

Assemblages hétéro-moléculaires à grande échelle sur une surface de silicium stable à température ambiante

**FEMTO-ST / Dpt MN2S
Groupe Nanosciences**

Baris Bulent
Doctorant 3^{ème} année

Directeur de thèse : Frédéric Cherioux (CR)

Co-directeur de thèse : Frank Palmino (Pr)

- **Approche Bottom up (approche ascendante)**

- ✓ Conception de composants **électronique moléculaire** (nano-transistor moléculaire, diode moléculaire...)
- ✓ Pallier les futures limites de l'approche **top down** (approche descendante) (2017)

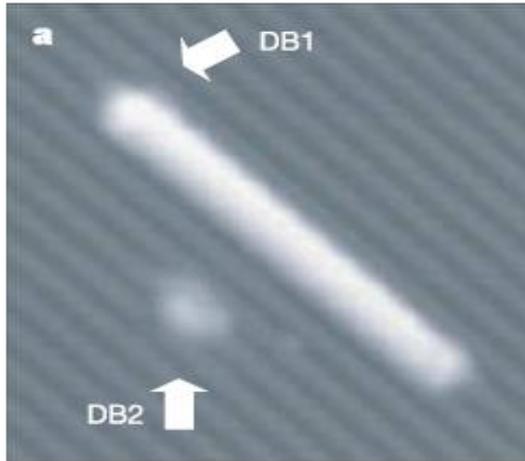
▪ Réseaux Supramoléculaires

- ✓ Interactions intermoléculaires **faible** (van der Waals, liaisons hydrogènes....)

▪ Formation des assemblages moléculaires organiques

- ✓ Subtil **équilibre** entre les interactions molécules – substrat et molécules-molécules.
- ✓ Formation des réseaux supramoléculaires : molécule **mobile** en surface

- Réseaux supramoléculaires quasi-inexistants
- ✓ Fortes interactions molécule-substrat, molécules très peu mobiles
- ✓ Dissociation, Chemisorption

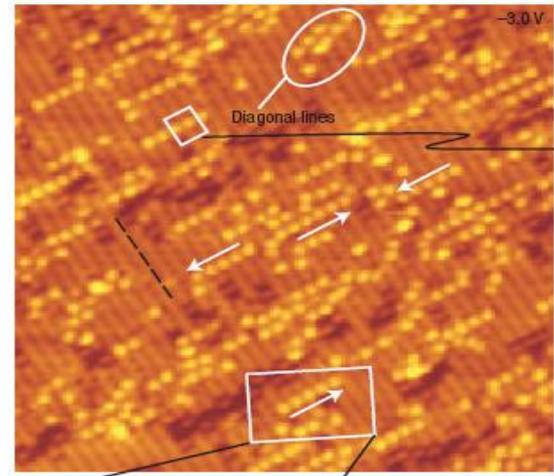


Greffage covalent

Styrène Si(100) à RT

1 ligne de 10 molécules

Wolkow, *Nature* **2005**, 435, 658



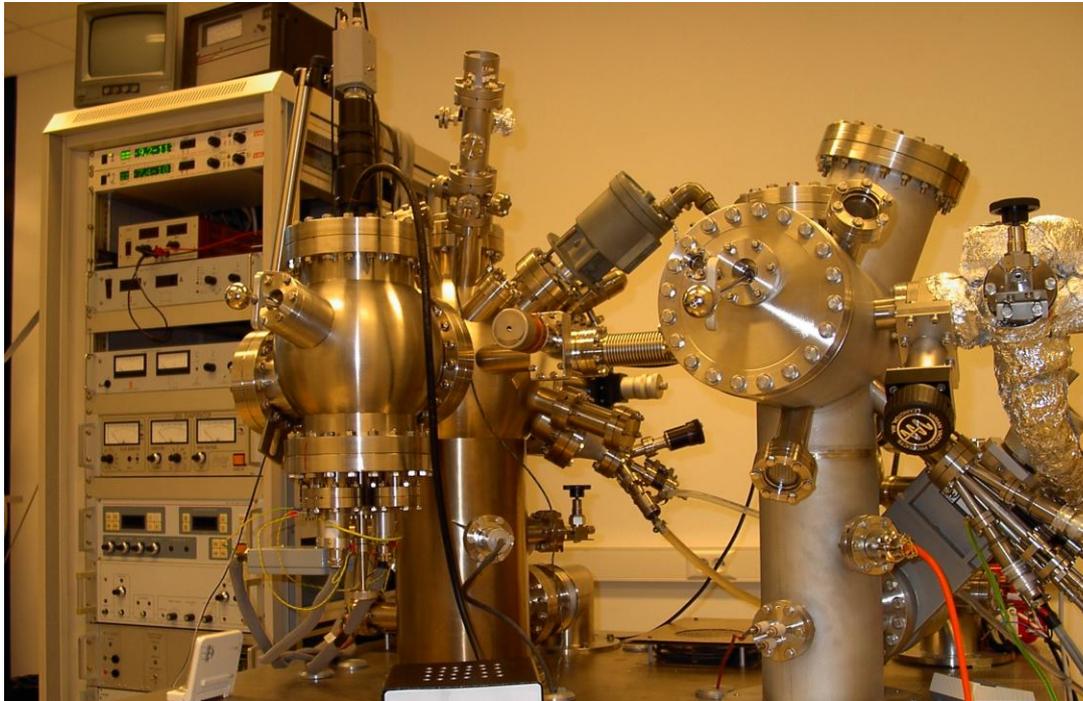
Sans greffage covalent

Dichloropentane Si(100)-2x1 à RT

Lignes de 5 molécules

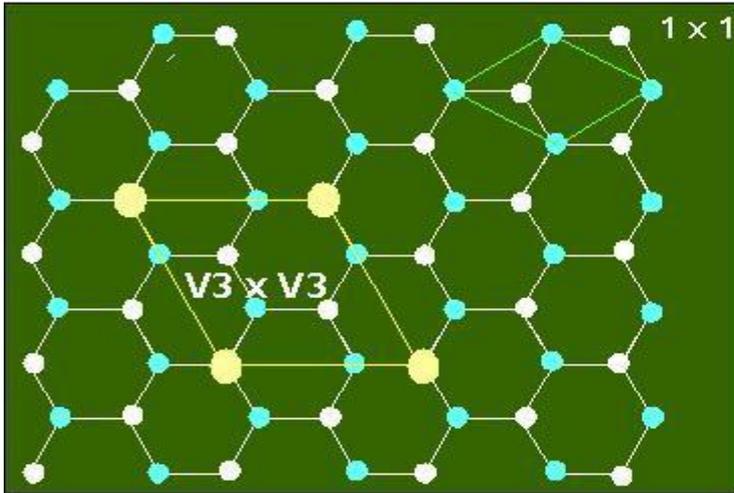
Polanyi, *Nature Nano.* **2008**, 3, 222

▪ Enceintes sous ultra-vide

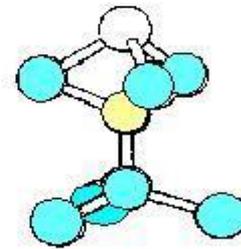


- ✓ Microscope à effet tunnel VT
- ✓ Evaporateur (basses et hautes températures)

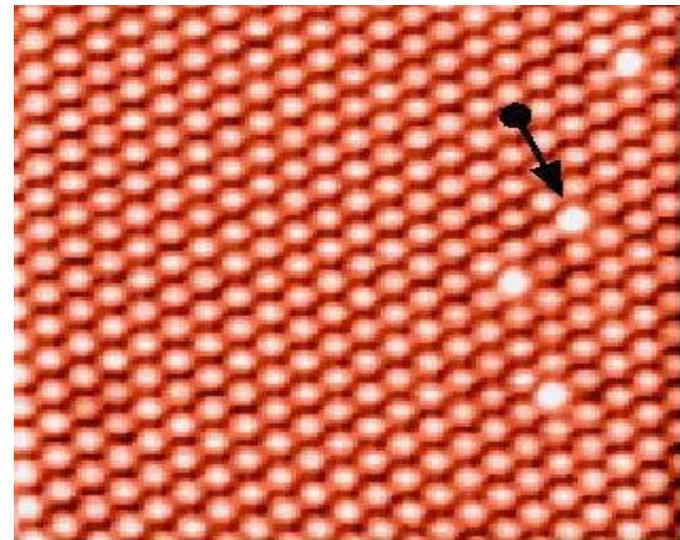
- Substrat : Silicium dopé Bore (Si(111)-B $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30)



Modèle du SiB



○ Si en site T4
● Si
● B en site S5



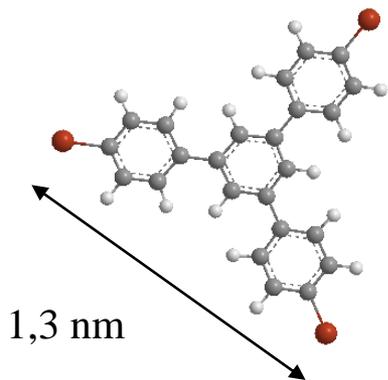
✓ Préparation substrat : **Recuit** du SiB à 820° C pendant 1h :

Exodifusion du bore en surface

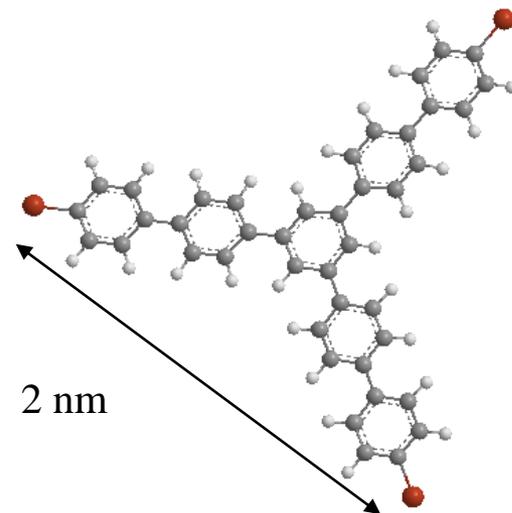
Surface du silicium **moins réactif**

Images STM $12 \times 12 \text{ nm}^2$ $V = 1.6 \text{ nm}$ $I = 0.04 \text{ nA}$ du SiB

▪ Molécules

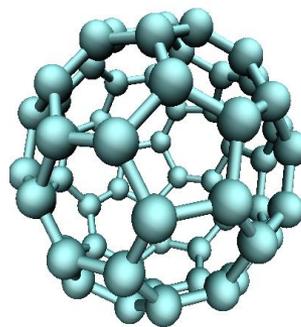


1,3,5-tri(4'-bromophényle)benzène (TBP)

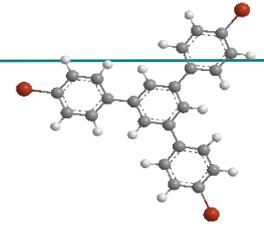


1,3,5-tri(4'-bromobiphenyl)-benzene (TBBP)

1 nm



Fullerène (C₆₀)

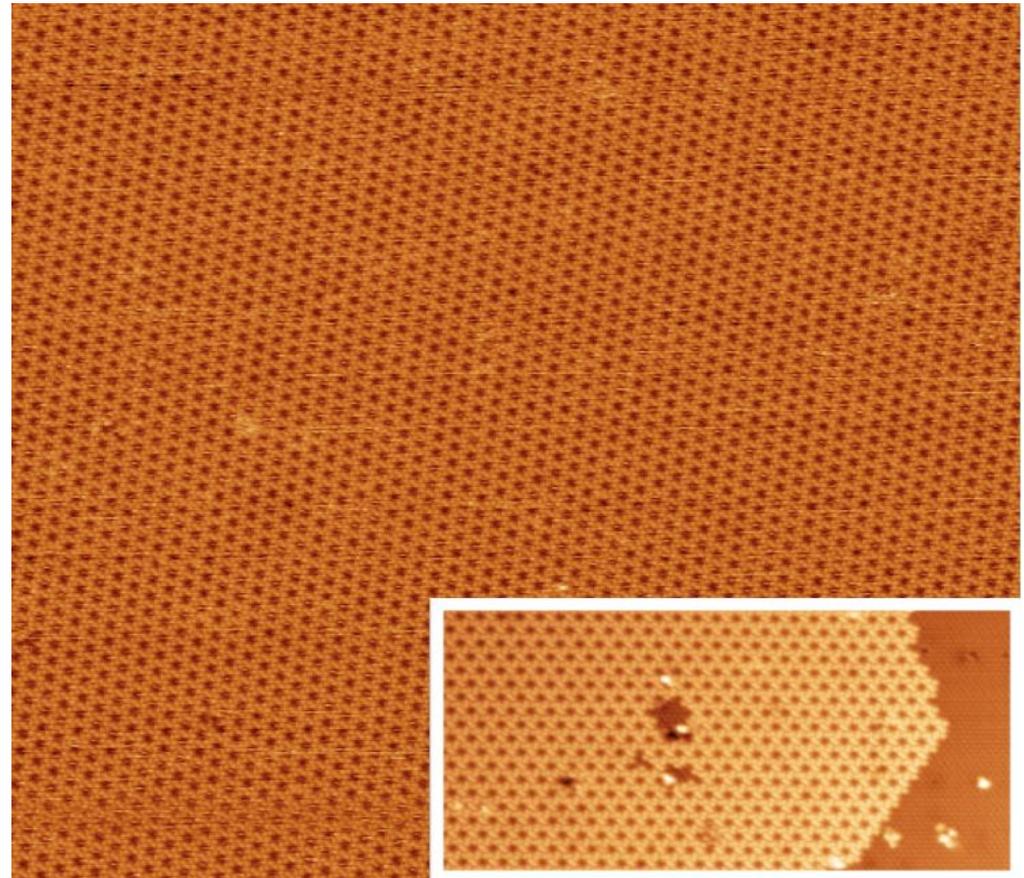


▪ Réseau supramoléculaire nanoporeux

✓ Observations de larges îlots de dimensions entre 100 x 100 nm et 800x800 nm²

✓ Stable entre 100 K et 400 K

✓ Aucune molécule isolée observée



100 x 100 nm² V = 2,2V I = 0,045 nA, 100 K

▪ Modèle moléculaire

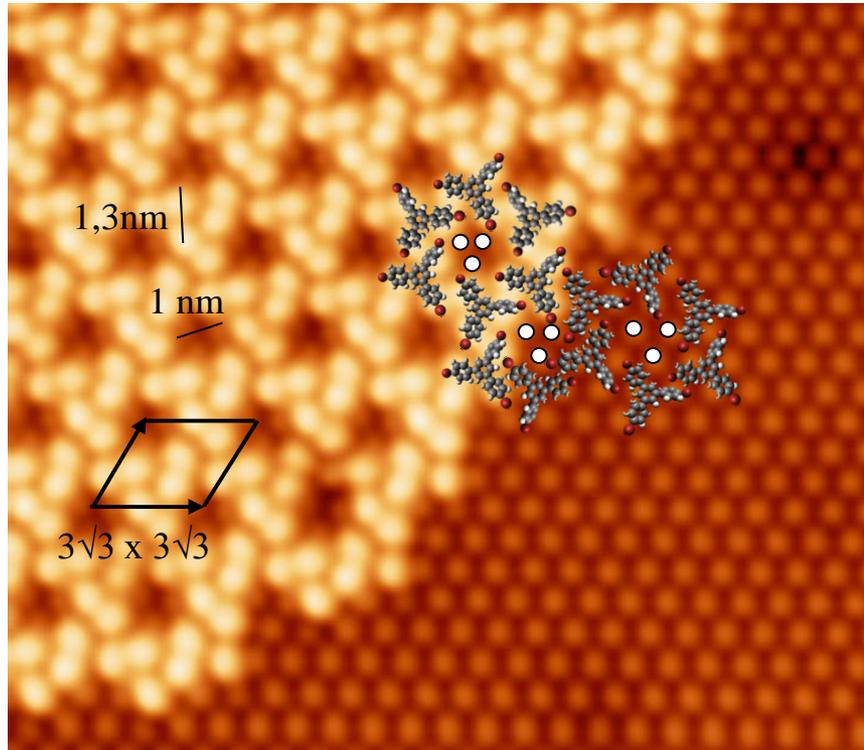
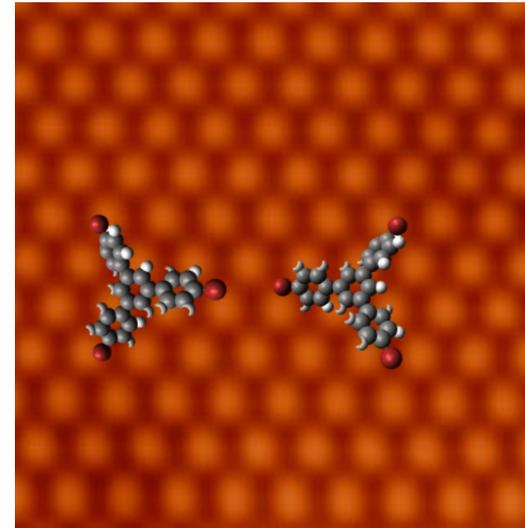
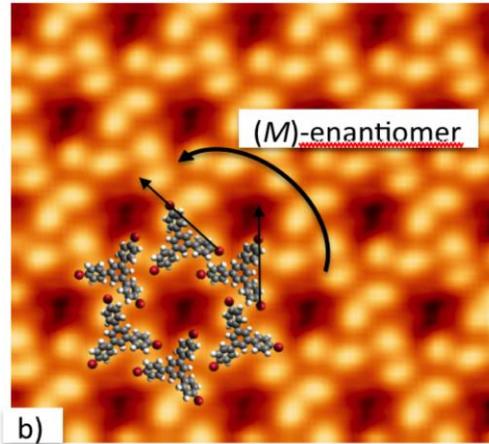
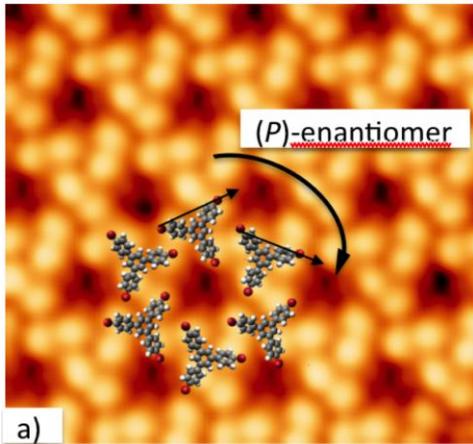


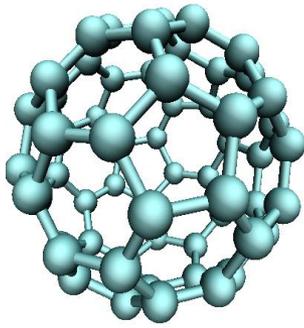
Image STM 15x15 nm² V = 2.2 V I = 0,037 nA, 100 K

- ✓ Cellule unitaire : 2 molécules
- ✓ 3 protubérances par molécule, phényle central non observé
- ✓ 6 molécules forment le nanopore hexagonale, dimension du nano-pore 1nm

- 2 sites d'absorption : Réseau chiral

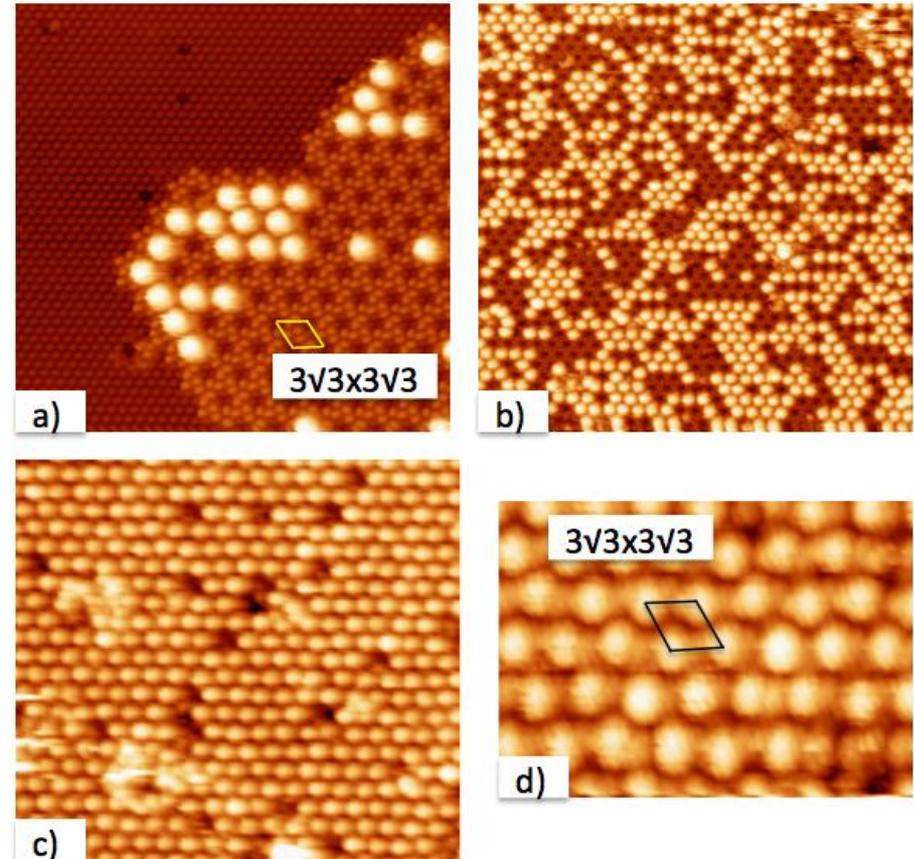


- Dépôts de C₆₀ sur SiB-TBB pour tester l'effet de « moule » de la surface



Fullerène

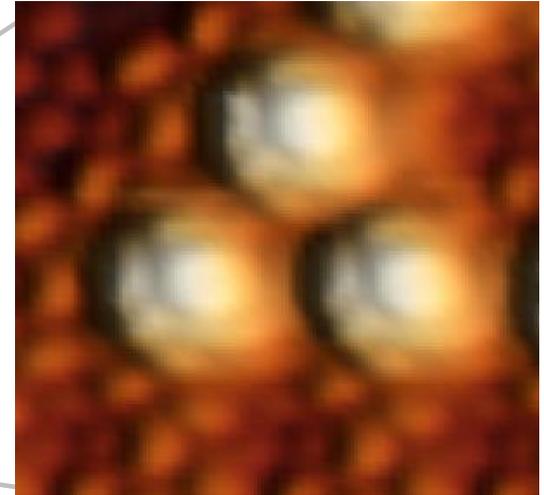
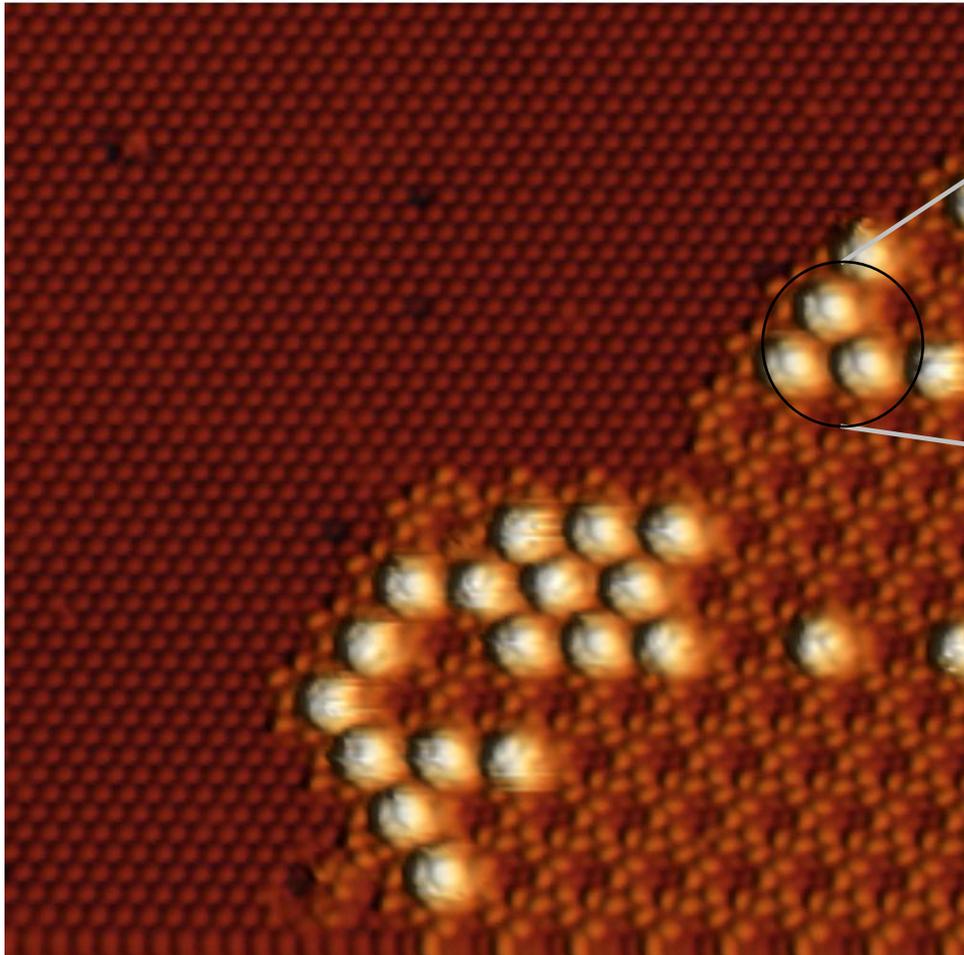
- ✓ Croissance d'un réseau hexagonale de C₆₀ au dessus de TBB



Images STM de C₆₀ sur TBB/SiB

a) 1/4 MC, b) 2/3 MC c),d) MC

- C₆₀ immobile sur réseau TBP

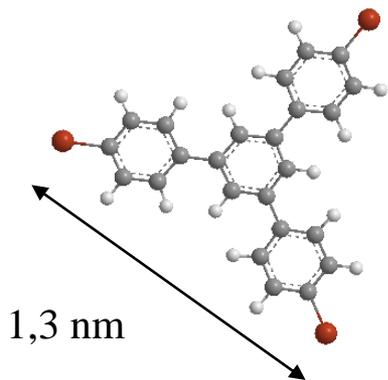


Simulation
VASP

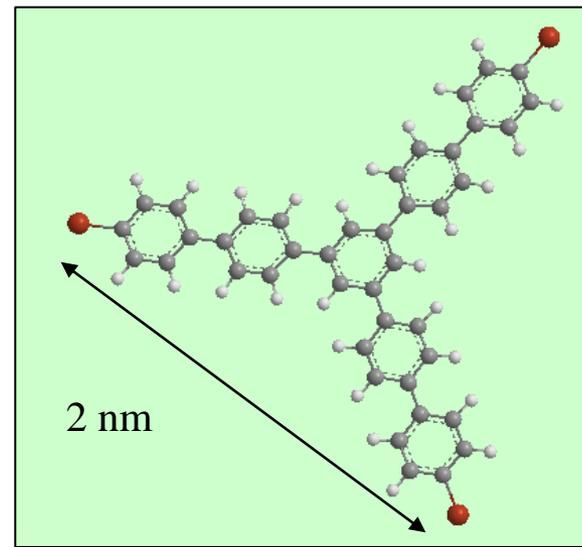


B. Baris *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, sous presse

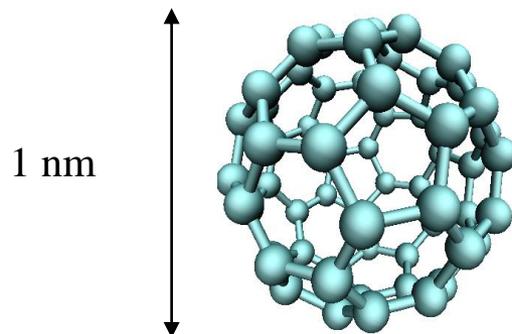
▪ Molécules



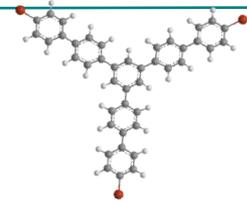
1,3,5-tri(4'-bromophényl)benzène (**TBP**)



1,3,5-tri(4'-bromobiphényle)-benzène (**TBBP**)

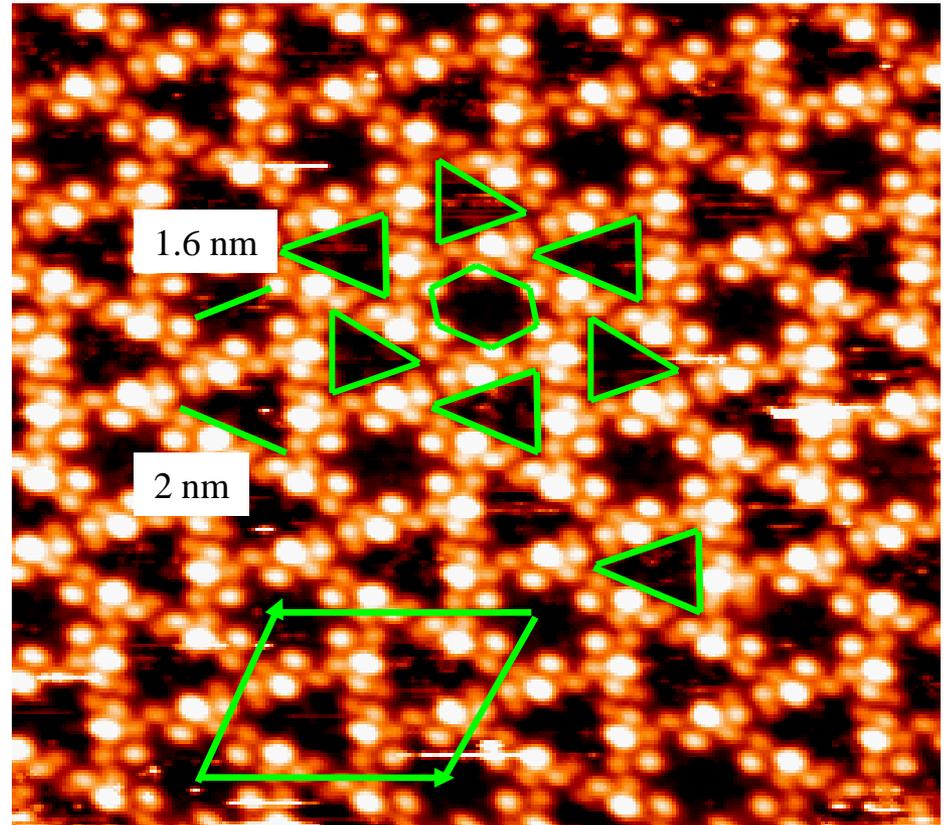


Fullerène (**C₆₀**)



▪ Réseau supramoléculaire nanoporeux structure en Kagomé

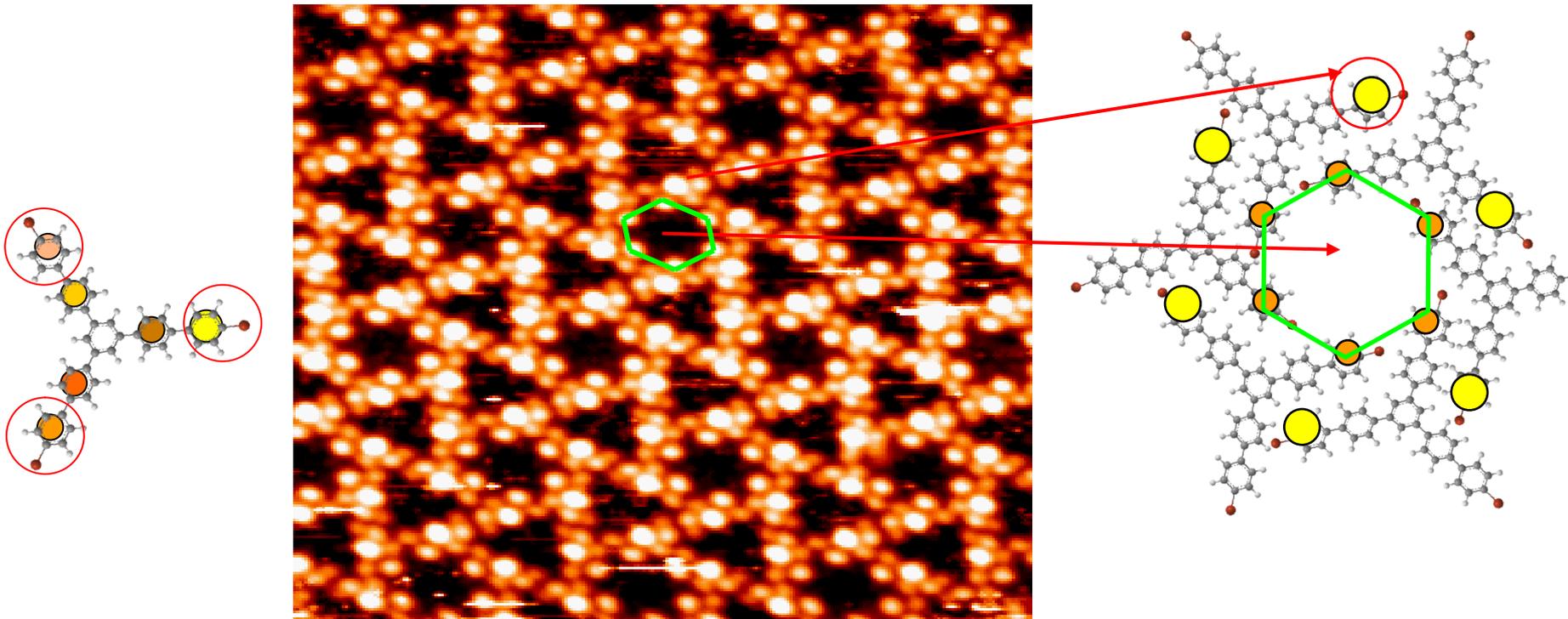
- ✓ Deux types de nano-pores : triangulaire (1.6 nm) et hexagonal (2 nm)
- ✓ Réseau avec des protubérances de différentes intensités.
- ✓ Paramètre de maille : $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} \text{ nm}^2$
- ✓ Dimensions des îlots : entre $100 \times 100 \text{ nm}^2$ et $500 \times 500 \text{ nm}^2$
- ✓ îlots stable entre 100 k et 400 K
- ✓ Aucune molécule isolée sur la surface



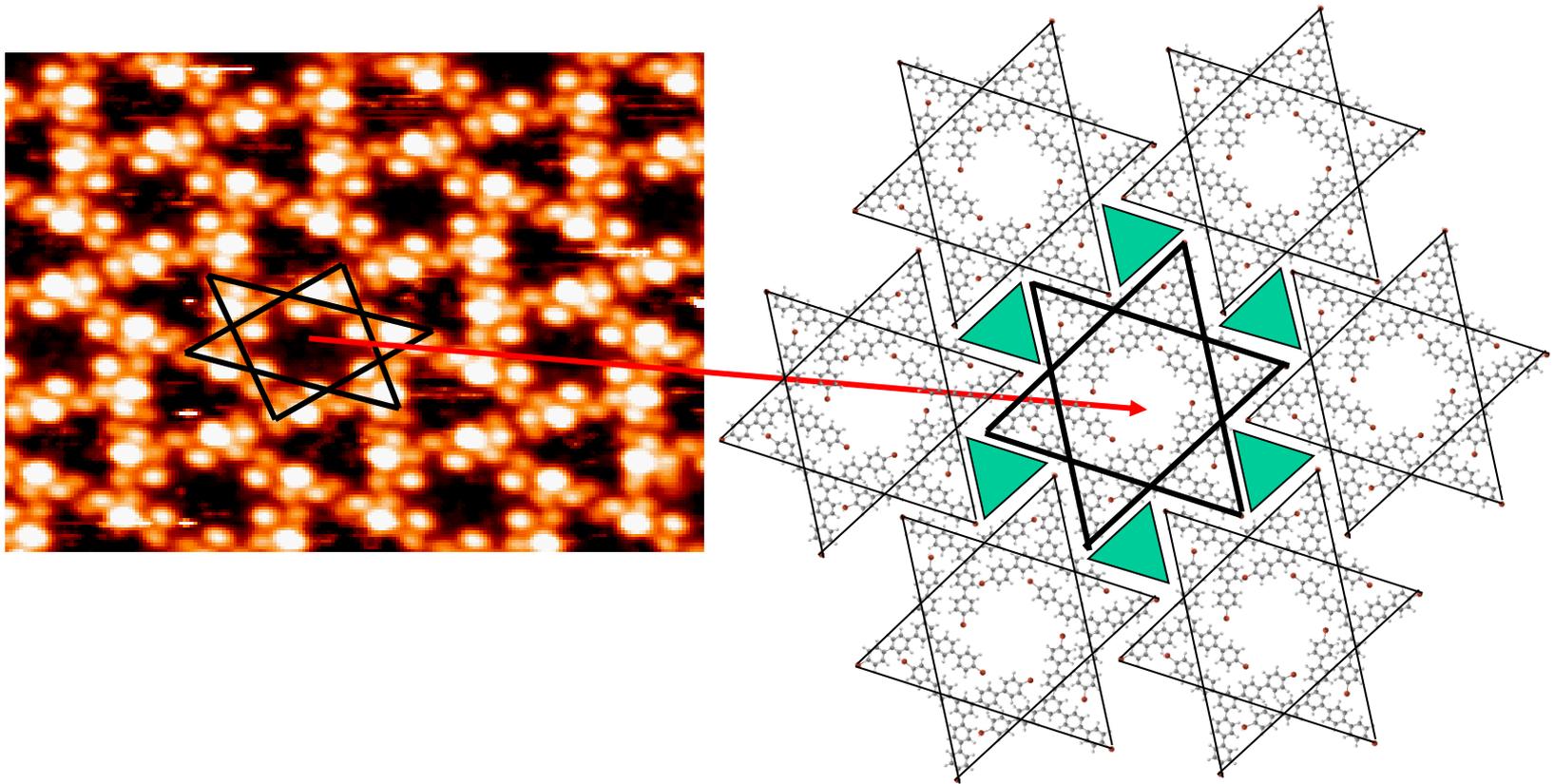
$15 \times 15 \text{ nm}^2$, $V = 2.3 \text{ V}$, $I = 0.4 \text{ nA}$, RT

Modèle d'adsorption

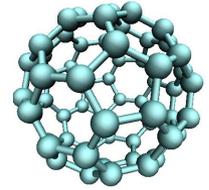
- ✓ **6 Protubérances** par molécule, de différentes intensités
 - Avec une protubérance bien prononcée (1 cycle phényle + Br)
- ✓ le cycle aromatique au centre n'est pas observé
- ✓ Six molécules forment un nano-pore hexagonal



▪ Modèle d'adsorption



- C_{60} remplit les nano-pores hexagonaux et triangulaires



- ✓ Pour 1/3 de monocouche

3 fullerènes par nano-pores : 8%
2 fullerènes par nano-pores : 20%
1 fullerène par nano-pores : 72 %

fullerène célibataire : 77% dans les
nano-pores hexagonaux

Adsorption non spécifique

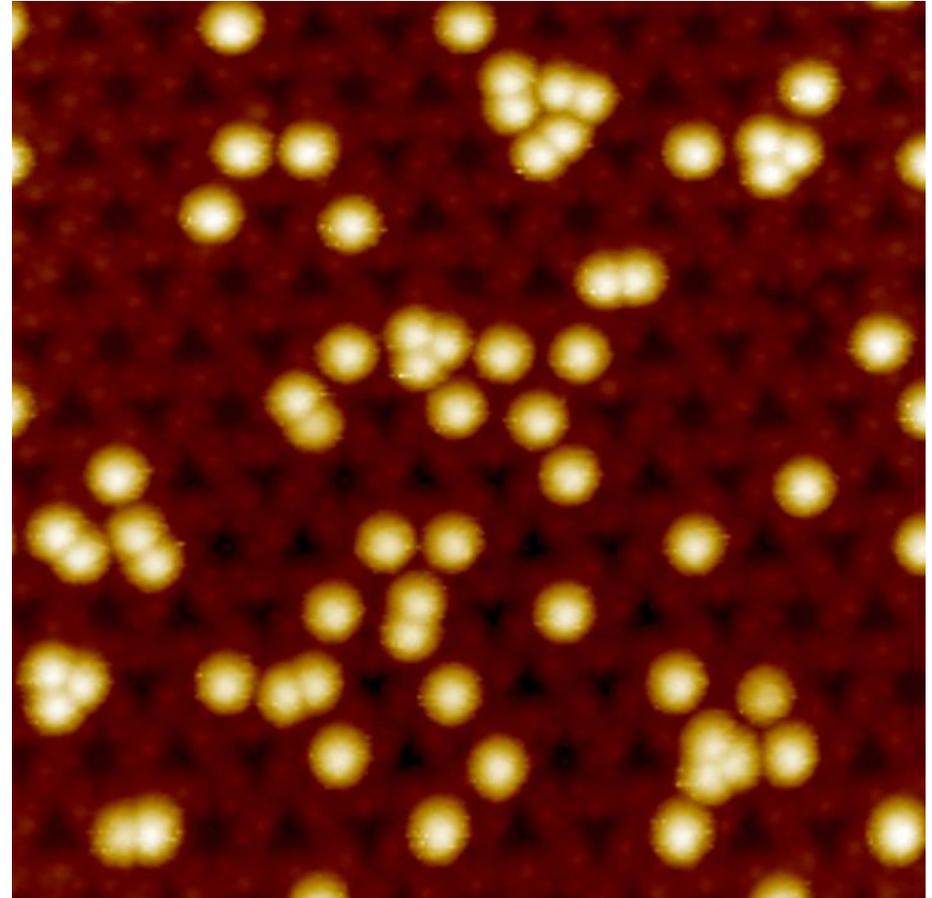
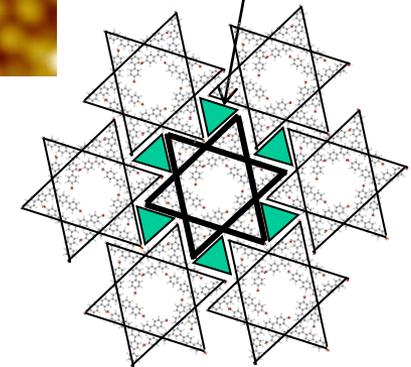
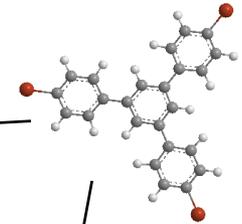
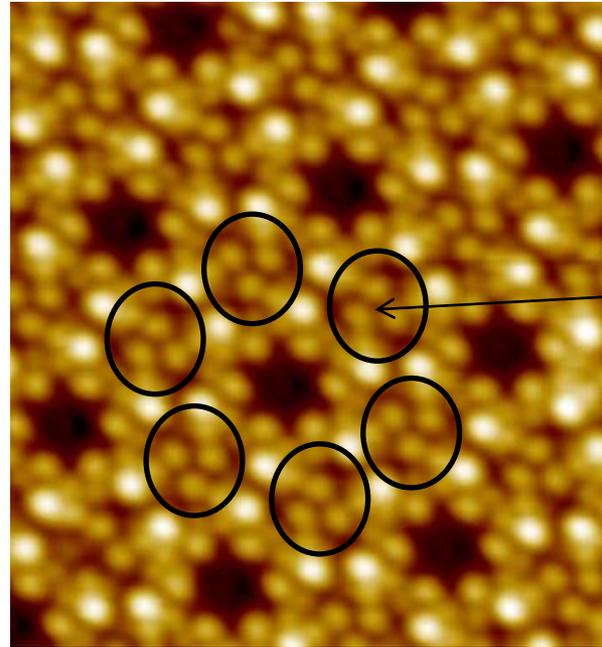
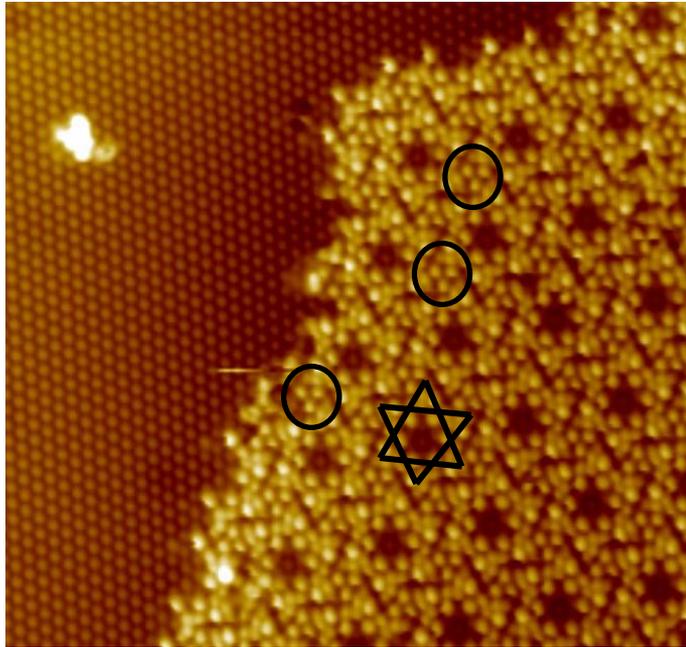


Image STM 30x30nm², V= 2.3 I= 0.02 nA

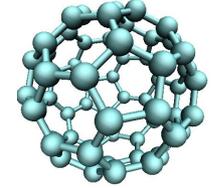
❑ TBP remplit **uniquement** les nano-pores triangulaires

✓ Adsorption spécifique



28x28 nm², V= 2.3 I= 0.02 nA

□ C_{60} occupe les nano-pores hexagonaux vacants



✓ Possibilité d'obtenir un second réseau hexagonal de C_{60} avec un nouveau pas

✓ 1^{er} réseau hétéro-moléculaire à 3 molécules sur semi-conducteur (à température ambiante)

Adsorption spécifique de C_{60}

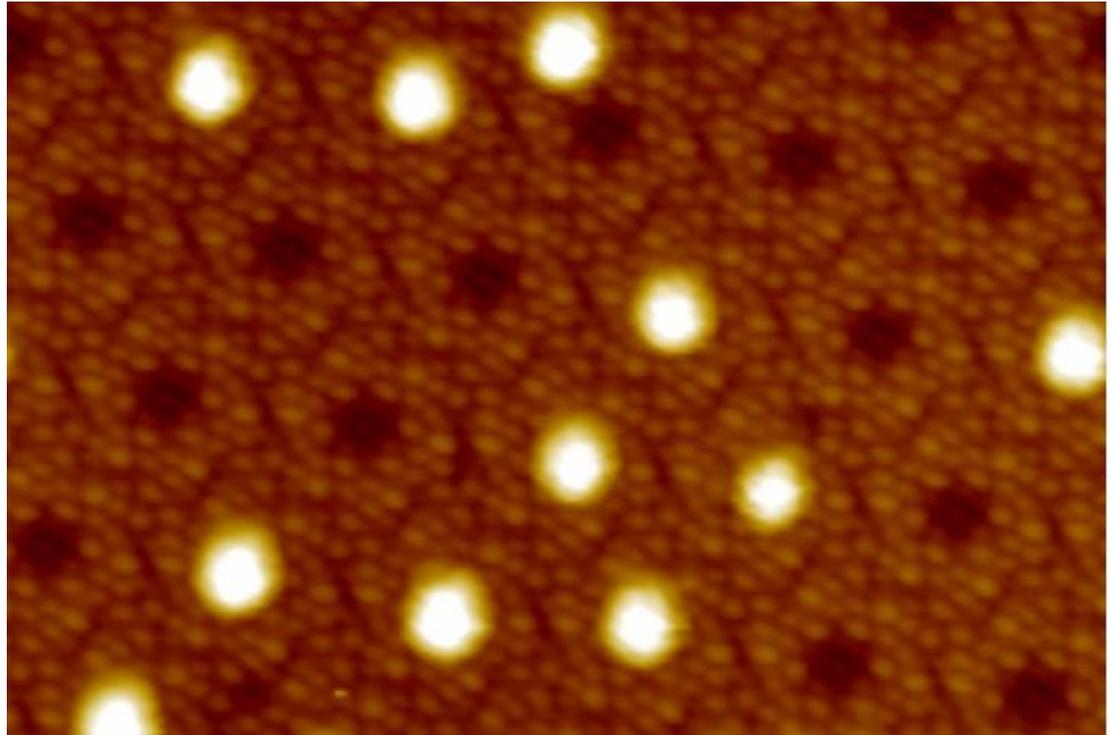
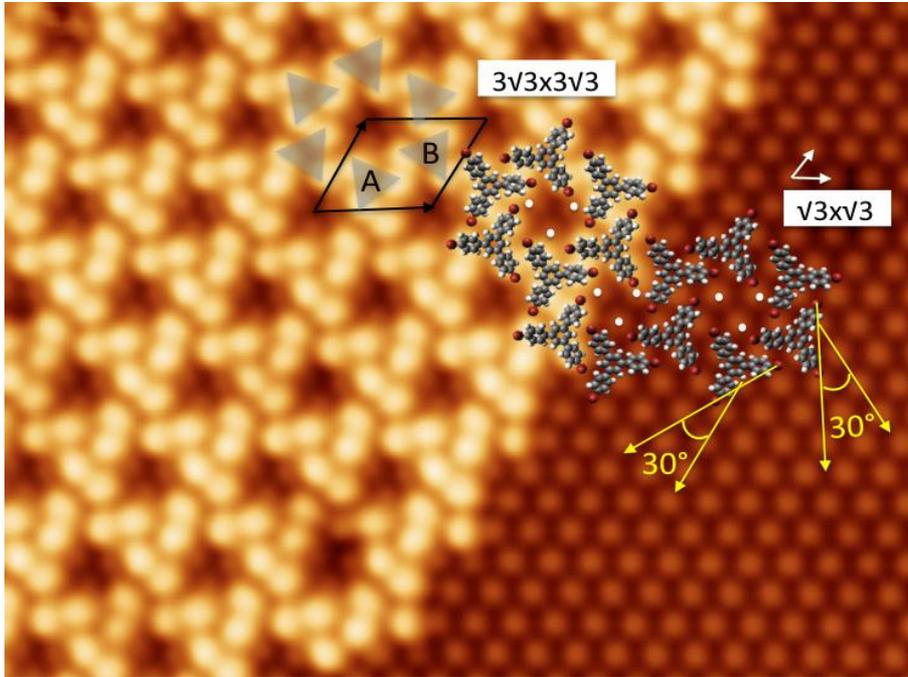


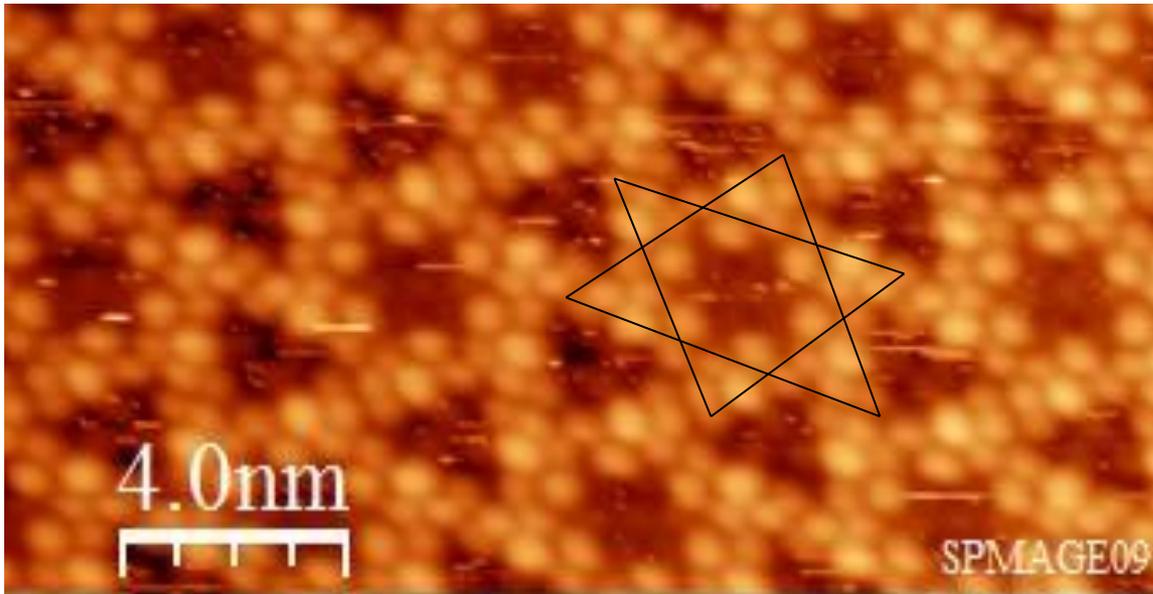
Image STM 10 x 15 nm², V= 2.3 I= 0.02 nA, 100 K

- Premiers exemples de **réseaux supramoléculaires à grande échelle** (supérieur à **100 nm**) sur semi-conducteur, qui sont stables à température ambiante
- Premier exemple de **réseaux hétéro-moléculaires**, jusqu' à **3** molécules, à grande échelle, stable à température ambiante.
- **Croissance de réseaux hexagonaux** de fullerènes sur une couche moléculaire. Applications : mémoire moléculaire si fullerène fonctionnalisé
- **B. Baris *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., 2011, sous presse.**

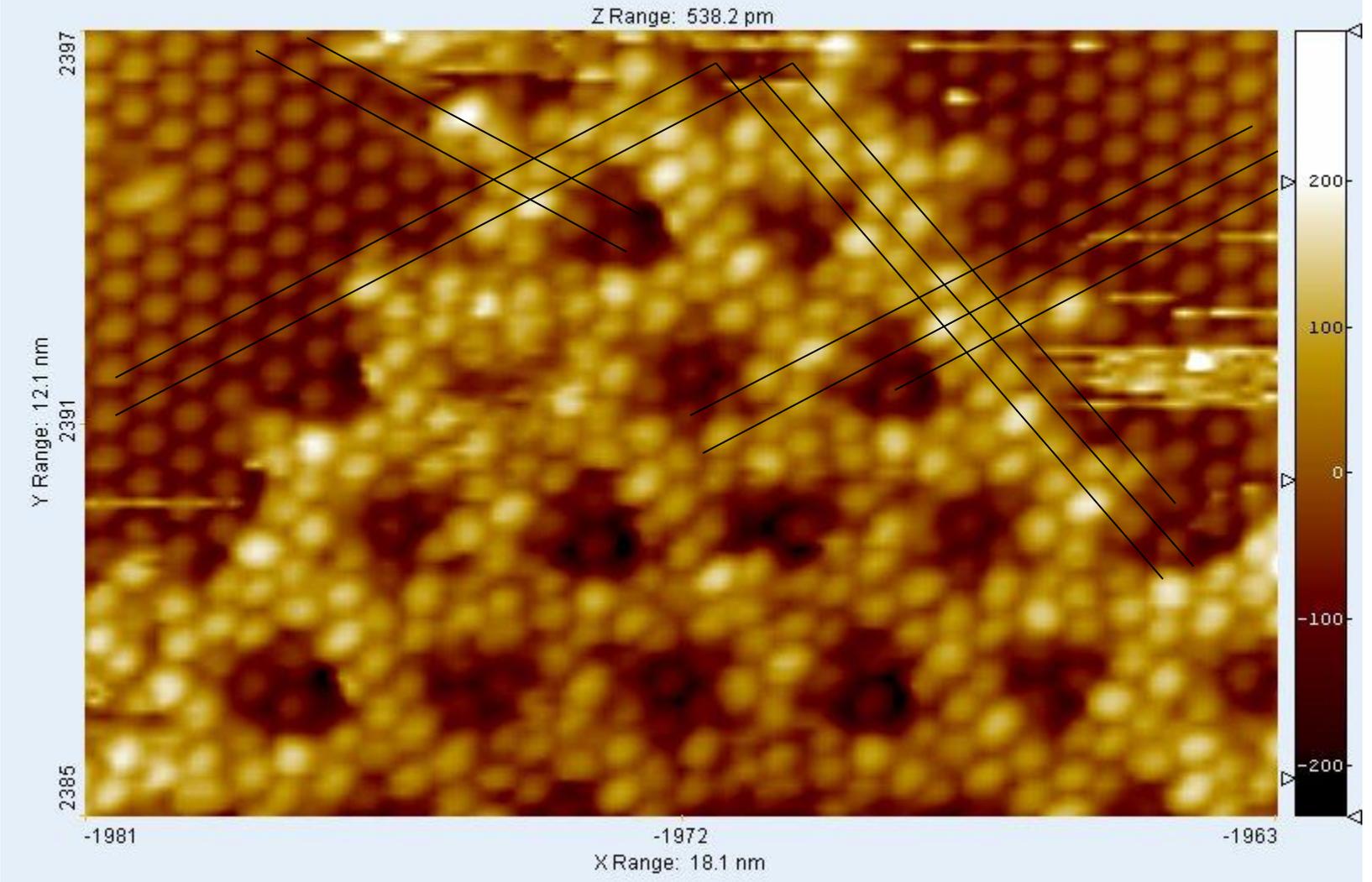
MERCI DE VOTRE ATTENTION

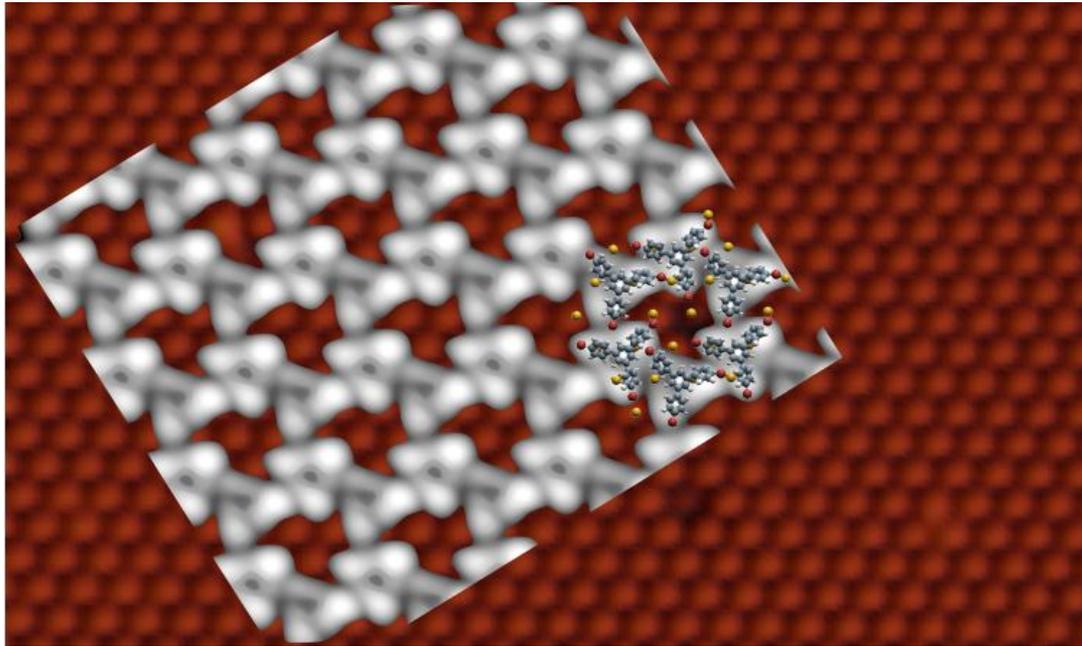


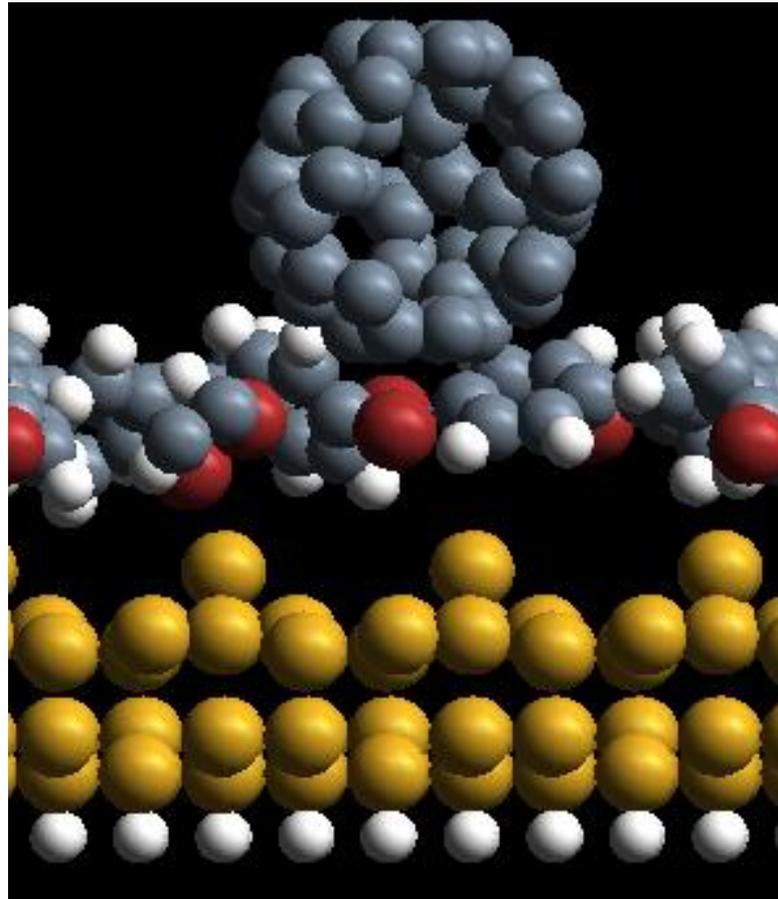




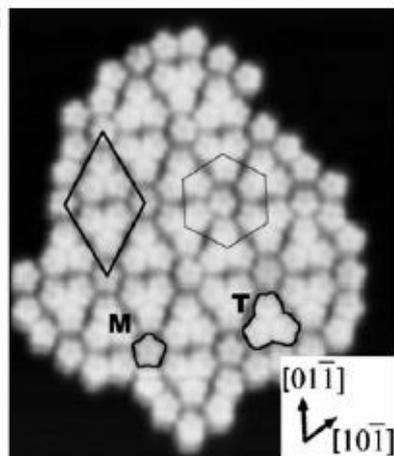
D:\Omicron NanoTechnology\MATRIX\default\Results\fred11-ter\19-Oct-2010\Z TraceUp Tue Oct 19 17.23.07 2010 [38-5] STM_Basic STM.zoom_15





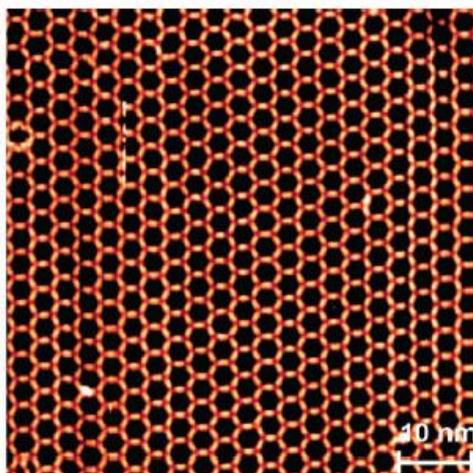


- **Stabilité thermique des assemblages**
- ✓ Renforcer les interactions entre les molécules



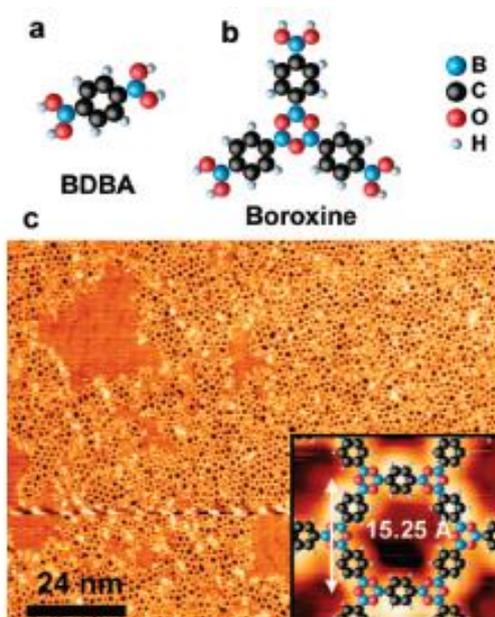
Corannulenes substitués sur Cu(111),
X. Bouju et al., Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, 48, 1970

Supramoléculaire : Stabilité thermique à 4 K



Co-adsorption de Cobalt et de NC-Ph₃-CN,
U. Schlickum et al., Nano Lett. **2007**, 7, 12

Coordination : Stabilité thermique jusqu'à 300 K



Adsorption d'esters boroniques
L. Porte et al., J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 6666

Covalent : Stabilité thermique jusqu'à 750 K