Proposition de Thèse (2018)
Thèse financée par le projet ANR CHAMAN

Croissance et caractérisation de fils moléculaires sur la surface AlN(0001)

David Martrou (dmartrou@cemes.fr)
Groupe NanoScience, CNRS / CEMES, 29 rue Jeanne Marvig 31000 Toulouse

Introduction

L'étude des propriétés de conduction des fils moléculaires est un enjeu primordial pour l'avenir de l'électronique moléculaire. Jusqu'à maintenant ces études ont été réalisées à l'aide de la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM) [1], bien loin des applications potentielles. Pour cela, il est nécessaire de réaliser la croissance de ces fils sur une surface isolante préparée avec des nano-plots métalliques de contacts électroniques à plat. Ici, la seule technique permettant l'observation de la molécule connectée et de sa charge éventuelle est la microscopie à force atomique en mode non contact (NC-AFM) couplée à la sonde Kelvin (KPFM) en ultra vide (UHV). En 2016, nous avons découvert que de l'or déposé à la surface du semi-conducteur grand gap AlN(0001) permet la croissance de nano-îlots d'une monocouche d'or d'épaisseur (cf figure 1)[2]. Ces nano-îlots peuvent être chargés électriquement de manière contrôlée, et peuvent donc servir comme réservoir d'électrons pour étudier le transfert de charge vers une molécule en contact.

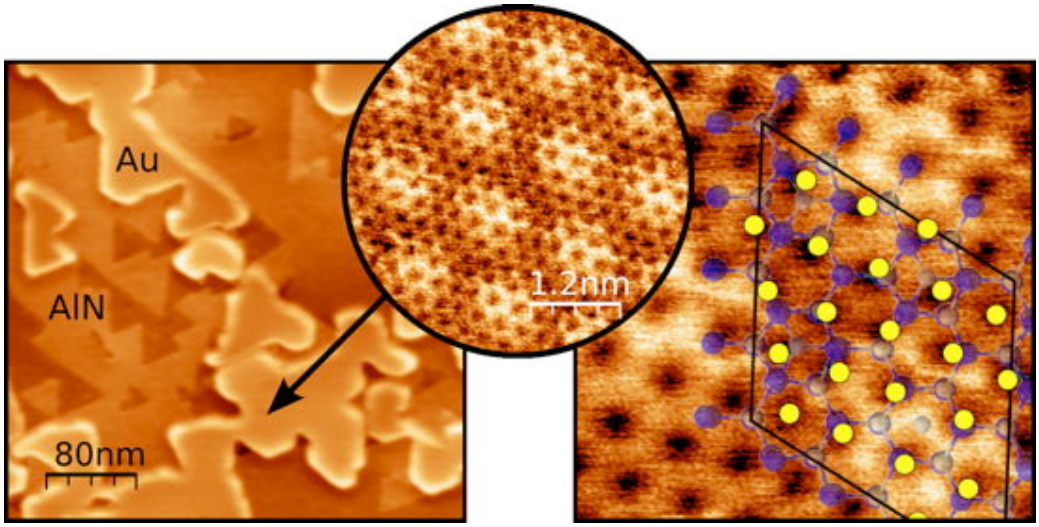

Figure 1 – *(gauche) image NC-AFM des nano-îlots d'or sur la surface AlN(0001) ; (milieu) résolution atomique obtenue par NC-AFM à basse température (5K); (droite) superposition du modèle calculé par DFT (jaune : atome d'or, violet : atome d'aluminium, gris : atome d'azote) sur l'image NC-AFM expérimentale.*

A partir de ce système nano-îlots d'or sur AlN(0001), il reste à déposer ou à synthétiser des fils moléculaires. Nous avons choisi de suivre la technique de synthèse de nanorubans de graphène

(GNRs) développé par l'équipe de Fasel [3]. La figure 2 montre les principaux résultats de leurs études. La synthèse se fait en deux étapes : la première à 200°C permet la formation de chaines de polyanthrylène par couplage C-C entre précurseurs. La seconde étape à 400°C permet alors la formation des GNRs par déshydrogénation catalysée par la surface Au(111). Cette température est inférieure de 100°C à la température de dépôt des îlots Au 2D sur AlN, ce qui nous permet de penser que les îlots Au resteront stables, et que la synthèse de GNRs pourra se faire.

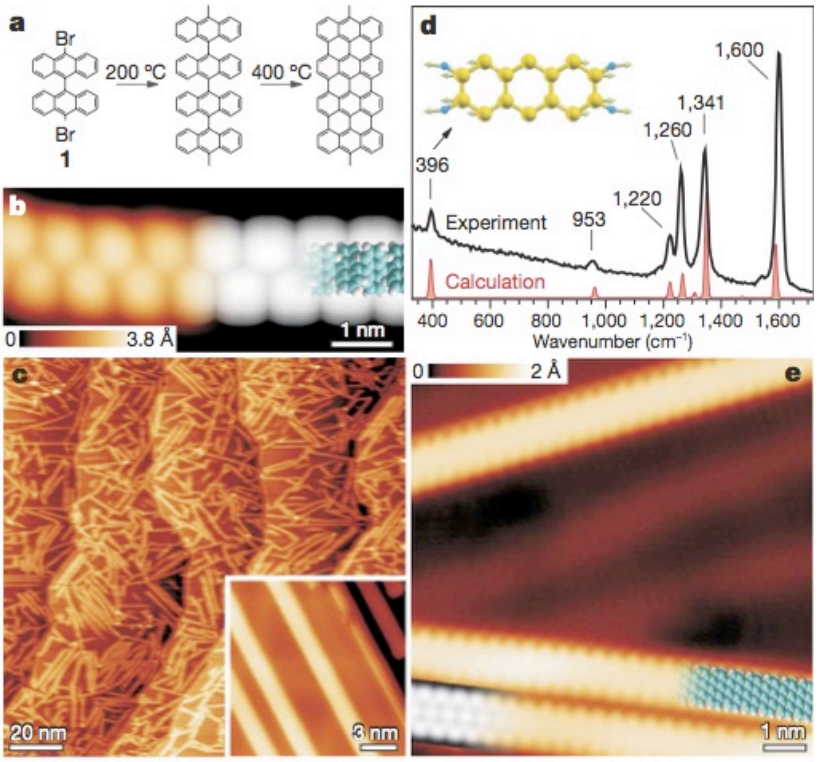

Figure 2 – *Figure extraite de [3] présentant (a) le principe de la synthèse de nanorubans de graphène (GNR) par réaction d'Ullmann et les résultats expérimentaux : (b) image STM après le premier couplage C-C assisté à 200°C, mais avant la cyclo-déshydrogénation totale, (c) image STM après la formation des GNRs, (d) spectres RAMAN expérimental et simulé de N=7 GNRs, et (e) image STM haute résolution de N=7 GNRs, avec le modèle DFT en bleu.*

Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse se focalisera sur deux axes :

1-Dépôt de fils moléculaire de la famille des poly-di-bromo-anthracenes et études du transfert de charge d'un fil moléculaire polymérisé sur la surface au contact d'un nano-ilot d'or chargé,

2-Synthèse de long nano-rubans de graphène (GNRs) à la surface des nano-îlots d'or puis étude de la conduction d'un de ces nano-rubans une fois manipulé puis connecté à 2 nano-ilots.

Après formation à l'utilisation de l'usine sous ultra vide DUF, de la MBE nitrure et du microscope nc-AFM/KPFM, le candidat étudiera les étapes suivantes:

1) Dépôts et caractérisation des molécules de la famille des poly-di-bromo-anthracenes:

   a. Etudes NC-AFM/KPFM à température ambiante,
   b. Manipulation d'une molécule unique pour la placer au contact d'un nano-ilot d'or,
   c. Visualisation du transfert de charge à partir de ce nano-îlot d'or chargé.

2) Synthèse en surface de long GNRs en généralisant le protocole sur la surface Au(111) [1,3]:

   d. Synthèse sur surface de long GNRs,
   e. Etudes NC-AFM/KPFM à température ambiante,
   f. Auto-organisation ou manipulation d'un GNR pour le mettre en contact entre deux nano-îlots d'or,
   g. Mesure de la conduction d'un GNR à l'aide du 4-STM à basse température [4].

Cette thèse est financée dans le cadre du projet ANR CHAMAN.

Références :

[1] M. Koch, F. Ample, C. Joachim, L. Grill, Nature Nano., 7, 713 (2012).
[2] B. Eydoux, *et al.* Physical Review Applied, 8(4), 044002 (2017).
[3] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mu¨llen, and R. Fasel. Nature, 466, 470 (2010).
[4] J. Yang, D. Sordes, M. Kolmer, D. Martrou, and C. Joachim. The European Physical Journal Applied Physics, 73, 10702 (2016).