

# Croissance dirigée d'îlots moléculaires fonctionnels auto-assemblés sur Au(111)

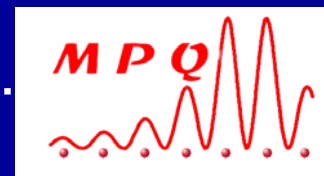
## – Étude du contraste STM apparent



N. Battaglini, Z. Qin , P. Lang.....



M. Marsault, V. Repain, S. Rousset.....



projet "SAMNET"

# Réseau de domaines moléculaire : motivations

Contrôle de la distribution des tailles d'îlots moléculaires  
fonctionnels à l'échelle nanométrique

Intérêt fondamental : nanosciences

propriétés du système en fonction de la taille des îlots

- { Étude locale (microscopie champ proche)
- { Étude macroscopique : réponse unique de **N îlots identiques**

**Monocouches auto-assemblées (SAM) :**

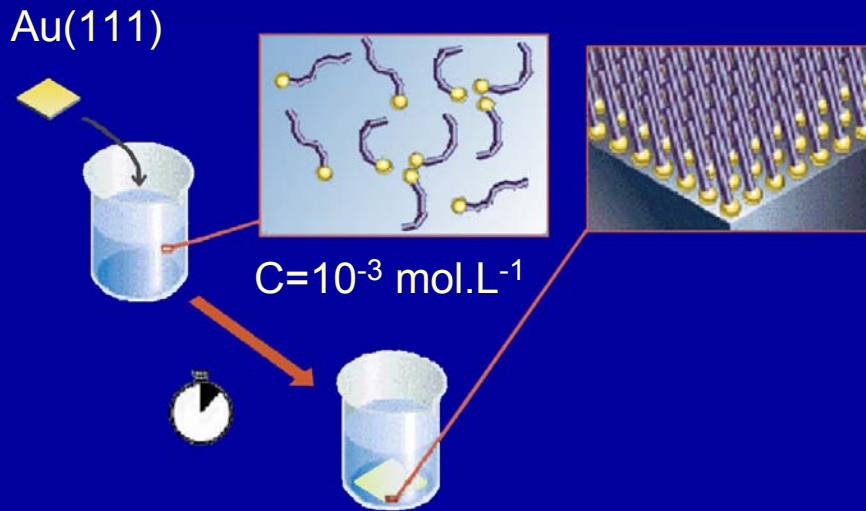
- Simplicité de mise en œuvre
- Système greffé **stable à l'air et en liquide** (électrochimie)

# Plan de l'exposé

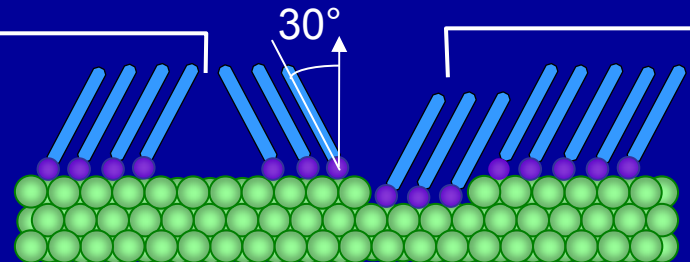
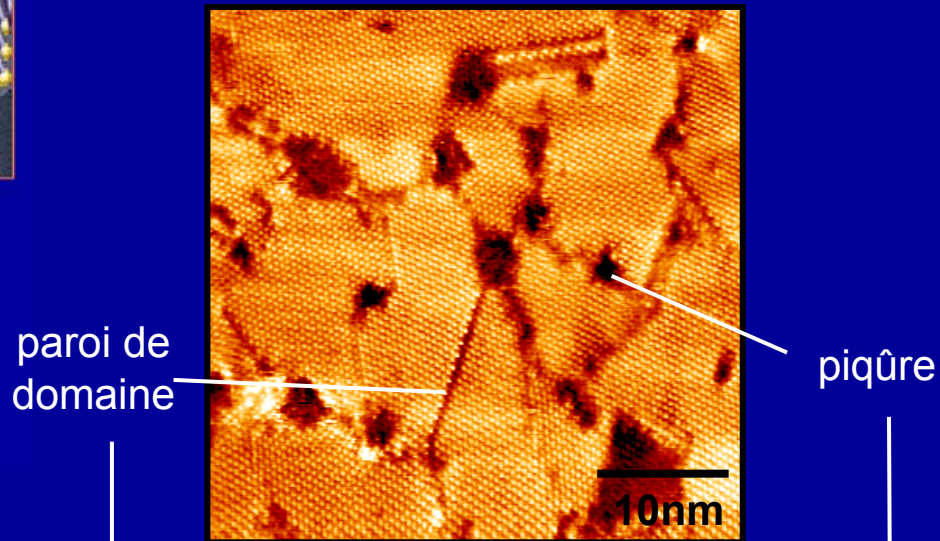
- ⌘ contexte : SAM et nanostructuration
- ⌘ Réplication d'un gabarit 2D nanostructuré par les SAM
  - processus multi-étapes
  - stabilisation du système
- ⌘ Propriétés électroniques des îlots moléculaires fonctionnels
  - évolution de la conductance moléculaire en fonction de la tension pointe surface

# ⌘ SAM (Self-Assembled Monolayer)

alkylthiol  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}$  sur Au(111)



SAM octanethiol (C8) ;  $\text{Y}=\text{CH}_3$



STM à *haute impédance*

$I_t \approx 20 \text{ pA}$   $V_t \approx 1,5 \text{ V}$

- Mécanisme de mise en ordre :
- (1) chimisorption : formation de la liaison Au – S
  - (2) auto-organisation des chaînes : redressement + **auto-échange**

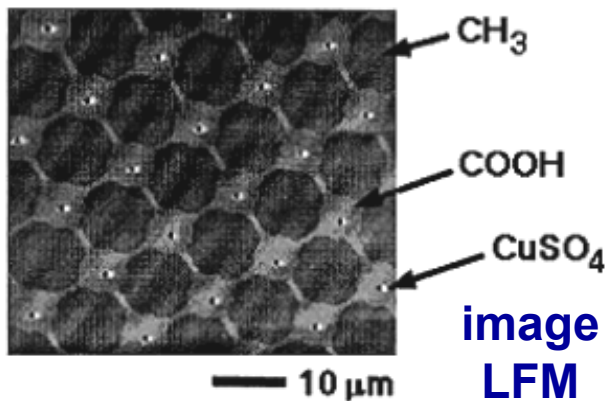
# Nanostructuration des SAM

## "Nano-impression ( $\mu$ CP)"

<< groupe Whitesides

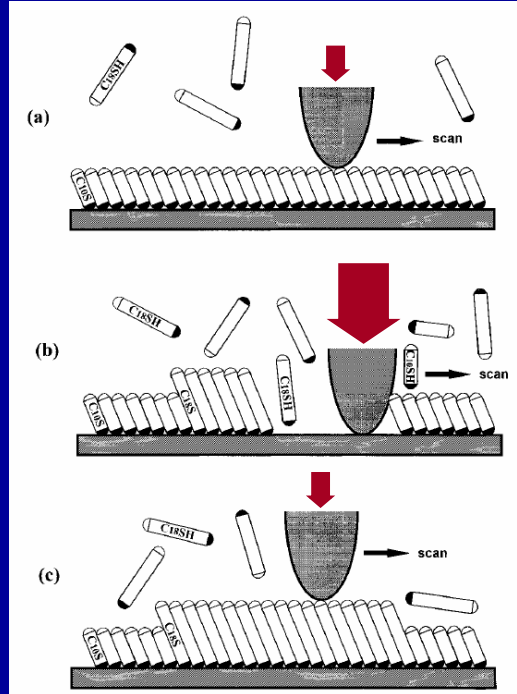
Nanotechnology 7 (1996) 452 >>

- tampon PDMS (lithographie)
- encre contenant les thiols
- grandes surfaces couvertes
- résolution limite  $\sim 50$  nm



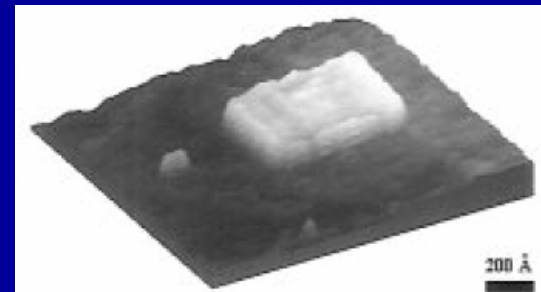
## "Nano-greffage" par gravure AFM

<< groupe Liu Langmuir 13 (1997) 127 >>



- gravure par contrôle de la force appliquée
- remplissage des cavités *in situ*
- résolution  $\sim$  apex de la pointe
- technique lente

îlot C18 dans matrice C10



# ▣ Nanostructuration des SAM "tout bottom-up"



Idée : **gabarit nanostructuré**

→ Surface inorganique biphassée

=> **greffage sélectif des molécules**

Contrôle de la zone d'adsorption des molécules  
sur la surface à l'échelle nanométrique

(1) gabarit  
nanostructuré

10 nm

(2) SAM 1

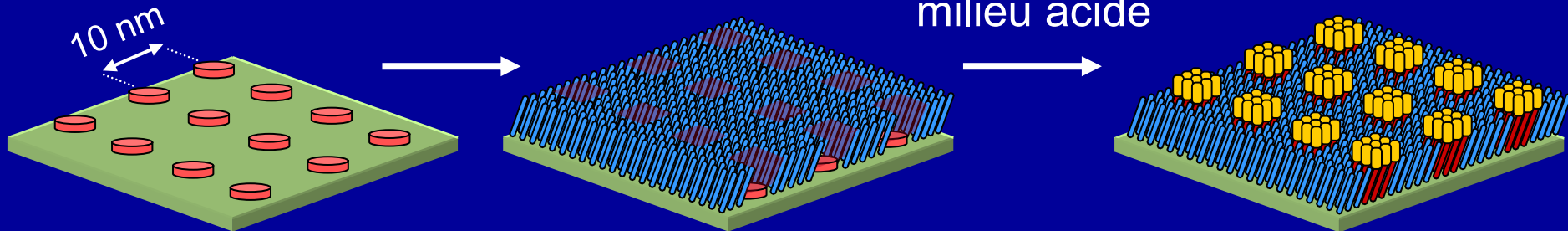
(3) dissolution  
du masque en  
milieu acide

(4) SAM 2

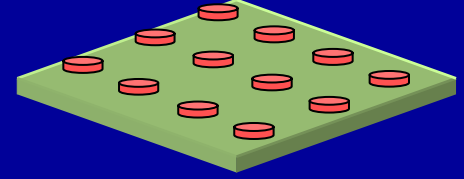
plots d'oxyde  
métallique sur or

greffage sélectif **par**  
**différence d'affinité**  
**chimique de R-SH**

greffage sur  
**Au(111) révélé**



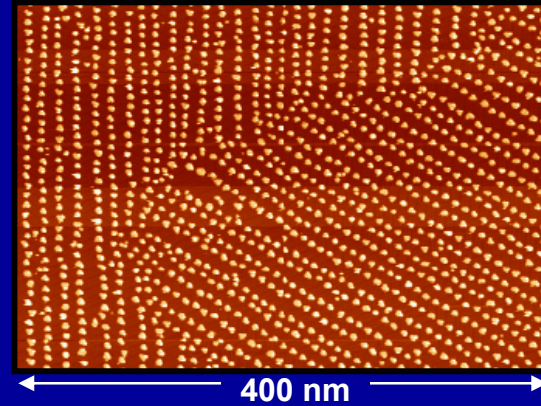
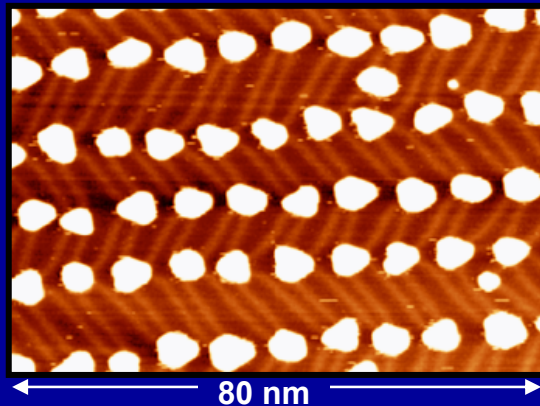
# Gabarit nanostructuré



Dépôt sub-monocouche de Co en phase vapeur (*UHV*) sur Au(111)

Surface auto-organisée << Voigtländer et al. *Phys. Rev. B* 44 (1991) 10354 >>

Co (0,3 monocouche) / Au(111)



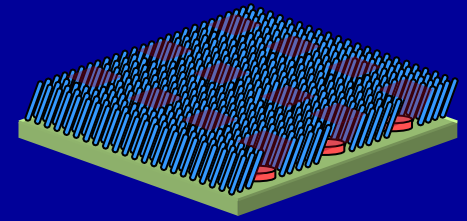
- croissance des îlots de Co : aux coudes de la reconstruction en chevrons
- cohérence du réseau : échelle mésoscopique
- diamètre moyen des îlots de Co : 5 nm
- hauteur : 2 plans de Co ( $\sim 0,4$  nm)

**Formation des plots d'oxyde  $\text{CoO}_x$  par exposition à l'air**



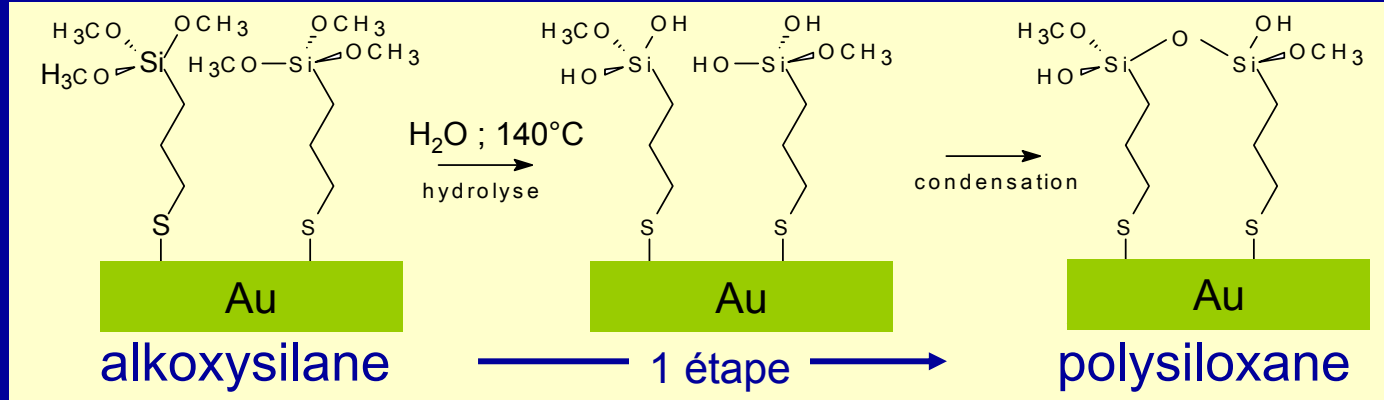
# SAM 1 : alkylthiols

Greffage sélectif sur Au(111) libre



## Stabilité de SAM 1

- Stabilisation chimique → couplages intermoléculaires



transposition sur gabarit : échec

- Cohésion par interaction van der Waals → longueur de la chaîne alkyle
- Contrôle de la densité de défauts intrinsèques → conditions de dépôt (solution vs vapeur)



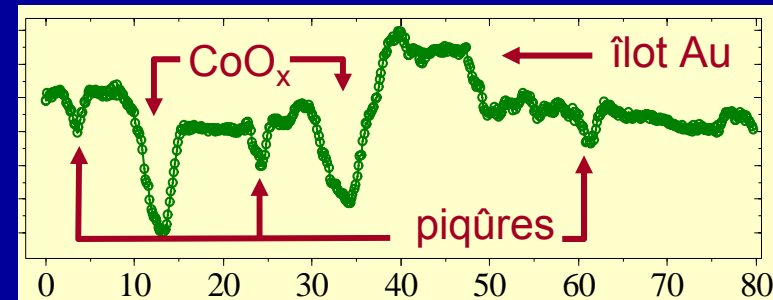
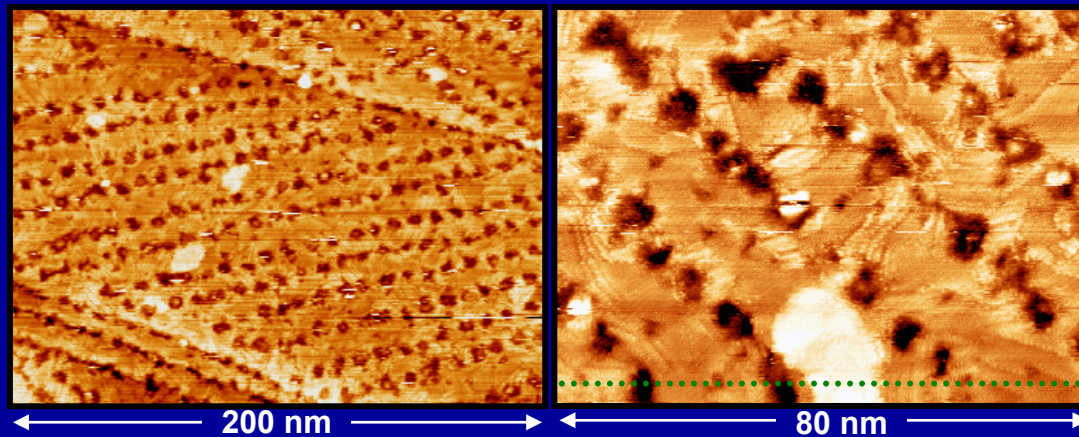
# SAM 1 :

## effet de longueur de chaîne sur la réplication du gabarit

C8  $\leftrightarrow$  C12    variation de longueur de chaîne : 50%

Ajustement du temps d'adsorption : chaîne + longue  $\Rightarrow$  mise en ordre + rapide

C8 (17h)  $\Leftrightarrow$  C12 (3h)

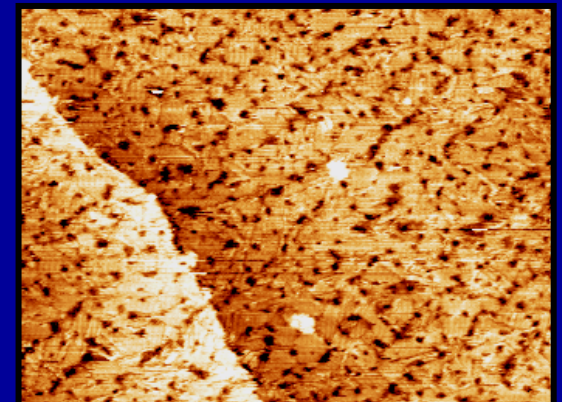
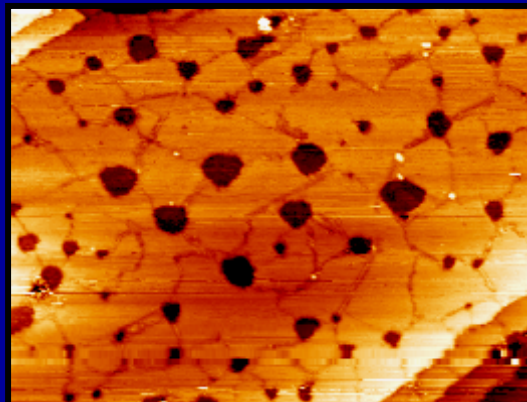


SAM C8

SAM C12

Images 20 heures  
après dissolution du  
masque de  $\text{CoO}_x$

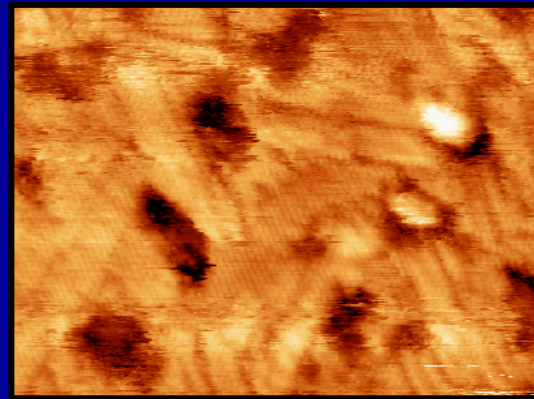
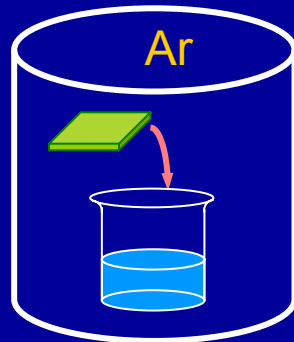
longueur chaîne augmente  
 $\Rightarrow$  maturation diminue



# SAM 1 :

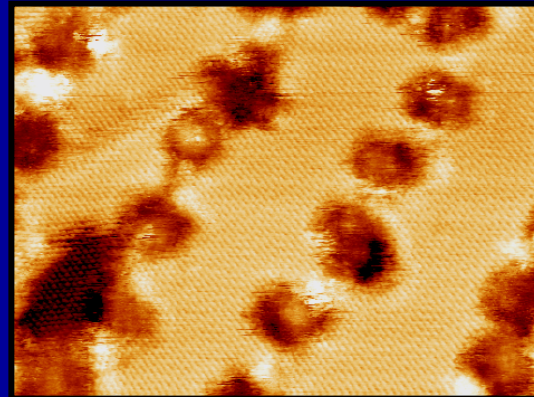
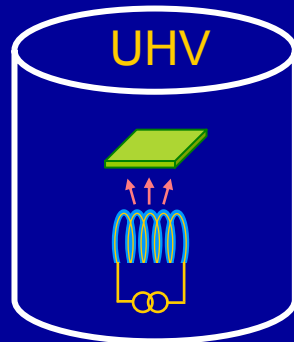
## contrôle des défauts par les conditions de croissance

C12 ; solution



40 nm

C12 ; vapeur



Sous ultra-vide, **auto-échange inhibé**

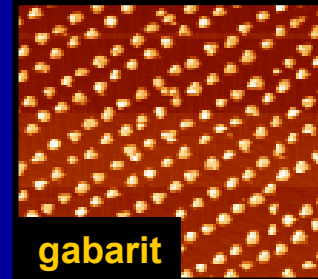
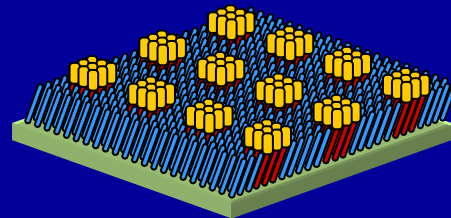
=> forte diminution de la densité de défauts

piqûres

parois de domaine

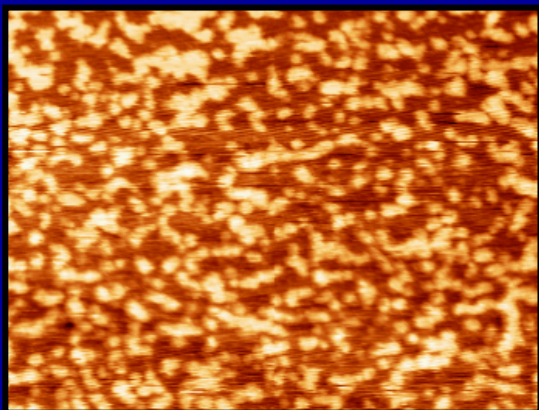


# SAM 2



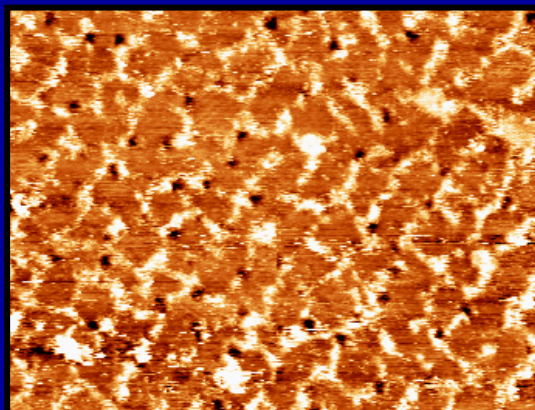
- dissolution  $\text{CoO}_x$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH4), puis
- dépôt **terthiophene-alkylthiol** (solution ; 10 mn)

SAM 1 : C8 ; solution  
SAM 2 : C6T3

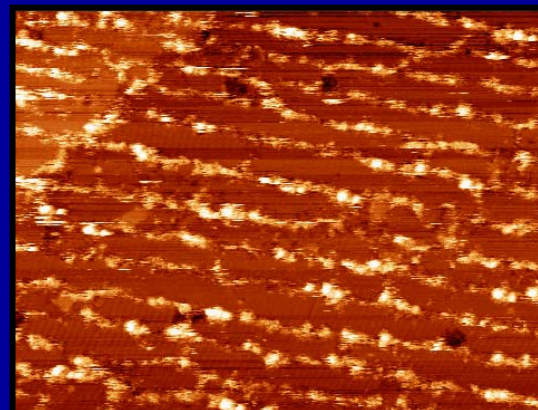


← 200 nm →

SAM 1 : C12 ; solution  
SAM 2 : C8T3

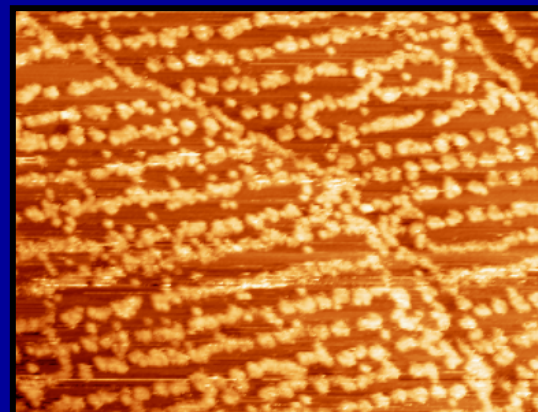
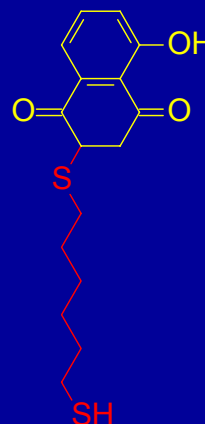


SAM 1 : C12 ; vapeur  
SAM 2 : C8T3



- Stabilisation de SAM 1 augmente  
=> ordre à grande distance augmente  
=> distribution de taille diminue

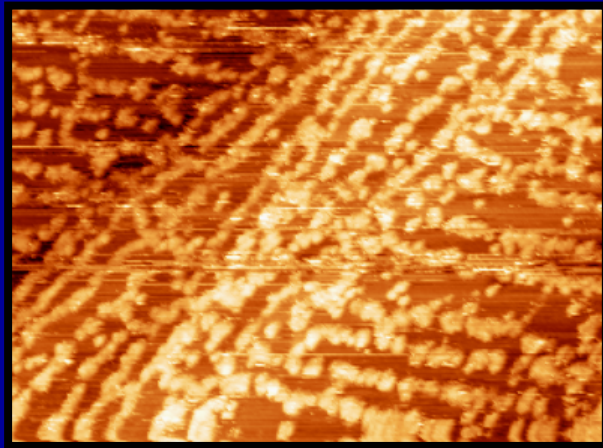
- Versatilité !



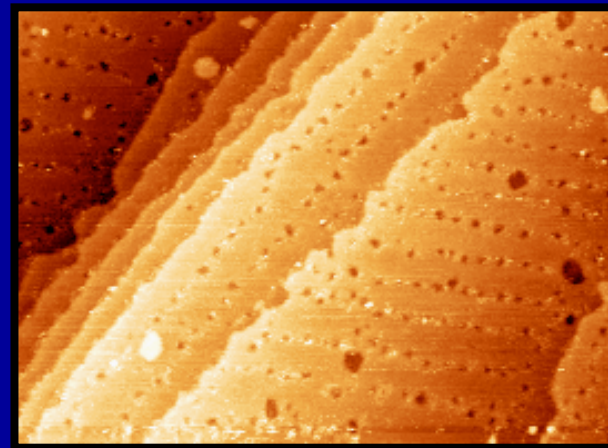
# α Propriétés électroniques des îlots fonctionnels

## Origine du contraste STM apparent

$V_t = 2 \text{ V}$



$V_t = 0,2 \text{ V}$



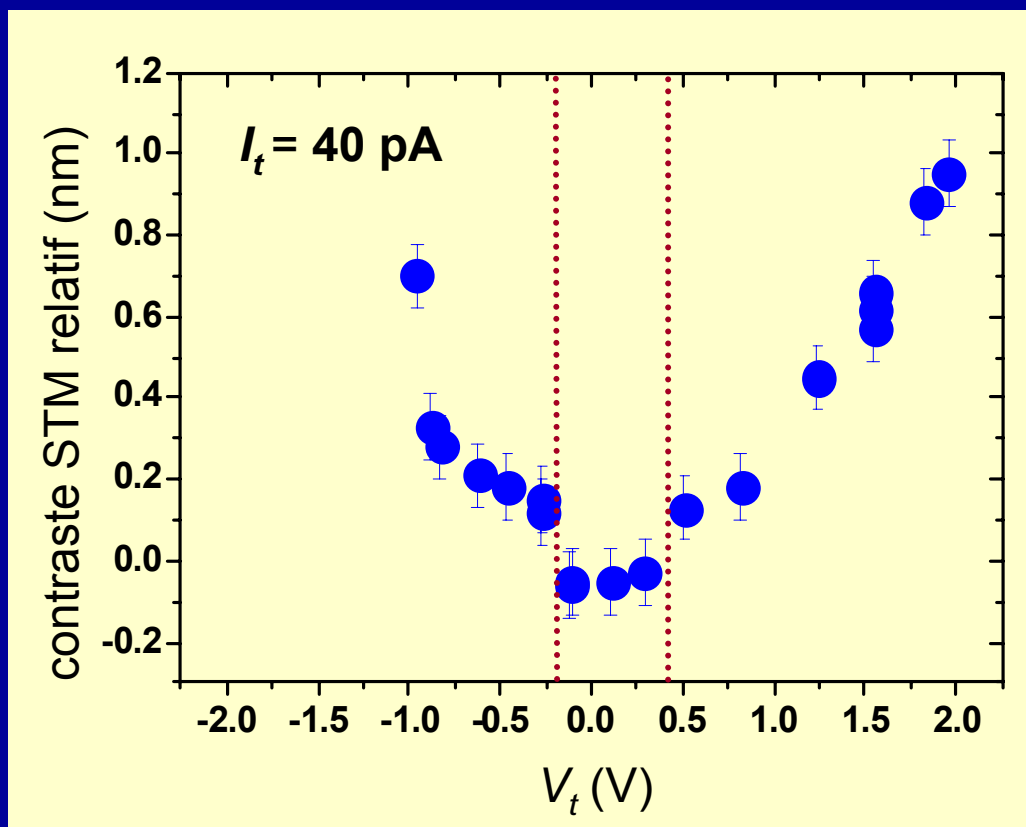
Dépendance réversible du contraste SAM 1 / SAM 2 avec  $V_t$

Reflet des différences de propriétés électroniques  
des jonctions métal / SAM 1 / métal et métal / SAM 2 / métal

# Analyse du contraste STM apparent

## Évolution du contraste moyen en fonction de $V_t$

Réseau C8 / C6T3



Seuils en tension  $\pm V_0$

$|V_t| < |V_0|$  : conductance moléculaire "unique"

$|V_t| > |V_0|$  : exaltation de la conductance des îlots fonctionnels

seuils  $\pm V_0$  asymétriques  
"gap" :  $-0,2$ V à  $+0,4$ V

- Effet de hauteur de barrière tunnel trapézoïdale ?
- Effet électronique ?

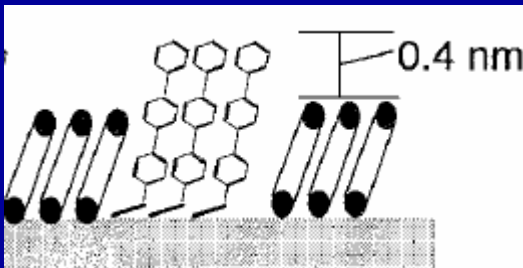
# Variation de hauteur de barrière tunnel

<< Ishida et al. J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11680 >>

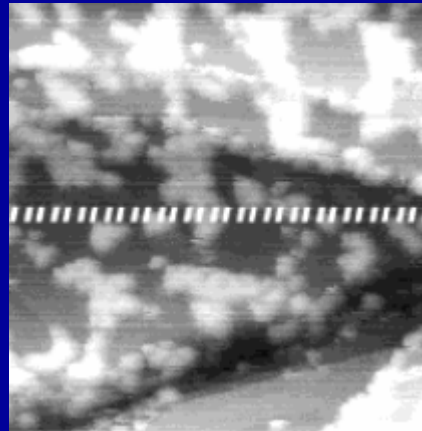
$$\phi_A(\text{eV}) = 0.952[d(\ln I)/ds(\text{\AA})]^2$$

modulation haute fréquence de la hauteur de la pointe  $\Rightarrow d \ln I \propto \sqrt{\Phi}$

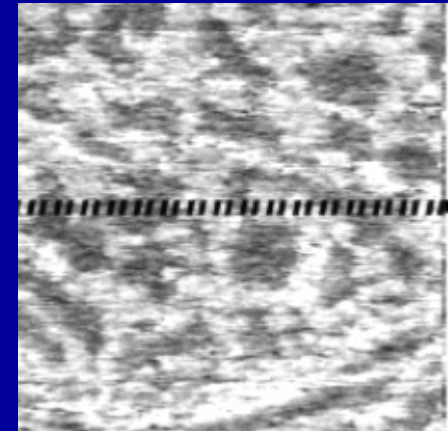
C9 + TP1



topographie



hauteur de barrière



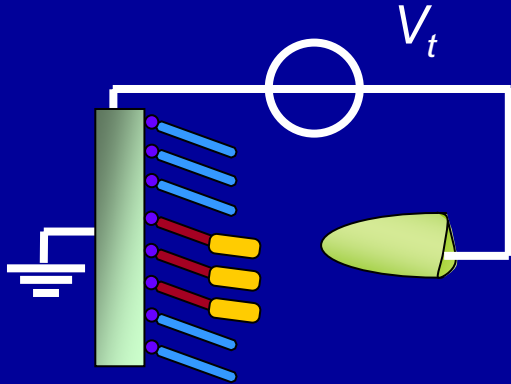
50 nm

$V_t = 1,3 \text{ V} ; I_t = 20 \text{ pA}$

$\Phi(\text{TP1}) > \Phi(\text{C9})$

$\Rightarrow$  contraste incompatible avec  $\Delta\Phi$

# Variations de contraste dues à un effet électronique



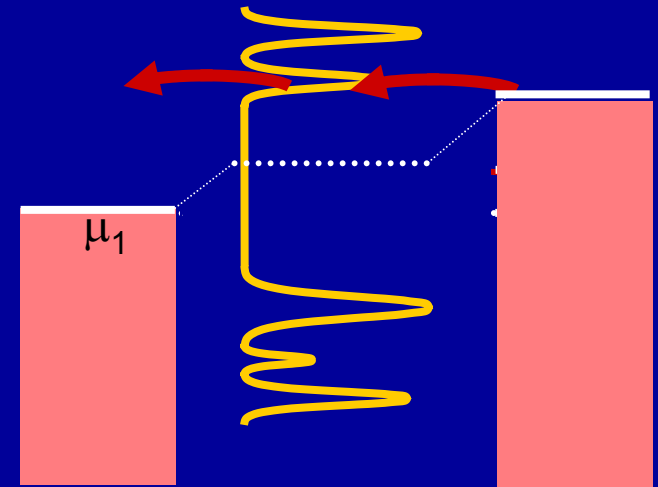
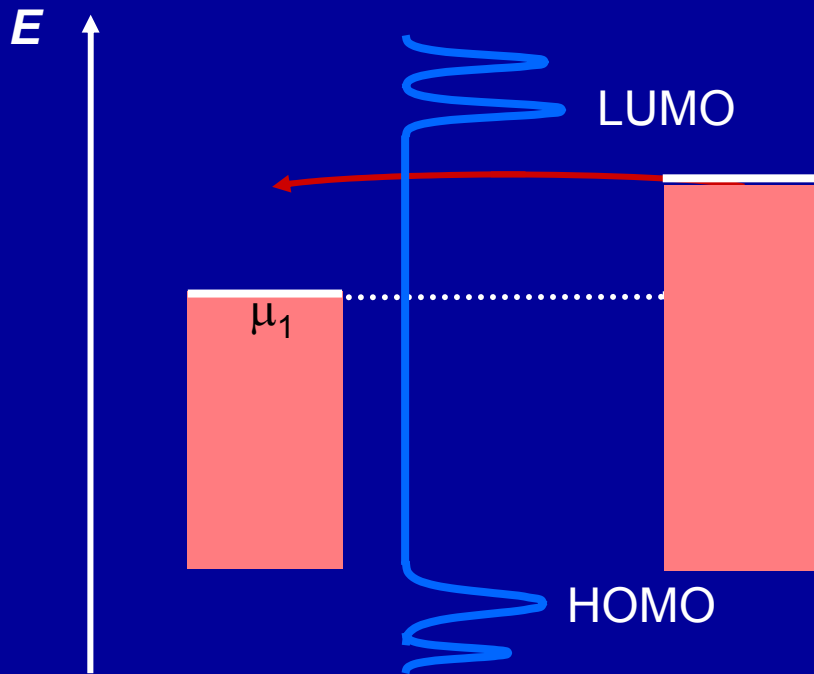
Groupes aromatiques en double barrière tunnel

Hypothèse : **transport tunnel résonnant**

<< S. Datta et. Al., Phys.Rev. Lett. 79 (1997) 2530 >>

métal / SAM 1 / métal

métal / SAM 2 / métal



$eV_t < eV_0$  contraste faible

$eV_t > eV_0$  contraste exalté



# Bilan

## ⌘ Réseau moléculaire mixte par croissance dirigée

- optimisation par stabilisation de SAM 1
- versatilité

## ⌘ Propriétés électroniques du réseau

- Variation du contraste avec la tension
- Effet électronique probable
- Spectroscopie tunnel requise pour aller plus loin...

# Perspectives

## ⌘ Propriétés électrochimiques des îlots fonctionnels

## ⌘ Gabarit pour la croissance de nanocristaux organiques (fluorescence)

***Merci de votre attention***