vec{k}_f &= \vec{k}_i \\ E_f &= E_i + h\nu\end{aligned}\tag{A.2}$$

Après excitation, le photoélectron ne pourra quitter le système que si son énergie est supérieure à celle du vide du vide. On notera également que, dans le cas d'un cristal périodique, la loi de conservation du vecteur d'onde est établie modulo un vecteur du réseau réciproque. Dans un schéma de zones étendues, celle-ci se réécrit  $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$ . Par ailleurs, L'intensité de photoémission est directement liée à la probabilité de transition entre les deux états quantiques, qui dépend de l'élément de matrice de l'Hamiltonien d'interaction  $M_{fi} = \langle \Psi_{\vec{k}_f} | H_{int} | \Psi_{\vec{k}_i} \rangle$ .

### Transfert vers la surface

Pendant cette étape, l'électron se propage vers la surface pour pouvoir ensuite être émis dans le vide. Cependant au cours du trajet, il peut subir des collisions inélastiques et perdre l'information portée sur l'énergie et le vecteur d'onde de l'état initial, contribuant alors au fond de diffusion inélastique du spectre. La plupart des électrons collectés n'ayant pas subi cette diffusion proviennent d'une profondeur dans le matériau inférieure à leur libre parcours moyen. Celui-ci est fortement dépendant de l'énergie de photons utilisée. La courbe "universelle" du libre parcours moyen en fonction de l'énergie d'excitation est donnée en figure C.2.a. Celle-ci présente un minimum dans la gamme du rayonnement UV. Pour une excitation utilisant la raie d'HeI, la distance parcourue par les électrons sans collision est de l'ordre de 10 Å soit quelques plans atomiques. L'UPS est donc une technique particulièrement adaptée à l'étude des films minces et des interfaces ainsi qu'aux états bidimensionnels pouvant se développer en surface des échantillons.

### Franchissement de la surface

**Dans la direction parallèle** à la surface, lors de la transmission du photoélectron dans le vide, la composante du vecteur d'onde  $k_{\parallel}$  est conservée, de sorte que sa quantité de mouvement à l'extérieur du cristal peut s'écrire

$$\vec{P}_{\parallel} = \hbar \vec{k}_{\parallel}\tag{A.3}$$

Rappelons que dans le cristal,  $\vec{k}$  est défini modulo un vecteur du réseau réciproque. Cela peut conduire à l'émission des photoélectrons à différents angles et souvent avec une intensité différente. En considérant uniquement la première zone de Brillouin, on peut déduire de l'équation A.3 la valeur de la composante parallèle du vecteur d'onde :

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{cin}} \cdot \sin\theta \quad (\text{A.4})$$

Avec  $\theta$  l'angle d'émission par rapport à la normale et  $E_{cin}$  son énergie cinétique (figure C.2.b). L'énergie cinétique maximum des photoélectrons émis est donnée pour ceux initialement situés au niveau de Fermi et vaut :

$$E_{cin}^{max} = h\nu - \phi_s. \quad (\text{A.5})$$

En conséquence, le vecteur d'onde parallèle maximum que l'on puisse atteindre est dépendant de l'énergie d'excitation et vaut :

$$k_{\parallel}^{max} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (h\nu - \phi_s)} \quad (\text{A.6})$$

En prenant pour référence l'énergie de la raie d'HeI et un travail de sortie du Cu(110) de 4.48 eV [8] cela conduit à trouver une valeur  $k_{\parallel}^{max} = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ , juste suffisant pour par exemple explorer l'espace réciproque dans le cas du cuivre (encore faut-il être capable de détecter des photoélectrons émis parallèlement à la surface). Plus l'énergie de photons sera élevée, plus la première zone de Brillouin sera concentrée dans un cône d'émission restreint, facilitant la mesure mais réduisant la résolution en vecteur d'onde.

**Dans la direction perpendiculaire**, le photoélectron ne peut quitter le solide que si son énergie cinétique est suffisante pour vaincre un potentiel de surface. Dans une approche où l'état final est décrit par le modèle des électrons libres on doit avoir :

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_{\perp}^2 \geq V_0 \quad (\text{A.7})$$

avec  $V_0 = E_v - E_0$  l'énergie du vide mesuré par rapport au bas de la bande  $E_0$  et  $k_{\perp}$  la composante du vecteur d'onde normale à la surface. La relation entre ce dernier et l'énergie cinétique est alors donnée par :

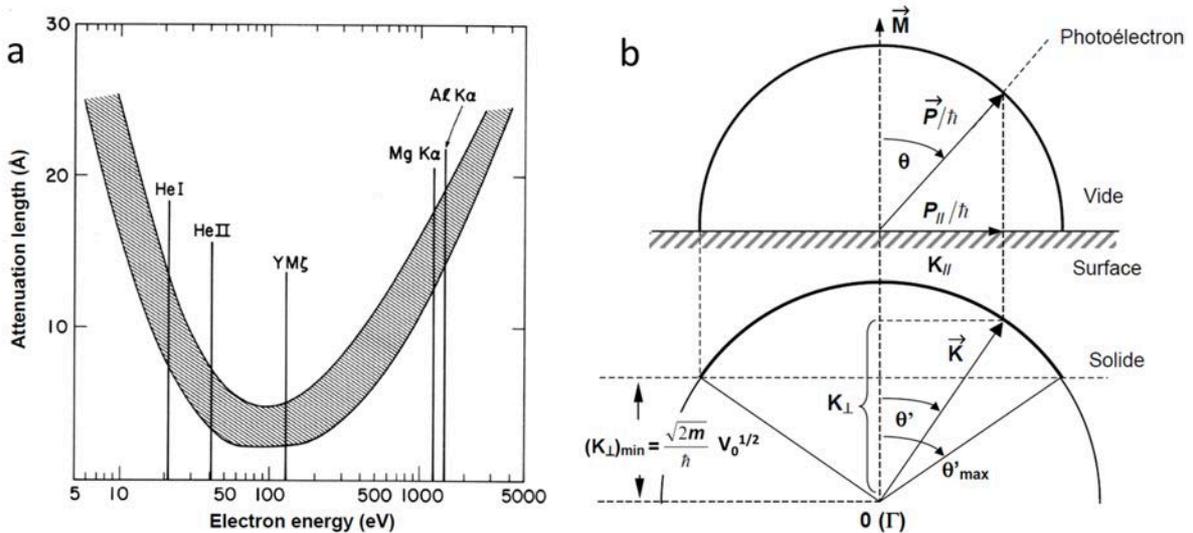


FIGURE C.2 – (a) Courbe "universelle" du libre parcours moyen des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique [7]. (b) Diagramme présentant la transformation du vecteur d'onde à la traversée de la surface [6].

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{cin} \cdot \cos^2\theta + V_0} \quad (\text{A.8})$$

Dans cette direction, le vecteur d'onde n'est donc pas conservé, le potentiel  $V_0$  agissant comme un réservoir de quantité de mouvement. Celui-ci peut être estimé soit par un calcul de structure de bande, soit de façon empirique.

### 1.3 Représentation des données

Les mesures ARPES se présentent sous la forme de cartographies d'intensité représentées en fonction de l'énergie cinétique et de l'angle polaire  $\theta$  d'émission des photoélectrons (cf figure C.1.b). En appliquant la transformation donnée par l'équation A.4, on recrée numériquement une image en fonction de l'énergie de liaison et du vecteur d'onde, comme présentée en figure C.3.a. En pratique, on choisit d'orienter l'échantillon pour que  $k_{\parallel}$  soit aligné avec une direction de haute symétrie (ici  $\Gamma M$  à gauche et  $\Gamma K$  à droite pour le système 1MC-Ag/Cu(111)).

L'enregistrement de spectres ARPES dans toutes les directions de la zone de Brillouin de la surface nous permet a posteriori de reconstruire des coupes à énergie constante, où l'intensité de photoémission est représentée dans le plan  $(k_x, k_y)$  comme le montre la figure C.3.b. Dans le cas de l'état de Shockley d'1MC-Ag/Cu(111) on visualise ainsi directement l'anisotropie de la structure de bande et l'ouverture des gaps au point M près du niveau de Fermi.

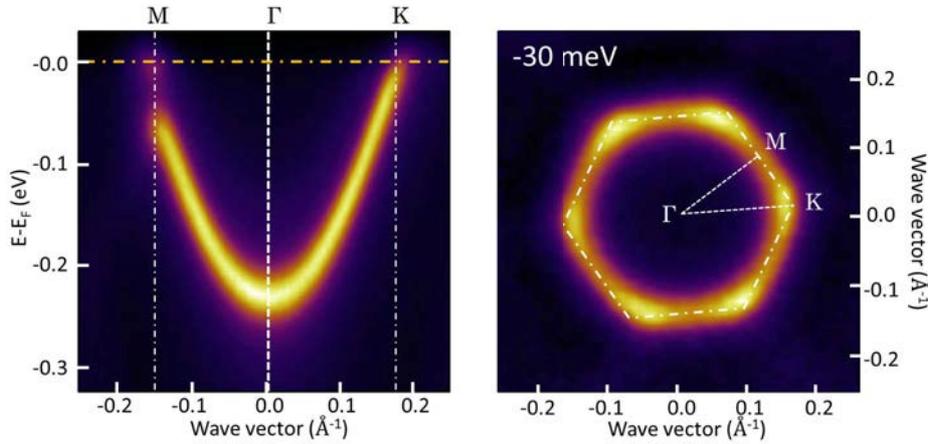


FIGURE C.3 – (a) Cartographies d'intensité ARPES en fonction de l'énergie de liaison et du vecteur d'onde dans les directions de haute symétrie  $\Gamma M$  (à gauche) et  $\Gamma K$  (à droite); (b) Cartographie d'intensité ARPES reconstruite dans le plan  $(k_x, k_y)$  pour  $E = -30$  meV

### 1.4 Mesure dans la direction perpendiculaire

Une méthode basée sur l'utilisation du rayonnement synchrotron, permet d'explorer en photoémission la structure de bande dans la direction perpendiculaire à la surface. Le principe, très simple, consiste à enregistrer des spectres ARPES dans une direction fixe (de haute symétrie) en fonction de l'énergie d'excitation  $h\nu$  (figure C.4.b). À partir des équations A.4 et A.8, on reconstruit une image de l'intensité de photoémission dans le plan  $(k_x, k_z)$ . Le potentiel de surface  $V_0$  utilisé pour calculer la composante perpendiculaire du vecteur d'onde est évalué empiriquement [9]. La figure C.4.c présente à titre d'exemple une mesure reconstruite dans la direction perpendiculaire ( $\Gamma X$ ) effectuée sur un système composé de 8 MC de Fe sur Cu(001) [10].

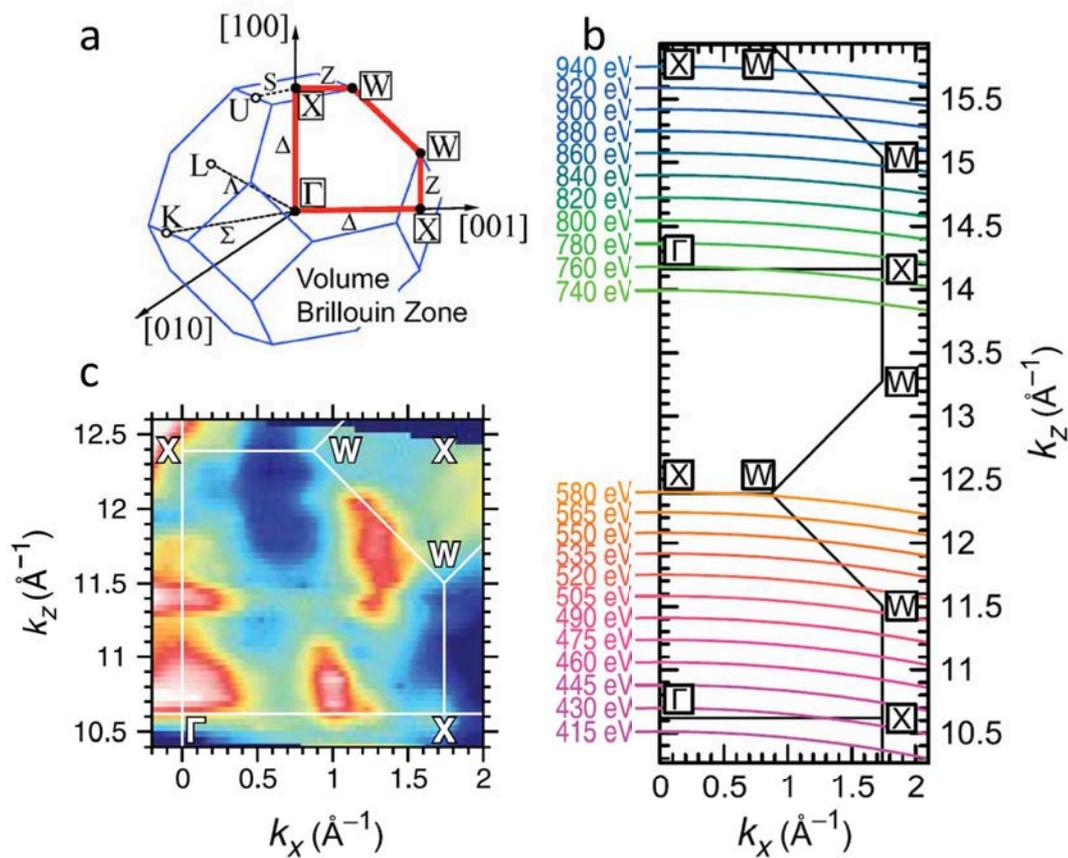


FIGURE C.4 – (a) Première zone de Brillouin tridimensionnelle d'un cristal de maille fcc ; (b) Représentation de l'évolution du vecteur d'onde  $k_z$  en fonction de l'énergie d'excitation et de la composante parallèle  $k_x$ . Le potentiel de surface  $V_0$  utilisé est de 6 eV ; (c) Cartographie d'intensité ARPES reconstruite dans le plan  $(k_x, k_z)$  repéré en rouge sur (a). D'après [9, 10].

## 2 STM/STS

Le STM (Scanning Tunneling Microscope) inventé par Binnig et Röhler en 1982 est une technique champ proche qui permet d'imager une surface dans l'espace direct avec une résolution pouvant atteindre celle de l'atome. Son principe repose sur la mesure du courant  $I_t$  transitant par effet tunnel entre une pointe et l'échantillon, au travers de la barrière de potentiel formée par le vide. Lorsque la pointe est distante de quelques angström de la surface, ce courant (typiquement de l'ordre de quelques nano-ampères) affiche une dépendance exponentielle en fonction de la distance pointe-échantillon ce qui confère au microscope une grande sensibilité aux variations du relief. La donnée de ce courant en fonction des positions X et Y nous permet de reconstruire une image topographique de la surface. Les mouvements sont assurés par des céramiques piézoélectriques qui se contractent ou se dilatent en fonction de la tension appliquée.

### 2.1 Modélisation du courant tunnel

Une modélisation réaliste de la jonction tunnel, largement acceptée aujourd'hui, a été proposée par Tersoff et Hamann [11, 12] en 1983. Ils prennent pour point de départ le formalisme de Bardeen qui établit l'expression du courant tunnel comme [13] :

$$I_t(V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{s,p} |M_{p,s}|^2 f(E_p) [1 - f(E_s + eV)] \delta(E_p - E_s) \quad (\text{A.9})$$

où  $M_{p,s}$  est la matrice de transition tunnel entre les deux états  $\psi_p$  et  $\psi_s$  de la pointe et de la surface, d'énergies respectives  $E_p$  et  $E_s$ .  $f$  représente ici la fonction de Fermi. La matrice de transfert s'écrit quant à elle [13] :

$$M_{p,s} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int d\vec{S} \cdot (\psi_p^* \vec{\nabla} \psi_s - \psi_s \vec{\nabla} \psi_p^*) \quad (\text{A.10})$$

Tersoff et Hamann font ensuite une hypothèse dans laquelle la pointe est assimilée à un puits de potentiel sphérique de hauteur de barrière  $\phi_p$  correspondant au travail de sortie du matériau. L'expression A.9 peut alors être réduite pour prendre la forme suivante :

$$I_t(V, z) \propto \frac{eV^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) \rho_p(E + eV) T(E, z) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (\text{A.11})$$

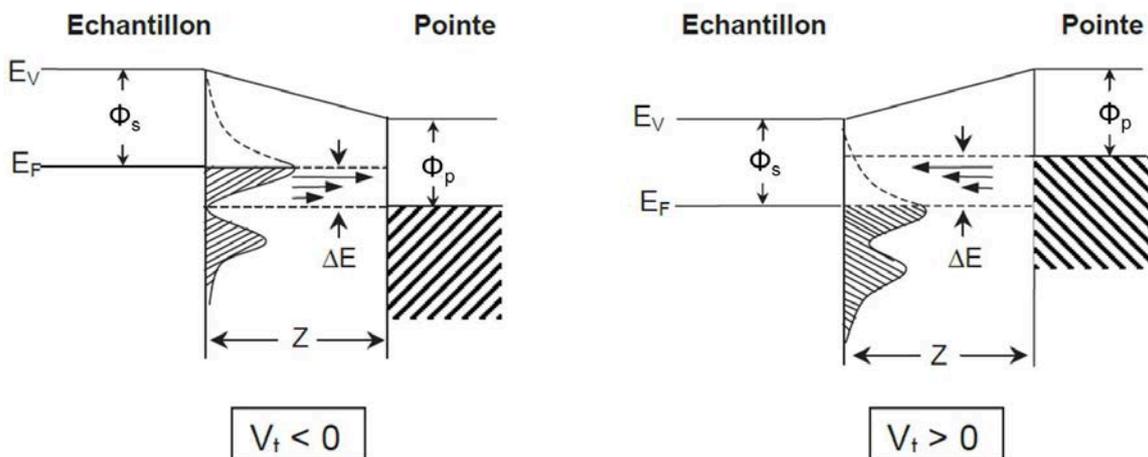


FIGURE C.5 – Diagramme énergétique de la jonction tunnel entre l'échantillon et la pointe indiquant la nature des états sondés en fonction du signe de la tension  $V$  appliquée.

Avec  $\rho_p$  et  $\rho_s$  les densités d'états de la pointe et de la surface, et  $T(E, z)$  le coefficient de transmission donné par :

$$T(E, z) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\sqrt{m_e[2\bar{\phi} - 2E + eV].z}\right) \quad (\text{A.12})$$

Avec  $2\bar{\phi} = \phi_s + \phi_p$ . Pour obtenir cette expression, on formule également l'hypothèse que la barrière de potentiel formée par le vide entre la pointe et la surface est carrée, c'est à dire peu déformée par la différence de potentiel appliquée ( $eV \ll \bar{\phi}$ ). Si à présent on considère (de manière très simplifiée) que la densité d'état de la pointe est constante et que  $T$  est indépendant de l'énergie, on finit par obtenir une expression du courant sous la forme :

$$I_t(V, z) \propto e^{-\kappa z} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E)[f(E - eV) - f(E)]dE \quad (\text{A.13})$$

Cette équation peut se réécrire à très basse température :

$$I_t(V, z, T = 0K) \propto e^{-\kappa z} \times \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(E)dE \quad (\text{A.14})$$

Le courant tunnel est donc le reflet de la densité d'état intégré entre le niveau de Fermi et l'énergie correspondant à la tension appliquée entre la pointe et la surface. En fonction du signe de cette tension, on peut sonder soit les états occupés ( $V < 0$ ) soit inoccupés ( $V > 0$ ) (figure C.5).

## 2.2 Application à la microscopie

La dépendance exponentielle du courant avec la distance pointe-échantillon peut être exploitée pour obtenir des informations sur la topographie de la surface. La méthode la plus couramment utilisée consiste à maintenir le courant à une valeur constante  $I_0$  fixée par l'utilisateur à l'aide d'une boucle de contre réaction agissant en temps réel sur la hauteur de la pointe (figure C.6a). L'enregistrement de cette distance en fonction de la position (x,y) nous donne accès à la topographie de la surface avec une résolution pouvant atteindre celle de l'atome.

Néanmoins,  $I_t$  ne dépend pas seulement de cette distance. L'équation A.14 montre également que le courant est fonction de la densité d'états locale de l'échantillon, intégrée entre le niveau de Fermi et l'énergie correspondant à la tension appliquée. Le plus souvent, cette densité d'états n'est pas constante. On observe donc une forte dépendance des images STM avec la tension appliquée. C'est le cas notamment pour la reconstruction ( $7 \times 7$ ) du Si(111) qui apparaît en topographie de façon radicalement différente lorsqu'on sonde les premiers états inoccupés (figure C.6.c) ou occupés (figure C.6.d).

Dans le cas des très basses tensions, on peut réécrire le courant comme étant directement proportionnel à la densité d'état au niveau de Fermi :

$$I_t(V, z) \propto e^{-\kappa z} \cdot \rho_s(E_F) \cdot e \cdot V \quad (\text{A.15})$$

On peut alors observer en topographie l'apparition de structures purement électroniques directement liées à la localisation de la densité d'état, telles que par exemple les ondes stationnaires apparaissant avec le confinement des états de Shockley dans des nanostructures de type "quantum corrals" (figure C.6.b)

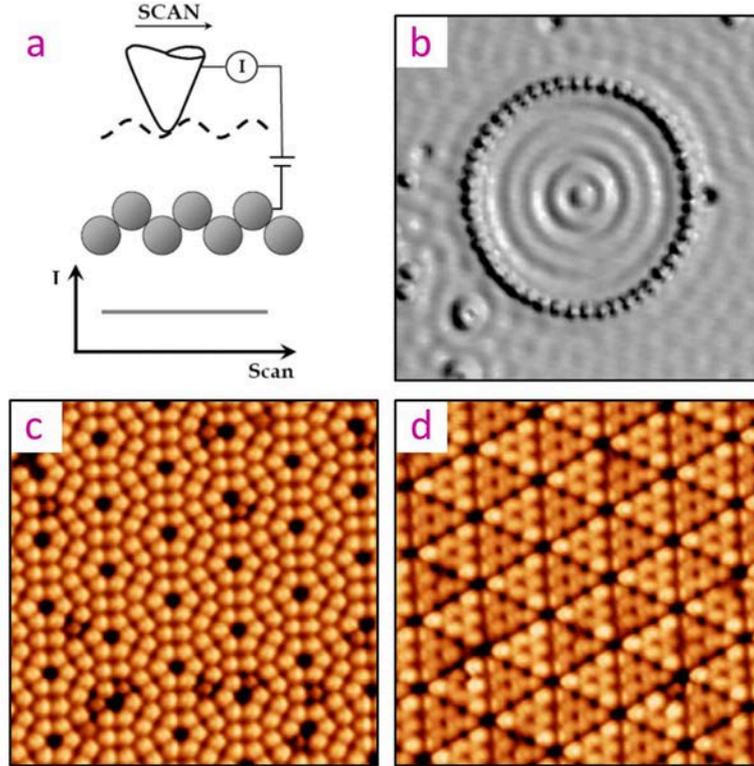


FIGURE C.6 – (a) Principe de la microscopie tunnel asservie en courant ; (b) Image STM ( $V=10$  meV) d'un enclos quantique [14] ; (c,d) Images STM de la reconstruction ( $7 \times 7$ ) du Si(111) réalisées (c) dans les états inoccupés ( $V=1.8$  V) et (d) dans les états occupés ( $V=1.8$  V) [15].

### 2.3 Application à la spectroscopie

Un second mode de fonctionnement du STM, appelé spectroscopie tunnel (STS en anglais pour "Scanning Tunneling Spectroscopy") permet de sonder plus ou moins directement la densité d'état locale de la surface en fonction de la tension appliquée  $V$ . En effet, en dérivant l'expression du courant tunnel obtenu en A.15 par rapport à la tension, on obtient une entité appelée conductivité différentielle (ou conductance) tunnel qui s'exprime comme :

$$\frac{\partial I_t}{\partial V}(V) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) [f'(E - eV)] dE . \quad (\text{A.16})$$

La dérivée de la fonction de Fermi est une gaussienne centrée sur  $eV$  de largeur à mi-hauteur  $3.2k_bT$ . Lorsque  $T$  tend vers 0, cette fonction tend vers un pic de Dirac ce qui permet de réexprimer la conductance tunnel comme simplement proportionnelle à la densité d'état :

$$\frac{\partial I_t}{\partial V}(V, T = 0K) \propto \rho_s(eV) . \quad (\text{A.17})$$

Cette technique a pour avantage de sonder à la fois les états occupés ( $V < 0$ ) et inoccupés ( $V > 0$ ) mais n'offre cependant pas la résolution en  $\vec{k}$  apporté par la photoémission.

**Détection synchrone** D'un point de vue technique, le signal de conductance tunnel est obtenu par une technique de détection synchrone consistant à ajouter à la tension  $V$  continue (appliquée entre la pointe et la surface) une modulation de faible amplitude (quelques meV) mais de grande fréquence (entre 800 et 3000 Hz). Le courant tunnel enregistré laisse alors apparaître également une modulation périodique de fréquence identique (figure C.7.a). La conductance tunnel est alors obtenue simplement en divisant les valeurs efficaces des composantes sinusoïdales de  $I$  et de  $V$ .

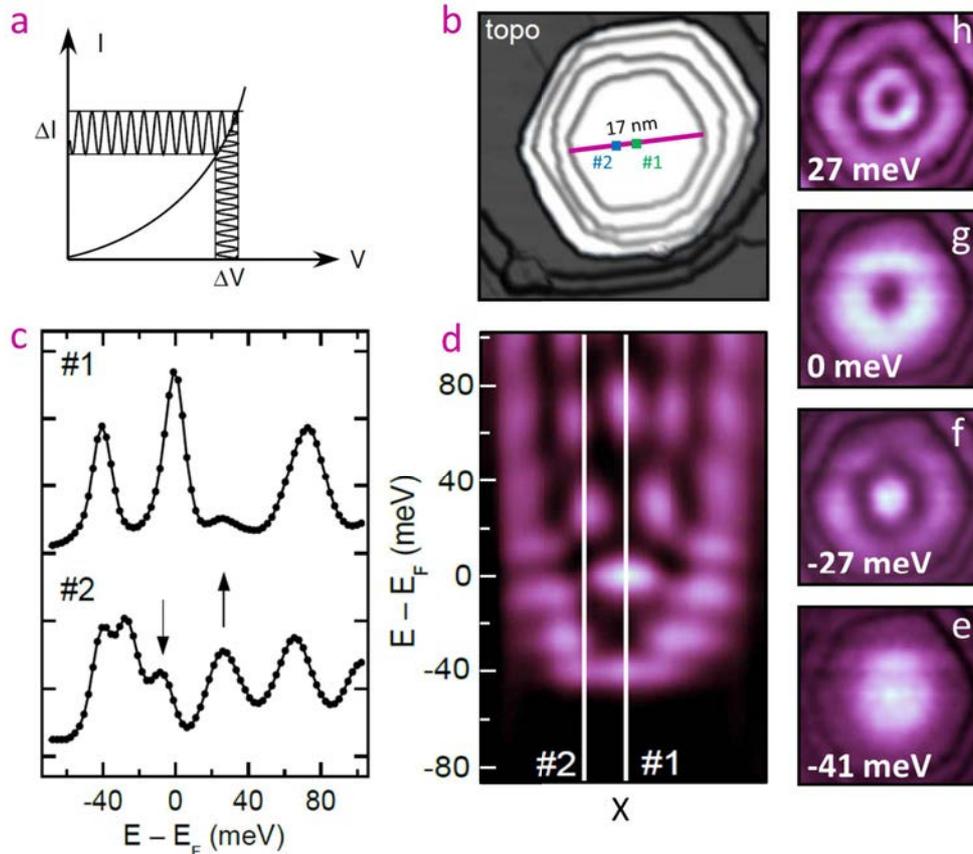


FIGURE C.7 – (a) Schéma du comportement  $I(V)$  enregistré avec l'application d'une tension comportant une modulation haute fréquence; (b) image topographique d'une nanopyramide d'Ag/Cu(111); (c) Spectres de conductance différentielle mesurés en deux points différents de la surface (reportés en (b)); (d) Représentation dans le plan  $(x, E)$  de la conductance différentielle mesurée le long de la ligne violette reportée en (b); (e-h) Représentation dans le plan  $(x, y)$  de conductance différentielle mesurée pour quatre énergies différentes.

**Modes spectroscopiques** Différents modes d'acquisition peuvent être utilisés pour explorer la densité d'état des échantillons. Le plus simple est de fixer la pointe au-dessus d'un point choisi sur la surface et d'enregistrer la conductance tunnel lors d'un balayage en tension. Par exemple, les spectres présentés en figure C.7.c, enregistrés sur une nanopyramide d'argent sur Cu(111) (figure C.7.b) présentent des pics caractéristiques du confinement des états de Shockley dans des structures bidimensionnelles de très petite taille. Lors de ce balayage, la boucle de contre réaction est désactivée de façon à maintenir la distance pointe surface constante.

Une information plus complète est donnée par l'ensemble des spectres mesurés en tout point d'une zone déterminée (la nanopyramide par exemple). On obtient la conductance  $dI/dV$  en fonction des positions  $X, Y$  et de l'énergie  $E$ . On peut ensuite représenter les données sous différentes formes, soit en montrant de simples spectres (figure C.7.c), soit en présentant les variations spatiales de la densité d'état sous la formes de cartographies d'intensité dans les plan  $(x, E)$  (figure C.7.d) où  $(x, y)$  (figure C.7.(e-h)).

**Cartes de conductance** Un dernier mode d'acquisition consiste à enregistrer la conductance tunnel à une tension donnée  $V$ , en fonction de la position  $(x, y)$  en maintenant la boucle de contre réaction active pour garder la composante continue de  $I$  constante. Cette technique a pour énorme avantage d'être beaucoup plus rapide, en permettant d'obtenir sur notre dispositif expérimentale une cartographie bidimensionnelle de la conductance en une vingtaine de minute (pour une seule énergie). Elle permet de repérer facilement et rapidement les effets spectroscopiques liés à la localisation électronique, par exemple dans le cas du confinement des états de Shockley

dans des puits quantiques. Néanmoins, les données sont à interpréter avec précaution car nous n'enregistrons plus dans ce cas la densité d'état à hauteur constante. L'expression donnée en A.17 n'est plus valable. Cet effet a été notamment discuté dans les travaux de Kliewer et coll. présentés en figure C.8 où l'on observe sur des résonateurs formés par des atomes de Mn déposés sur Ag(111) un excellent accord entre les cartes de conductances mesurées et calculées, et un fort désaccord avec la densité d'état théorique [16].

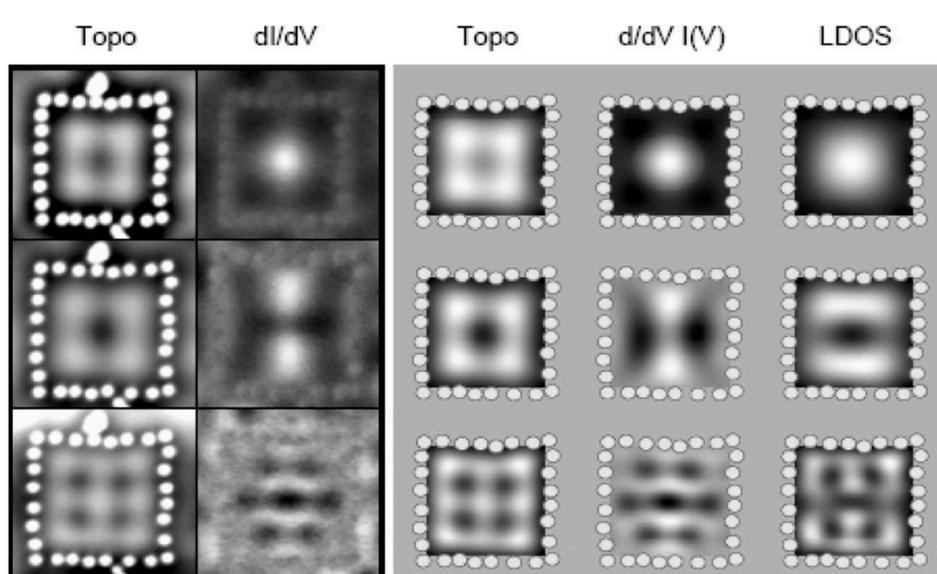


FIGURE C.8 – (A gauche) Mesures expérimentales de topographie et de conductance tunnel enregistrés dans un résonateur constitué d'atomes de Mn sur Ag(111), avec la contre réaction active. (A droite) Calculs de la topographie, de la conductance et de la LDOS dans un formalisme de diffusion multiple ; D'après [16]

## B Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse est présenté en figure C.1. Il est constitué principalement de trois chambres :

- une chambre d'épitaxie (a,b) pour l'élaboration et la caractérisation des échantillons.
- une chambre STM (c) pour la microscopie et la spectroscopie par effet tunnel.
- une chambre de photoémission (d-f) résolue en angle pour l'étude spectroscopique

On compte également un sas de petit volume (g) permettant d'introduire les échantillons dans un délai de 8 heures nécessaires à l'étuvage du dispositif ainsi qu'une chambre de stockage (h) équipée d'un carrousel permettant de conserver les échantillons sous vide. L'ensemble des chambres sont couplées entre elles et maintenues sous ultravide à l'aide de pompes turbomoléculaires et/ou ioniques permettant d'atteindre un vide de l'ordre de  $1.10^{-10}$  mbar sur l'ensemble du dispositif ( $1.10^{-11}$  mbar dans la chambre d'épitaxie). Des vannes situées entre chaque chambre permet de les isoler et au besoin de les remettre à l'air pour effectuer d'éventuelles interventions.

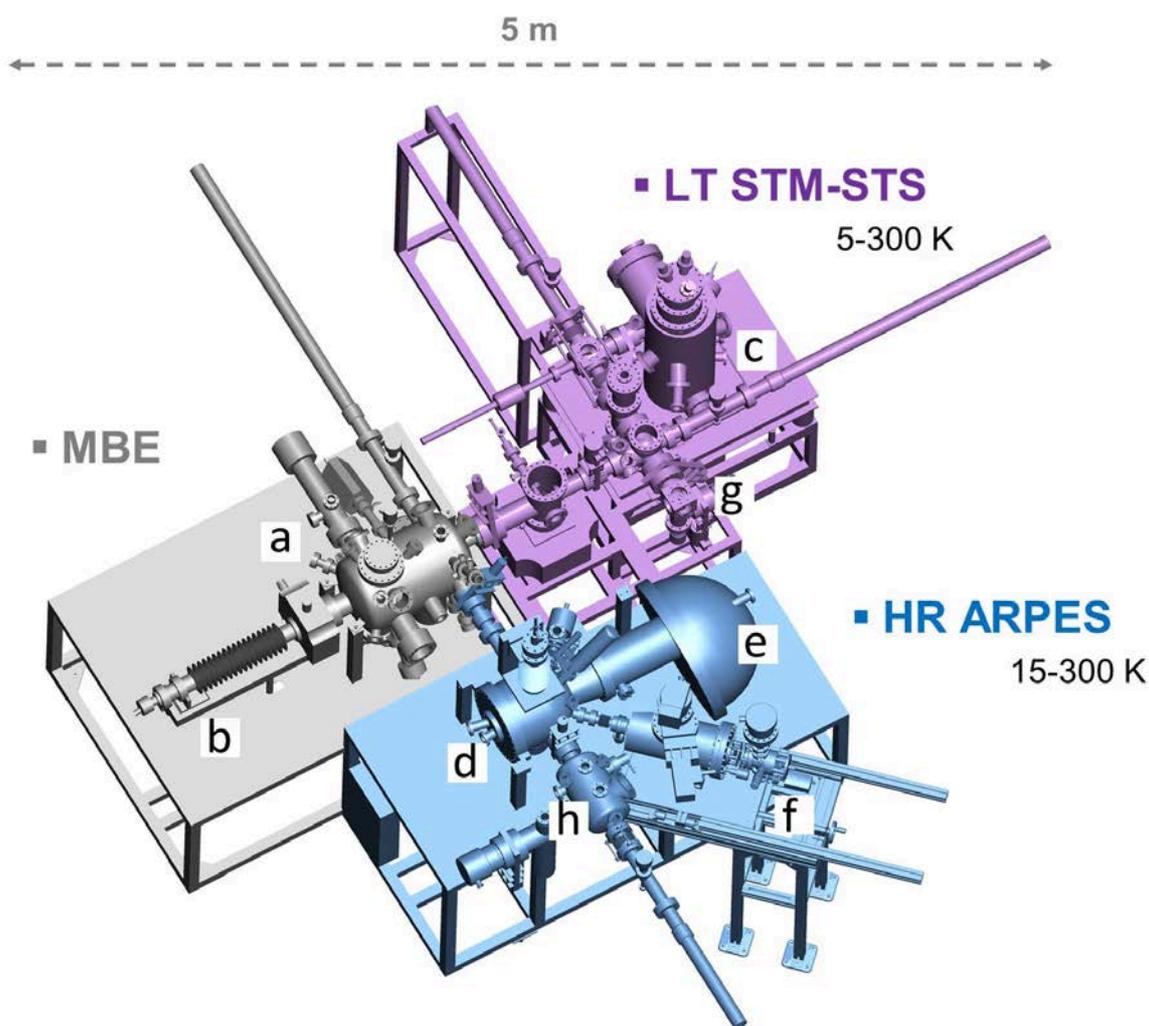


FIGURE C.1 – Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé. Avec : (a) chambre d'épitaxie ; (b) manipulateur ; (c) chambre STM/STS ; (d) chambre de photoémission ; (e) analyseur hémisphérique ; (f) Lampe UV hélium avec monochromateur ; (g) sas d'introduction ; (h) chambre de stockage

## Chambre d'épitaxie

Les moyens d'élaboration et de caractérisation primaire des échantillons sont regroupés dans la chambre d'épitaxie (MBE pour "Molecular Beam Epitaxy"). Celle-ci est équipée d'un canon à bombardement ionique permettant le nettoyage des surfaces grâce à l'accélération ions  $\text{Ar}^+$  à des énergies cinétiques comprises entre 0.5 et 4 keV. Le manipulateur est équipé d'un étage de chauffage par bombardement électronique permettant le recuit des échantillons jusqu'à des températures de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}$ . Il dispose également d'un chauffage par courant direct pour la préparation des surfaces semi-conductrices, ainsi que d'un support pouvant être refroidi à l'azote liquide. Pour l'élaboration de couches minces, la chambre est munie de cellules d'évaporation par effet Joules ou par bombardement électronique ainsi que d'une microbalance à quartz permettant d'évaluer le flux d'évaporation. La MBE dispose également d'un LEED-Auger 4 grilles OMICRON. Cette technique nous permet de contrôler simplement et rapidement la qualité des surfaces préparées mais également d'effectuer des analyses structurales approfondies. La caractérisation LEED des échantillons élaborés se révèle être de première nécessité pour la reproduction des systèmes sur des dispositifs expérimentaux extérieurs tels que les lignes synchrotron.

## Chambre de photoémission

Cette chambre est constituée d'un analyseur d'électrons hémisphérique à haute résolution en énergie et en angle, d'une lampe UV à décharge reliée à un monochromateur et d'un cryostat porte échantillon refroidi à l'azote liquide permettant des mesures à des températures entre 100 K et l'ambiante sur la surface. Le porte échantillon possède deux angles de rotation qui permettent de faire des mesures de photoémission dans des directions de haute symétrie passant par la normale à la surface. Un nouveau manipulateur 6 axes (trois rotations trois translations) refroidi à l'hélium liquide est actuellement en cours de développement et devrait permettre à terme de réaliser des mesures dans toutes les directions de l'espace réciproque à des températures de l'ordre de 10K.

**Lampe UV** Le rayonnement UV est produit grâce à une lampe à décharge SPECS UVS-300, conçue pour produire un haut flux de photons à partir d'un plasma l'hélium basse pression. Des électrons sont émis par une cathode et dirigés vers la chambre à décharge où se trouve le gaz. Le spectre de l'hélium est caractérisé dans le domaine des UV par deux raies HeI d'énergie  $h\nu=21.22$  eV et HeII d'énergie  $h\nu=40.82$  eV.

**Monochromateur** La chambre à décharge est connectée à un monochromateur SPECS-TMM 302, présenté en figure C.2, par un capillaire en quartz qui assure, grâce à un système de pompage différentiel, un fort gradient de pression entre les deux chambres (typiquement  $10^{-5}$  mbar dans la lampe et  $10^{-9}$  mbar dans le monochromateur). A l'entrée du monochromateur se trouve un miroir toroïdal permettant de focaliser à l'infini le faisceau de photons incident. Un réseau sélectionne ensuite la longueur d'onde voulue en fonction de l'angle d'inclinaison et un miroir plan situé à la sortie permet de réaliner le faisceau. Cet appareil sert notamment à sélectionner une raie spécifique du spectre de gaz émis par la lampe (par exemple la raie HeI) en éliminant les satellites (HeII).

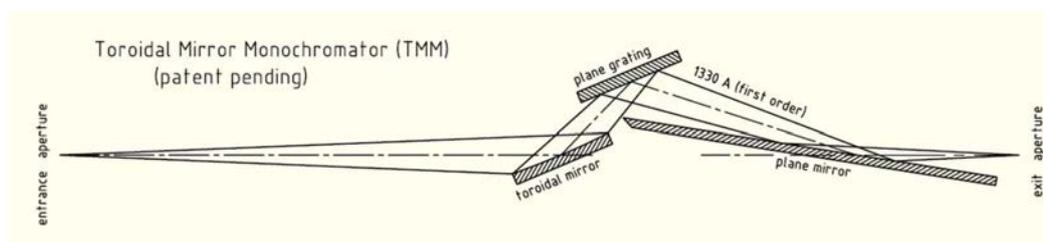


FIGURE C.2 – Schéma du monochromateur TMM-302 [17]

**Analyseur de photoélectron** La chambre de photoémission est équipée d'un analyseur SCIENTA SES-200 à haute résolution en énergie ( $\leq 5$  meV) et en angle ( $\leq 0.5^\circ$ ) La figure C.3 illustre le principe de fonctionnement qui se décompose en trois étapes :

1. Un système de lentilles électrostatiques collecte les photoélectrons pour les transférer vers l'analyseur hémisphérique selon deux modes de fonctionnement : un mode de résolution spatiale et un mode de résolution angulaire. Les photoélectrons émis sont ralentis (éventuellement accélérés) à l'entrée de l'analyseur pour ramener leur énergie cinétique autour d'une valeur de référence appelée Pass Energy (typiquement 5, 10 20 ou 50 eV). Un système de fente est installé entre les lentilles et l'analyseur (celles-ci sont courbes pour le mode résolu spatialement et droite pour le mode résolu en angle). La taille des fentes (de 0.2 à 4mm) ainsi que le Pass Energy déterminent la résolution en énergie et en angle de l'analyseur.
2. A l'intérieur de l'analyseur, les électrons suivent une trajectoire qui dépend de leur énergie cinétique et de leur angle d'émission, ce qui permet de les répartir sur le détecteur. Si leur énergie n'est pas adaptée, les électrons entrent en collision avec les parois de l'analyseur. Seuls les électrons ayant une énergie égale au Pass Energy  $\pm 10\%$  sont transmis. Plus le Pass Energy est faible, plus la résolution est grande.
3. Le détecteur est composé d'un multiplicateur d'électrons bidimensionnel de gain  $10^7$  environ. Une plaque fluorescente est ensuite placée pour produire une tache lumineuse sous l'impact d'un paquet d'électrons. L'image est enregistrée par une caméra CCD. Dans le mode angulaire on obtient une cartographie d'intensité en fonction de l'énergie et de l'angle d'émission et en mode spatial, en fonction de l'énergie et de la position horizontale des photoélectrons émis.

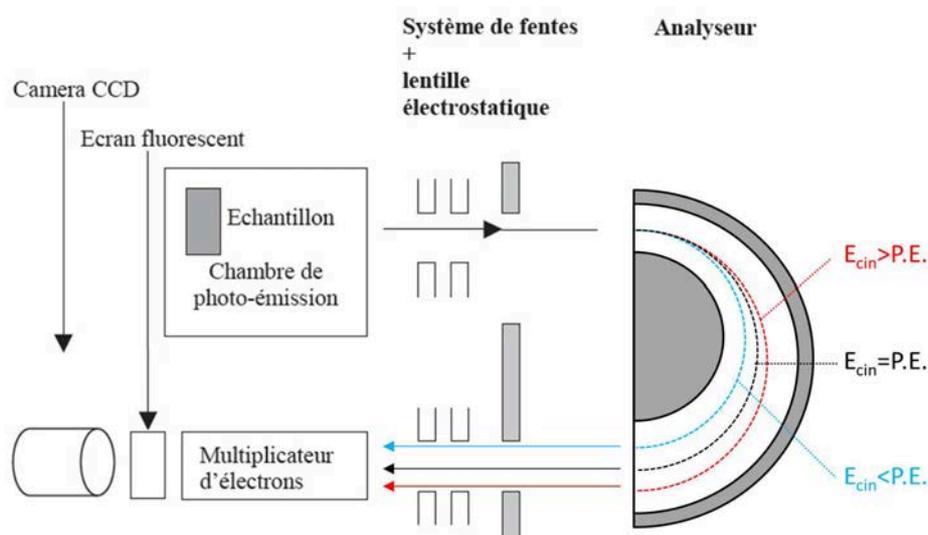


FIGURE C.3 – Représentation schématique de l'analyseur de photoélectrons.

## Chambre STM

Le dispositif est équipé d'un microscope OMICRON LT-STM opérant entre 4K et la température ambiante et permettant d'effectuer sur les échantillons de l'imagerie et de la spectroscopie par effet tunnel. Les pointes sont fabriquées en coupant un fil de PtIr avec une pince. Le mouvement tridimensionnel de la pointe est assuré par un tube piézo-électrique qui peut se courber pour la déplacer parallèlement à la surface. Ce tube est également monté sur un support mobile reposant sur des billes de saphir et déplacé par des moteurs piézo-inertiels, permettant une approche grossière de la pointe sur l'échantillon.

## C Élaboration des échantillons

### 1 Élaboration des couches d'argent

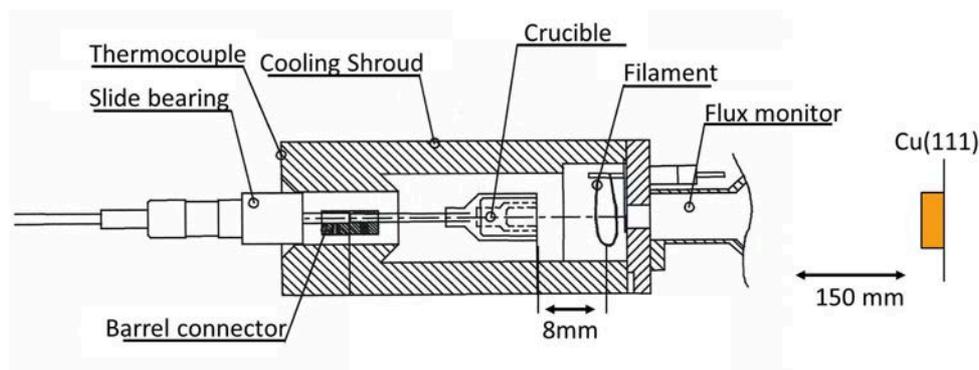


FIGURE C.1 – Représentation schématique de la cellule EFM4 Omicron équipée avec un creuset.

La croissance des couches d'argent s'effectue par jet atomique, à incidence normale, à l'aide d'une cellule EFM4 Omicron représentée schématiquement en figure C.1. L'Ag est placé à l'intérieur d'un creuset en molybdène porté à haute tension (800V). La circulation d'un courant entre 1.4 et 1.9 A dans un filament de tungstène thorié permet d'émettre des électrons qui sont accélérés vers le creuset et transfèrent leur énergie cinétique en percutant ce dernier. L'Ag porté à haute température (plusieurs centaines de degrés) se sublime pour être déposé sur l'échantillon. En sortie de la cellule, une bague collectrice polarisée permet de mesurer le courant généré par un faible pourcentage d'ions  $\text{Ag}^+$  présent dans le flux. La régulation du courant filament sur ce courant d'ion assure la stabilité et la reproductibilité des évaporations. L'Ag est dégazé une première fois en appliquant un courant d'émission (mesuré sur le creuset) de 20 mA ( $I_{fil} = 1.7\text{A}$ ). Le courant d'ions collectés augmente jusqu'à atteindre  $12 \mu\text{A}$  ce qui correspond à un flux d'évaporation d'une monocouche toute les 10s environ, mesuré à l'aide de la balance à quartz.

La surface de Cu(111) est préparée par un cycle combinant un bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$  accélérés à 1keV pendant 15 min, et un recuit par bombardement électronique de 10 min à 500 °C. L'échantillon est ensuite transféré sur l'étage froid du manipulateur pour thermaliser à température ambiante en 30 min. Pendant ce temps on redégaze rapidement l'argent dans la cellule en appliquant un courant d'émission de 15.5 mA, légèrement supérieur à celui choisis pour l'évaporation. Le flux d'ions augmente jusque  $3 \mu\text{A}$ . On redescend ensuite pour stabiliser ce dernier à  $1 \mu\text{A}$  ( $I_e = 14.1\text{mA}$ ) et on laisse la cellule thermaliser pendant 10 min. Dans ces conditions, la monocouche d'Ag est atteinte en trois minutes environ. Le taux de couverture est contrôlé a posteriori par ARPES en se référant à l'évolution caractéristique de l'état de Shockley établit par Bendounan et coll. [18]. Le temps total de préparation de l'échantillon est d'environ 2h.

## 2 Évaporation des alcalins

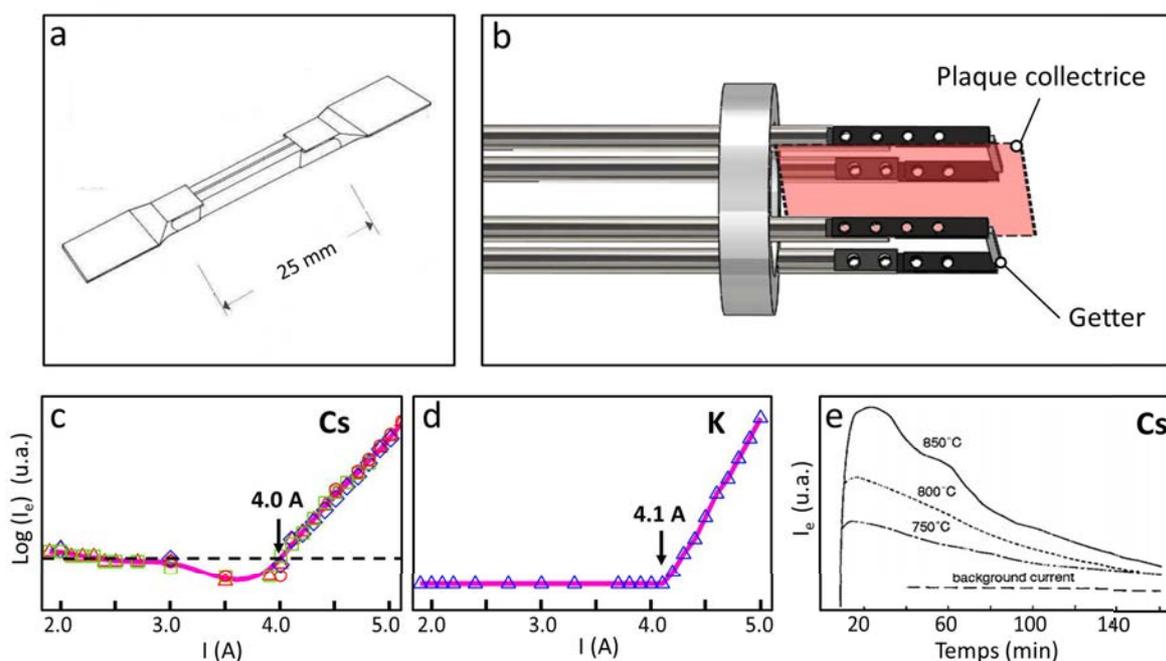


FIGURE C.2 – (a) Représentation schématique d'un getter contenant les alcalins ; (b) Représentation schématique de la cellule d'évaporation utilisée ; (c-e) Évolution du courant d'ions émis par l'évaporateur en fonction (c-d) du courant circulant dans le getter et (e) du temps d'évaporation à température constante (d'après [19]).

L'évaporation d'alcalins se fait à partir de getters standard, distribués par la société SAES, représentés schématiquement en figure C.2.a. Ces sources se présentent sous la forme de barreaux creux dans lesquels sont préservés les alcalins. Le passage d'un courant de quelques ampères dans le getter permet de chauffer ce dernier à plusieurs centaines de degrés et d'ouvrir la fente situé sur le dessus pour permettre aux alcalins de s'évaporer.

A l'instar de la cellule EFM4, nous avons installé près des getters une plaque métallique polarisée à  $-30$  V qui permet de mesurer un courant  $I_e$  provenant de la collecte d'ions  $K^+$  et  $Cs^+$  présents dans le flux d'alcalins évaporés. Ce courant, de l'ordre de la centaine de  $pA$  nous permet de caractériser avec précision le comportement des getters en fonction du courant circulant dans le barreau. On peut ainsi réguler le flux d'alcalins pour obtenir une plus grande reproductibilité des dépôts, nécessaire pour des évaporations inférieures à la monocouche.

Dans le cas du potassium et du césium, les figures C.2.c et C.2.d présentent l'évolution du logarithme de  $I_e$  en fonction de  $I$ . On mesure ainsi précisément le seuil d'activation des getters, situé à  $4.0$  A pour le césium et  $4.1$  A pour le potassium, très en deça des valeurs données dans la documentation technique (respectivement  $4.7$  et  $5.3$  A). On constate également qu'à courant constant, le flux d'alcalins évolue au cours du temps, comme le présente la figure C.2.e (issue de la documentation). Pendant les premières minutes d'évaporation, le flux augmente de façon critique. A la première utilisation, les getters sont donc dégazés pendant une quinzaine de minutes entre  $4.8$  et  $5.0$  A. Passé ce stade, le flux ne cesse de diminuer ce qui gêne considérablement la reproductibilité des dépôts. La mesure du courant d'ions permet de compenser ce phénomène.

Pour l'évaporation du potassium sur la surface d'Ag/Cu(111) le courant utilisé est en moyenne de  $4.7$  A. La surface est maintenue à température ambiante et la distance entre les getters et la surface est de  $45$  mm. Dans ces conditions, la reconstruction ( $2 \times 2$ ) de K/Cu(111) présentée en section 5.2.5 du chapitre 1 est obtenue en  $6$  min.

### 3 Évaporation des molécules de DBB et DIB

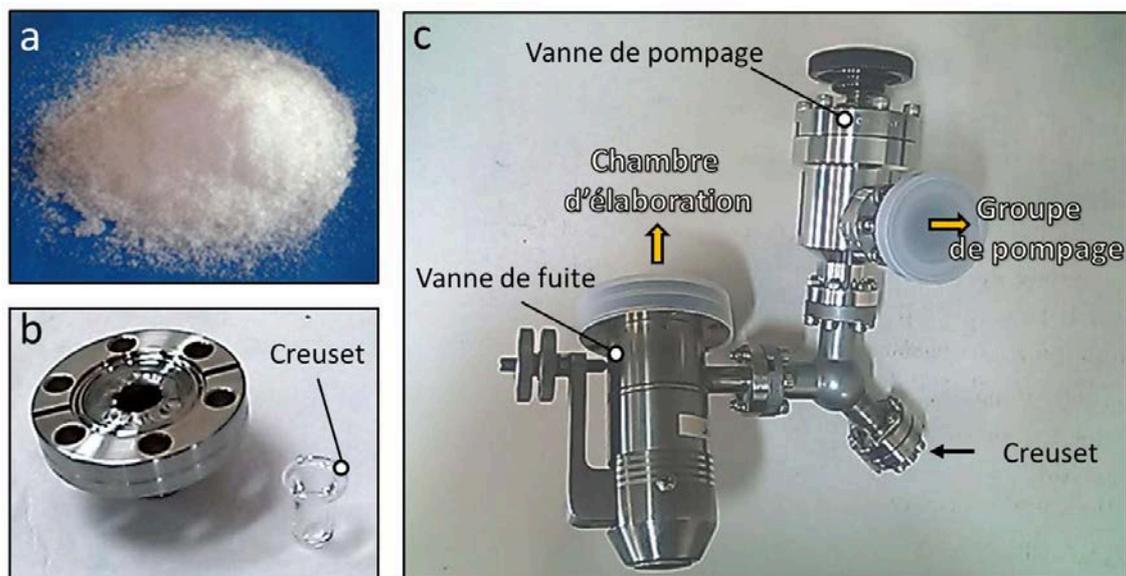


FIGURE C.3 – (a) Cristaux de DBB; (b) Creuset en quartz où sont introduit les molécules; (c) Dispositif expérimental utilisé pour l'évaporation des molécules.

Initialement, les molécules de DBB et de DIB se présentent sous la forme de petits cristaux blancs (figure C.3.a), conservés à l'air dans des récipients hermétiques. On les introduit dans un creuset en quartz (figure C.3.b) que l'on monte sur le système d'évaporation présenté en figure C.3.c. Celui-ci se compose d'une petite chambre maintenue sous vide où sont introduit les molécules. Cette chambre est connectée d'un côté à une vanne de fuite reliée directement à la chambre de préparation où se trouve l'échantillon, et de l'autre à une vanne donnant sur un groupe de pompage équipé d'une pompe turbo-moléculaire.

Suite à l'introduction des molécules, on pompe sur la chambre via le groupe en ouvrant la vanne de pompage. A température ambiante, sous vide, les molécules se subliment. Avant pompage, la pression mesurée à l'entrée du groupe est de l'ordre de  $1.0 \cdot 10^{-7}$  mbar. Pendant le pompage, cette pression remonte à environ  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mbar pour la DBB et  $1.0 \cdot 10^{-5}$  mbar pour la DIB, traduisant l'évaporation des molécules. Il est donc important pour bien nettoyer ces dernières d'utiliser un groupe de pompage atteignant au minimum un vide de base secondaire de  $10^{-7}$  mbar.

Le pompage est effectué avant chaque évaporation pendant 10 min. Au cours de cette étape, Le creuset se vide très rapidement. L'autonomie de la DBB est estimée à 2h30 soit une quinzaine d'évaporations environ. L'autonomie de la DIB n'a pas été estimée, mais est sans doute bien supérieure. Une fois cette étape effectuée, on referme la vanne de pompage et on laisse le système reposer deux minutes. On ouvre ensuite la vanne de fuite sur la chambre de préparation pour introduire les molécules. La pression de gaz introduite est de  $5.0 \cdot 10^{-9}$  mbar. Dans ces conditions, la monocouche est atteinte en une vingtaine de minutes. Dans notre cas, la surface de l'échantillon ne fait pas face à la vanne. D'autres géométries n'ont pas été testées.

## D Molécules $\pi$ conjuguées : Bases et simulations

### 1 La méthode de Hückel

#### 1.1 Hypothèses de travail

La méthode de Hückel, introduite en 1930 permet, est un modèle de chimie quantique permettant de décrire qualitativement les états électroniques de petites molécules à partir de la combinaison linéaire des orbitales atomiques. On se place ici dans le cas simple des molécules d'hydrocarbures coplanaires. Ces molécules ne contiennent que des atomes d'hydrogène et de carbone, et possèdent un plan de symétrie miroir (ici (x,y)) qui contient l'ensemble de ces derniers (figure C.1). On se limite également dans notre cas aux systèmes où tous les carbones forment avec leurs premiers voisins trois liaisons  $\sigma$  de nature  $sp^2$ .

Dans ces conditions, les fonctions d'ondes décrivant les états  $\pi$ , de symétrie impaire par rapport au plan (x,y) sont construites à partir de la combinaison linéaire des orbitales  $2p_z$  de chaque atome de carbone :

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^n c^i |2p_z^i\rangle \quad (\text{D.1})$$

Trouver les valeurs propres de l'Hamiltonien revient alors à poser

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} H_{ij} &= \langle 2p_z^i | H | 2p_z^j \rangle \\ S_{ij} &= \langle 2p_z^i | 2p_z^j \rangle \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

On formule également les hypothèses suivantes :

- L'intégrale de recouvrement des orbitales  $\pi$  entre premier voisins est supposée négligeable face aux termes hors diagonaux de l'Hamiltonien. De fait nous écrivons :

$$S_{ij} = \delta_{ij}$$

- Les intégrales de Coulomb sont identiques pour tous les atomes, ce qui se traduit par :

$$H_{ii} = \alpha_i = \alpha$$

- Tous les atomes de carbone premiers voisins sont à égale distance et leur interaction est identique. Pour i et j premiers voisins, on écrit :

$$H_{ij} = \beta_{ij} = \beta$$

- Les interactions entre seconds voisins sont négligées.

La diagonalisation (numérique) de l'Hamiltonien ainsi défini conduit à trouver n valeurs de E ainsi que les combinaisons linéaires des  $c^i$  associés permettant de reconstruire les fonctions d'onde à partir de l'équation D.1. Concrètement, les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  sont ajustés empiriquement pour reproduire au mieux les mesures expérimentales.

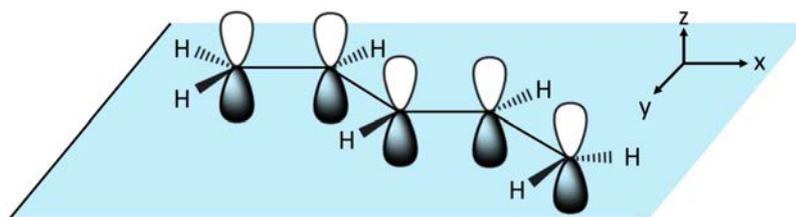


FIGURE C.1 – Construction des orbitales  $\pi$  de molécules d'hydrocarbures coplanaires.

## 1.2 La molécule d'éthylène

L'éthylène est l'exemple le plus simple permettant d'appréhender la construction des orbitales dans le modèle ainsi défini. Cette molécule ne comporte que deux atomes de carbone liés entre eux (ainsi qu'à deux atomes hydrogènes chacun). Les orbitales  $\pi$  sont donc construites à partir des deux orbitales  $p_z$  de chaque atome  $|2p_z^1\rangle$  et  $|2p_z^2\rangle$ . Dans la base de ces deux fonctions d'ondes l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{D.3})$$

La diagonalisation de l'Hamiltonien nous conduit à trouver les valeurs propres :

$$E^\pm = \alpha \pm \beta \quad (\text{D.4})$$

Et les fonctions d'ondes solutions sont de la forme

$$\Psi^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2p_z^1\rangle \pm |2p_z^2\rangle) \quad (\text{D.5})$$

Chaque atome de carbone fournit un seul électron pouvant occuper les états  $\pi$ . A l'instar de la molécule de dihydrogène, seule l'orbitale liante est occupée. De plus l'intégrale de saut  $\beta$  est négative. L'état de plus basse énergie est donc construit à partir des deux orbitales  $2p_z$  orientées dans la même direction. (figure C.2).

Expérimentalement, la séparation en énergie entre les deux états est mesurée à 7.24 eV, ce qui permet d'estimer le paramètre  $\beta$  à -3.62 eV.

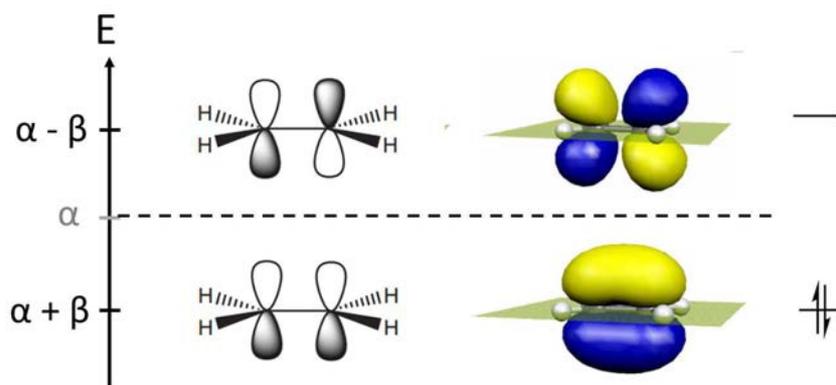


FIGURE C.2 – Représentation des orbitales  $\pi$  de la molécule d'éthylène ( $\beta < 0$ )

## 1.3 Le benzène

De la même manière, les états de molécules plus complexes peuvent être calculés simplement en quelques secondes en employant cette méthode. On prend ici l'exemple du benzène. Les états sont obtenus à partir des orbitales de chaque atome de carbone, que l'on numérote de 1 à 6 (figure C.3.a). L'Hamiltonien est alors construit simplement en écrivant  $\alpha$  pour les termes diagonaux et  $\beta$  pour les termes de couplage entre premiers voisins (figure C.3.b). Le reste de l'Hamiltonien est posée égal à 0. Le coefficient  $\beta$  apparaissant dans les coins inférieur gauche et supérieur droit de la matrice traduit le caractère cyclique de la molécule. La diagonalisation de l'Hamiltonien ainsi défini conduit à l'obtention de six niveaux d'énergies. Les orbitales correspondantes, reconstruites dans l'espace direct à partir des combinaisons linéaires des états  $2p_z$  sont représentés en figure C.3.c. Dans le cas  $\beta$  négatif, l'état de plus basse énergie est construit avec les six orbitales orientées dans la même direction. A plus haute énergie, on trouve un état deux fois dégénérés que l'on décompose sur une base arbitraire d'orbitales orthogonales. Chaque atome de carbone fournit aux états  $\pi$  un seul électron. Pour la molécule isolée, dans l'état fondamental, seuls les trois premiers états électroniques sont occupés.

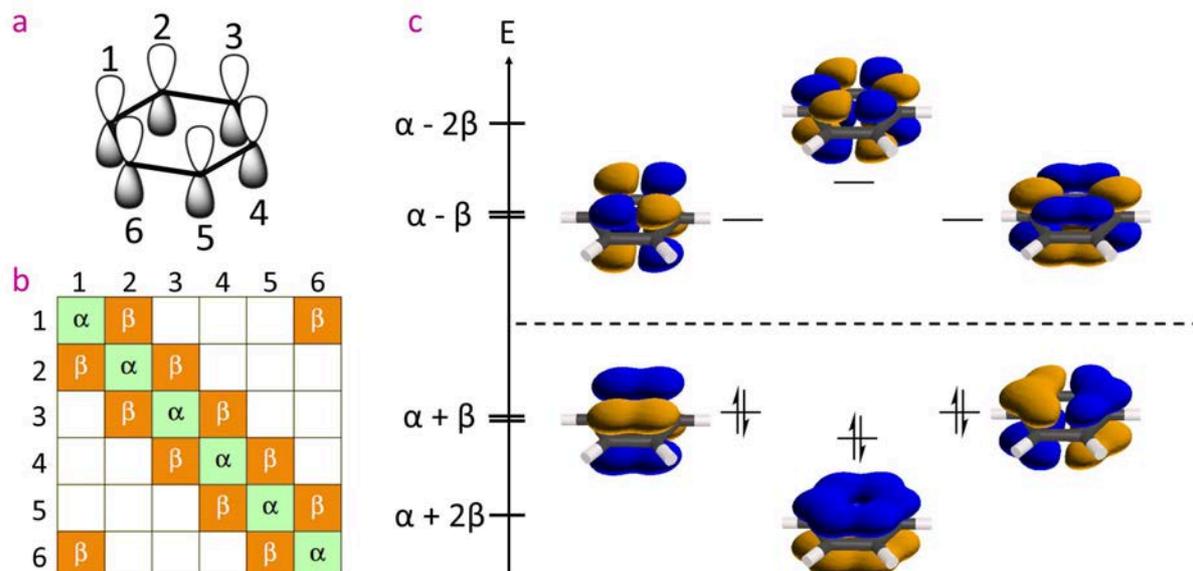


FIGURE C.3 – (a) Construction des états  $\pi$  du benzène; (b) Hamiltonien du système dans le cadre du modèle de Huckel; (c) Représentation par isosurfaces des solutions de l'Hamiltonien.

## 2 Simulation des cartographies d'intensité ARPES

Généralement, la photoémission est utilisée pour étudier la structure de bande des cristaux. Cependant, celle-ci contient également de l'information sur la distribution spatiale des électrons dans les orbitales moléculaires. La méthode présentée ici est extraite des travaux de P. Puschnig et coll. sur la simulation des mesures ARPES du pentacène et du sexiphényle à partir des orbitales moléculaires calculées par DFT [20].

Dans un modèle à une étape, l'intensité de photoémission donnée par la règle d'or de Fermi s'écrit [21, 22] :

$$I(\theta, \varphi, E_{cin}) \propto \sum_i |\langle \psi_f(\theta, \varphi, E_{cin}) | H_{int} | \psi_i \rangle|^2 \times \delta(E_i + \phi + E_{cin} - h\nu) \quad (D.6)$$

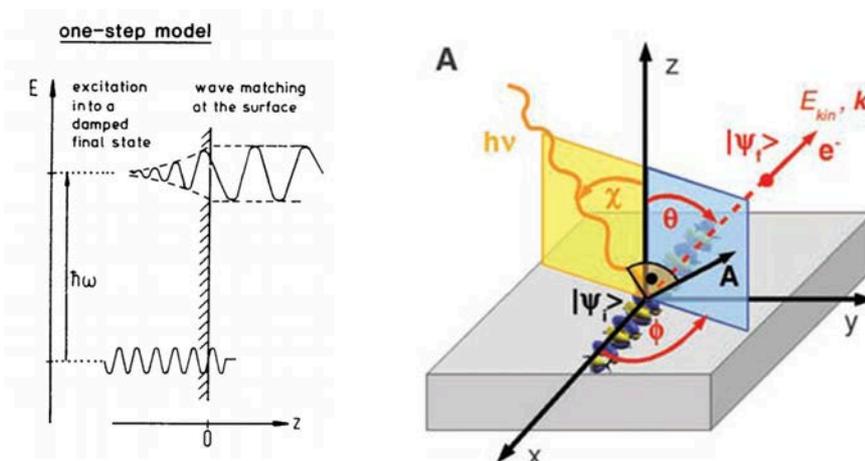


FIGURE C.4 – (a) Représentation schématique du modèle en une étape [6]; (b) Schéma de principe de la photoémission [20].

$\theta$  et  $\varphi$  sont les angles polaire et azimutal d'émission du photoélectron (figure C.4.b) Le courant  $I$  est donné par la somme des transitions s'effectuant entre l'état initial  $\psi_i$  et l'état final  $\psi_f$ . La fonction delta traduit le principe de conservation de l'énergie décrit en section 1.1. L'Hamiltonien d'interaction est défini dans l'approximation dipolaire par  $H_{int} = \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p}$ .

### Approximation des ondes planes

Dans l'approximation la plus simple, l'état final est décrit par une onde plane, caractérisé par les angles d'émission ( $\theta, \varphi$ ) ainsi que par l'énergie cinétique  $E_{cin}$  du photoélectron (ou plus simplement par le vecteur d'onde  $\vec{k}$ ). Dans cette approximation, l'intensité de photoémission établie en D.6 peut se réécrire [21] :

$$I(\theta, \varphi, E_{cin}) \propto \sum_i |\vec{A} \cdot \vec{k}|^2 \times |\tilde{\psi}_i(\vec{k})|^2 \times \delta(E_i + \phi + E_{cin} - h\nu) \quad (D.7)$$

Avec  $\vec{k} = \vec{k}(\theta, \varphi, E_{cin})$ . Dans ce cas, l'intensité  $I$  de photoémission est donc le reflet direct de la transformée de Fourier des orbitales moléculaires.

### Liens avec la photoémission

A partir de la reconstruction des orbitales moléculaires dans l'espace direct, on peut calculer numériquement la transformée de Fourier tridimensionnelle de l'état. L'état HOMO de la molécule de pentacène, calculée par DFT, ainsi que sa transformée de Fourier 3D sont représentés respectivement en figure C.5.a et C.5.b [20]. A partir de là, les cartographies d'intensité ARPES à énergie constante sont obtenues, conformément à l'équation D.7, en réalisant une coupe selon un parabololoïde (représentée en rouge sur la figure C.5.b), qui conserve l'énergie cinétique de sorte que :

$$k = \sqrt{(2m/\hbar^2) \cdot E_{cin}} \quad (D.8)$$

Le résultat obtenu dans le cas du pentacène est présenté en figure C.5.c. L'énergie cinétique utilisée pour réaliser la coupe est déterminée empiriquement. Dans le cas présenté, l'énergie choisie est de 29.8 eV, en accord avec les mesures de photoémission réalisées par Puschnig (non discutées ici dans le cas du pentacène).

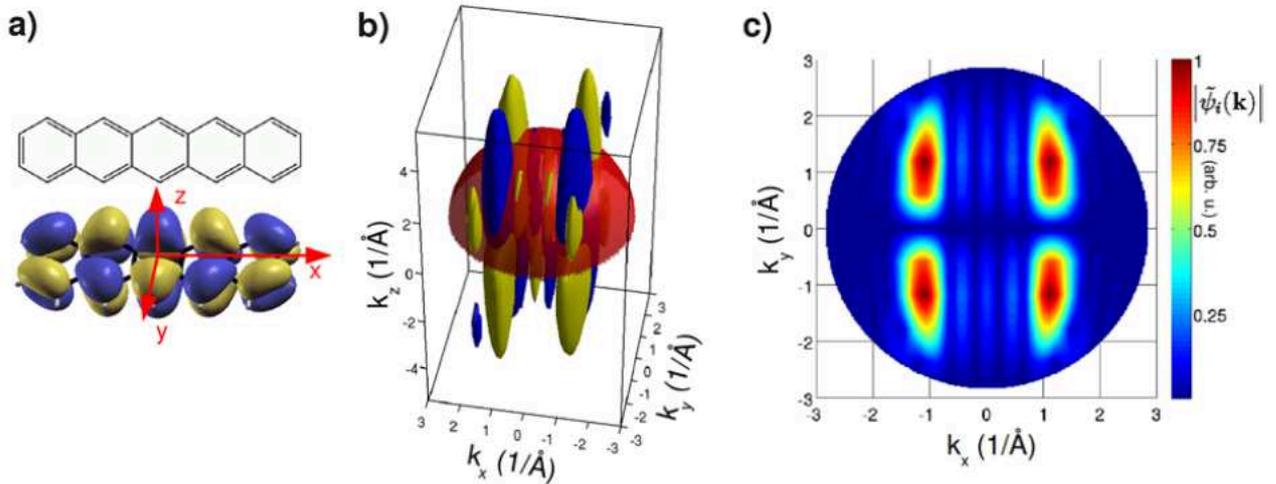


FIGURE C.5 – (a) Représentation par isosurface de l'état HOMO du pentacène ; (b) Transformée de Fourier 3D de l'orbitale présentée en (a). La demi sphère rouge représente la coupe effectuée pour l'énergie cinétique  $E_{cin}=29.8$  eV ; (c) Représentation dans le plan  $(k_x, k_y)$  de la coupe effectuée. D'après [20].

### Le cas du sexiphényle

Les mesures effectuées par P.Puschnig et coll. sur une monocouche de para-sexiphényle épitaxié sur Cu(110) permettent de comparer directement les mesures ARPES expérimentales aux cartographies simulées à partir de la méthode présentée précédemment.

Pour un dépôt inférieur à la monocouche, les molécules de sexiphényle s'orientent uniformément en s'alignant dans la direction  $[1,-1,0]$  de la surface et forment à la saturation une monocouche parfaitement ordonnée, présentée en figure C.6.a et C.6.b sur les images STM. La figure C.6.c présente une mesure ARPES réalisée sur le système dans la direction parallèle aux chaînes. La comparaison des spectres avec ceux de la surface nue conduit à identifier deux structures indiquées par les flèches bleue et rouge et interprétées comme étant la signature respective des états HOMO et LUMO de la molécule. Les cartographies d'intensité ARPES à énergie constante réalisées pour ces deux états sont présentées en figure C.6.(d,e).

Les calculs DFT [20] ainsi que le modèle de Hückel permettent tous deux de rendre compte assez fidèlement de la forme des états HOMO et LUMO, représentés par les isosurfaces sur les figures C.7.(a,b). A partir de ces états, on reconstruit les cartographies ARPES dans le plan  $(k_x, k_y)$  en effectuant la transformée de Fourier 3D comme décrit précédemment. Les résultats obtenus pour les deux méthodes sont présentées en figure C.7.(c-f) et témoignent d'un excellent accord avec les mesures expérimentales de la figure C.6.(d,e).

### Reconstruction de la dispersion

Le modèle de Hückel permet d'accéder simplement et rapidement à l'ensemble des orbitales des petites molécules comme le sexiphényle. L'ensemble des états occupés de la molécule est représenté en figure E.a. A partir de toutes ces orbitales, on reconstruit la dispersion ARPES en fonction de l'énergie du vecteur d'onde, en effectuant la transformée de Fourier de toutes les états indépendamment. L'élargissement en énergie est simulé par une lorentzienne pour reproduire la largeur spectrale obtenue expérimentalement. La dispersion ainsi reconstruite pour le sexiphényle est en très bon accord avec les mesures de photoémission effectuées par Koller et coll. [23].

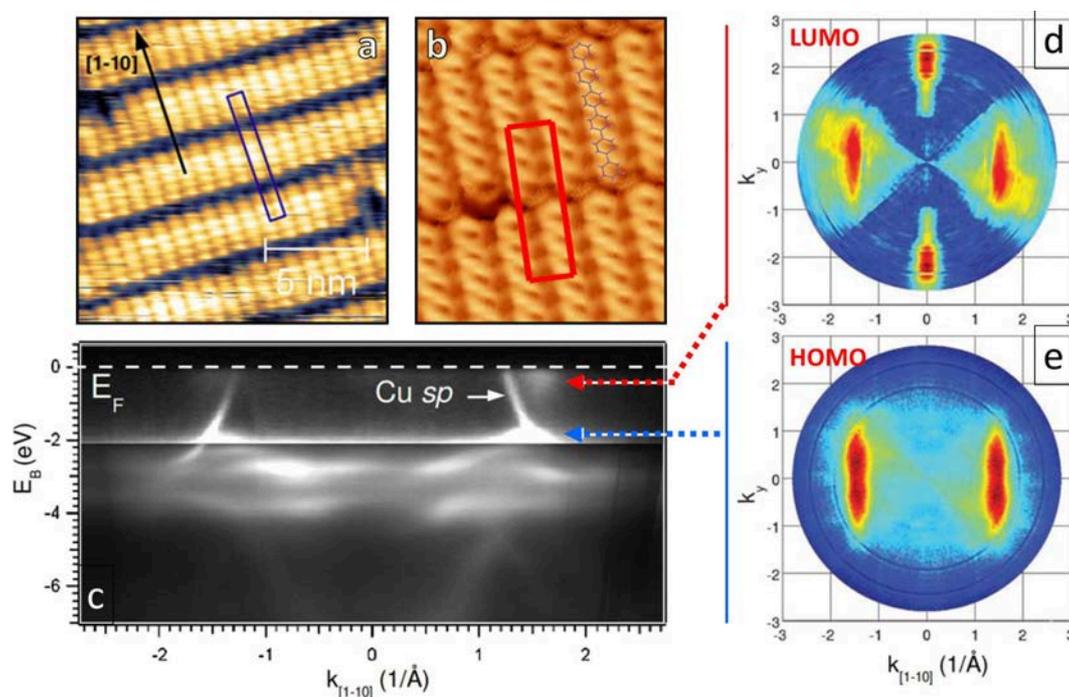


FIGURE C.6 – (a,b) Images STM de la reconstruction d'une monocouche de para-sexiphényle sur Cu(110); (c) Mesure ARPES enregistrée dans la direction parallèle aux molécules ( $h\nu = 35\text{eV}$ ); (d,e) Mesure ARPES à énergie constante dans le plan  $(k_x, k_y)$  correspondant à (d) la LUMO et (e) la HOMO de la molécule. D'après [21]

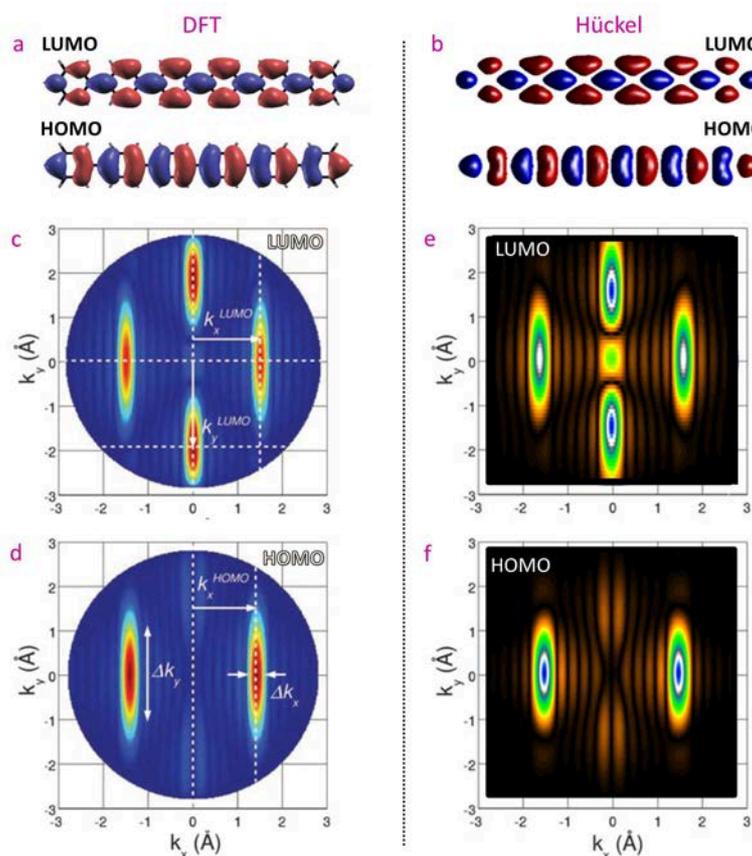


FIGURE C.7 – (a,b) Représentation par isosurfaces des états HOMO et LUMO de la molécule de *sexiphenyle* calculés par (a) DFT et (b) la méthode de Hückel; (c-f) Cartographies d'intensité ARPES à énergie constante dans le plan  $(k_x, k_y)$  simulés pour (c,e) l'état LUMO et (d,f) l'état HOMO, par (c,d) DFT et (e,f) méthode de Hückel. Les calculs DFT présentés en (a,c,d) sont extraits de [20]. Les résultats basés sur la méthode de Hückel ont été obtenus à Nancy.

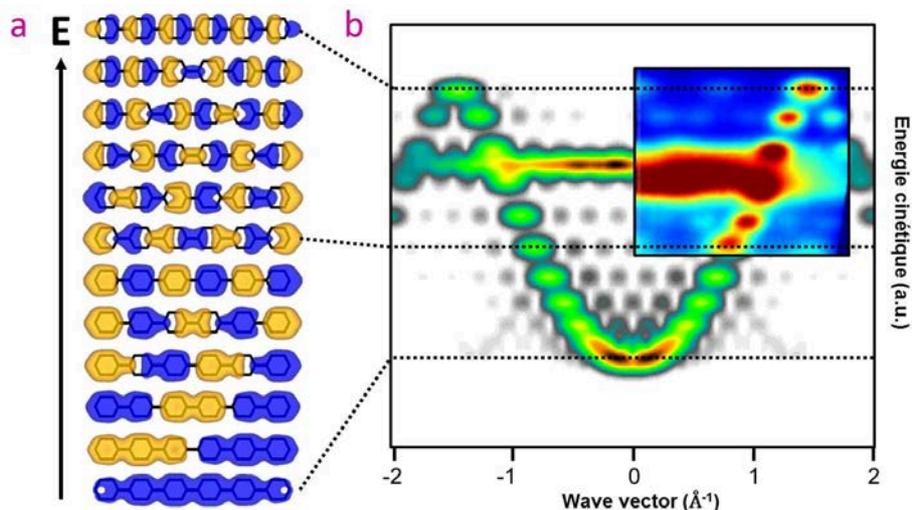
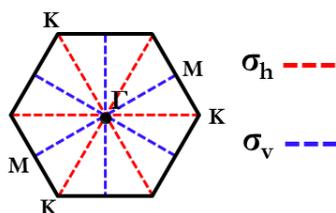


FIGURE C.8 – (a) Représentation par isosurface des états occupés du *para-sexiphenylene* en fonction de leur énergie; (b) Dispersion ARPES simulée dans le plan  $(E, k_{||})$  à partir des états présentés en (a). En insert : dispersion expérimentale du *sexiphenylene* en multicouches présenté dans [23],

## E Tables des caractères utilisées en fonction du groupe d'espace du potentiel



On rappelle que dans la nomenclature adoptée,  $\sigma_h$  désigne la famille de plans miroirs passant par le point K de la zone de Brillouin et comprenant l'axe de rotation ( $C_6$  ou  $C_3$ ).

### 1 Groupe d'espace $C_{6v}^1$ (graphène)

Point M ( $C_{2v}$ )

	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_h$
$\Gamma_M^{(1)}$	2	0	2	0

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_h$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

$$\Gamma_M^{(1)} = A_1 \oplus B_1$$

Point K ( $C_{3v}$ )

	E	$2C_3$	$3\sigma_h$
$\Gamma_K^{(1)}$	3	0	1

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_h$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0

$$\Gamma_K^{(1)} = A_1 \oplus E$$

### 2 Groupe d'espace $C_{3v}^1$ (Ag/Cu(111))

Point M ( $C_{1v}$ )

	E	$\sigma_v$
$\Gamma_M^{(1)}$	2	2

$C_{1v}$	E	$\sigma_v$
$A'$	1	1
$A''$	1	-1

$$\Gamma_M^{(1)} = 2A'$$

Point K ( $C_3$ )

	E	$C_3$	$C_3^2$
$\Gamma_K^{(1)}$	3	0	0

$C_3$	E	$C_3$	$C_3^2$
$A$	1	1	1
$E_1$	1	$\varepsilon$	$\varepsilon^2$
$E_2$	1	$\varepsilon^2$	$\varepsilon$

$$\Gamma_K^{(1)} = A \oplus E_1 \oplus E_2$$

### 3 Groupe d'espace $C_{3v}^2$

Point M ( $C_{1h}$ )

	E	$\sigma_h$
$\Gamma_M^{(1)}$	2	0

$C_{1h}$	E	$\sigma_h$
$A'$	1	1
$A''$	1	-1

$$\Gamma_M^{(1)} = A' \oplus A''$$

Point K ( $C_{3v}$ )

	E	$2C_3$	$3\sigma_h$
$\Gamma_K^{(1)}$	3	0	1

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_h$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0

$$\Gamma_K^{(1)} = A_1 \oplus E$$

## Bibliographie

- [1] C. Tournier-Colletta. *Les spectroscopies d'électrons pour sonder les excitations élémentaires dans les cristaux*. Thèse de Doctorat (2011).
- [2] C. Berglund and W. Spicer. *Photoemission studies of copper and silver : theory*. Phys. Rev. A **136**, 1030 (1964).
- [3] G. Mahan. *Angular dependence of photoemission in metals*. Phys. Rev. Lett. **24**, 1068 (1970).
- [4] G. Mahan. *Theory of photoemission in simple metals*. Phys. Rev. B **2**, 4334 (1970).
- [5] S. Kevan. *Angle-resolved photoemission-theory and current application*. Elsevier (1992).
- [6] S. Hufner. *Photoemission spectroscopy : Principles and applications*. Springer (2003).
- [7] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in solids 1*. Springer-Verlag (1978).
- [8] P. Gartland, S. Berge, and B. Slagsvold. *Photoelectric work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111), and (112) faces*. Phys. Rev. Lett. **28**, 738–739 (1972).
- [9] N. Kamakura, Y. Takata, T. Tokushima, Y. Harada, A. Chainani, et al. *Bulk band structure and fermi surface of nickel : A soft x-ray angle-resolved photoemission study*. Phys. Rev.B **74**, 045127 (2006).
- [10] J. Miyawaki, A. Chainani, Y. Takata, M. Mulazzi, M. Oura, et al. *Out-of-plane nesting driven spin spiral in ultrathin Fe=Cu(001) films*. Phys. Rev. Lett. **104**, 066407 (2010).
- [11] J. Tersoff and R. Hamann. Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [12] J. Tersoff and R. Hamann. Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [13] J. Bardeen. *Tunneling from a many-particle point of view*. Phys. Rev. Lett. **6** (1961).
- [14] M. Crommte, C. Lutz, D. Eigler, and E. Heller. *Quantum corrals*. Physica D **83**, 98–108 (1995).
- [15] C. Battaglia. *Structural and electronic properties of self-assembled nanostructures on silicon surfaces*. These de doctorat (2008).
- [16] J. Kliewer, R. Berndt, and S. Crampin. *Scanning tunnelling spectroscopy of electron resonators*. New J. Phys. **3**, 1–22 (2001).
- [17] *TMM 302 high transmission toroidal mirror monochromator*. Specs. Product information .
- [18] A. Bendouan. *Etude des propriétés électroniques et structurales des films ultra minces d'Ag sur Cu(111)*. Thèse de doctorat (2003).
- [19] P. della Porta, C. Emili, and S. Hellier. *Alkali metal generation and gas evolution from alkali metal dispensers*. Technical Report .
- [20] P. Puschnig, S. Berkebile, A. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, et al. *Reconstruction of molecular orbital densities from photoemission data*. Science (2009).
- [21] P. Puschnig, G. Koller, C. Draxl, and M. Ramsey. *The structure of molecular orbitals investigated by angle-resolved photoemission*. Springer Series in Materials Science (2013).
- [22] P. Feibelman and D. Eastman. *Photoemission spectroscopy - correspondence between quantum theory and experimental phenomenology*. Phys. Rev. B **10**, 4932 (1974).
- [23] G. Koller, S. Berkebile, M. Oehzelt, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, et al. *Intra- and intermolecular band dispersion in an organic crystal*. Science **317**, 351–355 (2007).



# Étude par ARPES et STS des propriétés électroniques de réseaux métalliques et organiques nanostructurés.

Dans ce travail nous démontrons, au travers de deux études, l'intérêt fondamental du couplage des techniques de photoémission résolue en angle (ARPES) et de spectroscopie tunnel (STS) dans l'analyse des propriétés électroniques d'interfaces nanostructurées.

Dans la première partie, nous présentons une méthodologie permettant de déduire le potentiel de surface induit par la reconstruction triangulaire d'une monocouche d'Ag/Cu(111). Cette méthode est basée sur la mesure des gaps caractérisant la structure de bande de l'état de Shockley du système aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin. L'évaporation d'adatoms de potassium permet d'augmenter le nombre de gaps accessibles en photoémission en décalant les bandes vers les états occupés. Dans un modèle d'électrons presque libres, leur amplitude nous donne accès aux premières composantes de Fourier du potentiel. La reconstruction de ce dernier dans l'espace direct nous permet ensuite de calculer la densité d'états locale que nous comparons aux mesures de conductance STS.

La seconde partie est consacrée à l'étude de la croissance et des propriétés électroniques des molécules de 1,4-dibromobenzène (DBB) et 1,4-diiodobenzène (DIB) évaporées sur Cu(110). Leur dépôt à température ambiante sur la surface entraîne la déshalogénéation des molécules et la formation de phases organométalliques. A 200°C, le système polymérise pour former des chaînes unidimensionnelles de poly(p-phénylène) parfaitement alignées. Les mesures ARPES révèlent l'existence d'une bande  $\pi$  unidimensionnelle d'états HOMOs dispersant sous le niveau de Fermi. En STS, nous observons également, pour des petites chaînes, le confinement des états LUMOs dans la partie inoccupée du spectre. Le déconfinement de ces états pour les grandes chaînes conduit à la formation d'une bande continue croisant le niveau de Fermi, conférant au polymère un caractère métallique 1D. Le gap HOMO-LUMO est alors mesuré à 1.15 eV.

**Mots clés :** Photoémission résolue en angle, microscopie et spectroscopie à effet tunnel, diffraction d'électrons lents, surface nanostructurée, structure électronique, état de Shockley, K/Ag/Cu(111), potentiel de surface, dibromobenzène, diiodobenzène, couplage d'Ullmann, polymérisation, poly(p-phénylène).

## Electronic properties of nanostructured metallic and organic interfaces studied by ARPES and STS.

In this work, through two different studies, we demonstrate the fundamental interest in the coupling of angle resolved photoemission (ARPES) and scanning tunneling spectroscopy (STS) to investigate the electronic properties of nanostructured interfaces.

In the first part we present a methodology to determine the surface potential of the triangular reconstructed one monolayer of Ag/Cu(111) interface from ARPES. This method is based on the measurement of the Shockley state band structure's gaps at the high symmetry points of the Brillouin zone. Deposition of potassium adatoms allows us to shift the surface state towards higher binding energies in order to increase the number of accessible gaps in photoemission. From the magnitude of these gaps we deduce the two first Fourier components of the potential felt by electrons using the nearly free electron model. Then we reconstruct it and calculate the local density of states in order to compare it with the conductance maps probed by STS.

In the second part we report the study of the growth and the electronic properties of the two molecules 1,4-dibromobenzene (DBB) and 1,4-diiodobenzene (DIB) evaporated on Cu(110). For room temperature deposition, we first observe their deshalogenation and the formation of an intermediate organometallic phase. Then, above 475 K, the system polymerize into a long-range ordered array of one dimensional poly(p-phenylene) polymer. ARPES intensity maps allowed us to identify a one dimensional graphene-like strongly dispersive  $\pi$ -band below the Fermi energy. By STS we also observed LUMOs confined states for small chains over the Fermi level. The loss of confinement for long chains induces the formation of a continuous dispersive band which crosses the Fermi energy, conferring a 1D metallic character to the polymer. The HOMO-LUMO gap is found to be 1.15 eV.

**Keywords :** Angle resolved photoemission, scanning tunneling microscopy and spectroscopy, low energy electron diffraction, nanostructured surface, electronic properties, Shockley state, K/Ag/Cu(111), surface potential, dibromobenzene, diiodobenzène, Ullmann coupling, polymerization, poly(p-phenylene).