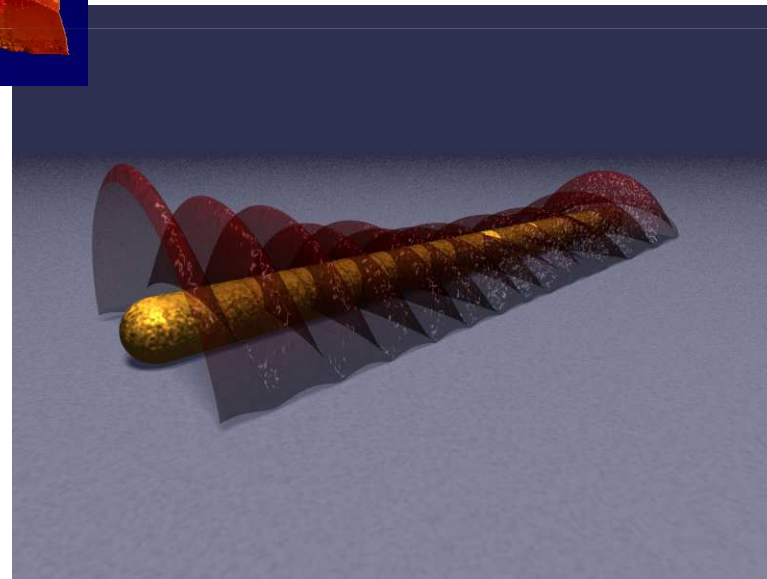
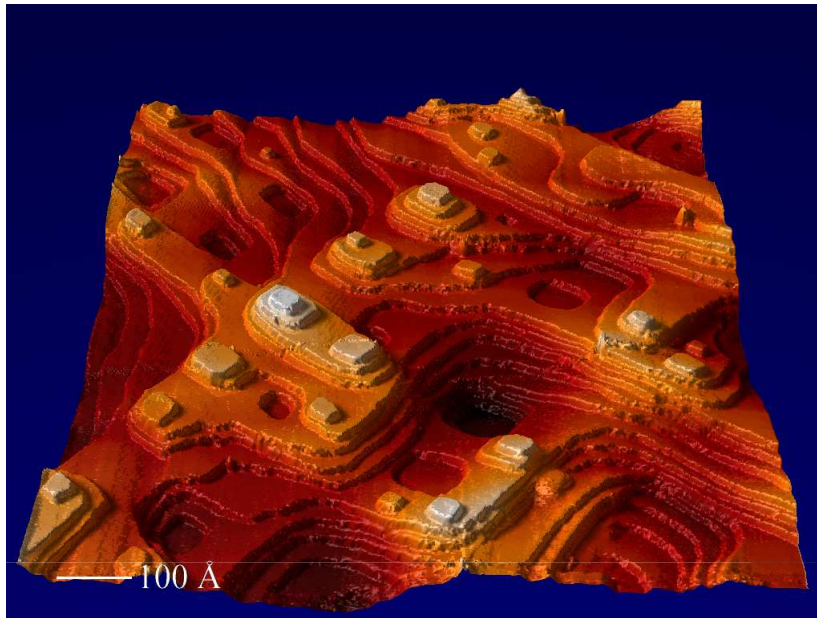


Nanostructures, élaboration & propriétés

L. Douillard
CEA IRAMIS SPCSI



Éléments, parcours professionnel

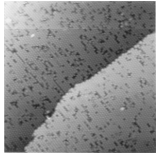
- **Doctorat (94).** Mécanismes d'endommagement en volume de la silice et du quartz, *point defect model*.

- **Activité de recherche CEA IRAMIS (95...)**
 - Physique des surfaces, plasmonique
 - Structuration du plan à l'échelle du nanomètre via mise à profit de phénomènes naturels intrinsèques (voie ascendante)
 - Propriétés physiques des nanostructures

- **Activité d'enseignement (97...)**
 - Université Paris Sud Paris XI Master 2 P & R,
 - Société française du vide (SFV)

- **Encadrement (participations directes)**
 - Doctorats 5, post-doctorats 6

- **Bibliométrie (ISI Web 2010)**
 - Nombre de publications dans des revues à comité de lecture = 50
 - Nombre de citations \approx 1000
 - Facteur H = 17



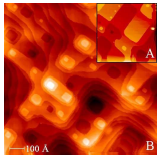
Surfaces de carbure de silicium β -SiC (001)

Reconstructions de surface, de la (3x2) aux fils atomiques



Croissance de surfaces vicinales

Instabilités cinétiques de croissance



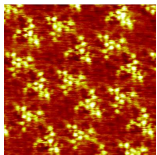
Interaction photon matière

Nanostructuration d'une surface de cuivre assistée par LASER



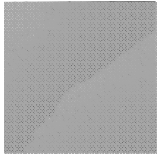
Plasmonique

Apport de la microscopie de photoémission d'électrons



Architectures supramoléculaires

Phénomènes d'auto-assemblage, dynamique moléculaire



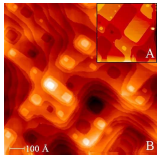
Surfaces de carbure de silicium β -SiC (001)

Reconstructions de surface, de la (3x2) aux fils atomiques



Croissance de surfaces vicinales

Instabilités cinétiques de croissance



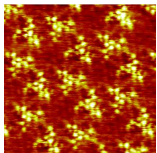
Interaction photon matière

Nanostructuration d'une surface de cuivre assistée par LASER



Plasmonique

Apport de la microscopie de photoémission d'électrons



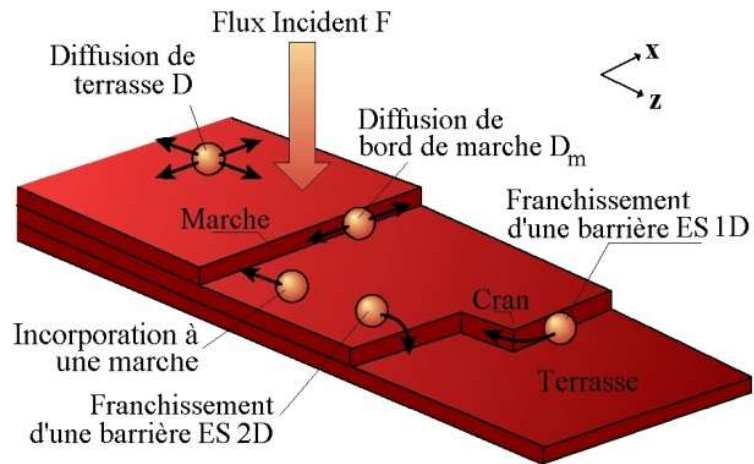
Architectures supramoléculaires

Phénomènes d'auto-assemblage, dynamique moléculaire

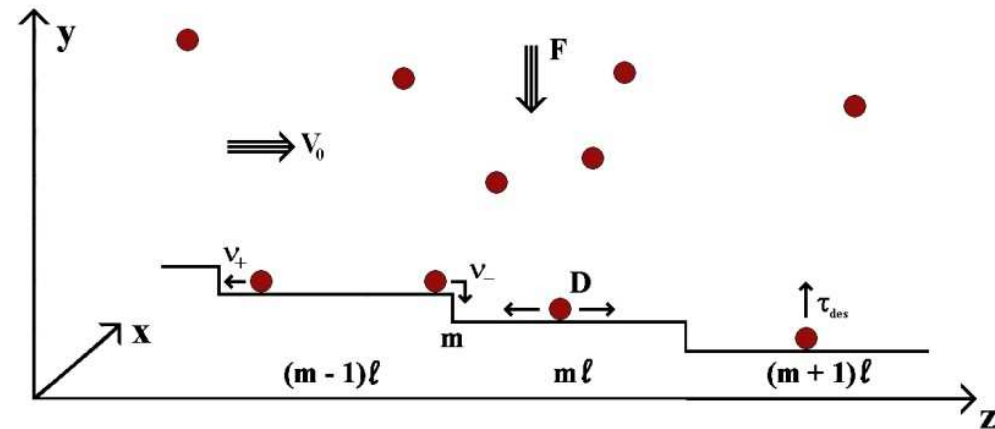


Croissance par homoépitaxie d'une surface vicinale

Cadre général - modèle cinétique de Burton, Cabrera, Frank



Processus cinétiques élémentaires



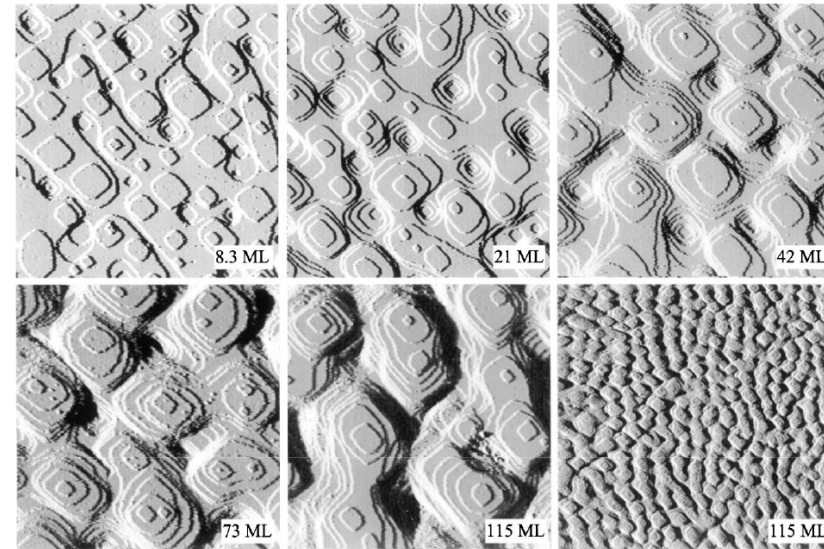
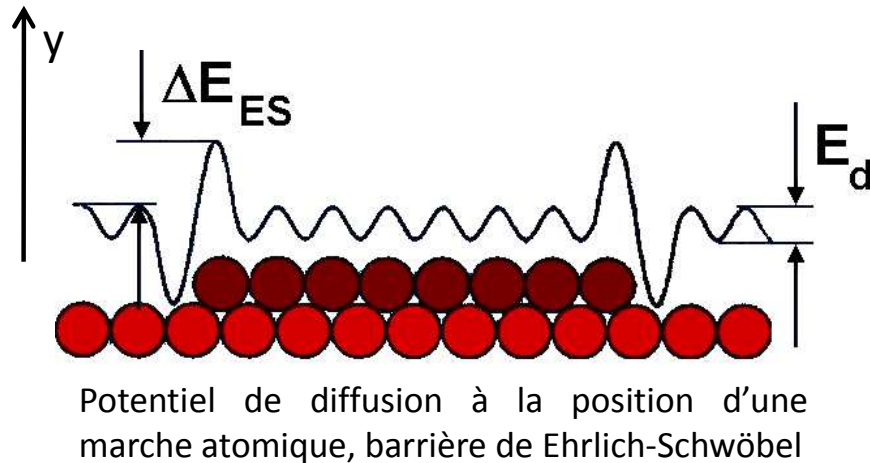
Notation d'un train de marches

- Surface vicinale = Train de marches distantes de ℓ_m
- Largeurs de terrasse $\ell_m <$ distance de nucléation L_{nucl} = incorporation des adatoms aux fronts de marche
- Pour un train régulier de marches, la vitesse de propagation d'une marche est constante $V_0 = \Omega(F - F_{eq})\ell_m$. La croissance procède par **écoulement de marches**, translation uniforme du profil de l'interface



Croissance par homoépitaxie d'une surface vicinale

Barrière de Ehrlich-Schwöbel (ES)



Instabilité de monticules Cu(001) [Ernst 94, Zuo 97]

- Incorporation asymétrique des adatoms aux fronts de marches $v_+ > v_-$
- Existence d'une barrière additionnelle à l'attachement d'un adatome à partir de la terrasse supérieure, **la barrière Ehrlich-Schwöbel (ES)**
- Conditionne la morphologie de l'interface (instabilité de monticules...)

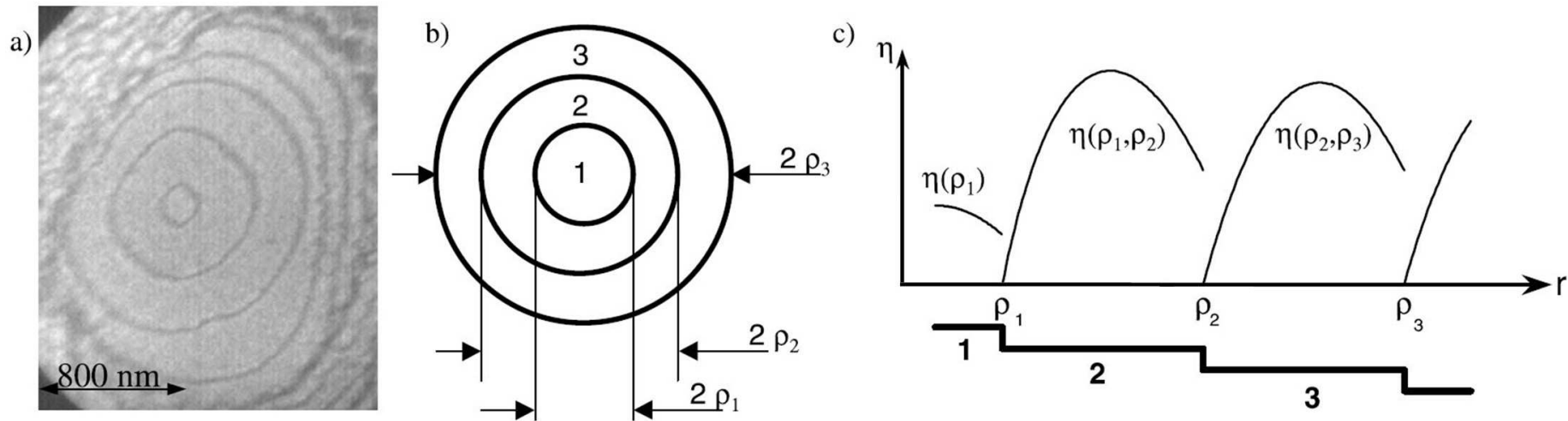


Croissance par homoépitaxie d'une surface de cuivre Cu(001)

Mesure de la barrière de Ehrlich-Schwöbel (ES)

$$\partial_t c = D \nabla^2 c(\rho) + F$$

$$V_m = \Omega D \left(\left(\frac{dc}{d\rho} \right)_{\rho_{m+1}} - \left(\frac{dc}{d\rho} \right)_{\rho_m} \right)$$



➤ Suivi par microscopie d'électrons lents (LEEM) de la cinétique de croissance d'une pyramide par homoépitaxie Cu/Cu(001)

➤ Mesure de la barrière de Schwöbel E_{ES} à partir des vitesses de fronts de marche

$$V_m = f(\text{Flux } F, \text{ rayons } \rho_{m-1}, \rho_m, \rho_{m+1}, \text{ barrière de Schwöbel } E_{ES})$$

$E_{ES} = 125 \text{ meV}$ marche $\langle 110 \rangle$ faiblement crantée



Croissance de surfaces vicinales

Instabilités morphologiques

➤ **Phénomènes physiques spontanés d'auto-organisation spatiale :**

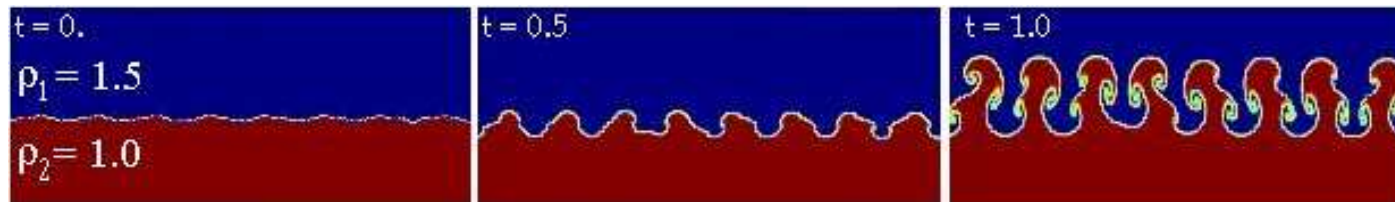
Dynamique hors équilibre, action de deux forces antagonistes, occurrence d'une structure cellulaire de longueur d'onde λ

➤ **Instabilité de Rayleigh (1883) – Taylor (1950)**

Mécanique des fluides : front entre deux fluides de densités différentes, fluide dense au-dessus

minimisation de l'énergie potentielle – action déstabilisatrice

minimisation de la longueur du front – action stabilisatrice



— temps —>

Los Alamos National Lab.

Astronomie (supernova, nébuleuses...), géologie (tectonique des plaques), météorologie, hydrodynamique (estuaire)...

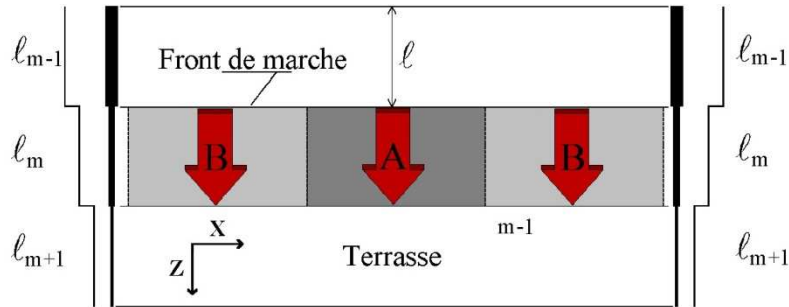
➤ **Instabilité de Turing** A.M. Turing, *Phil. Trans. Roy. Soc. London B* **237** 37 (1952)

Chimie (systèmes réaction-diffusion), morphogenèse biologique (robres animales)...



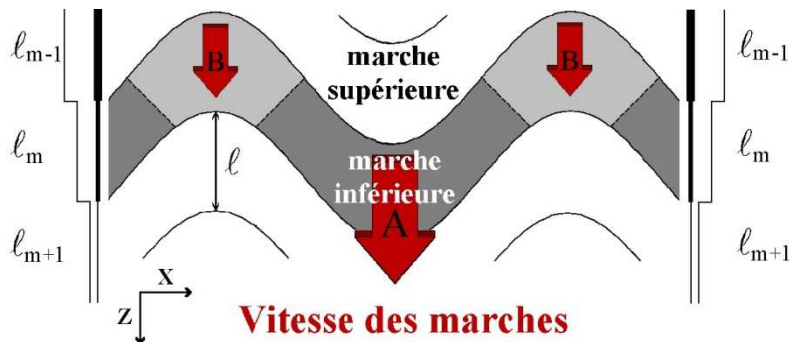
Croissance par homoépitaxie d'une surface vicinale

Instabilité de méandre – Origine physique



➤ Surfaces vicinales idéales

- Fronts de marche rectilignes
- Forte barrière Ehrlich Schwöbel de marche
- Croissance stable par **écoulement de marches** rectilignes



➤ Surfaces vicinales réelles

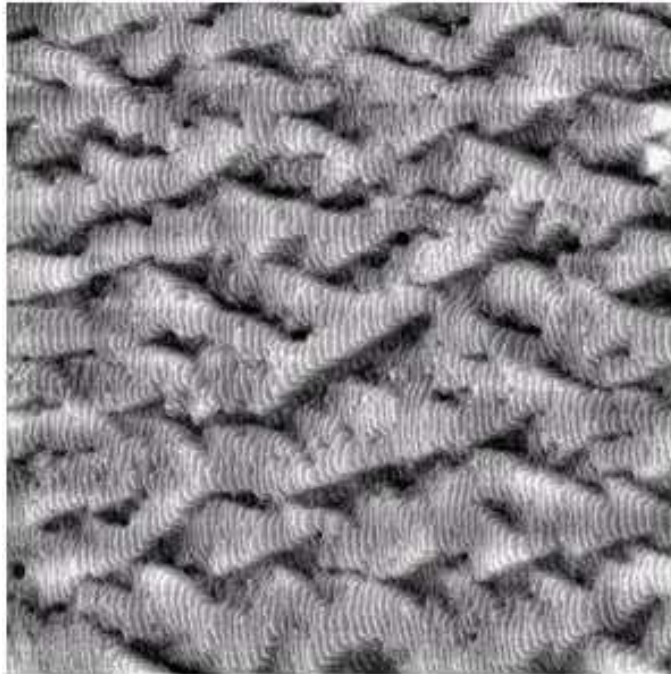
- Fronts de marche non rectilignes
- Zone de collecte + importante au devant des protubérances
- Instabilité de croissance** du train de marches

- En présence d'une barrière de Schwöbel E_{ES} de marche, croissance préférentielle des protubérances du front de marche - **Force motrice de l'instabilité de méandre**

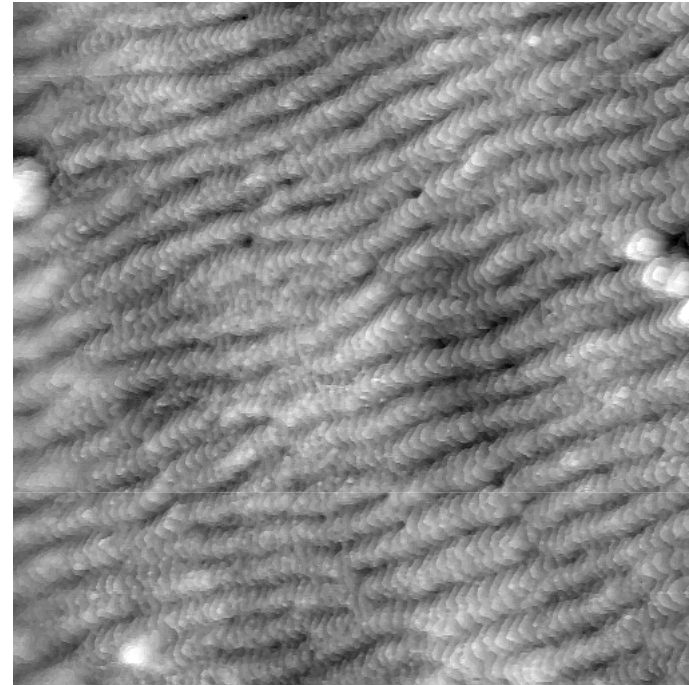


Croissance de surfaces vicinales Cu(1 1 17) & Cu(0 2 24)

Instabilité de méandre – Morphologie *post mortem*



Instabilité de méandre Cu(1 1 17) dépôt de 18 MC à $F = 3 \cdot 10^{-3}$ MC/s et $T = 275$ K. Imagerie STM (200 nm)² $T_{\text{STM}} = 150$ K



Instabilité de méandre Cu(0 2 24) dépôt de 20 MC à $F = 3 \cdot 10^{-3}$ MC/s et $T = 250$ K. Imagerie STM (130 nm)² $T_{\text{STM}} = 150$ K

➤ Instabilité de méandre (basse température $\sim T_{\text{amb}}$)

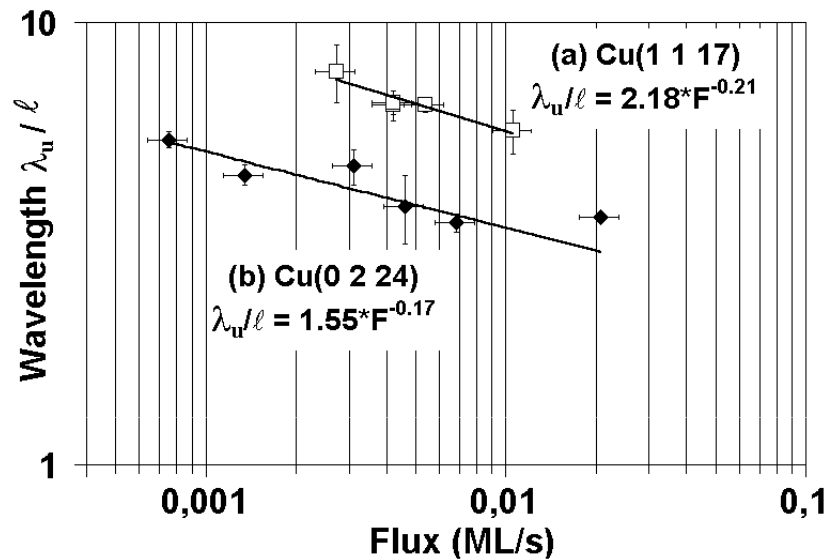
Largeur des terrasses inchangée $\ell_m = 2.17 \text{ nm}$

Marches méandrées en phase, fronts de marche compacts $\langle 110 \rangle$ en créneaux pour (1 1 17), en dents de scie pour (0 2 24)

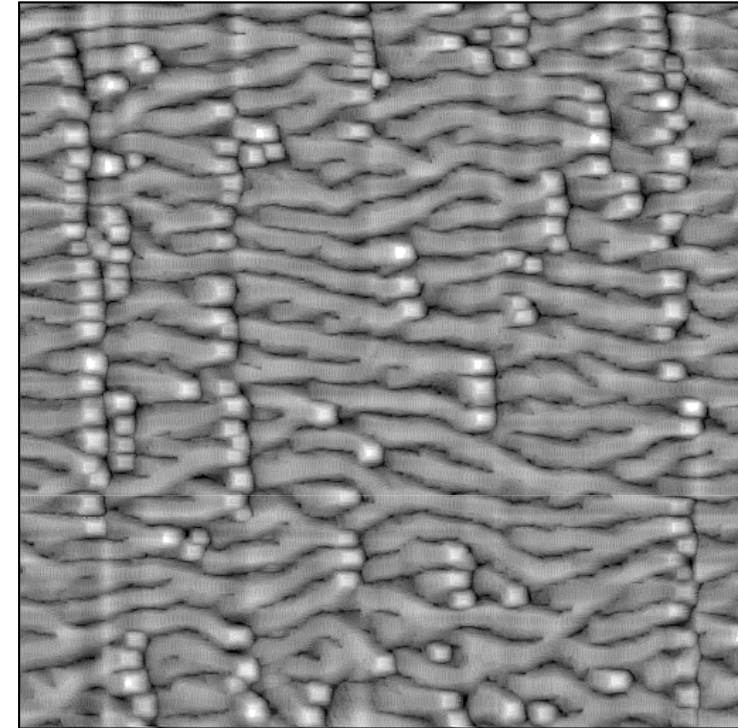


Croissance de surfaces vicinales Cu(1 1 17) & Cu(0 2 24)

Instabilité de méandre – Degrés de liberté



Évolution de la longueur d'onde du méandre λ_u avec le flux F , Cu(1 1 17) après dépôt de 18 MC à $T = 280$ K, (b) Cu(0 2 24) après dépôt de 5 MC à $T = 294$ K



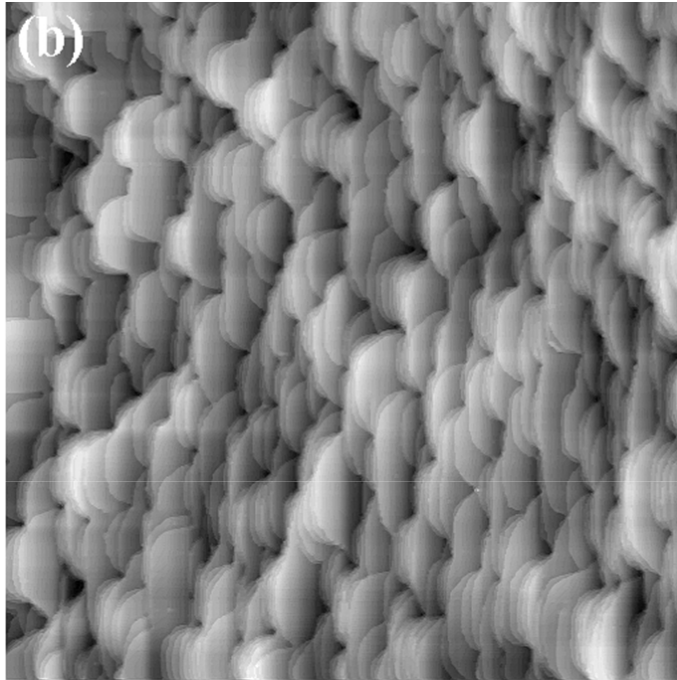
Instabilité de méandre Cu(1 1 17) à **forts taux de couverture θ** après dépôt de 80 MC à $F = 0.02$ MC/s et $T = 285$ K. Imagerie STM (400 nm^2) $T_{\text{STM}} = 150$ K

➤ Degrés de liberté : cristallographie (orientation front de marche, largeur des terrasses), flux F , température T , taux de couverture θ

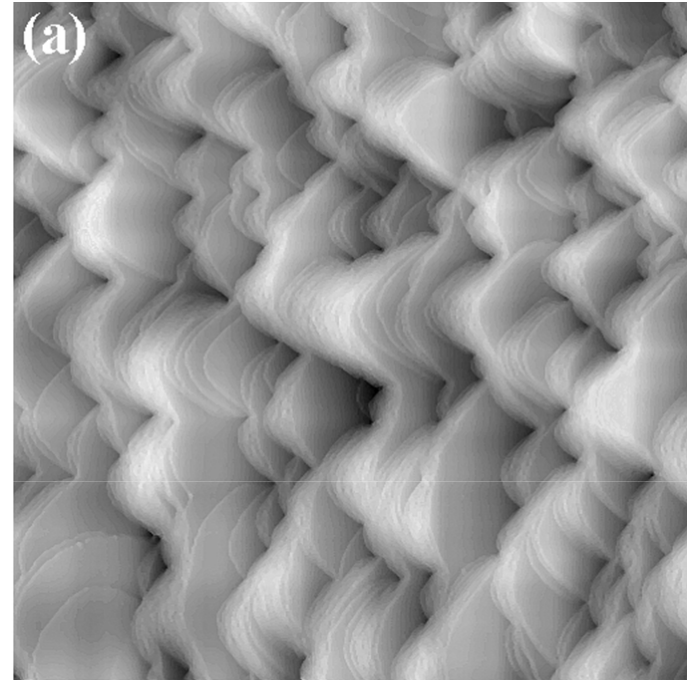


Croissance de surfaces vicinales Cu(1 1 17) & Cu(0 2 24)

Instabilités de mise en paquets – Morphologie *post mortem*



Régime de facettage. Cu(1 1 17), dépôt $\theta = 20$ MC, $F = 2 \times 10^{-2}$ MC.s⁻¹, $T = 450$ K. Images STM (330 nm)² $T_{STM} = 150$ K



Régime de facettage. Cu(0 2 24), dépôt $\theta = 32$ MC, $F = 2 \times 10^{-2}$ MC.s⁻¹, $T = 450$ K Images tunnel (330 nm)² $T_{STM} = 150$ K

➤ **Instabilité de mise en paquets (haute température $T > T_{amb}$)**

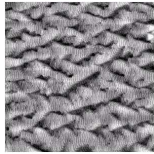
Mise en paquets des marches, apparition de larges terrasses (001)

Paquets de marches en créneaux pour (1 1 17), en dents de scie pour (0 2 24)

Morphologie en écailles

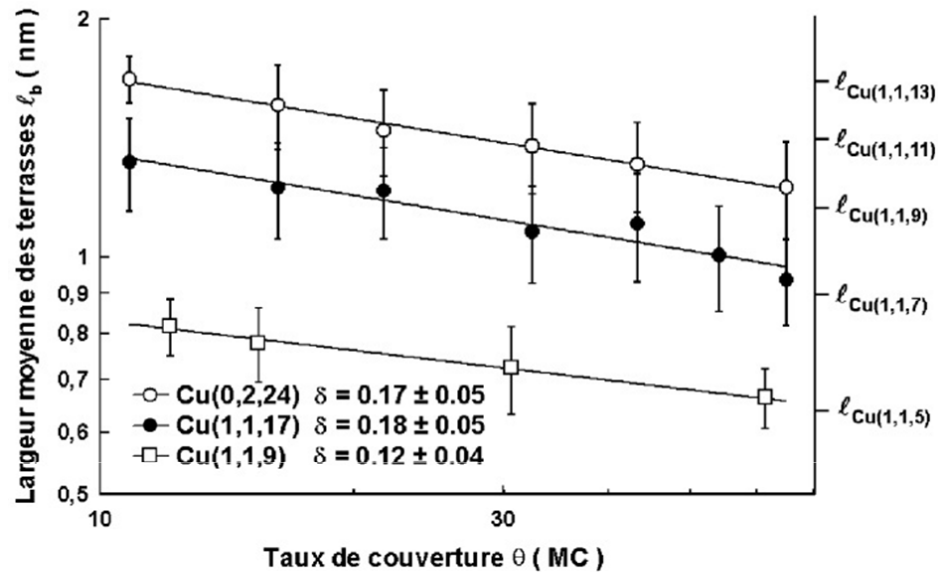
Thèse N. Néel - From meandering to faceting, is step flow growth ever stable?

N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard, H.-J. Ernst, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 226103; *J. of Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) S3227

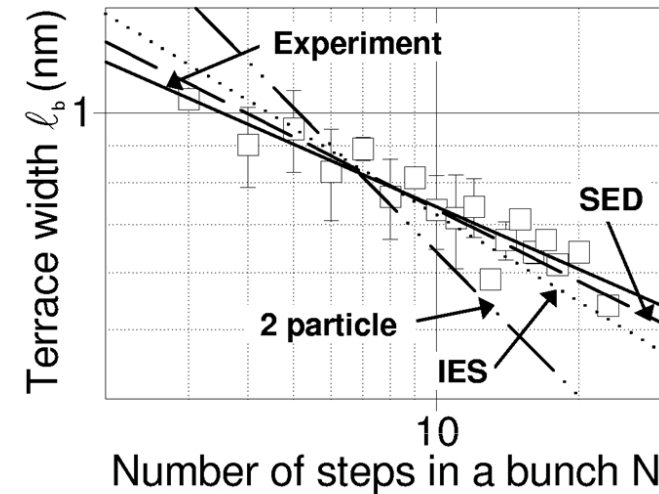


Croissance par homoépitaxie d'une surface vicinale

Instabilités de mise en paquets – Degrés de liberté



Largeur moyenne des terrasses au sein d'un **paquet avec le taux de couverture θ** . (1 1 17), (0 2 24) $F = 0.018$ MC/s, $T = 445$ K; (1 1 9) $F = 0.023$ MC/s et $T = 395$ K



Largeur moyenne des terrasses au sein d'un paquet de marches pour Cu(1 1 9). Ajustements sur une loi puissance $l_b \propto N_b^{-\gamma}$

- (i) mécanisme ES inverse (IES)
- (ii) diffusion de ligne $\gamma = 1/3$ (KESE-SED)**
- (iii) croissance à deux particules $\gamma = 2/3$

➤ Degrés de liberté : cristallographie (orientation fronts de marche, largeur des terrasses), flux F , température T , taux de couverture θ

Thèse N. Néel - From meandering to faceting, is step flow growth ever stable?

N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard, H.-J. Ernst, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 226103; *J. of Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) S3227



Croissance par homoépitaxie d'une surface vicinale

Instabilités cinétiques de croissance – Conclusion

➤ **Instabilité de méandre**

Morphologie, long. d'onde $\lambda_u = f(F, T)$, mise en phase du train de marches, absence de mûrissement long. d'onde λ_u , nucléation de monticules...

➤ **Instabilité de mise en paquets**

Morphologie, coexistence méandres & paquets de marches, influence de la largeur des terrasses l et de la température T , mûrissement des facettes, absence de nucléation de monticules...

➤ Hypothèse (04) = **mécanisme à forte barrière ES de cran, *kink Ehrlich Schwoebel effect KESE***

1^{ère} mesure expérimentale barrière de cran (07) 0.23 eV (marche compacte) = forte barrière de cran

➤ **Questions ouvertes**

Fronts de marche ouverts, influences relatives barrières de cran / de marche, coexistence des instabilités de méandre et de mise en paquets, influence des impuretés...



Croissance par homoépitaxie d'une surface vicinale de cuivre

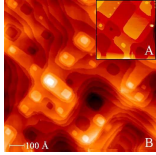
Instabilités cinétiques de croissance - Conclusion

- Mise en évidence expérimentale d'instabilités déterministes lors de la croissance d'une surface vicinale par homoépitaxie.
 - (i) **Outils pour la nanostructuration planaire des surfaces par voie ascendante**
 - (ii) **Physique au-delà du modèle standard des instabilités de Bales & Zangwill**

- Active littérature à dominante théorique : T. Ala-Nissila, G. S. Bales, T. L. Einstein, T. Frisch, J. Krug, C. Misbah, M. V. R Murty, O. Pierre-Louis, A. Pimpinelli, P. Politi, T. S. Rahman, Y. Saito, P. Šmilauer, A. Verga, J. Villain, A. Zangwill...

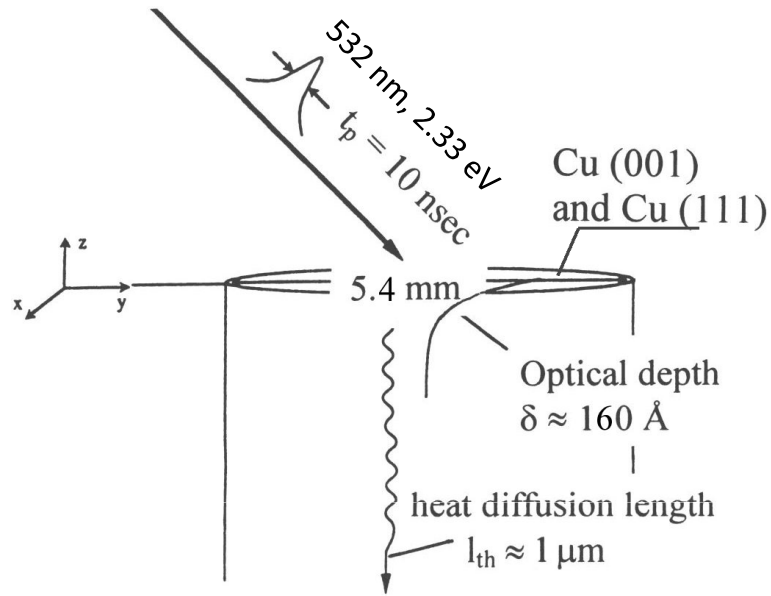
- Peu d'investigations expérimentales Cu, Si...

À suivre...

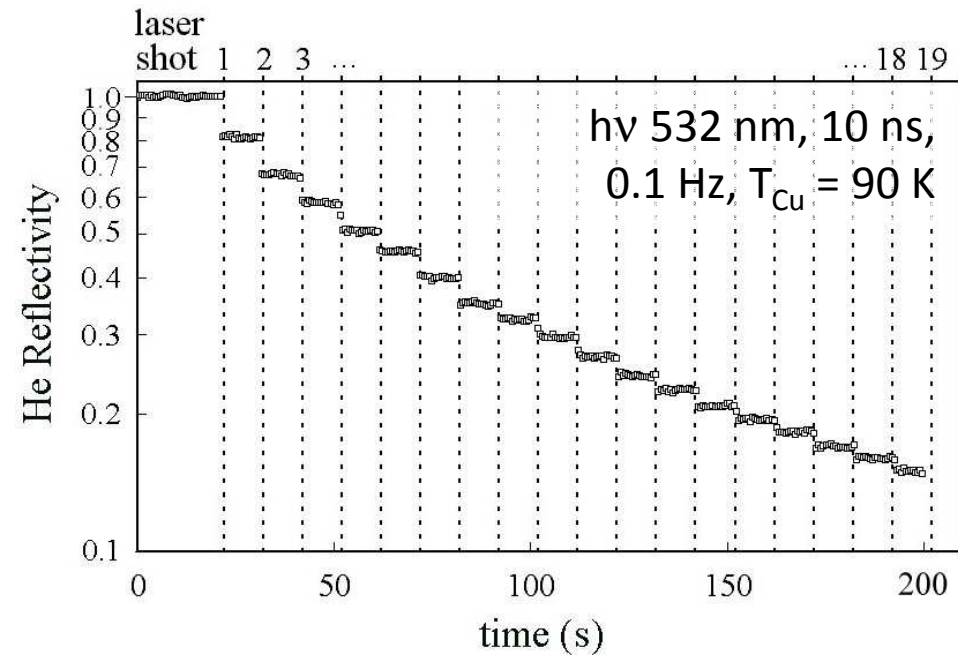


Interaction photon matière

Nanostructuration d'une surface de cuivre assistée par LASER



Principe expérience

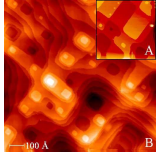


Réflectivité d'atomes He d'une surface Cu(111) sous excitation LASER

- Endommagement cumulatif après chaque tir LASER $\lambda = 532$ nm (visible, vert)
- Aucun endommagement après n , $n > 300$ tirs LASER $\lambda = 1064$ nm (IR)
- Nanostructuration de la surface = création de marches atomiques
- Dépendance spectrale \neq comportement usuel des métaux sous excitation optique

Interband electronic excitation-assisted atomic scale restructuring of metal surfaces by nanosecond pulsed laser light

H.-J. Ernst, F. Charra, L. Douillard *Science* **279** (1998) 679



Interaction photon matière

Nanostructuration d'une surface de cuivre assistée par LASER

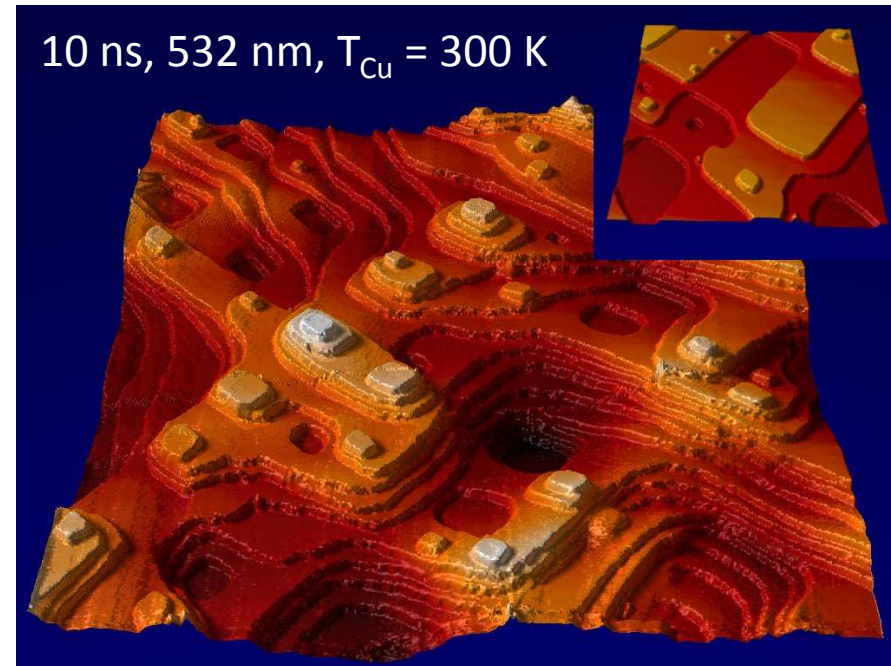
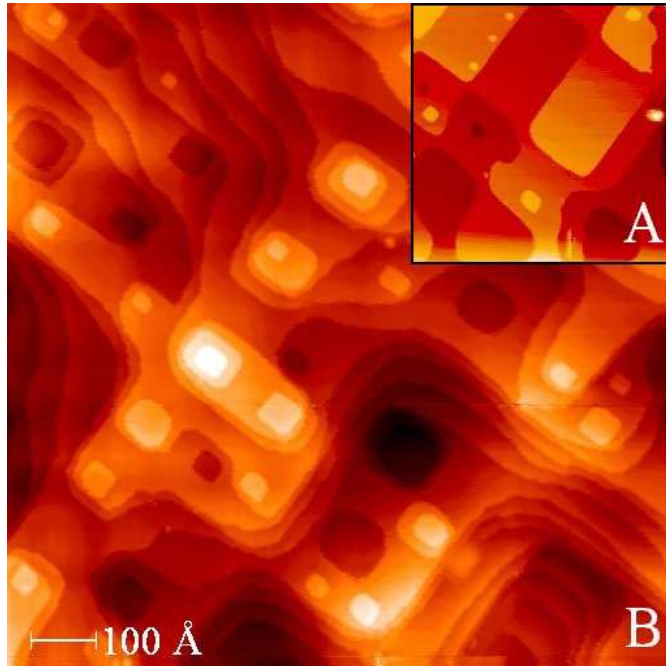
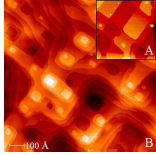


Image tunnel (100 nm)², surface Cu(001) après 12 tirs LASER (A) et 300 tirs LASER (B)

- Endommagement *post mortem* ($T = 300 \text{ K}$) = Motifs pyramidaux (monticules)
- Endommagement réversible, via un recuit à $T = 560 \text{ K}$

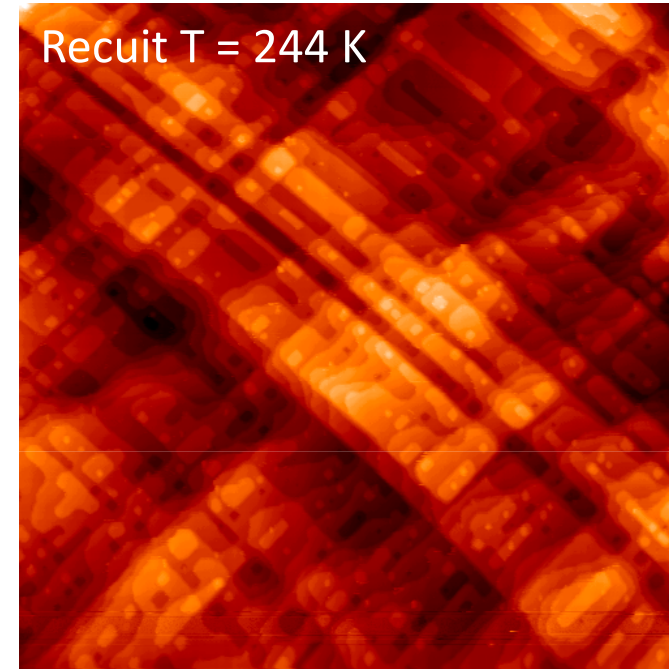
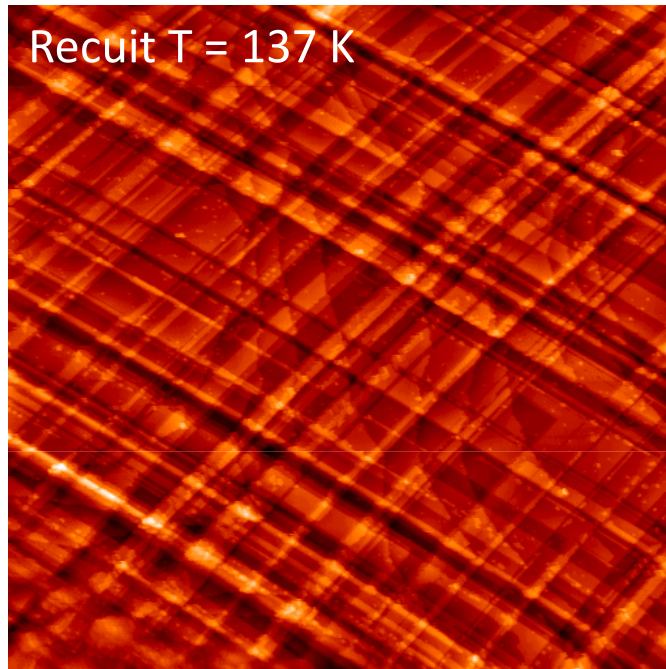
Interband electronic excitation-assisted atomic scale restructuring of metal surfaces by nanosecond pulsed laser light

H.-J. Ernst, F. Charra, L. Douillard *Science* **279** (1998) 679



Interaction photon matière

Nanostructuration d'une surface de cuivre assistée par LASER

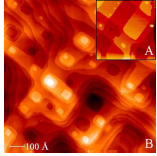


Images STM Cu(001) $(200 \text{ nm})^2$ 10 tirs, 10 ns, 532 nm, 14 MW/cm², 114 K

- Endommagement primaire = Activation du système de glissement
- Fortes contraintes thermomécaniques \neq faible échauffement de la cible $< \Delta T_{\text{min}} = 130 \text{ K}$
- Fort échauffement local? Localisation de l'énergie absorbée par modes plasmon?

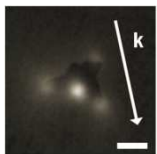
Nanostructuration of Cu(100) surface by laser irradiation below macroscopic damage threshold.

T. Maroutian, L. Douillard, F. Charra, Z. Korczak, H.-J. Ernst (2002)



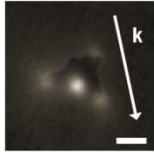
Interaction photon matière

Nanostructuration d'une surface de cuivre assistée par LASER



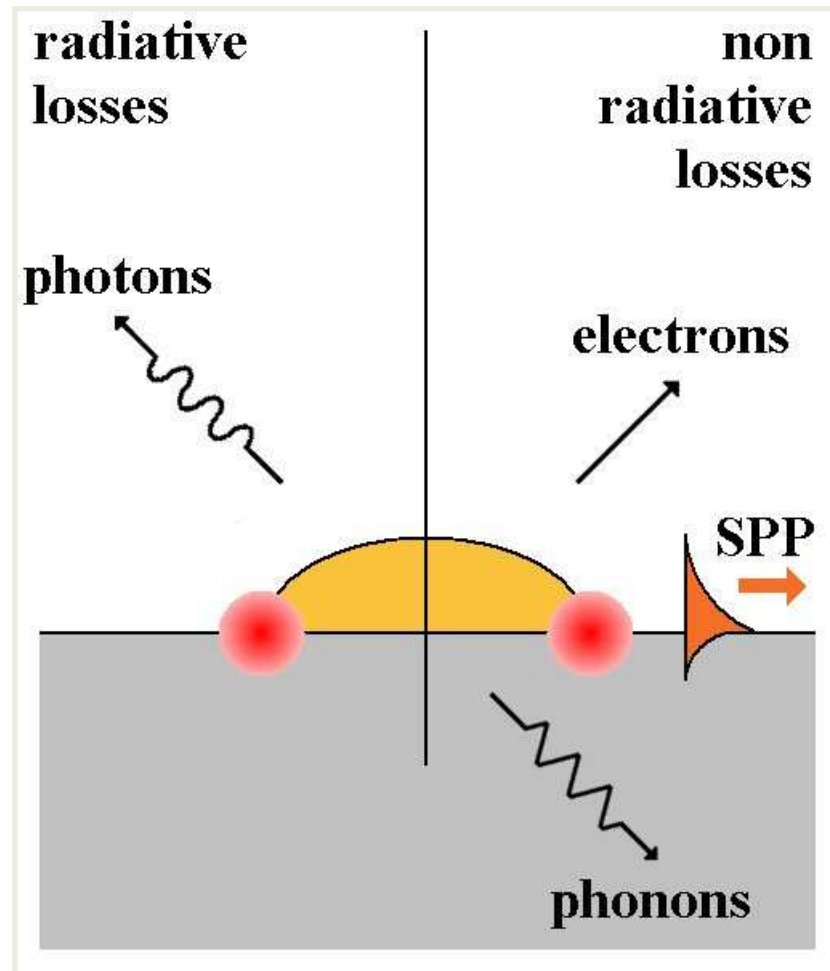
Plasmonique,

Apport de la microscopie de photoémission d'électrons



Cartographie du champ proche à l'échelle du nanomètre

Canaux de désexcitation d'un plasmon de surface



➤ Canaux de désexcitation d'un plasmon de surface

.pertes radiatives (photons) : diffusion, luminescence

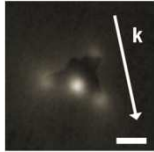
.pertes non radiatives

pertes ohmiques (phonons)
excitations secondaires SPP

émission d'électrons

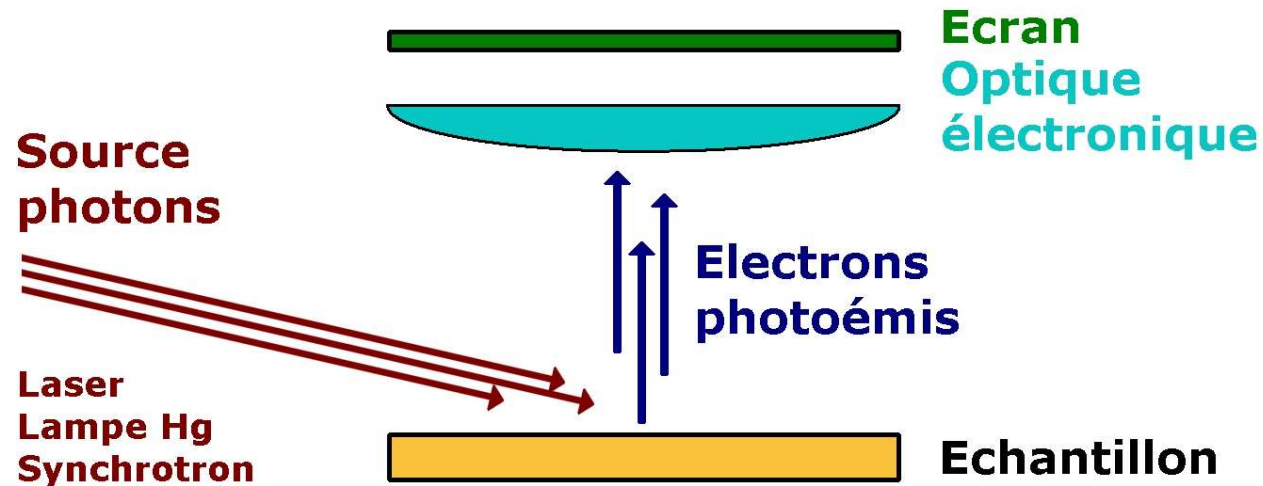
...

➤ Cartographier le champ proche optique via l'émission d'électrons



PEEM, *photoemission electron microscopy*

Instrumentation



➤ Principe: cartographie 2D de la distribution des électrons photoémis

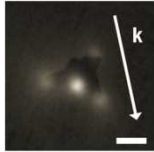
.optique électronique standard (lentilles magnétiques)

.microscopie plein champ, *aucune sonde physique dans l'espace de mesure*

.contraste par travail de sortie Φ (petits $h\nu$), raies de photoémission (grands $h\nu$)

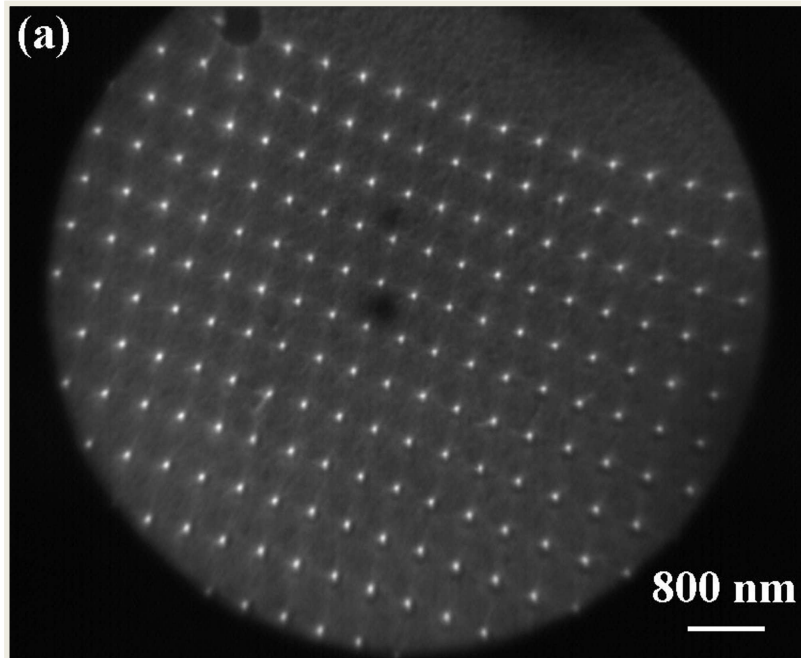
.résolution latérale (critère $16\sqrt{\lambda}$, petits $h\nu$) 20 - 50 nm (< 2 nm instruments AC)

.sensibilité de surface ~ libre parcours moyen inélastique



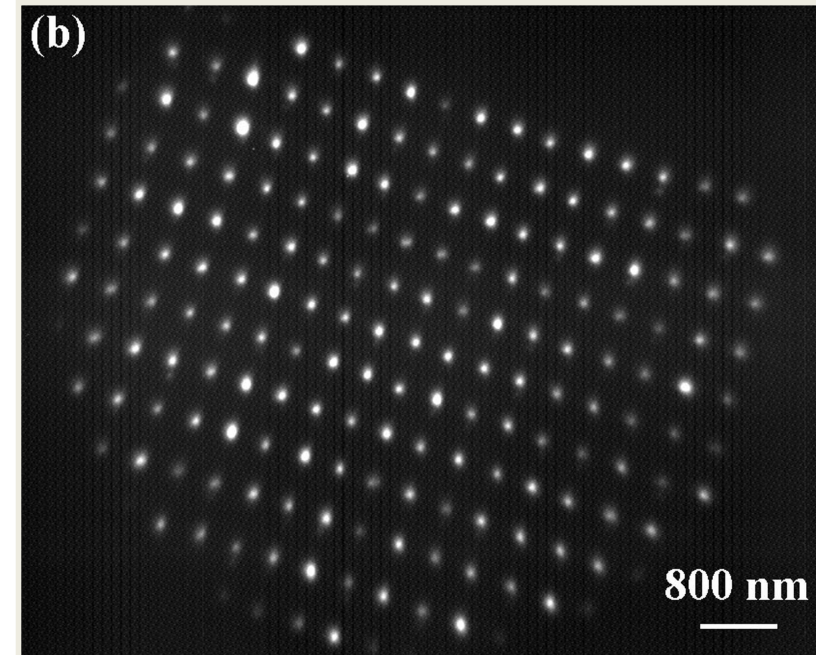
Cartographie du champ proche optique – PEEM

Assemblages d'objets nanométriques - LSP



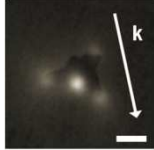
Au/ITO disques \varnothing 120 nm, pas 400 nm (EBL)

- **Image LEEM (topographie)**
Excitation = électrons (pas de LASER)
Signal = électrons rétrodiffusés



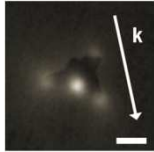
Au/ITO incidence rasante p pol. 150 MW/cm²

- **Image PEEM sous illumination LASER**
Excitation = 766 nm photons
 $h\nu$ (1.62 eV) < Φ_{Au} (4.6 - 5.1 eV)
Signal = photoelectrons!



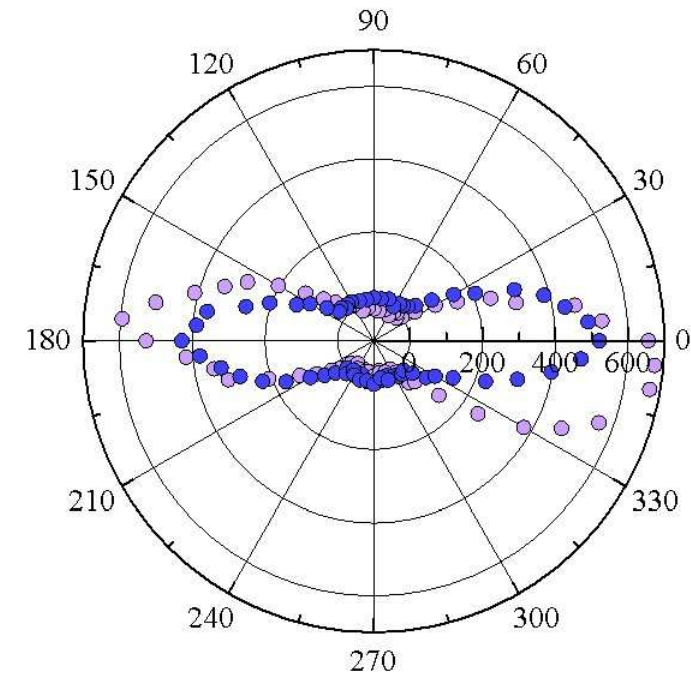
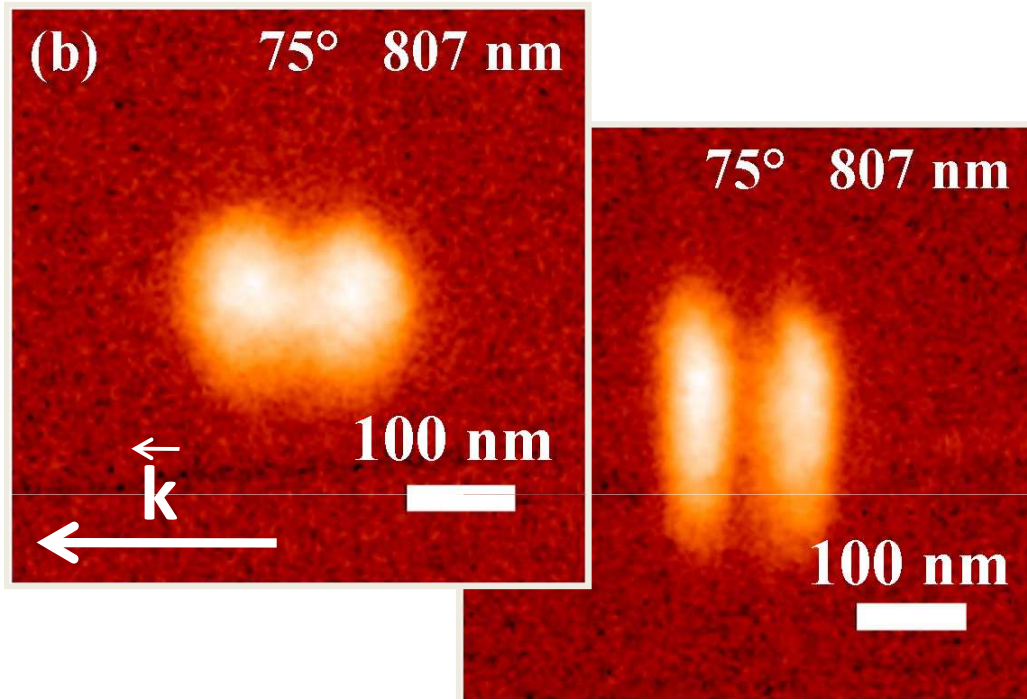
Microscopie de photoémission d'électrons, un outil pour la plasmonique

- Cartographie du champ proche optique aux échelles nanométriques
- Dynamique de plasmons-polaritons



Champ proche d'objets individuels - Photoémission

Nanoantenne – mode dipolaire

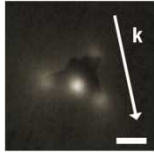


● rod 100 nm ● rod 125 nm

- PEEM. Bâtonnet Au polycristallin (100 x 35 x 30 nm³),
résolutions latérales 40 & 21 nm
longueur d'onde photon $\lambda_{hv} = 807$ nm
champ exciteur // axe bâtonnet
- Mode dipolaire $m = 1 \Leftrightarrow L = \frac{1}{2} * \lambda_{SPP}$

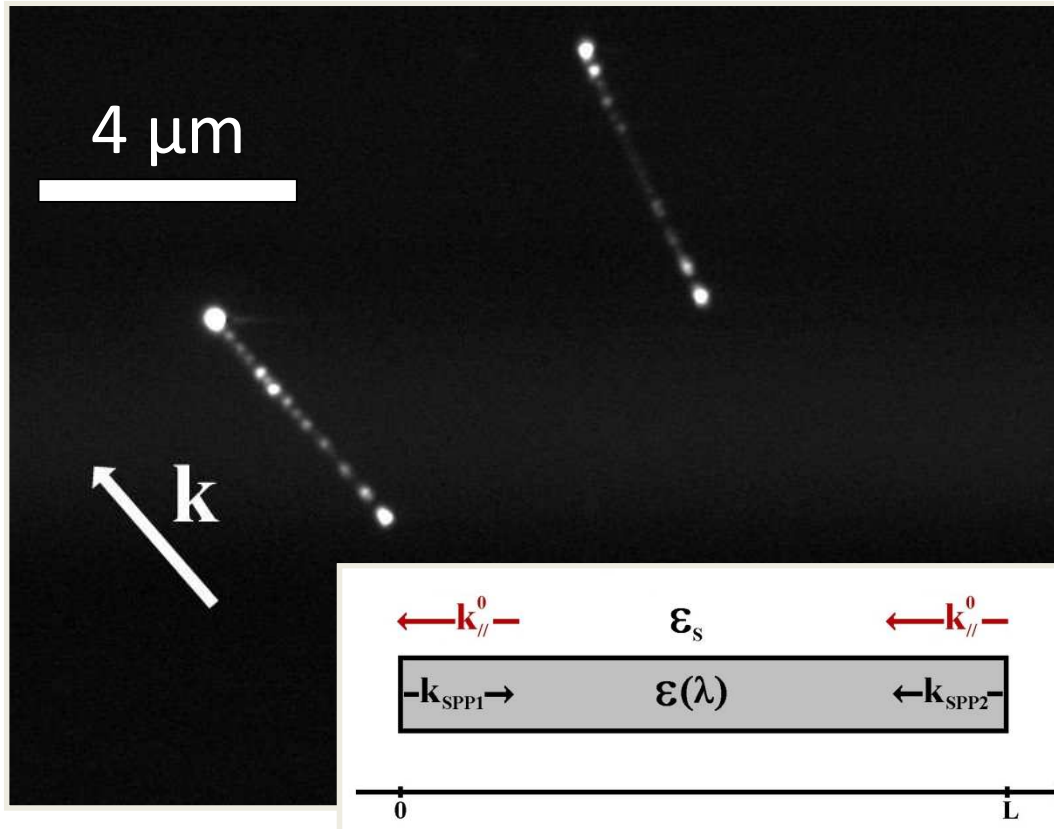
- Diagramme polaire du signal de photoémission

- Mode dipolaire
 $m = 1 \Leftrightarrow L = \frac{1}{2} * \lambda_{SPP}$



Propagation de plasmons-polaritons – Photoémission

Nanofils polycristallins (EBL)



Légende figure

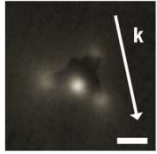
Nanofils Au polycristallin sous excitation LASER (Long. 4 μm, diamètre 30 nm).

long. onde photon $\lambda_{hv} = 800$ nm
 incidence rasante angle 15°
 polarisation p
 puissance / S ~ 150 MW/cm²

Imagerie PEEM grand champ
 basse résolution

➤ Propagation de plasmons-polaritons le long de nanofils Au

Long. d'onde plasmon $\lambda_{SPP} = 335$ nm, distance d'atténuation $L_{SPP} = 3300$ nm ↔
 Plasmon de courte portée (*short range SPP* = plasmon couplé)



Plasmonique

Apport de la microscopie de photoémission d'électrons

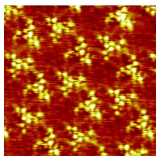
(i) Poursuite axe de recherche & développement points forts : haute résolution spatiale ($\Delta r \approx 2 \text{ nm}$), mesures dynamiques (excitation optique pompe sonde $\Delta t \approx 50 \text{ fs}$)

Actions : ANR PNANO PEEMPlasmon (2009 – 2011), Carnot Plasmonique (2009 – 2010), CEA Nanoscience (2010 – 2011)...

(ii) Ouverture & recoupement avec la thématique des architectures supramoléculaires

Ingénierie de champ proche optique de la plasmonique

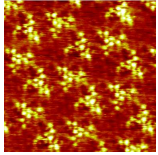
& architectures supramoléculaires \leftrightarrow **Plasmonique moléculaire**



Architectures supramoléculaires

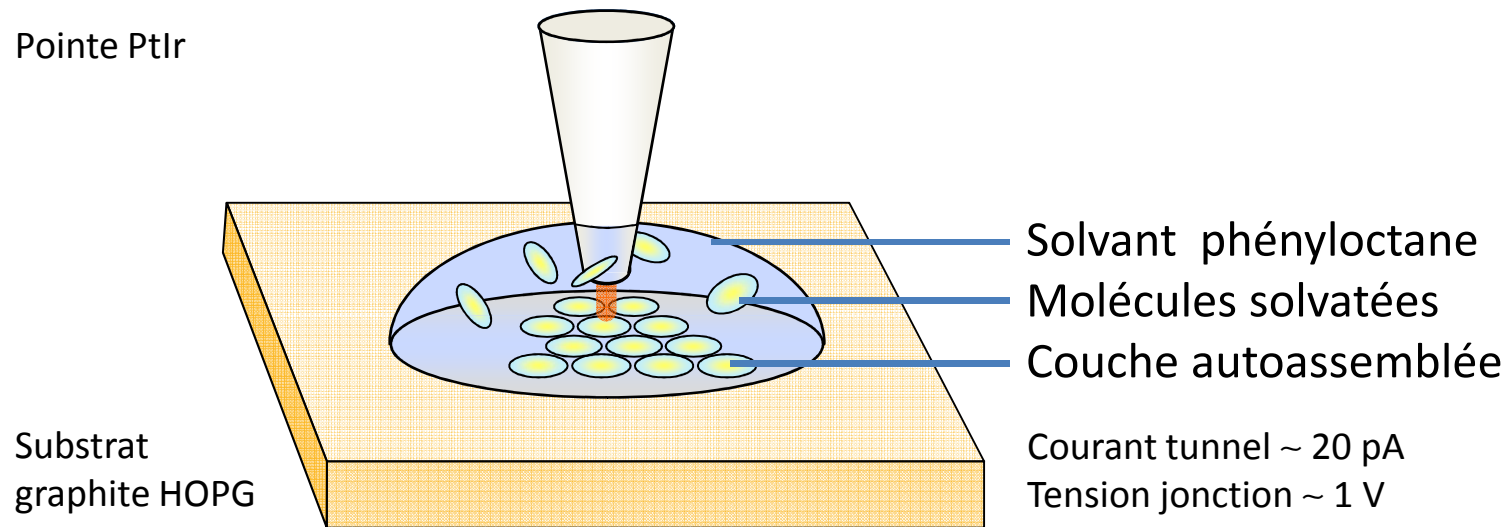
Phénomènes d'auto-assemblage, dynamique moléculaire

Outil de structuration du plan par voie ascendante à l'échelle moléculaire

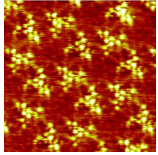


Assemblage bidimensionnels de molécules

Microscopie tunnel à l'interface liquide / solide



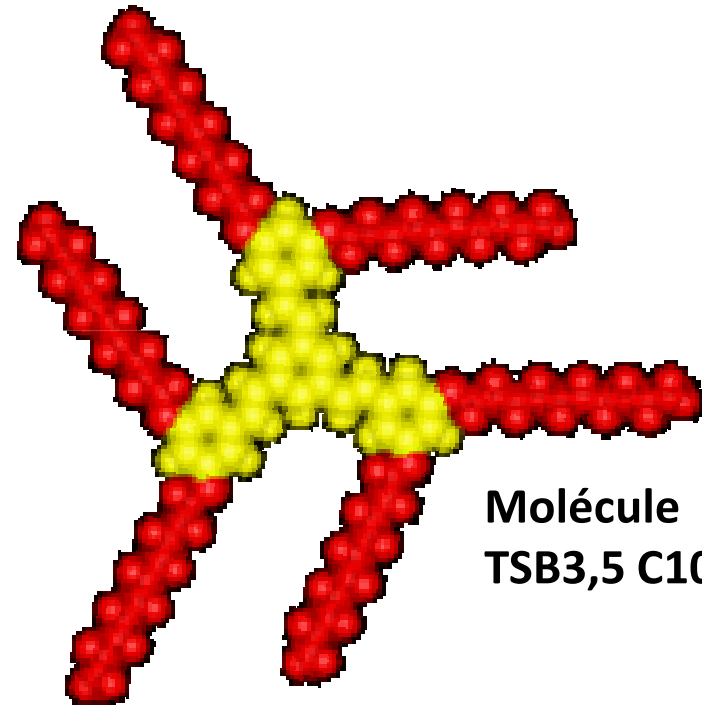
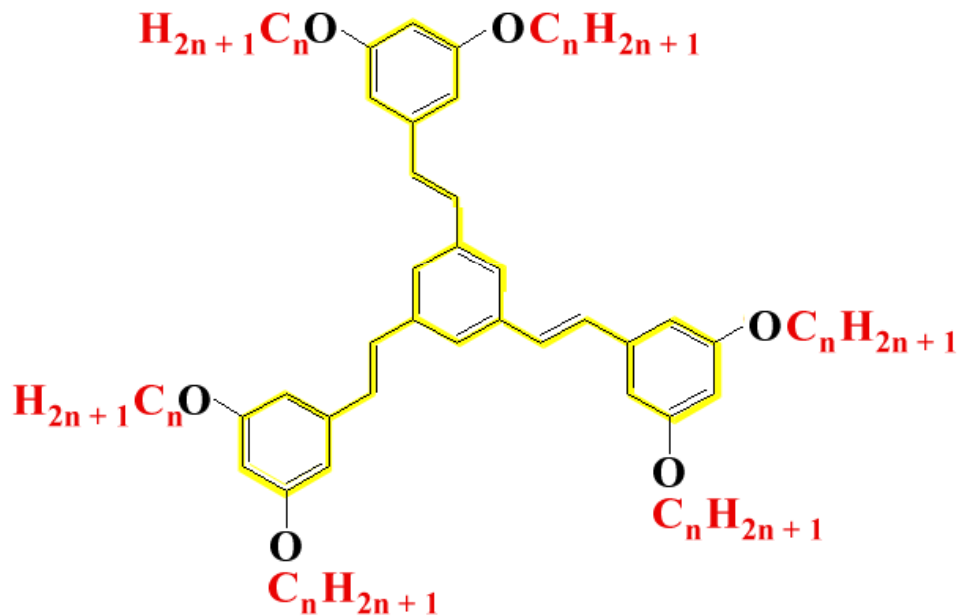
- Objectif : **Physique d'assemblage de molécules à la surface d'un solide**
- Moyen : Microscopie tunnel aux interfaces solide / liquide & solide / vide



Assemblage de molécules par interdigitation guidée

Molécule tristirylbenzène TSB35

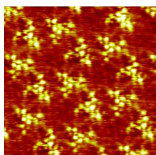
➤ Molécule générique de type tristirylbenzène, issue du greffage en positions 1, 3, 5 de motifs vinylbenzène sur un cœur benzène



Molécule de
TSB3,5 C10

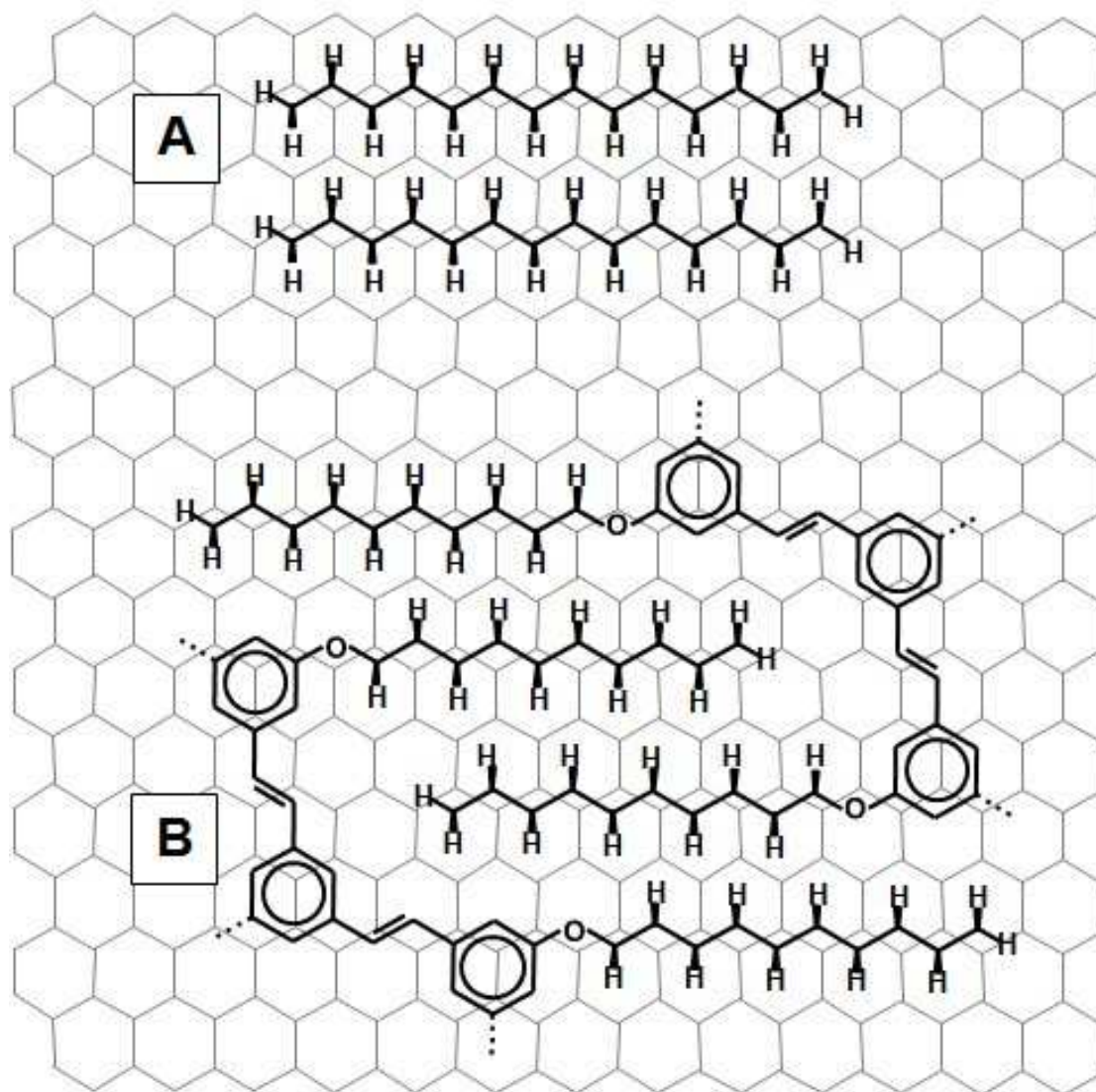
➤ Degrés de liberté

- nombre de chaînes alkoxy $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$
- longueur des chaînes alkoxy $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$
- nature du cœur (benzène, pyridine)
- ...



Assemblage de molécules par interdigitation guidée

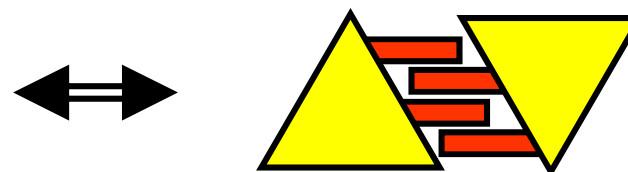
Notion de clip moléculaire



(i) Adsorption d'alcane linéaires sur une surface de graphite

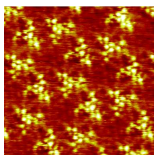
Arnold *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*
4 (2002) 345

(ii) Schéma d'interdigitation des chaînes de 2 molécules voisines



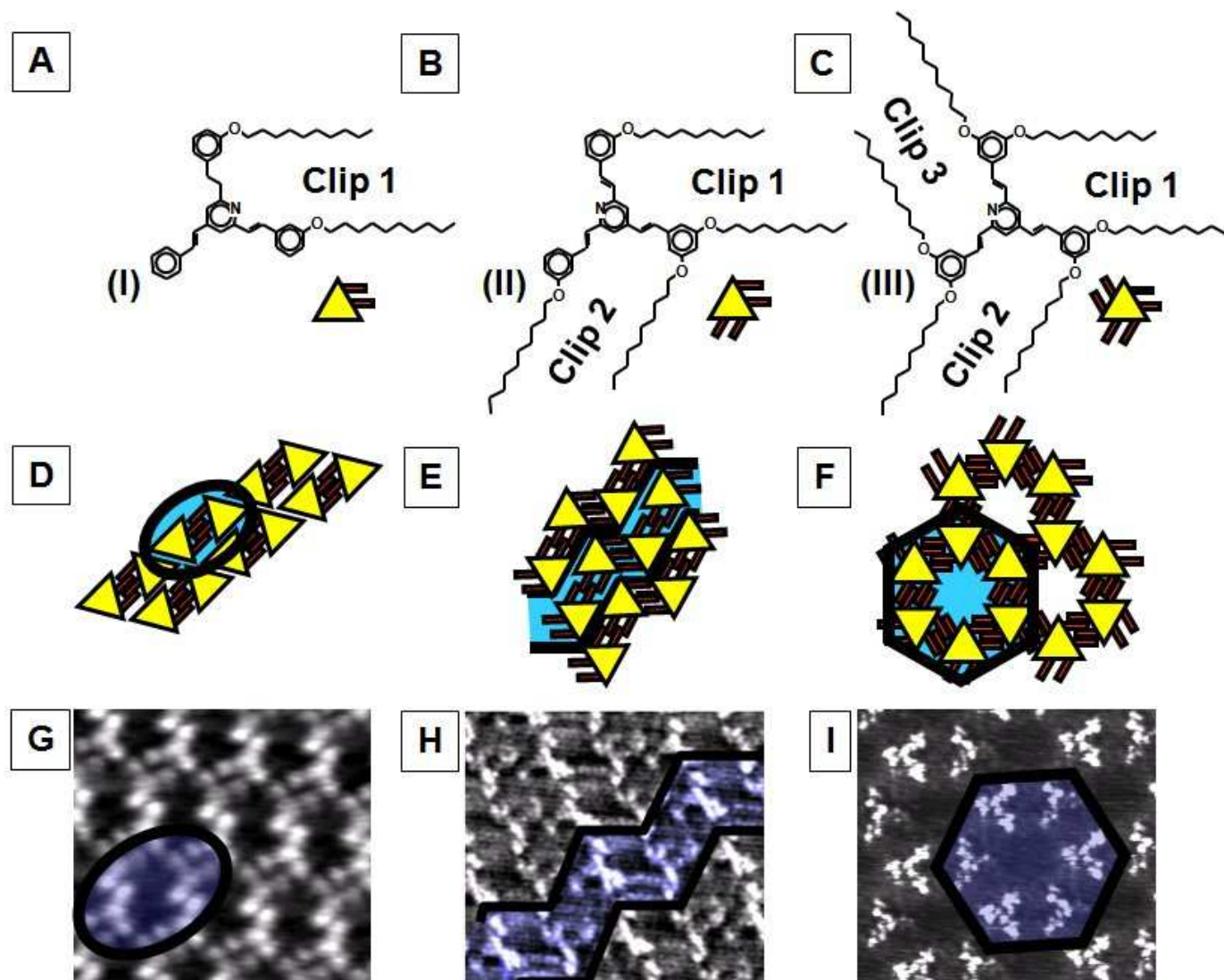
➤ Liaison intermoléculaire directive médiée par le substrat

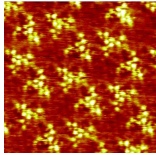
➤ **Clip moléculaire**



Assemblage de molécules par interdigitation guidée

Influence du nombre de clips moléculaires par molécule





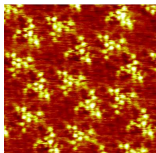
Assemblage de molécules par interdigitation guidée

Influence de la longueur des chaînes alkoxy $-OC_nH_{2n+1}$

$-C_6H_{13}$	$-C_8H_{17}$	$-C_{10}H_{21}$	$-C_{12}H_{25}$	$-C_{14}H_{29}$
$a = 3.1 \pm 0.2$ nm (3.14 nm) $2\theta = 23.6 \pm 0.4^\circ$ (23.4°)	$a = 3.3 \pm 0.2$ nm (3.47 nm) $2\theta = 14.1 \pm 0.4^\circ$ (14.2°)	$a = 3.9 \pm 0.2$ nm (3.82 nm) $2\theta = 6.8 \pm 0.4^\circ$ (6.4°)	$a = 4.3 \pm 0.2$ nm (4.18 nm) $2\theta = 0 \pm 0.8^\circ$ (0.0°)	$a = 4.5 \pm 0.2$ nm (4.56 nm) $2\theta = 5.7 \pm 0.4^\circ$ (5.4°)
$\sqrt{163} \times \sqrt{163}$ R 11.7°	$\sqrt{199} \times \sqrt{199}$ R 7.1°	$\sqrt{241} \times \sqrt{241}$ R 3.2°	$\sqrt{289} \times \sqrt{289}$ R 0.0°	$\sqrt{343} \times \sqrt{343}$ R 2.7°
 0.62nm	 1.04nm	 1.47nm	 1.89nm	 2.31nm

Maille
a, θ expérience
() modèle crista.

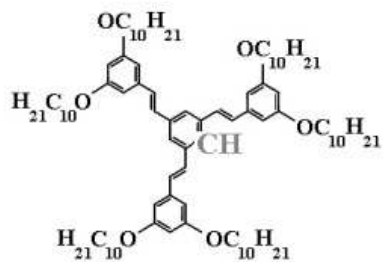
- Architectures moléculaires de type nids d'abeilles (réseaux lacunaires)
- Jeu de molécules TSB 35 C_{2n} , $2n = \{6, 8, 10, 12, 14\}$
- Reconstructions conformes aux prédictions d'un modèle cristallographique issu de la notion de clip moléculaire



Assemblage de molécules par interdigitation guidée

Aspects dynamiques – Traceur moléculaire

A.1

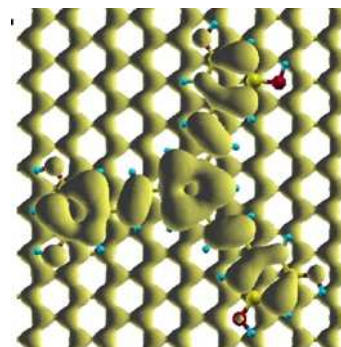


A.2

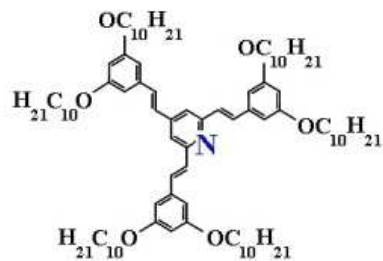


TSB

A.3



B.1

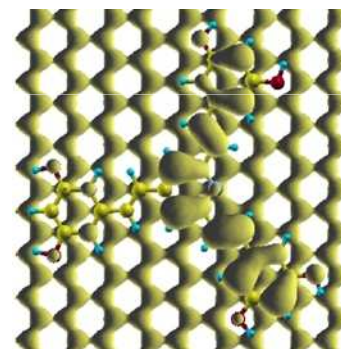


B.2



TSP

B.3



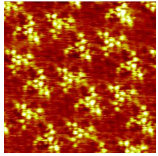
A.3, B.3 Reconstructions $p(\sqrt{241} \times \sqrt{241})R3.2^1$ de type nids d'abeilles

Approximation TH, Homo-n

- Traceur moléculaire issu d'une substitution du cœur benzène par un cœur pyridine
CH \leftrightarrow N, soit TSB35 \leftrightarrow TSP35
- Signatures tunnels \neq , TSB35 cœur sym. (étoile), TSP35 cœur asym. (flèche)

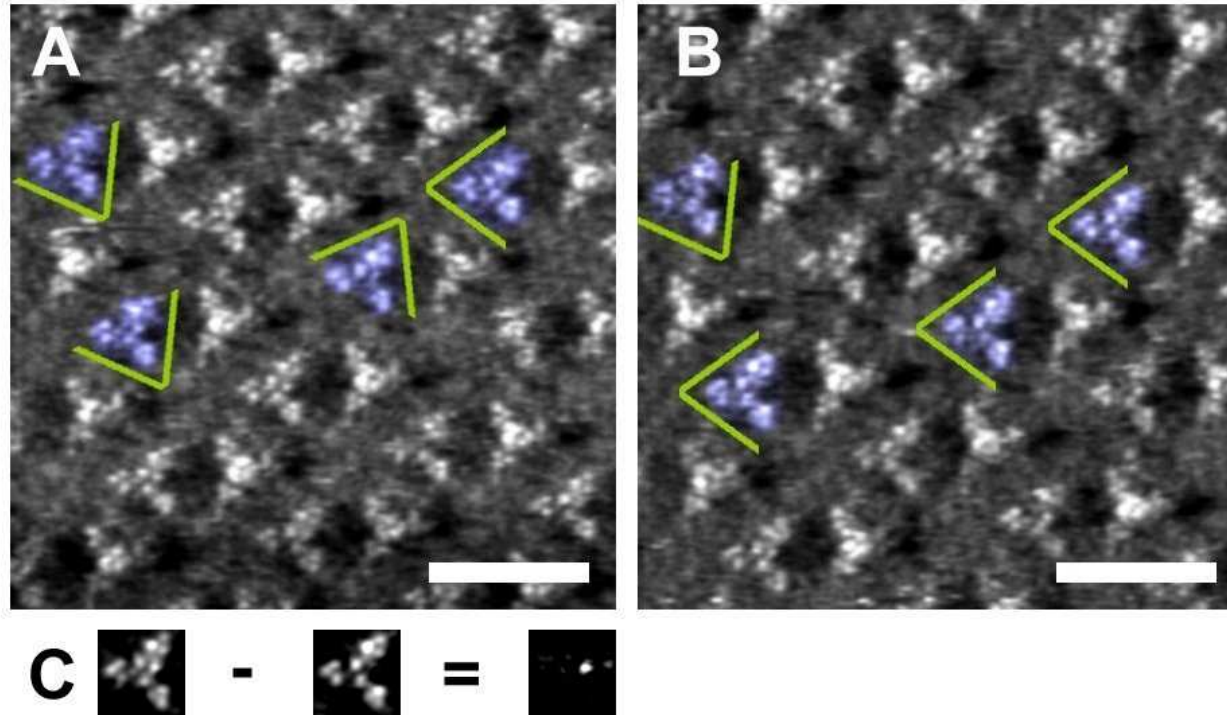
Single atom substitution for marking and motion tracking of individual molecules by scanning tunneling microscopy

G. Schull *et al.* *J. of Phys. Chem. C* **112** (2008) 14058 - 14063



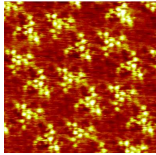
Assemblage de molécules par interdigitation guidée

Aspects dynamiques – Rotation moléculaire intrasite



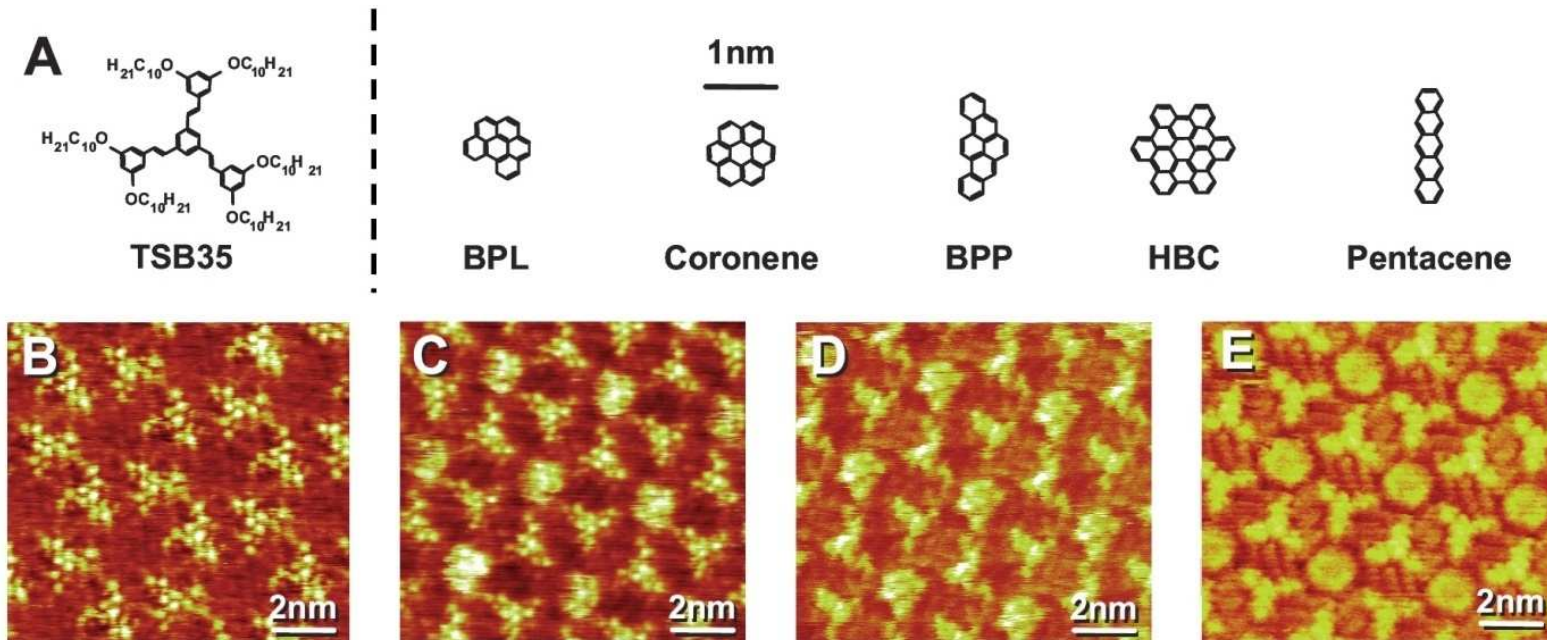
Reconstruction nids d'abeilles obtenue à partir d'un mélange TSP35 C10 et TSB35 C10 dans un ratio 1/10. Temp. ambiante. Cdts d'imagerie $I_t = 15$ pA, $V_t = -1$ V. Période d'acquisition des images 90 s. Barre d'échelle 3.8 nm.

➤ Suivi des mouvements de rotation intrasite de molécules individuelles au sein d'une reconstruction de type nids d'abeilles (temps caractéristique 90 s)



Assemblage de molécules par interdigitation guidée

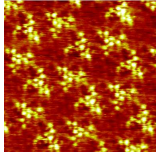
Aspects fonctionnels – Tamis moléculaires



Images STM (B) assemblage nids d'abeilles TSB35 C10, (C) *idem* après ajout de coronène, (D) *idem* après ajout de benzopentaphène (BPP), (E) *idem* après ajout d'hexabenzocoronène (HBC), ajout de pentacène = (B)

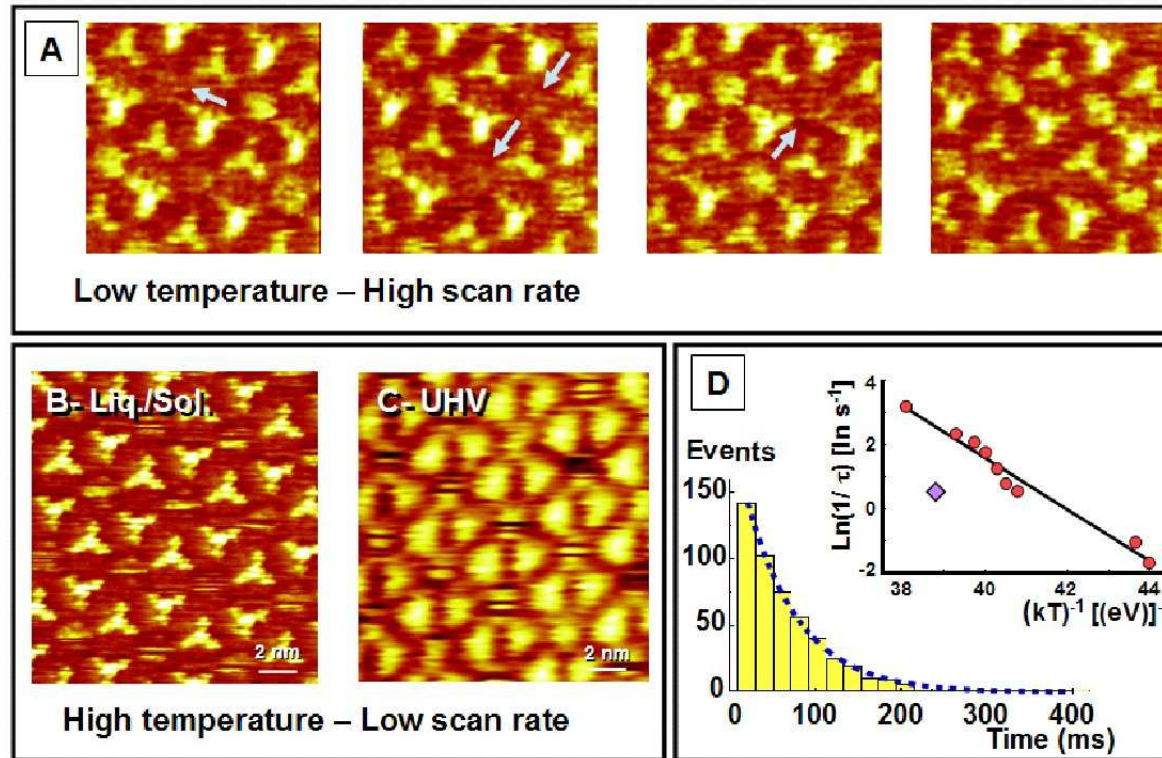
- Réseau nids d'abeilles TSB35 = réseau lacunaire, $\varnothing_{\text{lacune}} = \text{fct} (-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})$
- Possibilités de piégeage de molécules de tailles spécifiques
- Tri moléculaire en taille, tamis moléculaire

Single-molecule dynamics in a self-assembled 2D molecular sieve. G. Schull *et al.*, *Nano Lett.* **6** (2006) 1360
Size selectivity of single-molecule dynamics in a 2D molecular sieve. G. Schull *et al.*, *Adv. Mat.* **18** (2006) 2954 – 2957



Assemblage de molécules par interdigitation guidée

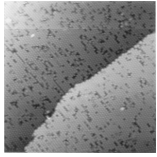
Aspects dynamiques – Diffusion de molécules invitées



- (A) Basse température et grande vitesse de balayage. Diffusion par saut de cavité en cavité
(B), (C) Haute température et faible vitesse de balayage
(D) Histogramme temps de résidence. Ajustement sur une loi de décroissance exponentielle

- Temps de résidence des molécules invitées au sein d'une lacune (franges),
- Processus Arrhenius. Diffusion de surface via les canaux aliphatiques. Barrière de diffusion du coronène = 0.81 ± 0.05 eV

Single-molecule dynamics in a self-assembled 2D molecular sieve. G. Schull *et al.*, *Nano Lett.* **6** (2006) 1360
Size selectivity of single-molecule dynamics in a 2D molecular sieve. G. Schull *et al.*, *Adv. Mat.* **18** (2006) 2954 – 2957



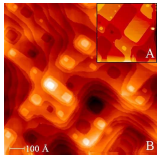
Surfaces de carbure de silicium β -SiC (001)

Reconstructions de surface, de la (3x2) aux fils atomiques



Croissance de surfaces vicinales

Instabilités cinétiques de croissance



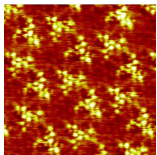
Interaction photon matière

Nanostructuration d'une surface de cuivre assistée par LASER



Plasmonique

Apport de la microscopie de photoémission d'électrons



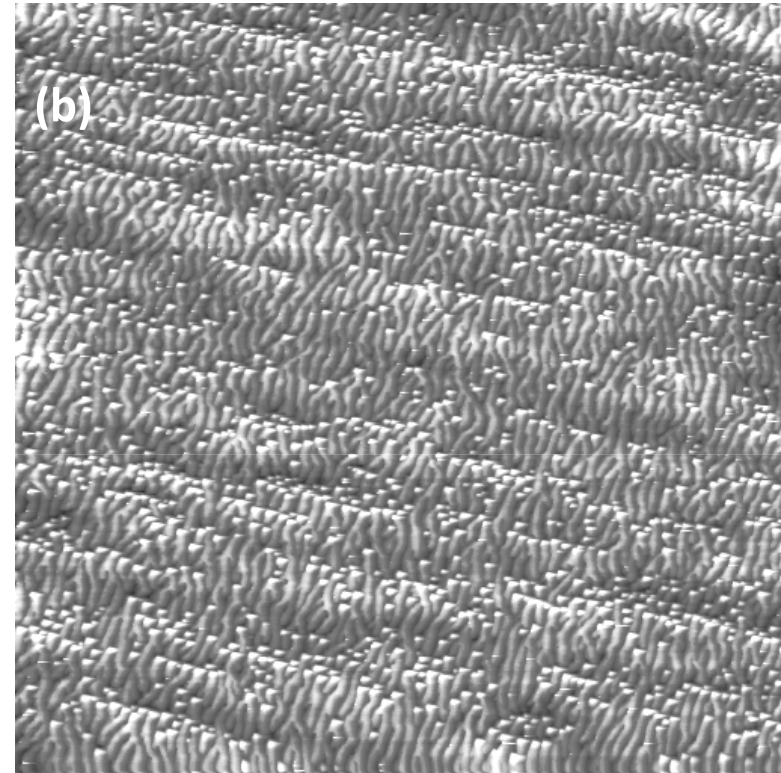
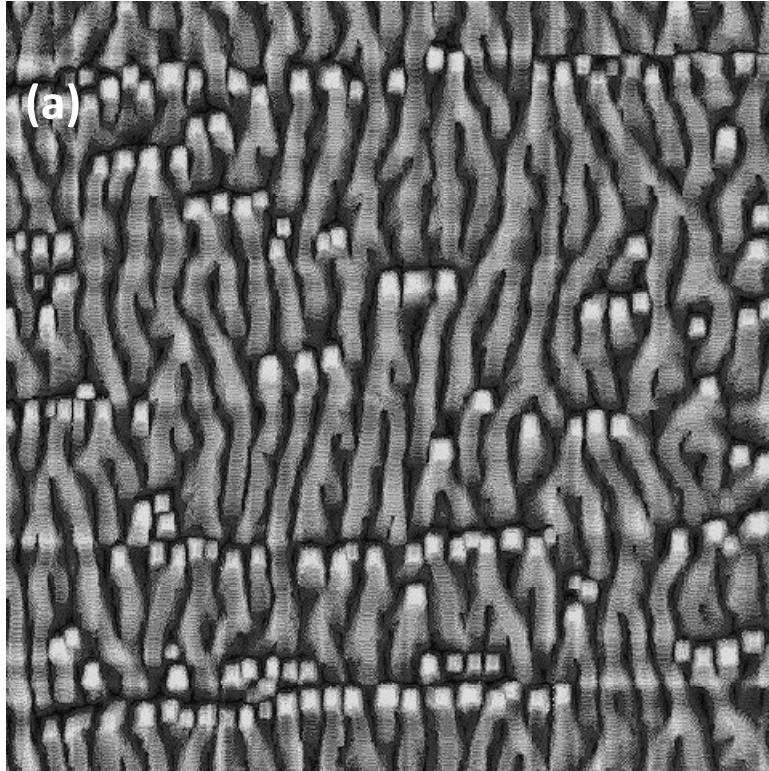
Architectures supramoléculaires

Phénomènes d'auto-assemblage, dynamique moléculaire



Croissance par homoépitaxie d'une surface vicinale

Instabilités de croissance – Taux de couverture θ



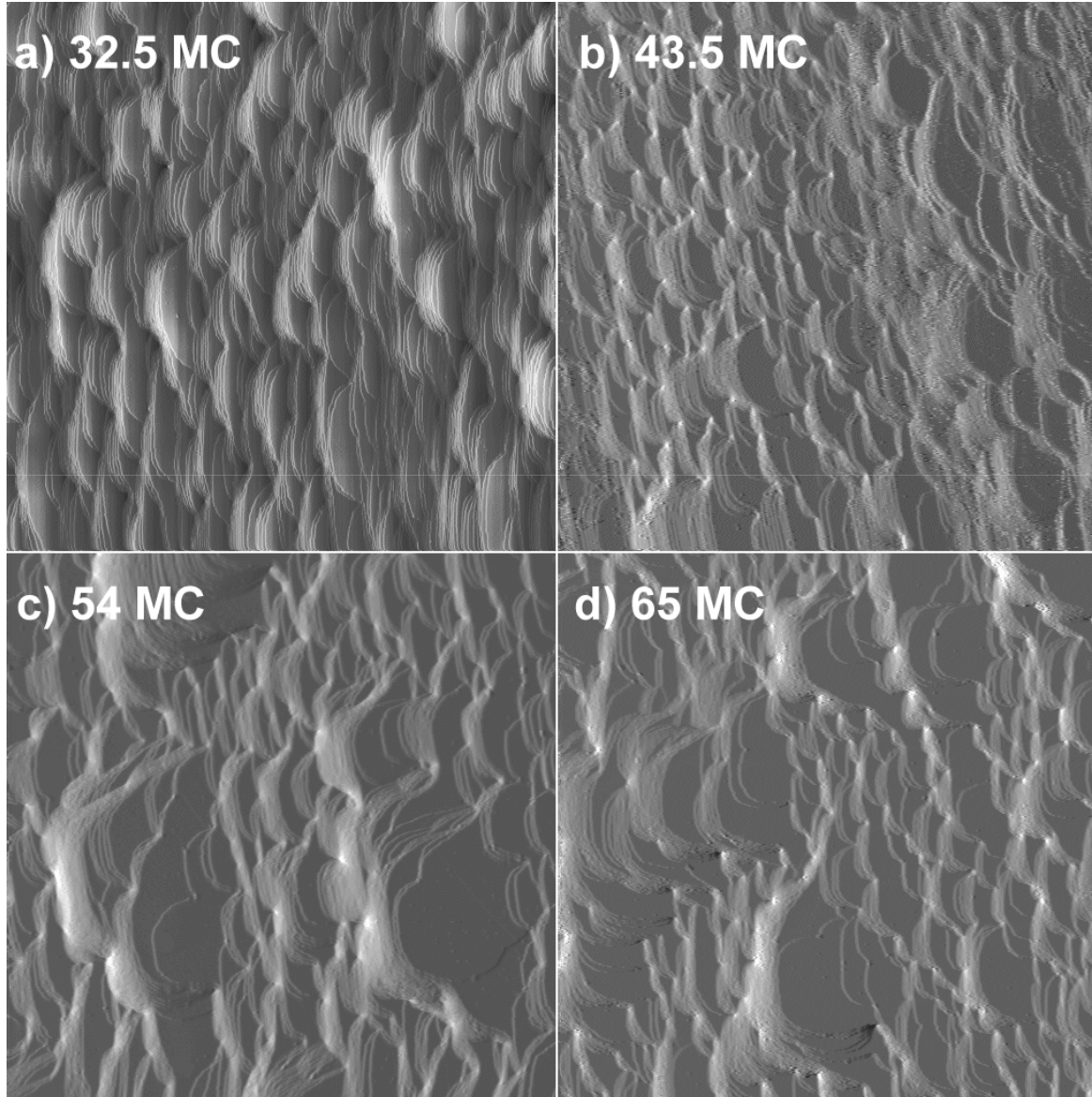
Imagerie STM. Instabilité de méandre sur Cu(1 1 17) à forts taux de couverture (a, gauche) après dépôt de 80 MC à $F = 0.02$ MC/s et $T = 285$ K. Paramètres STM ($0.4 \mu\text{m} \times 0.4 \mu\text{m}$) (-0.5 V, 0.5 nA), (b, droite) après dépôt de 250 MC à $F = 0.023$ MC/s et $T = 255$ K. Paramètres STM ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) (-1.5 V, 0.3 nA).

- Nucléation de monticules, en têtes de train, par groupes et alignés sur une direction compacte



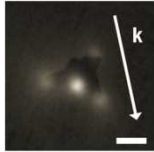
Croissance par homoépitaxie d'une surface vicinale

Instabilités de mise en paquets – Taux de couverture θ



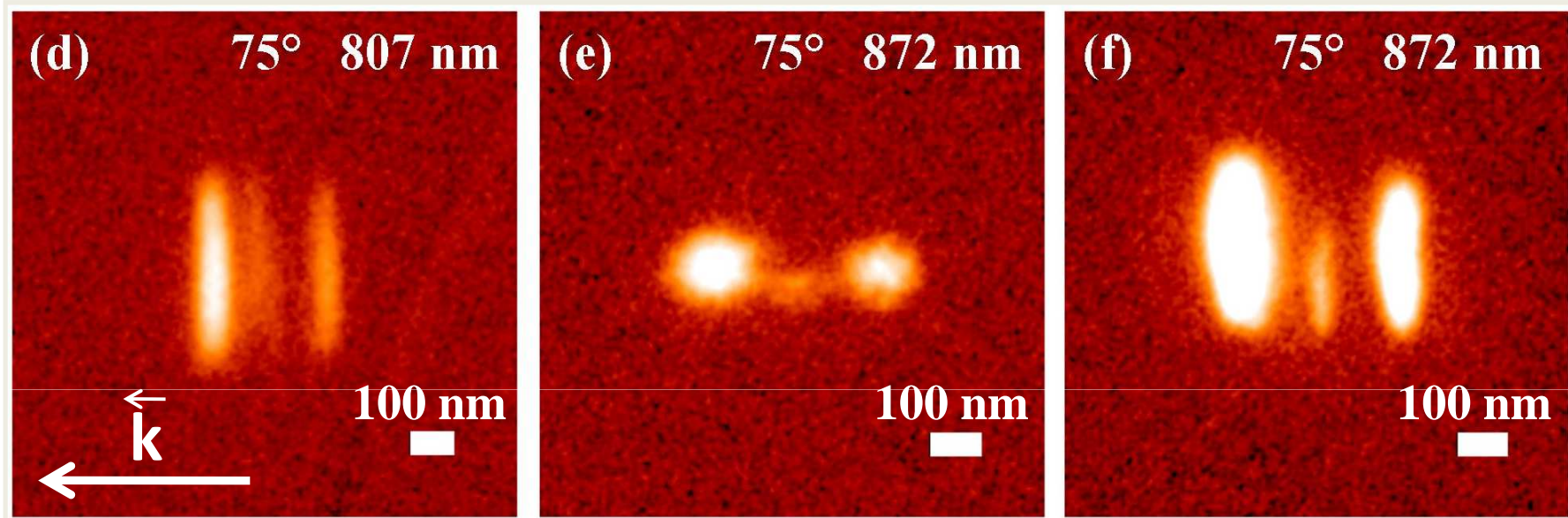
Imagerie STM (330 nm^2). Instabilité de mise en paquets Cu(1,1,17) après dépôts de Cu à un flux $F = 0.018 \text{ MC/s}$ et une température $T = 450 \text{ K}$.

➤ Absence de nucléation de monticules

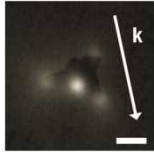


Champ proche d'objets individuels - Photoémission

Nanoantenne – mode quadrupolaire

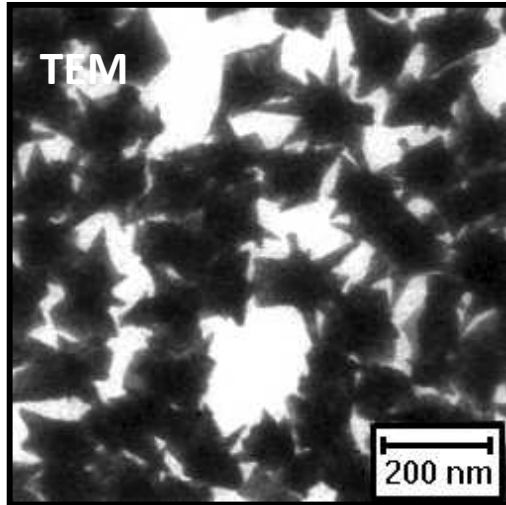


- PEEM bâtonnet Au polycristallin = résonateur plasmon
dimensions $250 \times 35 \times 30 \text{ nm}^3$ (d), $325 \times 35 \times 30 \text{ nm}^3$ (e,f)
résolutions latérales 40 & 21 nm
champ exciteur // axe bâtonnet
- Mode quadrupolaire $m = 2 \Leftrightarrow L = \lambda_{\text{SPP}}$



Champ proche d'objets individuels - Photoémission

NanoEtoile & Points chauds

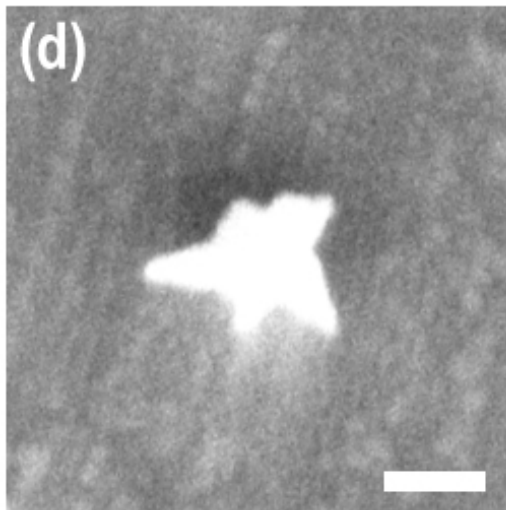


➤ Nanoétoile Au

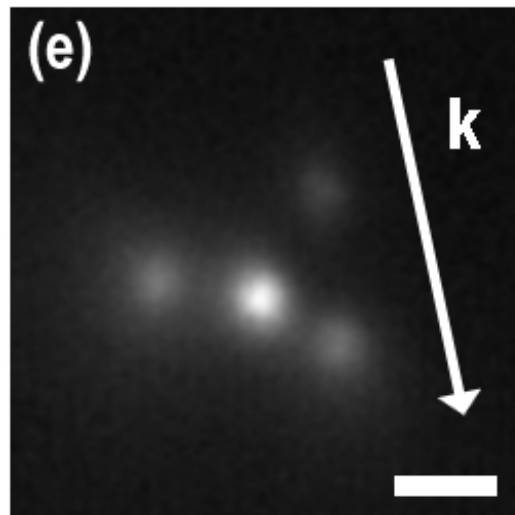
Coeur sphérique pourvu de 5 à 8 pointes,
Diamètre moyen 120 – 140 nm,
Rayon de courbure des pointes 5 nm,
Objets 3D monocristallins obtenus par chimie colloïdale.



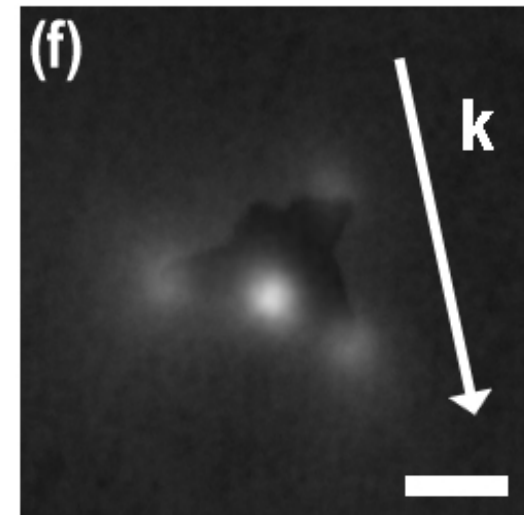
C. Hrelescu, T. Sau, F. Jäckel Ludwig-Maximilians-Universität
München, Germany



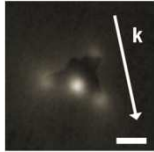
MEB - Topographie
Barre d'échelle 100 nm



PEEMs - Champ proche
long. d'onde 780 nm inc. 15° p
long. d'onde 860 nm inc. 15° p - 42°

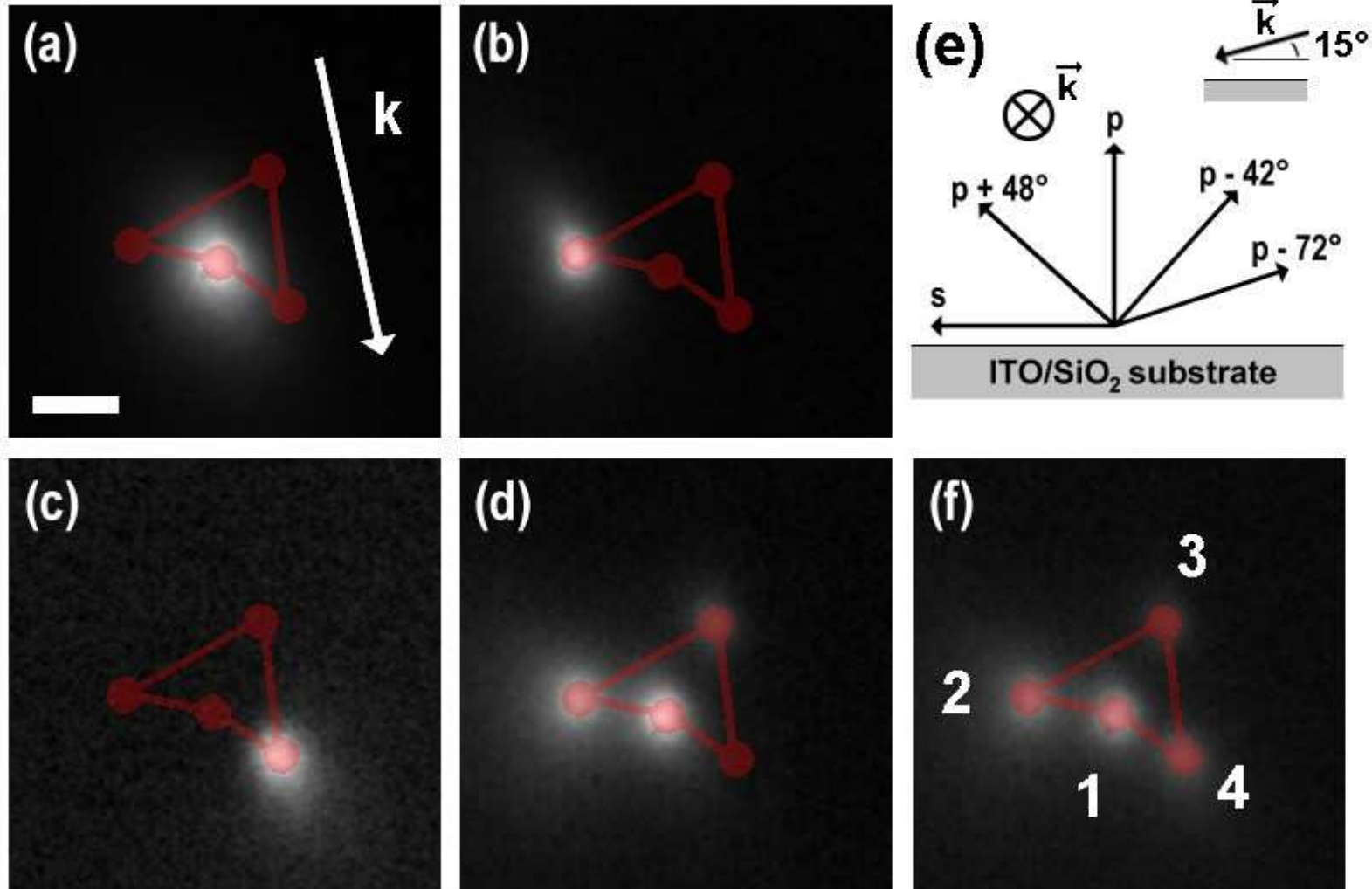


LEEM + PEEM
superposition



Champ proche d'objets individuels - Photoémission

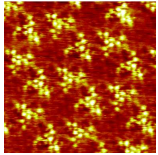
NanoEtoile – Adressage sélectif (p, λ) des pointes



PEEM,
barre d'échelle 100 nm

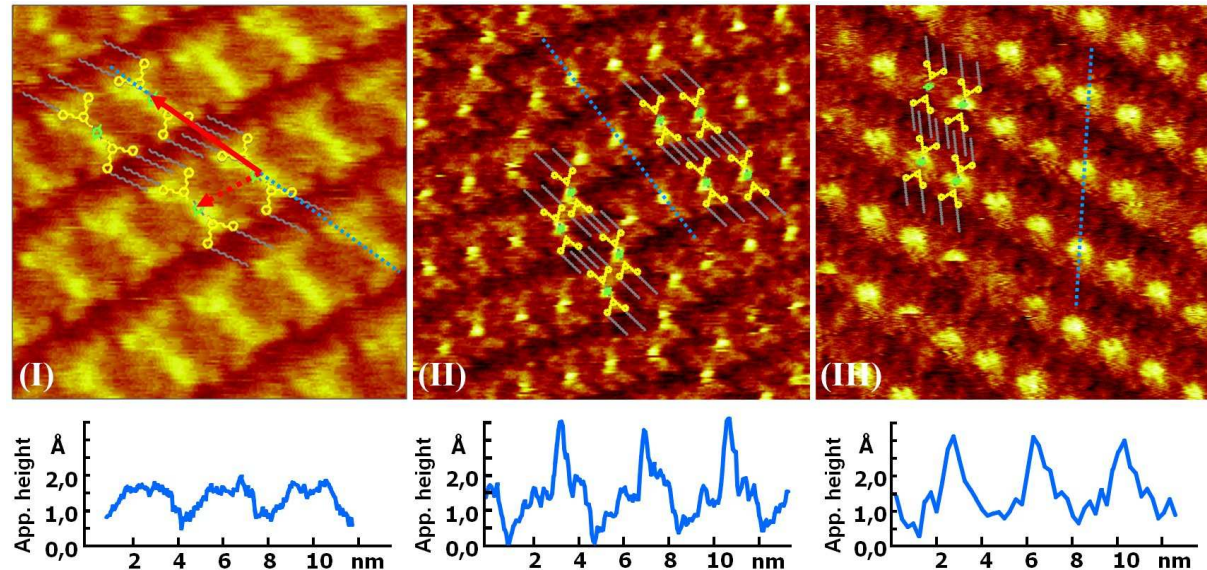
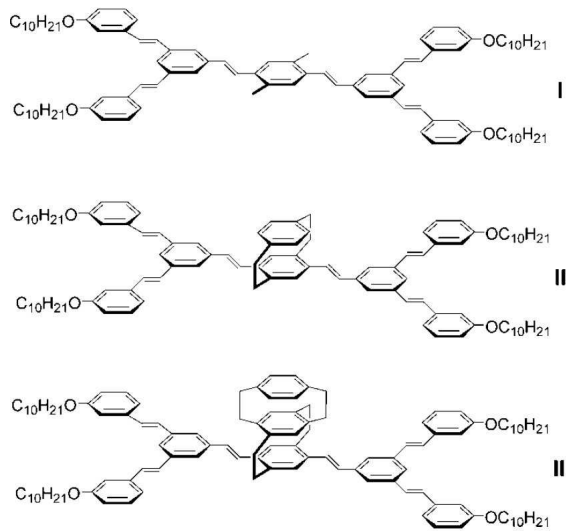
Selective excitation of individual plasmonic hotspots at the tips of single gold nanostars

C. Hrelescu *et al. Nano Lett.* (soumis 2010)



Assemblage de molécules par interdigitation guidée

Marche vers la 3^{ème} dimension



Structures moléculaires de composés [2,2] paracyclophanes à, resp., 1 (I), 2 (II) et 3 (III) paliers. La base des colonnes est porteuse de 2 clips.

Autoassemblages de molécules [2,2]paracyclophanes. (I) PCP à un palier (12.5 nm)², (II) PCP à deux paliers (20.5 nm)², (III) PCP à trois paliers (19.0 nm). Profil de hauteurs STM pris suivant la droite en pointillés bleus.

- Ouverture vers la 3^{ème} dimension (hors plan) via assemblage de molécules à colonne paracyclophane
- Voie de découplage électronique molécule substrat (accès aux excitations optiques)

Periodic positioning of multilayered [2,2] paracyclophane based nanopillars

D. Bléger et al. *Ang. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 8412 - 8415