



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Nanophysique

Présentée et soutenue par :

Hinaut Antoine

le : lundi 30 janvier 2012

Titre :

Etude par Microscopie à Force Atomique en Mode Non Contact
et par Microscopie à Sonde de Kelvin de Dérivés du Triphénylène
sur KBr(001) dans l'Ultra Vide

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

CEMES-CNRS

Directeur(s) de Thèse :

Sébastien Gauthier

David Martrou

Rapporteurs :

Jacques Cousty

Christian Loppacher

Membre(s) du jury :

William Sacks

Pierre Labastie

Clemens Barth

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce manuscrit été réalisé au Centre d'Elaboration des Matériaux et des Etudes Structurales (CEMES) au sein du groupe Nanosciences. Je remercie Jean Pierre Launay (ancien directeur) et Alain Claverie (directeur actuel du laboratoire) de m'y avoir accueilli pour cette thèse.

Je remercie les deux rapporteurs de ce travail, Christian Loppacher et Jacques Cousty pour leur lecture détaillée de ce manuscrit. Je remercie Pierre Labastie pour avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie Clemens Barth pour avoir participé au jury de cette thèse, sa lecture détaillée du manuscrit et les discussions qui en ont découlé.

Je remercie également William Sacks pour sa participation à mon jury de thèse ainsi que les cours de physique des surfaces dispensés lors de mon master 2 (SMNO) à Paris. Mais je tiens à le remercier particulièrement pour m'avoir mis en contact avec mon directeur de thèse.

Je remercie mes directeurs de thèse, Sébastien Gauthier et David Martrou pour m'avoir introduit au monde de la recherche et m'avoir tant appris. Votre présence tout au long de ma thèse et pendant la rédaction ont été un grand plus. Merci également pour la confiance que vous m'avez accordé ainsi que toutes vos idées d'expériences.

Au CEMES, plusieurs personnes ont pris part à ce travail. Je remercie Raphael pour sa présence et sa disponibilité pour les ouvertures et réparations nombreuses et longues en ultra vide. Merci aussi pour les quelques sorties vélo. Je remercie également Olivier, pour sa présence en manip et les nombreuses fois où il m'a aidé. Merci aussi pour les VI Labview qui m'ont été bien utiles. Merci aussi à Béatrice, toujours là pour les ouvertures! Je remercie aussi André, Adeline et Sonia pour la synthèse des molécules.

Plusieurs stagiaires ont participé à ce travail de thèse : Florian (bonne continuation au CEMES), Grant, Kadour, Florian et Timoté. Merci à tous.

L'arrivée et la vie à Toulouse ont été grandement facilitées par la présence de tous les doctorants, post doc et footeux du CEMES. Merci à tous. Un grand Merci à Adeline, Agathe, Audrey, Bastien, David, Cristina, Fabien, Gauthier, Hermann, Julien, Laure, Muriel, Nicolas, Renaud, Sébastien et Thomas.

Merci à ma famille pour son soutien et ses encouragements. Merci à mon grand père pour sa relecture du manuscrit et son soutien dans mes études. Enfin, merci à Angela d'avoir accepté l'éloignement entre Toulouse et Montfermeil et de m'avoir tant épaulé durant mes études et ma thèse.

Hinaut Antoine

Table des matières

INTRODUCTION	1
I Techniques et méthodes expérimentales	7
I.1 La microscopie à force atomique : principe	7
I.2 Interactions pointe-surface	9
I.3 Le microscope à force atomique en mode non contact	13
I.3.1 les boucles de régulation	16
I.3.2 Décalage en fréquence et forces	18
I.4 Le Microscope à Sonde de Kelvin en Modulation de Fréquence	21
I.4.1 Principe de la sonde de Kelvin	21
I.4.2 Principe et choix du FM KPFM	22
I.5 Instruments et électronique de contrôle	25
I.6 Réalisation d'une expérience sous Ultra Haut Vide	28
I.6.1 Le cantilever et la pointe	29
I.6.1.1 Choix du cantilever	29
I.6.1.2 Choix de la pointe	31
I.6.1.3 Préparation	32
I.6.2 L'échantillon	33
I.6.3 Une expérience de NC AFM	34
I.7 Acquisition et exploitation des images	40
II La surface de KBr : préparation et caractérisation	43
II.1 Le bromure de potassium	44
II.2 Défauts dans KBr	46
II.2.1 Défauts de volume	46

TABLE DES MATIÈRES

II.2.2	Défauts de surface	47
II.3	Etudes des charges sur isolants	49
II.3.1	Le modèle de Terris	50
II.3.2	Le modèle de Stomp	51
II.3.3	Mise en évidence d'espèces chargées à la surface de KBr	53
II.3.4	"Effet de levier" électrostatique sur échantillons isolants :	56
II.4	Préparation des échantillons	58
II.5	Les charges observées dans KBr	61
II.5.1	Présentation des charges	61
II.5.2	Déplacement des charges	67
II.5.3	Charges de terrasses dans un cristal à l'équilibre	67
II.6	Conclusion	70
III Etude de Molécules Adsorbées sur Surfaces Isolantes		71
III.1	La croissance moléculaire sur matériaux inorganiques	71
III.2	Molécules sur surfaces isolantes	75
III.3	Calculs d'interaction molécule surface	83
III.4	Notre choix de molécules : les dérivés du triphénylène	85
IV Etude à haute résolution de la molécule d'hexaméthoxytriphénylène par NC-AFM		87
IV.1	La molécule d'hexaméthoxytriphénylène	88
IV.2	Très faible taux de couverture	89
IV.3	Faible taux de couverture	91
IV.4	Taux de couverture important	94
IV.4.1	Ilots cristallites d'hexaméthoxytriphénylène	95
IV.4.2	Taux de couverture et cristallites	97
IV.4.3	Images haute résolution sur les cristallites	99
IV.5	Conclusion du chapitre	100
V Etude de la molécule d'Hexacyanopropoxytriphénylène par NC AFM et FM KPFM		103
V.1	La molécule d'hexacyanopropoxytriphénylène	103

V.2 HPropCNTP/KBr(001) pour les très faibles taux de couverture, en NC AFM	104
V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)	105
V.3.1 Présentation	105
V.3.2 HPropCNTP/KBr(001), taux de couverture important recuit à 150 ° C	106
V.3.2.1 Monocouches d'HPropCNTP sur une terrasse de KBr (001)	106
V.3.2.2 Monocouche d'HPropCNTP sur KBr(001) : interaction bords de marches KBr(001) - molécules	111
V.3.2.3 Evolution temporelle et démouillage	116
V.3.2.4 Conclusion sur l'analyse des surfaces HPropCNTP/KBr(001) recuites à 150 ° C	117
V.3.3 HPropCNTP/KBr(001) à température ambiante et après recuit à 80 ° C	118
V.3.3.1 HPropCNTP/KBr(001) à température ambiante	118
V.3.3.2 HPropCNTP/KBr(001) après recuit à 80 ° C	122
V.3.3.3 Comparaison de HPropCNTP/KBr(001) recuit à 80 ° C et à 150 ° C :	124
V.3.3.4 HPropCNTP/KBr(001) à faible taux de couverture (< 1/10MC) :	126
V.4 HPropCNTP/KBr(001), molécules isolées et petits amas	127
V.4.1 Description des amas observés en NC AFM et FM KPFM :	127
V.4.2 Déplacement de molécules à l'aide du NC AFM :	129
V.5 HPropCNTP/KBr(001), calculs et simulations	134
V.6 Interprétation et Discussion	136
V.7 Conclusion :	140
 CONCLUSION GENERALE	 143

TABLE DES MATIÈRES

ANNEXES	147
Annexe A : Courbes de forces sur MCh et KBr(001)	147
Annexe B : Imagerie NC AFM de la molécule d'hexacyanophénylméthoxy- triphénylène sur KBr(001))	150
References	153

Introduction

L'électronique moléculaire est actuellement un domaine de recherche très actif qui présente de nombreux intérêts fondamentaux et qui permet d'envisager de nombreuses applications. Créer et utiliser des dispositifs électroniques basés sur l'utilisation de molécules, en lieu et place, ou intégré, avec les composants traditionnels de l'électronique, comporte de nombreux avantages qui pourraient favoriser ce type de dispositifs. En termes de fonctions réalisables, taille, coût et consommation d'énergie, les dispositifs basés sur l'électronique moléculaire pourraient être supérieurs et préférés aux technologies actuelles. Afin de créer de tels dispositifs, des barrières technologiques sont à franchir comme contacter une molécule unique à plusieurs électrodes, étudier les propriétés de conduction de molécules ou d'ensemble de molécules ainsi que leurs propriétés de stockage de l'information.

Imaginée pour la première fois en 1974 par Aviram et Ratner (1), l'électronique moléculaire (2), a dû attendre 1981 et l'invention du microscope à effet tunnel, le STM (3, 4), puis 1985 avec l'invention du microscope à force atomique, l'AFM (5), pour connaître un essor très important. Grâce à l'invention de ces deux instruments et d'autres de la famille des microscopes à champ proche, il est devenu possible d'imager des surfaces avec des résolutions inatteignables précédemment ainsi que d'interagir avec les atomes ou les molécules des surfaces imagées (6, 7, 8, 9). Les résultats les plus importants et les plus nombreux ont été acquis sur des surfaces conductrices, avec des STM. En général, les surfaces sont métalliques, cuivre, or ou argent et les expériences conduites à basse température sous ultra haut vide. Dans ces conditions, les molécules sont fortement liées aux surfaces et ne diffusent pas, et les surfaces sont protégées de toute contamination extérieure. Des images et des manipulations de molécules uniques ou d'ensembles de molécules ont été obtenues dans ces conditions (10).

Cependant, l'AFM possède un avantage important sur le STM : la possibilité de

travailler sur des surfaces isolantes. Cet avantage en fait l'instrument idéal pour l'étude de molécules destinées à l'électronique moléculaire. En effet, en l'absence de couplage avec le métal, il est possible d'avoir accès aux propriétés électroniques intrinsèques des molécules puis de les exploiter. En 1991, Albrecht et al. (11), ont développé un mode particulier de l'AFM, le mode non contact, NC AFM, améliorant le fonctionnement et la résolution de l'AFM pour les expériences sous ultra vide. Il est ainsi devenu possible, avec le NC AFM, d'imager avec une résolution subnanométrique des molécules adsorbées sur des surfaces isolantes ou sur des couches minces isolantes (12). Depuis lors, le NC AFM n'a cessé de progresser mais ne peut encore être considéré, à l'inverse du STM, comme une technique établie.

En parallèle à ces développements expérimentaux, la chimie organique a permis d'envisager puis de synthétiser de nombreuses molécules ayant un intérêt pour réaliser différentes fonctions, comme le transport ou le stockage d'information.

Ces améliorations conjointes permettent de concevoir de nouvelles expériences avec des molécules comportant un intérêt pour l'électronique moléculaire. Pour réaliser de telles expériences, plusieurs conditions sont nécessaires. Les molécules doivent pouvoir être évaporées sous ultra vide et être déposées sur des surfaces isolantes, pour que leurs propriétés électroniques soient accessibles, et elles doivent aussi pouvoir être imagées et stabilisées sur le temps de l'expérience. Leur diffusion doit donc être bloquée à la température de l'expérience.

A ces conditions expérimentales s'ajoutent plusieurs points clés à franchir pour obtenir la création de dispositifs fonctionnels : contacter une molécule, transporter de l'information avec des molécules et stocker de l'information dans une molécule.

Contacteur une molécule avec la pointe AFM n'est à terme pas souhaité car l'AFM doit être enlevé pour la création de dispositifs autonomes. Cependant, les techniques permettant de connecter un "fil" à une molécule sont encore en développement.

L'équipement ultra vide qui a été utilisé durant cette thèse, la Dinamo UHV Factory (DUF), est conçu pour, à terme, créer l'ensemble des interconnexions nécessaires pour réaliser ce contact avec une molécule unique adsorbée sur une surface isolante à température ambiante (13, 14). La figure 1 présente deux schémas du dispositif final type qui doit être obtenu avec l'équipement de la DUF.

La figure 2 présente une photographie commentée de cet équipement. La DUF comprend un ensemble de chambres ultra vide, connectées entre elles pour permettre

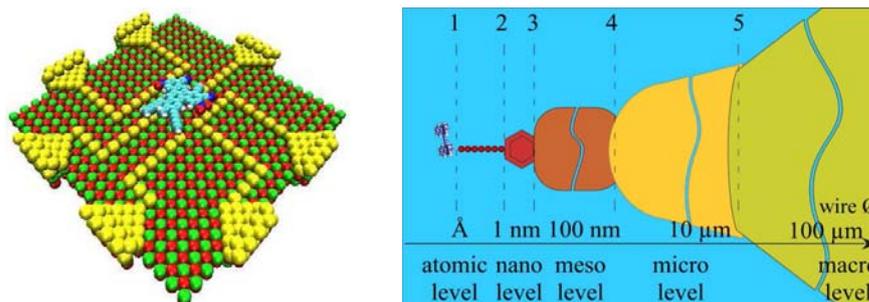


FIGURE 1: Représentation d'une connexion de six fils à une molécule unique. Les 5 paliers de la miniaturisation de la connexion entre une molécule et un fil macroscopique.

le déplacement des échantillons. Cet équipement inclut un microscope STM/NC AFM, celui utilisé durant cette thèse. Il est aussi équipé d'une chambre de préparation des échantillons. Une chambre d'épitaxie par jets moléculaires, MBE, est intégrée au dispositif. Elle permet la préparation de surfaces de semiconducteurs à grand gap (AlN, SiC) et la création de plots métalliques, nécessaires dans le dispositif pour connecter une molécule. La DUF est aussi équipée d'une chambre "micro salle blanche", équipée d'un nanostencil pour la création de pistes métalliques (15, 16), d'un AFM avec une platine de déplacement capable de réaliser des images de grande taille (80) et les mesures sur le dispositif. Enfin, la DUF est équipée d'un spectromètre de masse dont le fonctionnement est modifié et qui permet le dépôt basse énergie de molécules ionisées de taille importante.



FIGURE 2: La Dinamo UHV Factory du CEMES.

Les autres contraintes de l'électronique moléculaire qui seront à franchir, concernent plus particulièrement les molécules. Est-il possible de stocker de l'information dans une molécule? Des molécules sont-elles capables de transporter de l'information sur des distances importantes pour pouvoir être utilisées en électronique moléculaire?

La première étape avant de répondre à ces questions, est de réussir à stabiliser des molécules sur une surface isolante à température ambiante puis de les imager. En effet, pour pouvoir être étudiées, les molécules ne doivent pas diffuser sur les surfaces. Imager des molécules permet aussi de mieux comprendre les mécanismes d'imagerie à l'œuvre en NC AFM et d'étudier les mécanismes d'adsorption et de diffusion de molécules adsorbées sur des surfaces. Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans ce contexte : l'étude de molécules originales adsorbées sur des surfaces isolantes à température ambiante par AFM en mode non contact et en microscopie à force de Kelvin (KPFM). A température ambiante, la seule solution pour stabiliser une molécule est de lui incorporer des groupes chimiques lui permettant d'augmenter son interaction avec la surface jusqu'à bloquer sa diffusion. La série de molécules imagées durant cette thèse, a été conçue et synthétisée spécifiquement au CEMES, afin de tester la capacité de différents groupes chimiques à bloquer la diffusion de molécules. Les molécules conçues comportent une même base, un cœur triphénylène, sur lequel les différents groupes testés, six par molécules, sont greffés.

Le **chapitre I** est consacré à la présentation des techniques utilisées pendant cette thèse, la microscopie à force atomique en mode non contact (NC AFM) et la microscopie à force de Kelvin en modulation de fréquence (FM KPFM). Les parties de l'usine sous ultra vide utilisées seront aussi présentées plus en détail. Enfin, la réalisation d'une expérience AFM sous ultra vide sera expliquée du début de sa préparation à l'acquisition des images.

Le **chapitre II** concerne la présentation de la surface de KBr(001), ses caractéristiques et les principales études déjà menées sur cette surface ou sur des halogénures d'alcalins. Une étude des charges présentes en surface de KBr(001) avant le dépôt de molécules sera également exposée.

Le **chapitre III** expose un état de l'art sur l'imagerie de molécules adsorbées sur des surfaces isolantes en NC AFM ainsi que les premiers travaux, plus récents, obtenus en KPFM. Le choix des molécules utilisées pour cette thèse sera aussi expliqué et ces molécules présentées.

Le **chapitre IV** concerne l'étude en NC AFM de la molécule d'hexaméthoxytriphénylène (HMTP). Les résultats obtenus pour l'étude de dépôts de cette molécule, allant de la fraction de monocouche à la formation de cristallites, seront exposés. Des images haute résolution pour ces différents taux de couverture et en particulier l'imagerie à résolution intra-moléculaire de faces supérieures de cristallites de cette molécule seront présentées.

Le **chapitre V** concerne l'étude en NC AFM et FM KPFM de la molécule d'hexacyanopropoxytriphénylène (HPropCNTP). Des images de différents taux de couverture de la molécule obtenues en NC AFM et FM KPFM seront présentées. Ces résultats seront interprétés en s'appuyant sur la complémentarité de ces deux techniques, ainsi que sur les résultats de simulations numériques. Une expérience au cours de laquelle ces molécules ont pu être déplacées sur la surface sera également discutée.

Chapitre I

Techniques et méthodes expérimentales

I.1 La microscopie à force atomique : principe

La Microscopie à Force Atomique est une technique de microscopie à champ proche développée en 1986 par Binnig, Quate et Gerber (5) permettant d'obtenir des images allant jusqu'à la résolution atomique de différents types de surfaces notamment les surfaces isolantes. Plusieurs modes de fonctionnement de ce microscope existent avec pour principe commun la mesure des forces entre une pointe et une surface pour obtenir une information topographique. Un des avantages de l'AFM est la possibilité de travailler à l'air, sous liquide ou, comme dans le cadre de cette thèse, sous UHV (Ultra Haut Vide) sur différents types de surfaces (métalliques, semi-conductrices ou isolantes). Avec des principes de détection différents comme les systèmes piezorésistifs, les systèmes piezoélectriques, les systèmes à base de faisceau optique (cadre de cette thèse) ou interférométriques, c'est la mesure des forces entre la pointe et la surface qui permet de cartographier la surface de l'échantillon étudié.

La figure I.1 montre le principe de l'AFM à détection optique. Un faisceau lumineux est envoyé sur la face arrière du cantilever puis récupéré sur un détecteur 4 cadrans. La déflexion du cantilever induite par les forces d'interaction entre la surface et la pointe située à l'extrémité du cantilever est mesurée grâce à la variation de position du faisceau qu'elle entraîne sur le détecteur 4 cadrans.

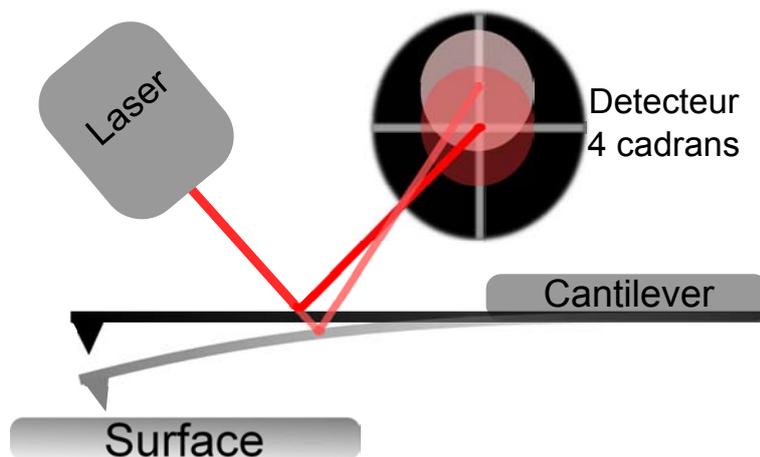


FIGURE I.1: *AFM à détection optique. La déflexion du cantilever induit une variation de la position du faisceau optique sur le détecteur qui est mesurée.*

Deux principaux modes de l'AFM existent. Le mode statique, et le mode dynamique. En mode statique, la distance pointe surface est réglée afin de maintenir une force constante entre la pointe et la surface. En mode dynamique, une oscillation contrôlée en amplitude et en fréquence est imposée au cantilever en plus de cette régulation de la force.

Les forces entrant en jeu en AFM sont majoritairement attractives (voir partie I.2 de ce chapitre). Dans le mode statique, sous l'influence de ces forces, il peut se produire un "saut vers le contact" ("Jump to contact") (17, 18) qui peut entraîner des modifications et dégradations de la pointe ou de la surface. L'avantage du mode dynamique est de pouvoir travailler proche de la surface sans pour autant avoir d'effet destructif sur la pointe. Pour cela, la pointe reste majoritairement dans la partie attractive des forces (voir figure I.2). Grâce à l'oscillation d'amplitude A , la force de rappel du cantilever de constante de raideur k empêche ce saut au contact tant que la force exercée par la pointe sur la surface est inférieure en module à kA .

Deux modes principaux sont utilisés en AFM dynamique. Le mode à modulation d'amplitude (AM AFM (19, 20)) et le mode à modulation de fréquence (FM AFM), plus souvent appelé AFM non contact (NC AFM), qui est le mode utilisé durant cette thèse (11, 21, 22, 23). Plusieurs paramètres caractérisent l'oscillation du cantilever proche de la surface : L'amplitude d'excitation A_{exc} , l'amplitude d'oscillation A_0 , la fréquence d'excitation f_{exc} et son décalage Δf avec la fréquence de résonance du cantilever en dehors de toute interaction f_0 , le déphasage φ entre l'excitation et l'oscillation, et la

distance pointe surface. La différence entre le mode AM et le mode FM se fait par les paramètres que l'on règle ou que l'on mesure. En AM AFM, la fréquence d'oscillation est fixée au voisinage de la résonance, et l'amplitude d'oscillation est maintenue constante en ajustant la position z de la céramique piézoélectrique. En NC AFM, l'amplitude d'oscillation est maintenue constante par une boucle de régulation et c'est la fréquence de résonance qui est maintenue constante en ajustant z .

Habituellement, ces deux modes d'imagerie AFM sont utilisés mais dans des environnements différents. L'AM AFM, et son implémentation en mode tapping est utilisé pour les applications à l'air ou sous liquide. Le NC AFM qui a été principalement développé dans l'ultra vide connaît actuellement un développement important dans les liquides (24).

Avant d'expliquer plus en détails le mode non contact (partie I.3), un rappel des forces d'interaction pointe surface sera présenté dans le cas du NC-AFM et de nos expériences, partie I.2. Ensuite, le mode Kelvin qui permet d'obtenir des informations sur l'électrostatique des surfaces et qui est complémentaire du NC AFM sera expliqué (partie I.4). La dernière partie de ce chapitre présentera le déroulement type d'une expérience de NC AFM sous UHV et nos choix de réglages des paramètres expérimentaux de l'AFM (partie I.5).

I.2 Interactions pointe-surface

Lorsque le cantilever oscille loin de la surface et qu'il ne ressent pas les interactions pointe surface, il constitue un oscillateur libre. En se rapprochant, l'oscillation du cantilever est perturbée par les forces entre la pointe et la surface. Contrairement au STM (4) où la quantité mesurée entre la pointe et la surface, le courant tunnel, est monotone en fonction de la distance pointe surface, en AFM, les forces entre la pointe et la surface en plus d'être nombreuses et diverses, ont un comportement non monotone. Ce comportement des forces entraîne pour l'AFM une grande diversité des expériences possibles mais complique grandement l'interprétation des résultats. Il est souvent difficile d'extraire l'information, la force que l'on cherche à mesurer, des autres forces présentes. La sensibilité aux forces qui contiennent l'information recherchée (atomique, électrostatique, magnétique,...) doit être maximisée, tout en diminuant si possible l'in-

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

fluence des autres forces. La figure I.2 montre les valeurs ainsi que les forces dominantes en fonction de la distance pointe surface sous ultra haut vide.

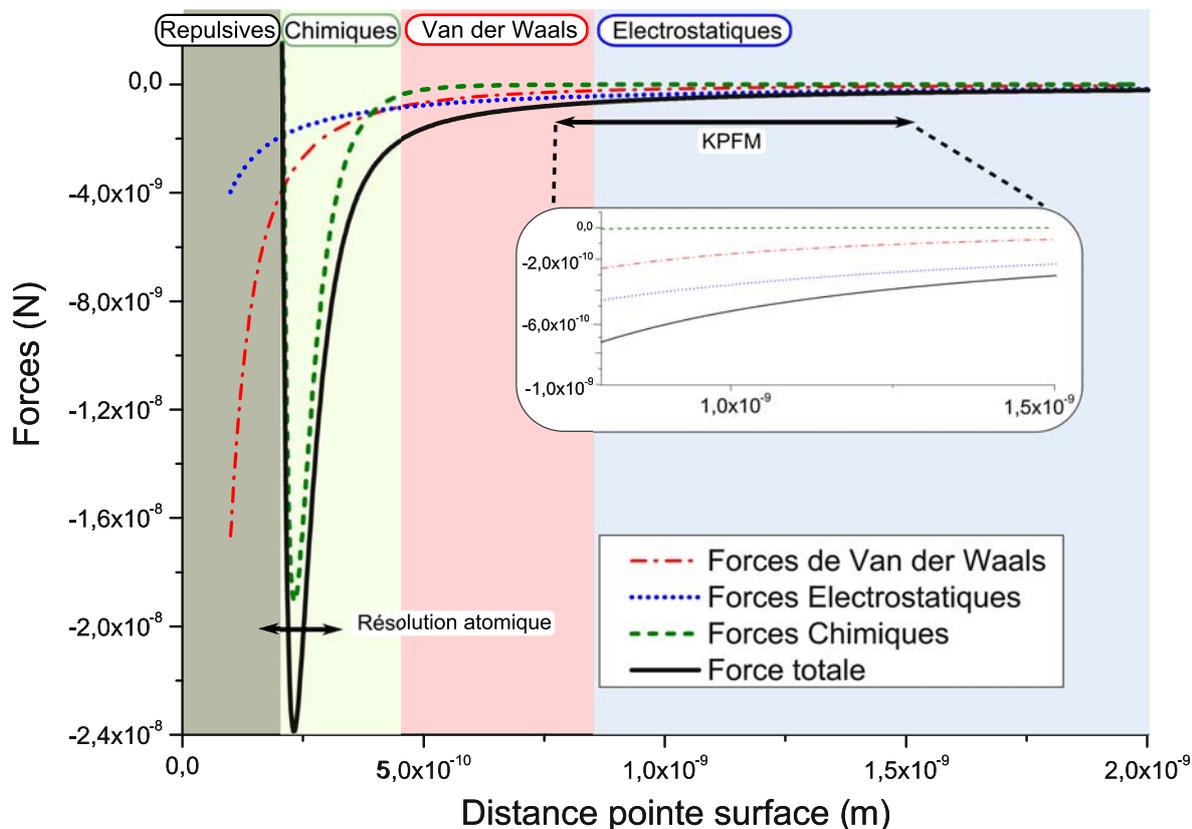


FIGURE I.2: Forces entre la pointe et la surface, avec les zones des forces dominantes. Formules indiquées pour chaque force dans le texte avec $H = 1eV$, $R_{pointe} = 10nm$, $\sigma = 0.235nm$, $U_{TS} = 1V$, $E_{bond} = 2.15eV$.

Les forces de Van der Waals

Ce sont des forces à longue portée ($>1nm$), jusqu'à la centaine de nanomètre. Pour une pointe sphérique de rayon R et une surface plane infinie distantes de z avec $z \ll R$, l'expression de la force de VdW est (22) :

$$F_{vdW} = -\frac{HR}{6z^2} \quad (I.1)$$

avec H la constante de Hamaker qui dépend du type de matériaux (polarisabilité, densité) de la pointe et de la surface. Typiquement sa valeur est de $1eV$. R est de l'ordre de la dizaine à quelques dizaines de nanomètres. Ces forces ne peuvent pas être compensées expérimentalement.

Les forces électrostatiques

L'échantillon est très généralement fixé sur une plaque conductrice et il est possible, pourvu que le corps de la pointe soit conducteur, de polariser la jonction ainsi formée en appliquant une différence de potentiel entre ces deux électrodes qui forment une capacité. La force capacitive qui s'exerce entre ces deux électrodes dérive de l'énergie électrostatique du système, qui s'écrit :

$$E = \frac{1}{2}CV^2 - QV = -\frac{1}{2}CV^2 \quad (I.2)$$

où le premier terme est l'énergie électrostatique stockée dans la capacité chargée et le second terme est l'énergie qu'a du fournir la source de tension pour charger la capacité. La force capacitive qui s'exerce entre les deux électrodes s'écrit donc :

$$F_C(z) = -\frac{dE}{dz} = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2 \quad (I.3)$$

Lorsqu'il existe une différence de potentiel de contact V_{CPD} entre les deux électrodes, V doit être remplacé par $U = U_{dc} - V_{CPD}$ où U_{dc} est une tension que l'on peut imposer. On a $V_{CPD} = \frac{\Delta\Phi}{e}$ avec $\Delta\Phi$ la différence de travail de sortie entre la pointe et la surface et e la charge élémentaire.

Le terme $\frac{dC}{dz}$ est le gradient de capacité entre la pointe et la surface. C'est le terme qui comprend les informations géométriques du système. Les expressions dépendent du modèle utilisé. Pour une pointe sphérique de rayon R séparée d'une distance z d'une surface infinie, on obtient (25) :

$$F_{el}(z) = -\frac{\pi\epsilon_0 R^2 U^2}{z(z+R)} \rightarrow F_{el}(z) \simeq -\frac{\pi\epsilon_0 R U^2}{z} \quad (\text{pour } z \ll R) \quad (I.4)$$

Lorsque des charges sont susceptibles d'être piégées à proximité de la pointe, c'est-à-dire si l'échantillon et/ou la pointe comportent des parties isolantes, une force Coulombienne doit être prise en compte. Une charge interagit avec ses charges images dans la pointe et l'échantillon. Pour une charge à la distance z d'un plan métallique parfait, on a :

$$F_{el-C}(z) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 z^2} \quad (I.5)$$

Cette force ne dépend pas de la polarisation de la jonction. Elle existe même pour des tensions de polarisation qui compensent la différence de potentiel de contact.

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Lorsque la jonction est polarisée *en présence de charges*, il apparaît un terme proportionnel à qU dans l'expression de la force qui décrit l'interaction des charges avec le champ électrique créé par la polarisation.

En résumé, 3 termes contribuent à la force électrostatique entre la pointe et la surface : Un terme purement capacitif en U^2 , un terme Coulombien en q^2 , et un terme croisé en qU . Ces forces sont à très longue portée. Elles dominent en général l'interaction à grande distance de la surface (voir figure I.2).

Une contribution à courte portée des forces électrostatiques a été récemment invoquée, en particulier pour expliquer la résolution atomique observée sur la cartographie de Kelvin d'une surface de KBr(001)(26, 27). Ces forces à courte portée ont pour origine la polarisabilité des atomes de surface et de l'extrémité de la pointe. Dans le cas de KBr(001), c'est la polarisation ionique de surface par le champ électrique appliqué par la pointe qui rend compte des observations. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux contrastes observés en KPFM lorsque la pointe se trouve relativement loin de la surface, dans une région où ces forces à courte portée n'interviennent pas.

Les forces chimiques

Ce sont des forces à courtes portées ($< 1\text{nm}$). Elles peuvent être décrites par différents potentiels comme celui de Lennard-Jones :

$$V_{Lennard-Jones}(z) = -E_{liaison} \left(2 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} \right) \quad (\text{I.6})$$

pour une liaison chimique d'énergie de liaison $E_{liaison}$ et de distance d'équilibre σ . La force résultante est :

$$F_{Lennard-Jones}(z) = -12 \frac{E_{liaison}}{\sigma} \left(2 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^7 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{13} \right) \quad (\text{I.7})$$

Selon les cas, un autre type de potentiel peut être utilisé (Morse,...). Ce sont les forces qui donnent la résolution atomique en NC AFM, il faut donc être dans un régime où elles sont importantes ou non négligeables par rapport aux forces de vdW et aux forces électrostatiques. C'est le cas lorsque la pointe est très proche de la surface (typiquement 0.3nm).

I.3 Le microscope à force atomique en mode non contact :

Développé en 1991 par Albrecht et al. (11), le mode non contact de l'AFM est le mode privilégié pour les expériences sous UHV, pour des raisons qui seront expliquées par la suite. C'est avec ce mode de fonctionnement de l'AFM que la résolution atomique fut atteinte pour la première fois en 1995, par deux équipes différentes sur la surface de Si(7x7) (28, 29). Par la suite, la résolution atomique a été obtenue sur tout type d'échantillons. Originellement développé pour remplacer l'AM AFM qui n'est pas adapté au fonctionnement sous UHV, le NC AFM est aussi utilisé dans d'autres conditions (24) .

En NC AFM, loin de la surface, le cantilever est maintenu en oscillation à sa fréquence propre avec une amplitude constante A_0 . Proche de la surface, sous l'influence des forces pointe surface attractives, van der Waals et électrostatiques, la fréquence de l'oscillation va se décaler vers des valeurs inférieures à f_0 . Imager une surface avec ce décalage en fréquence (noté Δf) constant revient donc à réaliser une topographie isofréquence de résonance de la surface. Cependant, comme il sera montré par la suite, la force entre la pointe et la surface est reliée au décalage en fréquence. Les topographies isofréquences sont donc aussi des topographies isoforces. Expérimentalement, le but est de maintenir Δf constant tout en balayant la surface.

En AFM dynamique, un cantilever en oscillation, soumis à des forces $F(t)$ peut être étudié comme un oscillateur harmonique (30, 31) :

$$m^* \ddot{z} = -kz - \gamma \dot{z} + F(t) \quad (\text{I.8})$$

La formule I.8 donne donc l'équation du mouvement pour un cantilever dont les caractéristiques sont :

- k pour la constante de raideur
- m^* pour la masse effective
- f_0 pour la fréquence de résonance (avec $2\pi f_0 = \omega_0$) qui vaut :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (\text{I.9})$$

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

- γ le facteur de viscosité avec :

$$\gamma = \frac{m^* w_0}{Q}$$

- Q pour le facteur de qualité

Une approche possible pour étudier le NC AFM comme un oscillateur harmonique est l'automatique. Dans ce cas, la fonction de transfert harmonique de cet oscillateur, $Cl(w)$ vaut (voir la figure I.3) :

$$Cl(w) = \frac{Z(w)}{F(w)} = \frac{1}{k \left(\frac{w_0^2 - w^2}{w_0^2} + \frac{jw}{Qw_0} \right)} \quad (\text{I.10})$$

Avec $F(w) = F_0 \exp(jwt)$ et $Z(w) = z_0 \exp(jwt)$.

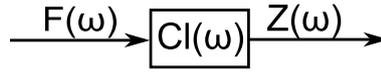


FIGURE I.3: Schéma bloc de l'oscillateur harmonique

Lorsque les variations de la fréquence de résonance sous l'influence des forces pointe surface sont faibles, ce qui est le cas en NC AFM, on a : $w = w_0 + \Omega$ avec $\Omega \ll w_0$. Typiquement, $f_0 = 10^5 Hz$ et $\Delta f = -10$ à $\Delta f = -100 Hz$. La fonction de transfert harmonique devient :

$$Cl(w) = Cl(w_0 + \Omega) = j \frac{Q}{k(1 + j\Omega\tau_c)} \quad (\text{I.11})$$

où $\tau_c = \frac{2Q}{w_0}$ est la constante de temps du système qui peut être considérée vis à vis des variations d'amplitude comme un filtre passe bas du premier ordre autour de la résonance. On considère que l'état stationnaire du système est atteint au bout de $3\tau_c$ après une variation de l'amplitude d'excitation.

À l'air, le temps de réaction de ce système est court. $Q \simeq 100$, $f_0 \simeq 10^5 Hz \Rightarrow \tau_c$ de l'ordre de la milliseconde. Avec le passage sous UHV, le facteur de qualité prend des valeurs très importantes (à cause de la disparition des frottements dans l'air). $Q \simeq 10^4$ ce qui donne des temps de réaction τ_c de l'ordre de 100ms. Si on travaille avec la réponse en amplitude de la régulation (mode AM-AFM), les temps d'acquisition des images deviennent trop importants : $100ms \times (256pixels)^2 \simeq 100 h/image$.

I.3 Le microscope à force atomique en mode non contact

En NC AFM, on s'affranchit de cette constante de temps en maintenant constante l'amplitude d'oscillation à l'aide d'une boucle de régulation. Pour cela on crée un oscillateur en plaçant le cantilever dans une boucle à réaction positive comportant un amplificateur $G(w)$ (voir figure I.4).

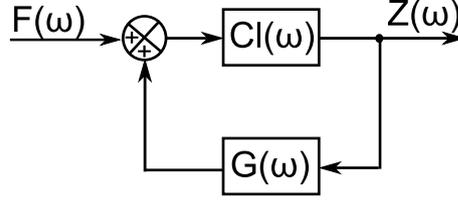


FIGURE I.4: Schéma bloc de l'oscillateur.

On travaille avec la réponse en fréquence du système. Le temps caractéristique est alors $\tau_c \simeq 1/f_0$ et la fonction de transfert est :

$$T(w) = \frac{Z(w)}{F(w)} = \frac{Cl(w)}{1 - Cl(w)G(w)} \quad (\text{I.12})$$

L'oscillation se produit à w_c quand $1 - Cl(w_c)G(w_c) = 0$, ce qui est le cas quand les deux conditions suivantes sont vérifiées :

$$\begin{aligned} |Cl(w_c)G(w_c)| &= 1 \\ \Phi_{Cl}(w_c) + \Phi_G(w_c) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

où Φ_{Cl} et Φ_G sont les arguments de $Cl(w)$ et $G(w)$. En remplaçant l'expression de $Cl(w)$ (équation I.10) dans la seconde partie de l'équation I.13, on obtient :

$$\Phi_G(w_c) - \arctan \left[\frac{w}{Qw_0 \left(1 - \frac{w^2}{w_0^2}\right)} \right] = 0 \quad (\text{I.14})$$

et

$$w_c = -\frac{w_0}{2Q \tan[\Phi_G(w_c)]} + w_0 \sqrt{1 + \frac{1}{4Q^2 \tan^2[\Phi_G(w_c)]}} \quad (\text{I.15})$$

De ces relations, il apparait que w_c n'est pas égale à w_0 c'est à dire que la fréquence d'oscillation du cantilever n'est pas la fréquence de l'oscillateur harmonique. De plus, w_c est dépendante du facteur de qualité Q qui lui peut varier sous l'influence d'interactions dissipatives. Enfin, w_c est aussi dépendante de la phase de l'excitation $\Phi_G(w_c)$.

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ces couplages peuvent être évités en imposant $\Phi_G(w_0) = \pi/2$. On obtient alors $w_c = w_0$ et :

$$|G(w_0)| = \frac{1}{|Cl(w_0)|} = \frac{k}{Q} \quad (I.16)$$

$$\Phi_G(w_0) = -\Phi_{Cl}(w_0) = \frac{\pi}{2}$$

Dans ces conditions, le signal de fréquence n'est plus influencé par les forces dissipatives. Les deux canaux, fréquence de résonance et dissipation, sont découplés et vont permettre de mesurer deux quantités physiques complémentaires. C'est dans ces conditions que l'on va se placer en NC AFM grâce à l'utilisation de deux boucles de régulation (voir figure I.5) : une **PLL** (boucle à verrouillage de phase ou Phase Locked Loop) et une **AGC** (Contrôleur Automatique de Gain). Une troisième boucle, l'**ADC** (Contrôleur Automatique de Distance) permet de moduler la distance pointe surface pour maintenir le décalage en fréquence constant.

I.3.1 les boucles de régulation

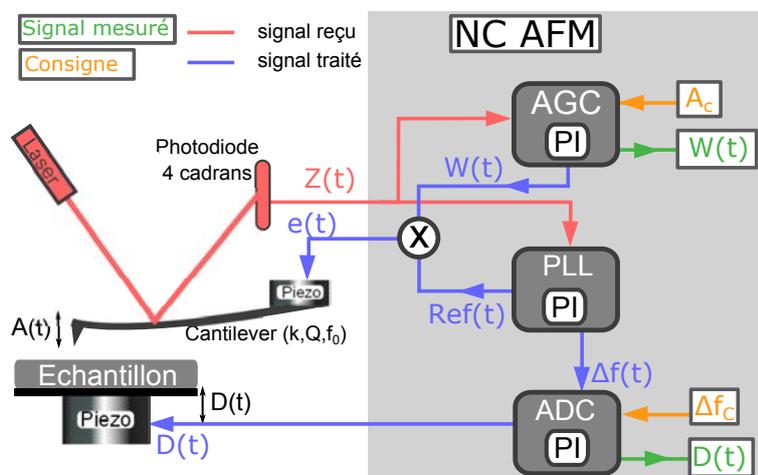


FIGURE I.5: Schéma simplifié des boucles et des signaux du NC AFM.

Sur la figure I.5, un schéma d'ensemble des boucles de régulations du NC AFM est présenté. Le signal d'entrée des boucles est donné par la photodiode. Il s'agit d'une sinusoïde modulée en amplitude et en fréquence du type $z(t) = A(t)\sin[w(t)t]$. De ce signal, toutes les informations données par le NC AFM sont extraites. Les signaux extraits qui doivent être réinjectés dans le système pour sa régulation sont le signal d'excitation du cantilever ($e(t)$) et le signal de variation topographique ($D(t)$). Ils

sont transmis à des excitateurs en céramiques piézoélectriques. Les trois boucles de régulation calculent les signaux à imposer aux céramiques piézoélectriques. Dans la partie I.5 de ce chapitre, les réglages de ces boucles seront expliqués d'un point de vue expérimental. Ici, leur rôle est précisé.

La PLL

Elle reçoit le signal $z(t)$. Elle calcule la sinusoïde $Ref(t)$ de même fréquence que $z(t)$ et ajuste sa phase pour maintenir le déphasage de $\frac{\pi}{2}$ (equation I.16). Enfin, la PLL extrait la valeur de l'écart en fréquence $\Delta f(t) = f(t) - f_0$ du signal pour le transmettre à l'ADC.

L'AGC

Elle reçoit le signal $z(t)$ et fait la comparaison entre l'amplitude $A(t)$ extraite du signal de la photodiode $z(t)$, et la valeur de consigne A_c . Puis, via une boucle de régulation PI (Proportionnel Intégral), elle calcule le signal de dissipation $W(t)$ qui permet de maintenir $A(t) = A_c$. En combinant avec la sinusoïde de référence extraite par la PLL on obtient : $e(t) \propto W(t) \times Ref(t)$ qui est le signal d'excitation imposé au cantilever.

L'ADC

Elle vise à maintenir la valeur de l'écart en fréquence $\Delta f(t)$ constante. Pour cela elle contrôle la variation de la distance pointe surface $D(t)$. Cette valeur est obtenue avec la valeur de l'écart en fréquence $\Delta f(t)$ calculée par la PLL et la valeur de consigne Δf_c .

Au final, plusieurs signaux sont donc extraits, dépendants des 3 boucles PI et des deux valeurs de consignes A_c et Δf_c :

- la topographie $D(t)$
- la dissipation $W(t)$
- le décalage en fréquence $\Delta f(t)$
- la phase φ à imposer pour maintenir le décalage de $\frac{\pi}{2}$

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Obtenir les images en NC AFM se fera donc par le choix des deux valeurs de consigne A_c et Δf_c et par le réglage de ces boucles avec des contrôleurs proportionnel intégral (PI). Du réglage de ces boucles dépendra en partie la qualité des images. A la fin de ce chapitre (partie I.5) des pistes pour ces réglages seront indiquées, qu'il faudra de plus combiner aux réglages du mode KPFM utilisé simultanément.

I.3.2 Décalage en fréquence et forces

Le signal reçu par l'électronique en sortie de détecteur et en dehors de toute interaction est du type :

$$z(t) = A \sin(\omega t + \varphi)$$

avec $f = 2\pi\omega$ la fréquence, A l'amplitude et φ la phase de l'oscillation. A et φ sont calculées en fonction de f et de f_0 . La formule I.9, indique la valeur de la fréquence d'oscillation sans interaction pointe surface. On obtient donc :

$$A(f) = \frac{A_0}{\sqrt{Q^2 \left(1 - \left(\frac{f}{f_0}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{f}{f_0}\right)^2}} \quad (\text{I.17})$$

$$\varphi(f) = \arctan \left[\frac{f}{f_0 Q \left(\left(\frac{f}{f_0}\right)^2 - 1\right)} \right] \quad (\text{I.18})$$

Les formules I.9, I.17 et I.18 valables en l'absence d'interaction pointe surface permettent de tracer les courbes de la figure I.6.

Expérimentalement, on mesure A et φ en balayant en fréquence afin de remonter aux valeurs de f_0 et Q la fréquence de résonance et le facteur de qualité. f_0 est obtenue à l'amplitude maximale et le facteur de qualité vaut :

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f}$$

où ici, Δf est la largeur du pic à $A = \frac{A_0}{\sqrt{2}}$.

Comme il a été mentionné dans la partie I.2, les forces entre la pointe et la surface n'ont pas un comportement monotone. Dans la cas où l'amplitude d'oscillation est faible devant les longueurs caractéristiques des forces mises en jeu, il est possible de linéariser la relation entre le décalage en fréquence et le gradient de la force pointe

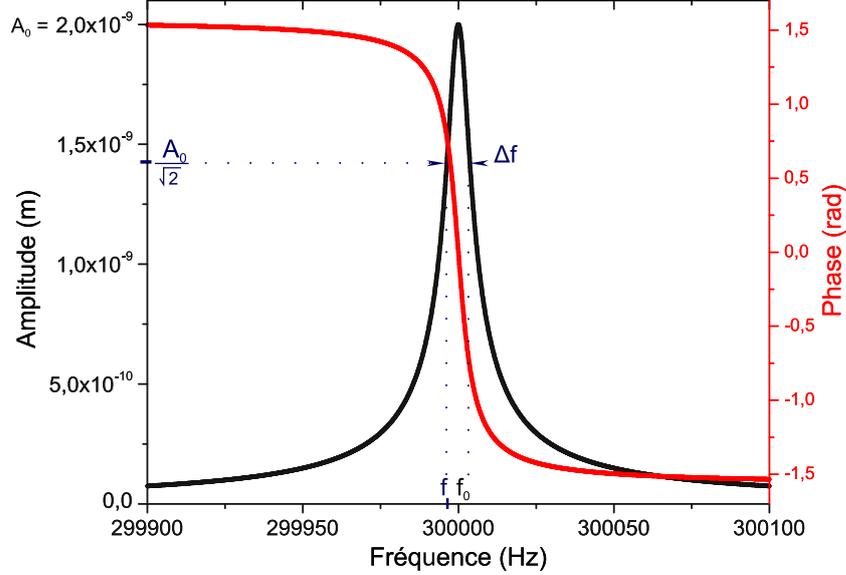


FIGURE I.6: Amplitude et phase théoriques calculées selon les formules I.17 et I.18. Avec $f_0 = 300 \text{ kHz}$, $Q = 40\,000$ et $A_0 = 2 \text{ nm}$.

surface. La force totale, incluant la force de rappel, qui s'exerce sur le cantilever s'écrit dans ce cas :

$$\begin{aligned} F_{\text{totale}}(z) &= -k(z - z_0) + F(z) \simeq -k(z - z_0) + F(z_0) + \frac{dF}{dz}(z - z_0) \\ &= -(k - \frac{dF}{dz})(z - z_0) + F(z_0) \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

La raideur k est donc remplacée par la raideur effective $k_{\text{eff}} = k - \frac{dF}{dz}$ et la fréquence devient :

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_{\text{eff}}}{2m^*} \right)^{1/2} \simeq f_0 \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{dF}{dz} \right) \quad (\text{I.20})$$

d'où :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \simeq -\frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (\text{I.21})$$

Pour de grandes amplitudes d'oscillation, le gradient des forces n'est pas constant sur un cycle d'oscillation et la relation avec le décalage en fréquence n'est pas triviale. L'oscillateur devient non linéaire et le décalage en fréquence dépend de l'amplitude. Cependant, comme l'a montré Giessibl (18), il est possible de calculer le décalage en fréquence dans ce cas :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{A_0 k \pi} \int_0^{2\pi} F[d_0 + A_0 \sin(2\pi ft)] \sin(2\pi ft) dt \quad (\text{I.22})$$

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Dans cette formule qui est valable pour n'importe quelle amplitude à condition que $\Delta f/f_0 \ll 1$, d_0 est la distance minimale d'approche. Cette expression rend compte du fait que pour de grandes amplitudes d'oscillation, la pointe est moins sensible aux interactions courte portée.

Des méthodes existent pour inverser l'équation I.22 et remonter au comportement des forces en fonction de la distance pointe surface (18, 32). Sader et Jarvis (33), ont développé une méthode analytique d'inversion valable pour toute valeur d'amplitude. Avec cette méthode, on obtient une équation pour la force de la forme :

$$F(z) = 2k \int_z^{\text{inf}} \left[\left(1 + \frac{A_0^{1/2}}{8\sqrt{\pi(t-z)}} \right) \frac{\Delta f(t)}{f_0} - \frac{A_0^{3/2}}{\sqrt{2(t-z)}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta f(t)}{f_0} \right) \right] dt \quad (\text{I.23})$$

Dans cette équation, plusieurs points sont à noter. Notamment que l'intégration se fait jusqu'à l'infini. Dans la pratique, il suffit de remonter jusqu'à des valeurs où $\Delta f(z) = 0$ c'est à dire que l'on doit remonter jusqu'à des valeurs de z où les interactions pointes surface sont très faibles. De plus, la qualité de la courbe obtenue dépend de la qualité de l'ajustement de la courbe expérimentale. Plusieurs algorithmes sont utilisés visant à diminuer le bruit créé lors de cet ajustement.

Pour les amplitudes d'oscillation grandes devant la longueur de portée des interactions, Giessibl a introduit le paramètre de fréquence normalisée :

$$\gamma(z, A_0) = \frac{kA_0^{3/2}}{f_0} \Delta f(z, A_0) \quad (\text{I.24})$$

Ce paramètre permet de comparer des expériences pour différentes conditions expérimentales (amplitude d'oscillation) pour de grandes amplitudes d'oscillation et des forces polynomiales longues portées. Il correspond à une force généralisée. Travailler à $\gamma = \text{cste}$ revient à travailler approximativement à *interaction = cste*. Ce paramètre intervient par exemple dans la méthode que nous utilisons pour calibrer l'amplitude d'oscillation de nos cantilevers (I.6.3 partie 8).

I.4 Le Microscope à Sonde de Kelvin en Modulation de Fréquence

L'AFM en mode non contact a permis d'imager un grand nombre de surfaces avec la résolution atomique. Dans ces conditions, les forces à longues portées, force de vdW et électrostatiques, sont néfastes, la résolution atomique étant déterminée par la partie à très courte portée. Lorsque l'échantillon est homogène, l'application d'une tension constante entre la pointe et la surface permet la minimisation des forces électrostatiques. Pour des échantillons inhomogènes, celles-ci peuvent induire des erreurs dans la topographie mesurée. De plus, les forces électrostatiques sont reliées aux propriétés électroniques des échantillons. Avoir accès à ces forces spécifiquement pour étudier les propriétés électroniques ou pouvoir les compenser localement pour mesurer une topographie indépendante de ces forces est donc important. C'est grâce au mode KPFM du NC AFM que cela peut être réalisé. Introduit en 1991 (34, 35), le mode KPFM est donc un mode privilégié du NC AFM car en plus de la mesure des forces en chaque pixel d'une image du NC AFM, le KPFM va réduire l'influence des forces électrostatiques sur chacun de ces pixels et permettre de remonter aux propriétés électroniques locales des échantillons.

I.4.1 Principe de la sonde de Kelvin

Le KPFM provient de la méthode de la sonde de Kelvin introduite en 1898 (36) par Lord Kelvin (figure I.7) visant à mesurer la différence de potentiel de contact (CPD ou V_{CPD}) entre deux métaux. En 1932, la méthode fut améliorée par Zisman (37).

Le principe de cette méthode est présenté sur la figure I.8. Lorsque deux métaux de nature différente sont connectés électriquement, leurs niveaux de Fermi s'alignent (figure I.8 : (a) \rightarrow (b)). Le transfert d'électrons responsable de cet alignement entraîne la création d'une différence de potentiel de contact (CPD). On peut mesurer la valeur de ce CPD en appliquant une tension entre les deux métaux, afin de le compenser.

Cette technique a été développée en physique des surfaces pour étudier par exemple l'influence de marches atomiques sur le travail de sortie d'un métal (38), l'influence d'un adsorbat sur un métal (39) mais aussi des isolants comme les halogénures d'alcalins

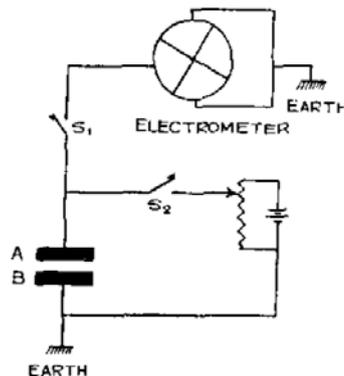


FIGURE I.7: (gauche) : William Thomson (anobli sous le nom de Lord Kelvin)(1824-1907). (droite) : Schéma du dispositif de mesure originel. Extrait de (37). A et B sont les électrodes métalliques. L'électromètre permet de mesurer la décharge de la capacité entre A et B.

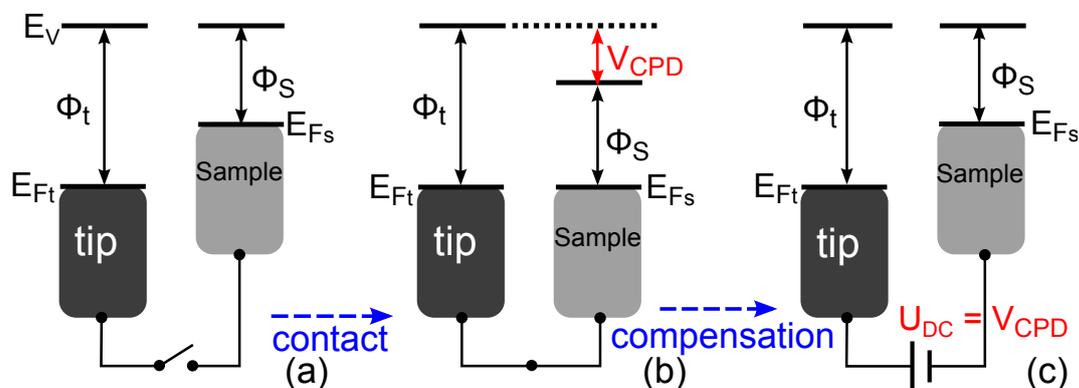


FIGURE I.8: Mesure du CPD : principe de Kelvin. t pointe ; S échantillon ; E_F énergie de Fermi ; E_V énergie du vide ; Φ travail de sortie. Pour deux métaux isolés (a) que l'on connecte (b), les niveaux de Fermi s'alignent. La tension nécessaire pour annuler le potentiel de contact créé (c) est l'opposée de ce potentiel de contact

(40). A la suite de l'invention de l'AFM, la technique de Kelvin a pu devenir une technique de mesure locale du CPD, le KPFM.

I.4.2 Principe et choix du FM KPFM

Le KPFM peut être implémenté de deux manières différentes avec le NC AFM, le mode à modulation d'amplitude (AM) et le mode à modulation de fréquence (FM). Dans cette thèse, seul le mode FM KPFM a été utilisé.

Dans la partie I.2, nous avons vu que la force électrostatique entre une pointe et

une surface est :

$$F_{el}(z) = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U_{TS}^2 \quad (\text{I.25})$$

où U_{TS} est la tension entre la surface et la pointe, égale à la différence de potentiel de contact : CPD, V_{CPD} ou $\frac{\Delta\phi}{e}$ en l'absence d'une tension supplémentaire appliquée par l'expérimentateur.

En NC AFM, une tension U_{dc} ou U_{bias} est appliquée entre la pointe et la surface pour compenser U_{TS} . De cette façon, l'influence des forces électrostatiques est minimisée (formule I.25). Pour le système utilisé durant cette thèse, un AFM RT Omicron, la pointe est à la masse. Certains systèmes sont dans la configuration inverse, dans laquelle l'échantillon est à la masse (système VT Omicron,...).

On a alors $U_{TS} = U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e}$ que l'on cherche à rendre nulle en réglant U_{dc} . Pour mesurer la tension U_{dc} à appliquer, il faut réaliser une courbe $\Delta f(V)$ qui est représentative de la variation de $F_{el}(z)$ en fonction de $U_{TS} = V - \frac{\Delta\phi}{e}$. Ces courbes prennent plusieurs secondes à acquérir. Pour garder des temps d'acquisition d'images raisonnables, une seule courbe de ce type est acquise par image (au maximum) : les forces électrostatiques moyennes sont compensées mais il n'y a pas d'accès à leur variation locale.

En KPFM, la compensation va être faite sur chaque pixel de l'image. Pour cela on rajoute à U_{TS} une tension sinusoïdale et la tension entre la pointe et la surface devient :

$$U_{TS} = U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} + U_{mod} \cos(2\pi f_{mod}t) \quad (\text{I.26})$$

avec U_{mod} l'amplitude de la tension de modulation, f_{mod} sa fréquence. En combinant les équations I.25 et I.26 la force électrostatique peut être décomposée en trois termes :

$$F_{el} = \frac{1}{2} \left[\left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} \right)^2 \frac{\partial C}{\partial z} \right] + \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} U_{mod}^2 \quad (\text{I.27})$$

$$+ \frac{\partial C}{\partial z} \left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} \right) U_{mod} \cos(2\pi f_{mod}t) \quad (\text{I.28})$$

$$+ \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} U_{mod}^2 \cos(2 \times 2\pi f_{mod}t) \quad (\text{I.29})$$

Le terme I.27 est statique et montre bien que lorsque l'on applique une tension entre la pointe et l'échantillon, de façon à compenser $\frac{\Delta\phi}{e}$, on peut minimiser la force. Les

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

termes I.28 et I.29 à $\pm f_{mod}$ et $\pm 2f_{mod}$ sont dynamiques. Cette excitation par une tension sinusoïdale est la même pour l'AM et le FM KPFM.

Dans la partie I.3.2 formule I.21, nous avons vu le décalage en fréquence du système sous l'influence de forces pointes surfaces à longue portée. Cette équation est bien adaptée au KPFM car dans ce cas, les forces sont plutôt à longue portée.

La force électrostatique imposée en KPFM produit donc un décalage de ce type. Comme elle est modulée par la tension de fréquence f_{mod} , en plus des composantes à f_{mod} et à $2f_{mod}$, des composantes à $f_0 \pm f_{mod}$ (pour I.28) et $f_0 \pm 2f_{mod}$ (pour I.29) (voir figure I.9) issues de la variation de f_0 apparaissent. Ces composantes sont donc sensibles à la variation du gradient de la force $\frac{\partial F}{\partial z}$. Sur la figure I.9, les pics sur l'amplitude d'oscillation apparaissant aux petites valeurs de fréquence sont ceux dépendants de la variation de la force et qui sont détectés en AM KPFM. Les pics autour de f_0 sont ceux dépendants de $\frac{\partial F}{\partial z}$ et qui sont détectés en FM KPFM.

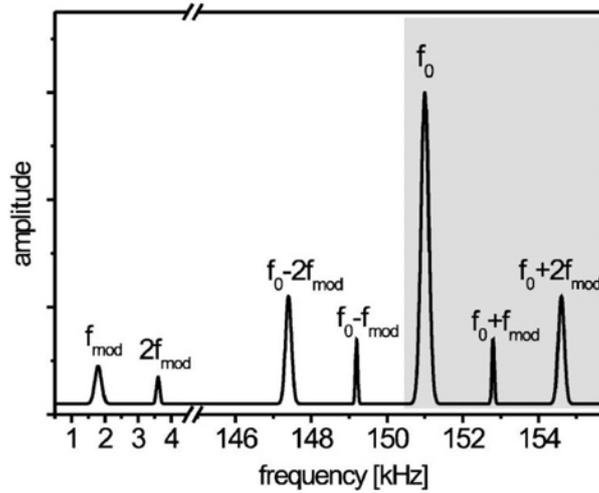


FIGURE I.9: Différents pics en amplitude apparaissant suite à l'ajout d'une tension sinusoïdale de fréquence f_{mod} . Extrait de (41)

Dans le second membre de $F_{el}(z)$, I.28, le terme U_{dc} est contrôlé par l'utilisateur. Ce second membre de l'équation s'annule pour : $U_{dc} = \frac{\Delta\phi}{e}$.

En FM KPFM, on suit l'évolution du pic créé par le second membre de l'équation à $f_0 + f_{mod}$ tout en faisant varier U_{dc} pour rendre ce pic nul. A ce moment, on applique $U_{dc} = \frac{\Delta\phi}{e}$ et l'on connaît donc la valeur du CPD, $\frac{\Delta\phi}{e}$.

La figure I.10 montre la boucle de réglage supplémentaire à ajouter au NC AFM pour le FM KPFM. Elle est composée d'un amplificateur à détection synchrone (Lock

In Amplifier LIA) qui va permettre d'extraire le pic $f_0 + f_{mod}$ du reste du signal. Un LIA permet d'extraire un faible signal même très bruité, à condition de disposer d'un signal à la fréquence du signal à extraire. Ensuite une tension oscillant autour de la valeur de U_{dc} est appliquée à l'échantillon. Cette tension est ajustée par une boucle de régulation pour minimiser le pic à $f_0 + f_{mod}$.

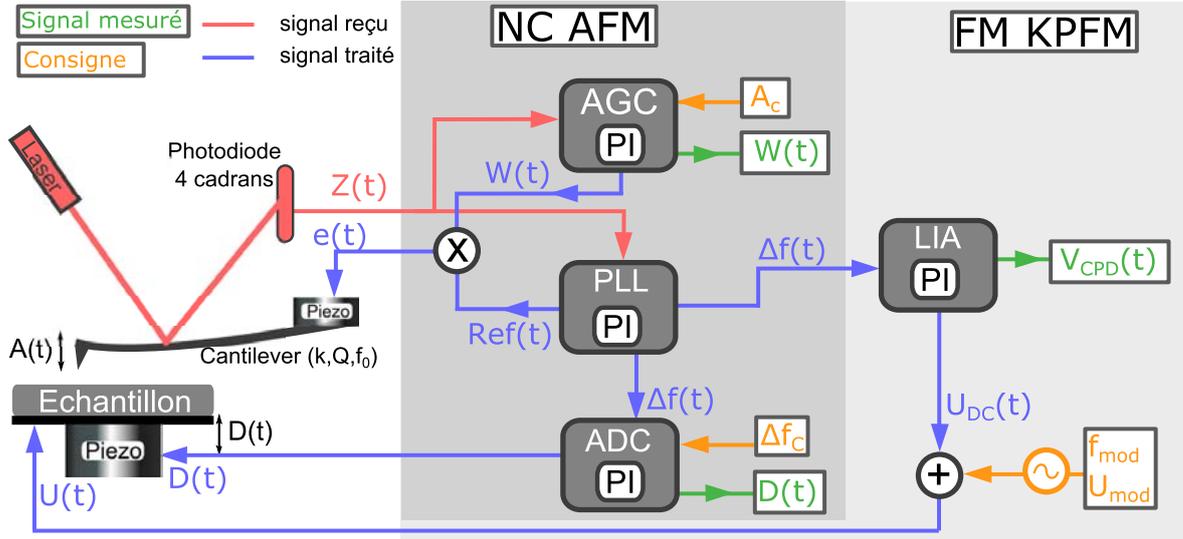


FIGURE I.10: Schéma simplifié des boucles et des signaux du NC AFM et du FM KPFM.

Les paramètres à choisir pour le FM KPFM sont U_{mod} et f_{mod} . Les réglages seront étudiés plus en détail dans la dernière partie de ce chapitre.

I.5 Instruments et électronique de contrôle

La figure I.11 montre le microscope utilisé durant cette thèse. Il s'agit d'un microscope Omicron STM/AFM fonctionnant à température ambiante (RT-STM/AFM). Ce microscope est connecté au reste de l'équipement ultra vide de la DUF (voir la figure 2 de l'introduction) qui comporte une chambre de préparation des échantillons ainsi qu'un sas d'introduction. L'ensemble est équipé d'un système de pompage UHV. La pression est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11}$ à 10^{-10} mbar dans l'ensemble de l'équipement de la DUF.

Le bâti du microscope RT-AFM est équipé d'un pompage ionique et d'un pompage à sublimation de titane. L'ensemble RT-AFM et pompe ionique est fixé sur une plaque de marbre et est découplé mécaniquement du reste de l'équipement par un raccord UHV

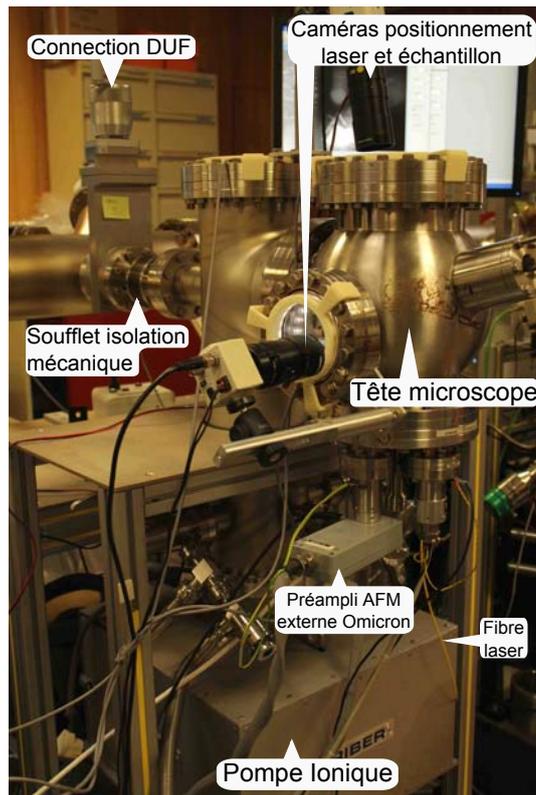


FIGURE I.11: *Le bâti STM/AFM Omicron RT*

flexible à coupelles soudées. L'isolation mécanique de l'échantillon et du cantilever est faite au sein du microscope par suspension mécanique amortie par courant de Foucault.

Une importante modification par rapport à la version commerciale de ce microscope est le remplacement de la diode électroluminescente d'origine par un laser de forte intensité (5mW) couplé à une fibre optique monomode (13, 42). La diode laser utilisée provient de SuperLumDiodes, Ltd de référence SLD-26-HP. En plus de la modification de la source, un doublet de lentille a été ajouté pour faire converger le faisceau sur le cantilever puis diverger vers le détecteur 4 cadrans. Le résultat obtenu est une amélioration de la sensibilité de détection par un facteur 50. Expérimentalement, par la possibilité de diminuer l'amplitude d'oscillation du cantilever jusqu'à quelques nanomètres, l'obtention de la résolution atomique est facilitée.

Afin de préparer les pointes et échantillons, la DUF est équipée d'une chambre de préparation (figure I.12) comportant un four et un emplacement pour l'évaporation de molécules déposées sur un filament. Les détails de la préparation des surface de KBr seront expliqués dans le chapitre II.

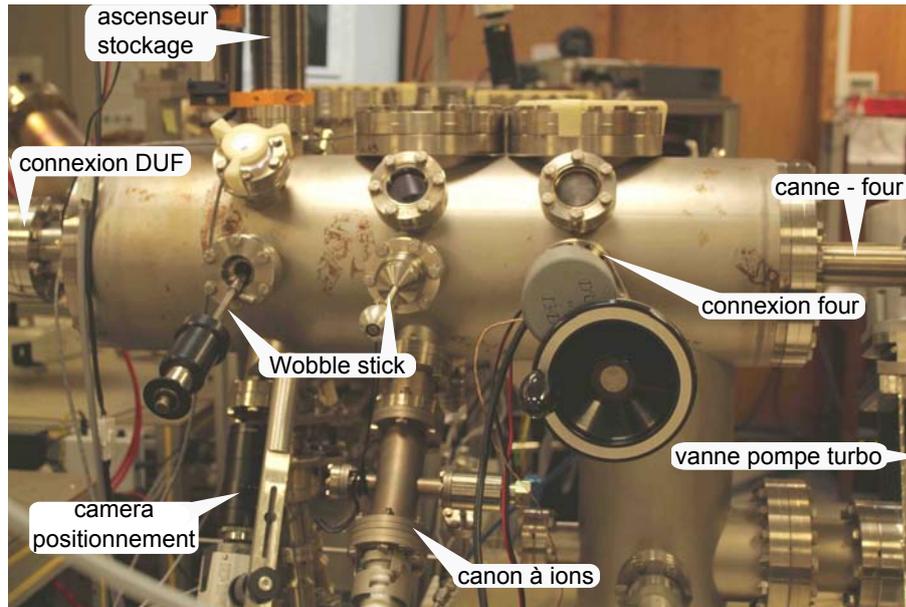


FIGURE I.12: *Chambre de préparation des échantillons de la DUF*

Pour le contrôle du microscope, deux électroniques ont été utilisées. L'électronique d'origine du RT-AFM, SCALA Omicron avec une PLL easyPLL de Nanosurf. Une petite partie des résultats de cette thèse a été acquise avec cette configuration. Ensuite, une électronique de chez SPECS-NANONIS (voir figure I.13) a été installée en septembre 2009 donnant la majorité des résultats présentés par la suite. Cette électronique est composée de différents modules pour la communication avec le microscope Omicron, la possibilité de travailler en NC-AFM et en FM-KPFM ainsi que d'une interface de programmation en Labview permettant la création de programmes originaux. Elle permet aussi le contrôle des différentes valeurs de consigne et boucles PI expliquées dans les parties I.3 et I.4, à savoir :

- Amplitude : $A_C(nm)$; $P_{A_C}(V \times m^{-1})$; $t_{A_C}(s)$.
- Phase : $\varphi(^{\circ})$; $P_{\varphi}(Hz \times ^{\circ}^{-1})$; $t_{\varphi}(s)$.
- Décalage en fréquence : $\Delta f_C(Hz)$; $P_{\Delta f_C}$; $t_{\Delta f_C}(s)$.

Avec le paramètre $t = \frac{P}{I}$.

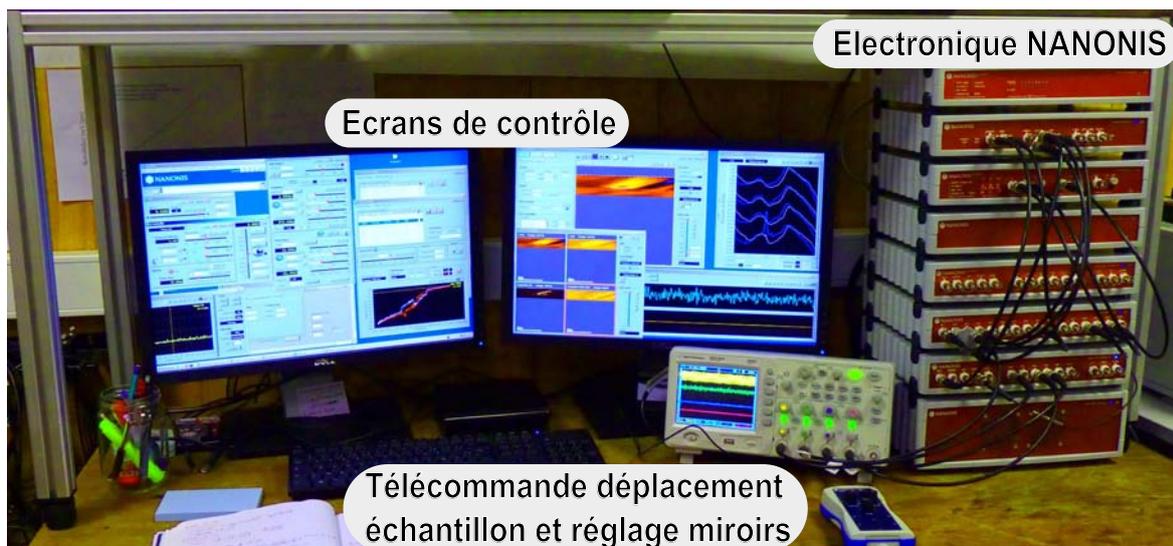


FIGURE I.13: Poste de contrôle du RT-AFM

I.6 Réalisation d'une expérience sous Ultra Haut Vide

Après avoir vu les principes théoriques du NC AFM et du FM KPFM, puis avoir présenté le dispositif expérimental, nous allons dans cette partie étudier l'AFM d'un point de vue pratique en essayant de montrer le déroulement d'une expérience en AFM non contact (et FM-KPFM) sous UHV. En effet, beaucoup de paramètres sont à prendre en compte avant et pendant l'imagerie. La pointe et le cantilever, la préparation de l'échantillon, le réglage de l'électronique de contrôle lorsque la pointe est loin puis près de l'échantillon, sont des paramètres qui influencent grandement les mesures et la qualité des images obtenues. Nous présenterons nos choix et réglages de ces différents paramètres ainsi que quelques erreurs à ne pas commettre lors de la réalisation d'une expérience NC-AFM.

Giessibl a introduit (22) six paramètres nécessaires pour caractériser une expérience de NC AFM sous UHV :

- k La constante de raideur du cantilever.
- f_0 La fréquence de résonance du CL.
- Q Le facteur de qualité.
- A_0 L'amplitude d'oscillation du cantilever.
- Δf Le décalage en fréquence du cantilever.

- V_{T-S} La tension entre la pointe et la surface.

Les trois premiers sont à déterminer avant la mesure, et sont liés au matériau du cantilever. Les trois suivants peuvent être réglés par l'utilisateur en cours d'expérience. Dans cette partie, les choix ou réglages de ces six paramètres seront expliqués. Le lecteur gardera en mémoire que les choix des paramètres de cette thèse sont spécifiques. Il n'existe en effet pas de règle générale pour une optimisation de ces paramètres ou des autres réglages expérimentaux en NC AFM et KPFM. Des qualités d'images similaires ont été obtenues avec des cantilevers et des réglages différents. Cependant quelques règles communes aux expériences de NC AFM peuvent être suivies.

Si par exemple on cherche à diminuer la force minimale détectable :

$$F_{min} = \sqrt{\frac{4kk_BTB}{\omega_0 Q}} \quad (I.30)$$

on peut donc :

- diminuer k mais dans ce cas, on favorise le saut vers le contact.
- diminuer $k_B T$. Ici, le choix de travailler à température ambiante est dicté par l'objectif final de la DUF (voir l'Introduction).
- augmenter ω_0 en choisissant des cantilevers avec une fréquence d'oscillation plus élevée. La limite est donnée par la bande passante de l'électronique de détection.
- augmenter Q en choisissant des cantilevers dont le facteur de qualité est plus important.

I.6.1 Le cantilever et la pointe

Les cantilevers utilisés lors de cette thèse sont tous des cantilevers commerciaux. Le choix de leurs caractéristiques et de celles de la pointe sont donc à faire avant l'achat. Les paramètres de ces deux éléments sont à prendre en compte au même moment car leurs caractéristiques sont liées. Le cantilever détermine les paramètres de l'oscillation. La pointe a elle une très grande importance dans la qualité des images obtenues.

I.6.1.1 Choix du cantilever

Les propriétés mécaniques et géométriques des cantilevers utilisés en NC AFM sont choisies notamment dans l'optique de diminuer la force minimale détectable en jouant sur les paramètres de la formule I.30. A température ambiante, $k_B T$ est de l'ordre de

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

25 meV. La diminution de $k_B T$ en travaillant à froid (azote ou hélium liquide) diminue la force minimale détectable mais dans notre cas, le travail à température ambiante était un choix de départ.

La valeur de k pour nos cantilevers, donnée par le fabricant est de $42 N.m^{-1}$ et nous n'avons pas cherché à réduire cette valeur.

On peut chercher à augmenter f_0 . On peut ainsi obtenir des valeurs de fréquence de résonance f_0 allant de quelques kHz à quelques centaines de kHz (pour les cantilevers commerciaux en géométrie poutre).

Un autre paramètre important en NC AFM est l'intensité du signal laser détecté. En effet, plus cette intensité est élevée, plus le rapport signal sur bruit augmente. Pour cela il est possible d'utiliser des cantilevers avec des revêtements métalliques sur la face arrière. On peut ainsi doubler l'intensité du signal détecté. Malheureusement, le dépôt métallique entraîne une diminution du facteur de qualité ce qui entraîne une diminution de la sensibilité.

Tous ces paramètres sont à prendre en compte pour le choix du cantilever. Nous avons utilisé principalement trois types de cantilevers pour cette thèse, tous fabriqués en silicium (NanoSensors) :

PPP-QNCHR (PointProbe®Plus - High Quality-Factor - Non-Contact/Tapping Mode - High Resonance Frequency - Reflex Coating). Ils disposent d'un revêtement d'aluminium sur la face arrière mais sont sélectionnés pour avoir un facteur de qualité élevé (40000). Leurs fréquences de résonances sont comprises entre 300kHz et 330kHz

PPP-NCH (PointProbe®Plus Non-Contact / Tapping Mode - High Resonance Frequency). Sans dépôt métallique, ces pointes ont des valeurs de $Q \simeq 40000$ et $f_0 \simeq 300kHz$

PPP-NCHPt (PointProbe®Plus Non-Contact / Tapping Mode - High Resonance Frequency - PtIr5 Coating) Ils disposent d'un revêtement de platine iridié (PtIr) sur les deux faces pour améliorer la conduction électrique. Ils ont été utilisés pour faire du KPFM. La couche métallique réfléchissante permet aussi d'augmenter le signal laser. Le facteur de qualité et la fréquence de résonance sont typiquement de $Q = 20000$ et $f_0 = 300kHz$.

Les dimensions de ces cantilevers sont identiques. La figure I.14 montre un cantilever vu coté pointe et son chip, vu côté opposé, avec les dimensions typiques des cantilevers que nous avons utilisés.

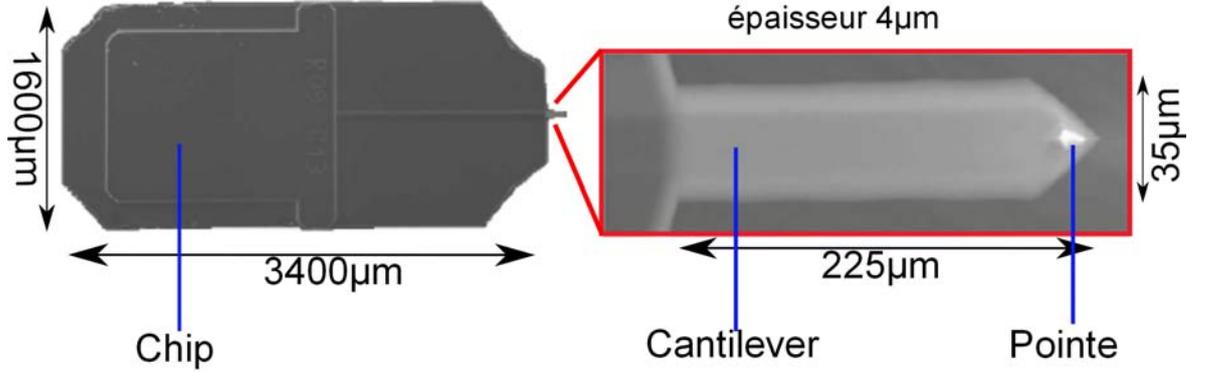


FIGURE I.14: Image MEB (Microscope électronique à balayage) d'un chip avec cantilever (gauche) et de ce même cantilever avec sa pointe (droite). Les dimensions sont celles fournies par le constructeur.

I.6.1.2 Choix de la pointe

La pointe joue un rôle primordial en NC AFM. La résolution et le contraste dépendent grandement de la structure de l'apex. Dans le chapitre IV des images de la même surface d'un cristallite moléculaire obtenues avec des apex différents seront présentées. L'influence de la structure de l'apex sera discutée lors de la présentation des résultats.

Deux paramètres sont déterminants dans le choix d'une pointe : son rayon de courbure et l'angle du cône. Plus ils sont importants plus l'influence des forces électrostatiques et de van der Waals sera grande.

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\delta C}{\delta z} U_{TS}^2 \quad \text{et} \quad F_{vdW} = \frac{HR}{6z^2}$$

Le paramètre capacitif C dans la force électrostatique peut être calculé. Hudlet et al. l'ont par exemple calculé pour une pointe dans le cas d'une distance pointe surface très inférieure au rayon de la pointe (25, 43) :

$$C \simeq 2\pi\epsilon R \left(2 + \ln \left(1 + \frac{R}{z} \right) \right)$$

La force de vdW est donnée pour l'approximation sphère plan.

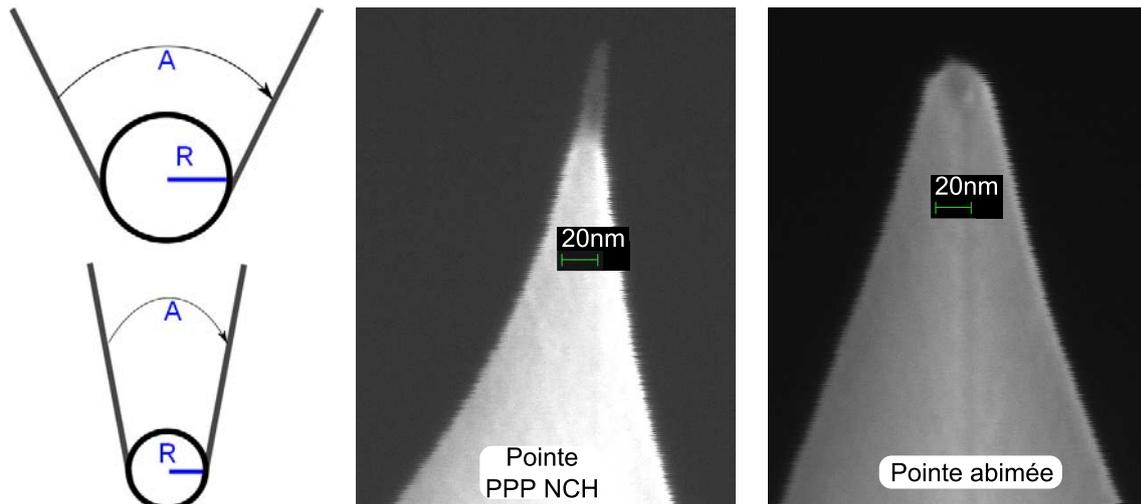


FIGURE I.15: *A gauche : Schéma représentant deux configurations extrêmes pour la pointe. Grand rayon de courbure, grand angle de cône puis faible rayon de courbure, petit cône. A droite : Image MEB de deux pointes.*

Les pointes AFM que nous avons utilisées sont en silicium (PPP-NCH et PPP-QNCHR) ou en silicium recouverts de platine iridié, PtIr (PPP-NCHPt). Les pointes en silicium ont un rayon de courbure inférieur à $10nm$. Le rayon de courbure des pointes platine est inférieur à $30nm$. Des images MEB comparant deux pointes aux rayons de courbure différents sont présentées figure I.15.

I.6.1.3 Préparation

Les cantilevers sont collés sur des porte-cantilevers Omicron (figure I.16) avec une colle EpoTek® H21D conductrice. La fixation du cantilever est importante pour éviter l'introduction de fréquences de vibrations parasites dans les boucles de régulation et pour ne pas diminuer le facteur de qualité. Lübbe et al. (44) ont comparé les différents



FIGURE I.16: *Porte cantilever collé*

types de fixation des cantilevers et leur influence sur le facteur de qualité. Le collage est le plus reproductible. Après séchage à l'étuve, les cantilevers sont introduits sous UHV. Ils sont dégazés à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure.

I.6.2 L'échantillon

Les échantillons étudiés sont des monocristaux de KBr. L'étude de ces échantillons est faite dans le chapitre II et ne sera pas détaillée ici. Cependant, comme pour les cantilevers, les échantillons sont collés à l'EpoTEK[®]. Ils sont ensuite passés à l'étuve, clivés et introduits sous UHV pour être dégazés à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures. Une fois cette préparation réalisée, des surfaces atomiquement planes sont obtenues. Elles sont composées de grandes terrasses ($> 100\text{nm}$) avec quelques marches monoatomiques.

Il est alors possible de déposer des molécules sur ces surfaces. Pour être déposées les molécules sont dissoutes dans du dichlorométhane purifié puis quelques gouttes de solution sont déposées sur la pastille ou le fil de l'évaporateur. L'ensemble est rentré sous vide, dégazé, puis disposé en face de l'échantillon pour l'évaporation.

Durant cette thèse, nous avons utilisés deux types d'évaporateur (voir figure I.17. Un fil torsadé en tungstène ou une pastille de Nitrure de Bore. Nous n'avons pas utilisé de creuset car la quantité de molécules n'était en général pas suffisante. L'évaporation des molécules à partir du fil torsadé se fait en contrôlant un courant dans le fil. Pour le second, la pastille est chauffée par sa face arrière. Avec le fil torsadé, il est difficile de contrôler l'évaporation des molécules. Des taux de couverture allant de la fraction de monocouche jusqu'à la formation de cristallites très épais et visibles par reflets ont été obtenus pour des conditions d'évaporation, courant, tension du filament ou

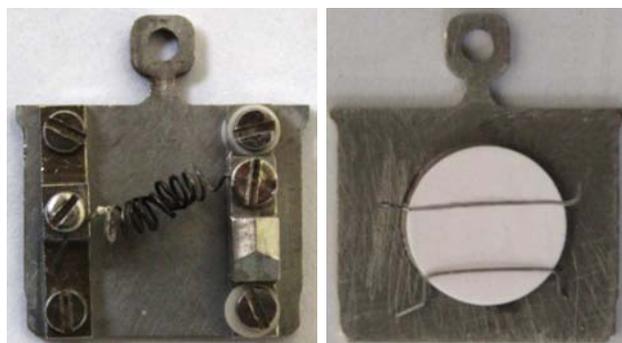


FIGURE I.17: *Evaporateurs de molécules*

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

pression similaires. La raison probable est un mouillage des cristaux en contact avec le filament lors de leur fusion qui entraîne une accélération de l'évaporation qui devient alors incontrôlée.

L'évaporateur à pastille a été construit durant cette thèse pour mieux contrôler l'évaporation. Une amélioration dans le contrôle des évaporations a été obtenue mais il n'était cependant pas possible de contrôler le taux de couverture précisément.

Une fois que l'échantillon et la pointe sont préparés, ils sont transférés dans le microscope. Mais avant puis pendant l'acquisition, de nombreux réglages importants pour la qualité des images et des mesures sont à effectuer.

I.6.3 Une expérience de NC AFM

Dans cette partie, une description d'une expérience NC AFM sous UHV sera faite. Au départ, la pointe et l'échantillon préparés sont dans le microscope.

1. La pointe est approchée "à vue" (quelques μm) de l'échantillon.
2. Le laser est réglé pour maximiser l'intensité du signal détecté afin d'augmenter la sensibilité de la mesure. Pour cela, le faisceau est focalisé sur le cantilever puis sur le détecteur 4-cadrans grâce à l'utilisation de deux miroirs. Selon les

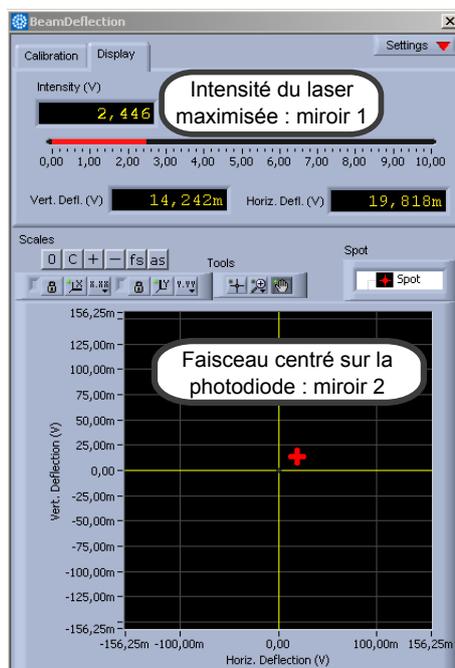


FIGURE I.18: Réglage du laser

caractéristiques des cantilevers, métallisation, dimensions, cette intensité peut varier d'un facteur 2 mais pour un même type de cantilever il y a peu de variations ($< 10\%$). La figure I.18 présente une image de la fenêtre de réglage du laser.

3. La troisième étape est de mesurer la fréquence propre d'oscillation du cantilever. La fréquence est donnée par le constructeur à quelques kHz près. Il faut faire un balayage en fréquence de quelques kHz et mesurer l'amplitude d'oscillation à excitation constante. Une fois le pic détecté, on affine la mesure sur quelques dizaines de Hz . On obtient une courbe de l'amplitude et une de la phase en fonction du décalage en fréquence comme sur la figure I.19.

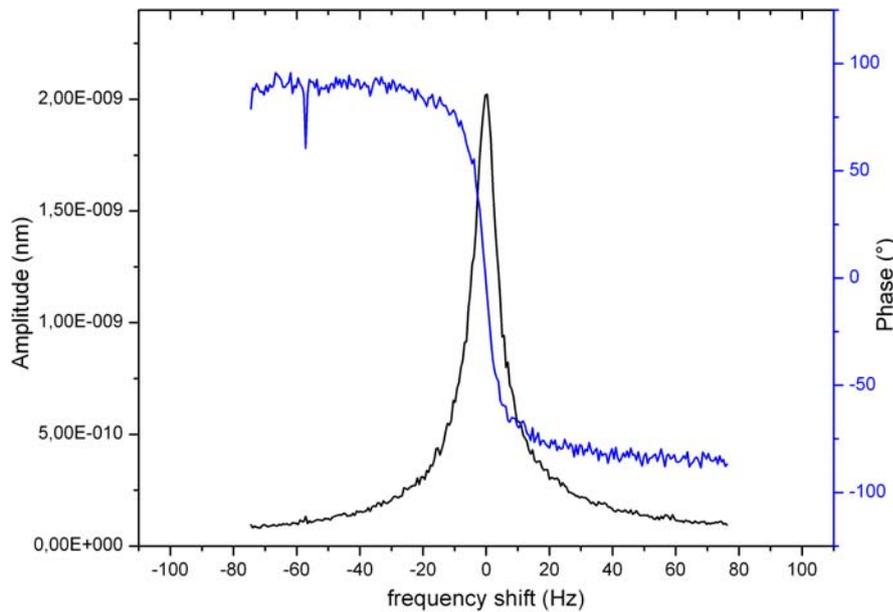


FIGURE I.19: Courbes expérimentales de l'amplitude et de la phase en fonction du décalage en fréquence autour de f_0 . L'amplitude de consigne est réglée sur $2nm$.

De ces courbes, le logiciel de contrôle extrait la valeur de f_0 et la valeur de la phase pour maintenir le déphasage de $\frac{\pi}{2}$ entre la détection et l'excitation. Le facteur de qualité Q est aussi calculé.

4. Une fois les valeurs de consigne assignées, il faut régler les boucles PI pour maintenir les paramètres à leurs valeurs de consigne. Il faut trouver les paramètres proportionnels et intégrals (PI) permettant de maintenir l'amplitude et la phase aux valeurs de consigne. Expérimentalement, ces paramètres sont réglés à des valeurs juste en dessous des valeurs qui entraînent la suroscillation du cantilever.

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Le réglage de la boucle de contrôle de l'amplitude est fait en minimisant le temps de réponse à une marche imposée à l'amplitude de consigne. A ces valeurs, le niveau de bruit est élevé mais il n'y a pas de pics parasites dus aux réglages dans les signaux mesurés.

5. Il reste à passer de quelques μm à la zone de travail en NC AFM : quelques nm . Pour cela, on rentre une valeur de consigne de Δf faible ($-5Hz$) pour des valeurs typiques de la consigne en amplitude (2-10nm). Cette valeur correspond à une distance de travail importante. Tant que cette valeur n'est pas atteinte, l'approche continue avec élongation du tube piézoélectrique et pilotage du moteur piezoélectrique z .

Une fois à la distance de travail, avant de commencer l'imagerie, plusieurs mesures et réglages sont à effectuer. Les réglages des étapes 2 et 4 sont affinés, puis d'autres réglages détaillés dans la suite sont à effectuer.

6. Pour travailler en NCAFM ou pour un bon réglage KPFM, il est important de connaître la tension moyenne à appliquer entre la face arrière de l'échantillon et la pointe pour compenser les forces électrostatiques (voir partie I.2). Pour cela, on réalise une mesure de Δf en fonction de la tension à distance pointe surface constante. Les courbes obtenues sont similaires à celle de la figure I.20. C'est à la tension du maximum de la courbe $\Delta f(V)$ que l'on se place en NC AFM car elle correspond au minimum des forces électrostatiques. En KPFM, c'est la tension autour de laquelle va osciller la tension de modulation.
7. On peut aussi mesurer le décalage en fréquence en fonction de z : $\Delta f(z)$. Une telle courbe apporte plusieurs informations comme renseigner sur la qualité de la pointe, donner la gamme des Δf accessibles ainsi que la quantification de la force par la méthode de Sader et Jarvis (I.23).

Pour cela, la boucle de contrôle de la distance étant ouverte, on impose à la pointe un déplacement en z en fonction du temps comme celui représenté sur la figure I.21. On enregistre en simultané Δf pour obtenir une courbe $\Delta f(z)$ qui peut être inversée par la méthode de Sader et Jarvis (formule I.23) pour remonter à la courbe $F(z)$.

Une telle courbe comporte plusieurs étapes. Au début et à la fin, z est maintenu constant pour mesurer la dérive éventuelle du tube piézoélectrique pendant la

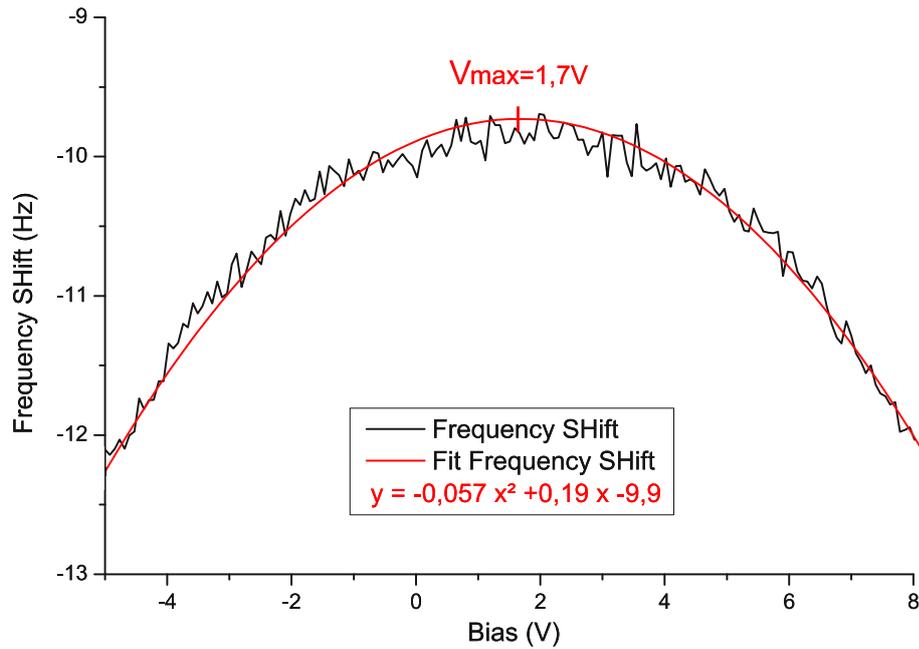


FIGURE I.20: Décalage de la fréquence Δf en fonction de la tension V appliquée sur la plaquette porte échantillon

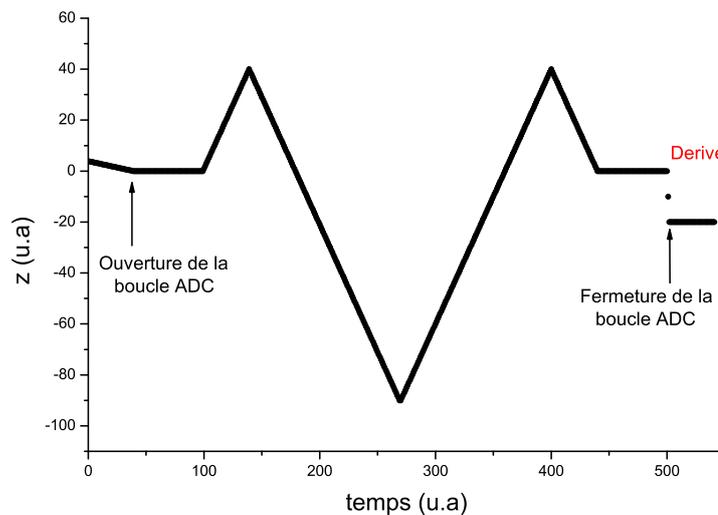


FIGURE I.21: Distance pointe surface imposée pendant une spectroscopie de z ou courbe de force. Une phase d'approche : partie stationnaire puis éloignement suivi d'une approche de la pointe et de la surface. Ensuite, évolution inverse pour obtenir la phase de retrait.

mesure. Ensuite, la pointe est éloignée de la surface pour remonter aux décalages en fréquence nuls, c'est à dire sortir de la zone où l'interaction pointe surface est mesurable. Enfin la pointe est approchée de la surface par rapport à sa position

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

de départ.

8. Une étape importante à réaliser est la calibration de l'amplitude de l'oscillation. L'amplitude d'oscillation reçue par l'électronique est en volts. Il faut la convertir en mètres. Le déplacement du piézo en z est aussi un signal reçu en volts mais il est calibré en mètres en balayant une marche atomique de taille connue. On trouve alors la conversion ($nm.V^{-1}$) qui reste valable pour un même tube piézo. La calibration en amplitude est reliée à l'intensité sur le détecteur 4-cadrans. En se basant sur le paramètre γ , la fréquence normalisée I.24, on peut calibrer l'amplitude d'oscillation du cantilever. Expérimentalement, on travaille à γ constant en variant Δf et A pour avoir :

$$\Delta f A^{3/2} = \frac{\gamma f_0}{k} = cste$$

Travailler à $\gamma = cste$ équivaut à travailler approximativement à $d = cste$. Une variation de l'amplitude en nm entraîne alors la même variation de z comme indiqué sur la figure I.22.

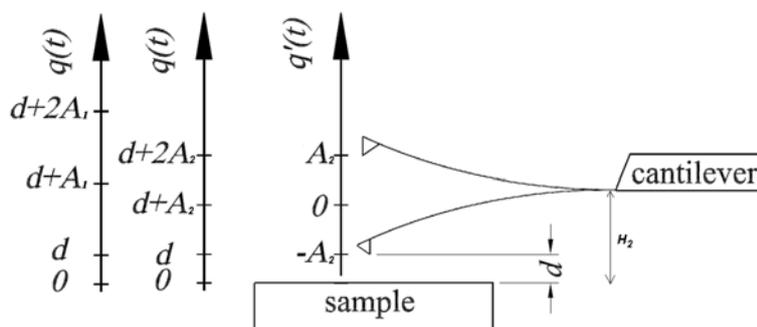


FIGURE I.22: Variation de l'amplitude lorsque l'on est à γ fixe : $\Delta f A^{3/2} = constante$

En imageant la surface avec γ constant et en faisant varier l'amplitude de valeurs connues, l'image topographique (z) doit varier de ces mêmes valeurs. Sinon la calibration en $nm.V^{-1}$ de l'amplitude doit être ajustée. La figure I.23 montre une image acquise pour réaliser la calibration. Le diagramme correspondant représente z en fonction du nombre de points.

Pour obtenir une bonne calibration, plusieurs conditions sont à vérifier. Le système doit être stable, la surface scannée doit être plane, la pointe ne doit pas évoluer pendant le scan et il faut rester dans le régime des forces longues portées.

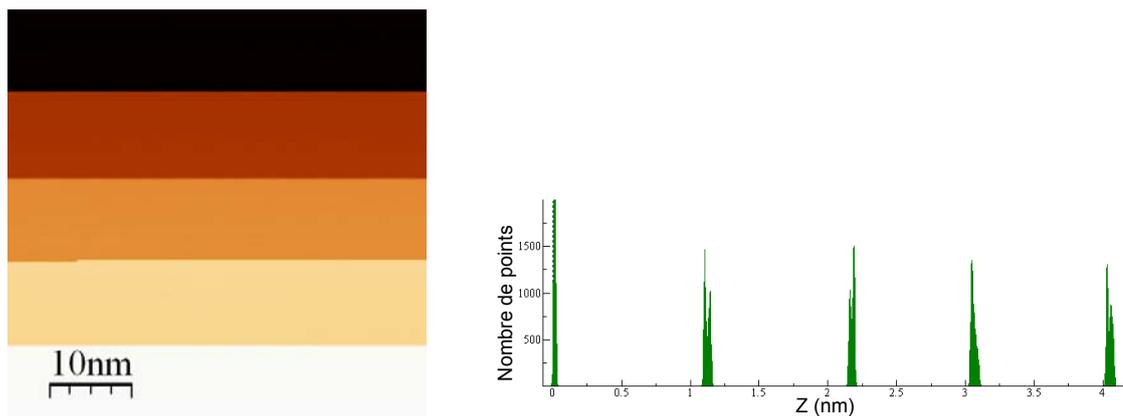


FIGURE I.23: Image topographique de la calibration de l'amplitude et diagramme z correspondant. 4 variations successives de 1nm de l'amplitude de l'oscillation entraînent 3 variations de 1nm de la hauteur. La première variation est de plus de 1nm. L'amplitude de l'oscillation de départ trop faible montre la limite de validité de la formule I.24 pour les petites amplitudes.

9. Une fois tous ces réglages effectués, l'acquisition des images peut commencer. Malheureusement, même avec un réglage des paramètres P et I optimum et la surface bien préparée, une bonne qualité des images n'est pas garantie. Le facteur prépondérant dans la qualité des images est l'apex de la pointe. Au début de l'imagerie, pour KBr, il est difficile d'obtenir la résolution atomique. Et il faut tenir compte du fait que la pointe même si elle a été préparée, évolue rapidement. Ces évolutions ont une très grande influence (résolution, contraste) sur la qualité des images et l'on peut chercher à les favoriser.

Ces évolutions de la pointe sont des changements au niveau de l'apex, adsorption de molécules ou d'atomes de la surface scannée, qui vont changer les forces courtes portées et améliorer la résolution. Dans certains cas, à froid, il est possible de sélectionner éventuellement les atomes ou molécules que l'on "met" au niveau de l'apex. La meilleure résolution AFM à ce jour, (12), est obtenue de cette façon sur un système qPlus qui utilise une pointe fonctionnalisée par une molécule de CO.

A température ambiante, il n'est pas possible de façonner ainsi l'apex de la pointe. Cependant, en balayant la surface et en observant le signal de dissipation simultanément, il est possible de savoir quand les changements au niveau de l'apex ont lieu. Même si ces changements sont incontrôlables, ils peuvent être favorisés, par

exemple en balayant un bord de marche. Une meilleure résolution est en général obtenue après de telles évolutions de pointe. Dans le chapitre IV, une discussion sera faite sur des images d'une même surface obtenues pour différentes pointes et présentant des différences de contraste importantes.

I.7 Acquisition et exploitation des images

Dans la partie précédente, une présentation des réglages à réaliser avant et au début de l'acquisition a été effectuée. Quand tous ces réglages sont optimisés, les images sont exploitables. Jusqu'à 6 signaux sont enregistrés :

- le signal topographique
- l'excitation
- le décalage en fréquence
- l'écart à la consigne de l'amplitude
- l'écart à la consigne de la phase
- le signal Kelvin

Tous ces signaux sont enregistrés à l'aller et au retour. Au final, 12 images sont obtenues. Ces images sont acquises avec l'électronique Nanonis, et toutes traitées avec le logiciel WSxM (45).

La figure I.24 présente les images types des 6 signaux enregistrés. Ces images ont été acquises après un dépôt de molécules sur une surface de KBr. L'étude du dépôt sera discutée dans le chapitre V. Ici le but est de montrer les images types pour les signaux enregistrés. Sur les figures, l'échelle et le type de signal sont rappelés ainsi qu'une indication des directions cristallographiques [010] et [100]. Ces directions correspondent aux directions non polaires de la surface de l'échantillon. Les dimensions des images sont : $500 \times 340 \text{ nm}^2$, le profil correspond à la même ligne sur toutes les images. La consigne du décalage en fréquence est de -20Hz , ce qui pour l'amplitude $A=2\text{nm}$ choisie ici, correspond à une pointe loin de la surface.

Les images d'amplitude (f), de phase (e) et de décalage en fréquence (d), servent à contrôler le réglage de l'électronique et leur variation doit être la plus faible possible. Sur le profil de l'image (d), on peut voir que la variation de la fréquence est inférieure

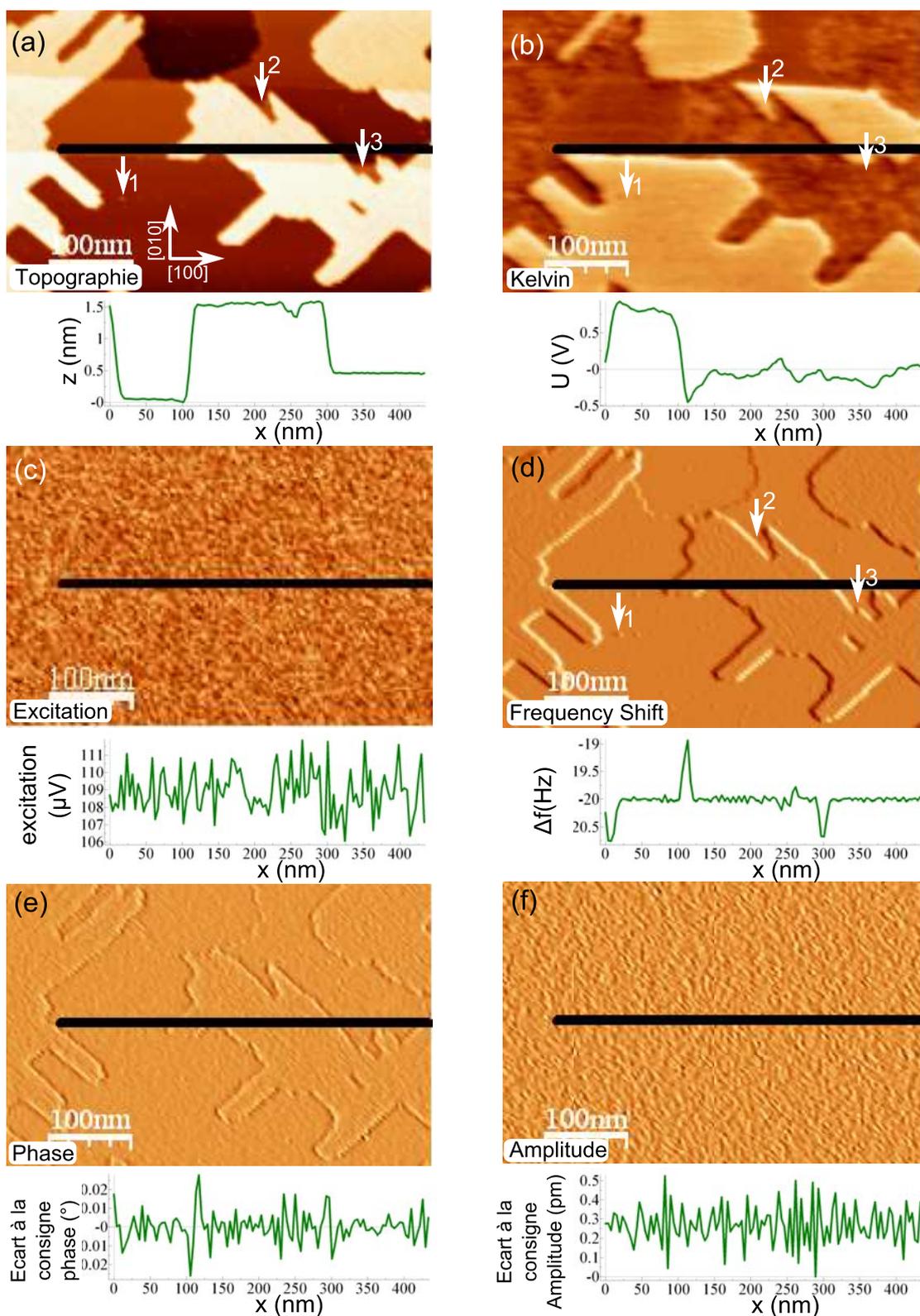


FIGURE I.24: Images et profils correspondants : topographiques (a), Kelvin (b), excitation (c), décalage en fréquence (d), écart à la consigne de la phase (e) et écart à la consigne de l'amplitude (f).

I. TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

à $1.5Hz$ au maximum et que le système retrouve rapidement la valeur de consigne, signe d'un bon réglage de la régulation en distance. La valeur du signal d'écart à la consigne en amplitude ($<1pm$) est aussi très faible comparée à la valeur de consigne de l'amplitude ($A=2nm$).

Pour le signal de l'écart à la consigne de la phase, sa valeur est inférieure au dixième de degré. Nous utilisons cet écart à la consigne en phase pour éviter de détériorer la pointe quand les boucles de régulations sont affectées par des événements brutaux, comme l'apparition soudaine d'une dissipation importante ou un choc inopiné sur le microscope. En pratique, une valeur consigne sur l'écart à la consigne de la phase, choisie par l'utilisateur est donnée au système qui, quand cette valeur est atteinte, éloigne la pointe de la surface. Le réengagement est ensuite automatique.

On remarque que l'image en excitation (c) ne présente aucune corrélation avec l'image topographique. La variation observée étant du bruit. La valeur moyenne, environ $115\mu V$ est identique à la valeur de la dissipation loin de la surface. Dans la plupart des images présentées dans cette thèse, la variation en dissipation est comparable à celle présentée ici, non significative, et n'est alors pas exploitée. A l'inverse, lorsqu'une variation de la dissipation apparaît, et qu'elle apporte donc une information, elle sera signalée, comme par exemple dans le chapitre IV.

Plusieurs remarques peuvent être faites sur les images topographiques, Kelvin, de décalage en fréquence et de phase. Tout d'abord, que les variations de ces signaux se superposent exactement, les motifs sont visibles sur les quatre images. De plus, des défauts locaux de taille très petite sont observables sur toutes ces images. La flèche notée 1 indique un tel défaut. Notons aussi que si les zones indiquées par les flèches 2 et 3, des monocouches de molécules visibles en topographie, n'apparaissent pas avec la même couleur sur l'image Kelvin, c'est bien que réellement, elles n'ont pas les mêmes valeurs de potentiel électrostatique.

Chapitre II

La surface de bromure de potassium : préparation et caractérisation

Comme il a été expliqué dans le chapitre d'introduction, le choix des échantillons de KBr a été effectué pour deux raisons. La première est l'objectif scientifique avec la nécessité de travailler sur la surface d'un isolant massif pour pouvoir utiliser les propriétés électroniques de la molécule. La seconde est une raison pratique, le KBr est d'une part un échantillon facile à préparer et d'autre part la résolution atomique est relativement facile à obtenir. Néanmoins, avant l'étude de l'adsorption de molécules sur cette surface, il nous est apparu nécessaire de l'étudier plus en détails et en particulier, de mieux comprendre ses défauts, car ceux-ci peuvent avoir une grande influence sur l'adsorption de molécules.

Les premières images de résolution atomique en NC-AFM sur des halogénures d'alcalins ont été acquises par Bammerlin et al. (46) en 1998 sur des surfaces {001} de plusieurs cristaux : NaF, RbBr, LiF, KI et NaCl. Pour la surface de KBr en particulier, la première résolution atomique, à basse température a été obtenue par Hoffmann et al. en 2002 (47). Depuis, les halogénures d'alcalins et les cristaux ioniques dans leur ensemble ont été beaucoup étudiés car il s'agit de surfaces intéressantes pour leur propriétés intrinsèques, et pour différents domaines d'applications. Notamment comme support de molécules pour l'électronique moléculaire, cadre de cette thèse, ou comme support de nanocristaux métalliques pour l'étude de la catalyse (48).

Dans ce chapitre, un rappel des propriétés volumiques du KBr et une présentation de l'état de l'art en microscopie champ proche sur ce type de surface seront effectués.

II. LA SURFACE DE KBr : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

Puis, nous étudierons la préparation de l'échantillon et son influence sur les charges présentes en surface. Enfin les résultats obtenus pour l'étude des charges présentes sur des échantillons à l'équilibre thermodynamique seront présentés.

II.1 Le bromure de potassium

Le bromure de potassium (KBr) est un halogénure d'alcalin. C'est un cristal ionique qui comme la plupart des halogénures d'alcalins cristallise dans la structure cubique face centrée. Son paramètre de maille a vaut 6.65 \AA . La figure II.1 montre la maille, une portion de volume et la surface $\{001\}$ du KBr. Le cristal est formé par les interactions électrostatiques entre les cations K^+ et les anions Br^- .

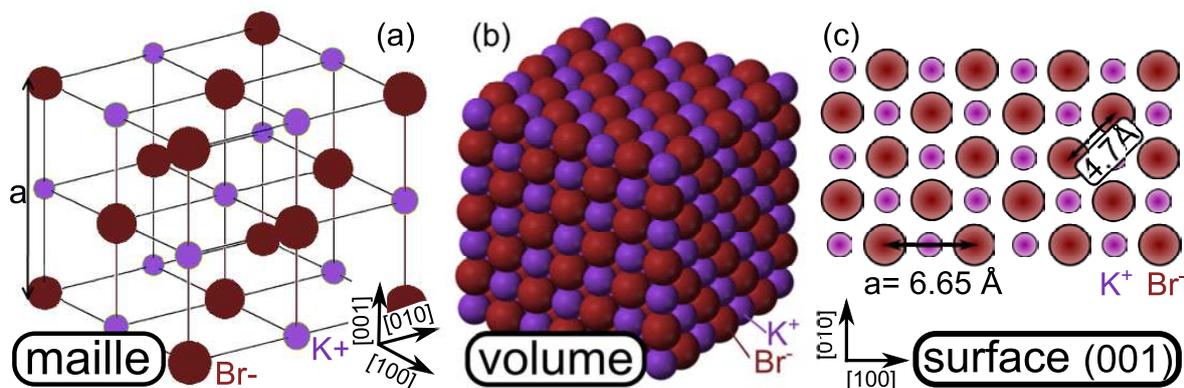


FIGURE II.1: (a) Maille, (b) cristal et (c) surface (001) de KBr, avec $a = 6.65 \text{ \AA}$ le paramètre de maille.

Les échantillons sont des monocristaux de KBr dimensionnés pour être collés sur les plaquettes pour la manipulation sous UHV. Un dernier clivage est pratiqué à l'air selon le plan cristallin $\{100\}$ pour obtenir la surface d'étude. Il est suivi rapidement de l'introduction sous UHV. Ensuite un recuit à 200° C pendant une heure minimum est effectué, avec pour effet principal l'élimination des charges résiduelles dues au clivage. Généralement, les surfaces obtenues sont constituées de larges terrasses sur lesquelles il est fréquent et relativement facile d'obtenir la résolution atomique par NC-AFM, séparées par des marches monoatomiques.

La figure II.2 montre les images types et les profils correspondants que l'on peut obtenir sur une telle surface. L'image (a) est une cartographie grand champ de terrasses

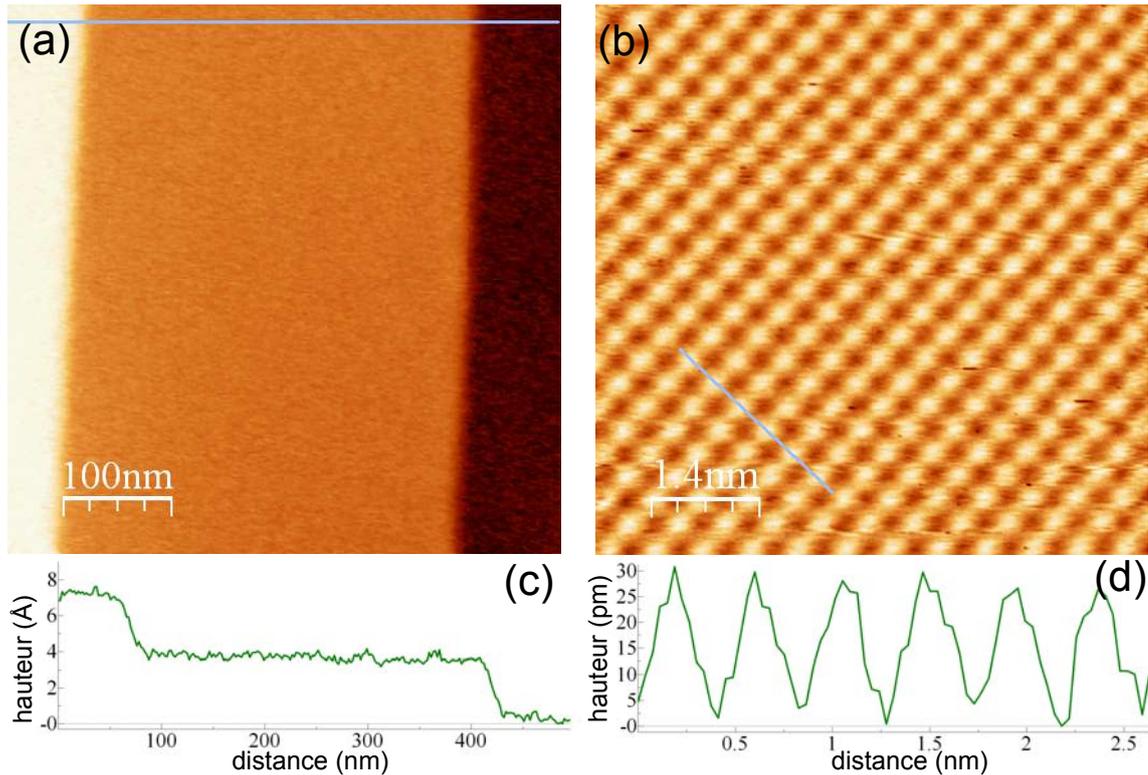


FIGURE II.2: Images topographiques grand champ (a) et à résolution atomique (b) d'une surface de KBr, (c) et (d) les profils suivant les lignes bleues. La hauteur d'une marche et la distance entre ions de même type sont retrouvées. C'est avec ce type de mesures que l'on vérifie la calibration x , y et z des céramiques piézoélectriques.

planes de KBr séparées par des marches monoatomiques. Ces marches sont orientées selon les directions non polaires $[100]$ et $[010]$ et ont une hauteur de 3.3\AA . On peut aussi trouver des hauteurs de marches plus importantes, jusqu'à quelques nanomètres, correspondant à des paquets de marches. L'image (b) présente la résolution atomique sur une terrasse. On mesure une périodicité de 4.7\AA suivant l'axe $[110]$. Cette valeur correspond à la distance entre plus proches voisins pour des ions de même type. Cet effet où un seul type d'ion est imagé apparaît pour l'imagerie de cristaux ioniques parce que la polarité de la pointe favorise les interactions avec un des deux types d'ions. Un changement de la polarité de la pointe peut avoir lieu et il est alors possible de changer le type d'ions imagé (49). Les parties (c) et (d) présentent les profils des deux images. Les hauteurs et distances sont indiquées. En plus de l'obtention de la résolution atomique avec le signal de topographie, des études montrent certains cas où la résolution a été obtenue avec le signal de dissipation, notamment par Bennewitz et al. (50).

II.2 Défauts dans KBr

Un cristal, à une température finie, possède des défauts en faible concentration, même à l'équilibre thermodynamique, à cause du terme entropique de l'enthalpie libre. Un défaut entraîne généralement une variation locale de la charge. Ce qui peut par exemple avoir une grande influence sur l'adsorption des molécules. Au cours de cette thèse, il nous est donc apparu nécessaire d'étudier plus en détails les défauts de la surface de KBr.

Nous avons étudié les défauts présents à proximité de la surface KBr pour différentes préparations de la surface : pour un échantillon non recuit, pour un échantillon faiblement recuit et enfin pour des échantillons recuits 2h à 200 ° C. Cette dernière condition de préparation permet d'obtenir un échantillon où la quantité de défauts statiques présents en surface est minimale et qui peut donc être considéré comme à l'équilibre thermodynamique. C'est sur ce type d'échantillon que les molécules sont ensuite évaporées.

Dans la suite de ce chapitre, les défauts volumiques présents dans les cristaux ioniques et plus particulièrement dans les halogénures d'alcalins seront discutés. Ensuite, un état de l'art sur l'étude des défauts de surface de ces cristaux sera présenté, suivi des résultats obtenus durant cette thèse.

II.2.1 Défauts de volume

Dans un cristal à basse température, les atomes oscillent autour de leur position d'équilibre dans la maille. Quand la température augmente, l'amplitude des vibrations augmente et les atomes du cristal peuvent sortir de leur position d'équilibre et créer des défauts ponctuels. Ces défauts peuvent être des défauts de Frenkel où un atome se met en position interstitielle. Ils peuvent être des lacunes d'un type d'ions ou la combinaison de deux lacunes, formant alors les défauts de Schottky. Enfin, deux ions d'espèce différente peuvent inverser leurs positions pour créer un défaut d'inversion ou d'antisite. Pour un cristal donné, les énergies de formation des défauts sont suffisamment différentes pour qu'un type de défaut soit majoritaire. Dans le cas des halogénures d'alcalins, les défauts majoritaires sont les défauts de type Schottky en égales proportions pour les cations et les anions. L'énergie pour mettre un atome en position interstitielle étant trop importante, cela défavorise les défauts de Frenkel (voir : Stoneham et Hayes

(51) pour plus de détails).

En plus de ces défauts structuraux et même pour les cristaux les mieux purifiés, on peut noter, à cause de la présence d'impuretés dans le cristal, la présence de défauts dits de solution solide. Il s'agit d'ions en position interstitielle ou en substitution. Pour les halogénures d'alcalins, les impuretés sont majoritairement des cations métalliques divalents, par exemple Sr^{2+} ou Ca^{2+} (voir (52)). L'ensemble de ces défauts est indiqué sur la figure II.3.

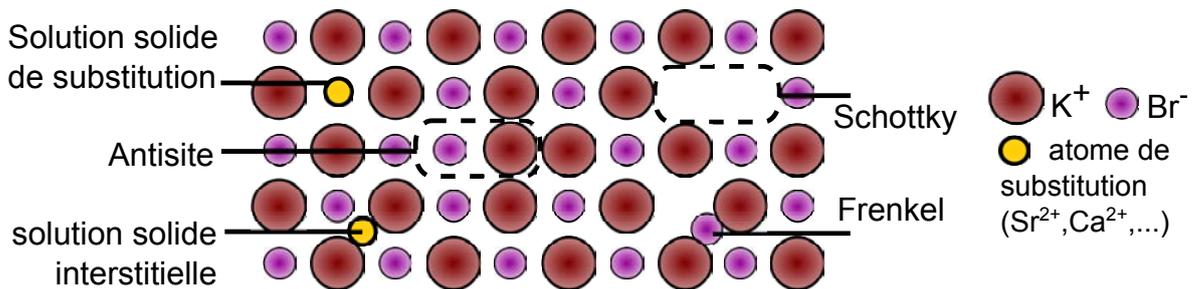


FIGURE II.3: Certains défauts atomiques présents dans le KBr

Les défauts peuvent avoir une influence sur la charge locale des cristaux. Les lacunes anioniques peuvent en plus attirer un ou plusieurs électrons. Il se forme alors des centres colorés aussi appelés centres F (centres V pour les lacunes cationiques). Les impuretés divalentes changent aussi la charge locale.

II.2.2 Défauts de surface

Avant l'introduction de la microscopie champ proche, la technique de la sonde de Kelvin permettait l'étude de la charge globale d'une surface, (40). Grâce à l'amélioration de la résolution apportée, le NC-AFM avec le FM-KPFM forment l'outil idéal pour l'étude locale de cette charge et des défauts associés. La résolution est en effet suffisante pour avoir accès aux défauts individuellement et pouvoir étudier leur charge. Cependant, seuls les défauts situés en surface ou à quelques couches atomiques de celle-ci sont accessibles.

Les proportions de ces défauts de surface peuvent être différentes de celles des défauts de volume. Pour les halogénures d'alcalins, la nature de ces défauts est peu

II. LA SURFACE DE KBR : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

étudiée bien que leur influence puisse être importante en imagerie NC-AFM et FM-KPFM ou pour l'adsorption de molécules. Cependant, quelques études visant à localiser et à étudier ces charges ont été réalisées. En 1946, Frenkel a prédit l'existence de la zone appelée double couche de surface ("surface double layer") (53). Pour un cristal à l'équilibre thermodynamique elle consiste en la formation simultanée d'une couche chargée en surface et d'une zone de charge opposée sous la surface. Cette double couche apparaît lorsque la neutralité électrique est imposée à l'intérieur du cristal en présence de défauts dont les énergies libres de formation diffèrent. Kliewer et al. (54) ont mis en évidence l'influence des impuretés divalentes dans les halogénures d'alcalins sur la création de cette double couche de surface. Pour équilibrer la charge totale de l'échantillon en présence de cations divalents, Sr^{2+} et Ca^{2+} principalement, des lacunes cationiques apparaissent. Les lacunes sont situées en surface de l'échantillon et les impuretés à quelques couches de la surface.

Barth et al. (55) ont mis en évidence la présence de ces charges à la surface d'halogénures d'alcalins. Cette localisation qui était pressentie n'avait jamais été étudiée localement (52). Le microscope NC-AFM en mode KPFM a donc permis de faire une étude locale de ces charges. La figure II.4 extraite de cette étude, montre des cartographies NC-AFM et KPFM d'une surface de KCl et la localisation des charges de surfaces. Dans cette étude, seul un signe de charge est observé en accord avec la zone

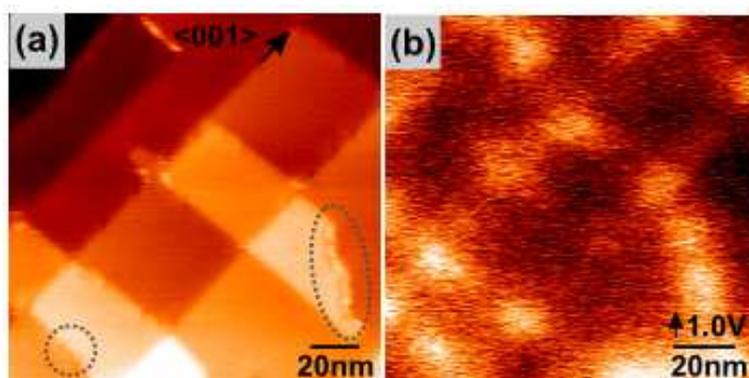


FIGURE II.4: Image topographique et Kelvin d'un échantillon de KCl à l'équilibre thermodynamique. Extrait de (55)

de double couche électrique. De plus, les charges sont situées sur les intersections des marches ou sur les crans au sein d'une marche.

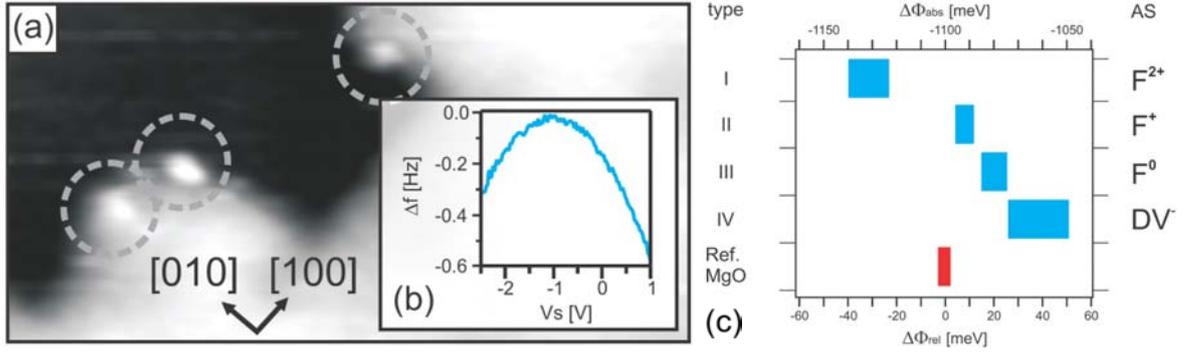


FIGURE II.5: Image NC-AFM d'une marche de MgO avec des défauts ponctuels (a) avec en encart (b) une courbe typique du décalage en fréquence en fonction de la tension sur un défaut. (c) Valeurs du potentiel local $\Delta\phi_{rel}$ par rapport à la surface de MgO pour chaque type de défaut. Extrait de (57)

D'autres études sur les défauts chargés dans les cristaux ioniques ont été effectuées, figure II.5, par König et al. (56, 57), sur des défauts créés de façon contrôlée sur des couches minces de MgO sur Ag(001). En recréant les défauts de type F avec différents états de charge et en réalisant des mesures de Δf en fonction de la tension ($\Delta f = f(V)$) couplées à des mesures de spectroscopie tunnel une identification des défauts a été effectuée. Egberts et al. (58) ont étudié en KPFM les défauts chargés obtenus par indentation avec une pointe diamant dans la surface de KBr d'un échantillon massif.

Les défauts apparaissant dans ces études sont des défauts créés volontairement, ou des défauts présents à l'équilibre thermodynamique. Ces études ne montrent pas la présence de défauts *sur les terrasses* des échantillons étudiés. Dans le cadre de cette thèse, pour étudier l'adsorption de molécules sur la surface de KBr, nous nous sommes intéressé aux défauts de terrasse donc situés en dehors des intersections et des crans de marches.

II.3 Etudes des charges sur isolants

Comme vu dans l'article de Barth et al. (55), il apparaît lors du clivage des charges en surface des halogénures d'alcalins. Et comme il sera vu dans la partie suivante II.5 ces charges peuvent être positives ou négatives. Cependant la valeur de ces charges n'est pas connue. Dans la littérature, plusieurs modèles KPFM sont utilisés pour étu-

II. LA SURFACE DE KBR : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

dier les charges ou les objets chargés sur des surfaces. Ces modèles dépendent de la configuration de la pointe, de la charge et de l'échantillon.

II.3.1 Le modèle de Terris

Terris et al. (59, 60), ont développé une méthode et un modèle pour étudier les charges présentes à la surface d'un échantillon isolant massif. L'électrode métallique est alors repoussée à plusieurs millimètres de la pointe et est séparée de celle-ci par l'échantillon. La géométrie du système, représentée sur la figure II.6, est alors une électrode métallique sur laquelle est collée un échantillon isolant, typiquement de plusieurs millimètres d'épaisseur, dont la surface est imagée par une pointe conductrice sphérique.

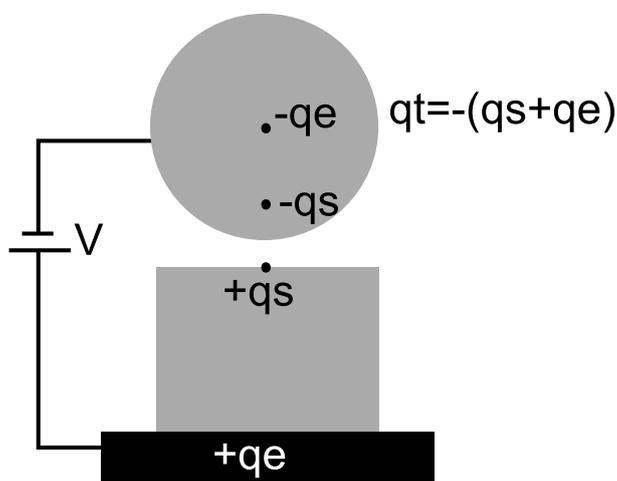


FIGURE II.6: *Modèle de Terris et al.*

Lorsque la jonction est polarisée à V , il apparaît une charge $q_e = CV$ sur l'électrode métallique et une charge $-q_e$ sur la pointe. Si une charge statique q_s est alors introduite dans la jonction, elle est accompagnée d'une charge image dans la pointe égale à $-q_s$, dans la limite où la distance de la charge à la surface de la sphère est petite devant le rayon de celle-ci. La charge image développée dans l'électrode métallique est ici négligée car elle se situe à une distance macroscopique de q_s et ne contribue donc pas à la force totale. La charge portée par la pointe devient alors : $q_t = -(q_e + q_s)$ et la force peut s'écrire, en considérant cette charge comme ponctuelle :

$$F_z = \frac{q_s q_t}{4\pi\epsilon_0 z^2} + \frac{V^2}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{II.1})$$

En tenant compte de $q_e = CV$, on obtient :

$$F_z = \frac{V^2}{2} \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{q_s CV}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{q_s^2}{4\pi\epsilon_0 z^2} \quad (\text{II.2})$$

Le premier terme en V^2 est le terme capacitif, déjà considéré au chapitre I, le troisième terme correspond à l'interaction de q_s avec sa charge image dans la pointe et le deuxième terme rend compte de l'interaction de q_s avec le champ électrostatique créé par la polarisation de la jonction.

Notons que pour minimiser la force supplémentaire due à la présence d'une charge positive q_s , il est nécessaire de compenser la charge $-q_s$ qui se trouve sur la pointe et donc de décaler la tension de polarisation sur l'électrode vers les valeurs négatives. La parabole qui décrit la force en fonction de V , et donc le décalage en fréquence à hauteur constante en fonction de V , sera donc décalée vers les valeurs négatives.

Ce modèle permet donc de remonter au signe des charges observées, comme dans l'article de Barth et al (55). Il est beaucoup plus difficile de l'utiliser de façon quantitative, car ses prédictions dépendent crucialement de la forme de la pointe.

II.3.2 Le modèle de Stomp

Lorsque la configuration du système est différente, le modèle utilisé doit être changé. Selon la distance pointe surface, selon le type conducteur ou isolant de la surface et selon l'épaisseur d'isolant, les hypothèses changent. L'approche souvent utilisée est celle des modèles capacitifs. Le système pointe-charge-échantillon-électrode peut en effet être représenté par un système électrique comportant des capacités.

Stomp et al. (61) ont, par exemple, étudié la charge de boîtes quantiques (BQ) déposées sur une couche mince isolante suffisamment mince pour que des électrons puissent être transférés un à un par blocage de coulomb depuis l'électrode métallique vers la BQ. La figure II.7 est extraite de cet article et montre le système (a) ainsi que le modèle équivalent utilisé (b). Le système est : pointe conductrice - vide - boîte quantique - isolant - matériau conducteur (couche InGaAs). Le modèle utilisé pour ce système est un modèle capacitif comprenant deux capacités : C_{tip} entre la pointe et la boîte quantique et C_{sub} entre la boîte quantique et la contre électrode.

En utilisant le terme de batterie qui correspond au travail créé par la source de tension avec le déplacement de charges et en calculant l'énergie du système W , il est

II. LA SURFACE DE KBR : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

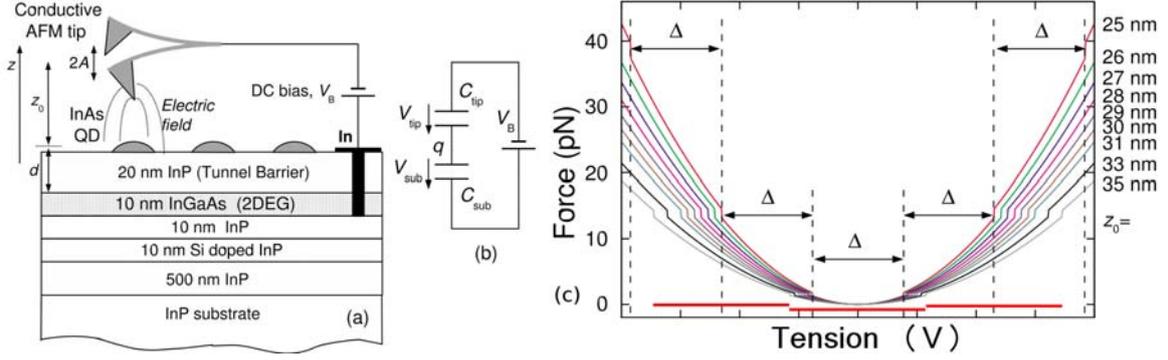


FIGURE II.7: Schéma du dispositif (a) et modèle électrique équivalent (b) avec C_{tip} la capacité entre la pointe et la boîte quantique et C_{sub} la capacité entre la boîte quantique et l'électrode arrière. (c) Force en fonction de la tension pour différentes hauteurs. Extraits de (61)

possible de remonter à la force exercée sur la pointe. L'énergie du système est :

$$W = \frac{q^2}{2C_{\Sigma}} - \frac{C_{tip}}{C_{\Sigma}} qV_B - \frac{C_{sub}C_{tip}}{2C_{\Sigma}} V_B^2 \quad (II.3)$$

Avec $C_{\Sigma} = C_{tip} + C_{sub}$ et V_B la tension entre la pointe et l'échantillon.

En dérivant ce terme, on obtient la force, $F = -\frac{\partial W}{\partial z}$:

$$F = \frac{1}{C_{\Sigma}^2} \frac{\partial C_{tip}}{\partial z} \left(+\frac{1}{2} C_{sub}^2 V_B^2 - C_{sub} q V_B + \frac{q^2}{2} \right) \quad (II.4)$$

Qui peut se simplifier comme :

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{series}}{\partial z} \left(V_B - \frac{q}{C_{sub}} \right)^2 \quad \text{avec : } C_{series} = \frac{C_{sub}C_{tip}}{C_{sub} + C_{tip}} \quad (II.5)$$

On retrouve également ici, trois termes. Le premier en q^2 correspond à l'interaction de la charge dans la BQ avec sa charge image dans la pointe. Le second terme qV_B correspond à l'interaction entre la charge dans la BQ et les charges dues à la polarisation de la pointe. Le troisième terme V_B^2 correspond à l'interaction capacitive entre la pointe et l'électrode.

Selon les distances entrant en jeu dans le système, les valeurs des capacités vont changer et l'importance relative des trois termes va varier. Ici, C_{sub} , qui est la capacité entre une boîte quantique de dimensions typiques 50 nm de diamètre pour 12 nm de hauteur est très grande devant C_{tip} . Le terme en $(\frac{q}{C_{sub}})^2$ peut alors être négligé et le seul effet de l'introduction d'une charge est de décaler la parabole sur l'axe des tensions

comme on peut l'observer sur la figure II.7(c). Sur cette figure ont été rapportées les courbes théoriques calculées dans (61). Elles présentent des sauts de force pour certaines valeurs de la tension. Ces sauts sont la signature du transfert d'un électron de la BQ vers la couche conductrice ou réciproquement. Ils sont provoqués par un décalage de la parabole de $\pm \frac{q}{C_{sub}}$ lors du transfert d'un électron. On peut montrer que l'écart entre ces sauts est constant

Si, à l'inverse, l'épaisseur d'isolant est augmentée, comme pour l'étude des isolants massifs, la capacité C_{sub} est fortement diminuée et le terme q^2 ne peut plus être négligé. On se retrouve dans la configuration du modèle de Terris II.6.

On peut remarquer que ce modèle capacitif et ses différentes variantes, par exemple l'ajout d'une capacité macroscopique entre la pointe et la plaquette métallique, reposent sur une hypothèse de linéarité qui est assez généralement valide. Une exception notable est le cas où l'objet considéré se déforme ou relaxe d'une manière telle qu'une non-linéarité est introduite dans le modèle. Les courbes $\Delta f(V)$ ne sont alors plus paraboliques, comme par exemple lorsque la résolution atomique est observée sur l'image Kelvin sur KBr (62). La non linéarité prend dans ce cas sa source dans la polarisabilité ionique non linéaire de la surface de KBr. Les déplacements ioniques sont tellement importants lors de l'imagerie qu'il n'y a plus une relation linéaire entre le champ électrique appliqué et le dipôle induit.

II.3.3 Mise en évidence d'espèces chargées à la surface de KBr

Nous avons observé à diverses reprises sur la surface de KBr des images particulières, dont un exemple est présenté sur la figure II.8. Celles-ci se caractérisent par l'apparition d'un motif presque parfaitement circulaire d'un diamètre de plusieurs dizaines de nanomètres (environ 48 nm pour la figure II.8), centré en un point où apparaît un défaut de taille nanométrique. Ce type de motif a été observé sur 6 échantillons différents avec 4 cantilevers différents. Cette forme circulaire et la grande taille de ces motifs suggèrent immédiatement une interaction électrostatique liée à la présence sur la surface d'un défaut chargé. L'interprétation la plus simple de l'effet observé est alors la suivante : le défaut chargé est entouré d'un champ électrique (en $\frac{1}{r^2}$). Lorsque la pointe s'approche du défaut chargé en balayant la surface, une transition entre deux

II. LA SURFACE DE KBr : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

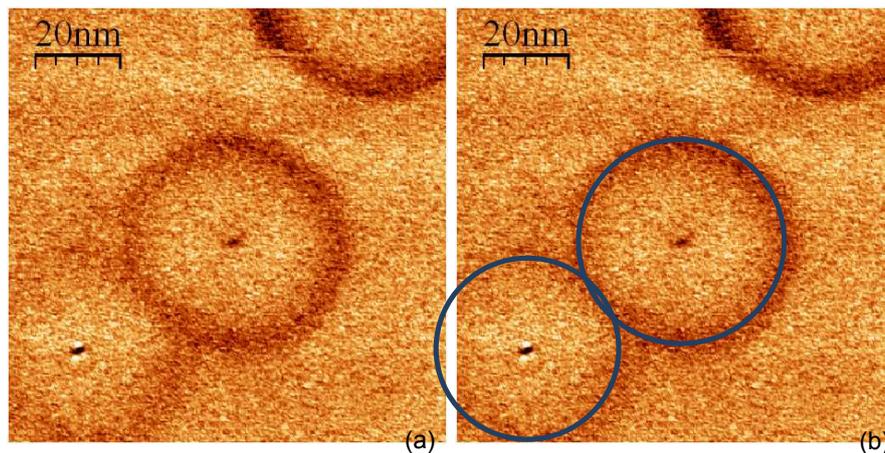


FIGURE II.8: *Cercles observés sur KBr. $f_0 = 306.5kHz$, $\Delta f = -10Hz$, $A = 2nm$, $Q = 45000$, $V = 2V$, après un dépôt d'hexacyanopropyloxytriphénylène.*

états se produit pour une valeur critique de ce champ. Cette transition est réversible, et s'accompagne parfois, mais pas toujours, d'un signal de dissipation.

Une succession d'images obtenues pour des tensions de polarisation croissantes est présentée sur la figure II.9. L'observation essentielle, reportée sur la figure II.10, est que la taille des cercles dépend de la tension de polarisation, et ce, de façon non monotone. La taille est minimale autour de 0V, avec un diamètre de 45 nm et atteint 66 nm pour -3V et 68 nm pour +8V. Notons que ces mesures sont entachées d'une erreur assez importante due au bruit présent sur ces images.

Des images analogues ont été obtenues par les groupes de P. McEuen (63) et P. Grütter (64) sur des boîtes quantiques analogues à celles de la figure II.7. Dans ces exemples, le champ électrique induit un transfert de charge entre le substrat conducteur et la boîte quantique par effet tunnel à travers la couche mince isolante qui la supporte. Ce transfert s'accompagne d'une variation de la force pointe-substrat, responsable de l'apparition du cercle sur la figure. La boîte quantique étant capable d'accepter ou de céder plusieurs électrons, il apparaît plusieurs cercles concentriques, à la différence de ce que nous observons sur KBr. Ces résultats donnent en fait une vision complémentaire du phénomène observé sur les paraboles $\Delta f(V)$ de la figure II.7. On fait varier le champ électrique en balayant V à position (x, y) fixée en II.7 et en balayant en (x, y) à V fixé en II.8 et II.9.

Dans notre cas, la transition entre les deux états (correspondants à l'extérieur ou à l'intérieur du cercle) n'est pas claire. Deux observations nous incitent à penser que

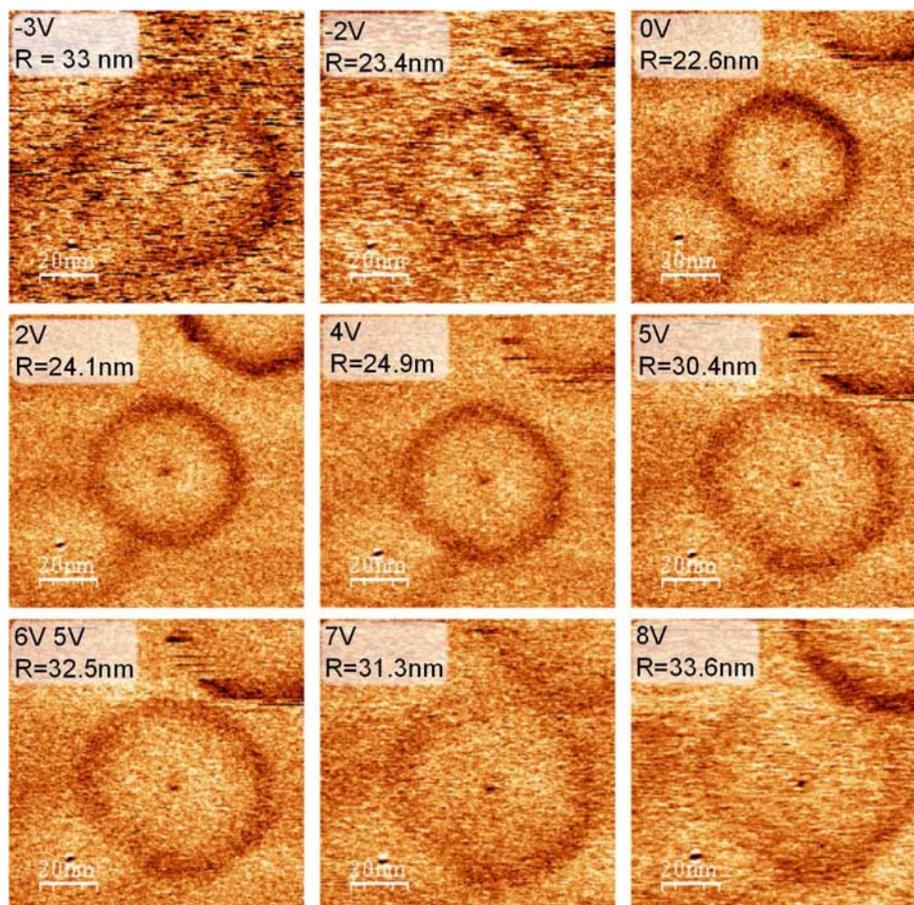


FIGURE II.9: Evolution des cercles avec la tension de polarisation. $f_0 = 306.5\text{kHz}$, $\Delta f = -10\text{Hz}$, $A = 2\text{nm}$, $Q = 45000$, après un dépôt d'hexacyanopropoxytriphénylène.

celle-ci se produit sur la pointe :

1. Des cercles analogues ont été observés sur un échantillon de KBr sans molécule et sur plusieurs échantillons avec de faibles dépôts de HMTP ou de HPropCNTP.
2. Ils apparaissent et disparaissent fréquemment, dès qu'un paramètre du système évolue.

Cette transition pourrait être d'origine structurale, par exemple un ion pouvant se déplacer entre deux sites voisins, ce qui a déjà été observé par le passé (49, 65) ou d'origine électronique, par exemple le transfert d'un électron entre un défaut de la silice présente sur la pointe et son corps en silicium.

Le caractère non reproductible de ces observations fait qu'il n'a pas été possible de poursuivre ces expériences. Il serait très intéressant d'identifier le ou les paramètres qui contrôlent l'apparition de ces cercles. En effet, cette situation constitue l'un des rares

II. LA SURFACE DE KBR : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

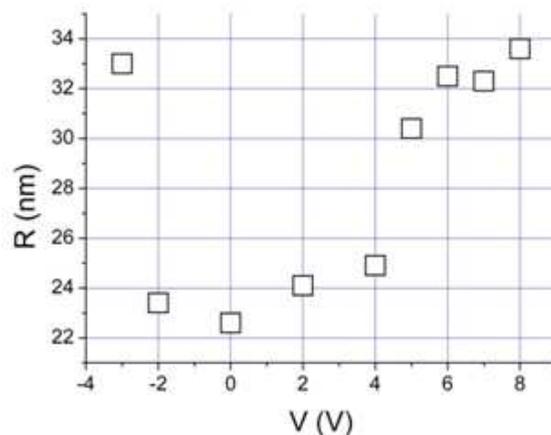


FIGURE II.10: Rayon du cercle central des images de la figure II.9 en fonction du potentiel appliqué

cas où il est possible de faire la distinction entre la présence d'une charge nette et la présence d'un dipôle à la surface de l'isolant. En effet, les autres expériences présentées dans cette thèse, menées en KPFM ne permettent généralement pas d'établir cette distinction.

II.3.4 "Effet de levier" électrostatique sur échantillons isolants :

Dans la partie I.4, notamment avec la figure I.8 nous avons vu le potentiel de contact pour les métaux. Pour les isolants, la situation est différente. L'échantillon isolant est collé sur une palette métallique mais son épaisseur peut être très importante, de l'ordre de quelques millimètres. Le potentiel à la surface de l'échantillon est alors beaucoup diminué par rapport au potentiel appliqué à la palette.

Les figures II.11 et II.12 représentent les lignes équipotentielles et le potentiel électrique pour une pointe sphérique au dessus d'un échantillon. Le diélectrique se situe dans la zone $z < 0$, le vide séparant la pointe en $0 < z < 1 \text{ nm}$. Le calcul est effectué par la méthode des éléments finis (COMSOL) pour une pointe métallique de rayon $R=10 \text{ nm}$, située à $z=1 \text{ nm}$ de la surface d'un matériau isolant de constant diélectrique $\varepsilon = 10 \varepsilon_0$ et d'épaisseur $t = 100 \text{ nm}$. La différence de potentiel est appliquée entre la face arrière du diélectrique (0 V) et la pointe (+1 V). On observe que les lignes de champ sont concentrées sous la pointe. Dans le cas présent, le potentiel à la surface de l'isolant et à l'aplomb de la pointe est de 0,42 V, pour une tension de polarisation de 1

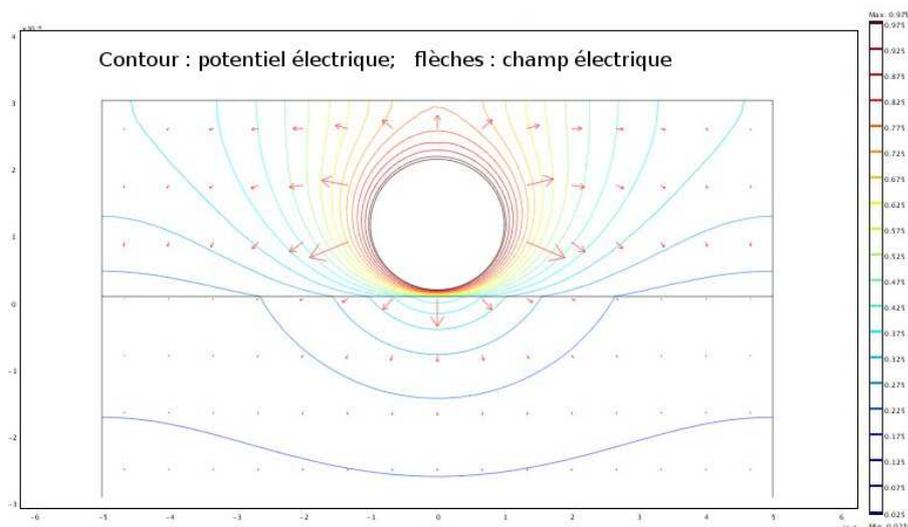


FIGURE II.11: *Lignes équipotentielles pour une pointe sphérique au dessus d'un échantillon.*

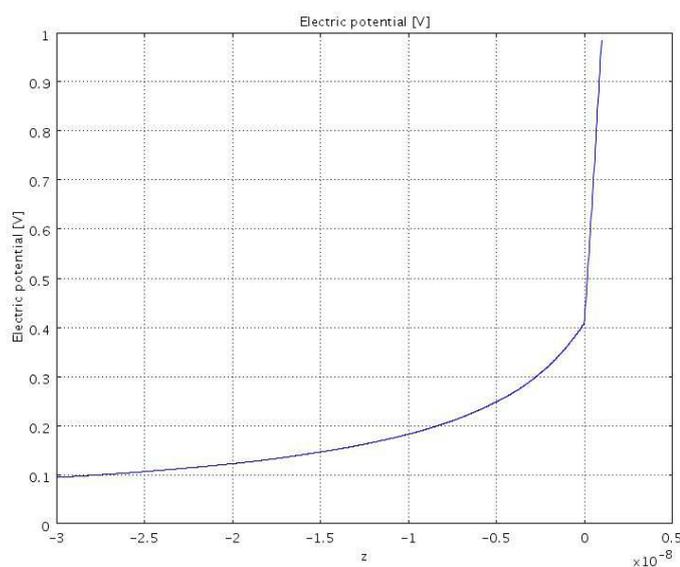


FIGURE II.12: *Potentiel électrique selon l'axe de la pointe sphérique.*

V appliquée à la pointe. La tension est donc réduite d'un facteur 2,4. Cette réduction peut atteindre des valeurs beaucoup plus importantes, comme le montre le calcul rapporté dans (66) avec $R=20$ nm, $z=5$ nm, $t=1$ mm et $\varepsilon = 6 \varepsilon_0$, où le facteur de division atteint 10. Il est important de garder à l'esprit cet "effet de levier" électrostatique lors de l'interprétation des cartographies du potentiel Kelvin sur échantillons isolants.

II.4 Préparation des échantillons

Une étape importante dans la préparation des échantillons pour la création de défauts est le clivage. Indispensable pour obtenir une surface atomiquement plane, le clivage entraîne l'apparition de nombreuses charges en surface de l'échantillon.

Pour les halogénures d'alcalins, c'est d'ailleurs la nécessité de retirer ces charges plus que le passage à l'air qui impose le recuit de l'échantillon. Pour certains cristaux plus réactifs le clivage est effectué sous UHV pour empêcher une contamination de l'échantillon, mais est toujours suivi d'un recuit afin de retirer les charges créées.

Comme il est décrit par Barth et al.(67), le clivage peut générer des charges suffisamment nombreuses et importantes pour que la tension à appliquer à l'arrière de l'échantillon soit de plusieurs dizaines de volts, jusqu'à 40 V. Cela nécessite une amplification de la tension externe à l'électronique du microscope qui est limitée à des valeurs de tensions entre -14 et +14 V. La figure II.13 montre deux spectroscopies du décalage de la fréquence Δf en fonction de la tension V réalisées sur un échantillon de KBr. En

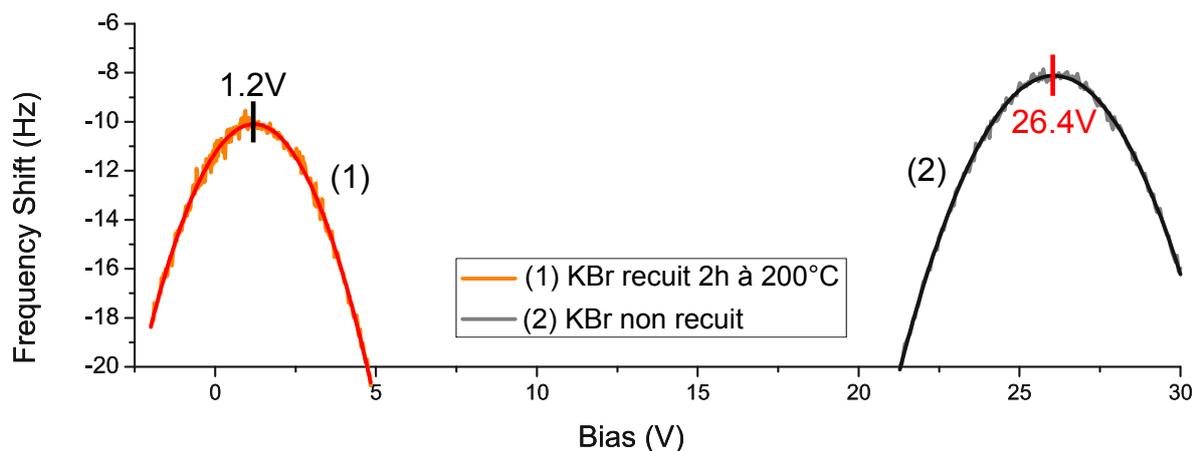


FIGURE II.13: Décalage en fréquence en fonction de la tension appliquée sur la plaquette porte échantillon. (1) Courbe obtenue pour l'échantillon à l'équilibre thermodynamique, (2) pour l'échantillon non recuit. La valeur de la tension nécessaire pour compenser les forces électrostatiques est très importante : 26,4 V. Le balayage s'arrête à 30 V car pour des tensions supérieures, il est fréquent de retirer des clusters de KBr de la surface au risque de contaminer la pointe. Les deux valeurs des maximums sont obtenues par ajustement d'une parabole

imposant entre la pointe et la surface la tension du maximum de ces courbes, on minimise l'influence de forces électrostatiques. Une courbe est acquise sur un échantillon

dégazé à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, qui se trouve donc à l'équilibre thermodynamique. L'autre courbe est acquise sur un échantillon clivé moins de deux heures avant l'acquisition, temps nécessaire à l'introduction sous UHV et à l'approche de la pointe. Dans ce dernier cas, la tension à appliquer pour compenser les forces électrostatiques est de $26,4\text{ V}$. Dans le cas de l'échantillon recuit, la tension est proche de 0 V .

La figure II.14 présente l'évolution temporelle de la tension à imposer à la plaquette supportant l'échantillon de $\text{KBr}(001)$, ainsi que les valeurs obtenues avec KCl , extraites de (67). Dans les deux cas, le temps nécessaire pour obtenir la tension d'équilibre électrostatique à température ambiante est de plusieurs jours. Dans l'étude sur KCl (67), une spectroscopie $\Delta f(z)$ sur le substrat non recuit est présentée. Il apparaît que le décalage en fréquence produit par les forces électrostatiques, est mesurable à plus de 100 nm de la surface. Si on compare cette courbe à celle de la figure I.2 avec les forces théoriques, on comprend la très grande influence des forces électrostatiques. En effet, sur la figure I.2, où la composante de la force électrostatique liée à la présence de charges de surface n'a pas été prise en compte, la force électrostatique n'est jamais dominante et atteint une valeur très faible dès 1.5 nm de séparation entre la pointe et la surface. Ici sans compensation, la force électrostatique est toujours détectable à 100 nm de la surface. Lorsque l'échantillon est recuit, le décalage en fréquence n'est mesurable qu'à quelques nanomètres de la surface (voir partie I.2), ce qui démontre une baisse de la charge présente en surface.

Au cours de nos mesures sur des échantillons non recuits, nous avons observé, sur quelques dizaines de nanomètres, des variations de la tension mesurée de plusieurs dizaines de volts. Il y a aussi des zones faiblement chargées similaires à un échantillon recuit et qui sont donc imageables. La répartition des charges liées au clivage est donc très inhomogène.

La figure II.15 montre une image topographique et une image Kelvin, d'un échantillon de $\text{KBr}(001)$ non recuit, 2 heures après son clivage. Les deux images ne sont pas retraitées ; il y a donc de la dérive en z sur l'image topographique. Celle-ci n'est pas exploitable en l'état et ne peut pas être traitée car les terrasses ne sont pas visibles. Il faut en effet une zone plane comme une terrasse pour traiter et aplanir les images. Seules quelques marches horizontales sont visibles. En revanche, l'image Kelvin apporte plus d'informations. Elle présente de nombreux points blancs et noirs par rapport au fond moyen. Ces points correspondent à des charges négatives (points blancs) ou positives

II. LA SURFACE DE KBr : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

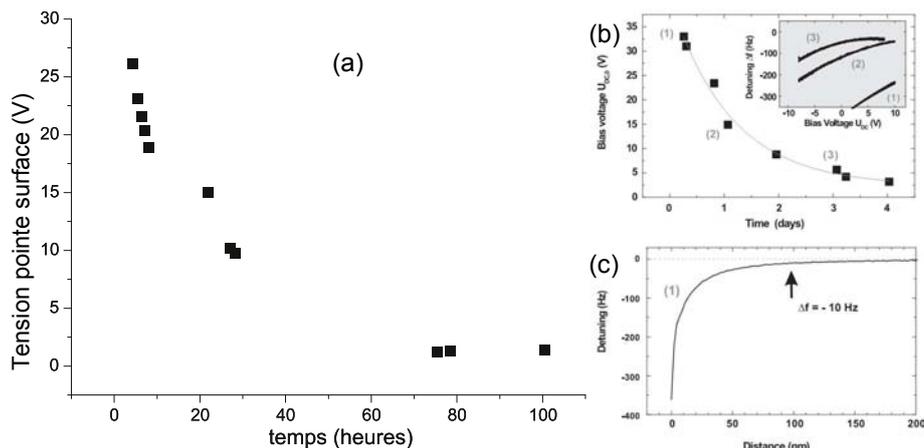


FIGURE II.14: (a) Evolution temporelle de la tension à imposer au support de l'échantillon, pour une surface de $KBr(001)$ non recuite. On observe la décroissance de cette tension au cours du temps jusqu'aux valeurs atteintes après un recuit à $200^\circ C$ d'une heure. (b) Même mesure mais pour un échantillon de $KCl(001)$. (c) Mesure du décalage en fréquence en fonction de la distance pointe surface sur un échantillon très chargé. (b) et (c) sont extraits de (67).

(points noirs) et présentent différentes intensités. Ces différences d'intensité peuvent s'expliquer par plusieurs raisons comme une charge différente ou une profondeur différente dans l'échantillon.

La figure II.15 est extraite d'une série de mesures sur un échantillon non recuit. Nous avons, sur la même zone, acquis une succession d'images Kelvin de la surface de KBr. Un extrait est présenté dans la figure II.16. Les différentes images sont espacées de $1h40min$ et il apparaît une évolution temporelle des charges. Chaque image prend une vingtaine de minutes pour être acquise en balayant à 5 secondes par ligne. On peut notamment y voir une évolution temporelle des charges avec l'apparition et la disparition de plusieurs d'entre elles, entourées pour certaines sur la figure. L'impression qui ressort de cette série d'images est la migration en surface des charges puis leur disparition.

Ces images d'échantillons non recuits comportant de très nombreuses charges confirment bien la nécessité du recuit pour les échantillons de KBr.

Les échantillons utilisés pour des dépôts de molécules ont tous été recuits à $200^\circ C$ pendant 1h au minimum. C'est en effet pour ces conditions de préparation que l'on peut considérer que le cristal est à l'équilibre thermodynamique et que le nombre de charges en surface est suffisamment faible.

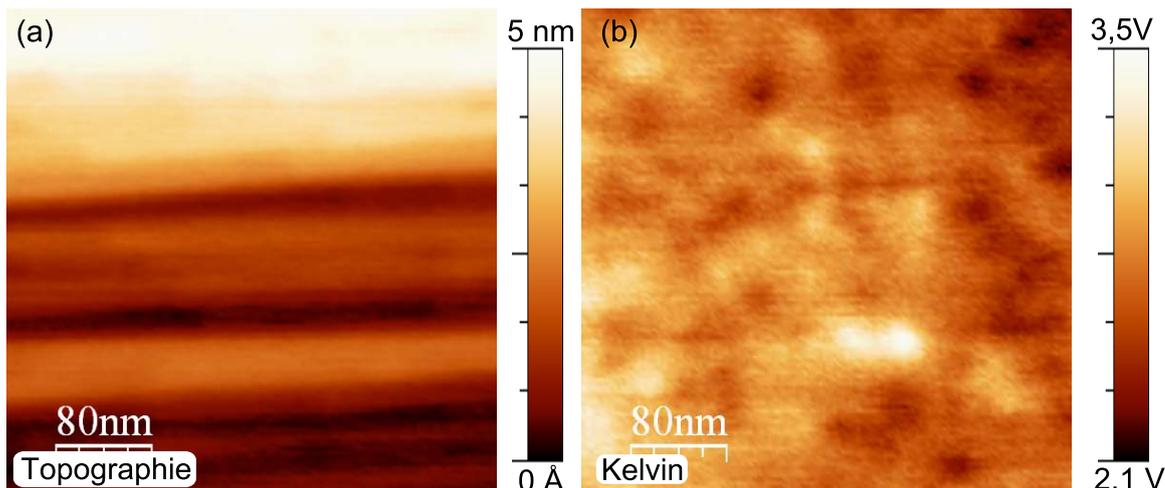


FIGURE II.15: Cartographie $(400\text{nm})^2$ topographique (a) et kelvin (b) d'une surface de KBr clivée mais non recuite. $f_0 = 296\text{kHz}$, $\Delta f = -10\text{Hz}$, $A = 2\text{nm}$, $Q = 18300$, $f_{mod}^{KPFM} = 900\text{Hz}$, $U_{mod}^{KPFM} = 3\text{V}$.

Lors des transferts des échantillons dans le bâti UHV, la surface passe devant des jauges de mesure de pression. Ces jauges doivent préalablement être éteintes pour ne pas risquer de charger l'échantillon préparé. En effet, les surfaces de KBr sont très sensibles aux électrons, et les jauges utilisées pour les mesures de pression émettent beaucoup d'électrons et peuvent altérer la surface de KBr (68).

II.5 Les charges observées dans KBr

II.5.1 Présentation des charges

Dans la partie II.5.3 de ce chapitre, une présentation des charges présentes pour une surface à l'équilibre thermodynamique sera faite. Ici, nous avons cherché à obtenir un échantillon pouvant être imagé mais comportant toujours un nombre de charges important pour permettre leur étude. Cet échantillon doit donc avoir perdu un nombre suffisant de charges pour que la tension à appliquer pour compenser les forces électrostatiques soit proche de 0V. Les charges doivent aussi être suffisamment éloignées pour que les mesures spectroscopiques $\Delta f(V)$ sur une charge ne soient pas influencées par les charges voisines. Enfin, il doit rester un nombre suffisant de charges en terrasse, ce

II. LA SURFACE DE KBR : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

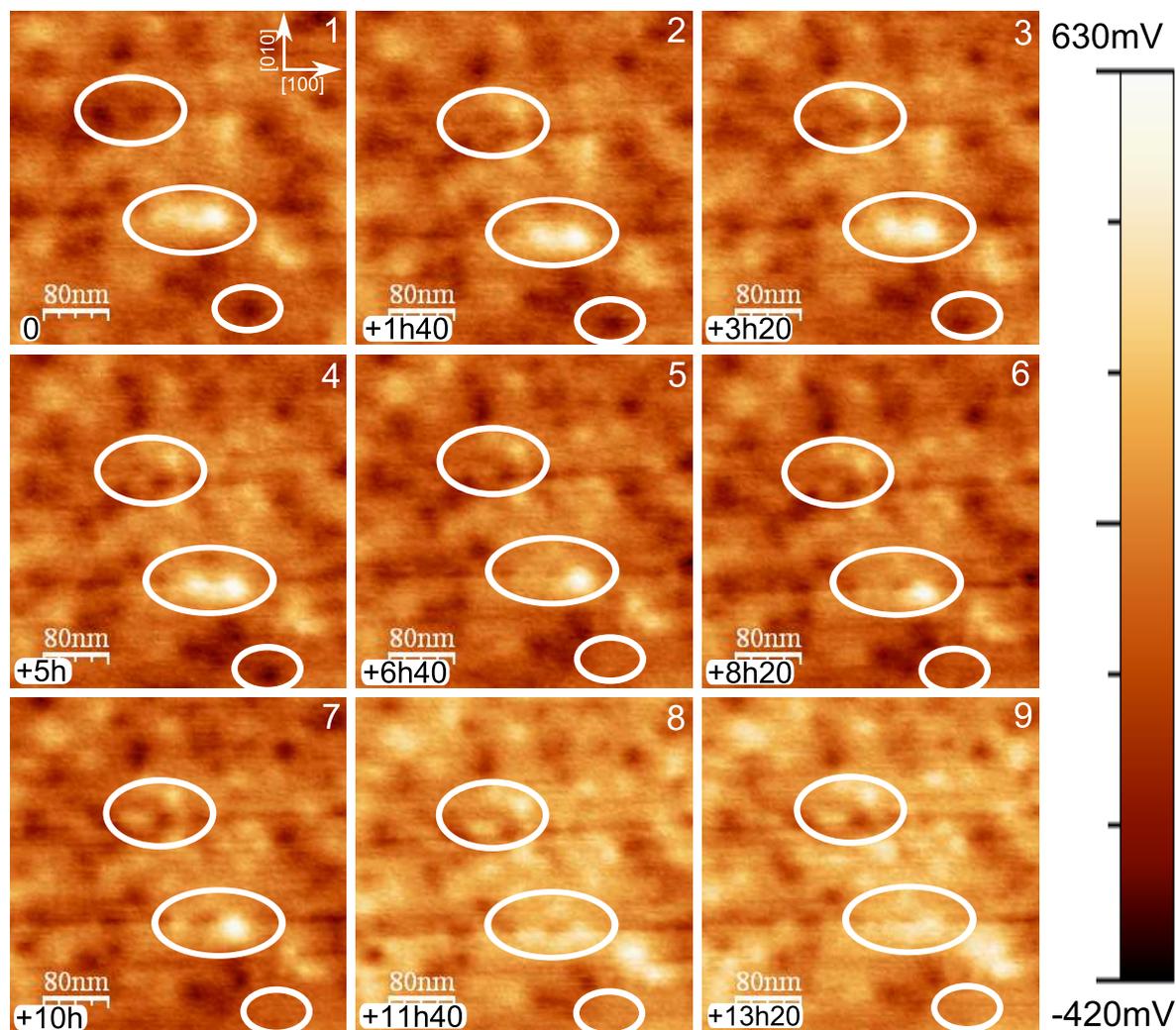


FIGURE II.16: Images Kelvin de l'évolution temporelle d'une surface en dehors de l'équilibre thermodynamique et comportant de nombreuses charges. Le temps entre chaque image est de 1 h 40 min . L'échelle de couleur est centrée autour de la valeur moyenne de chaque image qui est de 1.2V au départ et de 0.9V à la fin. Les zones entourées sont des exemples de zones où des évolutions importantes de charges ont eu lieu.

qui n'est pas le cas pour les échantillons à l'équilibre thermodynamique. Pour obtenir un échantillon possédant ces caractéristiques, nous l'avons recuit à 50°C pendant 1h.

La figure II.17 montre une surface de KBr préparée dans ces conditions. Elle comporte trois marches monoatomiques visibles sur l'image topographique. Sur l'image Kelvin, on peut voir la présence des charges sur les marches. Contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature (55) pour des échantillons à l'équilibre thermodynamique, nous avons observé deux signes différents pour les charges à la surface du KBr. On a donc deux contrastes différents de celui de la surface sans charge. Un blanc, ou contraste plus clair qui correspond à des charges négatives et un noir ou plus foncé qui correspond à des charges positives.

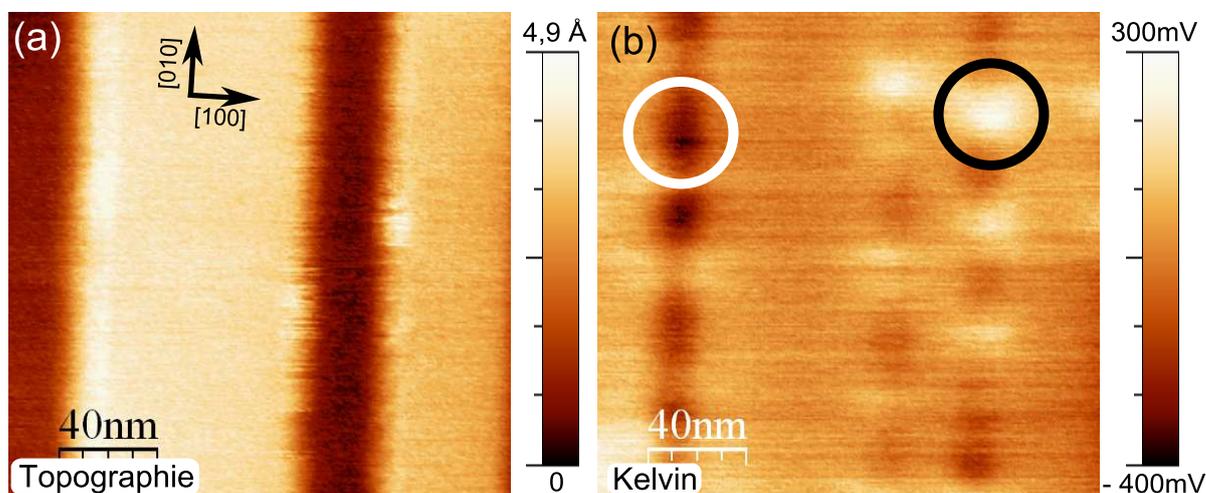


FIGURE II.17: Cartographies de $(200\text{nm})^2$, topographiques (a) et Kelvin (b) d'une surface de KBr avec présence de charges en bords de marche monoatomiques. Pointe PtNCH; $\Delta f = -30\text{ Hz}$; $A = 2\text{ nm}$. Les cercles indiquent la localisation des charges.

Nous avons aussi étudié les charges présentes sur le KBr en microscopie de force électrostatique (EFM) mode complémentaire de l'AFM. Le principe de l'EFM est de faire plusieurs passages NC-AFM sur une même ligne en faisant varier la tension entre chaque ligne. Contrairement au KPFM, la tension pointe surface n'est pas ajustée sur chaque pixel. On peut alors être sensible aux charges directement sur l'image topographique.

La figure II.18 présente une spectroscopie en tension, $\Delta f(V)$. Les tensions de fonctionnement de l'imagerie EFM de la figure II.19 y sont indiquées. La tension de l'image

II. LA SURFACE DE KBR : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

(a) est de $0.5V$, soit la tension qui dans ce cas minimise les forces électrostatiques. Ensuite, pour les images (b) et (c), deux autres tensions sont appliquées. Sur l'image (b), à $-2V$, les charges négatives sont visibles avec un contraste plus élevé. Sur l'image (c), à $+3.2V$, ces mêmes charges apparaissent avec un contraste plus sombre. Les trois images ont été acquises simultanément.

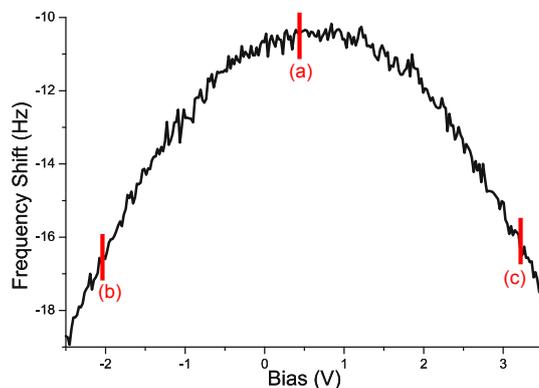


FIGURE II.18: Spectroscopie $\Delta f(V)$ sur la surface imagée à la figure II.19. (a), (b) et (c) correspondent aux tensions appliquées pour chaque image de la figure II.19 soit $0,5V$, la tension qui minimise les forces électrostatiques moyennes, puis $-2V$ et $3,2V$.

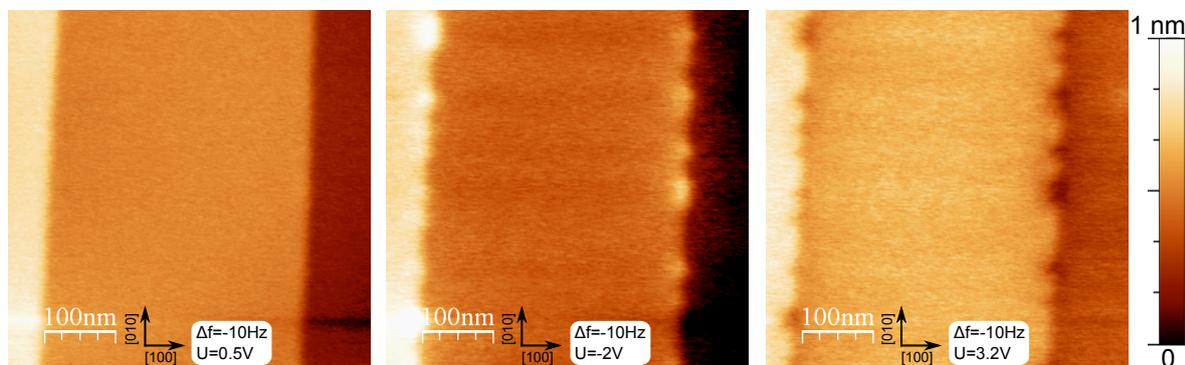


FIGURE II.19: Images topographiques d'une surface de KBr pour différentes tensions : (a) $0,5V$, (b) $-2V$ et (c) $3,2V$. Cantilever PtNCH, $f_0 = 298kHz$, $Q = 23400$ et $A = 2nm$.

Nous avons abandonné l'utilisation du mode EFM pour le mode KPFM dans nos mesures pour plusieurs raisons, comme la lenteur des images, à cause de la nécessité de réaliser plusieurs passages pour chaque ligne.

En plus des charges en bord de marche, nous avons étudié les charges présentes sur les terrasses. Comme il sera montré dans la partie II.5.3, on trouve des charges isolées

sur les terrasses. Cependant, leur nombre est très faible. Ici, les échantillons ont été recuits pendant 1h à 45 °C. La tension moyenne à imposer diminue grandement pour que la surface puisse être imagée mais un grand nombre de charges subsistent encore et peuvent être étudiées.

La figure II.20 présente les images topographiques et Kelvin d'une surface de KBr préparée dans ces conditions. Les images (a) et (b) sont des images grand champ ((500nm)²). On observe la présence de charges sur les marches ainsi que sur une terrasse. Les images (c) et (d) sont centrées sur ces charges de terrasse. Cinq charges ont

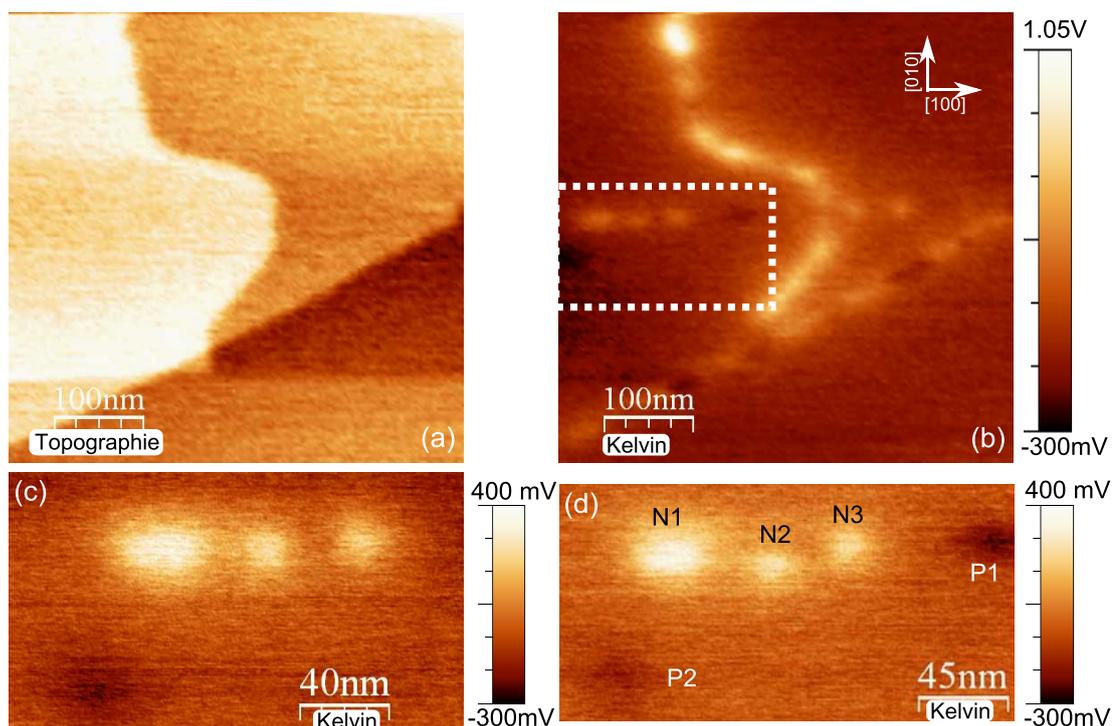


FIGURE II.20: Cartographies d'une surface de KBr avec présence de charges et une pointe PtNCH. (a) et (b) (500nm)², topographique et Kelvin. (c) et (d) zoom en Kelvin. $f_0 = 296.4 \text{ kHz}$; $\Delta f = -15 \text{ Hz}$; $A = 2 \text{ nm}$; $f_{mod}^{KPFM} = 900 \text{ Hz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 2.5 \text{ V}$.

été observées. Deux positives et trois négatives (figure II.20 (d)). Ces charges négatives n'ont pas toutes la même intensité. Nous avons réalisé des spectroscopies en tension sur ces charges afin de trouver la charge minimale et de voir si les charges plus importantes en sont des multiples.

La figure II.21 présente les spectroscopies $\Delta f(V)$. Sur la figure (a), la courbe $\Delta f(V)$ en noir a été obtenue sur la terrasse de KBr loin des charges. Les courbes rouges et oranges sont acquises sur les charges N1 et N2 qui apparaissent en clair sur la

II. LA SURFACE DE KBr : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

figure II.20(d). Les courbes présentées sont acquises en une seule fois. Les deux courbes obtenues sur les charges présentent un décalage par rapport à la surface qui indique qu'elles sont négatives. Ce décalage est différent et est plus important pour la charge notée N1 ce qui est en accord avec les images kelvin (c) et (d) où la tension appliquée sur N1 est plus importante que celles appliquées sur N2 et N3.

La figure II.21 (b) présente les mêmes courbes pour les charge positives, P_1 et P_2 . Le signe du décalage en fréquence est opposé, ces charges sont donc positives.

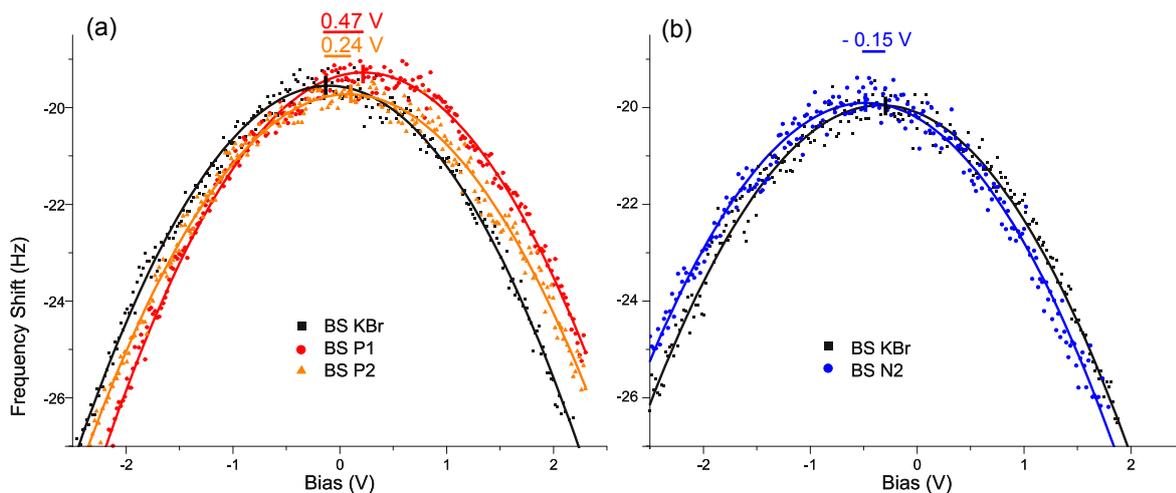


FIGURE II.21: *Spectroscopies en tension sur les charges de la figure II.20 et sur le KBr. Les valeurs indiquées au dessus des courbes, sont les écarts en tension au minimum du décalage entre le KBr et la charge : $V_{charge} - V_{KBr}$ mesurés sur les paraboles qui elles sont obtenues par ajustement des points expérimentaux*

Nous avons réalisé plusieurs spectroscopies en tension sur ces charges ou sur d'autres charges imagées sur des terrasses de KBr(001). A chaque fois il était possible de confirmer le signe et nous avons mesuré une valeur minimale de la différence de tension entre une charge et le KBr d'environ $0.1V$. Cependant, nous n'avons pas réussi à déterminer une valeur minimale pour l'écart en tension entre deux charges. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela. Les charges imagées ne sont pas forcément sur la dernière couche atomique. Elles peuvent être à quelques couches de profondeur. Si ce sont des centres colorés, l'état de charge peut être différent avec 0 ou 1 électron piégé (voir König et al. (57)). La combinaison de ces deux raisons peut entraîner de grandes variations dans les mesures. Nous avons aussi observé entre les images (c) et (d) un déplacement de la charge P2 vers la droite.

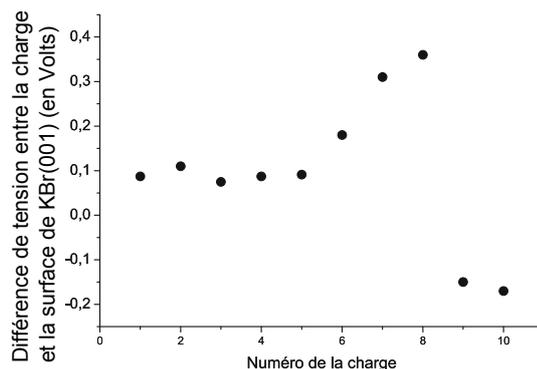


FIGURE II.22: *Différence de tension entre la charge et la surface de KBr(001) acquises pour différentes charges mais avec une seule pointe pendant une même expérience : $V_{charge} - V_{KBr}$ mesurés sur le maximum de chaque parabole.*

II.5.2 Déplacement des charges

En plus d'étudier ces charges sur les terrasses, nous avons imagé pendant une nuit une charge à 70nm d'une terrasse afin d'étudier son évolution temporelle. Différentes images ont été acquises toutes les 20 minutes, temps pour acquérir une image. Un échantillon de ces images est présenté sur la figure II.23. L'image topographique montre la marche séparant les deux terrasses. Les charges ne sont pas visibles en topographie. Les images Kelvin montrent la charge isolée sur la terrasse ainsi que les charges en bord de marche. Au cours du temps, ces charges situées sur les marches évoluent. Dans la suite d'images, les charges se déplacent et apparaissent ou disparaissent. A l'inverse, la charge sur la terrasse est figée, la distance entre la marche et la charge est constante.

II.5.3 Charges de terrasses dans un cristal à l'équilibre

L'un des buts des études rapportées dans ce chapitre était d'évaluer la densité de défauts à la surface de KBr. En effet, les défauts sont généralement des sites plus réactifs que les sites normaux pour l'adsorption de molécules. C'est la raison pour laquelle nous terminons ce chapitre par une étude de la présence des charges sur des échantillons recuits 2h à 200 ° C, conditions qui ont été utilisées pour l'étude de molécules adsorbées des chapitres suivants.

La figure II.24 montre une terrasse d'un échantillon de KBr recuit avec la présence de deux charges de signe opposé. La charge positive, en noir, est à 70 nm de la marche

II. LA SURFACE DE KBr : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

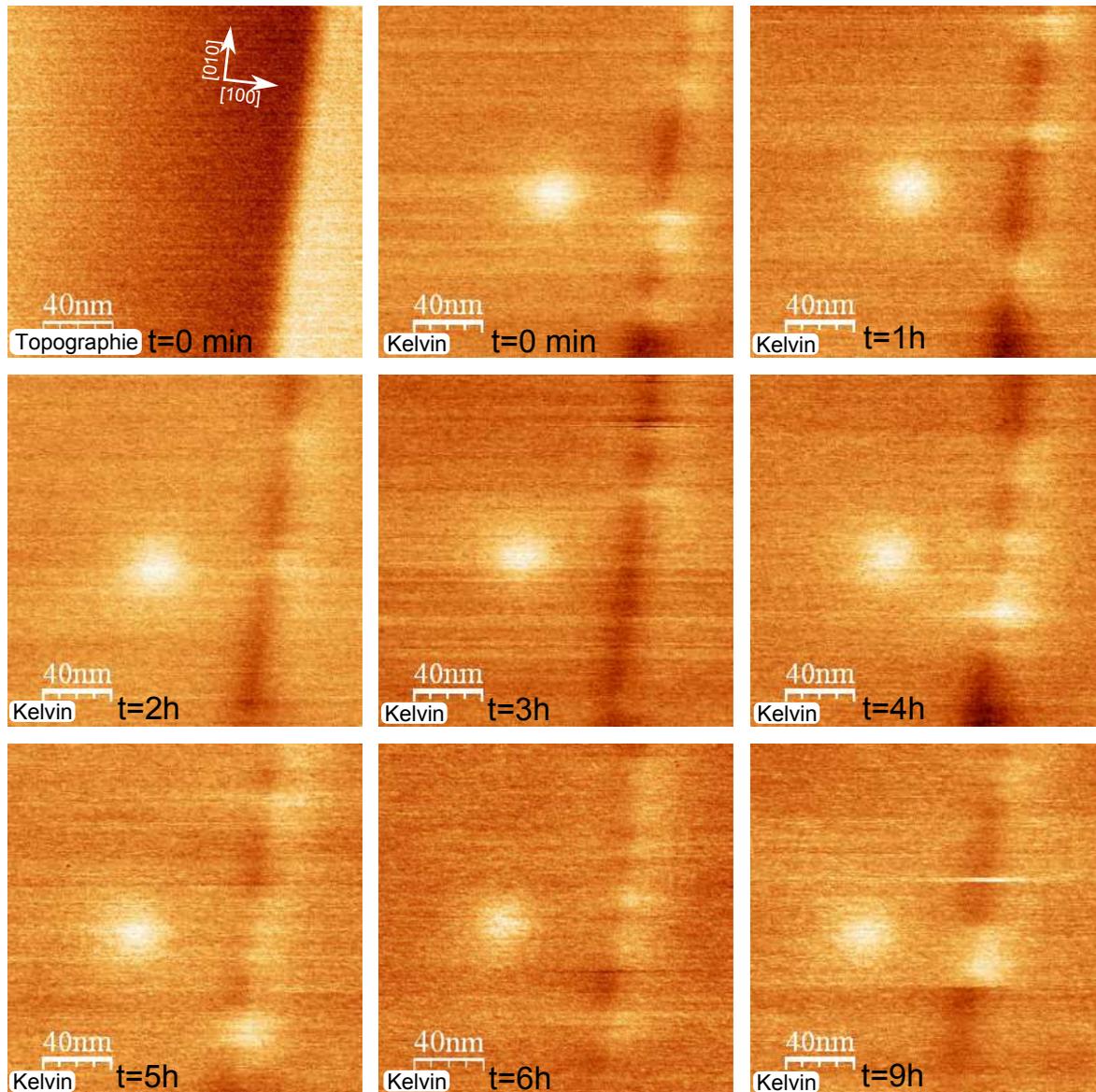


FIGURE II.23: La première image est une cartographie topographique. Les autres sont des cartographies Kelvin. L'échantillon de KBr a été recuit à 45°C pendant 1h. Les temps après la première image sont indiqués sur chaque image. La tension est de -700mV . Taille de l'image $(200\text{nm})^2$; $f_0 = 296.4\text{kHz}$; $\Delta f = -10\text{ Hz}$; $A = 2\text{ nm}$; $Q = 24000$; $f_{mod}^{KPFM} = 900\text{Hz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 2\text{V}$.

la plus proche. La charge négative est encore plus loin d'une marche. Cette charge est aussi visible sur l'image très grand champ de la figure II.25

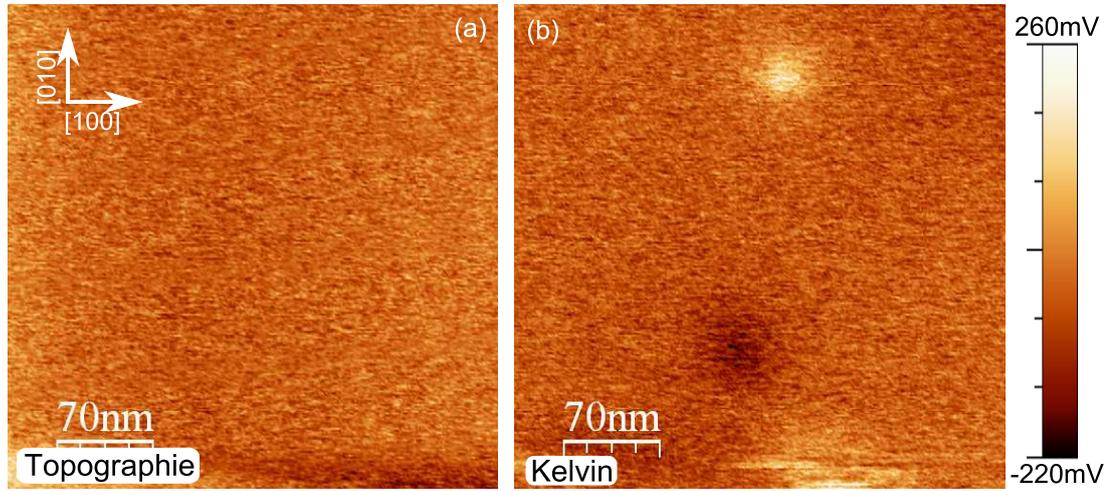


FIGURE II.24: Cartographies topographique (a) et Kelvin (b) avec une pointe PtNCH d'une surface de KBr à l'équilibre thermodynamique. $(350\text{nm})^2$; $f_0 = 296.4\text{kHz}$; $\Delta f = -15\text{ Hz}$; $A = 2\text{ nm}$; $f_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 900\text{Hz}$; $U_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 2\text{V}$. Un décalage de tension de $+0.8\text{V}$ est à faire par rapport à l'échelle donnée sur l'image.

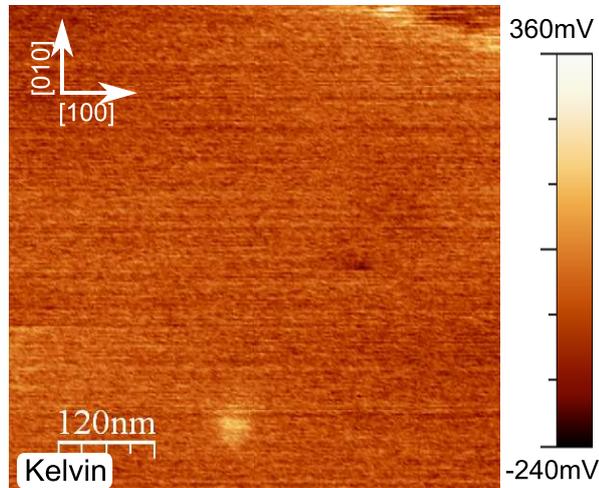


FIGURE II.25: Cartographies kelvin avec une pointe PtNCH d'une surface de KBr à l'équilibre thermodynamique. $(600\text{nm})^2$; $f_0 = 296.4\text{kHz}$; $\Delta f = -15\text{ Hz}$; $A = 2\text{ nm}$; $f_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 900\text{Hz}$; $U_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 2\text{V}$. Un décalage de tension de $+0.8\text{V}$ est à faire par rapport à l'échelle donnée sur l'image.

Nous avons étudié la densité des charges sur une surface à l'équilibre thermodynamique. Le but est de comparer cette densité à celle des molécules isolées ou des petits

II. LA SURFACE DE KBR : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

amas. Les résultats seront donnés dans les chapitres IV et V. Cependant, nous avons observé les deux signes de charges sur les surfaces à l'équilibre et en très faible densité. Sur la figure II.25 par exemple, seulement une charge pour $(600nm)^2$ est observée. Sans pouvoir établir une concentration minimum en charges, une évaluation de 10 défauts chargés par μm^2 en surface d'un échantillon de KBr(001) semble être une borne supérieure raisonnable.

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats d'imagerie NC-AFM et FM-KPFM sur la surface de KBr ont été présentés. Nous nous sommes intéressés en particulier aux défauts statiques présents sur les terrasses à température ambiante pour évaluer leur densité dans des échantillons à l'équilibre thermodynamique. La valeur de 10 défauts chargés pour $1\mu m^2$ a été donnée pour ces défauts observés sur KBr(001) à température ambiante. Dans le chapitre V, la présence de défauts très mobiles à température ambiante et non détectables ici sera évoquée. Une étude de la surface de KBr(001) a été entamée à la température de 4K, avec le microscope basse température du laboratoire, pour comparer les défauts avec ceux étudiés à température ambiante ainsi que pour étudier la présence de ces défauts mobiles. Cependant, les résultats obtenus ne permettent pas encore de faire de comparaison. Ces expériences sont à poursuivre.

Nous avons aussi étudié les défauts pour différents temps de recuit des échantillons. Dans tous les cas nous avons observé la présence de défauts des deux signes ce qui dans le cas des échantillons à l'équilibre thermodynamique n'avait pas été observé jusque là. Cependant, la nature des défauts n'est pas déterminée notamment pour le nombre de charges comprises dans un défaut.

Nous avons étudié l'évolution temporelle de charges en terrasse et sur des marches monoatomiques et observé que les charges se déplacent beaucoup plus rapidement sur les marches que sur les terrasses.

Chapitre III

Etude de Molécules Adsorbées sur Surfaces Isolantes

Après avoir étudié les surfaces de cristaux ioniques et plus particulièrement la surface de KBr(001), nous allons dans ce chapitre rappeler les bases des mécanismes de croissance moléculaire, puis faire un état de l'art sur l'adsorption de molécules sur des surfaces isolantes sous UHV en imagerie NC-AFM.

III.1 La croissance moléculaire sur matériaux inorganiques

Dans cette partie sont rappelés les principaux concepts utilisés pour décrire la croissance d'un dépôt moléculaire sur une surface, de l'arrivée des premières molécules à la formation de dépôts épais.

Dans notre cas, un flux de molécules est produit par chauffage d'une pastille ou d'un filament sur lequel ont été préalablement déposées les molécules. Les molécules atterrissent sur la surface avec un excès d'énergie thermique qui doit être dissipé vers le réservoir que constitue le substrat et qui est toujours dans cette thèse à la température ambiante. Le temps nécessaire à cette *thermalisation*, et donc la distance parcourue lors de cette *diffusion* hors équilibre, a été évalué sur métaux pour de petites molécules (69), mais pas encore sur substrat isolant pour de grosses molécules. Cependant, au vu des grandes longueurs de diffusion que présentent les systèmes étudiés ici, il ne nous paraît pas nécessaire de considérer cette diffusion transitoire. Notons qu'une certaine

III. ETUDE DE MOLÉCULES ADSORBÉES SUR SURFACES ISOLANTES

proportion de molécules, donnée par le coefficient de collage, peut désorber durant cette période d'accommodation.

Cette phase de thermalisation est suivie d'une phase de diffusion, qui a été beaucoup étudiée pour des atomes ou de petites molécules sur les surfaces métalliques (70). Elle est décrite en termes de "sauts" thermiquement activés entre les sites d'adsorption donnés par les minima de la surface d'énergie libre d'interaction molécule-surface. Ces minima peuvent être absolus, auquel cas leur profondeur donne *l'énergie d'adsorption* ou relatifs. La diffusion suit donc une loi d'Arrhénius. La distance moyenne parcourue $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ est donnée par $\langle x^2 \rangle = 4Dt$ où D est le *coefficient de diffusion*. D contient les hauteurs des barrières à franchir, ainsi qu'un facteur donnant la "fréquence d'essai" pour les franchir, qui est relié aux fréquences de vibration de l'objet dans son puits de potentiel d'adsorption.

La diffusion de grosses molécules a été peu étudiée sur métaux (71) et encore moins sur isolants. Ces molécules présentent de nombreux degrés de libertés qui rendent la surface d'énergie libre d'interaction molécule-surface très complexe. Un cas intéressant est celui où la molécule présente des parties mobiles, comme c'est le cas pour l'une des molécules que nous avons étudié et qui est dotée de 6 chaînes propyl flexibles qui lui permettent de s'ancrer sur la surface. La diffusion résulte alors du déplacement plus ou moins concertés des différents "pieds" qui contribuent à l'adsorption. Le cas analogue d'une molécule d'anthracène équipée de deux groupes carboxyliques diffusant le long des rangées d'une surface de $\text{TiO}_2(110)$ a été étudié théoriquement (72). Cette étude montre que deux cas limites peuvent être distingués :

- Des pieds portant les groupes d'ancrage suffisamment flexibles favorisent une grande énergie d'adsorption, mais n'augmentent pas significativement la barrière de diffusion. Les deux pieds peuvent sauter d'un site à l'autre indépendamment et la barrière de diffusion reste de l'ordre de celle d'un pied isolé. Ce cas est illustré sur la figure III.1a. L'énergie d'adsorption calculée est de 3.65 eV et la barrière de diffusion de 0.51 eV alors que la barrière de diffusion pour un seul pied est estimée à 0.55 eV.
- A l'inverse, des pieds rigides augmentent la barrière de diffusion car la molécule ne peut alors se déplacer que par sauts simultanés des deux pieds. L'énergie

de diffusion est alors doublée. Ce cas est illustré sur la figure III.1b. L'énergie d'adsorption calculée est de 2.01 eV et la barrière de diffusion de 0.87 eV.

On constate donc que contrairement à ce que pourrait suggérer l'intuition, maximiser l'énergie d'adsorption peut conduire à une réduction de la barrière de diffusion. Néanmoins, une énergie d'adsorption assez forte est une condition nécessaire pour obtenir une barrière de diffusion importante.

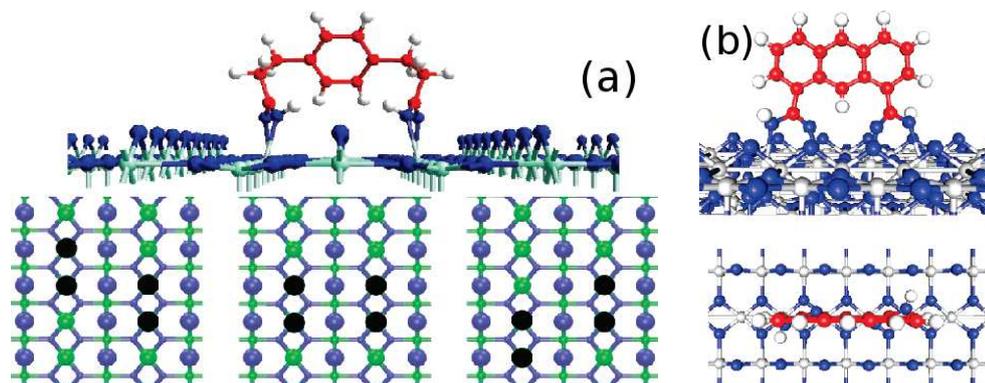


FIGURE III.1: (a) Un phényl équipé de deux pieds flexibles $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ adsorbé sur $\text{TiO}_2(110)$. La molécule est assez flexible pour que les pieds puissent se déplacer quasi-indépendamment le long des rangées de la surface (trois conformations de la molécule sont illustrées sur la partie inférieure de la figure). (b) Un anthracène équipé de deux pieds rigides $-\text{COOH}$ possède une barrière de diffusion nettement plus élevée. Extrait de (72)

Cette phase de diffusion est suivie d'une phase de *nucléation*, qui peut être *homogène* ou *hétérogène* (73). Dans le premier cas, les molécules s'immobilisent lorsqu'elles ont formé des îlots suffisamment grands pour excéder une *taille critique*, qui dépend du flux incident et de la température du substrat. Ce régime n'est pas atteint si les molécules ont la possibilité de s'immobiliser sur des défauts avant d'interagir entre elles, ce qui définit le régime *hétérogène*. Cette distinction repose sur la comparaison de deux longueurs, la longueur de diffusion qui est la distance que parcourrait la molécule sur une surface exempte de défauts avant de s'incorporer à un îlot critique et une distance caractéristique entre défauts. Comme on le verra dans la suite de ce travail, les systèmes étudiés ici se situent tous dans le régime de nucléation hétérogène. Deux types de défauts peuvent être distingués : les défauts ponctuels, qui, pour la surface de $\text{KBr}(001)$ ont fait l'objet du chapitre II et les marches atomiques.

III. ETUDE DE MOLÉCULES ADSORBÉES SUR SURFACES ISOLANTES

A partir du moment où des ilots se sont formés, de façon homogène ou hétérogène, commence la phase de *croissance* proprement dite. Les molécules incidentes s'incorporent à ces ilots, donnant naissance à des morphologies très variées. A ce stade, il est important de distinguer entre *morphologie d'équilibre* et *morphologie de croissance*.

Une classification très répandue a été introduite par Bauer en 1958 (74), qui a proposé 3 modes de croissance : La croissance couche par couche (Franck van Der Merwe), tridimensionnelle, sous forme d'ilots 3D (Volmer-Weber) ou une couche surmontée d'ilots 3D (Stranski-Krastanov). Elle repose sur un bilan des énergies libres de surface et d'interface des deux matériaux en présence pour ces différentes morphologies de dépôt. C'est donc un critère *thermodynamique* qui n'est valable qu'à *l'équilibre* ou au voisinage de l'équilibre. Il est couramment utilisé pour décrire la morphologie d'un dépôt, sans que souvent la proximité à l'équilibre du système ne soit vérifiée. Néanmoins, si la température est suffisamment élevée, il est souvent possible de considérer que le système se trouve localement à l'équilibre.

Les morphologies de croissance de cristaux sont extrêmement riches. Elles dépendent d'un grand nombre de paramètres cinétiques qui ont été analysés de façon détaillée par exemple dans le cas relativement simple de la croissance métal/métal (75, 76).

De manière générale, la croissance d'une couche moléculaire sur un substrat solide est décrite en termes de compétition entre les interactions intermoléculaires et les interactions entre les molécules et le substrat. Les situations les plus intéressantes, qui conduisent à la richesse des structures observées sont celles où ces interactions sont du même ordre. La structure résultante est alors le résultat d'un équilibre, qui peut être manipulé en jouant avec les divers paramètres du système considéré. Les surfaces isolantes sont généralement peu réactives. C'est le cas en particulier des halogénures d'alcalins considérés dans cette thèse. Comme on le verra par la suite, les interactions molécule-substrat sont généralement limitées aux interactions de van der Waals et aux interactions électrostatiques. Quant aux interactions intermoléculaires, sauf dans le cas où une réaction chimique se produit entre les molécules, comme par exemple dans (77), elles sont de faible (van der Waals, électrostatique) à moyenne (liaisons hydrogène, π -stacking) intensité.

Une notion centrale est celle d'*épitaxie* où une phase cristalline croît sur une autre. La structure du dépôt dépend alors des symétries de deux matériaux, de la possibilité

pour l'interface de se structurer selon une maille de coïncidence, d'un éventuel désaccord de maille, qui peut entraîner l'apparition de contraintes, etc... Dans le contexte de la croissance de couches moléculaires sur un cristal inorganique, une classification basée sur l'analyse de la matrice reliant la maille du substrat à la maille du dépôt a été récemment proposée (78). Différents cas sont considérés, existence d'une maille de coïncidence, coïncidence dans une direction et non dans l'autre ou incommensurabilité complète entre la couche moléculaire ou le substrat.

Comme on le montrera dans la suite, les systèmes étudiés dans ce travail ont une cinétique très lente. Le système évolue lentement même en pratiquant des recuits aux températures les plus élevées compatibles avec la désorption des molécules ou la dégradation du substrat. Cela est dû au fait que les énergies mises en jeu sont assez faibles puisque comme on le discutera dans la dernière partie de ce chapitre, seules des forces électrostatiques ou de van der Waals interviennent. Dans ces conditions la morphologie des dépôts peut être décrite comme une succession d'états métastables, que l'on peut traiter comme des états d'équilibre locaux, séparés par des barrières cinétiques.

Un exemple d'une telle barrière a été discuté récemment (79, 80). Même lorsqu'un empilement multicouche est énergétiquement plus favorable, la transition monocouche-multicouche peut être freinée par une barrière qui accompagne le franchissement de la marche bordant un îlot monocouche par une molécule. Cette barrière, appelée barrière de Ehrlich-Schwoebel par référence avec la barrière qui apparaît en bord de marche lors de la croissance de certains métaux (81, 82) dépend d'une façon complexe de la structure du bord de l'îlot ainsi que de l'orientation de la molécule incidente. Un autre exemple d'une transition entre deux types de monocouches sera mis en évidence et discuté dans le chapitre V.

III.2 Molécules sur surfaces isolantes

La molécule la plus étudiée en NC-AFM est la molécule de Perylène TetraCarboxylique DiAnhydride (PTCDA), représentée sur la figure III.2 (a). Un des avantages de cette molécule est que la structure cristalline de son cristal a été obtenue par diffraction de rayons X et est donc connue (83).

La résolution atomique a par exemple été obtenue par Kunstmann et al. sur la face supérieure d'îlots de PTCDA sur KBr(001) (84). La croissance des molécules y

III. ETUDE DE MOLÉCULES ADSORBÉES SUR SURFACES ISOLANTES

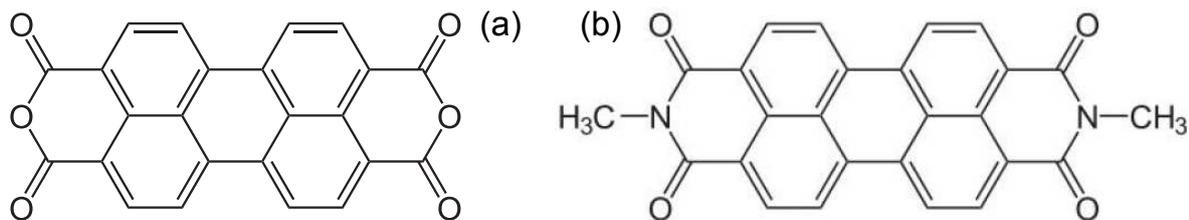


FIGURE III.2: Schéma de la molécule de PTCDA (a) et de la molécule de DiMe-PTCDI (b)

adopte la structure Herringbone (en chevrons) comme pour sa forme cristalline. Même pour des faibles taux de couverture, la croissance se fait sous forme d'îlots de quelques dizaines de couches moléculaires espacés de centaines de nanomètres les uns des autres. Les figure III.3 (a) et (b) sont extraites de cette étude et montrent la surface de KBr pour 0,3 monocouche (MC) de PTCDA (a) et la résolution moléculaire sur la face supérieure d'un des îlots.

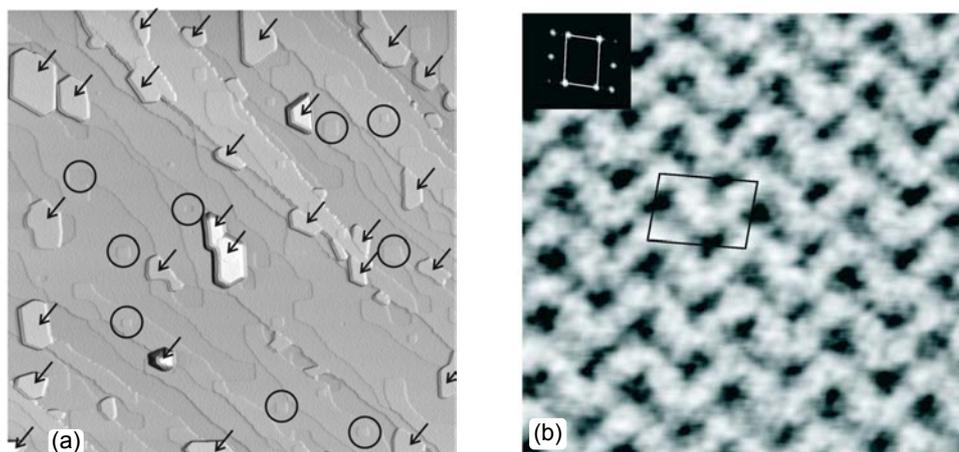


FIGURE III.3: (a) Îlots de PTCDA (flèches) sur une surface imagée de $(2\mu\text{m})^2$ de KBr(001). (b) Résolution moléculaire sur la surface d'un des îlots $(10\text{nm})^2$. Figures extraites de (84)

L'adsorption de la molécule de PTCDA a aussi été étudiée sur les surfaces de NaCl(001) (85) et de KCl(001) (86). Dans l'étude de Burke et al. (85), la surface PTCDA/KCl a été imagée pour plusieurs taux de couverture. Pour les faibles taux de couverture, des îlots d'une monocouche d'épaisseur de PTCDA sont observés avec une reconstruction de surface $p(3 \times 3)$. Jusqu'à un taux de couverture de 0,85 MC seuls ces îlots monocouches sont observés. A partir de 0,85 MC un démouillage des

ilots monocouches a lieu au profit d'ilots multicouches de reconstruction de surface $p(2 \times 3)$. Des calculs de mécanique moléculaire accompagnent les images présentées et donnent une explication sur le fait que la couche $p(2 \times 3)$ est favorisée pour les ilots multicouches. La couche $p(3 \times 3)$ favorise les interactions molécule-substrat et est donc stable pour les ilots monocouche mais est défavorable à partir de la seconde couche. Pour la reconstruction $p(2 \times 3)$ les interactions molécule-molécule et molécule-substrat sont proches.

L'étude NC-AFM de PTCDA/KCl(001) par Dienel et al. (86) est accompagnée de mesures optiques. Il y est montré que pour des taux de couvertures inférieurs à la monocouche ($0,4MC$), les molécules forment un réseau aligné sur celui du substrat. Pour des taux de couverture plus élevé ($1,4MC$), l'organisation des molécules rejoint celle du volume (dent de scie). Ce changement est étudié en NC-AFM après le dépôt mais aussi optiquement pendant le dépôt.

Enfin, il est indiqué dans cette étude que les zones entre les agrégats multicouches sont vides de toutes molécules indiquant des distances de diffusion des molécules très importantes.

La molécule de PTCDA a aussi été imagée en KPFM par Burke et al. sur KBr (87) et sur NaCl (88). Ces deux études constituent les premières études KPFM de molécules sur surfaces d'isolants massifs sous UHV. Un contraste Kelvin différent pour les îlots et la surface est obtenu dans les deux cas.

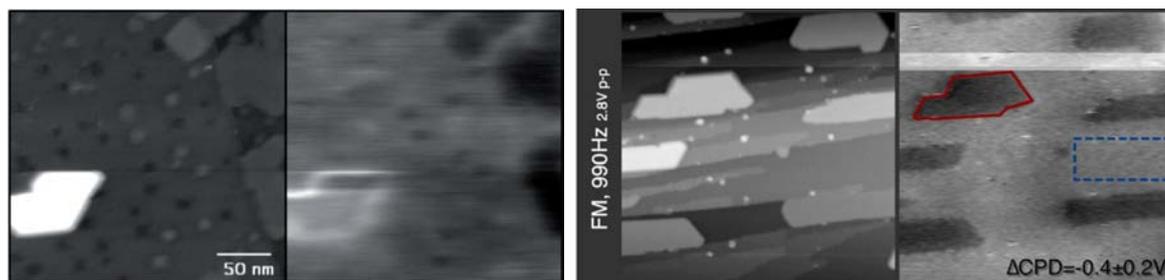


FIGURE III.4: Images topographiques et Kelvin d'ilots de PTCDA sur KBr(001) à gauche (extrait de (88)) et sur NaCl(001) à droite (extrait de (87)), $(300\text{nm})^2$.

Une autre molécule souvent étudiée est la molécule de C_{60} ou fullerène. Burke et al. ont présenté l'étude de cette molécule, adsorbée sur la surface de KBr (89) puis celle de NaCl (89, 90). Il y est montré une croissance en ilots des molécules d'aspect similaire sur les deux surfaces mais aussi sur des terrasses et en bord de marche monoatomique

III. ETUDE DE MOLÉCULES ADSORBÉES SUR SURFACES ISOLANTES

signe d'une croissance où les interactions molécule-molécule dominent les interactions molécule-substrat. Le démouillage des molécules explique la structure des îlots. Plus récemment, Körner et al. (91) ont présenté une étude de la molécule de C_{60} sur une surface de CaF_2 . Jusqu'à une température limite, la molécule forme des îlots (voir figure III.5), similaires à ceux observés sur NaCl et KBr. Le démouillage des îlots monocouches, en vert foncé, en îlots bicouches, en vert clair, est aussi étudié en imagerie NC-AFM et en simulation. Un îlot se stabilise quand une bicouche est formée sur tout son périmètre mais il peut rester des parties monocouches au centre de l'îlot.

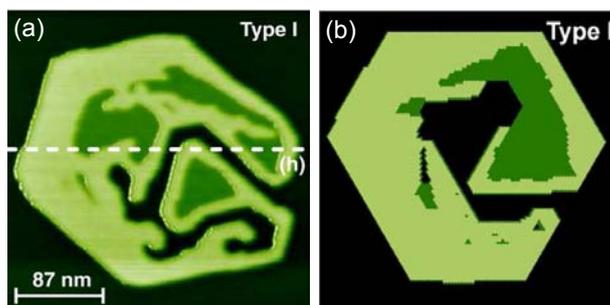


FIGURE III.5: (a) Image NC-AFM de l'îlot de C_{60} . (b) Simulation du démouillage depuis l'îlot monocouche hexagonal jusqu'à l'îlot observé en NC-AFM. Monocouche : vert foncé, bicouche : vert clair. Extrait de (91).

Des molécules dérivées ou proches de la molécule de PTCDA ont aussi été étudiées, comme la molécule de PTCDI dont un schéma est présenté sur la figure III.2 (b), sur des cristaux ioniques. Topple et al. ont par exemple étudié cette molécule sur une surface de NaCl (92) pour différents taux de couverture. Au départ, deux types d'îlots coexistent : carrés et allongés en aiguille. Avec le temps, les îlots carrés disparaissent au profit des îlots en aiguille.

Pawlak et al. ont présenté une étude de la molécule d'acide 1,4 diboro benzénoïque sur la surface de KBr(001) à température ambiante (93). Cette molécule a aussi l'avantage d'avoir une structure cristalline connue. La résolution moléculaire est obtenue sur une monocouche de molécules. La monocouche est stabilisée par les liaisons hydrogène importantes entre les molécules. Les images et des calculs confirment une torsion du cycle aromatique (twist) par rapport au plan de la molécule dans la maille très proche de la torsion dans le cristal signe d'interactions molécule-molécule très importantes en comparaison aux interactions molécule-substrat.

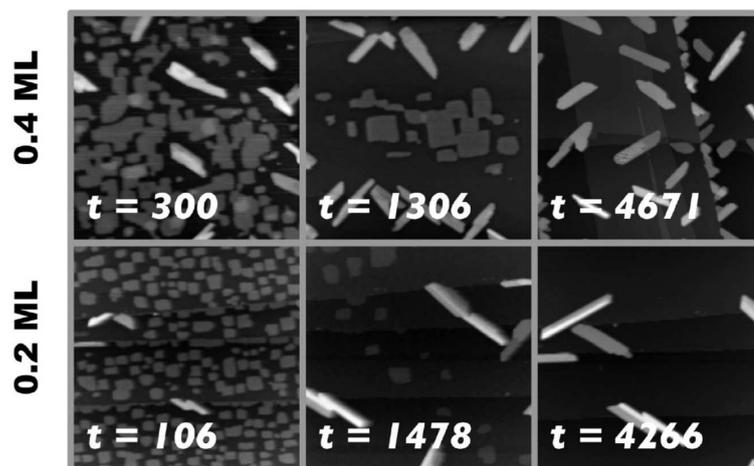


FIGURE III.6: Images NC-AFM de l'évolution d'îlots de PTCDI sur $\text{NaCl}(001)$ en fonction du temps pour deux taux de couverture. Extrait de (92).

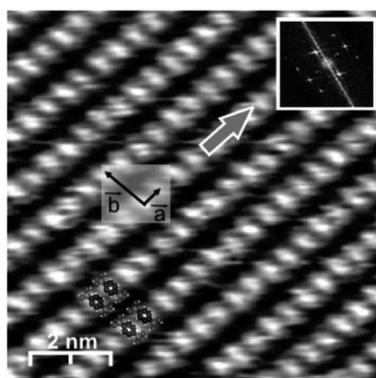


FIGURE III.7: Monocouche d'acide 1,4 diboro benzénoïque sur une surface de $\text{KCl}(001)$. Extrait de (93).

D'autres études utilisent des surfaces d'halogénures d'alcalins nanostructurées. Il est en effet possible par bombardement d'électrons de créer des motifs dans les surfaces d'halogénures d'alcalins (94, 95, 96). Ces motifs sont des trous rectangulaires d'une couche de profondeur dont les bords sont alignés sur les directions cristallographiques (100) et (010). Ensuite ces trous peuvent être utilisés pour stabiliser des molécules (68, 97). Il est notamment envisagé d'utiliser ces motifs pour créer des dispositifs destinés à l'électronique moléculaire.

Nony et al. (68) ont par exemple évaporé la molécule de chlorure de subphthalocyanine de bore (III) (Subpc), figure III.8 (a), sur une surface de KBr ainsi nanostructurée. Les bords de marches et coins ainsi créés agissent comme des pièges pour les molécules

III. ETUDE DE MOLÉCULES ADSORBÉES SUR SURFACES ISOLANTES

qui s'y stabilisent. Des trous totalement recouverts de molécules ainsi que des molécules isolées dans les coins des trous de KBr ont été imagés III.8 (b).

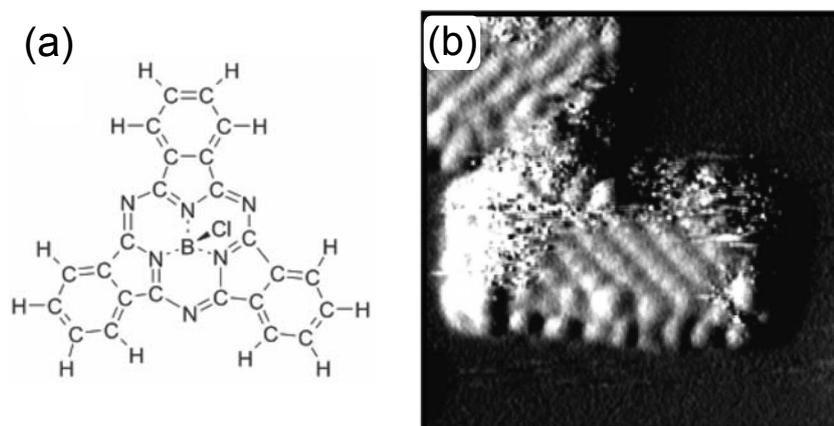


FIGURE III.8: (a) Schéma de la molécule de Subpc. (b) Image NC-AFM d'un trou dans la surface de KBr avec présence de molécules dans les coins. Extrait de (68).

Mativetsky et al. (97), ont aussi utilisé cette méthode. En évaporant de l'or sur la surface, des nanoparticules se sont nucléées en coin des trous d'une surface de KBr. Ensuite des molécules de PTCDA ont été déposées, comblant les trous. La figure III.9 montre une image NC-AFM et un schéma du dispositif créé.

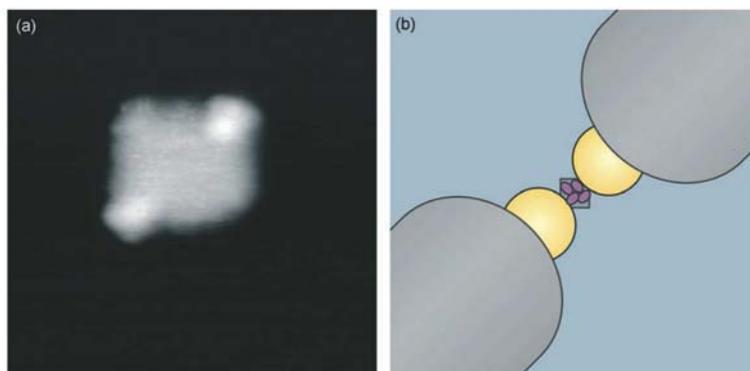


FIGURE III.9: Image NC-AFM d'une surface de KBr avec plot d'or dans deux coins et monocouche de molécules ; schéma du dispositif. Extrait de (97).

Glatzel et al. (98) ont étudié en NC AFM et en AM KPFM des fils formés par des molécules de cyanoporphyrine en pi-stacking sur une surface de KBr(001). Les molécules comportent un dipôle du à au groupe CN qui s'oriente verticalement sur la surface. Sur les images Kelvin, une différence de potentiel de contact de ($\approx 200mV$) est obtenue, entre la surface et les fils de molécules.

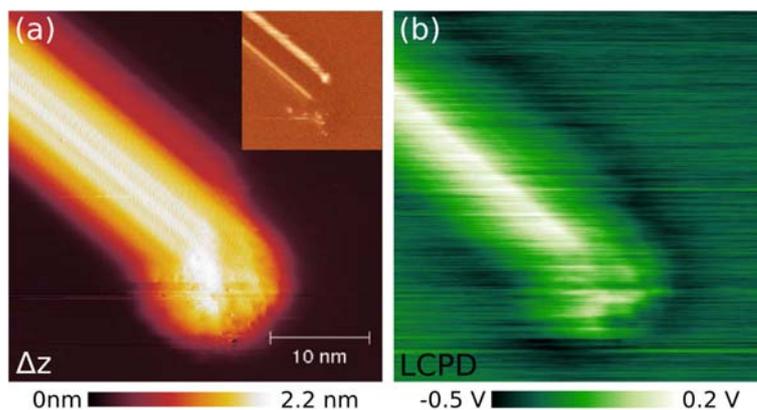


FIGURE III.10: Image NC AFM et AM KPFM de fils de cyanoporphyne sur une surface de $KBr(001)$ avec un plot d'or. Extrait de (98).

Plus récemment, une étude avec une molécule dérivée du truxène¹ sur la surface de $KBr(001)$ a été effectuée par Such et al. (99, 100). Cette molécule a été conçue avec la même approche que les molécules étudiées dans le cadre de cette thèse. Un cœur polyaromatique plan, qui reste parallèle à la surface, équipé de chaînes carbonées ("bras") flexibles terminées par des groupes chimiques présentant des dipôles. Ces dipôles, ici des groupes CN, sont conçus pour interagir fortement avec la surface et stabiliser la molécule.

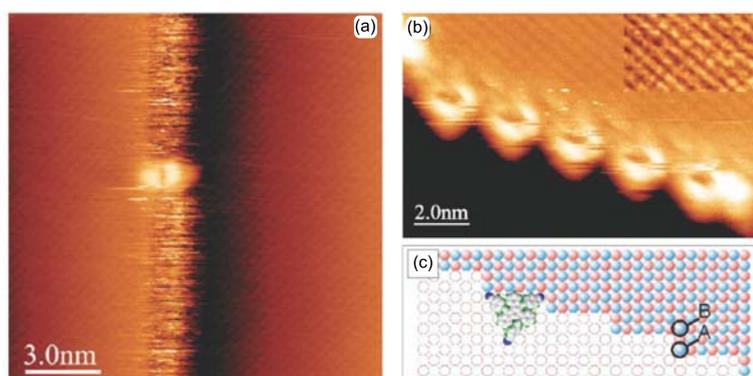


FIGURE III.11: (a) Images NC-AFM d'une molécule de truxène isolée sur un cran de marche d'une surface de $KBr(001)$. (b) Marche de KBr décorée de molécules de truxène. (c) Schéma proposé pour l'adsorption des molécules. Figures extraites de (99)

La molécule de truxène présentée sur la figure III.11 a été observée isolée au niveau des crans de marches monoatomiques mais pas sur les terrasses. De plus, des calculs

1. syn-5,10,15-tris(4-cyanophénylméthyl)truxène

III. ETUDE DE MOLÉCULES ADSORBÉES SUR SURFACES ISOLANTES

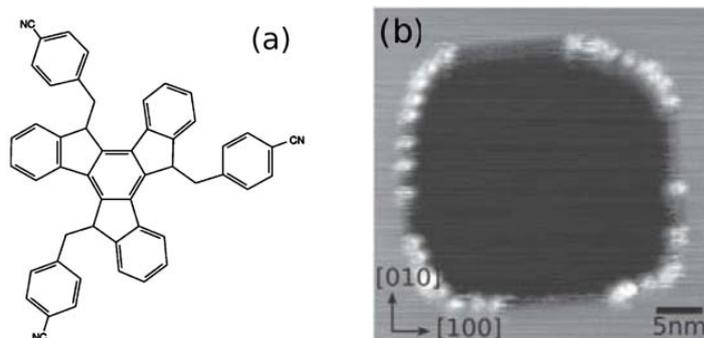


FIGURE III.12: (a) Schéma de la molécule de truxène. (b) Coins d'îlots de lacunes dans une surface de KBr arrondis par la présence des molécules de truxène. Figures extraites de (100)

ab initio et de dynamique moléculaire ont été effectués. Il en ressort une très faible interaction cœur-surface. L'interaction est donc totalement dominée par l'interaction des groupes CN avec la surface. La présence des molécules entraîne l'arrondissement des coins des îlots de lacunes créés par bombardement électronique (figure III.12).

Plusieurs études ont cherché à imaginer des molécules isolées sur les terrasses de surfaces isolantes. Gross et al. (12) ont imagé une molécule de pentacène isolée, avec un diapason (qPlus) sur un film mince isolant à froid (4K). L'échantillon est une bicouche de NaCl sur une surface de cuivre. De plus, la pointe en Tungstène est fonctionnalisée avec une molécule de CO. Dans cette étude, la diffusion de la molécule est bloquée par la diminution de la température, ce qui n'est pas l'option choisie pour nos études. Fonctionner à basse température permet en plus de contrôler beaucoup plus facilement la préparation de la pointe. Cependant, cette étude a produit la meilleure image d'une

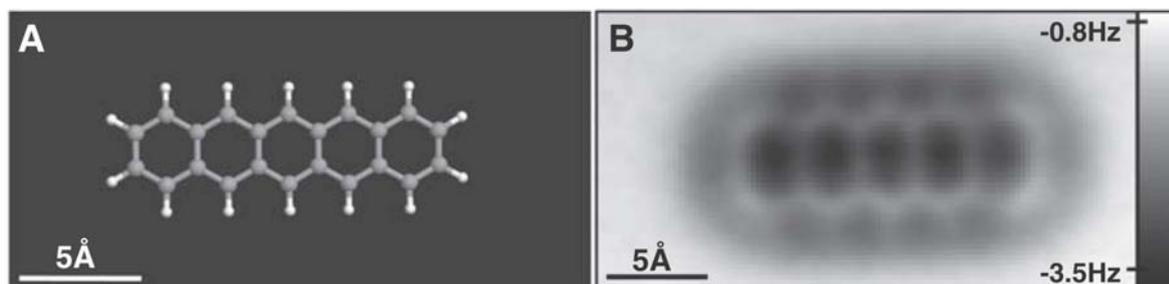


FIGURE III.13: (a) Schéma de la molécule de pentacène. (b) Images NC-AFM à hauteur constante de la molécule sur une bicouche de NaCl sur cuivre (111), à 4K avec une pointe fonctionnalisée par une molécule de CO. Extrait de (12).

molécule en NC-AFM à ce jour, visible sur la figure III.13 (b).

Remarquons que dans ces études, et en particulier celles faites sur KBr(001), la présence de molécules isolées ou de petits amas de molécules sur la terrasse n'est jamais mentionnée.

III.3 Calculs d'interaction molécule surface

Le calcul de la conformation de molécules organiques adsorbées sur des surfaces isolantes a fait l'objet de beaucoup moins de travaux que sur des surfaces métalliques ou semi-conductrices. Il a été montré dans les quelques cas pour lesquels des calculs précis ont été menés que le transfert de charge molécule-substrat était très faible et que l'adsorption était dominée par les forces électrostatiques et de van der Waals.

TABLE 1: Properties of Molecules Adsorbed on the Perfect MgO (001) Surface in Various Configurations.

molecule	configuration	separation (Å)	charge	energy (eV)
methane	1	2.2	-0.03	0.02
methane	2	2.8	-0.02	0.05
benzene	3	3.3	-0.03	0.01
benzene	4	2.3	-0.03	0.02
methanal	5	2.4	0.01	0.19
methanal	6	3.3	0.00	0.02
nitromethane	7	2.4	0.00	0.37
nitromethane	8	3.0	0.01	0.05
nitromethane	9	3.0	0.01	0.09
pyridine	10	3.5	-0.01	0.38
pyridine	11	2.5	-0.02	0.75
pyridine	12	3.5	0.00	0.26

FIGURE III.14: *Extrait de (101)*

Ces résultats sont illustrés par le tableau présenté sur la figure III.14, extrait d'une publication du groupe de A. Shluger (101), qui donne les énergies calculées par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour quelques molécules organiques dans différentes configurations d'adsorption sur la surface MgO(001), surface qualitativement analogue à une surface (001) d'halogénure d'alcalin. On constate que la charge portée par toutes ces molécules est très faible (0.03e au plus) et que seules les molécules fortement polaires (nitrométhane et pyridine) présentent une énergie d'adsorption si-

III. ETUDE DE MOLÉCULES ADSORBÉES SUR SURFACES ISOLANTES

gnificative (0.37 et 0.75 eV). Il est à noter que ces énergies sont sous estimées car la contribution de l'interaction de van der Waals n'a pas été incluse dans ces calculs.

Ces calculs DFT ne sont réalisables que pour des systèmes relativement petits, qui n'incluent pas les molécules auxquelles nous nous sommes intéressés dans cette thèse. Il est néanmoins possible d'effectuer des calculs en utilisant des champs de force plus ou moins sophistiqués. Ces champs de force tabulent les paramètres d'interaction entre différents types d'atomes, qui sont non seulement définis par leur nature chimique, mais également par leur environnement (en particulier par la nature des atomes auxquels ils sont liés). Ces paramètres peuvent être obtenus à partir de calculs ou bien être ajustés de façon empirique de manière à reproduire des caractéristiques mesurées des objets constitués des atomes considérés. Par exemple, le type de calcul présenté ci-dessus peut être utilisé pour définir les paramètres d'interaction entre les atomes constituant les molécules considérées et les atomes du substrat MgO. Le champ de force COMPASS, que nous avons utilisé compte plus de 200 types d'atomes (ou ions) dont 27 types d'atomes de carbone, selon que celui-ci est sp, sp² ou sp³, qu'il est lié à un oxygène, un soufre, un chlore, ou qu'il intervient dans un groupe carboxylate, carbonyl, etc... Utiliser un champ de force permet de calculer des systèmes comportant beaucoup plus d'atomes (typiquement des milliers) et de surcroît d'effectuer des simulations de la dynamique du système par dynamique moléculaire.

Un exemple d'utilisation d'un champ de force sur un système assez voisin des nôtres [PTDCA/KCl(001)] est fourni dans la référence (86) en utilisant la méthode développée dans la référence (102). Un autre exemple est le travail du groupe de A. Shluger sur l'adsorption d'une molécule dérivée du truxène, équipée de trois groupes CN (figure III.15) sur KBr(001) (99, 100) déjà mentionné dans la partie III.2. Les auteurs ont à partir de leurs calculs ab-initio optimisé un champ de force pour décrire l'interaction de la molécule avec le substrat et l'ont utilisé pour étudier la diffusion de la molécule sur la surface.

Nous avons choisi pour faire les calculs numériques présentés dans ce travail le champ de force COMPASS (103), qui est implémenté dans le logiciel Materials Studio, commercialisé par la société Accelrys (104). Ce champ de force semble en effet bien adapté à nos systèmes puisqu'il a été paramétré à la fois à partir de données empiriques de solides et de calculs ab-initio et de données empiriques de molécules (a, b), à la

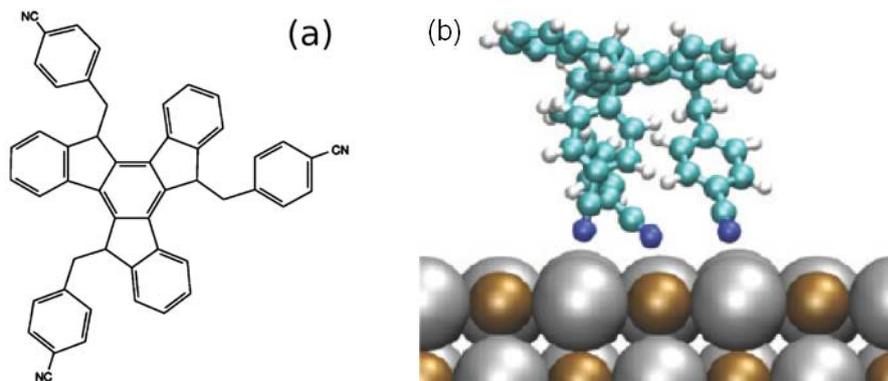


FIGURE III.15: (a) La molécule dérivée du truxène utilisée dans (99, 100). (b) Géométrie d'adsorption calculée sur $KBr(001)$. Les groupes CN se positionnent au-dessus de 3 ions K^+ du substrat. Extrait de (99).

différence de nombreux autres champs de force qui sont spécialisés dans l'un ou l'autre de ces domaines.

Le logiciel utilisé permet d'optimiser la molécule par différentes méthodes (en particulier en lui faisant subir des recuits simulés) ainsi que de mener des calculs de dynamique moléculaire, utiles pour simuler la diffusion de la molécule. Afin de valider le champ de force COMPASS pour nos systèmes nous avons étudié le système truxène/ $KBr(001)$ décrit ci-dessus, qui est très proche du système étudié au chapitre V puisque les groupes CN choisis pour renforcer l'adsorption de la molécule sont les mêmes. Nous avons retrouvé qualitativement les résultats de (99) : l'énergie d'adsorption est de 0.8 eV en incluant la contribution de van der Waals, alors qu'elle est estimée dans (99) à 0.6 eV sans cette interaction. Par ailleurs, des calculs de dynamique moléculaire montrent une diffusion importante à température ambiante, ce qui s'explique par le fait que l'on se trouve dans la limite "pieds indépendants" discutée ci-dessus ; la barrière de diffusion est alors assez voisine de celle d'un pied isolé et la molécule se déplace par sauts successifs des pieds.

III.4 Notre choix de molécules : les dérivés du triphénylène

Les molécules utilisées durant cette thèse ont été conçues et synthétisées au CEMES, par S. Bataillé, A. Pujol et A. Gourdon, dans le but d'augmenter leur interaction avec la

III. ETUDE DE MOLÉCULES ADSORBÉES SUR SURFACES ISOLANTES

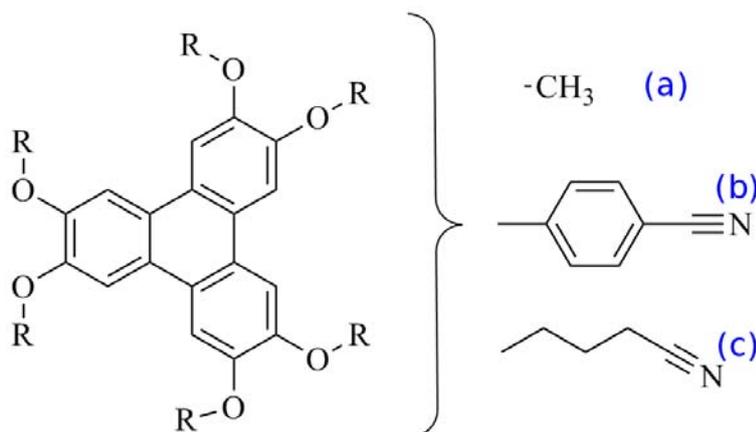


FIGURE III.16: Schéma du cœur triphénylène, des six atomes d'oxygènes et des 3 groupes R étudiés durant la thèse.

surface et permettre de bloquer leur diffusion à température ambiante sur des terrasses. Le projet a pour but de tester différentes molécules en cherchant les groupes maximisant l'énergie d'adsorption de la molécule. Toutes les molécules étudiées sont basées sur un même cœur polyaromatique, un triphénylène, sur lequel 6 atomes d'oxygènes sont greffés. En plus, sur chaque oxygène, un groupe ou une chaîne carbonée est ajoutée.

Le cœur choisi a peu d'importance et n'a pour le moment pour seul rôle que de permettre à la molécule de rester plane sur la surface. Cependant, c'est dans ce cœur que la fonction pour l'électronique moléculaire sera incorporée. Sa taille devra donc être augmentée.

Les chaînes carbonées et les dipôles de bout de chaîne ont beaucoup plus d'importance et constituent le sujet d'étude de cette thèse. Plusieurs combinaisons chaînes-dipôles sont envisagées. Le rôle de la chaîne est de permettre au dipôle de s'orienter sur la surface. Ce dernier doit pouvoir s'ancrer sur un site spécifique et s'orienter. La chaîne doit donc permettre cet ancrage et cette orientation.

La figure III.16 montre un schéma de ces molécules, avec le cœur équipé des 6 atomes d'oxygènes ainsi que les groupes imagés durant cette thèse.

Les résultats obtenus avec la molécule (a) sont présentés dans le chapitre IV. Ceux sur la molécule (c) sont présentés dans le chapitre V. Quelques images obtenues lors de l'étude de la molécule (b) sont présentées en annexe.

Chapitre IV

Etude à haute résolution de la molécule d'hexaméthoxytriphénylène par NC-AFM

Un article a été publié en rapport avec ce chapitre : (105).

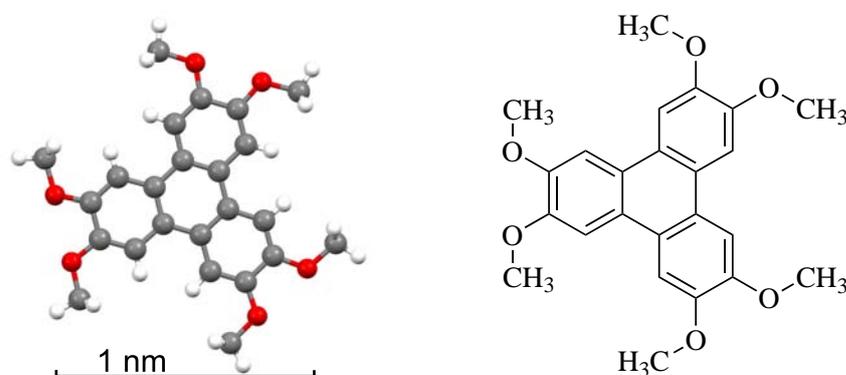


FIGURE IV.1: Représentation et schéma de la molécule d'HMTP.

Ce chapitre concerne l'étude de l'adsorption de la molécule de 2,3,6,7,10,11-hexaméthoxytriphénylène (HMTP) IV.1 sur la surface de KBr(001) sous UHV à température ambiante. Des images ont été acquises pour différents taux de couverture, d'une fraction de monocouche à des taux permettant la formation de cristallites de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur. Pour ces différents taux, des images grand champ

IV. ETUDE À HAUTE RÉOLUTION DE LA MOLÉCULE D'HEXAMÉTOXYTRIPHÉNYLÈNE PAR NC-AFM

$(500nm)^2$ et des images haute résolution ont été acquises en NC AFM. La structure dans laquelle cette molécule cristallise a été déterminée par diffraction de rayons X (106). Les images obtenues en NC AFM pour les différents taux de couverture ont donc pu être comparées à cette structure.

IV.1 La molécule d'hexaméthoxytriphénylène

Comme les autres molécules étudiées dans cette thèse, la molécule d'HMTP est basée sur un cœur triphénylène sur lequel sont greffés six groupes $O - CH_3$. Sa masse molaire est de $408g.mol^{-1}$ et sa formule : $C_{24}H_{24}O_6$.

Sa structure cristalline a été obtenue par Andresen et al. (106) par diffraction de rayons X. Elle possède une maille hexagonale et appartient au groupe d'espace $P6_3/m$. Chaque maille est composée de deux molécules, de deux couches adjacentes. La figure IV.2 montre deux représentations de la maille de la molécule d'HMTP pour une vue perpendiculaire au plan et une vue dans le plan. Les atomes de carbone sont en noir pour la couche supérieure et en gris pour la couche inférieure. Dans le plan, $a = b = 1.31nm$. L'espace entre deux couches, soit le demi paramètre $c/2$ est représenté, avec un paramètre de maille $c = 0.685nm$.

L'arrangement cristallin des molécules est déterminé par les interactions de van der Waals. Les molécules entre deux couches adjacentes sont décalées et il n'y a pas d'empilement des molécules entre différents plans selon les liaisons π (pas de π stacking). Ce sont les interactions des groupes périphériques des molécules d'une couche avec les cœurs des molécules des couches adjacentes qui déterminent la structure.

La molécule a été synthétisée au CEMES, par S. Bataillé et A. Gourdon par la méthode décrite dans la référence (107), par condensation (3h, température ambiante) de veratrole dans du dichlorométhane en utilisant un mélange de $FeCl_3$ et d'acide sulfurique concentré. Après purification et vérification, la poudre de molécules obtenue est diluée dans du dichlorométhane puis déposée sur une pastille de BN et introduite sous UHV.

Les molécules sont évaporées par chauffage de cette pastille, en face d'un échantillon de KBr(001) qui est ensuite transféré dans le microscope où il est imagé.

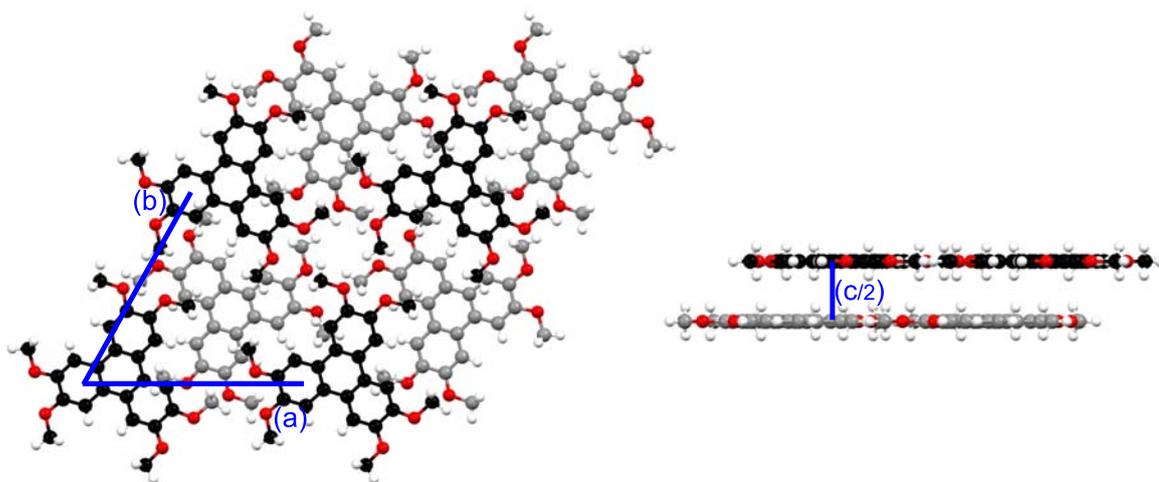


FIGURE IV.2: Représentations du cristal d'HMTP pour deux couches vues au dessus du plan selon l'axe c et de profil.

IV.2 Très faible taux de couverture

Cette partie présente les résultats pour un très faible taux de couverture en HMTP. La figure IV.3 et la figure IV.5 sont obtenues après un tel dépôt. Sur la figure IV.3 (a), il apparaît une marche monoatomique de KBr séparant deux terrasses. La marche est décorée de points blancs, signe de la présence de molécules. Les hauteurs mesurées pour les points blancs vont de 0.5 à 2 et les diamètres de 2.5nm à 10nm et correspondent à des amas de molécules. Pour les plus petits, les dimensions sont proches de celles d'une

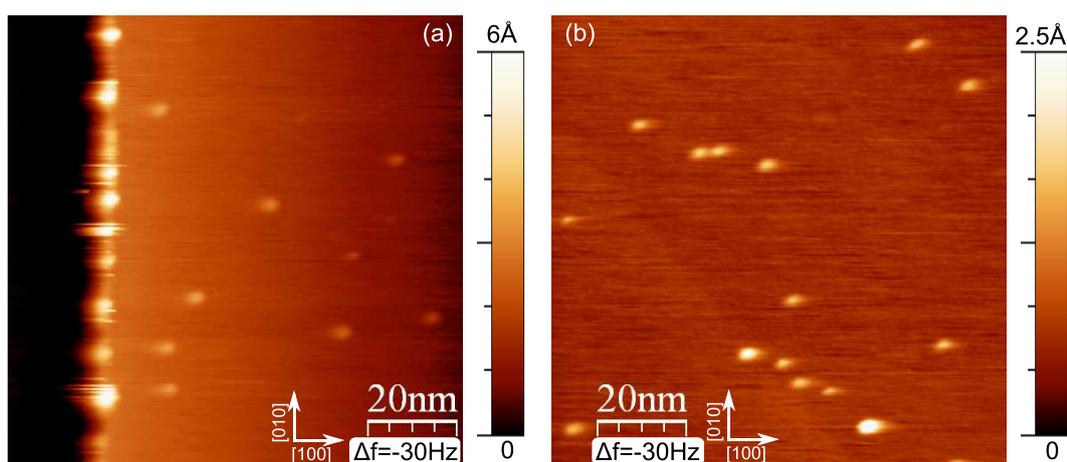


FIGURE IV.3: Décoration des bords de marche en HMTP et amas sur terrasse. Cantilever QNCHR ; (a) : $f_0 = 293.4kHz$; $A = 2nm$; $Q = 48000$; $(100nm)^2$; $\Delta f = -30Hz$

IV. ETUDE À HAUTE RÉOLUTION DE LA MOLÉCULE D'HEXAMÉTOXYTRIPHÉNYLÈNE PAR NC-AFM

molécule. Il apparait aussi de nombreux amas sur la terrasse, qui sont aussi visibles sur la figure IV.3 (b) située à quelques centaines de nanomètres de la marche de la figure IV.3(a). Sur ces images, le nombre d'amas observé est supérieur à la limite haute du nombre de défauts statiques observés sur une surface de KBr nue qui avait été déterminé dans la partie II.5.3. Dans le chapitre V, une discussion sera effectuée sur la stabilisation des molécules par les défauts.

La figure IV.4 présente une vue détaillée d'une marche d'un autre échantillon sur laquelle apparaissent des molécules au niveau des crans de la marche. La densité de crans semble plus élevée que ce qui est habituellement observé sur la surface propre, ce qui suggère que les molécules sont capables de *modifier* le bord de marche lors de l'adsorption. En revanche, dans ce cas il n'y a pas d'amas de molécules en terrasse du KBr(001).

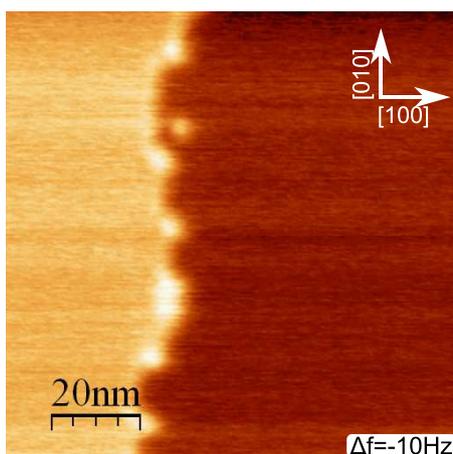


FIGURE IV.4: Influence des molécules d'HMTTP sur les bords de marche. Cantilever NCH; (a) et (b) : $f_0 = 317kHz$; $A = 2nm$; $Q = 40000$; $(100nm)^2$; $\Delta f = -10Hz$

La figure IV.5 présente un agrandissement sur un des points des figures précédentes. La tache observée est de la taille d'un petit amas de molécules. Une structure interne est discernable mais isoler des molécules individuelles est impossible. Les rangées atomiques du KBr sont aussi observables mais aucun alignement particulier de l'amas sur la surface n'est apparent.

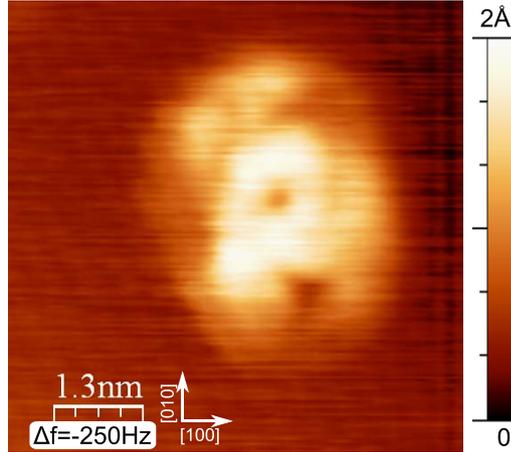


FIGURE IV.5: Amas isolé d'HMTP. Cantilever NCH; $f_0 = 293.4\text{kHz}$; $A = 2\text{nm}$; $Q = 48000$; $(6.5\text{nm})^2$; $\Delta f = -250\text{Hz}$

IV.3 Faible taux de couverture

En évaporant la molécule d'HMTP en plus grande quantité, on peut observer l'apparition d'îlots bidimensionnels. La figure IV.6 présente une image très grand champ, $(500\text{nm})^2$ pour un taux de couverture en HMTP plus important que dans les figures précédentes, IV.3 et IV.5, mais toujours inférieur à la monocouche. Les figures IV.6 (d) et (e) sont des images topographiques et de dissipation centrées autour de la flèche indiquée sur les images IV.6 (a) et (b).

Sur l'image topographique IV.6 (a) on distingue la présence de marches alignées selon les directions $[100]$ et $[010]$ séparées par des terrasses de quelques dizaines de nanomètres de largeur. Ces marches sont de mono à quadriatomiques. La figure IV.6 (b) présente l'image en dissipation correspondante. La présence des marches est révélée par la diminution du signal en dissipation par rapport aux terrasses de KBr, signe que ces marches sont, comme dans le taux de couverture très faible, figure IV.3, saturées en molécules. La même conclusion peut être tirée des profils de la figure IV.7(c) où un pic apparaît sur les marches du profil topographique alors qu'un creux apparaît aux mêmes positions sur le profil de dissipation. Trois îlots (notés I) indiqués par les traits blancs et possédant cette même valeur de dissipation, sont aussi visibles sur la surface. Ces îlots sont plus facilement identifiables sur l'image de dissipation que sur l'image topographique. Leur taille est limitée par les marches de la surface de KBr. Le profil topographique IV.7(c) permet d'attribuer à l'îlot une hauteur de 0.73 nm.

IV. ETUDE À HAUTE RÉOLUTION DE LA MOLÉCULE D'HEXAMÉTOXYTRIPHÉNYLÈNE PAR NC-AFM

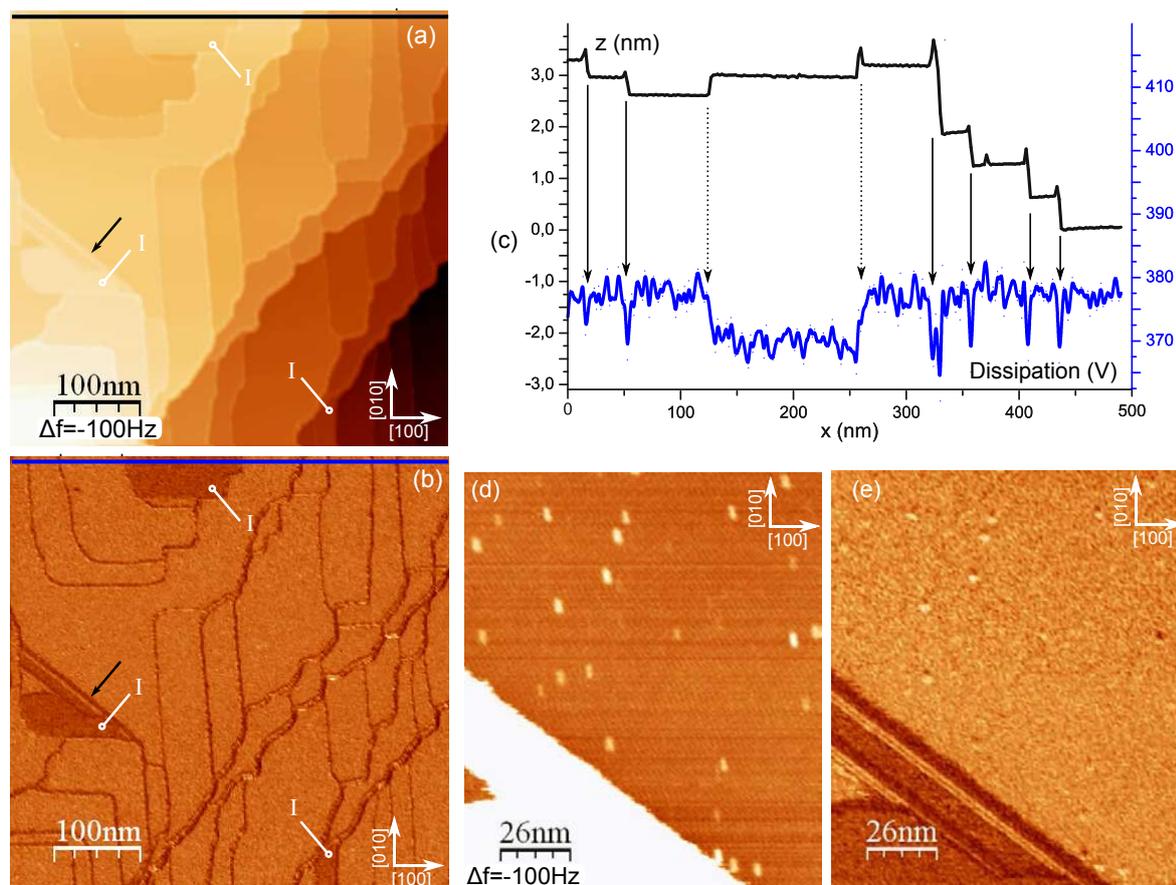


FIGURE IV.6: Image grand champ d'un dépôt d'HMTP avec îlots. Image topographique (a) et dissipation (b). Cantilever NCH; $(500\text{nm})^2$; $f_0 = 274\text{kHz}$; $A = 2\text{nm}$; $\Delta f = -100\text{Hz}$. (c) Profils indiqués en haut des images (a) et (b). (d) et (e) Agrandissements des images (a) et (b).

Une marche orientée à 45° peut être créée et limiter un bord d'îlot comme indiqué par la flèche sur les images (a) et (b) ou observé sur les images (d) et (e). Cette orientation pour une marche de KBr est défavorisée électrostatiquement car orientée selon un seul type d'ions et n'est pas observée sur une surface de KBr sans dépôt de molécules. Il apparaît donc que l'interaction électrostatique des molécules avec la surface est suffisamment forte pour stabiliser ces marches.

Sur les images IV.6 (d) et (e), on peut aussi observer des taches blanches sur la terrasse de KBr et qui ont pour certaines une dissipation différente de celle de la surface de KBr. Comme sur la figure V.2 il s'agit sans doute de petits amas de molécules qui se sont stabilisés sur la surface.

Dans certains cas, les petits amas en surface sont beaucoup moins nombreux voir

inexistants. La figure IV.7 montre un dépôt d'HMTTP pour un faible taux de couverture. Deux terrasses de KBr séparées par une marche monoatomique avec un début d'îlot sont

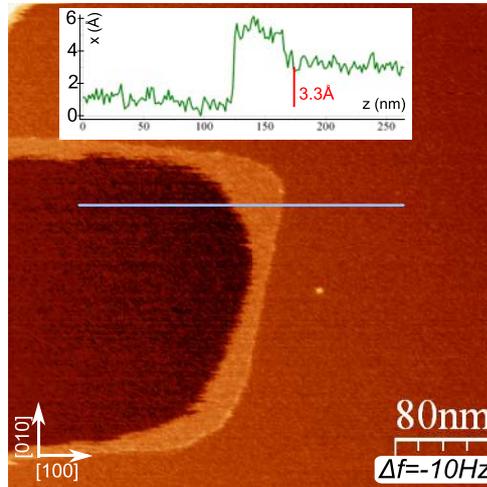


FIGURE IV.7: *Ilot en bord de marche. Cantilever NCH; $(400nm)^2$; $f_0 = 339kHz$; $Q = 35000$; $A = 2nm$; $\Delta f = -10Hz$*

visibles ainsi qu'un seul amas sur une terrasse. La hauteur de la couche de molécules mesurée ici est de 5\AA . Les stries des bords de l'îlot de molécules sont sans doute provoquées par un déplacement des molécules sous l'effet de la pointe. La formation de ces îlots monocouches est le signe d'une grande longueur de diffusion des molécules sur des distances supérieures à $100nm$. Cependant certains petits amas sont toujours présents et stabilisés sur les terrasses.

Nous avons aussi imagé ces îlots avec de meilleures résolutions. La figure IV.8 présente une image sur un de ces îlots et la transformée de Fourier correspondante. On peut y voir un alignement selon la direction notée $[010]$ du KBr. En revanche selon la direction perpendiculaire, ici notée $[100]$, une ondulation apparaît mais sans organisation à plus longue distance. Sur la transformée de Fourier, figure IV.8 (b), des lignes presque horizontales apparaissent espacées de $1.25nm$. Ces lignes indiquent l'arrangement selon cette direction des molécules sur la surface. L'absence de lignes verticales indique aussi l'absence d'arrangement périodique des molécules dans cette direction. La distance de $1.25nm$ mesurable entre les lignes presque horizontales est du même ordre de grandeur que la taille d'une molécule, $1.3nm$ et montre que celles-ci sont disposées horizontalement sur la surface. Le fait que cette couche ne soit pas ordonnée est peut être dû à une cinétique très lente.

IV. ETUDE À HAUTE RÉOLUTION DE LA MOLÉCULE D'HEXAMÉTOXYTRIPHÉNYLÈNE PAR NC-AFM

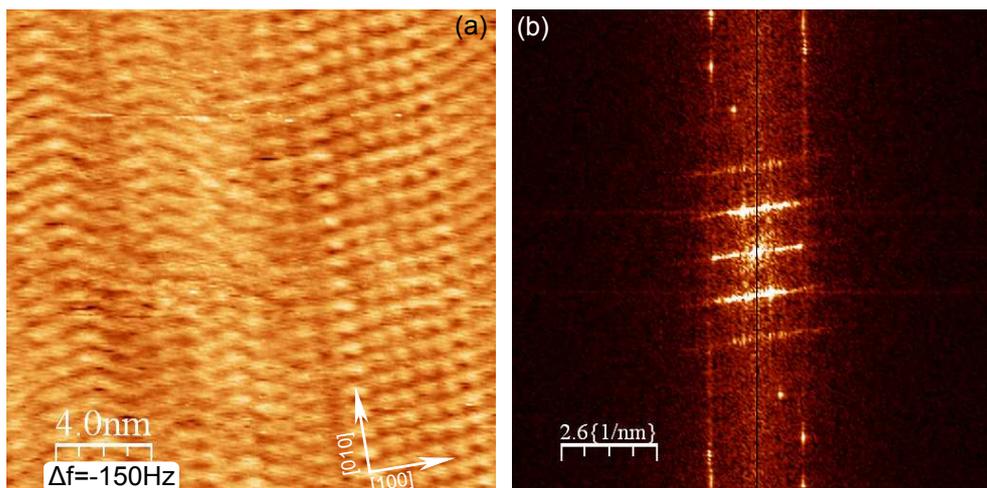


FIGURE IV.8: Haute résolution sur l'îlot de type I. Image topographique (a) et transformée de Fourier (b). Cantilever NCH; $(20\text{nm})^2$; $f_0 = 274\text{kHz}$; $A = 2\text{nm}$; $\Delta f = -150\text{Hz}$.

Nous n'avons pas pu déterminer la coïncidence exacte des molécules avec la surface même s'il apparaît un certain ordre dans les images. Un effet de Moiré peut expliquer les contrastes observés comme le montre la figure IV.9 qui donne un aspect similaire à la figure IV.8(a) lorsqu'elle est tournée de 90° .

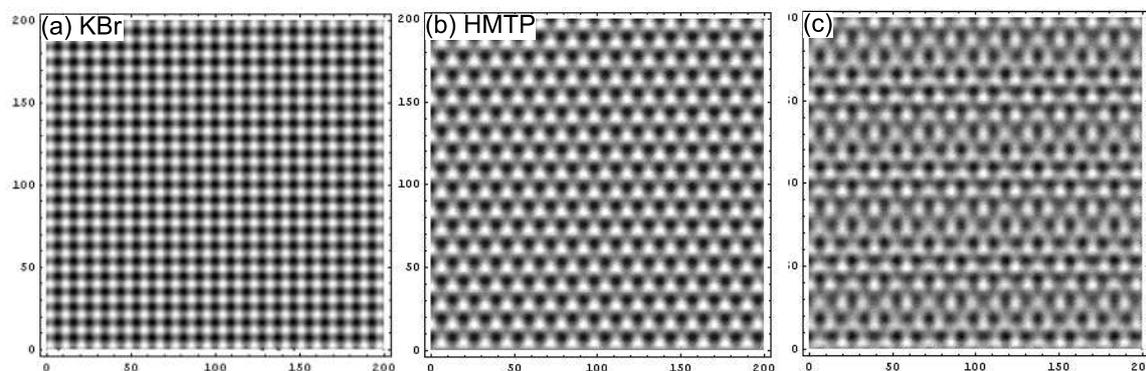


FIGURE IV.9: Moiré (c) obtenu en superposant un réseau carré de paramètre $a_{KBr} = 4.667\text{Å}$ avec un réseau hexagonal $a_{HMTP} = 13.124\text{Å}$. La taille est de $(20\text{nm})^2$.

IV.4 Taux de couverture important

Nous avons étudié des dépôts de la molécule d'HMTP pour des taux de couverture plus importants que dans la partie IV.3. Cependant il a été difficile de contrôler le taux de couverture précisément et les taux de couverture obtenus ont souvent été

très importants, jusqu'à produire des cristallites de plusieurs nanomètres de hauteur recouvrant la surface.

IV.4.1 Ilots cristallites d'hexamétoxytriphénylène

La figure IV.10 (a) présente une image de la surface de KBr(001) sur laquelle un taux de couverture en HMTP plus important que dans IV.6 est observé. Sur cette image, on peut voir une surface de KBr comprenant plusieurs marches qui est recouverte en grande partie par des ilots tabulaires de molécules HMTP (appelés ilots de type II dans la suite). Un profil est indiqué IV.10 (b) sur lequel on peut mesurer la hauteur des ilots qui est de plusieurs nanomètres. On peut aussi remarquer que la surface des ilots possède quelques trous.

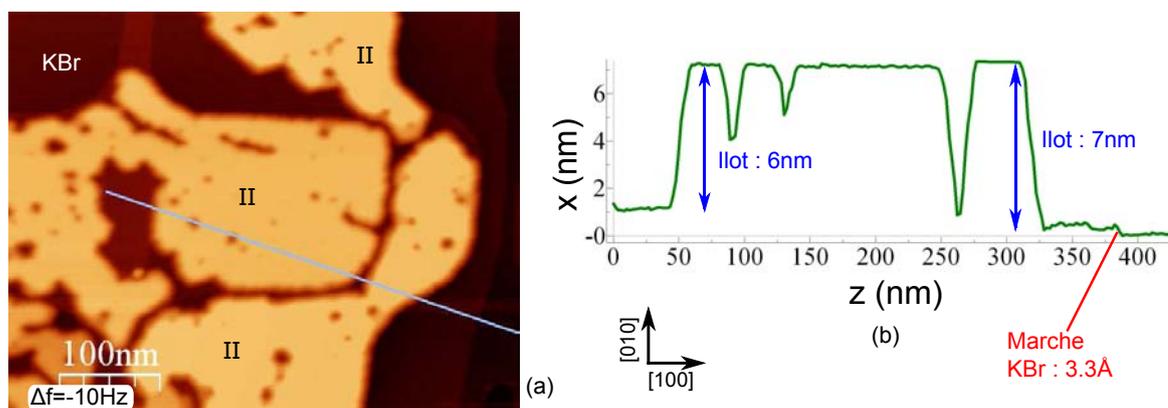


FIGURE IV.10: $(500nm)^2$; $f_0 = 288.7kHz$; $Q = 35000$; $A = 43500nm$; $\Delta f = -10Hz$.

La figure IV.11 présente une succession d'agrandissements sur une surface de KBr sur laquelle une très grande quantité d'HMTP a été évaporée, quantité supérieure au dépôt de la figure IV.10. L'image topographique (a) montre une surface de KBr recouverte de molécules sous forme d'ilots de plus de $40nm$ de hauteur. Le profil d'un ilot est visible en (b). Sur l'image (a), les terrasses de KBr sont encore visibles. Les images (c) et (d) sont des agrandissements successifs sur la frontière entre un ilot et la surface de KBr. On peut y voir que les marches de KBr sont saturées en molécules. Il est possible d'obtenir la résolution atomique sur le KBr mais dans ces conditions d'imagerie, aucune structure du bord de l'ilot n'est discernable contrairement à ce qui a déjà été observé pour des ilots de PTCDI/KBr(001) (84).

IV. ETUDE À HAUTE RÉOLUTION DE LA MOLÉCULE D'HEXAMÉTOXYTRIPHÉNYLÈNE PAR NC-AFM

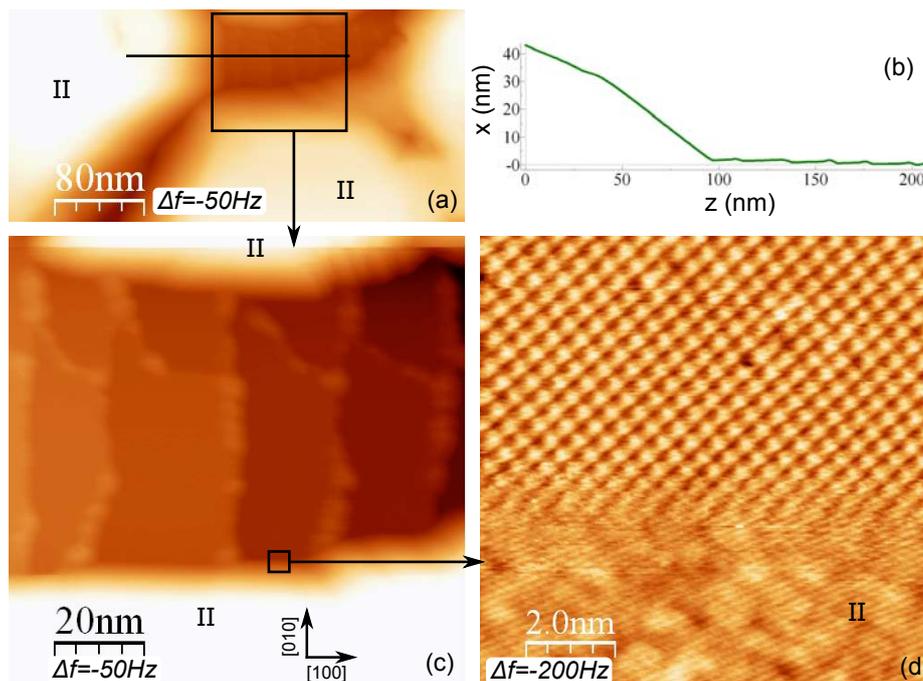


FIGURE IV.11: *Bord de cristallite sur une surface de KBr. Cantilever NCH; $f_0 = 280.7\text{kHz}$; $A = 2\text{nm}$; $Q = 39000$; (a) : $400 \times 200\text{nm}^2$; $\Delta f = -50\text{Hz}$. (b) : profil indiqué en (a). (c) : $(100\text{nm})^2$; $\Delta f = -50\text{Hz}$. (d) : $(10\text{nm})^2$; $\Delta f = -200\text{Hz}$*

Contrairement à la tranche, la face supérieure des cristallites peut être imagée avec une bonne résolution. La figure IV.12 (a) présente une image topographique de la face supérieure d'un cristallite, îlot de type II. Plusieurs terrasses séparées par des marches d'une hauteur de 7.2\AA comme le montre le profil (b) sont observées. La figure IV.12 (c) est un agrandissement du carré de la figure (a). Une maille hexagonale apparaît avec pour paramètre de maille $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 1.3\text{nm}$. Cette distance est très proche des valeurs obtenues par rayons X tout comme la valeur du paramètre \mathbf{c} obtenu avec le profil. Les erreurs sur les mesures NC AFM sont estimées à $\pm 5\%$. On a donc :

- **NC-AFM** : $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 1.3\text{nm} \pm 5\%$; $\mathbf{c} = 7.2\text{\AA} \pm 5\%$
- **Diffraction de rayons X** : $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 1.31\text{nm}$; $\mathbf{c} = 0.685\text{\AA}$

Ces valeurs très proches montrent que les cristallites observés ont une structure identique à celle du cristal de molécules. La hauteur d'une marche en surface du cristal correspond donc à la hauteur de deux couches de molécules soit au paramètre \mathbf{c} du cristal. De plus, le fait que les molécules soient alignées d'une terrasse à l'autre, alignement indiqué en suivant les traits pleins et pointillés de l'image (a), est en accord avec

ces observations.

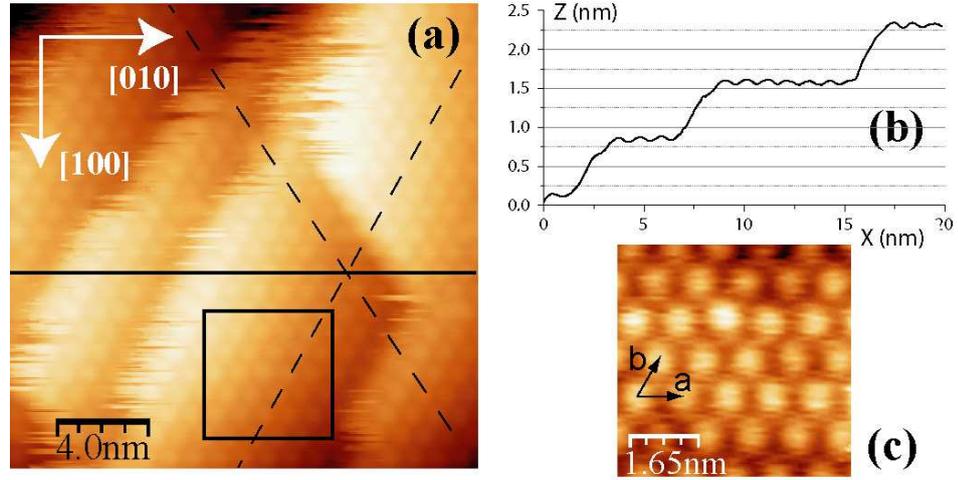


FIGURE IV.12: Face supérieure d'un cristallite d'HMTP. Cantilever NCH; $f_0 = 282\text{kHz}$; $A = 2\text{nm}$; (a) : $(20\text{nm})^2$; $\Delta f = -30\text{Hz}$. (b) profil le long de la ligne continue. (c) : Zoom dans l'encadré de (a).

Comme dans le cas des ilots II de la figure IV.13, on peut remarquer un alignement de l'une des directions cristallographiques de haute densité du cristallite sur une direction non polaire du cristal : \vec{a} est alignée sur la direction [010] de la surface.

IV.4.2 Taux de couverture et cristallites

Ces ilots cristallites d'HMTP sur KBr(001) ont été obtenus pour des taux de couverture très différents. Ils ont en effet été observés pour des taux de couverture de l'ordre de la monocouche comme le montre la figure IV.13 jusqu'à des taux beaucoup plus élevés comme il sera montré dans la figure IV.14. La figure IV.13 montre une image d'une surface de KBr pour un taux de couverture où deux types d'ilots d'HMTP sont visibles. Les ilots notés I sont les ilots des images IV.6 et IV.7. Les ilots notés II sont les cristallites. Les images IV.13 (b) et (c) sont des agrandissements sur des ilots I pour montrer la coexistence de ces ilots. La hauteur apparente des ilots sur KBr est mesurée et vaut environ $5,5\text{\AA}$. Une image haute résolution de l'ilot I est présentée en (b).

La figure IV.14 présente ces ilots de type II obtenus pour des taux de couverture très importants. L'image (a) est une photographie de l'échantillon imagé sur la figure (b). Sur cette photo on peut voir sur la plaquette métallique des reflets colorés, signe

IV. ETUDE À HAUTE RÉOLUTION DE LA MOLÉCULE D'HEXAMÉTOXYTRIPHÉNYLÈNE PAR NC-AFM

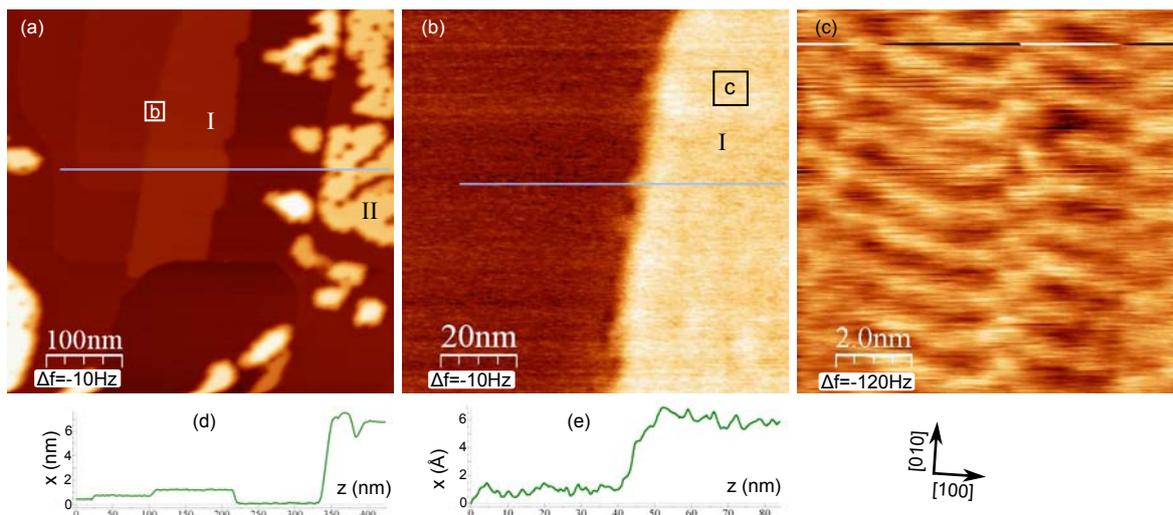


FIGURE IV.13: Les deux types d'îlots d'HMTP sur KBr. Images topographiques (a), (b) et (c). Cantilever NCH; $f_0 = 316,8kHz$; $Q = 35000$; $A = 2nm$. (a) $(500nm)^2$; $\Delta f = -10Hz$. (b) $(100nm)^2$; $\Delta f = -10Hz$. (c) $(10nm)^2$; $\Delta f = -130Hz$. (d) Profil de l'image (a) et (e) profil de l'image (b). Les carrés indiquent les zones des agrandissements.

d'un taux de couverture très important. La figure (b) est une image NC-AFM de cet échantillon. On peut y voir la face supérieure des cristallites de type II d'allure similaire à celle des images précédentes. Le KBr n'est plus visible sur cet échantillon.

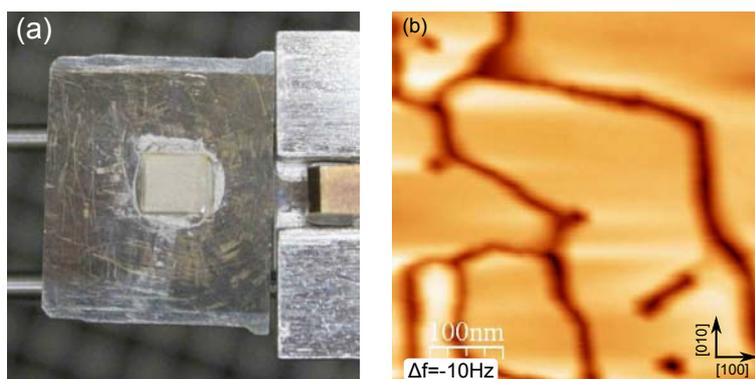


FIGURE IV.14: Reflet sur la plaquette dû au dépôt de molécules d'HMTP très important (a) et image topographique correspondante (b). $(500nm)^2$; $f_0 = 288.7kHz$; $Q = 43500$; $A = 2nm$; $\Delta f = -10Hz$.

IV.4.3 Images haute résolution sur les cristallites

Une résolution submoléculaire a été obtenue sur des faces similaires à celle de l'image IV.12 (c). Les figures IV.15 et IV.16 présentent quatre cas différents où nous avons obtenu des telles résolutions. A chaque fois, un cantilever différent a imagé un nouveau dépôt de molécules. Comme précédemment, une des directions de haute densité est alignée sur une direction non polaire du substrat, [010] pour IV.15 (a),(c) et [100] pour IV.15 (c) et IV.16 (a) et (b). Sur ces images, l'amélioration de la résolution permet d'observer des détails dans la structure des molécules de la face supérieure du cristallite. Ces détails présentent selon les images des contrastes différents. Sur la figure IV.16 (b), on peut voir l'image en dissipation de la face supérieure d'un cristallite, figure IV.16(a) en topographie.

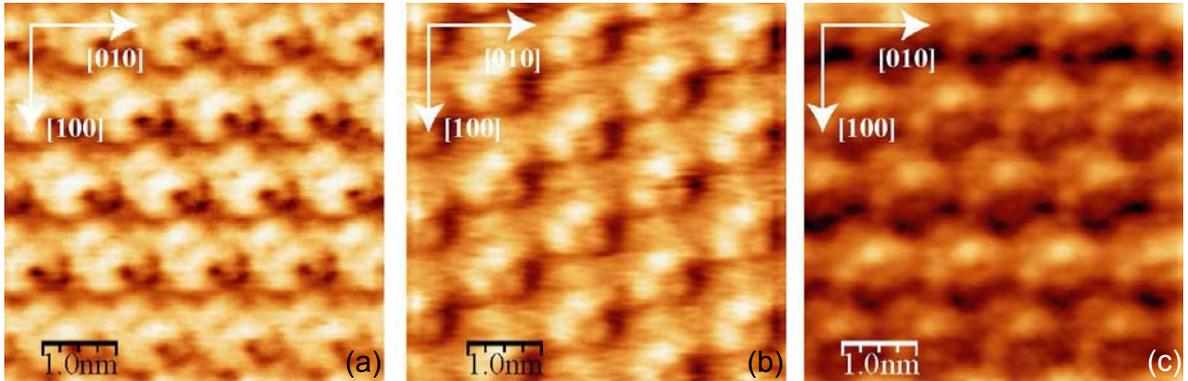


FIGURE IV.15: *Cantilever NCH; $(5nm)^2$; $A = 2nm$ (a) $f_0 = 274kHz$; $\Delta f = -150Hz$. (b) $f_0 = 287kHz$; $\Delta f = -80Hz$. (c) $f_0 = 278kHz$; $\Delta f = -285Hz$*

Bien que le réseau hexagonal soit préservé sur ces images, on ne retrouve pas de points autour desquels apparaîtrait une symétrie d'ordre 3, comme la structure présentée sur la figure IV.2 l'impliquerait. Cette diminution de symétrie provient sans doute d'une pointe non symétrique. Il est par exemple très probable qu'une ou plusieurs molécules soient situées en bout de pointe.

La présence de molécules en bout de pointe peut aussi expliquer le fait que dans certains cas de la dissipation sur les îlots de type I soit observée mais que ce ne soit pas toujours le cas.

Naïvement, ajuster la position de la molécule sur des points particuliers des images, types points noirs ou blancs, semble possible. Cependant, pour ces images haute résolution des faces de cristallites, nous n'avons pas pu positionner correctement une

IV. ETUDE À HAUTE RÉOLUTION DE LA MOLÉCULE D'HEXAMÉTOXYTRIPHÉNYLÈNE PAR NC-AFM

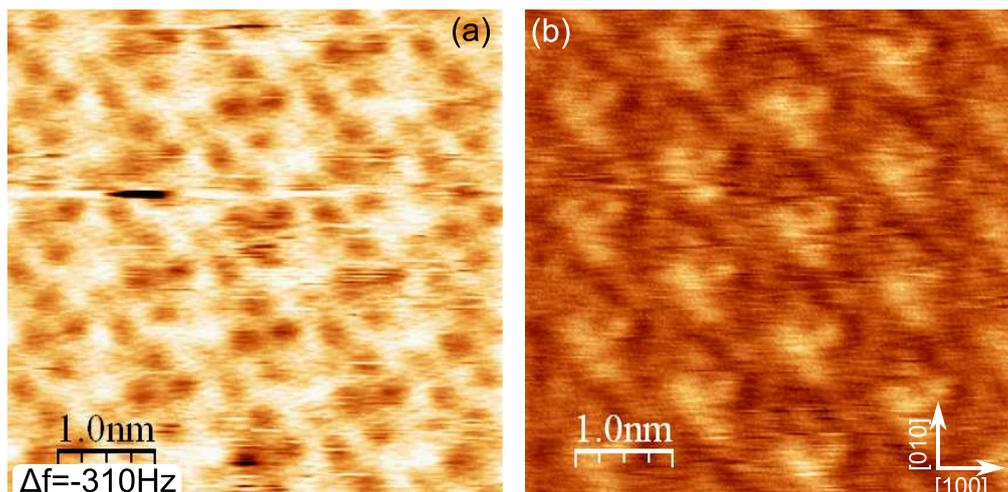


FIGURE IV.16: *Cantilever NCH; (a) topographique et (b) dissipation : $f_0 = 280.7\text{kHz}$; $A = 2\text{nm}$; $Q = 39200$; $(5\text{nm})^2$; $\Delta f = -310\text{Hz}$*

molécule sur la surface. Un moyen pour y parvenir serait de combiner des calculs à ces images, calculs devant incorporer un modèle de pointe réaliste. Ces calculs pourraient aussi permettre de positionner correctement les molécules des îlots de type I sur la surface.

IV.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'étude de la molécule d'HMTTP sur KBr(001). Des amas de molécules ont été observés ne diffusant pas à température ambiante mais aucune image haute résolution n'a pu nous permettre de les étudier plus en détails. Dès les très faibles taux de couverture où les amas ont été observés, les marches de KBr sont saturées en molécules signe que la diffusion des molécules reste importante. Dans ces conditions, les amas doivent être piégés par des défauts présents sur la surface. Ce point sera discuté plus en détails dans le chapitre V.

Pour les taux de couverture plus importants, deux types d'îlots ont été observés. Des îlots bidimensionnels (type I) et des cristallites tridimensionnels (type II).

Pour les îlots de type I, nous n'avons pas réussi à déterminer le nombre de couche de molécules les composant. La hauteur apparente varie de 0.73nm (figure IV.6) à 0.5nm (figure IV.7). Les images présentées dans ce chapitre ont été acquises avec des tensions de polarisation qui compensaient le CPD moyen de la surface, ce qui ne garantit pas

que les forces électrostatiques n'affectent pas la mesure des hauteurs entre 2 régions de nature différente (ici KBr et les îlots de type I) (108). Nous ne pouvons donc pas déterminer s'il s'agit de mono ou de bicouches de molécules.

Ces îlots de types I sont généralement observés confinés par des marches de la surface mais dans certains cas, des marches orientées à 45° soit selon les directions polaires ont été observées. Ces marches ne sont pas observées sur du KBr sans molécules mais peuvent avec la présence de ces molécules avoir été stabilisées. La présence de ces couches 2D de molécules implique une forte interaction d'origine électrostatique entre les molécules et le substrat (un calcul rapporté dans le chapitre V donne une énergie d'adsorption $E_{ads} = 0.8eV$).

Pour les cristallites de molécules, observés pour des taux de couverture plus importants, les mesures effectuées en AFM, ont permis de retrouver les paramètres obtenus par diffraction de rayons X. Leur structure est donc très proche de la structure de cristaux plus massifs.

Pour les taux de couverture intermédiaires, la coexistence des deux types d'îlots est observée. Des phénomènes de démouillage, qui ont déjà été observés pour d'autres types de molécules (85) expliquent cette situation. Pour les faibles taux de couverture, la structure 2D est favorisée par les fortes interactions molécules substrat d'origine électrostatique au prix d'une déformation de la structure des molécules. Pour les taux de couverture plus importants, la déformation du réseau de molécules devient trop coûteuse en énergie et la configuration 3D identique à celle d'un matériau plus massif est favorisée.

Cette molécule a été la première imagée durant cette thèse. Bien que son énergie d'adsorption soit relativement importante, elle diffuse sur de grandes distances à température ambiante. Pour tenter de pallier cet inconvénient, deux modifications ont été apportées à la molécule : le coeur triphénylène a été doté de chaînes propyl, destinées à favoriser l'adaptation de la molécule à la surface de KBr(001) et des groupes polaires cyano (-CN) ont été ajoutés à l'extrémité de ces chaînes.

Chapitre V

Etude de la molécule d'Hexacyanopropoxytriphénylène par NC AFM et FM KPFM

V.1 La molécule d'hexacyanopropoxytriphénylène

La seconde molécule étudiée dans cette thèse est la molécule de 2,3,6,7,10,11-hexacyanopropoxytriphénylène notée HPropCNTP. Elle est basée sur le cœur triphénylène équipé de six chaînes oxygène-propyl terminées par des groupes CN. Sur la figure V.1, deux représentations de cette molécule sont présentées : La formule topologique plane et une vue 3D de la molécule optimisée à l'état libre. La chaîne propyle

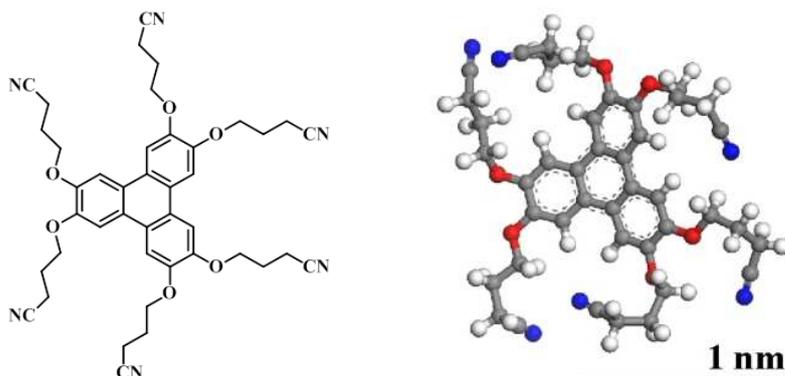


FIGURE V.1: Formule topologique plane et représentation 3D après relaxation de la molécule d'Hexacyanopropoxytriphénylène, HPropCNTP à l'état libre.

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPPropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

donne une grande mobilité au dipôle de bout de chaîne, le groupe CN, et permet à celui-ci de pouvoir s'orienter plus facilement sur la surface. La distance entre deux atomes d'azote opposés lorsque la molécule est dans la configuration étirée, comme sur le schéma, est de 2.3nm. Une fois la molécule relaxée, le diamètre moyen diminue autour de 1.8 nm environ.

Contrairement à la molécule du chapitre précédent, la molécule d'hexacyanopropoxytriphénylène n'a pu être cristallisée malgré de nombreuses tentatives (A. Pujol). Cependant, les poudres obtenues forment de long fils qui laissent penser à une organisation colonnaire.

V.2 HPropCNTP/KBr(001) pour les très faibles taux de couverture, en NC AFM

La figure V.2 présente trois images d'une surface de KBr(001) avec un dépôt d'une très faible quantité d'HPropCNTP sans recuit. L'image V.2(a) présente deux terrasses de KBr séparées par une marche monoatomique saturée en molécules. L'image V.2(b) présente une terrasse de KBr(001) sur laquelle une seconde terrasse aux contours arrondis apparaît. Ce type de contours n'est pas observé sur des surfaces de KBr(001) sans molécules préparées dans les conditions normales, c'est à dire recuites à 200 ° C pendant 2h. L'obtention de marches arrondies a été observée, par d'autres équipes scientifiques,

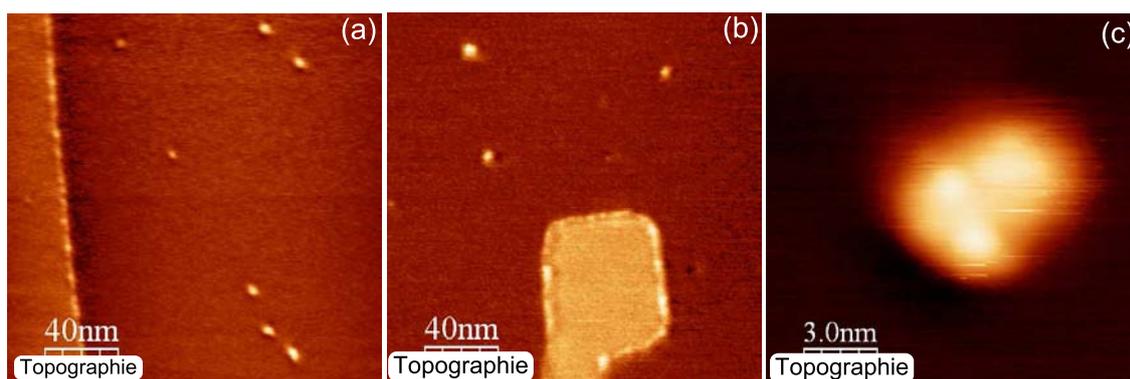


FIGURE V.2: (a) et (b) Images topographiques d'une surface de KBr avec dépôt d'H-PropCNTP. (c) Agrandissement sur un amas. (a) : $(200nm)^2$; $f_0 = 299kHz$; $Q = 39400$; $A = 2nm$; $\Delta f = -10Hz$. (b) : $(200nm)^2$; $f_0 = 309kHz$; $Q = 37300$; $A = 2nm$; $\Delta f = -10Hz$. (c) : $(15nm)^2$; $f_0 = 309kHz$; $Q = 37300$; $A = 2nm$; $\Delta f = -18Hz$

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

notamment avec des molécules comportant 3 groupes CN, (99, 100). Dans ce cas, des ilots de lacune précédemment créés dans la surface de KBr(001) ou des marches monoatomiques ont vu leurs coins s'arrondir par la présence de molécules (voir figure III.12). Ici, dès les faibles taux de couverture, à température ambiante, une déformation des marches de la surface de KBr(001) est observée.

En plus de ces marches saturées, des amas de molécules sont observés sur les terrasses. La densité de ces amas est supérieure à la densité de défauts statiques évaluée lors du chapitre II. D'autres raisons que ces défauts statiques sont à envisager pour expliquer l'ancrage de ces amas sur la surface. Une discussion sera faite plus loin sur ces raisons. Les dimensions des amas, qui peuvent avoir des diamètres jusqu'à 10nm et des hauteurs jusqu'à 1nm, correspondent à la présence de une à quelques dizaines de molécules. L'image V.2(c) est un agrandissement de l'un des amas les plus petits. Trois lobes sont visibles sans pour autant qu'il soit possible d'y faire correspondre, de façon sûre, une ou plusieurs molécules.

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

V.3.1 Présentation

Après avoir évaporé la molécule en très faible quantité, observé l'influence de sa présence sur les bords de marches et identifié la présence de petits amas de molécules ou de molécules isolées sur des terrasses, nous avons évaporé des quantités plus importantes de cette molécule, de l'ordre de la monocouche. Ces dépôts d'HPropCNTP plus importants ont été étudiés au cours du temps avant et après des recuits à 80 ° C et 150 ° C.

La figure V.3 présente une image topographique et une image Kelvin sans recuit et après chaque recuit d'un échantillon pour un taux de couverture en molécules de l'ordre de la monocouche. L'analyse des images topographiques et KPFM obtenues après dépôt avant recuit et après recuit à 80 ° C n'est pas immédiate car les domaines sont de petites tailles. Néanmoins, après recuit à 150 ° C la surface apparaît plus simple à analyser. Cela est notamment du au fait que les aires des différentes zones sont plus importantes.

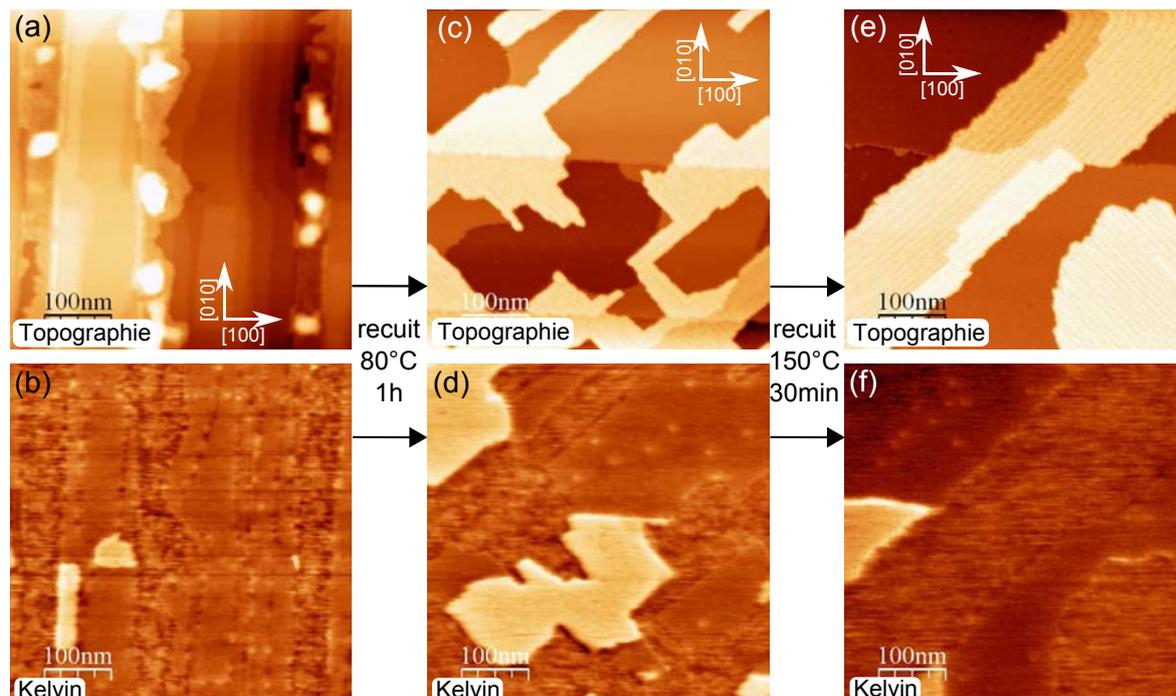


FIGURE V.3: Images topographiques et Kelvin d'une surface de KBr avec dépôt d'H-PropCNTP pour les 3 conditions étudiées : sans recuit, après recuit 80°C et après recuit 150°C . $(500\text{nm})^2$; $f_0 = 278\text{kHz}$; $Q = 40800$; $A = 2\text{nm}$; $f_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 1\text{kHz}$; $U_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 2\text{V}$. (a,b) : $\Delta f = -10\text{Hz}$. (c,d,e,f) : $\Delta f = -20\text{Hz}$.

Dans la suite, le dépôt de molécules recuit à 150°C sera utilisé pour présenter les différentes zones observées sur la surface. A partir des résultats de cette analyse, les images obtenues après dépôt sans recuit et recuit à 80°C seront présentées.

V.3.2 HPropCNTP/KBr(001), taux de couverture important recuit à 150°C

V.3.2.1 Monocouches d'HPropCNTP sur une terrasse de KBr (001)

La figure V.4 présente un extrait d'une image topographique et d'une image Kelvin d'un dépôt d'HPropCNTP légèrement inférieur à la monocouche sur une surface de KBr, après recuit à 150°C pendant 30 minutes. Sur les images (a,b) et les profils (c,d), 3 zones distinctes sont visibles.

Une zone, au centre, qui comporte des amas, visibles sur l'agrandissement de la figure (e). La présence de ces amas, similaires à ceux observés pour les faibles taux de

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

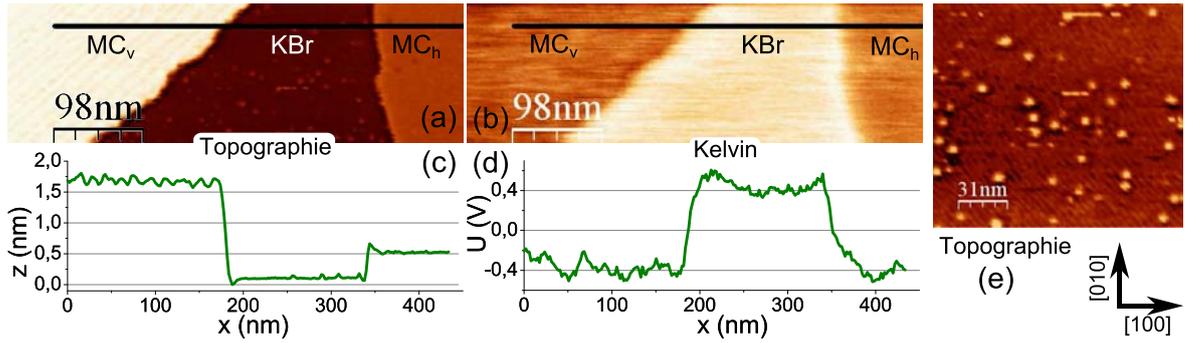


FIGURE V.4: Images topographique (a) et Kelvin (b) d'un dépôt d'HPropCNTP recuit à 150° pendant 30 minutes sur une surface de KBr. (c) et (d) Les profils indiqués sur les images. $490 \times 150 \text{ nm}^2$; $f_0 = 278 \text{ kHz}$; $Q = 40200$; $A = 2 \text{ nm}$; $\Delta f = -20 \text{ Hz}$; $f_{mod}^{KPFM} = 1 \text{ kHz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 2 \text{ V}$. (e) Agrandissement de l'image (a)

couverture V.2, permet d'identifier cette zone comme la surface de KBr. En Kelvin, cette zone présente le signal le plus élevé. Cette zone est notée (**KBr**).

A droite, une zone de 4\AA de hauteur, possédant un signal Kelvin faible. Le signal Kelvin, plus faible que pour la surface, indique la présence de molécules sur cette zone. La hauteur de 4\AA est compatible avec des molécules disposées horizontalement sur la surface et formant une monocouche. Ce type de zone est noté (**MCh**).

A gauche, une zone de 1.5 nm de hauteur, possédant un signal Kelvin faible. Comme précédemment, le signal Kelvin indique la présence de molécules. La hauteur correspond à des molécules disposées verticalement sur la surface et formant une monocouche. Cette zone est notée (**MCv**).

Les potentiels Kelvin des monocouches sont différents : MCh est homogène alors que MCv est inhomogène. La figure V.5 présente des histogrammes d'images Kelvin pour les deux types de couches et montre par un élargissement des tensions mesurées, l'inhomogénéité des couches MCv en Kelvin, en comparaison aux couches MCh. Le potentiel Kelvin de la monocouche MCv est inférieur de 0.8 V à celui du KBr. Pour MCh, la différence est d'environ 1 V .

Avant de présenter l'interaction entre ces monocouches et le KBr ou les marches de KBr, les figures V.6 et V.7 présentent plus en détails les surfaces de ces monocouches.

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPPropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

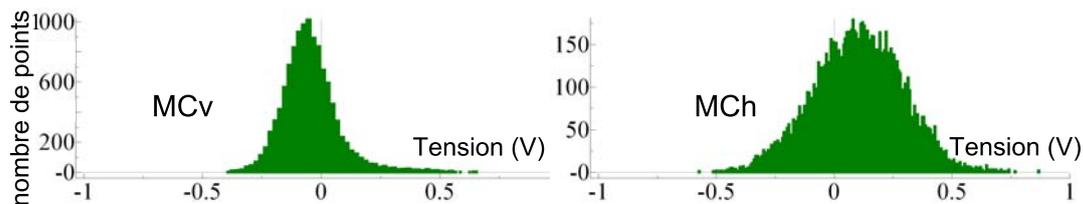


FIGURE V.5: Histogrammes des images Kelvin des figures V.6(b) et V.7(b)

La MonoCouche horizontale, MCh :

La figure V.6, composée d'une série d'agrandissements successifs, présente la monocouche horizontale MCh. L'échantillon est le même que celui de l'image V.4, un dépôt d'HPPropCNTP proche de la monocouche suivi d'un recuit à 150° pendant 30min. Les images (a) et (b) sont des images grand champ de MCh. L'image topographique (a) est plane avec la présence de quelques points en relief de la couche. L'image Kelvin (b)

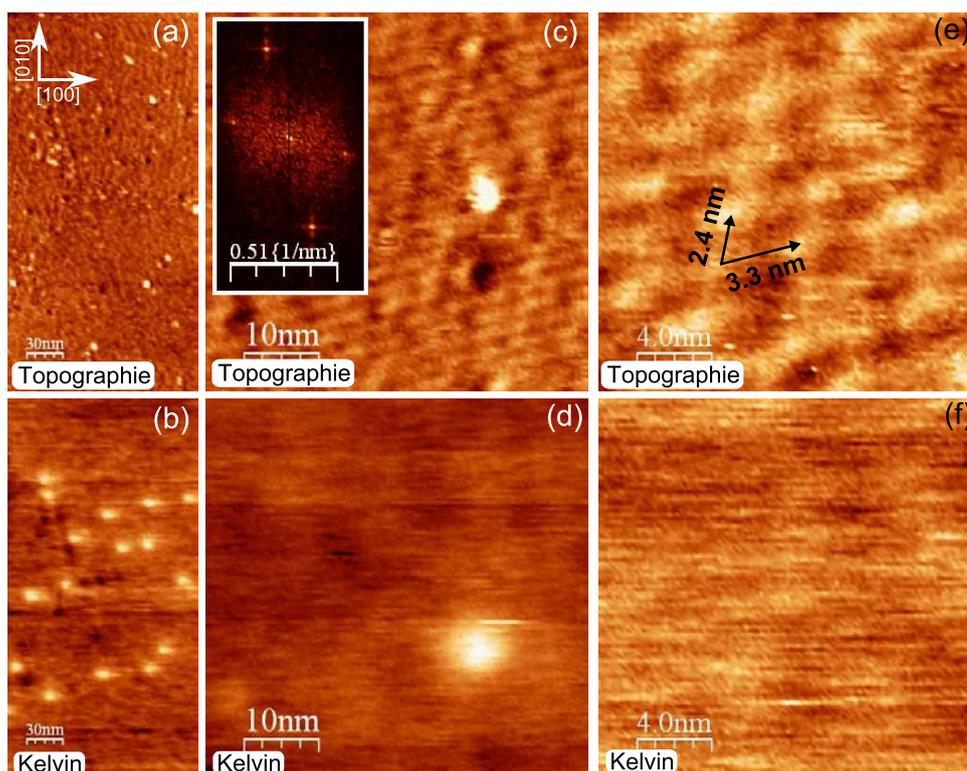


FIGURE V.6: Monocouches MCh. Images topographiques (a,c,e) et Kelvin (b,d,f) d'une monocouche MCh. L'encadré de (c) est la transformée de Fourier de l'image topographique. $f_0 = 278kHz$; $Q = 40200$; $A = 2nm$; $f_{mod}^{KPFM} = 1kHz$; $U_{mod}^{KPFM} = 2V$. (a,b) $150 \times 300nm^2$; $\Delta f = -20Hz$. (c,d) $(50nm)^2$; $\Delta f = -20Hz$. (e,f) $(20nm)^2$ $\Delta f = -30Hz$.

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

présente aussi quelques points au potentiel Kelvin plus élevé mais hormis ces points, le potentiel Kelvin de cette monocouche est homogène. Les images (c) et (d) sont des agrandissements de MCh. En topographie, le réseau cristallin est obtenu sur la couche MCh. En Kelvin, la résolution est inférieure. Un point similaire à ceux visibles sur l'image (b) présente un potentiel électrostatique plus élevé que le reste de la couche. En topographie, ce point correspond à un défaut creux, peut être une lacune, dans la couche de molécules. Les images (e) et (f) présentent la même monocouche avec une résolution améliorée. Les paramètres de maille peuvent être mesurés et l'on obtient des distances de $2.4nm$ et $3.3nm$, selon les directions. Ces distances sont supérieures à la taille occupée par une molécule qui est de $1.8 nm$ de diamètre en moyenne pour une molécule à l'état libre. Le type de réseau formé par les molécules composant une couche MCh sera discuté plus loin.

La MonoCouche verticale, MCv :

Le second type de monocouche, MCv, observable sur l'image V.4, est une monocouche dans laquelle les molécules sont disposées verticalement. La figure V.7 présente une série d'images acquises sur une monocouche de ce type avec les mêmes dimensions que la série d'images de la figure V.6.

L'image topographique (a), montre la présence de rangées au sein de la monocouche. Ces rangées sont orientées à 45° par rapport aux directions $[100]$ et $[010]$ de la surface soit selon des directions polaires $\{110\}$. Avec les images (c) et (e), on observe que les rangées sont composées de colonnes séparées par des lignes profondes. Un minimum de trois colonnes sépare deux lignes profondes. De plus, les colonnes ne sont pas homogènes, celles en bords de lignes profondes sont plus larges ($2.8nm$ environ), que celles au centre des rangées ($2.3nm$ environ). Sur l'image (e), on remarque la présence de modulations au sein des colonnes. Extraire une structure moléculaire des images n'est pas possible. Néanmoins, un arrangement en colonne des molécules, par alignement du cœur triphénylène (π -stacking), pourrait être une bonne disposition. Dans ce cas, les lignes profondes pourraient s'expliquer par une incommensurabilité avec la surface de la structure moléculaire dans la direction perpendiculaire aux colonnes.

Sur l'image (b), on observe que le signal Kelvin des monocouches MCv est très inhomogène et varie de $0V$ à $-2V$. L'orientation à 45° des rangées est visible sur les

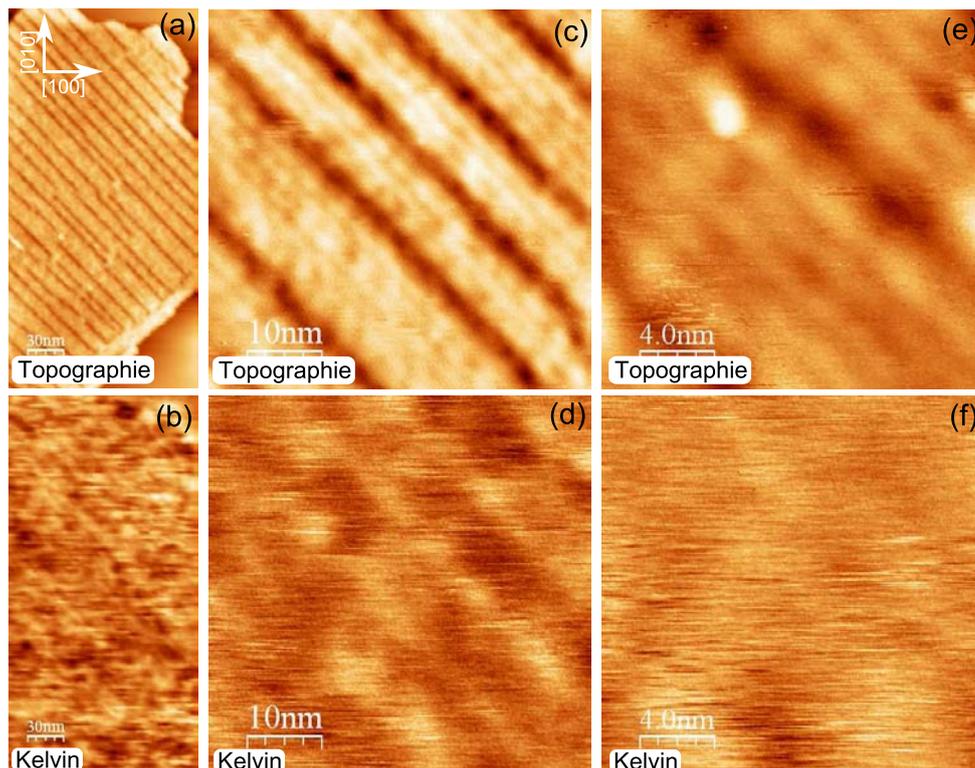


FIGURE V.7: Monocouches *MCv*. Images topographiques (a,c,e) et Kelvin (b,d,f) d'une monocouche *MCv*. $f_0 = 278kHz$; $Q = 40200$; $A = 2nm$. (a,b) $150 \times 300nm^2$; $\Delta f = -20Hz$; $f_{mod}^{KPFM} = 1kHz$; $U_{mod}^{KPFM} = 4V$. (c,d) $(50nm)^2$; $\Delta f = -30Hz$; $f_{mod}^{KPFM} = 1kHz$; $U_{mod}^{KPFM} = 2V$. (e,f) $(20nm)^2$ $\Delta f = -50Hz$; $f_{mod}^{KPFM} = 1kHz$; $U_{mod}^{KPFM} = 2V$.

images Kelvin. Il est aussi possible de faire correspondre les zones à faible densité de molécules sur les images topographiques aux zones présentant le signal Kelvin le plus élevé.

Bilan préliminaire :

Les figures précédentes ont permis de caractériser trois zones présentes sur la surface de KBr après un dépôt d'HPPropCNTP et un recuit à $150^\circ C$ de 30min. Ces trois zones sont :

- **KBr** : Surface de KBr avec présence de nombreux amas de molécules. Elle présente un potentiel électrostatique élevé, correspondant à une couleur blanche sur les images Kelvin.
- **MCh** : Monocouches de molécules disposées horizontalement sur la surface. Elles possèdent un potentiel électrostatique faible, d'environ -1V par rapport à la sur-

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

face de KBr, et apparaissent sombres et homogènes sur l'image Kelvin. Leur hauteur est de 4Å.

- **MCv** : Monocouches de molécules disposées verticalement sur la surface. Leur potentiel électrostatique est faible, en moyenne environ -0.8V par rapport à la surface de KBr, mais est très inhomogène. Les couches ont une hauteur de 1.5nm. Au sein de ces couches, après un recuit à 150 ° C, les molécules s'arrangent selon les directions polaires {110} de KBr(001).

V.3.2.2 Monocouche d'HPropCNTP sur KBr(001) : interaction bords de marches KBr(001) - molécules

L'image V.4 présente les deux types de monocouches de molécules visibles sur une terrasse de KBr. Comme il sera montré par la suite, une marche de KBr peut influencer ou être influencée par les deux types monocouches.

Monocouches et marches monoatomiques de KBr :

La hauteur d'une marche monoatomique de KBr est de 3.3Å et les couches ont des hauteurs de 4Å pour MCh et 1.5nm pour MCv. Les combinaisons de ces différentes hauteurs donnent un nombre important de situations. Afin de présenter les différentes situations qui pourront être rencontrées, une liste est dressée dans la figure V.8, présentant les différentes hauteurs que l'on peut rencontrer avec la surface de KBr, les monocouches MCh et MCv et une marche monoatomique de KBr.

Les trois zones observées ayant été introduites, et les différentes situations envisagées pour les hauteurs pouvant être mesurées, présentées, l'étude plus détaillée de la surface est possible.

La figure V.9 présente des images jointives obtenues après un dépôt important d'HPropCNTP recuit à 150 ° C sur une surface de KBr. L'image V.4 est extraite de cette image. Des profils topographiques et Kelvin ainsi que des schémas expliquant la disposition des différentes zones sont présentés sur cette figure. On retrouve sur l'image topographique, les 3 zones décrites précédemment et l'encadré de l'image (a) met en évidence, par un changement de contraste, la présence des amas sur la surface de KBr. Les trois zones sont visibles en plusieurs endroits de la surface et les différents profils

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPpropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

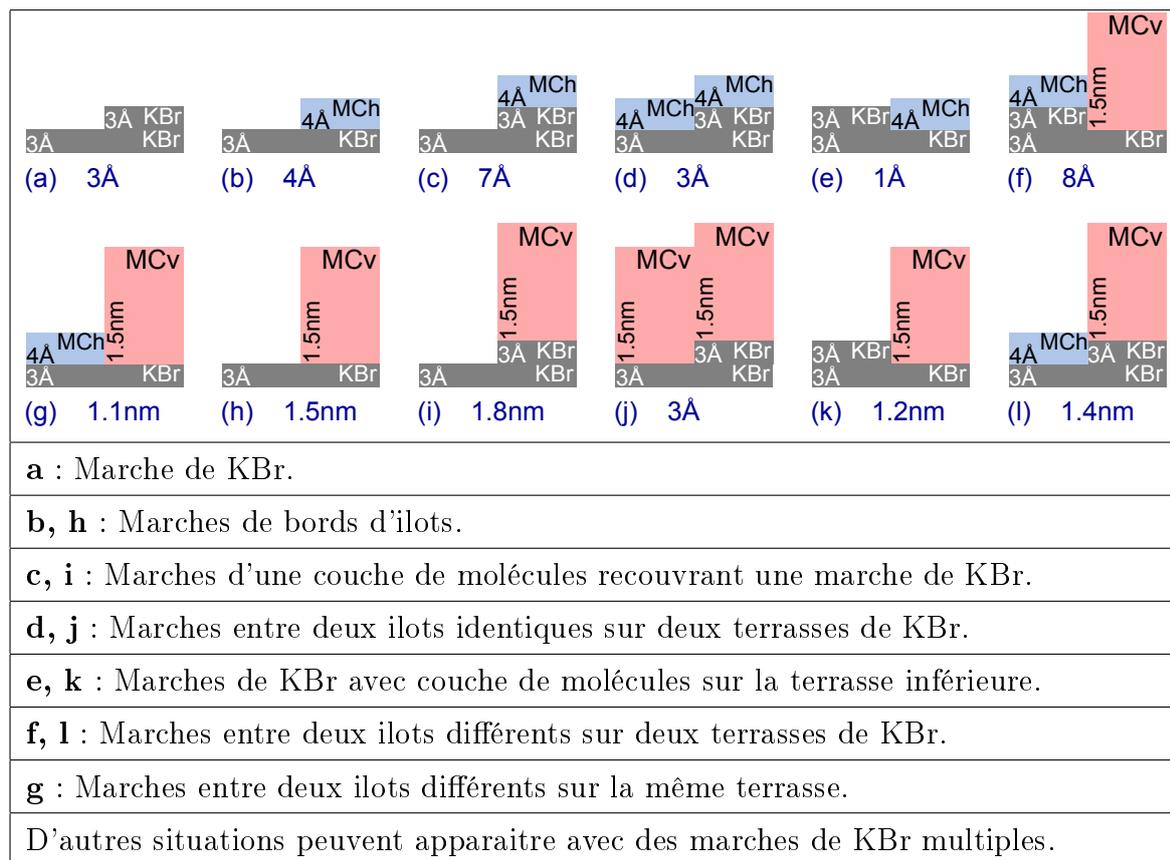


FIGURE V.8: Tableau de présentation des différentes hauteurs de marches qui peuvent être rencontrées sur un dépôt présentant les deux monocouches de molécules MCh et MCv, la surface de KBr avec ou sans une marche monoatomique de KBr. Les hauteurs des marches sont indiquées sous chaque schéma.

présentés s'expliquent en fonction des cas théoriques présentés dans le tableau de la figure V.8.

Le profil 1 (figure V.9) rappelle les hauteurs des deux monocouches, soit (b) et (h) dans la figure V.8, ainsi que leur faible potentiel électrostatique, $\simeq -0.8V$ pour MCv et $\simeq -1.1V$ pour MCh par rapport au potentiel de la surface. Le profil 2 est acquis entre la surface de KBr et une monocouche MCh sur une marche de KBr et correspond au schéma (c). Le début du profil 3 confirme bien la présence du bord de marche de KBr, schéma (i). Le bord de marche de KBr traversé par ces deux profils est indiqué en pointillés sur les figures. Ce bord de marche se prolonge sur toute la largeur de l'image.

La zone sur laquelle est acquis le profil 4 comprend deux terrasses de KBr séparées par le bord de marche monoatomique, les deux terrasses étant recouvertes par la mo-

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

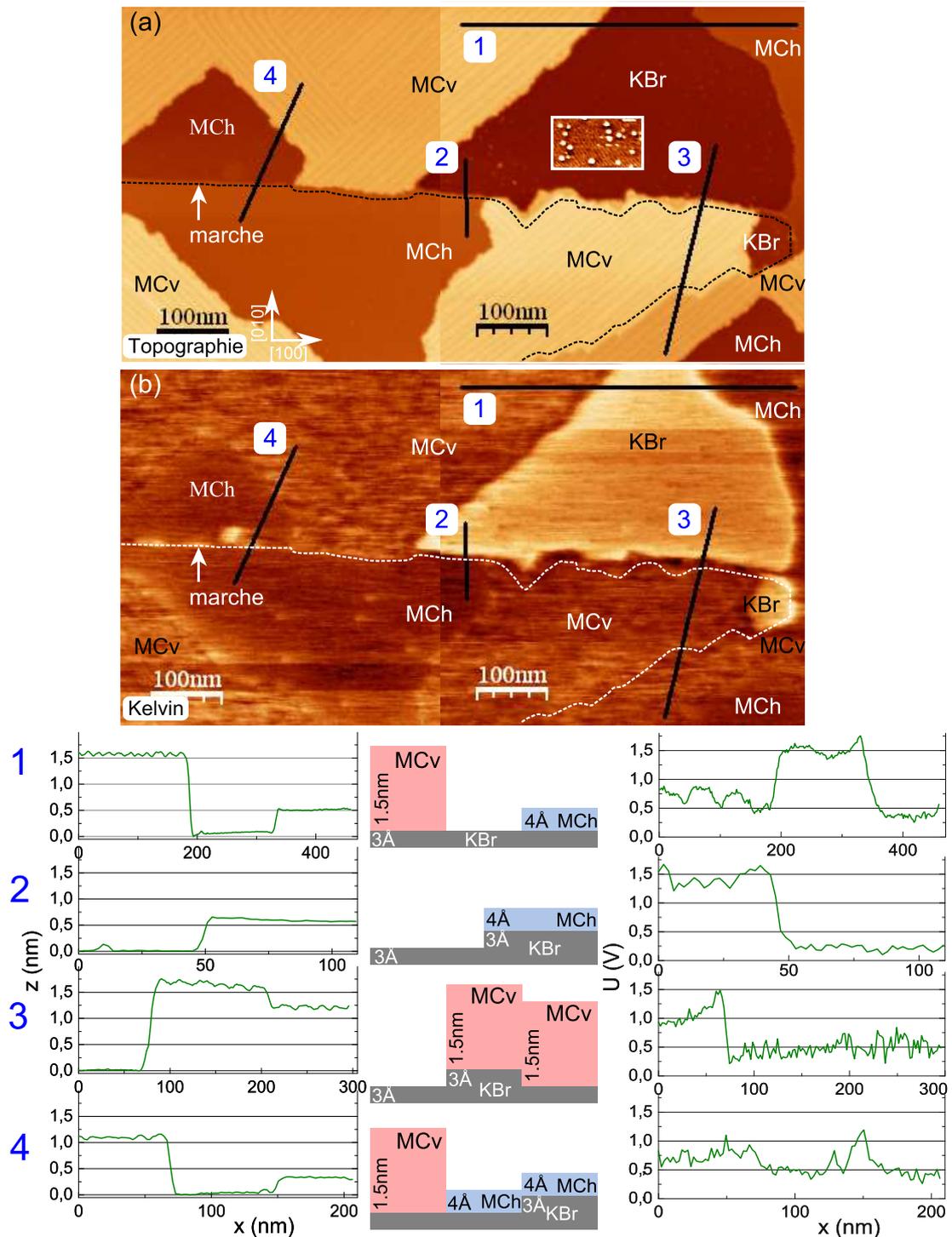


FIGURE V.9: Images topographique (a) et Kelvin (b) d'un dépôt d'HPropCNTP recuit à 150°C pendant 30min sur une surface de KBr. $\approx 950 \times 500\text{nm}^2$; $f_0 = 278\text{kHz}$; $Q = 40800$; $A = 2\text{nm}$; $\Delta f = -20\text{Hz}$; $f_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 1\text{kHz}$; $U_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 2\text{V}$. (1,2,3,4) Les schémas et profils correspondants.

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HP_{rop}CNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

nocouche MCh. De plus, le début du profil (4) est acquis sur la couche MC_v. Ce profil est donc expliqué avec les schémas (g) et (d). Sur le profil Kelvin correspondant, on mesure un écart d'environ 0.2V entre la couche MCh et la couche MC_v.

La fin du profil 3 présente au sein de la couche MC_v une marche d'une hauteur de 3Å qui correspond à la hauteur d'une marche de KBr, schéma (j). Comme indiqué par les pointillés, cette marche en dessous de la couche MC_v est le prolongement de la marche, qui a subit un changement de direction à l'extrémité droite de l'image.

En suivant le parcours de ce bord de marche, on peut étudier l'influence des molécules sur le KBr lors du recuit à 150 ° C. On observe que la monocouche MCh influence peu le bord de marche de KBr, qui reste rectiligne à la frontière de cette couche. La monocouche MC_v influence beaucoup plus le bord de marche qui n'a plus une allure rectiligne. Le bord de marche qui est sous les molécules de MC_v subit des changements de directions. Enfin, sur la fin de son parcours, le bord de marche devient totalement dirigé par la couche MC_v et est ancré sur les ligne profondes présentes au sein de la couche. Le bord de marche peut notamment passer d'une ligne à l'autre par un angle droit. On peut aussi remarquer la présence du KBr sans monocouche, à droite de l'image, au niveau du changement de direction du bord de marche.

Avec cette figure, il apparait que les bords de marche de KBr sont fortement influencés par les îlots MC_v, lors d'un recuit de l'échantillon. L'allure de ces bords de marche qui est très différente de ceux d'une surface de KBr sans molécules implique des déplacements d'atomes sur de grandes distances. Ces déplacements sont dirigés par les molécules. La possibilité de déplacer des atomes de la surface de KBr a déjà été mis en évidence par Trevethan et al. (100).

La figure V.10 présente une autre zone de l'échantillon où le KBr est recouvert par les deux monocouches, MCh et MC_v. Cette monocouche MC_v possède un grand nombre de terrasses toujours séparées par des marches mono ou diatomiques visibles en pointillés sur la figure (d). Les contours des bords de marche sont très influencés par les monocouches MC_v et totalement ancrés sur les lignes profondes de cette monocouche. Le profil 1 montre une marche de 1.1nm, soit le profil de la figure V.8(g). Le profil 2 montre une marche de 1.4nm soit la présence, en plus, d'un bord de marche de KBr, profil de la figure V.8(i). Ce bord de marche suit les lignes profondes de la monocouche MC_v avec plusieurs changements de direction à 90 °. Avec le profil 3, on observe une

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

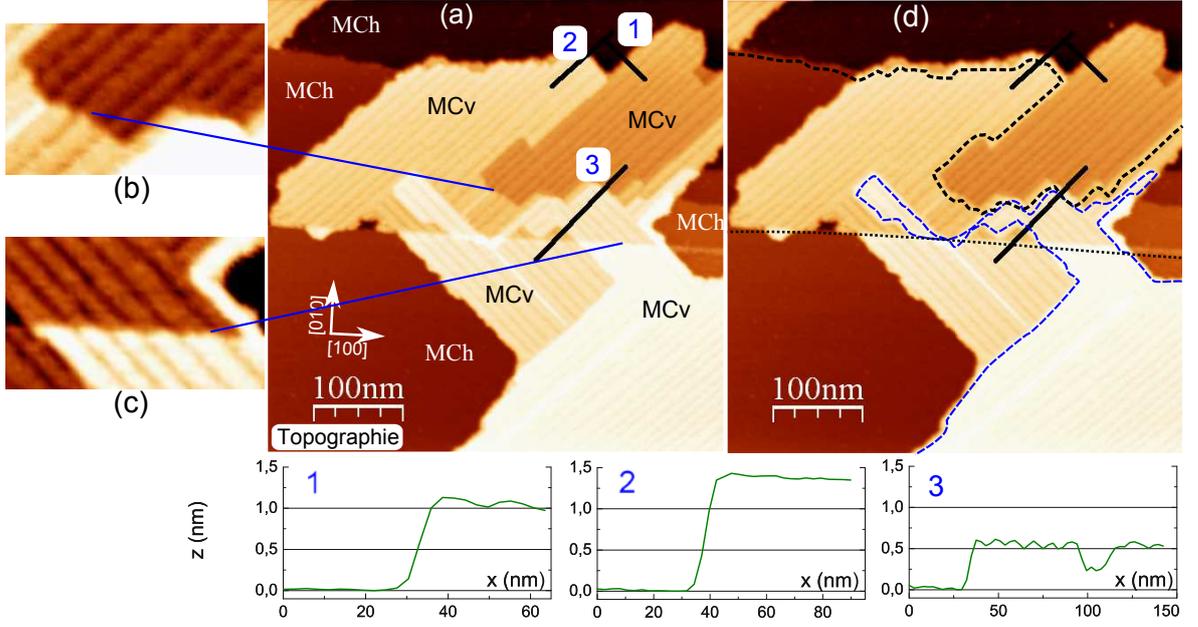


FIGURE V.10: Image topographique, profils et agrandissements d'une surface de KBr recouverte par les monocouches MCh et MCv avec recuit à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 30min . $(500\text{nm})^2$; $f_0 = 278\text{kHz}$; $Q = 40800$; $A = 2\text{nm}$; $\Delta f = -20\text{Hz}$; $f_{mod}^{KPFM} = 1\text{kHz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 2\text{V}$

marche de 6\AA , qui correspond à une double marche de KBr, formée des deux marches simples qui se rejoignent sur cette partie, mais recouverte par une couche MCv. Un troisième bord de marche est observé sur cette surface (pointillés fins). Ce bord de marche quasi rectiligne n'est pas influencé par la monocouche MCv.

Le comportement de la couche MCv au passage d'un bord de marche peut être étudié avec les agrandissements des images (b) et (c). Ces agrandissements montrent la continuité des colonnes de molécules verticales et des lignes profondes au passage des bords de marche. Sur l'image (b), les lignes profondes entre les deux terrasses ne sont pas continues. Sur l'image (c), le bord de marche n'est pas dirigé par la monocouche MCv mais selon la direction $[100]$ et les lignes sombres sont continues.

Des deux images précédentes, V.9 et V.10, il apparaît que pendant le recuit, les molécules ont déplacé des atomes de la surface et stabilisé des bords de marche selon les directions polaires $\{110\}$. Ces déplacements de KBr ont lieu sur de grandes distances, jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. Il subsiste aussi des bords de marche avec des directions non polaires $\{100\}$.

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

Sur les bords de marche dirigés ou créés par les monocouches de molécules, on observe que les colonnes moléculaires présentes au sein de MCv ne se propagent pas d'une terrasse à l'autre. A l'inverse, sur les bords de marche peu déformés par les molécules, les colonnes et lignes profondes se propagent continument entre deux terrasses.

V.3.2.3 Evolution temporelle et démouillage

En imageant la même zone de la surface à plusieurs heures d'intervalles, un démouillage de la monocouche MCh a été observé. La figure V.11 présente deux séries de 3 images acquises avec 13 heures d'intervalle sur la même zone que les images V.4 et V.9. Sur cette figure, on observe le démouillage de la couche MCh, au profit de la couche MCv. Ce démouillage laisse apparaître la surface de KBr.

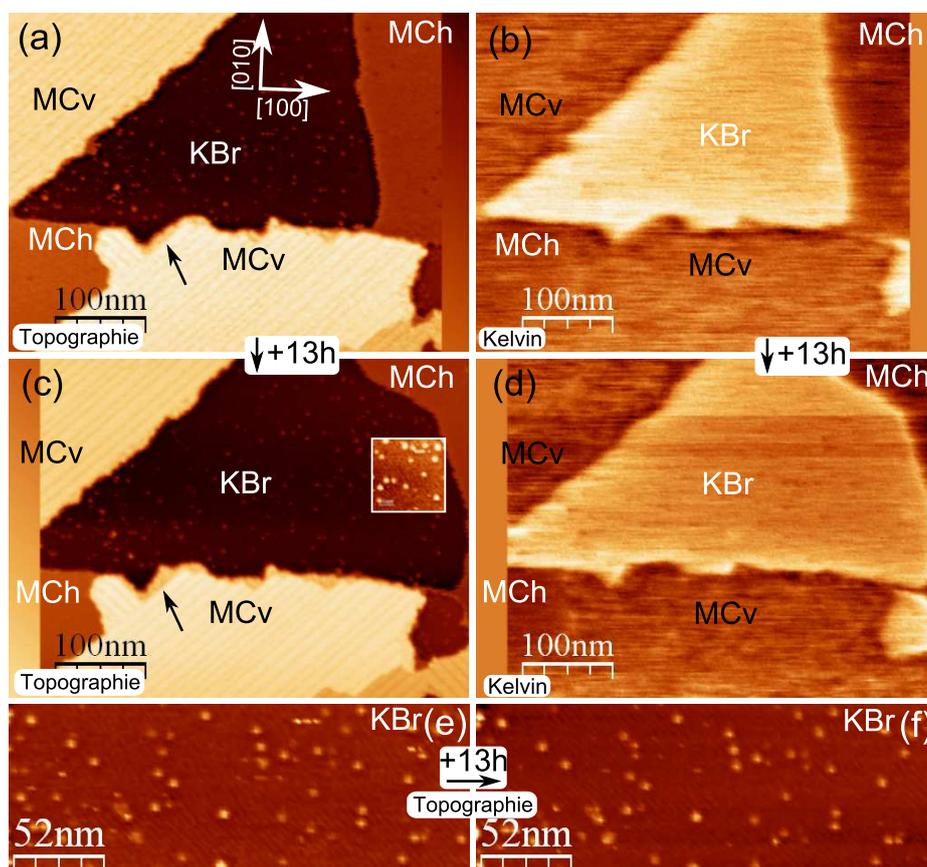


FIGURE V.11: Surface de KBr avec dépôt d'HPropCNTP. (a,c,e,f) Images topographiques, (b,d) images Kelvin. 13 heures séparent les images (a,b,e) des images (c,d,f). (e,f) sont des agrandissements sur les terrasses de KBr. $\simeq 370 \times 500 \text{nm}^2$; $f_0 = 278 \text{kHz}$; $Q = 40200$; $A = 2 \text{nm}$; $\Delta f = -20 \text{Hz}$; $f_{mod}^{KPFM} = 1 \text{kHz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 2 \text{V}$.

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

Les flèches des images (a) et (c) montrent une zone où la couche MCv a cru. Cette couche délimite le bord de la marche de KBr et les molécules qui viennent compléter cette couche, le font sur la terrasse inférieure. Il n'y a pas de déplacement d'atomes de KBr. La couche MCv située en haut des images s'est aussi agrandie.

Les images (e) et (f) sont des agrandissements sur les terrasses de KBr et indiquent la faible évolution, au cours du temps, des amas de molécules présents sur la surface de KBr(001). Ces amas semblent figés pour la plupart. On peut aussi remarquer sur l'encadré de la figure V.11(c), que sur les zones ayant démouillé, des amas de molécules sont toujours présents. Ces amas de molécules sont donc fortement liés à la surface. La densité de ces amas, même sur les zones libérées par le démouillage de la couche MCh est toujours très supérieure à la densité des défauts statiques de la surface de KBr(001) à l'équilibre thermodynamique. Ces défauts ne peuvent donc pas expliquer la stabilisation de ces amas de molécules.

Ce démouillage observé plusieurs heures après le recuit à 150 ° C pendant 30min de l'échantillon montre que le système n'est toujours pas à l'équilibre. Cela implique une très lente cinétique du système HPropCNTP sur KBr.

V.3.2.4 Conclusion sur l'analyse des surfaces HPropCNTP/KBr(001) recuites à 150 ° C

Dans cette partie, trois organisations de molécules sur KBr ont été analysées. MCh, MCv et les amas sur la surface de KBr. Le bilan V.3.2.1 peut être complété :

- **MCh** : Monocouche de molécules, d'une hauteur de 4Å, disposées horizontalement et possédant un signal Kelvin homogène inférieur d'environ 1V à celui du KBr. Un démouillage de ces monocouches à été observé au profit de la couche MCv. Ce démouillage est le signe d'un système hors équilibre malgré le recuit à 150 ° C.
- **MCv** : Monocouche de molécules, d'une hauteur de 1.5nm, disposées quasi-verticalement et organisées en un réseau de colonnes parallèles orientées le long des axes polaires {110} de l'échantillon. Des lignes profondes apparaissent au sein des couches mais l'espacement entre ces lignes est irrégulier. En Kelvin, ces couches ont un signal inférieur de 0.8V en moyenne à celui du KBr. De plus, ce signal est très inhomogène. L'orientation des colonnes de molécules est aussi

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPPropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

visible en Kelvin où il apparait un contraste élevé dans les lignes de lacunes de molécules. Ces zones profondes correspondent probablement à des zones où les molécules sont plus espacées pour se réaligner avec la surface. La surface de KBr est alors plus accessible pour la mesure Kelvin, ce qui donne un signal Kelvin plus élevé. Les monocouches MCv provoquent des déplacements d'atomes de la surface sur de grandes distances et entraînent l'apparition ou la réorientation de bords de marche de la surface selon des directions polaires. Aucun démouillage n'est observé pour ces couches. Après le recuit à 150 ° C, le système n'est donc pas à l'équilibre mais les couches MCv semblent être les plus stables.

- **KBr** : Cette zone est constituée de terrasses de KBr avec des amas de molécules. Les bords de marche atomique peuvent être déplacés et orientés par les monocouches MCv. Les couches MCh n'ont à l'inverse que peu d'influence sur la surface. Le signal Kelvin du KBr est le plus important du système imagé.

V.3.3 HPropCNTP/KBr(001) à température ambiante et après recuit à 80 ° C

Dans la partie précédente, le dépôt de molécules a été observé après un recuit à 150 ° C. Trois organisations différentes, observées sur la surface, ont été présentées. Ici, les résultats d'imagerie du même dépôt mais avant recuit puis après recuit à 80 ° C sont exposés.

V.3.3.1 HPropCNTP/KBr(001) à température ambiante

La figure V.12 présente les images topographiques et Kelvin du dépôt d'HPPropCNTP sur la surface de KBr à T=300K.

L'image Kelvin est semblable à celles obtenues après recuits à 150 ° C, et comme précédemment, trois contrastes sont observés : un signal faible homogène, un signal faible inhomogène et un signal élevé homogène. L'image topographique est plus complexe que celles obtenues après recuit à 150 ° C.

Des marches sont observées, orientées selon les directions non polaires $\{100\}$. L'encadré de la figure (a) permet de mettre en évidence la présence de bords de marche orientés selon la direction $[010]$. Aucun bord de marche n'est orienté à 45 ° comme après le recuit à 150 ° C. Les molécules à température ambiante ne permettent donc

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

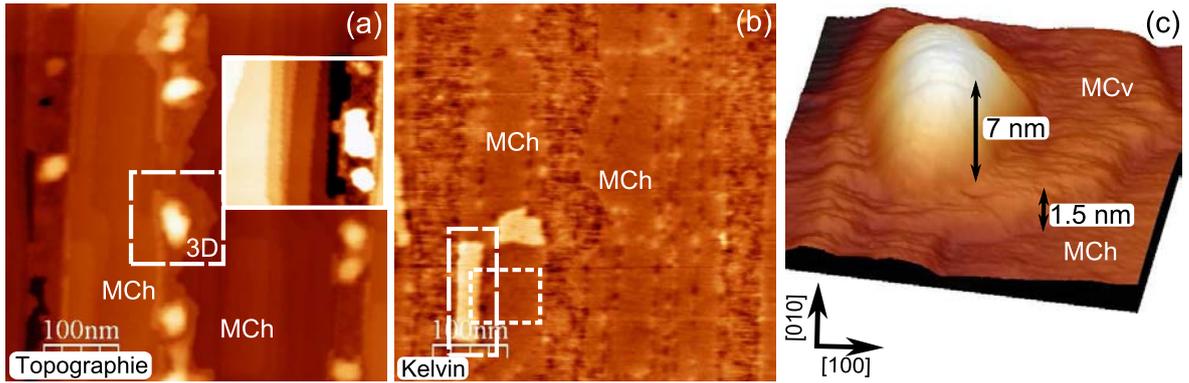


FIGURE V.12: Images topographique (a), (c) et Kelvin (b) d'une surface de KBr recouverte par un dépôt important d'héxacyanopropyl triphénylène. $f_0 = 278kHz$; $Q = 40800$; $A = 2nm$; $\Delta f = -10Hz$; $f_{mod}^{KPFM} = 1kHz$; $U_{mod}^{KPFM} = 5V$. (a), (b) : $(500nm)^2$; (c) : $(100nm)^2$.

pas le déplacement des atomes de la surface sur de grandes distances. En comparant avec l'image Kelvin, on observe que la plupart des terrasses présentent un signal Kelvin homogène et faible. Ces terrasses peuvent donc être attribuées à des monocouches MCh.

Le long de ces bords de marche, des îlots sont observés. La figure V.12(c) est un affichage 3D de l'îlot encadré dans la figure (a). Cette représentation, donne un meilleur aperçu de sa forme arrondie. Cet îlot de molécules est composé d'une couronne de $1.5nm$ de hauteur avec au centre un amas arrondi pouvant atteindre $7nm$ de hauteur. Le diamètre des différents îlots observés peut aller jusqu'à $100nm$. Le signal Kelvin de ces îlots et de leur couronne est très inhomogène et est très proche du signal Kelvin observé pour les couches MCv. De plus, la hauteur des couronnes est identique à celle des îlots MCv. Ces îlots sont donc les prémisses des monocouches MCv. Les couronnes sont composées de molécules arrangées verticalement comme dans MCv, mais qui ne sont pas organisées en colonnes. Ces îlots ont été observés pendant plusieurs heures et aucune évolution n'a été observée.

Enfin, les deux zones au contraste Kelvin plus élevé pourraient correspondre à des zones de KBr. Leur identification définitive sera faite par la suite.

La figure V.13 est acquise sur la zone encadrée en pointillés fins de la figure V.12(b). C'est une zone frontière entre la zone MCh et la zone présentant un signal Kelvin impor-

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPPropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

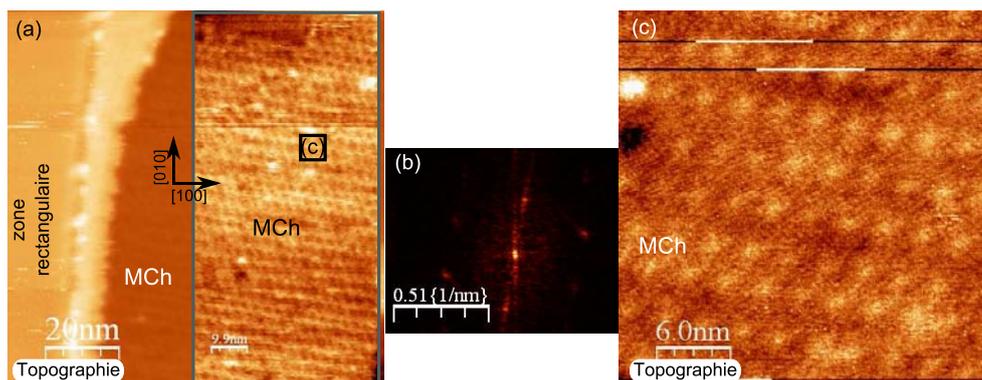


FIGURE V.13: (a) Agrandissement sur la frontière entre la zone rectangulaire et la terrasse située à côté de la figure V.14. En encadré, même image avec un contraste permettant de mieux voir l'organisation des molécules. $(100nm)^2$; $f_0 = 278kHz$; $Q = 40800$; $A = 2nm$; $\Delta f = -35Hz$. (b) Transformée de Fourier de l'image de la terrasse de (a). (c) Agrandissement de la zone MCh. $30 \times 22nm^2$; $f_0 = 277.8kHz$; $Q = 40800$; $A = 2nm$; $\Delta f = -50Hz$

tant. L'image topographique (a) présente la frontière entre les deux zones. Le contraste a été renforcé dans la partie droite de l'image afin de mettre en évidence le réseau moléculaire cristallin. L'image (b) est la transformée de Fourier de l'encadré. L'image (c) est un agrandissement de la zone MCh. Avec cette figure, les distances mesurées précédemment pour la couche MCh sont retrouvées, $2.4nm$ et $3.3nm$ environ. Ces dimensions sont très proches de celles mesurées après recuit (figure V.6(e)), il s'agit donc bien de la monocouche MCh. Ces distances sont supérieures à la taille occupée par une molécule qui est de $1.8nm$ de diamètre, pour une molécule à l'état libre. La taille de la maille suggère une structure à 2 molécules par maille.

L'autre zone encadrée de la figure V.12(b), en tirets longs, a été suivie au cours du temps. La figure V.14 présente une série d'images topographiques et Kelvin espacées de plusieurs heures et acquises sur cette région. Une forme aux contours rectangulaires est observée sur toutes ces images. Sur la figure V.14(a), cette zone est 3Å plus élevée que la monocouche MCh qui délimite ses frontières supérieures et inférieures. Ses frontières latérales sont délimitées par des bords de marche. En Kelvin, la zone confinée présente un signal élevé, normalement associé à KBr. Néanmoins, la hauteur de 3Å de KBr, par rapport à une couche MCh ne fait pas partie des différents schémas évoqués dans la

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

figure V.8.

Cette hauteur de 3\AA correspond à la différence entre une monocouche et une monocouche sur une marche. Cependant, l'image Kelvin montre que le potentiel Kelvin de cette monocouche est différent de celui de MCh. Il s'agit donc d'une monocouche de molécules disposées horizontalement mais présentant un signal Kelvin élevé et homogène. Cette couche est notée **MCh2**.

L'image V.14(b) montre la même zone 13h après l'image V.14(a). Un démouillage de MCh2 est observé. Une déplétion de 1\AA par rapport au reste de la surface est mesurée au niveau de la couche MCh2 qui a démouillée, profil (d) de la figure V.8. Cette déplétion laisse apparaître la surface de KBr. En plus de cette déplétion, il reste sur la partie basse de l'image une zone plus élevée que le reste de la surface. En Kelvin, l'ensemble de la forme rectangulaire possède un potentiel électrostatique plus élevé que le reste de la surface mais un écart d'environ $0.5V$ entre la partie démouillée et le reste de la forme rectangulaire est mesuré. Les deux profils, (d) et (e) confirment ces valeurs.

Sur l'image (c), acquise 2h30 après l'image (b), le démouillage est encore plus avancé et la quasi totalité de la zone rectangulaire de MCh2 a démouillée. Sur l'image Kelvin correspondante (c), la différence de potentiel avec le reste de la surface est toujours de

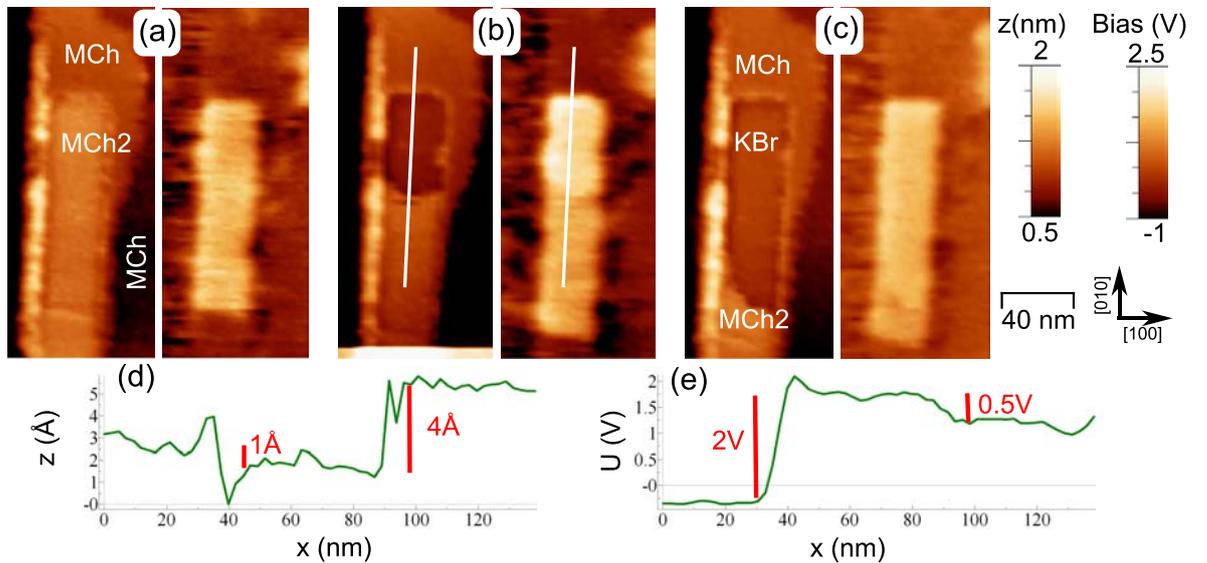


FIGURE V.14: Zone présentant un potentiel électrostatique important avant recuit de l'échantillon. Série de 2 images espacées de 13h (a et b) puis 2h30 (b et c). Les profils (d) et (e) sont extraits de (b). $80 \times 200\text{nm}^2$; $f_0 = 278\text{kHz}$; $Q = 40800$; $A = 2\text{nm}$; $\Delta f = -10\text{Hz}$; $f_{mod}^{KPFM} = 1\text{kHz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 5V$

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPPropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

2V environ et il y a toujours une variation de potentiel entre la partie démouillée et la partie non démouillée, de 0.5V environ.

La zone ayant démouillé correspond à une zone de molécules. La hauteur mesurée, 4Å est compatible avec une monocouche où les molécules sont disposées horizontalement. Cependant, l'image Kelvin montre qu'elle possède un contraste Kelvin différent de MCh. L'imagerie Kelvin permet donc d'identifier une seconde monocouche horizontale, MCh2, au signal Kelvin très proche de celui du KBr et 1V supérieur à l'autre monocouche horizontale, MCh. Un des avantages de l'utilisation du KPFM pour l'étude de molécules sur des surfaces apparait ici par l'identification de structures qui n'auraient pas pu être différenciées en NC AFM.

V.3.3.2 HPropCNTP/KBr(001) après recuit à 80 ° C

L'échantillon a ensuite été recuit à 80 ° C pendant 1h. La figure V.15 présente des images NC-AFM et KPFM de la surface. Sur ces figures, les quatre organisations de molécules introduites précédemment sont observées : La surface de KBr avec des amas de molécules, la monocouche verticale MCv et les deux monocouches horizontales présentant des signaux Kelvin différents, MCh et MCh2. Avec ce premier recuit, à 80 ° C, on observe l'apparition des couches MCv, les cœurs des ilots hauts ont disparu et les couronnes se sont alignées selon les directions polaires {110}.

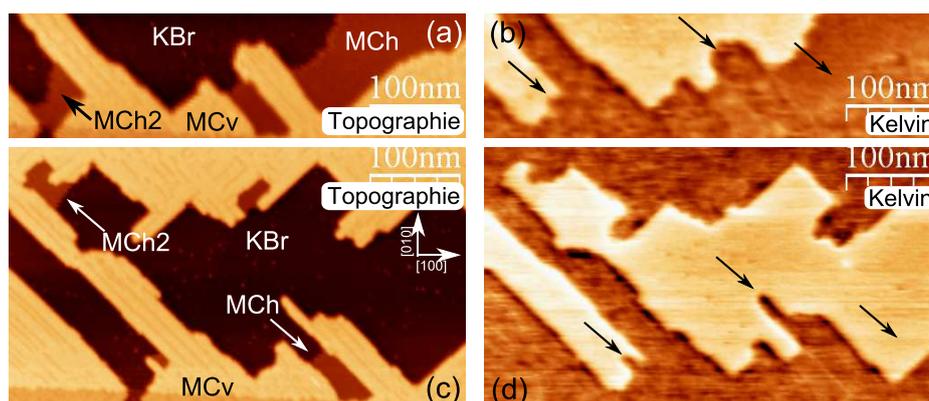


FIGURE V.15: Images topographiques et Kelvin d'un dépôt d'HPropCNTP sur KBr recuit à 80 ° C pendant 1h. Les images (a) et (b) précèdent les images (c) et (d) de 11h. $f_0 = 278kHz$; $Q = 40800$; $A = 2nm$; $f_{mod}^{KPFM} = 1kHz$; $U_{mod}^{KPFM} = 5V$. (a,b) : $140 \times 500nm^2$; $\Delta f = -10Hz$ et (c,d) : $290 \times 500nm^2$; $\Delta f = -20Hz$.

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

Entre ces deux séries d'images, espacées de 11 heures, un démouillage est observé, comme indiqué par les flèches des figures (b) et (d). MCh et MCh2 ont démouillé tandis que MCv a accru sa superficie. MCh2 est observée dans des zones où elle semble confinée.

Les trois organisations de molécules ont été observées plus en détails. La figure V.16 présente des images acquises à la frontière entre une couche MCh et une couche MCh2. Les deux zones sont montrées sur les figures (a) et (b). La différence de hauteur

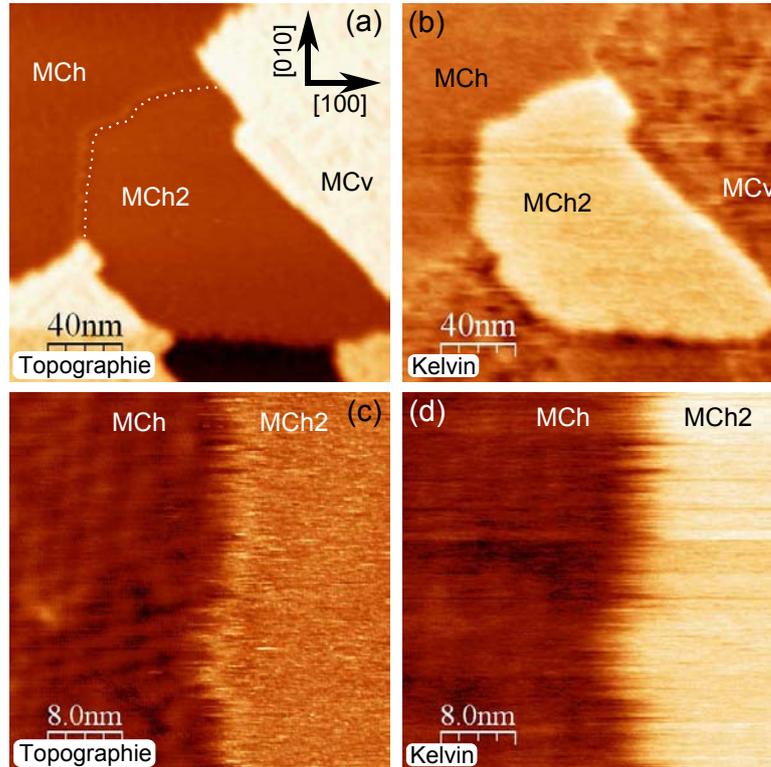


FIGURE V.16: Images topographiques (a,c) et Kelvin (b,d) d'un dépôt d'HPropCNTP recuit à 80°C pendant 1h. $f_0 = 278\text{kHz}$; $Q = 40800$; $A = 2\text{nm}$; $f_{mod}^{KPFM} = 1\text{kHz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 1.5\text{V}$. (a,b) : $(200\text{nm})^2$; $\Delta f = -10\text{Hz}$ et (c,d) : $(40\text{nm})^2$; $\Delta f = -30\text{Hz}$.

entre les deux couches est faible ($< 0.5\text{\AA}$) et la différence de potentiel Kelvin est de 1V . Les figures (c) et (d) présentent un agrandissement au niveau de la frontière. Sur MCh, le réseau cristallin est observé en topographie, et des rangées sont observées en Kelvin. Sur MCh2, la résolution moléculaire n'a jamais pu être obtenue au cours de nos expériences. Le fait que la résolution moléculaire n'ait pas pu être obtenue sur MCh2

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPPropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

suggère qu'il s'agit d'une couche ou les molécules sont moins figées, ou bougent.

La figure V.17 présente des images topographiques et Kelvin de MCv après le recuit à 80°C . L'image (a) présente une cartographie grand champ de la monocouche

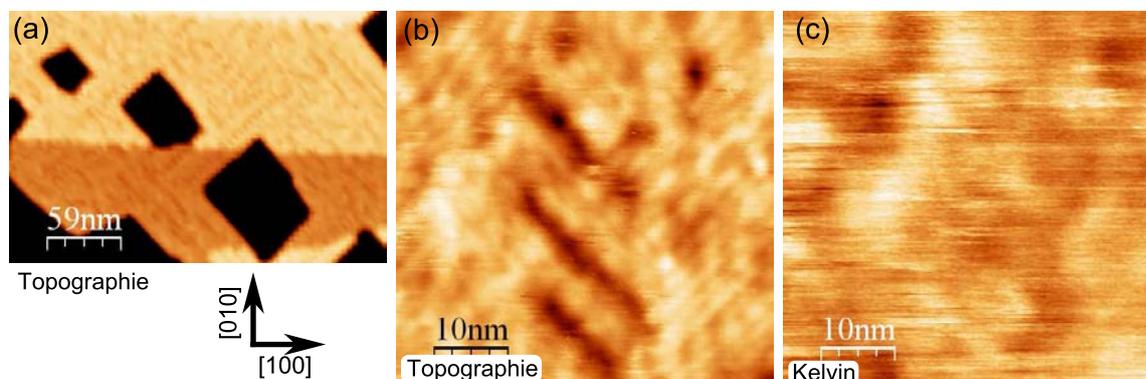


FIGURE V.17: Images topographiques et Kelvin de MCv sur KBr. Le dépôt est recuit à 80°C pendant 1h. $f_0 = 278\text{kHz}$; $Q = 40800$; $A = 2\text{nm}$; $f_{mod}^{KPFM} = 1\text{kHz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 5\text{V}$. (a) : $200 \times 300\text{nm}^2$; $\Delta f = -10\text{Hz}$ et (b,c) : $(50\text{nm})^2$; $\Delta f = -30\text{Hz}$.

sur laquelle une structure interne apparaît.

Les lignes profondes et orientées à 45° sont visibles mais leur longueur est inférieure à celle observée après recuit à 150°C (voir figure V.7). Les colonnes et lignes profondes sont moins organisées et ne sont pas parallèles.

Cette impression est confirmée par la comparaison des images (b) et (c) avec les images V.7(c,d,e,f) sur lesquelles une meilleure résolution de MCv est montrée. Ici, en topographie ou en Kelvin, un début d'organisation en colonne est observé mais sur des distances très inférieures à celles du recuit à 150°C .

V.3.3.3 Comparaison de HPropCNTP/KBr(001) recuit à 80°C et à 150°C :

Afin de comparer la surface du système HPropCNTP/KBr(001) après les deux recuits, nous avons assemblé des images grand champ. La figure V.18 présente le montage de différentes images de $(500\text{nm})^2$ acquises les unes à côté des autres et permettant d'obtenir une image plus grand champ d'environ $(1.2\mu\text{m})^2$. Les images ont été acquises au cours d'une nuit. Le déplacement de la fenêtre de scan est contrôlé par un programme Labview.

V.3 HPropCNTP/KBr(001) pour les taux de couverture importants (de l'ordre de la monocouche)

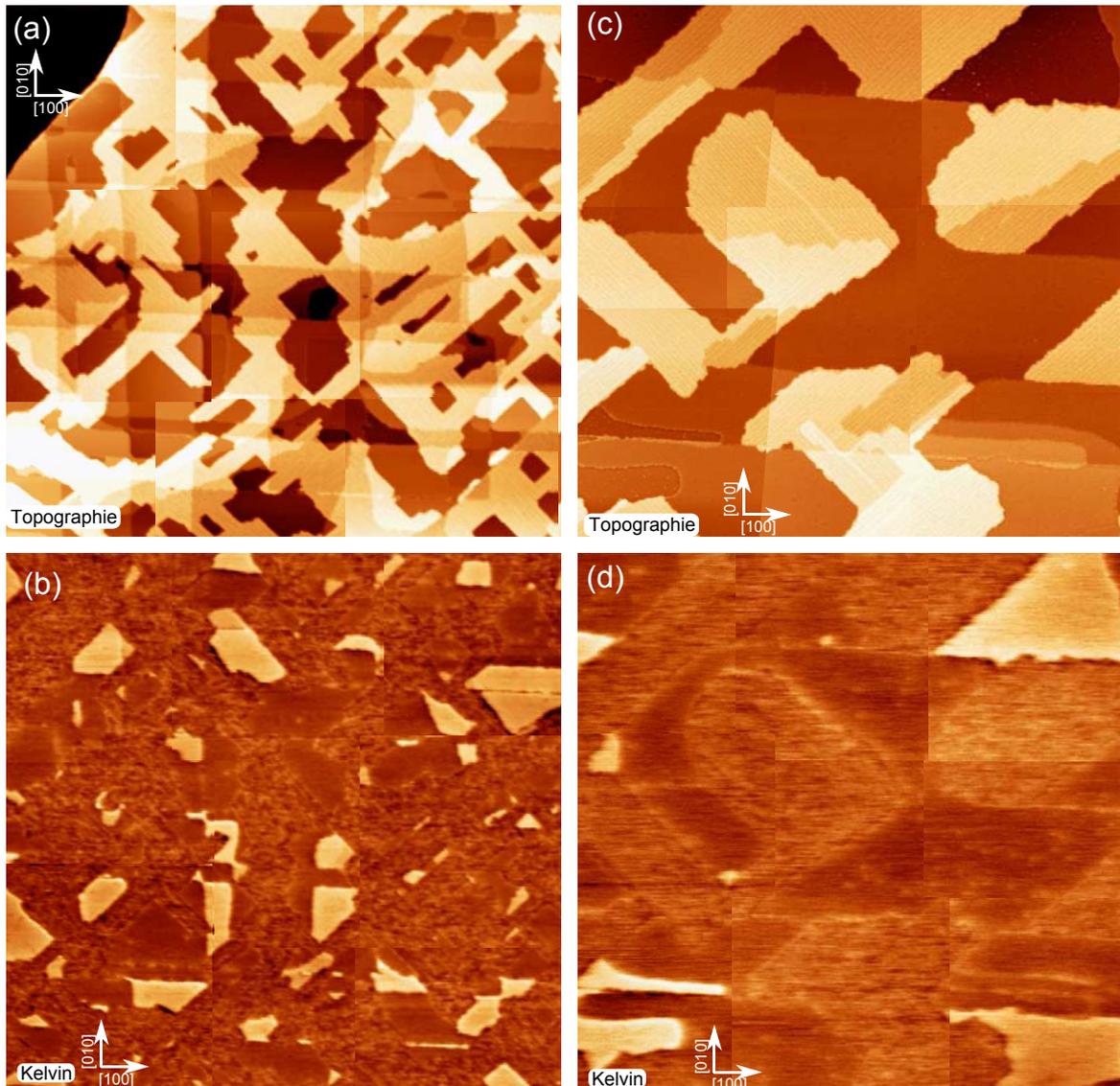


FIGURE V.18: *Rassemblement d'images topographiques (a,c) et Kelvin (b,d) grand champ du dépôt d'HPropCNTP sur KBr pour les deux recuits. (a,b) 80 °C et (c,d) 150 °C. $(1.2\mu\text{m})^2$ $f_0 = 278\text{kHz}$; $Q = 40800$; $A = 2\text{nm}$; $f_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 1\text{kHz}$. (a,b) : $U_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 1.5\text{V}$. $\Delta f = -10\text{Hz}$. (c,d) : $U_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 2\text{V}$. $\Delta f = -20\text{Hz}$*

Ces images font apparaître les différentes organisations de molécules présentées précédemment. Les proportions de la surface occupée par MCh, MCv et le KBr sont proches pour les deux échantillons recuits à 80 °C et 150 °C mais la taille moyenne des différents îlots a beaucoup augmenté après le recuit à 150 °C. Nous avons aussi réalisé plusieurs recuits intermédiaires à 80 °C sans observer d'évolution sur la surface des organisations.

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPPropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

Sur ces images on observe aussi les deux types de bords de marche, orientés selon les directions non polaires $\{100\}$ ou dirigés par MCv et orientés selon les directions polaires $\{110\}$. Avant le recuit à 150°C , il subsiste des zones de KBr à l'intérieur de MCv. Après ce recuit, ces zones ont disparu.

V.3.3.4 HPropCNTP/KBr(001) à faible taux de couverture ($< 1/10MC$) :

La molécule d'HPropCNTP a aussi été déposée à un taux de couverture très inférieur à la monocouche mais suffisant pour observer la formation des différentes organisations. La figure V.19 présente une image topographique et une image Kelvin d'un îlot de molécules composé des quatre organisations de molécules. Sur l'image Kelvin,

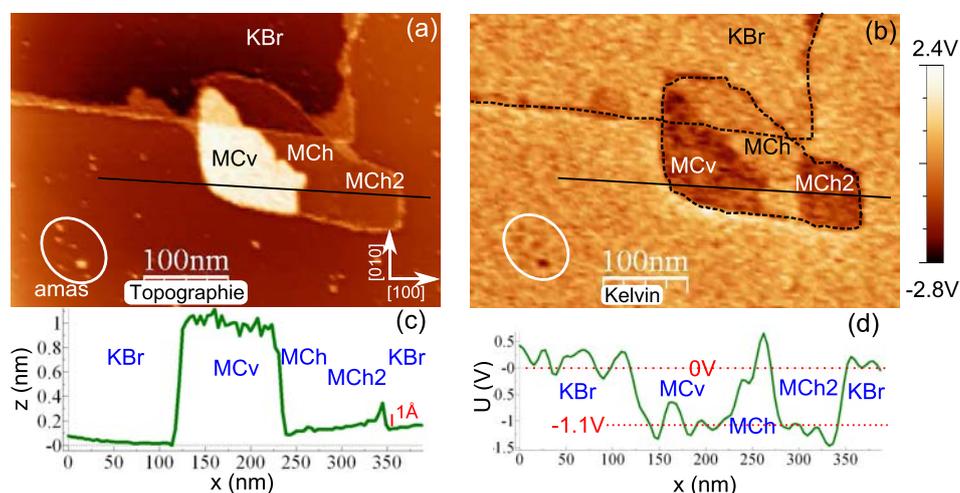


FIGURE V.19: Images topographique et Kelvin d'une surface de KBr avec des molécules d'HPropCNTP sans recuit pour un taux de couverture très inférieur à la monocouche. $500 \times 350\text{nm}^2$; $f_0 = 282\text{kHz}$; $Q = 42500$; $A = 2\text{nm}$; $\Delta f = -10\text{Hz}$; $f_{mod}^{KPFM} = 1\text{kHz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 2\text{V}$.

les deux bords de marche de KBr présents sur la surface sont indiqués. L'un d'eux suit le contour de l'îlot de molécules. Ce bord de marche forme un îlot d'une couche de profondeur.

L'organisation MCv, qui mesure bien 1.5nm de hauteur, ne possède pas les rangées qui la caractérisent après recuit. De plus, en raison de la faible taille de l'îlot, il n'est pas possible de savoir si son contraste Kelvin est bien homogène. Cependant, les deux organisations de molécules horizontales, MCh et MCh2, ne sont distinguables qu'en KPFM.

Sur les bords de marche, on observe la présence de couches de molécules présentant des contrastes Kelvin intermédiaires. Ces zones correspondent à MCh et MCh2. Sur les terrasses, des amas de molécules sont aussi visibles en topographie et pour certains en KPFM (zone entourée).

V.4 HPropCNTP/KBr(001), molécules isolées et petits amas

Dans les parties précédentes, les monocouches obtenues après des dépôts importants de molécules ont été étudiées. A chaque fois, en plus de ces monocouches, des terrasses de KBr(001) présentant des molécules isolées ou des amas comprenant jusqu'à quelques dizaines de molécules ont été observées. Dans la suite de cette partie, l'étude détaillée de ces amas et surtout des plus petits d'entre eux est présentée.

V.4.1 Description des amas observés en NC AFM et FM KPFM :

Comme il a été mentionné précédemment, ces amas sont observés dès les faibles taux de couverture et jusqu'à des taux de couverture très importants. La quantité d'amas est très supérieure au nombre de défauts présents en surface du KBr(001) à l'équilibre thermodynamique avant le dépôt de molécules. Si les amas nécessitent la présence de défauts pour être stabilisés, cela implique que les molécules sont capables de créer ces défauts, ou qu'elles peuvent s'associer à des défauts non visibles à température ambiante. Ces défauts doivent alors être suffisamment mobiles pour être non détectables en NC AFM ou FM KPFM.

La figure V.20 présente deux séries d'images acquises sur quatre amas. Entre les deux séries, la pointe est approchée de la surface, en changeant la valeur du décalage en fréquence : de $\Delta f = -10Hz$ à $\Delta f = -40Hz$. Sur chaque série, les images topographiques, Kelvin et d'excitation sont présentées. Sur la série (a,b,c), les amas ne présentent pas de structure interne en topographie, et la dissipation est faible. Pour la série (d,e,f), une structure interne apparaît dans les images topographiques et d'excitation. De plus, la différence d'excitation entre les amas et la surface est plus importante pour la seconde série. Cette augmentation de l'excitation indique la présence d'une interaction pointe molécule plus forte qu'à $\Delta f = -10Hz$. Enfin, dans les deux cas, la

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

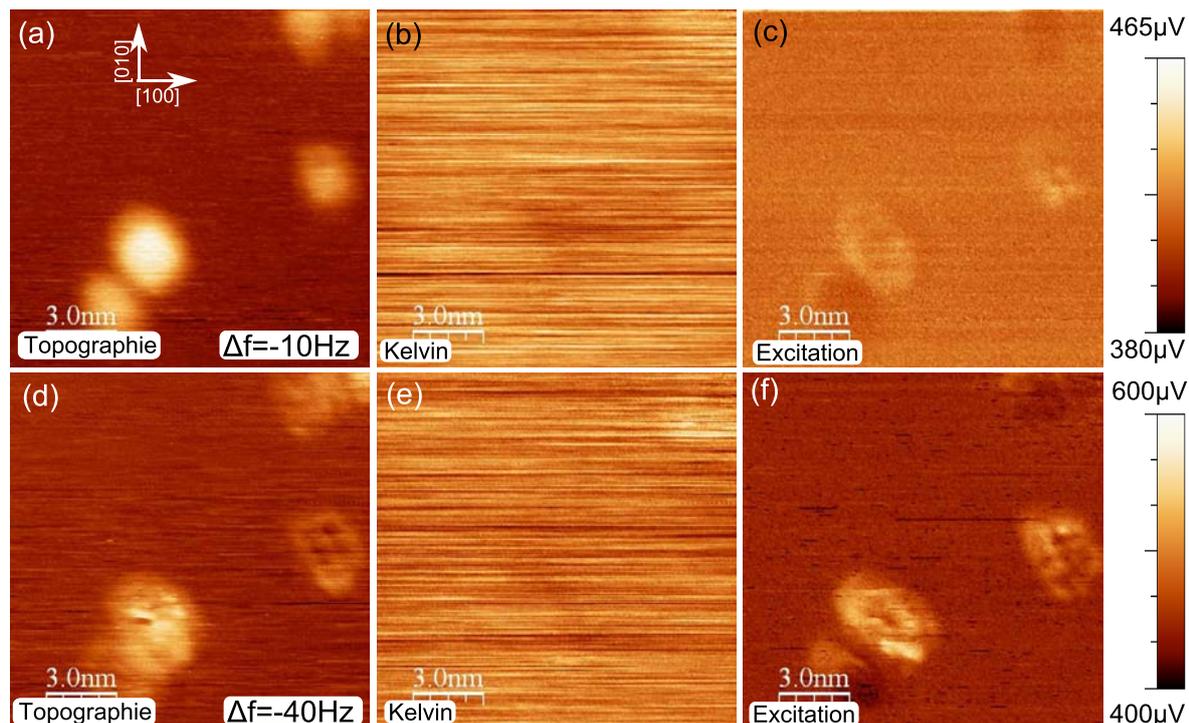


FIGURE V.20: Deux séries d'images topographiques, Kelvin et d'excitation d'amas de molécules sur KBr pour deux valeurs de décalage en fréquence. $(15\text{nm})^2$; $f_0 = 285\text{kHz}$; $Q = 45200$; $A = 5\text{nm}$; $f_{mod}^{KPFM} = 1\text{kHz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 3\text{V}$. (a,b,c) $\Delta f = -10\text{Hz}$; (d,e,f) $\Delta f = -40\text{Hz}$;

variation du signal Kelvin est très faible et la présence des amas difficilement détectable sur les images.

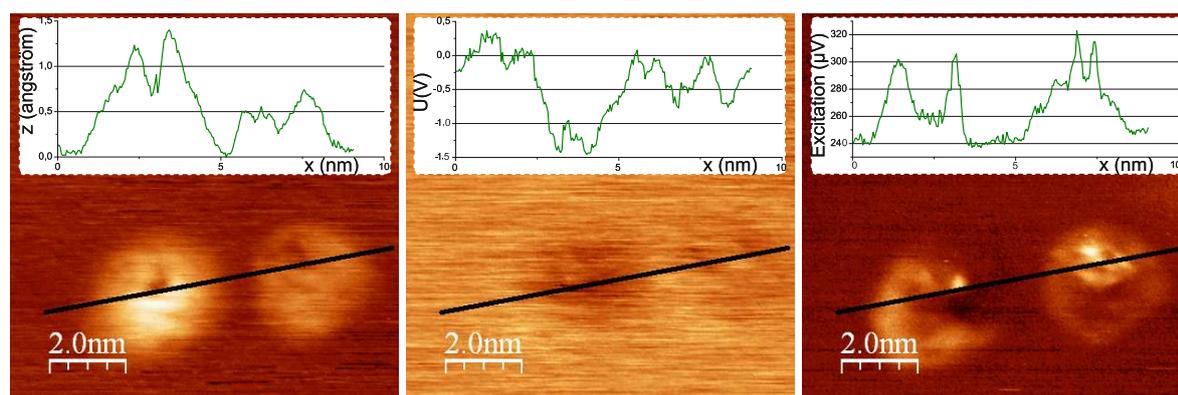


FIGURE V.21: Images topographique, Kelvin et d'excitation d'amas de molécules sur KBr. $(10\text{nm})^2$; $f_0 = 285\text{kHz}$; $Q = 45200$; $A = 5\text{nm}$; $\Delta f = -90\text{Hz}$; $f_{mod}^{KPFM} = 1\text{kHz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 3\text{V}$

Pourtant, certains amas présentent un signal Kelvin qui comme pour les monocouches de molécules peut être jusqu'à environ 1V inférieur au potentiel de la surface de KBr. La figure V.21 présente deux amas possédant de tels signaux Kelvin soit environ : $-1V$ et $-0.5V$. Une hauteur supérieure à 1\AA est mesurée pour l'un des amas, 0.5\AA pour l'autre. Ces tailles ainsi que leur forme circulaire suggèrent qu'ils sont constitués d'une seule molécule.

Nous avons imagé de nombreux amas de la molécule d'HPropCNTP et comme il est visible sur les figures V.20 et V.21, ces amas ont des aspects différents et tous ne sont pas visibles en Kelvin, ce qui laisse supposer des conformations différentes sur la surface de KBr(001). Cependant, des similitudes apparaissent pour certains d'entre eux et avec une statistique plus importante sur leurs caractéristiques, un classement pourrait être envisagé.

V.4.2 Déplacement de molécules à l'aide du NC AFM :

Dans cette partie, un déplacement volontaire de molécules va être présenté. En essayant d'étudier la structure de ces amas plus en détails, c'est à dire en approchant la pointe de la surface, des molécules ont été déplacées. Ces déplacements ont été effectués avec plusieurs pointes et plusieurs échantillons. La figure V.22 présente une série d'images acquises avant et pendant le déplacement de ces molécules. La première image topographique de la figure (a), présente la situation avant le déplacement. L'amas de molécules, dans l'encadré, est isolé sur la surface et la monocouche de molécules la plus proche est à environ 10nm. La seconde image topographique, (b), indique la situation après la manipulation. A l'amas présent initialement s'ajoutent deux molécules isolées qui ont été déplacées. Ces deux images ont été enregistrées pour des Δf différents ce qui explique les différences de contraste.

Pour chaque étape de la série d'image de la figure V.22, les flèches indiquent le sens du balayage lent de la pointe et les valeurs de Δf indiquées sont les valeurs de consigne. Toutes les images présentées ont un sens de balayage rapide de la droite vers la gauche. Les différentes étapes sont :

- **E1** : Cette étape présente une image haute résolution de l'amas initial, visible en topographie, en dissipation et en décalage en fréquence. Le décalage en fréquence est : $\Delta f = -65Hz$ pour la partie KBr. Au niveau de la molécule, le décalage en

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

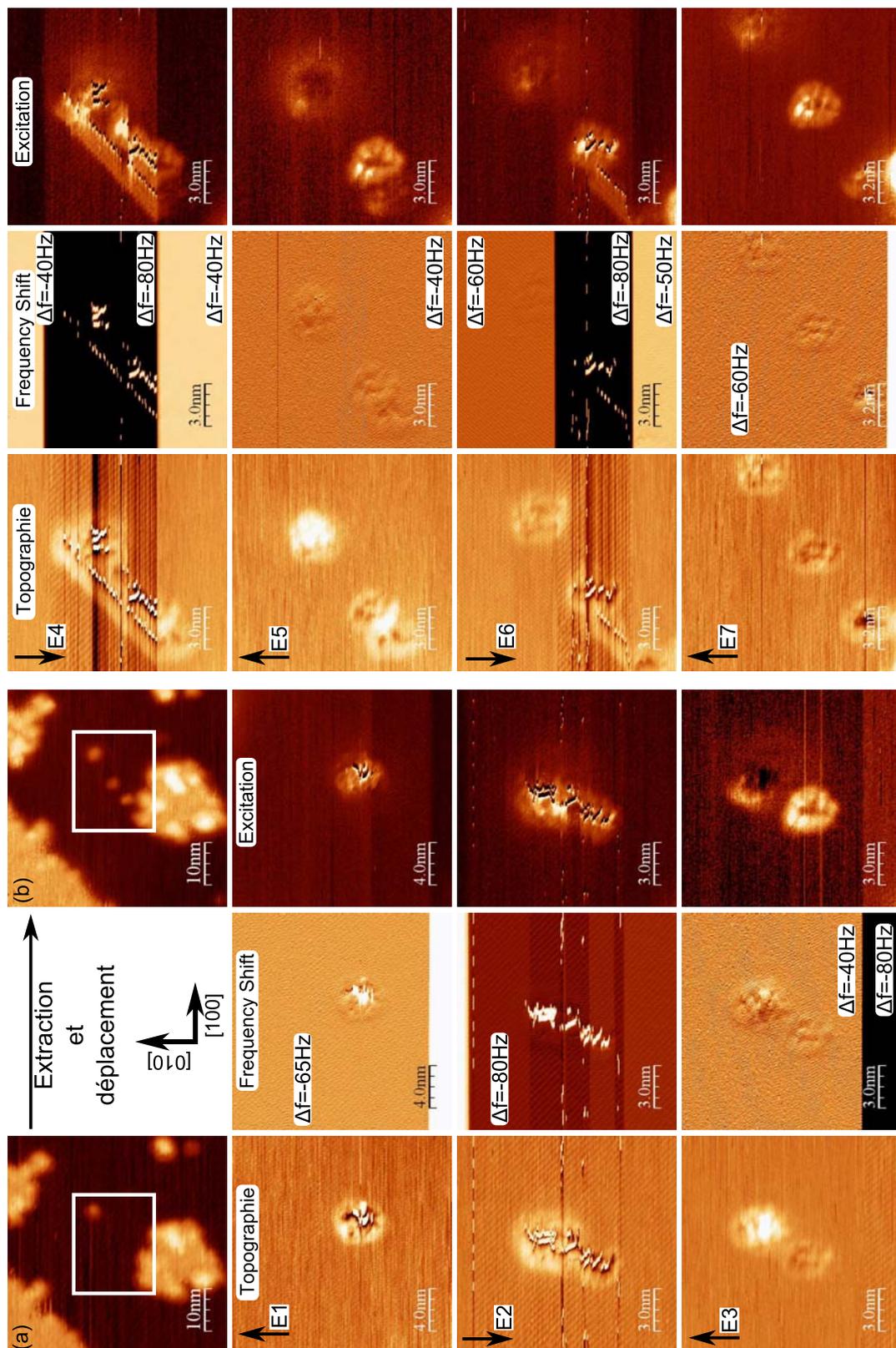


FIGURE V.22: Extraction et déplacement de molécules. Les décalages en fréquence indiqués sont les valeurs de consigne. Les flèches indiquent le sens du balayage lent.

fréquence est moins important de quelques hertz (8Hz au maximum) par rapport à la surface. Il en est de même pour les étapes E3, E5 et E7. Sur ces images, Δf a une valeur assez faible (en valeur absolue) pour ne pas provoquer le déplacement de la molécule.

E2 : Dans cette étape une molécule est déplacée. Pour cela, la valeur de Δf est abaissée à $-80Hz$ en début d'image pour que l'interaction pointe surface soit plus forte. Une trainée est observée avec de nombreux points ou traits blanc qui correspondent à des déverrouillages de la régulation par l'électronique de contrôle pour protéger la pointe, comme indiqué dans la partie I.7. Ils ont lieu à des positions proches du cœur de la molécule. La trainée observée présente une succession de portions droites et s'arrête sans intervention sur les réglages après environ 4nm.

- **E3** : Cette étape présente le résultat du premier déplacement. Δf est augmenté à $-40Hz$ pour pouvoir imager les molécules sans les déplacer. Deux amas sont visibles sur les images. L'amas initial et un nouvel amas qui lui est collé. Ce nouvel amas a un diamètre inférieur à $3nm$ et une hauteur de 0.6\AA . Ces dimensions suggèrent une molécule unique. Deux options sont possibles pour la provenance de cette molécule. Une extraction depuis l'amas initial ou un dépôt depuis la pointe. En comparant les images en dissipation de cette étape et de l'étape E1, on remarque que l'aspect de l'amas initial a changé. Ce changement d'aspect peut provenir de l'extraction de la molécule et de l'influence de la pointe.
- **E4** : Cette étape présente le second déplacement. Δf est de nouveau abaissé à $-80Hz$ au niveau de l'amas initial. Une trainée est visible pendant plus de 5nm orientée à 45° c'est à dire selon une direction polaire du KBr. Comme précédemment, on observe des déverrouillages de la pointe. L'image en dissipation de cette étape est présentée plus en détails dans la figure V.24.
- **E5** : Cette étape présente l'image retour de l'étape précédente avec un Δf augmenté. En plus de l'amas initial et de la molécule extraite, une seconde molécule est visible.
- **E6** : Cette étape présente la séparation des deux molécules, toujours par changement du Δf , abaissé à $-80Hz$ uniquement au passage de ces deux amas. Une trainée d'environ 3nm, également à 45° est observée.

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HP_{rop}CNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

- **E7** : Cette étape présente le résultat final des déplacements visibles aussi sur l'image (b). Depuis l'amas initial, deux molécules uniques isolées ont été déplacées. Ces molécules provenant, soit de la pointe, soit de l'amas initial.

La figure V.23 présente un déplacement contrôlé de 4 molécules sur la même surface. La séquence et la méthode sont similaires à celles utilisées dans la figure V.4.2 et ne sont donc pas décrites. Ces déplacements ont aussi été reproduits avec d'autres pointes et d'autres échantillons.

La figure V.24 présente plus en détails les images en dissipation aller et retour, de l'étape E4 de la figure V.22. Sur ces images, de nombreux points et traits, noirs ou blancs, ont des valeurs en dehors de la plage de contraste. Deux de ces points sont indiqués par des flèches blanches sur l'image d'excitation retour. Ces différents points correspondent à des déverrouillages de la boucle de régulation de la distance. Les valeurs de ces points ne doivent pas être prises en compte. Néanmoins, les conditions nécessaires au déplacement de la molécule ont lieu pour des interactions pointe molécules très importantes et l'électronique relève souvent la pointe afin d'empêcher le saut vers le contact.

Un profil aller et un retour sont visibles sur la figure. La dissipation y est indiquée en $eV.cycle^{-1}$. La valeur de l'excitation du cantilever libre n'est pas mesurée exactement ici, mais les valeurs mesurées pour $\Delta f = -65Hz$ et $\Delta f = -40Hz$ sur KBr(001) sont identiques et l'on peut approximer cette valeur à celle loin de la surface. De plus, on a : $A = 10nm$, $k = 40N.m^{-1}$ et $Q = 45200$. La valeur seuil de la dissipation mesurée pour le déplacement de la molécule est de $0.7eV.cycle^{-1}$. Les traits indiqués par les flèches sont produits par un déverrouillage, mais le système réengage très rapidement. Ces traits se superposent sur les deux images.

Dans cette partie, des déplacements de molécules à température ambiante sur la surface (001) d'échantillons massifs de KBr ont été présentés. Des déplacements similaires ont été effectués avec différentes pointes et différents échantillons. Sans contrôler précisément la direction du déplacement, celui-ci est réalisé volontairement par un changement du Δf par l'expérimentateur au passage de la pointe sur la molécule.

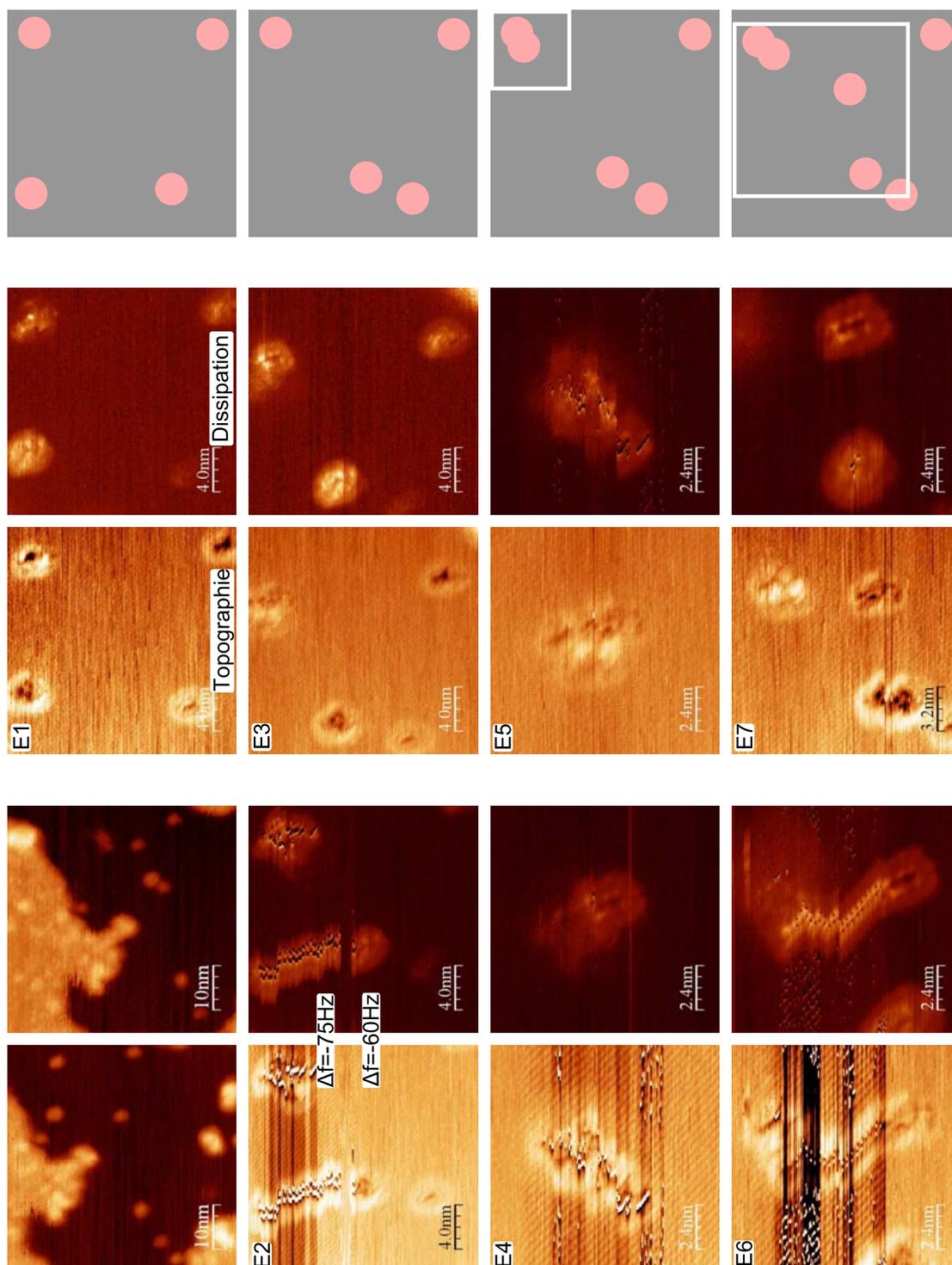


FIGURE V.23: *Extraction et déplacement de molécules. Comme pour la figure V.22, les Δf sont abaissés de -60 à -75Hz pour provoquer les déplacements. Images grand champ : $\Delta f = -5\text{Hz}$. Pour les étapes E1,3,5 et 7, un schéma est donné pour montrer la position des molécules et un encadré montre la zone imagée.*

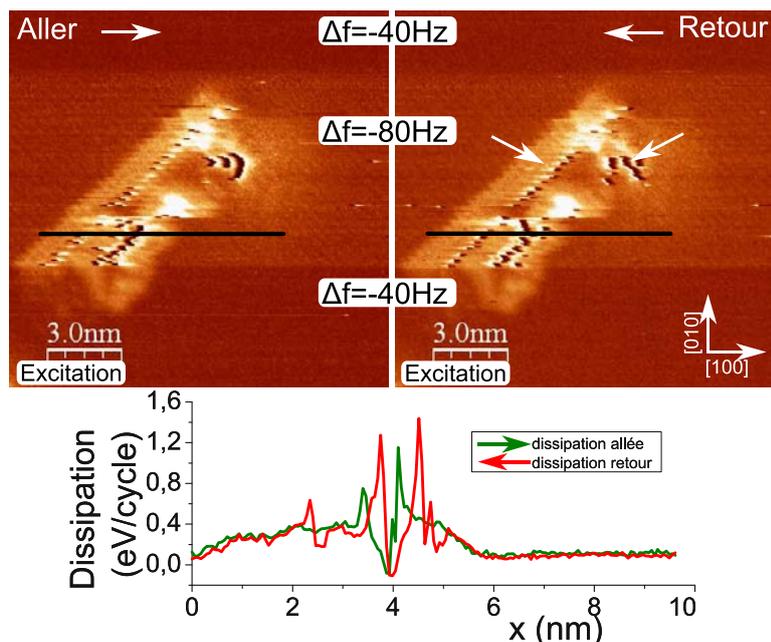


FIGURE V.24: Images en excitation aller et retour du déplacement de molécules $E4$. Les décalages en fréquence indiqués sont les valeurs de consigne. Le balayage lent est du haut vers le bas. $(15\text{nm})^2$; $f_0 = 285\text{kHz}$; $Q = 45200$; $A = 10\text{nm}$; $f_{mod}^{KPFM} = 1\text{kHz}$; $U_{mod}^{KPFM} = 3\text{V}$

Néanmoins, ces déplacements posent plusieurs questions pour la stabilisation des molécules observées. Une fois celles-ci déplacées, elles ont été observées pendant plusieurs heures sans diffuser. Dans la suite, plusieurs hypothèses seront avancées pour expliquer cette stabilisation.

V.5 HPropCNTP/KBr(001), calculs et simulations

Des calculs ont été effectués sur la molécule HPropCNTP isolée pour mieux comprendre ses propriétés d'adsorption. La description de ces calculs a été donnée dans la partie III.3. La figure V.25 présente deux vues d'une molécule sur la surface de KBr(001) dans son état d'énergie minimale.

La géométrie de la molécule adsorbée sur la surface de KBr(001) a été optimisée avec Material Studio (104) et le champ de force COMPASS (103). Le substrat de KBr est constitué de $6 \times 6 \times 3$ cellules et les deux couches supérieures sont autorisées à relaxer pendant les simulations.

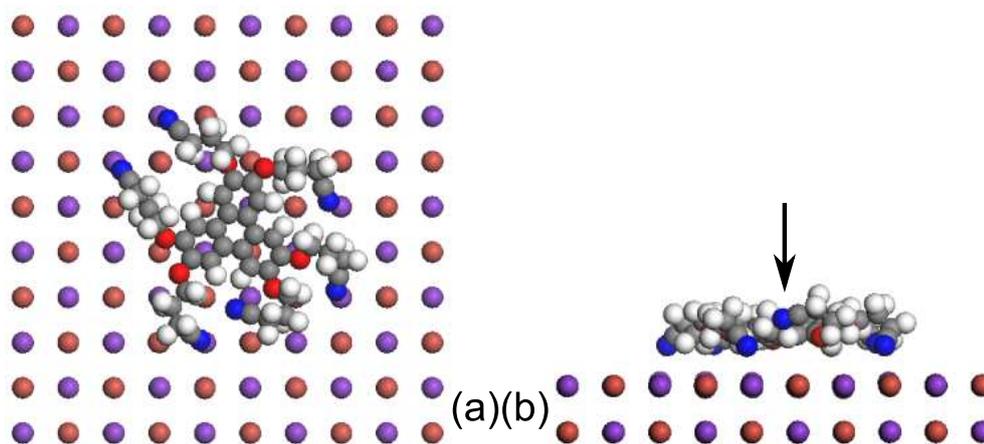


FIGURE V.25: *Vue de dessus (a) et de profil (b) de la molécule adsorbée sur KBr(001) dans son état d'énergie minimale. Les Br^- sont rouges les K^+ violets. En (b), la flèche pointe sur le groupe CN qui est plus loin de la surface que les autres.*

La molécule est liée à la surface par l'interaction électrostatique entre ses groupes CN et les ions K^+ . La présence de la chaîne propyl rend la molécule suffisamment flexible pour que 5 groupes CN soient liés à des ions K^+ . Il reste un groupe CN qui est à une distance plus importante de la surface. Les atomes d'azote qui sont liés à la surface sont à une distance moyenne de 0.28 nm des ions K^+ associés. Les atomes constituant le cœur triphénylène plan par rapport à la surface sont eux à une distance de 0.4 nm. L'énergie d'adsorption calculée est de 1.8 eV, ce qui est une valeur importante. Plusieurs contributions sont à prendre en compte pour analyser cette énergie : les interactions des 5 groupes CN avec la surface, mais aussi celle des 6 atomes d'oxygène, chargés négativement, et celle des atomes du cœur triphénylène. En calculant l'énergie d'adsorption de la molécule d'hexaméthoxytriphénylène (HMTP) (où les chaînes propyl-CN sont remplacées par des méthyles) sur KBr(001), on obtient une estimation des deux dernières contributions. La valeur obtenue est de 0.8 eV. La contribution de chacun des 5 groupes CN est donc : $E_{ad-CN} = 0.2 \text{ eV}$. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue pour les groupes CN d'une molécule dérivée du truxène disponible dans (100).

Des simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées sur la molécule d'H-PropCNTP avec le même champ de force dans l'ensemble NVT et un thermostat de Nose-Hoover. A 300 K, il apparait que la molécule diffuse par des sauts successifs des groupes CN depuis un K^+ vers un autre. Ce déplacement est similaire à celui de (99)

dans lequel la molécule dérivée du truxène donne l'impression de "marcher". L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion peut être évalué. La molécule se déplace d'environ 1 nm pendant $T = 2.5ns$. On a alors :

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{4T} \sim 10^{-10} m^2.s^{-1} \quad (V.1)$$

V.6 Interprétation et Discussion

Quatre organisations de la molécule d'HPPropCNTP ont été observées sur KBr(001) : les amas de molécules comportant de une à quelques dizaines de molécules, l'organisation verticale MCv et les deux organisations horizontales MCh et MCh2. La stabilité de ces différentes organisations a été étudiée.

Les amas n'évoluent pas avec le temps. Il en est de même pour les molécules isolées que nous avons déplacées. Celles-ci ont été observées durant plusieurs heures et aucune diffusion n'a été mesurée, ce qui est en contradiction avec les calculs si la molécule est adsorbée sur une terrasse ne présentant pas de défauts. Des calculs similaires sur une molécule dérivée du truxène ont aussi montré que les groupes CN n'empêchaient pas la diffusion des molécules (99). Pour les amas, plusieurs explications peuvent être mises en avant pour expliquer leur stabilité. Deux molécules qui se rencontrent peuvent se stabiliser mutuellement. Un calcul estimant la probabilité qu'ont deux molécules de se rencontrer lors du dépôt peut être effectué. Pour un flux F de molécules arrivant sur une surface, le temps moyen τ_F séparant l'arrivée de deux molécules sur l'aire L^2 vaut :

$$\tau_F = \frac{1}{FL^2} \quad (V.2)$$

Durant ce temps, le parcours moyen d'une molécule est de :

$$\langle L^2 \rangle = 4D\tau_F \quad (V.3)$$

En combinant ces relations, on obtient :

$$(\langle L^2 \rangle)^{1/2} \simeq \left(\frac{4D}{F}\right)^{1/4} = 1\mu m \quad (V.4)$$

avec un flux $F=3.10^{14}$ molécules.m⁻².s⁻¹ qui correspond à une monocouche de molécules horizontales (MCh) en 1000 secondes. Cette évaluation est sous estimée puisque la condition, pour deux molécules, d'arriver sur la même aire, est nécessaire mais pas

suffisante pour qu'elles se rencontrent. En considérant que la distance moyenne entre deux défauts statiques sur KBr(001) est inférieure à $1\mu m$, on montre clairement avec cette estimation que la nucléation est hétérogène, c'est à dire qu'elle est dominée par l'adsorption des molécules avec des défauts. Cette stabilisation des molécules entre elles ne peut donc pas expliquer la quantité d'amas observés.

La densité de défauts mesurée dans le chapitre II qui donnait une borne supérieure de 10 défaut pour $1\mu m^2$ n'explique pas non plus le nombre d'amas, qui ont une densité plus de 10 fois supérieure (voir par exemple la figure V.11). De plus, la zone où les molécules de la figure V.22 se sont stabilisées avait été imagée avant la manipulation et aucun défaut n'était apparent. Les défauts statiques ne peuvent donc pas expliquer la stabilisation des molécules isolées.

Deux autres types de défauts peuvent être envisagés pour expliquer le nombre d'amas et de molécules isolées observés. La présence de défauts mobiles à 300 K en surface du KBr(001) et diffusant trop rapidement pour être imagés ou la création de défauts par les molécules. Les molécules seraient alors stabilisées par ces défauts.

Si ces défauts peuvent expliquer les observations, plusieurs questions se posent quant à leur nature et leur mise en évidence. Si ces défauts sont chargés, ils devraient pouvoir être observés sous les amas. Une étude du système à 4K pourrait éventuellement figer les défauts mobiles à 300K et nous permettre de les étudier.

Nous avons aussi provoqué le déplacement de molécules et mesuré la dissipation par cycle au moment de ce déplacement. Une valeur de 0.7eV a été obtenue. Notons que cette valeur est importante, même comparée à l'énergie d'adsorption $E_{ad}=1.8eV$.

Pour les différentes organisations monocouches, les différences de stabilisation sont plus évidentes. Un démouillage a été observé pour les monocouches MCh mais pas pour les monocouches MCv. La configuration MCv est donc plus stable que la configuration MCh.

Le démouillage suggère pour la couche MCh des interactions molécules-molécules faibles n'affectant donc pas l'énergie d'adsorption des molécules. La configuration des molécules dans la couche MCh est sans doute très proche de la configuration de la molécule isolée obtenue en simulation. Dans ce cas, l'énergie d'adsorption calculée est $E_{ad} = 1.8eV$ quand 5 groupes CN interagissent avec la surface. En configuration MCv,

V. ETUDE DE LA MOLECULE D'HPpropCNTP EN NC-AFM ET FM-KPFM

où les molécules se disposent verticalement, seulement deux groupes CN sont en interaction avec les ions K^+ de la surface. Le cœur triphénylène et les atomes d'oxygène sont aussi plus éloignés de la surface. L'énergie d'adsorption de la molécule est donc donnée par celle des deux groupes CN, soit environ $E_{ad\ MCv} = 0.4eV$ au total. Cette valeur est inférieure à l'énergie d'adsorption de la configuration MCh et ne suffit donc pas à expliquer la relative stabilité de MCv par rapport à MCh. Pour expliquer la stabilité de la couche MCv, il faut alors prendre en compte l'énergie d'interaction entre molécules. Cette énergie d'interaction entre deux molécules d'HPpropCNTP ayant leurs cœurs triphénylène en configuration π -stacking, calculée avec le champ de force COMPASS, est de l'ordre de $4eV$. Cette valeur, très grande par rapport à $E_{ad\ MCh}$ permet d'expliquer la stabilité des couches MCv.

Avec ces géométries d'adsorption des molécules dans les couches MCv et MCh, les contrastes Kelvin observés peuvent être expliqués. Une molécule isolée présente à la pointe un dipôle de 12 Debye dû à l'alignement de 5 groupes CN sur des K^+ formant un dipôle orienté vers l'extérieur, selon la normale à la surface. Ce dipôle crée un décalage vers les tensions négatives du signal Kelvin (59, 109).

Dans les couches MCh, la géométrie d'adsorption des molécules est proche de celle des molécules isolées ce qui entraîne une densité de dipôles importante, expliquant le décalage du signal Kelvin. Comme toutes les molécules sont dans des configurations proches, le signal est homogène.

Pour les couches MCv, la situation est différente. Deux groupes CN permettent d'adsorber la molécule à la surface. L'ensemble de ces groupes CN crée une densité de dipôles importante aussi dirigée vers l'extérieur et crée le signal Kelvin en moyenne négatif observé pour les couches MCv. Malgré des dipôles CN orientés dans le même sens, la différence de CPD entre la surface de KBr(001) et les couches de molécules mesurée ici est de signe opposée à celle mesurée par Glatzel et al. (98). Les 4 autres groupes restant ont eux des orientations aléatoires, même lorsque les molécules sont alignées en colonnes. Les configurations adoptées par ces 4 dipôles peuvent être très différentes, ce qui entraîne des valeurs très aléatoires et inhomogènes pour le décalage du signal Kelvin. Pour MCh à 300K sans recuit, la molécule présente toujours deux groupes CN ancrés sur la surface et quatre groupes disposés aléatoirement. Seulement, comme les molécules ne sont pas arrangées en colonne, les rangées ne sont pas visibles en Kelvin.

Dans les deux couches, des zones présentant des contrastes Kelvin proches de celui du KBr ont été observées. Ces zones correspondent à des défauts pour MCh figure V.6 qui peuvent correspondre à des lacunes de molécules dans la monocouche. Pour MCv, les lignes profondes en topographie (figure V.7), présentent un contraste Kelvin élevé qui se rapproche de celui du KBr. Ces lignes profondes peuvent être dues à un ajustement de la maille de la couche moléculaire avec le KBr(001), qui laisse apparaître des rangées de lacunes de molécules. Dans les deux cas, le potentiel du KBr est accessible à la mesure de la pointe ce qui explique le décalage du signal Kelvin vers la valeur du KBr.

Pour les couches MCh2, plusieurs interrogations subsistent. En topographie, ces couches ont une hauteur de 4\AA , signe d'une disposition horizontale. Mais la valeur de leur signal Kelvin, très proche du signal de KBr, qui montre l'absence d'alignement des dipôles au sein de cette couche, suggère une disposition des molécules différente de MCh. Des molécules ont déjà été observées avec 2 structures de monocouches différentes (86). Une structure de monocouche horizontale différente où les molécules ne sont pas alignées avec leurs dipôles comme dans MCh peut expliquer le contraste de MCh2. De plus, l'organisation MCh2 a toujours été observée dans des zones confinées (figures V.19, V.16 et V.14). Ce confinement, peu impliquer une grande influence des bords de marche entourant MCh2 et provoquer une organisation différente.

Les contrastes observés pour les amas vont de valeurs identiques à celles de MCh à des valeurs très proches du KBr. Cela suggère des dispositions de molécules très aléatoires au sein de ces amas pouvant soit présenter un dipôle comme dans MCh soit se compenser.

En plus des signes des signaux Kelvin, quelques informations sont à apporter sur les valeurs de ces décalages. Nous avons mesuré des décalages qui étaient typiquement de 1V. Sur métaux, les valeurs des décalages mesurés sont bien plus faibles (110, 111). Une des raisons est l'éloignement de l'électrode métallique qui entraîne une chute importante du potentiel en surface, comme expliqué dans II.3.4. Cela rend l'analyse quantitative plus difficile, dans le cas des isolants massifs, que sur métaux.

Les signaux Kelvin observés pour MCv et MCh sont similaires et le décalage est légèrement plus important pour MCh. Néanmoins, une évaluation grossière de la densité de dipôles des deux couches montre que ceux-ci sont plus nombreux par unité de surface dans MCv que dans MCh, ce qui va à l'encontre des signaux mesurés et souligne

l'importance de la distance pointe dipôle. Ici les dipôles au sein des couches MCv sont plus éloignés de la pointe qu'au sein des couches MCh.

V.7 Conclusion :

Ce chapitre a présenté l'étude du système hexacyanopropoxytriphénylène sur KBr(001) en NC-AFM et FM-KPFM. Quatre organisations de molécules sur la surface ont été observées et étudiées. Des amas de molécules ou des molécules isolées ont été observés à tous les taux de couverture jusqu'à la monocouche. Ces amas sont figés sur la surface et dans leur très grande majorité n'évoluent pas avec le temps. Les recuits à 80 ° C et 150 ° C ne les font pas disparaître. En imagerie Kelvin, certains amas présentent un contraste différent du KBr, pouvant être inférieur de 1V, valeur qui se rapproche des contrastes Kelvin observés pour les monocouches. Plusieurs de ces amas ont pu être imagés plus précisément, des molécules isolées ont aussi été imagées et déplacées sur la surface volontairement.

En plus de ces amas, trois organisations différentes des molécules en monocouches ont été observées. Une organisation, **MCv**, composée de molécules disposées verticalement sur la surface de KBr. Le signal Kelvin de MCv est très inhomogène.

Une organisation, **MCh**, composée de molécules disposées horizontalement sur la surface de KBr. Le potentiel Kelvin de ces couches est inférieur d'environ 1V au potentiel de la surface de KBr.

Une organisation, **MCh2**, proche de l'organisation MCh : constituée de molécules disposées en monocouche horizontale. La différence entre ces deux organisations réside dans leur signal Kelvin : celui des monocouches MCh2 est très proche du signal du KBr, alors que celui de MCh est inférieur de 1V.

Ces différents types de monocouches ont été décrits en combinant les études NC AFM et FM KPFM ainsi que des simulations. La hauteur des monocouches a pu être mesurée précisément grâce à l'utilisation du KPFM et l'organisation des molécules au sein des différentes monocouches a pu être expliquée en combinant mesures et calculs. La structure au sein des couches MCh, très proche de la structure de la molécule isolée a pu être mise en évidence.

Les amas observés avec des densités importantes laissent des questions ouvertes quant à leur stabilisation. Même si une stabilisation par la rencontre de deux molécules a pu être écartée, la nécessité de la présence de défauts pose quelques problèmes. La nature de ces défauts et leur quantité sont des problèmes auxquels nous n'avons pas pu répondre.

Les études KPFM de ces différentes organisations nous ont permis de mettre en évidence les avantages de l'utilisation combinée du NC AFM et du FM KPFM, notamment par la différenciation de monocouches qui aurait été plus difficile avec le NC AFM utilisé seul.

CONCLUSION

Conclusion générale

L'objectif principal qui avait été défini pour cette thèse était d'optimiser l'adsorption de molécules organiques sur la surface de KBr(001). En effet, pour qu'une molécule puisse être utilisée comme élément actif d'un dispositif moléculaire, il est nécessaire qu'elle ne diffuse pas à température ambiante et de surcroît qu'elle puisse être manipulée par la pointe de l'AFM.

Il est également souhaitable que d'éventuels défauts de surface ne viennent pas interférer avec l'adsorption des molécules. En effet, il est difficile expérimentalement de contrôler ces défauts et la compréhension des phénomènes mis en jeu est plus complexe que sur une surface parfaite.

C'est pourquoi, dans un premier temps nous avons caractérisé la surface de KBr(001) nue, par NC AFM et KPFM. Nous avons observé après clivage à température ambiante de nombreux défauts chargés, dont la plupart disparaissent au cours de recuits, jusqu'à la température de 200 ° C, où ne subsiste sur les terrasses qu'une densité maximale de 10 défauts chargés par μm^2 .

Nous avons, dans un premier temps, étudié la molécule d'HMTP par NC AFM. Nos principales conclusions sont les suivantes :

- La molécule présente une grande longueur de diffusion (>100 nm).
- Après saturation des bords de marche, il apparait des îlots bidimensionnels, suivis par des cristallites tridimensionnels.
- Une résolution submoléculaire a pu être obtenue sur la face supérieure de ces cristallites.
- Des amas de molécules apparaissent sur les terrasses de KBr dès le début de la croissance. Ils sont immobiles et constitués d'une ou de plusieurs molécules. La densité de ces amas est largement supérieure à la densité de défauts chargés statiques évaluée précédemment.

CONCLUSION

Nous avons, dans un deuxième temps, étudié la molécule d'HpropCNTP par NC AFM et KPFM. Cette molécule diffère de la précédente par la substitution des groupes méthyles par des chaînes propyles terminées par les groupes polaires CN. Nos principales conclusions sont les suivantes :

- Là aussi, la molécule présente une grande longueur de diffusion (>100 nm).
- 3 types de monocouches coexistent sur la surface de KBr. Les deux premières (MCh et MCh2) dans lesquelles les molécules sont adsorbées à plat, la troisième (MCv) dans laquelle elles sont verticales.
- La valeur du potentiel de Kelvin indique que MCh et MCv sont polarisées par l'interaction des groupes CN avec les ions K^+ du substrat alors que MCh2 ne l'est pas. Cette phase MCh2 pourrait être une couche moléculaire en interaction faible avec le substrat.
- Comme dans le cas de HMTP, il y a apparition d'amas immobiles constitués d'une ou de plusieurs molécules. La densité est du même ordre de grandeur que pour HMTP.
- Lors de cette dernière étude, il s'est avéré possible d'extraire des molécules individuelles d'amas de molécules et les déplacer de façon semi-contrôlée.

L'apparition des amas immobiles n'est compatible avec les grandes longueurs de diffusion observées pour ces deux systèmes que si les molécules de ces amas sont piégées sur des défauts. Leur densité plus élevée que la densité de défauts observée sur la surface nue soulève un problème qui suggère les réponses suivantes :

- La molécule crée son propre défaut. Cette hypothèse paraît peu vraisemblable, car les énergies de formation de défauts sur les terrasses d'halogénures d'alcalins sont très élevées (typiquement plusieurs eV).
- Tous les défauts ne sont pas détectés sur la surface nue. Cette hypothèse paraît peu vraisemblable s'il s'agit de défauts immobiles. La combinaison NC AFM + KPFM est en effet très sensible à la présence de défauts, chargés ou non. Si par contre des défauts suffisamment mobiles existent à la surface du matériau, il est possible qu'une molécule qui diffuse puisse se combiner avec un défaut mobile, de manière à former une entité immobile.

Si cette hypothèse est exacte, elle devrait également rendre compte du fait que les molécules extraites d'un amas lors d'une manipulation restent à la place où la pointe les a laissées. Mais on comprend alors mal qu'un défaut soit toujours disponible dans cette situation. Eclaircir cette difficulté nécessitera à l'évidence un travail expérimental et théorique complémentaire. Rappelons ici que de tels amas ne semblent pas être observés dans les études parues de molécules adsorbées sur KBr (voir III.2). Il semble donc que nos molécules présentent une certaine spécificité quant à ce type d'observation.

Deux pistes s'ouvrent pour réduire le coefficient de diffusion des molécules sur KBr(001) :

- Augmenter encore l'énergie d'adsorption en substituant aux groupes CN des groupes encore plus polaires comme ceux qui sont mentionnés sur la figure V.26.

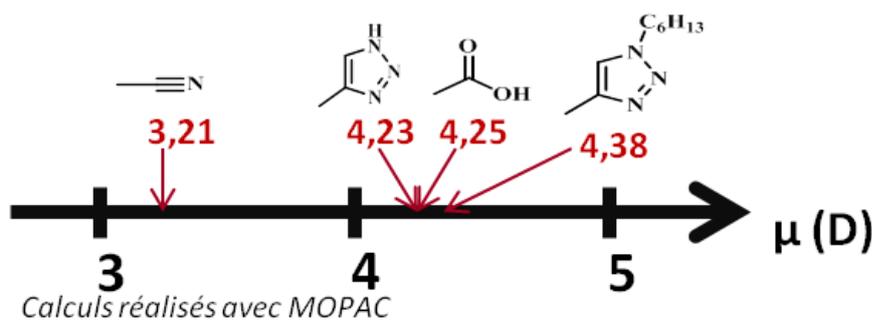


FIGURE V.26: Valeurs des dipôles calculées avec MOPAC pour différents groupes.

- Augmenter de façon contrôlée la rigidité de la molécule. En effet comme l'a montré la discussion menée dans la partie III.3, se focaliser sur une grande énergie d'adsorption est nécessaire mais pas suffisant. Passer de la molécule étudiée dans (99) qui comporte trois groupes CN à l'extrémité de pieds flexibles à HPropCNTP qui en comporte six n'a pas suffi à bloquer la diffusion à la température ambiante. L'enjeu serait maintenant de concevoir une molécule avec des groupes CN pouvant se positionner au-dessus des cations d'une surface(001) d'un halogénure d'alcalin de façon rigide, c'est-à-dire sans recourir à des pieds flexibles mais tout en gardant une énergie d'adsorption importante. En effet, imposer aux pieds de sauter tous en même temps devrait conduire à une diminution importante du coefficient de diffusion. Les méthodes de calculs qui ont été présentées dans

CONCLUSION

cette thèse seront une aide précieuse pour tester les molécules que les chimistes du groupe ne manqueront pas d'imaginer.

Par ailleurs il est prévu, dans le groupe, d'explorer les surfaces GaN(0001) et AlN(0001). Les bandes interdites de GaN et de AlN sont de 3.4 eV et de 6 eV, ce qui en fait des matériaux bien adaptés à recevoir des molécules dans le contexte de l'électronique moléculaire. L'une des raisons du choix de ces surfaces est que des indications existent d'une croissance bidimensionnelle de certains métaux sur celles-ci, ce qui est important pour le dépôt de nanoélectrodes métalliques. Mais très peu de choses sont connues sur leurs propriétés d'adsorption.

L'étude de HPropCNTP a montré les potentialités de l'utilisation complémentaire du NC-AFM et du KPFM pour l'étude de molécules sur substrats isolants. Nous avons obtenu aisément des signaux de grande amplitude et de bonne qualité, avec une résolution spatiale pouvant atteindre une dizaine de nanomètres. L'utilisation du KPFM permet de s'affranchir localement des forces électrostatiques à longue portée et ainsi d'atteindre une image topographique plus facile à interpréter. De plus, la cartographie Kelvin peut révéler des différences imperceptibles sur les images topographiques comme cela a été le cas pour les couches MCh et MCh2 du chapitre V. Comme nous l'avons discuté, le sens dans lequel se déplace le potentiel Kelvin donne le signe de la charge ou le sens dans lequel est orientée la composante normale à la surface du dipôle associé à l'objet considéré. Mais alors qu'une interprétation quantitative peut être donnée dans certains cas pour des dépôts sur surfaces métalliques (110), cela n'est pas le cas sur surface isolante. De plus, la méthode KPFM n'exploite que l'un des paramètres qui caractérisent la parabole $\Delta f(V)$ [ou Force(V)]. La valeur de la force à la tension de Kelvin et la concavité de la parabole ne sont pas utilisées par cette méthode. Il est probable que des études plus fines faites dans l'UHV sur des systèmes modèles bien caractérisés devraient permettre de mieux comprendre comment tirer parti de ces forces électrostatiques pour caractériser des molécules adsorbées sur surface isolante.

Annexes

Annexe A : Courbes de force sur MCh et KBr(001)

Des courbes $\Delta f(z)$ ont été acquises sur l'échantillon dont une image est présentée figure V.27. Ces courbes sont enregistrées à la tension de polarisation de Kelvin. On s'attend donc à ce que seule l'interaction de van der Waals soit présente, pourvu que la pointe soit suffisamment loin de la surface pour que les forces à courte portée soient négligeables.

Les courbes $\Delta f(z)$ présentées sur la figure V.28 (a) et (b) ont été acquises sur une

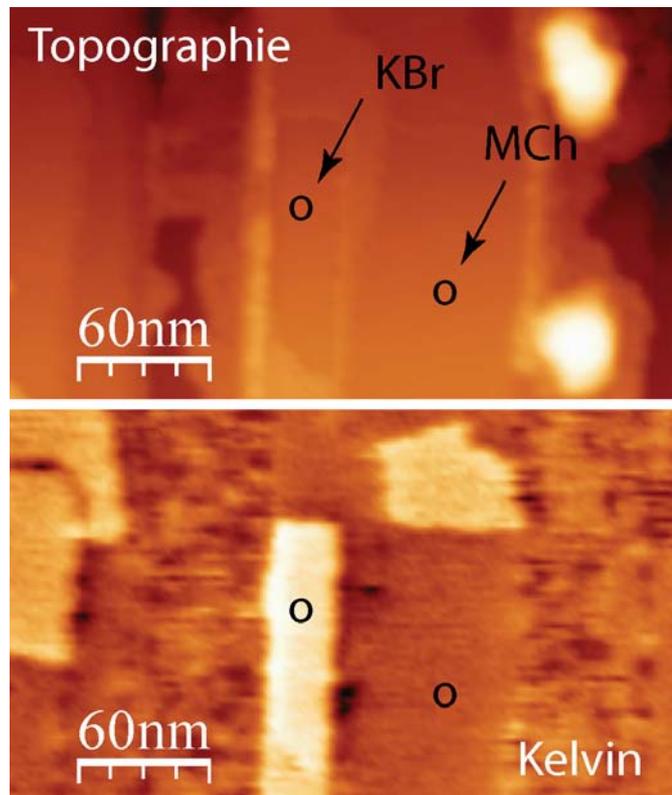


FIGURE V.27: $A_0 = 2nm$, $\Delta f = -10Hz$, $f_0 = 277,7Hz$

zone KBr et une zone MCh repérées sur la figure V.27. Le point de fonctionnement du microscope était fixé par $A = 2nm$ et $\Delta f(z) = -10Hz$. Les échelles Z de ces deux figures sont donc relatives à ce point de fonctionnement, ce qui est bien vérifié puisque les deux courbes passent par le point $(0, -10 \text{ Hz})$. La courbe (a) a été enregistrée sur KBr avec $V=1.2 \text{ V}$, la courbe (b) sur MCh avec $V=-0,1 \text{ V}$, tensions de polarisation observées sur les zones considérées de l'image Kelvin associée à l'image topographique.

Ces deux courbes peuvent être très bien ajustées par une interaction de van der Waals sphère-plan (voir expression I.1). L'introduction de cette expression dans la formule I.21 donne :

$$\Delta f = -\frac{HRf_0}{6k [(d_0 + A_0)^2 - A_0^2]^{3/2}} \quad (\text{V.5})$$

Deux paramètres sont nécessaires pour reproduire les courbes expérimentales à partir de cette expression, un premier paramètre $P_1 = \frac{HRf_0}{6k}$ qui fixe l'échelle en Δf et un second P_2 , qui fixe l'origine de l'échelle de distance pointe surface, puisque la distance qui est accessible expérimentalement est fixée par le point de fonctionnement du microscope et n'est donc qu'une échelle relative. Ce paramètre P_2 décale l'échelle z expérimentale selon $z + P_2 = d_0 + A_0$.

L'ajustement de la courbe de la figure V.28(a), obtenue sur KBr, est excellent ($R_2 = 0.999$). En prenant $k=42 \text{ N/m}$ valeur donnée par le fabricant (mais susceptible de beaucoup varier d'une fabrication à l'autre), on obtient :

$$HR = -\frac{6kP_1}{f_0} = 2.610^{-28} \text{ Nm}^2$$

Il est raisonnable de supposer que la pointe est couverte de KBr et donc de fixer $H = 5.610^{-20} \text{ J}$, valeur de la constante de Hamaker calculée dans (112) pour KBr. On obtient alors $R = 4.7nm$, qui est une valeur réaliste pour le rayon de courbure d'une très bonne pointe (le fabricant garantit $R < 7nm$).

La courbe de force de la figure V.28 (c) a été obtenue avec ces paramètres d'ajustement. Le point de fonctionnement correspondant à l'image de la figure V.27(a) a été repéré sur cette courbe. On constate que la force correspondante $F = -16pN$ est très faible, ce qui est en accord avec une distance $d_0 = 1.6nm$ très grande.

L'ajustement de la courbe de la figure V.28 (b), obtenue sur KBr, est légèrement moins bon. Les paramètres P_1 et P_2 sont un peu différents des paramètres obtenus sur KBr, ce qui est normal compte tenu de la présence de la couche moléculaire. Notons

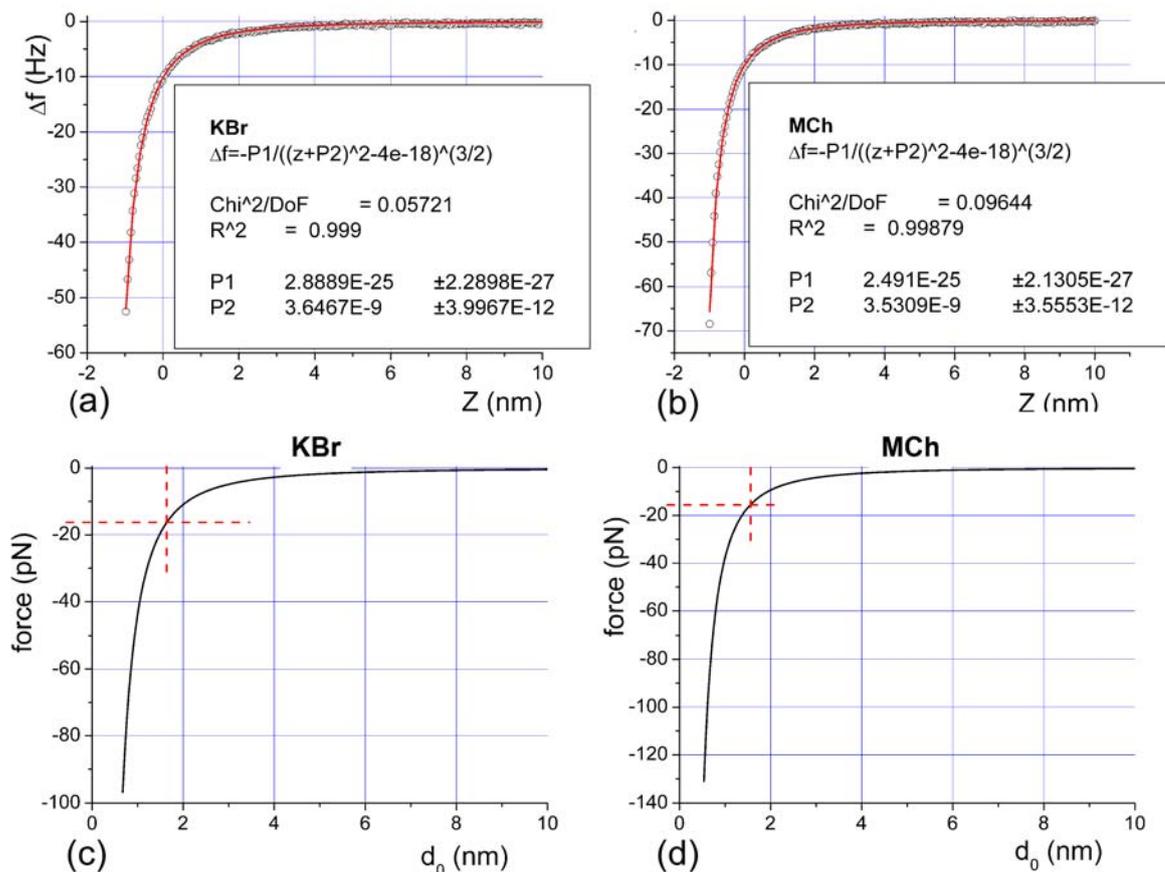


FIGURE V.28: $A_0 = 2nm$, $\Delta f = -10Hz$, $f_0 = 277.672kHz$

que l'expression V.5 n'est pas tout à fait adaptée à décrire cette situation. La courbe de force correspondante est présentée figure V.28 (d).

Ces bons ajustements ne doivent pas faire oublier que deux sources d'erreurs importantes existent dans les valeurs de k et de A_0 . Néanmoins, ces mesures montrent clairement que les conditions d'imagerie adoptées pour ces expériences de KPFM correspondent bien à un régime où seules les forces de van der Waals et les forces électrostatiques contribuent à l'interaction pointe-surface.

Annexe B : Imagerie NC AFM de la molécule d'hexacyanophénylméthoxytriphénylène sur KBr(001))

Durant cette thèse nous avons imagé une troisième molécule, en plus de la HMTP (chapitre IV) et de la HPropCNTP (chapitre V) : la molécule de 2,3,6,7,10,11-hexacyanophénylméthoxytriphénylène dont un schéma est donné figure V.29.

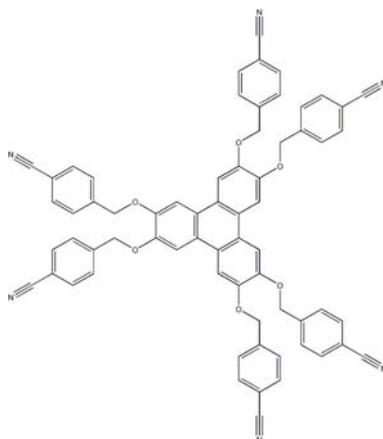


FIGURE V.29: Schéma de la molécule de 2,3,6,7,10,11-hexacyanophénylméthoxytriphénylène

Sur cette molécule, très peu d'images ont été acquises et uniquement en NC AFM. Néanmoins, des amas de petites tailles ont été observé. La figure V.30 présente les images obtenues. Sur l'image (a), une marche de KBr est visible. Sur les terrasses, plusieurs amas sont observés sans qu'aucun ne soit adsorbé sur le bord de marche. L'image (b) présente deux amas de molécules. Les images (c) et (d) présente des amas de plus petite taille qui peuvent correspondre à des molécules isolées. Sur l'image (c), 3 lobes sont observés et sur l'image (d), les rangées atomiques sont observées en plus de détails au sein de l'amas (ou de la molécule).

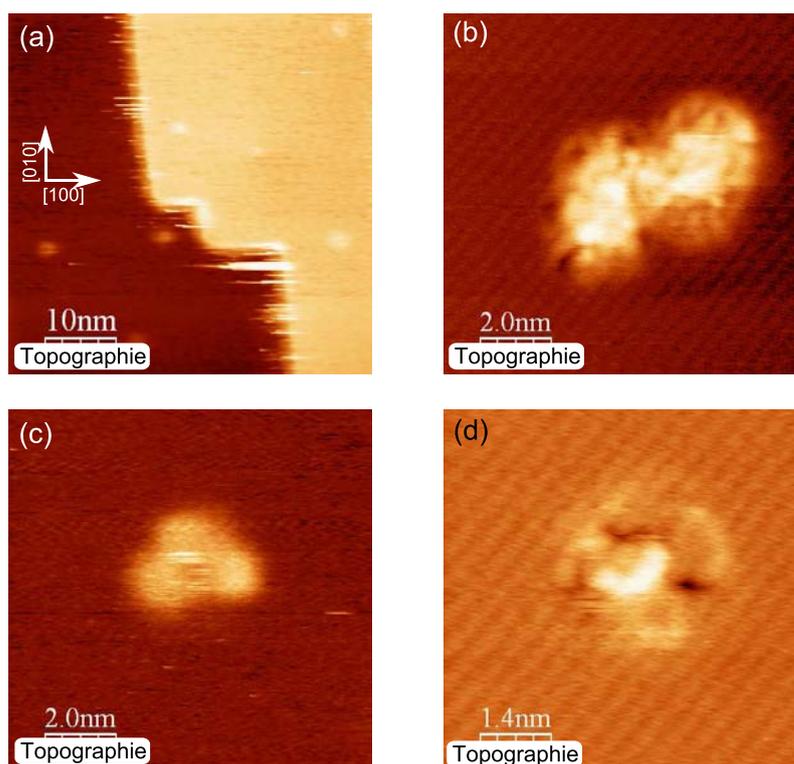


FIGURE V.30: (a) $A_0 = 2nm$, $\Delta f = -50Hz$, $f_0 = 29kHz$, (b) $A_0 = 2nm$, $\Delta f = -45Hz$, $f_0 = 288.5kHz$, (c) $A_0 = 2nm$, $\Delta f = -30Hz$, $f_0 = 296kHz$, (d) $A_0 = 2nm$, $\Delta f = -170Hz$, $f_0 = 296kHz$

References

- [1] A. Aviram and M.A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29 :277, 1974. 1
- [2] C Joachim, J K Gimzewski, and a Aviram. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 408(6812) :541–8, November 2000. 1
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Appl. Phys. Lett. 40, 178 (1981). *Applied physics Letters*, 40 :178, 1981. 1
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1) :57–61, 1982. 1, 9
- [5] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9) :930–933, 1986. 1, 7
- [6] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*, 344(6266) :524–526, April 1990. 1
- [7] D M Eigler, C P Lutz, and W E Rudge. An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope. *Nature*, 352(6336) :600–603, August 1991. 1
- [8] G Meyer, B Neu, and K. H. Rieder. Controlled lateral manipulation of single molecules with the scanning tunneling microscope. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 60(3) :343–345, March 1995. 1
- [9] G Meyer, S Zöphel, and Kh Rieder. Scanning Tunneling Microscopy Manipulation of Native Substrate Atoms : A New Way to Obtain Registry Information on Foreign Adsorbates. *Physical review letters*, 77(10) :2113–2116, September 1996. 1

- [10] Francesca Moresco, Gerhard Meyer, Karl-Heinz Rieder, Hao Tang, Andre Gourdon, and Christian Joachim. Low temperature manipulation of big molecules in constant height mode. *Applied Physics Letters*, 78(3) :306, 2001. 1
- [11] T R Albrecht, P Grütter, D Horne, and D Rugar. Frequency modulation detection using high Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 69(1991) :668–673, 1991. 2, 8, 13
- [12] Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Peter Liljeroth, and Gerhard Meyer. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, 325(5944) :1110–1114, August 2009. 2, 39, 82
- [13] <http://www.duf.cemes.fr/>. 2, 26
- [14] C Joachim, D Martrou, M Rezeq, C Troadec, Deng Jie, N Chandrasekhar, and S Gauthier. Multiple atomic scale solid surface interconnects for atom circuits and molecule logic gates. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(8) :084025, March 2010. 2
- [15] H. Guo, D. Martrou, T. Zambelli, J. Polesel-Maris, A. Piednoir, E. Dujardin, S. Gauthier, M.F. van den Boogaart, L.M. Doeswijk, and J. Brugger. Nanostenciling for fabrication and interconnection of nanopatterns and microelectrodes. *Applied Physics Letters*, 90(9) :093113, 2007. 3
- [16] Haiming Guo, David Martrou, Tomaso Zambelli, Erik Dujardin, and Sébastien Gauthier. Development of UHV dynamic nanostencil for surface patterning. *Review of scientific instruments*, 79(10) :103904, October 2008. 3
- [17] S. P. Jarvis, S.I. Yamamoto, H. Yamada, H. Tokumoto, and J. B. Pethica. Tip-surface interactions studied using a force controlled atomic force microscope in ultrahigh vacuum. *Applied Physics Letters*, 70(17) :2238, 1997. 8
- [18] Franz Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B*, 56(24) :16010–16015, December 1997. 8, 19, 20
- [19] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe. Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *Journal of Applied Physics*, 61(10) :4723, 1987. 8

-
- [20] P.K. Hansma, J.P. Cleveland, M. Radmacher, D.A. Walters, P.E. Hillner, M. Bezuanilla, M. Fritz, D. Vie, H.G. Hansma, C.B. Prater, J. Massie, L. Fukunaga, J. Gurley, and V. Elings. Tapping mode atomic force microscopy in liquids. *Applied Physics Letters*, 64(13) :1738–1740, 1994. 8
- [21] Franz J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75(3) :949–983, July 2003. 8
- [22] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer. *Noncontact atomic force microscopy*. Springer edition, 2002. 8, 10, 28
- [23] S. Morita, F.J. Giessibl, and R. Wiesendanger. *Noncontact atomic force microscopy volume 2*, volume 2. Springer edition, 2009. 8
- [24] Takeshi Fukuma, Yasumasa Ueda, Shunsuke Yoshioka, and Hitoshi Asakawa. Atomic-Scale Distribution of Water Molecules at the Mica-Water Interface Visualized by Three-Dimensional Scanning Force Microscopy. *Physical Review Letters*, 104 :2–5, January 2010. 9, 13
- [25] S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann, and J. Berger. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *The European Physical Journal B*, 2(1) :5–10, April 1998. 11, 31
- [26] Franck Bocquet, Laurent Nony, Christian Loppacher, and Thilo Glatzel. Analytical approach to the local contact potential difference on (001) ionic surfaces : Implications for Kelvin probe force microscopy. *Physical Review B*, 78(3) :1–13, July 2008. 12
- [27] Laurent Nony, Franck Bocquet, Christian Loppacher, and Thilo Glatzel. On the relevance of the atomic-scale contact potential difference by amplitude-modulation and frequency-modulation Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology*, 20(26) :264014, July 2009. 12
- [28] F. J. Giessibl. Atomic resolution of the silicon (111)-(77) surface by atomic force microscopy. *Science*, 267(5194) :68–71, 1995. 13

- [29] S Kitamura and M Iwatsuki. Observation 7X7 Reconstructed Structure on the Silicon (111) Surface using ultra High Vacuum Noncontact Atomic Force Microscopy.pdf. *Japon Journal Applied Physic*, 34 :145–148, 1995. 13
- [30] J. Polesel-Maris, M. Venegas de la Cerda, D. Martrou, and S. Gauthier. Noise in frequency-modulation dynamic force microscopy. *Physical Review B*, 79(23) :1–23, June 2009. 13
- [31] J. Polesel-Maris. *Modélisation et expérimentation en microscopie à force atomique dynamique en ultra vide*. PhD thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2005. 13
- [32] U. Durig. Relations between interaction force and frequency shift in large-amplitude dynamic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 75(3) :433, 1999. 20
- [33] J.E. Sader and S.P. Jarvis. Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 84(10) :1801, 2004. 20
- [34] J M R Weaver and David W Abraham. High resolution atomic force microscopy potentiometry. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 9(9) :1559–1561, 1991. 21
- [35] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied physics Letters*, 58(25) :2921–2923, May 1991. 21
- [36] L Kelvin, G Fitzgerald, and Francis W. Contact electricity of metals. *Philosophical Magazine*, 46(82), 1898. 21
- [37] W. A. Zisman. A new method of measuring contact potential differences in metals. *Review of Scientific Instruments*, 3 :367–370, 1932. 21, 22
- [38] P GODDARD and R LAMBERT. Adsorption-desorption properties and surface structural chemistry of chlorine on Cu(111) and Ag(111). *Surface Science*, 67 :180–194, October 1977. 21

-
- [39] K BESOCKE, B KRAHLURBAN, and H WAGNER. Dipole moments associated with edge atoms ; A comparative study on stepped Pt, Au and W surfaces. *Surface Science*, 68 :39–46, November 1977. 21
- [40] L.B. Harris and J. Fiasson. Direct determination of surface potential on sodium chloride single crystals : I . Analysis of measurements. *Journal of Physics C :solid state physics*, 18 :4845–4852, 1985. 22, 47
- [41] Ulrich Zerweck, Christian Loppacher, Tobias Otto, Stefan Grafström, and Lukas Eng. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy. *Physical Review B*, 71(12) :125424(1–9), March 2005. 24
- [42] M.A. Venegas de la Cerda. *Etudes expérimentales de surfaces et de films minces isolants par microscopie à sonde locale sous ultra vide*. PhD thesis, Université Toulouse III et CEMES-CNRS, 2008. 26
- [43] T. Hynninen, a. S. Foster, and C. Barth. Polarized Tips or Surfaces : Consequences in Kelvin Probe Force Microscopy. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 9(January) :6–14, 2011. 31
- [44] J. Lübbe, L. Tröger, S. Torbrügge, R. Bechstein, C. Richter, A. Kühnle, and M. Reichling. Achieving high effective Q -factors in ultra-high vacuum dynamic force microscopy. *Measurement Science and Technology*, 21(12) :125501, December 2010. 32
- [45] I Horcas, R Fernández, J M Gómez-Rodríguez, J Colchero, J Gómez-Herrero, and a M Baro. WSXM : a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *The Review of scientific instruments*, 78(1) :013705, January 2007. 40
- [46] M Bammerlin, R Lüthi, E Meyer, A Baratoff, J Lü, M Guggisberg, C Loppacher, C Gerber, and H Güntherodt. Dynamic SFM with true atomic resolution on alkali halide surfaces. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 294 :293–294, 1998. 43
- [47] R Hoffmann, MA Lantz, HJ Hug, PJA van Schendel, P Kappenberger, S Martin, A Baratoff, and H.J. Güntherodt. Atomic resolution imaging and force versus

- distance measurements on KBr (0 0 1) using low temperature scanning force microscopy. *Applied Surface Science*, 188(3-4) :238–244, 2002. 43
- [48] C. Barth and C.R. Henry. High-resolution imaging of gold clusters on KBr(001) surfaces investigated by dynamic scanning force microscopy. *Nanotechnology*, 15(9) :1264–1272, September 2004. 43
- [49] M A Venegas de la Cerda, J Abad, A Madgavkar, D Martrou, and S Gauthier. Step-induced tip polarity reversal investigated by dynamic force microscopy on KBr(001). *Nanotechnology*, 19(4) :045503, January 2008. 45, 55
- [50] R. Bennowitz, S. Schär, E. Gnecco, O. Pfeiffer, M. Bammerlin, and E. Meyer. Atomic structure of alkali halide surfaces. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 78(6) :837–841, March 2004. 45
- [51] A.M. Stoneham and W. Hayes. *Defects and Defect Processes in Nonmetallic Solids*. Dover, 1985. 47
- [52] M F Butman, A A Smirnov, L S Kudin, and Z A Munir. Determination of the sign of the intrinsic surface charge in alkali halides from ionic sublimation measurements. *Surface Science*, 458 :106–112, 2000. 47, 48
- [53] J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids*,. Clarendon edition, 1946. 48
- [54] K. L. Kliewer and J.S. Koehler. space charge in Ionic crystals I. General Approach with Application to NaCl. *Physical Review*, 140(4A) :1226, 1965. 48
- [55] Clemens Barth and Claude Henry. Surface Double Layer on (001) Surfaces of Alkali Halide Crystals : A Scanning Force Microscopy Study. *Physical Review Letters*, 98(13) :1–4, March 2007. 48, 49, 51, 63
- [56] T. König, G.H. Simon, U. Martinez, L. Giordano, G. Pacchioni, M. Heyde, and H.J. Freund. Direct measurement of the attractive interaction forces on F0 color centers on MgO(001) by dynamic force microscopy. *ACS nano*, 4(5) :2510–4, May 2010. 49

-
- [57] T König, G H Simon, H-P Rust, G Pacchioni, M Heyde, and H-J Freund. Measuring the charge state of point defects on MgO/Ag(001). *Journal of the American Chemical Society*, 131(48) :17544–5, December 2009. 49, 66
- [58] P Egberts, T Filleter, and R Bennewitz. A kelvin probe force microscopy of charged indentation-induced dislocation structures in KBr. *Nanotechnology*, 20(26) :264005, July 2009. 49
- [59] B.D. Terris, J.E. Stern, D. Rugar, and H.J. Mamin. Contact Electrification Using Force Microscopy. *Physical Review Letters*, 63(24) :2669, 1989. 50, 138
- [60] B D Terris, J E Stern, D Rugar, and H J Mamin. Localized charge force microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 8 :374–377, 1990. 50
- [61] Romain Stomp, Yoichi Miyahara, Sacha Schaer, Qingfeng Sun, Hong Guo, Peter Grutter, Sergei Studenikin, Philip Poole, and Andy Sachrajda. Detection of Single-Electron Charging in an Individual InAs Quantum Dot by Noncontact Atomic-Force Microscopy. *Physical Review Letters*, 94(5) :1–4, February 2005. 51, 52, 53
- [62] Laurent Nony, Adam Foster, Franck Bocquet, and Christian Loppacher. Understanding the Atomic-Scale Contrast in Kelvin Probe Force Microscopy. *Physical Review Letters*, 103(3) :1–4, July 2009. 53
- [63] Michael T Woodside and Paul L McEuen. Scanned probe imaging of single-electron charge states in nanotube quantum dots. *Science*, 296(5570) :1098–101, May 2002. 54
- [64] Lynda Cockins, Yoichi Miyahara, Steven D Bennett, Aashish A Clerk, Sergei Studenikin, Philip Poole, Andrew Sachrajda, and Peter Grutter. Energy levels of few-electron quantum dots imaged and characterized by atomic force microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(21) :9496–501, May 2010. 54
- [65] R Hoffmann, a Baratoff, H J Hug, H R Hidber, H V Löhneysen, and H-J Güntherodt. Mechanical manifestations of rare atomic jumps in dynamic force microscopy. *Nanotechnology*, 18(39) :395503, October 2007. 55

- [66] Eriko Mikamo-Satoh, Fumihiko Yamada, Akihiko Takagi, Takuya Matsumoto, and Tomoji Kawai. Electrostatic force microscopy : imaging DNA and protein polarizations one by one. *Nanotechnology*, 20(14) :145102, April 2009. 57
- [67] Clemens Barth and Claude R Henry. Kelvin probe force microscopy on surfaces of UHV cleaved ionic crystals. *Nanotechnology*, 17(7) :155–61, April 2006. 58, 59, 60
- [68] L. Nony, E. Gnecco, A. Baratoff, A. Alkauskas, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Maier, A. Wetzel, E. Meyer, and Ch. Gerber. Observation of Individual Molecules Trapped on a Nanostructured Insulator. *Nano Letters*, 4(11) :2185–2189, November 2004. 61, 79, 80
- [69] Christof Bartels, Russell Cooper, Daniel J. Auerbach, and Alec M. Wodtke. Energy transfer at metal surfaces : the need to go beyond the electronic friction picture. *Chemical Science*, pages 1647–1655, 2011. 71
- [70] Johannes V Barth, Giovanni Costantini, and Klaus Kern. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature*, 437(7059) :671–9, September 2005. 72
- [71] Jens Weckesser, Johannes V. Barth, and Klaus Kern. Direct observation of surface diffusion of large organic molecules at metal surfaces : PVBA on Pd(110). *The Journal of Chemical Physics*, 110(11) :5351, 1999. 72
- [72] M. Watkins, T. Trevethan, M.L. Sushko, and A.L. Shluger. Designing Molecular Architecture to Control Diffusion and Adsorption on Insulating Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(11) :4226–4231, March 2008. 72, 73
- [73] J. A. Venables. Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics. *Philosophical Magazine*, 27(3) :697–738, March 1973. 73
- [74] Ernst Bauer. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110(1-6) :372–394, January 1958. 74
- [75] Thomas Michely, Michael Hohage, Michael Bott, and George Comsa. Inversion of growth speed anisotropy in two dimensions. *Physical Review Letters*, 70(25) :3943–3946, June 1993. 74

- [76] Bert Müller, Lorenz Nedelmann, Bjørn Fischer, Harald Brune, Johannes Barth, and Klaus Kern. Island Shape Transition in Heteroepitaxial Metal Growth on Square Lattices. *Physical Review Letters*, 80(12) :2642–2645, March 1998. 74
- [77] Markus Kittelmann, Philipp Rahe, Markus Nimmrich, Christopher M Hauke, André Gourdon, and Angelika Kühnle. On-surface covalent linking of organic building blocks on a bulk insulator. *ACS nano*, 5(10) :8420–5, October 2011. 74
- [78] D. E. Hooks, T. Fritz, and M. D. Ward. Epitaxy and Molecular Organization on Solid Substrates. *Advanced Materials*, 13(4) :227–241, February 2001. 75
- [79] M. Fendrich and J. Krug. Ehrlich-Schwoebel effect for organic molecules : Direct calculation of the step-edge barrier using empirical potentials. *Physical Review B*, 76(12) :2–4, September 2007. 75
- [80] XueNa Zhang, Esther Barrena, Dipak Goswami, Dimas de Oteyza, Claudia Weis, and Helmut Dosch. Evidence for a Layer-Dependent Ehrlich-Schwöbel Barrier in Organic Thin Film Growth. *Physical Review Letters*, 103(13) :1–4, September 2009. 75
- [81] Gert Ehrlich. Atomic View of Surface Self-Diffusion : Tungsten on Tungsten. *The Journal of Chemical Physics*, 44(3) :1039, 1966. 75
- [82] Richard L. Schwoebel and Edward J. Shipsey. Step Motion on Crystal Surfaces. *Journal of Applied Physics*, 37(10) :3682, 1966. 75
- [83] C. Ludwig, B. Gompf, W. Glatz, J. Petersen, W. Eisenmenger, M. Möbus, U. Zimmermann, and N. Karl. Video-STM, LEED and X-ray diffraction investigations of PTCDA on graphite. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 86 :397–404, October 1992. 75
- [84] T. Kunstmann, a. Schlarb, M. Fendrich, Th. Wagner, R. Möller, and R. Hoffmann. Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on KBr(001). *Physical Review B*, 71(12) :1–4, March 2005. 75, 76, 95
- [85] S. Burke, W. Ji, J. Mativetsky, J. Topple, S. Fostner, H.-J. Gao, H. Guo, and P. Grütter. Strain Induced Dewetting of a Molecular System : Bimodal Growth of PTCDA on NaCl. *Physical Review Letters*, 100(18) :7–10, May 2008. 76, 101

- [86] T. Dienel, C. Loppacher, S.C.B. Mannsfeld, R. Forker, and T. Fritz. Growth-Mode-Induced Narrowing of Optical Spectra of an Organic Adlayer. *Advanced Materials*, 20(5) :959–963, March 2008. 76, 77, 84, 139
- [87] Sarah a. Burke, Jeffrey M. LeDue, Jessica M. Topple, Shawn Fostner, and Peter Grütter. Relating the Functional Properties of an Organic Semiconductor to Molecular Structure by nc-AFM. *Advanced Materials*, 21(20) :2029–2033, May 2009. 77
- [88] Sarah A Burke, Jeffrey M. LeDue, Yoichi Miyahara, Jessica M. Topple, Shawn Fostner, and P Grütter. Determination of the local contact potential difference of PTCDA on NaCl : a comparison of techniques. *Nanotechnology*, 20(26) :264012, July 2009. 77
- [89] S. Burke, J. Mativetsky, R. Hoffmann, and P. Grütter. Nucleation and Submonolayer Growth of C60 on KBr. *Physical Review Letters*, 94(9) :1–4, March 2005. 77
- [90] S. Burke, J. Mativetsky, S. Fostner, and P. Grütter. C60 on alkali halides : Epitaxy and morphology studied by noncontact AFM. *Physical Review B*, 76(3) :1–9, July 2007. 77
- [91] M. Körner, F. Loske, M. Einax, A. Kühnle, M. Reichling, and P. Maass. Second-Layer Induced Island Morphologies in Thin-Film Growth of Fullerenes. *Physical Review Letters*, 107(1) :2–5, June 2011. 78
- [92] J M Topple, S A Burke, W Ji, S Fostner, A Tekiel, and P Gru. Tailoring the Morphology and Dewetting of an Organic Thin Film. *J. Phys. Chem. C*, 115(1) :217–224, 2011. 78, 79
- [93] Remy Pawlak, Laurent Nony, Franck Bocquet, Vincent Oison, Michel Sassi, Jeanmarc Debierre, Christian Loppacher, and Louis Porte. Supramolecular Assemblies of 1,4-Benzene Diboronic Acid on KCl(001). *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(20) :9290–9295, May 2010. 78, 79

-
- [94] R. Bennewitz, S. Schär, V. Barwich, O. Pfeiffer, E. Meyer, F. Krok, B. Such, J. Kolodziej, and M. Szymonski. Atomic-resolution images of radiation damage in KBr. *Surface Science*, 474 :L197–L202, March 2001. 79
- [95] Jeffrey M. Mativetsky, Yoichi Miyahara, Shawn Fostner, Sarah A. Burke, and Peter Grutter. Use of an electron-beam evaporator for the creation of nanostructured pits in an insulating surface. *Applied Physics Letters*, 88(23) :233121, 2006. 79
- [96] M. Goryl, F. Buatier De Mongeot, F. Krok, A. Vevecka-Priftaj, and M. Szymonski. Leaky atomic traps : Upward diffusion of Au from nanoscale pits on ionic-crystal surfaces. *Physical Review B*, 76(7) :1–6, August 2007. 79
- [97] Jeffrey M Mativetsky, Sarah A Burke, Shawn Fostner, and Peter Grutter. Nanoscale pits as templates for building a molecular device. *Small*, 3(5) :818–21, May 2007. 79, 80
- [98] Th. Glatzel, L. Zimmerli, S. Koch, S. Kawai, and E. Meyer. Molecular assemblies grown between metallic contacts on insulating surfaces. *Applied Physics Letters*, 94(6) :063303, 2009. 80, 81, 138
- [99] Bartosz Such, Thomas Trevethan, Thilo Glatzel, Shigeki Kawai, Lars Zimmerli, Ernst Meyer, Alexander L Shluger, Catelijne H M Amijs, Paula de Mendoza, and Antonio M Echavarren. Functionalized truxenes : adsorption and diffusion of single molecules on the KBr(001) surface. *ACS nano*, 4(6) :3429–39, June 2010. 81, 84, 85, 105, 135, 136, 145
- [100] Thomas Trevethan, Bartosz Such, Thilo Glatzel, Shigeki Kawai, Alexander L Shluger, Ernst Meyer, Paula de Mendoza, and Antonio M Echavarren. Organic molecules reconstruct nanostructures on ionic surfaces. *Small*, 7(9) :1264–70, May 2011. 81, 82, 84, 85, 105, 114, 135
- [101] T. Trevethan and A.L. Shluger. Building Blocks for Molecular Devices : Organic Molecules on the MgO (001) Surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(42) :15375–15381, October 2007. 83

BIBLIOGRAPHIE

- [102] Stefan Mannsfeld, Karl Leo, and Torsten Fritz. Line-on-Line Coincidence : A New Type of Epitaxy Found in Organic-Organic Heterolayers. *Physical Review Letters*, 94(5) :1–4, February 2005. 84
- [103] accelrys.com/products/datasheets/compass.pdf. 84, 134
- [104] accelrys.com. 84, 134
- [105] A Hinaut, K Lekhal, G Aivazian, S. Bataille, A Gourdon, D Martrou, and S Gauthier. NC-AFM Study of the Adsorption of Hexamethoxytriphenylene on KBr(001). *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(27) :13338–13342, July 2011. 87
- [106] T.L. Andresen, F.C. Krebs, N. Thorup, and K. Bechgaard. Implications for Columnar Discotic Mesophases. *Chemical Materials*, 12 :2428–2433, 2000. 88
- [107] Rachid Zniber, Redouane Achour, Mohammed Zoubaïr Cherkaoui, Bertrand Donnio, Lionel Gehringer, and Daniel Guillon. Columnar mesophase from a new hybrid siloxane-triphenylene. *Journal of Materials Chemistry*, 12(8) :2208–2213, July 2002. 88
- [108] Thilo Glatzel, Sascha Sadewasser, and Martha Lux-Steiner. Amplitude or frequency modulation-detection in Kelvin probe force microscopy. *Applied Surface Science*, 210(1-2) :84–89, March 2003. 101
- [109] Yasuo Azuma, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima. Single Electron on a Nanodot in a Double-Barrier Tunneling Structure Observed by Noncontact Atomic-Force Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 96 :10–13, January 2006. 138
- [110] U Zerweck, Ch Loppacher, T Otto, S Grafström, and L M Eng. Kelvin probe force microscopy of C 60 on metal substrates : towards molecular resolution. *Nanotechnology*, 18(8) :084006, February 2007. 139, 146
- [111] P Milde, U Zerweck, L M Eng, M Abel, L Giovanelli, L Nony, M Mossoyan, L Porte, and Ch Loppacher. Interface dipole formation of different ZnPcCl 8 phases on Ag(111) observed by Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology*, 19(30) :305501, July 2008. 139

- [112] Lennart Bergström. Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70 :125–169, July 1997. 148

Etude par microscopie à force atomique en mode non contact et par microscopie à sonde de Kelvin de dérivés du triphénylène sur KBr(001) dans l'ultra vide.

L'imagerie de molécules adsorbées sur des surfaces isolantes est l'un des défis actuels pour les nanosciences et l'électronique moléculaire. L'instrument de choix pour imager une surface isolante et obtenir la résolution atomique est le microscope à force atomique en mode non contact (NC-AFM). Plus récemment, la microscopie Kelvin (KPFM), qui permet de caractériser certaines des propriétés électriques de surface est devenue une technique complémentaire au NC-AFM.

Cette thèse s'inscrit dans un programme de recherche visant à imager des molécules uniques sur des surfaces d'isolants massifs, l'objectif ultime étant de connecter la molécule à des électrodes métalliques afin de construire un dispositif à molécule unique. Une difficulté importante pour y parvenir est d'immobiliser la molécule. En effet, à température ambiante, la barrière de diffusion de la plupart des molécules sur surface isolante est trop faible et leur vitesse de diffusion trop élevée pour qu'elles puissent être imagées. La surface de KBr(001) a été choisie pour ces expériences, pour la simplicité de sa préparation et la relative facilité à obtenir la résolution atomique en NC-AFM.

Les molécules imagées dans cette thèse ont été conçues et synthétisées au laboratoire dans le but d'interagir fortement avec la surface par interaction électrostatique. Elles sont basées sur un cœur polyaromatique tryphénylène plan équipé de six groupes polaires.

La molécule d'hexaméthoxytriphénylène équipée de 6 groupes $-O-CH_3$, a été imagée en NC-AFM pour différents taux de couverture. Pour les taux de couverture importants, les images obtenues seront comparées à la structure cristalline connue du cristal moléculaire correspondant.

La molécule d'hexacyanopropoxytriphénylène, équipée de 6 groupes $-O-C_3H_6CN$ a été imagée en NC-AFM et en KPFM pour différents taux de couvertures. Les contrastes Kelvin obtenus pour différentes monocouches ou îlots sur la surface de KBr(001) seront présentés et discutés. Enfin, des images démontrant la manipulation contrôlée de la molécule d'hexacyanopropoxytriphénylène sur la surface de KBr(001) seront présentées.

MOTS CLE : Microscope à Force Atomique en mode Non Contact, Microscope à Sonde de Kelvin, Ultra Vide, Surface Isolante, Adsorption de Molécules, Electronique Moléculaire.

Non Contact Atomic Force Microscopy and Kelvin Probe Force Microscopy studies of triphenylene derivatives on KBr(001) in Ultra High Vacuum.

Imaging adsorbed molecules on insulating surfaces is one of the actual challenge for nanosciences and molecular electronic. An instrument of choice to obtain atomic resolution on insulating surfaces is the atomic force microscope working in the non contact mode (NC AFM). Recently, Kelvin probe force microscopy (KPFM) a technique able to measure electric properties of surfaces has been implemented to the NC AFM.

This thesis belong to a research program aimed to image single molecule adsorbed on insulating surfaces. The final goal of his project is to connect the molecule to metallic electrodes, in order to built an electronic device based on a single molecule. A major difficulty is to immobilize the molecule. At room temperature, the diffusion barrier is indeed to high to allow molecule imaging. The KBr(001) surface has been chosen for the experiments for it's ease of preparation and the easiness to get atomic resolution in NC-AFM.

Molecules imaged during this thesis were designed and synthesized in the laboratory in order to interact strongly with the surface by electrostatic interactions. They are based on a plane polyaromatic triphenylene core and equipped with six polar groups.

The hexamethoxytriphenylene molecule equipped with six $-O-CH_3$ groups were imaged in NC-AFM for different coverage rates. For high coverage, images are compared to the known crystal structures of the corresponding molecular crystal.

The hexacyanopropoxytriphenylene molecule equipped with six $-O-C_3H_6CN$ groups was imaged in NC-AFM and KPFM for different coverage rates. Kelvin contrasts for different monolayers or KBr surface were obtained and are presented and discussed. Finally images of the controlled manipulation of the hexacyanopropoxytriphenylene molecule on the KBr(001) surface are presented.

KEYWORDS : Non Contact Atomic Force Microscope, Kelvin Probe Force Microscope, Ultra High Vacuum, Insulating Surface, Molecule Adsorption, Molecular Electronic.