

Université Pierre et Marie Curie - Paris 6

Habilitation à diriger des recherches

Spécialité *Physique des surfaces*

Nanostructures, de l'élaboration aux propriétés

Ludovic Douillard

Soutenue le 9 décembre 2010

Devant le jury composé de :

Luc Barbier CEA Saclay IRAMIS SPCSI

Marie-Paule Pileni Prof. Univ. Pierre et Marie Curie Paris VI

Alberto Pimpinelli Prof. Univ. \ Attaché sci. CGF Houston, États-Unis d'Amérique

Louis Porte Prof. Univ. Paul Cézanne Aix-Marseille III

Sylvie Rousset Dir. Rech. CNRS Univ. Paris Diderot-Paris VII

Odile Stephan Prof. Univ. Orsay Paris Sud Paris XI

Examineur

Président

Rapporteur

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Résumé

Ce travail de synthèse reprend une part significative de mon activité de recherche en physique des surfaces. Le fil conducteur adopté relève de la thématique nanoscience, de **l'élaboration de structures d'intérêt à leurs propriétés physiques**.

Nanoscience et nanotechnologie envisagent la manipulation et l'agencement d'entités élémentaires (atomes, molécules) sous forme de structures cohérentes à usages fonctionnels. Cet objectif est accessible via deux voies distinctes, une voie descendante *top-down* et une voie ascendante *bottom-up*. La voie descendante procède par miniaturisation progressive d'objets et de structures validés aux échelles macro- et mésoscopique. La voie ascendante consiste à assembler des composants élémentaires (atomes, molécules) pour fabriquer des structures fonctionnelles de complexité croissante. Ce travail de synthèse constitue **une illustration de la voie ascendante**.

Dans une première partie, je rapporte une série de travaux consacrés à **l'élaboration de structures d'intérêt** par la mise à profit de phénomènes physiques spontanés d'auto-organisation spatiale. Deux outils de nanostructuration des surfaces sont plus particulièrement traités. Il s'agit des instabilités cinétiques de croissance et des processus d'autoassemblage supramoléculaire. Le premier désigne un processus hors d'équilibre intrinsèque à la croissance par épitaxie d'un cristal. Ces instabilités morphologiques, issues de la compétition entre forces antagonistes, structurent efficacement l'interface de croissance à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Dans le cas de surfaces à marches, surfaces dites vicinales, les instabilités à l'œuvre au voisinage de la température ambiante sont les instabilités de méandre et de mise en paquets des fronts de marche. Le second outil vise au pilotage de la physique d'assemblage de molécules à la surface d'un solide au travers de la maîtrise des interactions molécule\substrat. Ce travail s'appuie sur un effort de compréhension des architectures supramoléculaires et une étape d'ingénierie amont des molécules cibles. En complément, l'emploi de reconstructions de surface et de processus d'interaction lumière matière sont également abordés.

Au-delà des aspects purement dimensionnels, ce travail s'attache à l'étude et la mise en valeur de certains aspects fonctionnels des nanostructures obtenues. Dans une seconde partie de ce document, j'aborde ainsi quelques résultats liés aux **propriétés physiques des assemblages supramoléculaires** (fonctions de tamis moléculaires) et à **la plasmonique de nano-objets** métalliques via la mise à profit d'une alternative aux outils d'investigation usuels, à savoir la microscopie de photoémission d'électrons.

Mots clefs : surface, instabilité de croissance, autoassemblage, plasmonique, reconstruction de surface

Abstract

The work presented in this memorandum sums up a significant part of my research activity in surface science. The adopted central theme belongs to the nanoscience research area, from **the fabrication of structures of interest to their physical properties**.

Nanoscience and nanotechnology manipulate elementary entities, such as atoms and molecules, to fabricate coherent structures of specific functional properties. This objective is achieved through two different approaches, either a descending top down or an ascending bottom-up way. The top-down approach proceeds by continuous down scaling of objects and structures validated at macro and mesoscopic scales. On the opposite the ascending bottom-up route seeks to have elementary bricks built up into increasingly complex assemblies. This work aims at **an illustration of the ascending way**.

In a first part, I report a series of works dedicated to **the fabrication of nanostructures of interest** taking advantage of spontaneous physical processes leading to spatial self-organization. Particular emphasis is given to two surface structuration methods (i) the growth kinetic instabilities and (ii) the supramolecular self-assembling processes. A growth instability is an out of equilibrium process intrinsic to the growth of a crystal. These morphological instabilities result from the interplay between antagonist forces and are responsible for the efficient in-plane nanostructuring of the growth interface on a 10-nanometer scale. For stepped surfaces, also known as vicinal surfaces, the morphological growth instabilities at work close to the room temperature are the meandering and the step bunching instabilities. For their parts self-assembling processes are spontaneous processes responsible for the reversible organization of molecular units into ordered structures by non-covalent interactions at a solid surface. Precise handling of the latter allows for direct driving of the ordering pattern. This method needs a clear understanding of supramolecular architectures and makes use of molecular engineering capabilities. The use of surface reconstructions and light matter interaction are also briefly mentioned.

Beyond purely dimensional aspects, this work aims at the investigation and development of specific functional aspects of the fabricated nanostructures. In a second part of the manuscript, I so focus on some results on the **physical properties of supramolecular architectures** (molecular sieve) and the **plasmonics of nano-objects**. For the latter a particular emphasis is given to an efficient near field mapping technique, the photoemission electron microscopy.

Key words: surface, nanostructure, growth instability, self-assembly, plasmonics, surface reconstruction

Introduction

Partie I. Nanostructures de surface – Élaboration

I.1 Reconstructions de surface – Cas du carbure de silicium β -SiC(001), de la (3x2) aux fils atomiques

I.1.1 Le carbure de silicium SiC

Structure cristalline. Propriétés électronique & physique.

I.1.2 Reconstructions de surface du plan β -SiC (001)

Reconstruction β -SiC(001) – (3x2)

Reconstruction β -SiC(001) – c(4x2)

Reconstructions β -SiC(001) – (8x2), (5x2), (7x2) ... ($[2n+1]x2$).

I.2 Instabilités cinétiques de croissance, aspects expérimentaux

I.2.1 Éléments de physique des surfaces – cristallographie & croissance.

Surfaces planes de haute symétrie. Surfaces vicinales. Croissance cristalline – cadre général. Croissance par homoépitaxie, modèle cinétique de Burton, Cabrera et Frank (BCF)

I.2.2 Mesure de la barrière de Ehrlich-Schwöbel

Modèle de croissance d'une pyramide par homoépitaxie. Cinétique de croissance d'une pyramide par homoépitaxie Cu/Cu(001) suivie par microscopie d'électrons lents.

I.2.3 Instabilités morphologiques de surfaces

I.2.3.1 Instabilité morphologique de surfaces de haute symétrie – Instabilité de monticules (revue).

I.2.3.2 Instabilités morphologiques de surfaces vicinales 2D - Instabilité de méandre

Description théorique succincte. Instabilité de méandre – Cas des surfaces vicinales Cu(1 1 17) & Cu(0 2 24). Influence de la température du substrat. Influence du flux de croissance. Influence du taux de couverture. Bilan & discussion.

I.2.3.3 Instabilités morphologiques de surfaces vicinales 2D - Instabilité de mise en paquets

Description théorique succincte. Instabilité de mise en paquets de marches – Cas des surfaces vicinales Cu(1 1 5), Cu(1 1 9), Cu(1 1 17) & Cu(0 2 24). Morphologie des surfaces facettées. Influence du taux de couverture. Influence de la température. Bilan & discussion.

I.3 Nanostructuration assistée par laser

I.4. Phénomène d'auto-assemblage moléculaire à la surface d'un solide - Aspects cristallographiques & énergétiques

Graphite. Adsorption d'alcane linéaires sur une surface de graphite.

Assemblage de molécules par interdigitation guidée, notion de clip moléculaire.

Assemblage de molécules tristilbène sur une surface de graphite - aspects énergétiques.

Assemblage de molécules tristilbène sur une surface de graphite - aspects cristallographiques.

Influence du nombre de clips moléculaires par molécule. Influence de la longueur des chaînes alkoxy.

Assemblage de molécules tristilbène sur une surface de graphite - aspects dynamiques.

Vers la troisième dimension avec les molécules paracyclophane

Partie II. Nanostructures de surface – Propriétés physiques.

II.1. Aspects fonctionnels des architectures supramoléculaires lacunaires - Dynamique des molécules invitées – Tamis moléculaires.

II.2 Plasmonique d'objets individuels & microscopie de photoémission d'électrons - Validation des concepts.

II.3 Plasmons-polaritons & microscopie de photoémission d'électrons.

Conclusion & perspectives

Annexe 1. Symboles & Notations

Annexe 2. Liste des acronymes

Curriculum Vitæ

Liste de publications

Publications significatives

Introduction

Ce travail de synthèse reprend une part significative de mon activité de recherche en physique des surfaces. Le fil conducteur adopté relève de la thématique nanoscience, de **l'élaboration de structures d'intérêt** à leurs **propriétés physiques**.

Nanoscience et nanotechnologie envisagent la manipulation et l'agencement d'entités élémentaires (atomes, molécules) sous forme de structures cohérentes à usages fonctionnels. Cet objectif est accessible via deux voies distinctes, une voie descendante *top-down* et une voie ascendante *bottom-up*. La voie descendante procède par miniaturisation progressive d'objets et de structures validés aux échelles macro- et mésoscopique. La voie ascendante consiste à assembler des composants élémentaires (atomes, molécules) pour fabriquer des structures fonctionnelles de complexité croissante. Ce travail de synthèse constitue **une illustration de la voie ascendante**.

Dans une première partie, je rapporte une série de travaux consacrés à **l'élaboration de structures d'intérêt** par la mise à profit de phénomènes physiques spontanés d'auto-organisation spatiale. Deux outils de nanostructuration des surfaces sont plus particulièrement traités. Il s'agit des instabilités cinétiques de croissance et des processus d'autoassemblage supramoléculaire. Le premier désigne un processus hors d'équilibre intrinsèque à la croissance par épitaxie d'un cristal. Ces instabilités morphologiques, issues de la compétition entre forces antagonistes, structurent efficacement l'interface de croissance à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Dans le cas de surfaces à marches, surfaces dites vicinales, les instabilités à l'œuvre au voisinage de la température ambiante sont les instabilités de méandre et de mise en paquets des fronts de marche. Le second outil vise au pilotage de la physique d'assemblage de molécules à la surface d'un solide au travers de la maîtrise des interactions molécule\substrat. Ce travail s'appuie sur un effort de compréhension des architectures supramoléculaires et une étape d'ingénierie amont des molécules cibles. En complément, l'emploi de reconstructions de surface et de processus d'interaction lumière matière sont également abordés.

Au-delà des aspects purement dimensionnels, ce travail s'attache à l'étude et la mise en valeur de certains aspects fonctionnels des nanostructures obtenues. Dans une seconde partie de ce document, j'aborde ainsi quelques résultats liés aux **propriétés physiques des assemblages supramoléculaires** (fonctions de tamis moléculaire) et à **la plasmonique de nano-objets** métalliques via la mise à profit d'une alternative aux outils d'investigation usuels, à savoir la microscopie de photoémission d'électrons.

I.1 Reconstructions de surface – Cas du carbure de silicium β -SiC(001), de la (3x2) aux fils atomiques

I.1.1 Le carbure de silicium SiC

Structure cristalline. La structure cristalline du carbure de silicium consiste en un empilement de paires de plans denses, l'un constitué d'atomes de silicium et l'autre d'atomes de carbone. L'empilement de ces paires permet de décrire les différentes formes allotropiques du carbure de silicium [Freitas 1995¹]. Un empilement de type cubique à faces centrées CFC correspond à la forme cubique, également dénommée β , voire 3C (notation Ramsdell). D'un point de vue cristallographique, cet empilement possède une structure de sulfure de zinc cubique ZnS (blende sphalérite). Chacune des deux espèces occupe les positions d'une maille CFC, dont l'une est décalée d'un quart de diagonale du cube relativement à la seconde. Le paramètre de maille du carbure de silicium vaut $a_{\text{SiC}} = 0.436$ nm à 297 K [Freitas 1995]. La sphère de coordination premiers voisins correspond à un tétraèdre régulier (cavité tétraédrique), la liaison Si – C possède pour longueur 0.189 nm. Diamant et silicium cristallisent tous deux dans une structure équivalente de paramètres de maille, respectivement, plus petit $a_{\text{C}} = 0.357$ nm (- 18%) et plus grand $a_{\text{Si}} = 0.543$ nm (+ 24,5 %). Par conséquent, au sein d'un plan (001) silicium du SiC, les distances Si – Si sont plus courtes que celles rencontrées dans le silicium pur. L'effet est inverse pour les plans (001) carbone.

Propriétés électronique & physique. La liaison Si – C est ionocovalente. Au sens de la description de Phillips [Phillips 1970²], le pourcentage d'ionicité s'élève à 50%. Ce caractère résulte de la plus grande électronégativité du carbone (Pauling 2.55) relativement au silicium (Pauling 1.90). Le transfert de charge s'élève à 0.14 e^- en faveur de l'atome C [Sabisch 1995³]. SiC est un semiconducteur à grande bande interdite, dans sa forme cubique celle-ci est indirecte et possède pour valeur 2.4 eV. Le carbure de silicium est un matériau chimiquement inerte, d'une grande dureté mécanique (dureté Mohs 9,5 abrasif) et d'une forte conductivité thermique (4.9 W/cm.K). Sous pression ambiante, il se sublime à haute température ~ 2850 K.

I.1.2 Reconstructions de surface du plan β -SiC (001)

La famille de plans (001) du β -SiC correspond à des plans homonucléaires de type Si ou C. Une surface β -SiC (001) possède un grand nombre de reconstructions au sein desquelles il est d'usage de distinguer les reconstructions terminées Si de celles terminées C. Expérimentalement et suivant la stoechiométrie Si/C du dernier plan, nous rencontrons les reconstructions terminées Si (3x2), (8x2), (5x2), (7x2), [(2n+1)x2], c(4x2) / (2x1), puis les reconstructions terminées C c(2x2), (2x1) et (1x1). D'un point de vue cristallographique, les descriptions des reconstructions terminées C sont bien établies, expérience et théorie s'accordent en effet sur des modèles précis [Pollmann 2004⁴]. Cet aspect tient aux grandes énergies de stabilisation par maille mises en jeu, environ 4,7 eV, et les reconstructions sont stables. Ce caractère fait défaut aux reconstructions terminées Si. L'énergie de dimérisation des atomes Si est réduite et les multiples reconstructions se distribuent sur une hypersurface d'énergie libre aux minima peu marqués.

Dans les pages qui suivent je rapporte la part de mes travaux consacrée à l'étude des reconstructions de β -SiC(001).

Reconstruction β -SiC(001) – (3 x 2)

Contribution à l'étude des surfaces et interfaces du β -SiC(100) par photoémission utilisant le rayonnement synchrotron et par microscopie à effet tunnel: structure atomique, métallisation et passivation. Thèse F. Semond Université Paris Sud (décembre 1996)

Atomic structure of the β -SiC(100)-3x2 surface. F. Semond, P. Soukiassian, A. Mayne, G. Dujardin, L. Douillard, C. Jaussaud, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 2013

Pairs of Si atomic lines self-assembling on the β -SiC(100) surface: an (8x2) reconstruction. L. Douillard, V. Aristov, F. Semond, P. Soukiassian *Surf. Sci. Lett.* **401** (1998) L395

¹ [Freitas 1995] J. A. Freitas *EMIS Datareview series*, INSPEC (London) **13** (1995) 21

² [Phillips 1970] J. C. Phillips *Rev. Mod. Phys.* **42** (1970) 317

³ [Sabisch 1995] M. Sabisch P. Krüger, J. Pollmann *Phys. Rev. B* **51** (1995) 13367

⁴ [Pollmann 2004] J. Pollmann, P. Krüger *J. Phys. Condens. Matter* **16** (2004) S1659

Ce travail a pour objet l'investigation de la reconstruction β -SiC(001) – (3 x 2) par microscopie tunnel (*scanning tunneling microscopy* STM) et diffraction d'électrons lents (*low energy electron diffraction* LEED). Il apporte des arguments clefs pour le choix d'un modèle structural adéquat.

Les films minces de carbure de silicium sont produits par dépôt chimique en phase vapeur à partir du mélange de précurseurs gazeux C_3H_8/SiH_4 . Le substrat de dépôt est une surface vicinale de silicium obtenue par désorientation de 4° de la surface singulière Si(001). La reconstruction de surface β -SiC(001) – (3 x 2) est obtenue en deux étapes (i) chauffage haute température sous ultravide, (ii) restauration de la stœchiométrie de surface en Si par exposition à une vapeur atomique de silicium. Suivant les conditions expérimentales, ce traitement conduit à une reconstruction de surface riche en silicium de type (3x2) identifiée par diffraction d'électrons lents.

La figure I.1.2.1, issue du travail de thèse de F. Semond, montre une image STM $40 \times 40 \text{ nm}^2$ représentative de la reconstruction (3x2) d'une surface β -SiC(001) (états pleins). En accord avec le diagramme de diffraction monodomaine enregistré *in situ*, la maille de surface correspond à une reconstruction de type (3x2) relativement à la surface non reconstruite $a_{SiC} = 0.308 \text{ nm}$ (notation de E. Woods [Woods 1967⁵]). Les positions (0,0) de la maille sont occupées par des spots de forme elliptique dont le demi-grand axe est aligné sur la direction « x3 ». Par analogie au cas des surfaces Si(001), ces signatures sont présumées correspondre à des dimères Si. Les défauts rencontrés correspondent pour l'essentiel à des lacunes - défauts de type A -. De place en place deux autres types de défaut sont observés : (i) les défauts de type B issus du rapprochement de deux spots suivant la direction « x2 », dont l'origine correspond vraisemblablement à une translation locale du motif de surstructure et (ii) les défauts de type C identifiables à des demi-spots. La figure I.1.2.2 rend compte des états vides de la surface (3x2) et suggère la présence de dimères asymétriques alignés suivant la direction « x3 ».

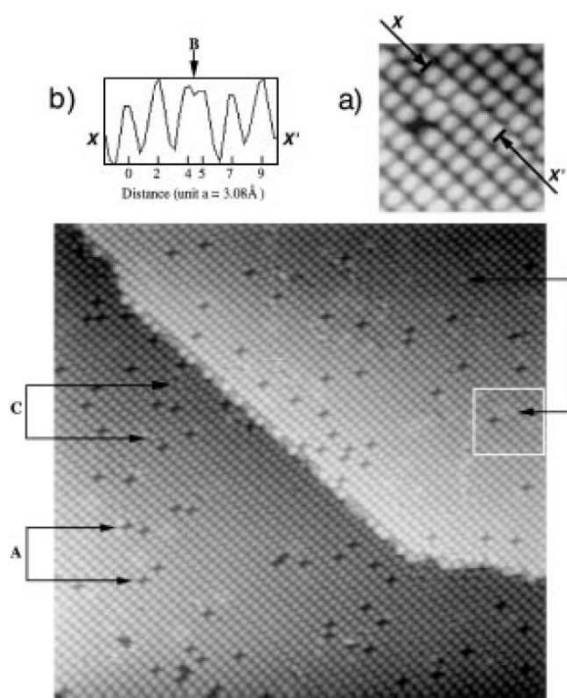


Figure I.1.2.1. Reconstruction de surface β -SiC(001) – (3 x 2) par imagerie STM, états pleins. Dimensions $40 \times 40 \text{ nm}^2$, paramètres tunnel (0.2 nA, +2.5 V). A, B & C désignent les défauts ponctuels les plus fréquemment rencontrés. (a) détail des défauts ponctuels de type A (lacune) et B (double spot), (b) profil suivant la direction xx' au niveau d'un défaut de type B [Semond 1996⁶].

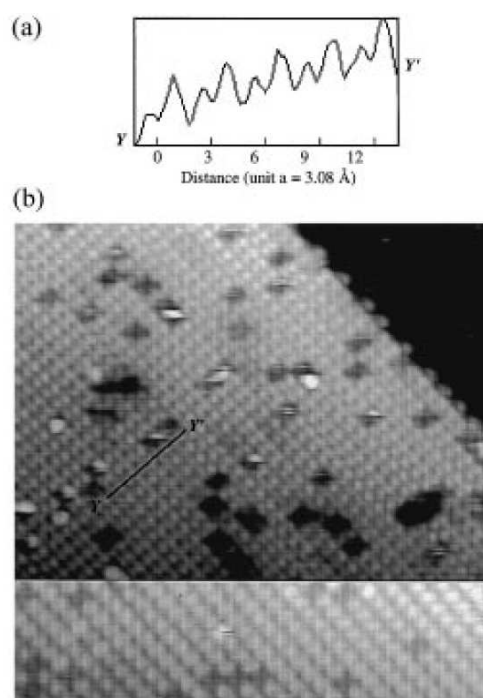


Figure I.1.2.2. Reconstruction de surface β -SiC(001) – (3 x 2) par imagerie STM, états vides (partie supérieure) & pleins (partie inférieure). Dimensions $20 \times 20 \text{ nm}^2$, paramètres tunnel (0.2 nA, +3.5 V). (a) profil du courant tunnel suivant la direction yy' « x3 ». Le profil STM obtenu suggère la présence de dimères asymétriques [Semond 1996].

⁵ [Wood 1964] E. A. Wood *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 1306

⁶ [Semond 1996] F. Semond, P. Soukiasian, A. Mayne, G. Dujardin, L. Douillard, C. Jaussaud, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 2013

La détermination précise d'un modèle pour la reconstruction (3x2) se heurte à la méconnaissance du taux de couverture en silicium du plan de surface θ_{Si} , le plan sous-jacent étant présumé de type Si. Les taux de couverture compatibles avec les données expérimentales sont au nombre de 3, $\theta_{\text{Si}} = \{1/3, 2/3, 1\}$; ils définissent trois familles de modèle, cf. figure I.1.2.3. :

(i) $\theta_{\text{Si}} = 1/3$ ($\theta_{\text{Si,total}} = 1/3 + 1$). Ces modèles possèdent 1 dimère Si par maille de surface. Suivant l'orientation du dimère relativement aux arêtes de la maille (3x2), deux modèles sont avancés. Le modèle SDRM pour *single dimer row model* possède des dimères Si parallèles à la direction x2 de la maille. Le modèle ADRM pour *alternate dimer row model* se distingue du premier par un alignement des dimères suivant la direction x3 de la maille reconstruite. Les descriptions *ab initio* octroient une énergie plus basse de 68 meV au modèle SDRM. Quel que soit le modèle considéré, les dimères de surface sont prédits fortement asymétriques [Lu 1999⁷]. Le modèle SDRM, introduit sur la base de travaux de diffraction d'ions (*medium energy ion scattering* MEIS) et d'électrons [Hara 1990⁸], est incompatible avec les études d'imagerie dans l'espace réel conduite par microscopie tunnel [Hara 1994⁹, 1996¹⁰, Semond 1996¹¹]. Ces dernières suggèrent un modèle de type ADRM, quant à lui inconciliable avec les études de diffraction d'électrons lents [Kaplan 1989¹²] pour lesquelles les directions x2 des reconstructions (3x2) et (2x1) sont parallèles,

(ii) $\theta_{\text{Si}} = 2/3$ ($\theta_{\text{Si,total}} = 2/3 + 1$). Ces modèles, baptisés DDRM pour *double dimer row models*, possèdent 2 dimères Si par maille de surface. Les dimères sont alignés suivant la direction x3 de la maille [Douillard 98¹³]. Dans le cas de dimères symétriques, deux configurations ont été avancées, la première considère un couple de dimères adjacents, la seconde des dimères latéralement décalés. La prise en considération de dimères asymétriques donne naissance à quatre variantes. D'un point de vue théorique les modèles à base de dimères asymétriques sont plus stables [Lu 1999]. Ce type de modèle a été introduit par Dayan [Dayan 1986¹⁴] sur la base de travaux de LEED. Ces descriptions sont notamment en désaccord avec les travaux de microscopie tunnel [Hara 1994, 1996, Semond 1996] et de spectrométrie de photoémission résolue angulairement ARPES (*angle resolved photoemission spectrometry*) [Yeom 1998¹⁵, Lübbe 1998¹⁶].

(iii) $\theta_{\text{Si}} = 1$ ($\theta_{\text{Si,total}} = 1 + 1$). Fruit d'une approche théorique basée sur une minimisation des énergies de formation, le modèle TAADM pour *two adlayer asymmetric dimer model* considère une reconstruction sous forme de trois plans distincts. Le plan de base, constitué d'une monocouche d'atomes de Si, est surmonté de deux plans de taux de couverture respectifs 2/3 et 1/3, cf. figure I.1.2.3. (i). Le taux de couverture Si total adopte pour valeur $\theta_{\text{Si,total}} = 1 + 2/3 + 1/3 = 2$. Au sein du plan supérieur, les atomes Si forment des dimères asymétriques fortement liés et alignés sur la direction x3. Ces dimères saturent les liaisons pendantes des atomes du plan partiel sous-jacent, lesquels dimérisent suivant un schéma symétrique. Au final, le modèle TAADM possède 2 liaisons pendantes par maille, contre 4 pour les modèles de type DDRM et SDRM. En conséquence, le modèle TAADM possède l'énergie de formation la plus basse entre tous les modèles envisagés. Ce modèle est par ailleurs compatible avec les études de diffraction LEED [Kaplan 1989¹⁷], RHEED [Yoshinobu 1991¹⁸] et d'imagerie STM [Semond 1996¹⁹] (états pleins, états vides), cf. figures I.1.2.1 & I.2.2.

⁷ [Lu 1999] W. Lu, P. Krüger, J. Pollmann *Phys. Rev. B* **60** (1999) 2495

⁸ [Hara 1990] S. Hara, W. F. J. Slijkerman, J. F. van der Veen, I. Ohdomari, S. Misawa, E. Sakuma, S. Yoshida *Surf. Sci. Lett.* **231** (1990) L196

⁹ [Hara 1994] S. Hara, S. Misawa, Y. Yoshida, Y. Aoyagi *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4548

¹⁰ [Hara 1996] S. Hara, J. Kitamura, H. Okushi, S. Misawa, Y. Yoshida, Y. Tokumaru *Surf. Sci.* **357/358** (1996) 436

¹¹ [Semond 1996] F. Semond, P. Soukiassian, A. Mayne, G. Dujardin, L. Douillard, C. Jausaud, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 2013

¹² [Kaplan 1989] R. Kaplan *Surf. Sci.* **215** (1989) 111

¹³ [Douillard 1998] L. Douillard, V. Aristov, F. Semond, P. Soukiassian *Surf. Sci. Lett.* **401** (1998) L395

¹⁴ [Dayan 1986] M. Dayan *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 38

¹⁵ [Yeom 1998] H. W. Yeom, Y.-C. Chao, I. Matsuda, S. Hara, S. Yoshida, R. I. G. Uhrberg *Phys. Rev. B* **58** (1998) 10540

¹⁶ [Lübbe 1998] M. Lübbe, K. Lindner, S. Sloboshanin, S. Tautz, J. Schäfer, D. R. T. Zahn *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 3471

¹⁷ [Kaplan 1989] R. Kaplan *Surf. Sci.* **215** (1989) 111

¹⁸ [Yoshinobu 1991] T. Yoshinobu, I. Izumikawa, H. Mitsui, T. Fuyuki, H. Matsunami *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2844

¹⁹ [Semond 1996] F. Semond, P. Soukiassian, A. Mayne, G. Dujardin, L. Douillard, C. Jausaud, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 2013

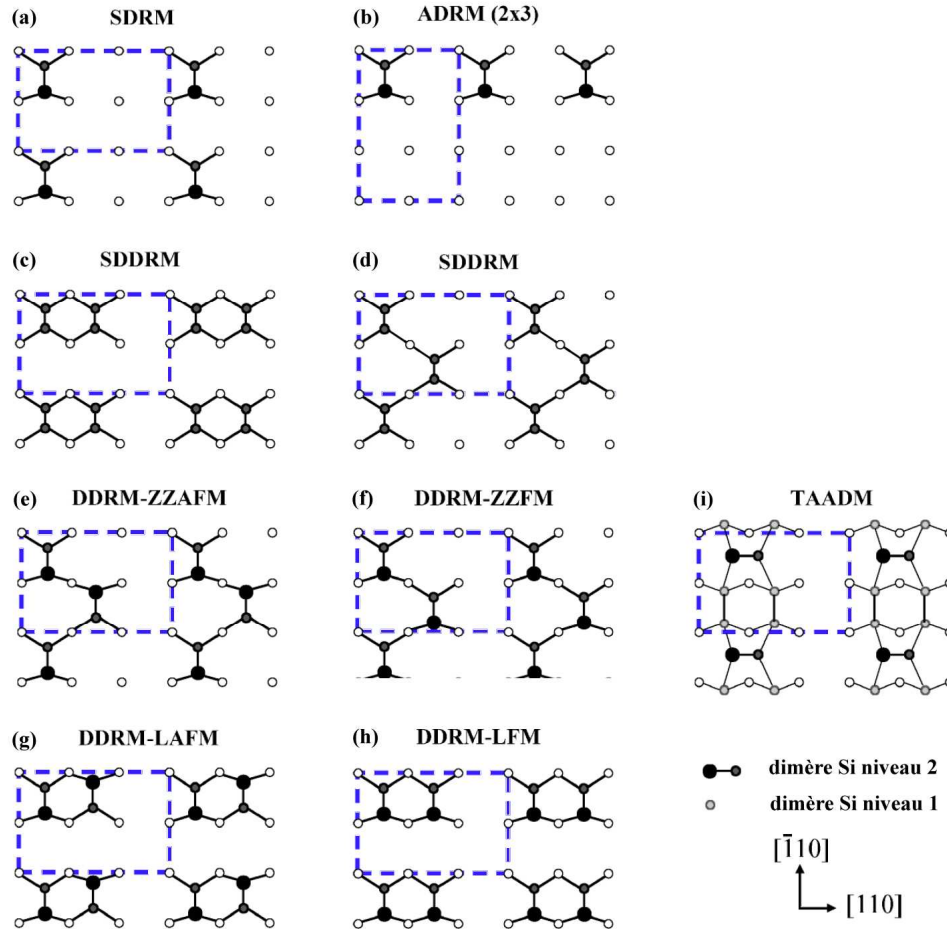


Figure I.1.2.3. Modèles structuraux de la reconstruction β -SiC(001) – (3x2).

Au-delà des arguments théoriques de stabilité à l'origine de son introduction, le modèle à trois couches TAADM est désormais largement supporté par un large panel de travaux expérimentaux. Il s'agit en particulier des études de diffraction des rayons X en incidence rasante GIXD *grazing incidence X-ray diffraction* [D'angelo 2003²⁰] et de diffraction de photoélectrons PED *photoelectron diffraction* [Tejeda 2004²¹]. Ces études conduisent à l'adoption d'un modèle à 3 plans (1/3, 2/3, 1) pour la reconstruction β -SiC(100) – (3 x 2).

Reconstruction β -SiC(001) – c(4x2)

Contribution à l'étude des surfaces et interfaces du β -SiC(100) par photoémission utilisant le rayonnement synchrotron et par microscopie à effet tunnel : structure atomique, métallisation et passivation. Thèse F. Semond Université Paris Sud (décembre 1996).

Direct observation of a β -SiC(100) c(4x2) surface reconstruction. P. Soukiassian, F. Semond, L. Douillard, A. Mayne, G. Dujardin, L. Pizzagalli, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 907

Temperature-induced semiconducting c(4x2) \leftrightarrow metallic (2x1) phase transition on the β -SiC(100) surface. V. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux and P. Soukiassian *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 3700

Combined ab initio total energy density functional calculations and scanning tunneling microscopy experiments of β -SiC(001) c(4x2) surfaces. L. Douillard, F. Semond, V. Aristov, P. Soukiassian, B. Delley, A. Mayne, G. Dujardin, E. Wimmer. *Mater. Sci. Forum* **264-268** *Silicon Carbide, III-Nitrides and Related Materials*, (1998) 379-382

²⁰ [M. D'angelo 2003] M. D'angelo, H. Enriquez, V. Yu. Aristov, P. Soukiassian, G. Renaud, A. Barbier, M. Noblet, S. Chiang, F. Semond, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 165321

²¹ [Tejeda 2004] A. Tejeda, D. Dunham, F. J. Garcia de Abajo, J. D. Denlinger, E. Rotenberg, E.G. Michel, P. Soukiassian, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 045317

Dans la série des reconstructions de β -SiC(001) terminées Si, la reconstruction $c(4 \times 2) / (2 \times 1)$ en constitue le dernier représentant avant l'occurrence des variantes terminées C. À ce jour (juin 2010), la détermination précise de sa structure demeure une question ouverte et ce, malgré un nombre conséquent d'investigations [Shek 1996²², Soukiassian 1997²³, Aristov 1997²⁴, Lu 1998 b²⁵, Duda 1999²⁶, Shevlin 2000²⁷]. Ce point tient notamment aux difficultés expérimentales rencontrées lors de sa préparation. Dans ce paragraphe, je décris l'une des options mises à profit pour contourner cet aspect, je rapporte les contributions expérimentales apportées à sa détermination par microscopie tunnel et rends compte des calculs *ab initio* tout électron réalisés.

Les premières études de la reconstruction $c(4 \times 2)$ sont dues aux travaux de diffraction d'électrons, spectrométrie Auger AES et pertes d'énergie d'électrons EELS conduits par Dayan [Dayan 1986²⁸] et Kaplan [Kaplan 1989²⁹]. La préparation de la surface demeure difficile, toute tentative de recuit se traduit par une désorption (relative) conséquente du silicium et la graphitisation progressive du plan de surface. De nombreuses méthodes de préparation ont été explorées, citons en particulier l'usage de dépôts métalliques *in situ* Ga [Kaplan 1989], Cr [Bellina 1986³⁰]... Au final la voie empirique retenue est un recuit sous flux d'atomes de silicium [Kaplan 1989]. Dans les travaux objets du présent paragraphe, la surface $c(4 \times 2)$ est obtenue par recuit à haute température 1150 °C de la reconstruction terminée Si β -SiC(100) – (3 x 2). Cette méthode conduit à des résultats reproductibles, en particulier les diagrammes de diffraction apparaissent clairement de type $c(4 \times 2)$ monodomaine. Il est ainsi possible de réaliser un suivi de cette surface dans l'espace direct. La figure I.1.2.3 est une image de microscopie tunnel de la reconstruction $c(4 \times 2)$. La surface possède une densité de défauts ponctuels relativement faible, les plans reconstruits forment des terrasses de grandes dimensions et démontrent l'existence d'un ordre à grande distance (> 40 nm). La maille de surface possède une symétrie de type $c(4 \times 2)$ avec pour paramètres de maille $a_{c(4 \times 2)} = 0.616 \text{ nm} = 2a_{(001)}$ et $b_{c(4 \times 2)} = 1.23 \text{ nm} = 4a_{(001)}$. Après quelques heures sous ultra vide, la reconstruction $c(4 \times 2)$ se dégrade par contamination en une reconstruction (2x1). L'occurrence d'une reconstruction (2x1) se manifeste également dans les régions de plus grande densité de défauts. À titre d'illustration, la figure I.1.2.4. détaille une fraction de la surface où coexistent des régions de symétrie $c(4 \times 2)$ & (2x1).

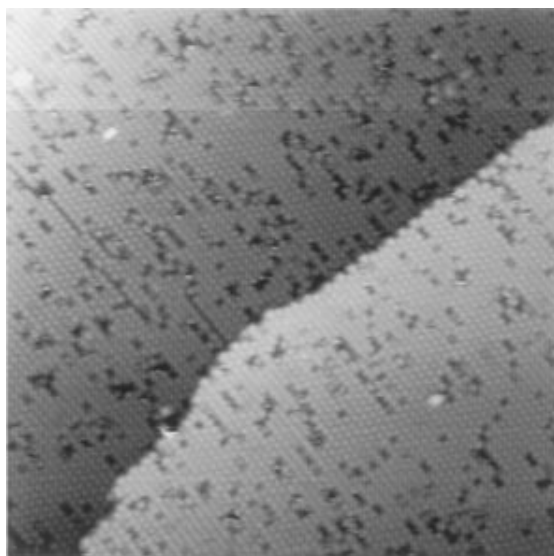


Figure I.1.2.3. Reconstruction de surface β -SiC(001) – $c(4 \times 2)$ par imagerie STM, états pleins. Dimensions $40 \times 40 \text{ nm}^2$, paramètres tunnel (0.2 nA, - 3 V) [Soukiassian 1997].

²² [Shek 1996] M. L. Shek, *Surf. Sci.* **349** (1996) 317

²³ [Soukiassian 1997] P. Soukiassian, F. Semond, L. Douillard, A. Mayne, G. Dujardin, L. Pizzagalli, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 907

²⁴ [Aristov 1997] V. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux, P. Soukiassian, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 3700

²⁵ [Lu 1998 b] W. Lu, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1998) 3722

²⁶ [Duda 2000] L. Duda, L. S. O. Johansson, B. Reihl, H. W. Yeom, S. Hara, S. Yoshida, *Phys. Rev. B* **61** (2000) R2460

²⁷ [Shevlin 2000] S. A. Shevlin, A. J. Fisher, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 6904

²⁸ [Dayan 1986] M. Dayan *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 38

²⁹ [Kaplan 1989] R. Kaplan *Surf. Sci.* **215** (1989) 111

³⁰ [Bellina 1986] J.J. Bellina Jr, M. V. Zeller, *Appl. Surf. Sci.* **25** (1986) 380

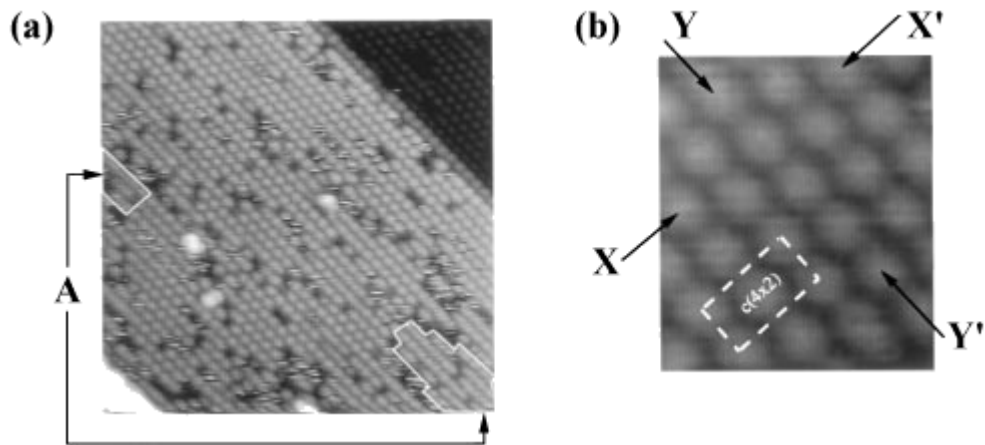


Figure I.1.2.4. Reconstruction de surface β -SiC(001) – $c(4 \times 2)$ par imagerie STM, états pleins. Dimensions $20 \times 20 \text{ nm}^2$, paramètres tunnel (0.2 nA , -3.0 V). (a) Les zones dénommées A correspondent à des régions de symétrie (2×1) au sein de domaines $c(4 \times 2)$, (b) détail de la maille de coïncidence $c(4 \times 2)$ [Soukiassian 1997].

À l'image de la surface (3×2), la détermination d'un modèle pour la reconstruction $c(4 \times 2)$ se heurte à la méconnaissance du taux de couverture en silicium du plan de surface θ_{Si} . Les investigations de spectrométrie Auger et de diffraction d'électrons de haute énergie en géométrie de réflexion (RHEED *reflection high energy electron diffraction*) suggèrent une surface stœchiométrique constituée d'un plan Si terminal reposant sur un plan C [Powers 1992³¹, Bermudez 1997³²]. La détermination absolue de la stœchiométrie de surface demeure cependant un défi expérimental [Yoshinobu 1991³³] et seules les variations relatives de celles-ci entre les différentes reconstructions sont expérimentalement établies. Les modèles structuraux avancés pour rendre compte de la surstructure β -SiC(001) – $c(4 \times 2)$ sont au nombre de trois, cf. figure I.1.2.5.:

(i) Le modèle AAD pour *anticorrelated asymmetric dimers* [Kaplan 1989]. Dans ce modèle la surface est terminée par un plan Si unique $\theta_{\text{Si}} = 1$, les atomes de surface dimérisent et les dimères adoptent une configuration alternée. Introduit sur la base d'une analogie avec les comportements des surfaces de semiconducteurs intrinsèques isoélectroniques Si(001) et Ge(001), ce modèle a été rapidement écarté en raison de désaccords multiples avec théorie et expérience. À titre d'exemples, les calculs *ab initio* invalident l'existence de dimères Si asymétriques fortement liés en surface, et la structure en nids d'abeilles caractéristique de Si(001) $c(4 \times 2)$ diffèrent significativement de la signature tunnel de la maille pseudo-hexagonale de β -SiC(001) – $c(4 \times 2)$,

(ii) Le modèle AUDD pour *alternate up and down dimers* [Soukiassian 1997³⁴, Douillard 1998³⁵]. Ce modèle considère des alignements de dimères alternativement hauts (longs) et bas (courts). La stœchiométrie de surface correspond à un unique plan Si $\theta_{\text{Si}} = 1$. Il est le fruit d'une interprétation des signatures STM, cf. I.1.2.4. La différence de hauteurs entre dimères hauts/bas, obtenue par ajustement des profils tunnel sur une simulation de chimie quantique, est de l'ordre de 0.01 nm ,

(iii) Le modèle MRAD pour *missing row asymmetric dimers*. Ce modèle appartient à la famille des reconstructions non stœchiométriques $\theta_{\text{Si}} = 1.5$. La surface est constituée de deux plans Si, une première monocouche en contact avec le plan C sous jacent, surmontée d'une demi-monocouche au sein de laquelle les atomes Si forment des dimères fortement asymétriques [Lu 1998 a³⁶, Shevlin 2000³⁷]. Fruit d'une approche

³¹ [Powers 1992] J. M. Powers, A. Wander, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci. Lett.* **260** (1992) L7

³² [Bermudez 1997] V. M. Bermudez *Phys. Status Solidi b* **202** (1997) 447

³³ [Yoshinobu 1991] T. Yoshinobu, I. Izumikawa, H. Mitsui, T. Fuyuki, H. Matsunami *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2844

³⁴ [Soukiassian 1997] P. Soukiassian, F. Semond, L. Douillard, A. Mayne, G. Dujardin, L. Pizzagalli, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 907

³⁵ [Douillard 1998] L. Douillard, F. Semond, V. Aristov, P. Soukiassian, B. Delley, A. Mayne, G. Dujardin, E. Wimmer. *Mater. Sci. Forum* **264-268 Silicon Carbide, III-Nitrides and Related Materials**, (1998) 379-382

³⁶ [Lu 1998 a] W. Lu, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2292

théorique, le modèle MRAD s'appuie sur l'existence d'un jeu de déplacements chimiques de la signature du niveau Si 2p en spectrométrie de photoémission [Shek 1996³⁸]. Il possède l'énergie de formation la plus favorable, très significativement inférieure à celle du modèle AUDD en raison d'un nombre réduit de liaisons pendantes par maille de surface (1 contre 4).

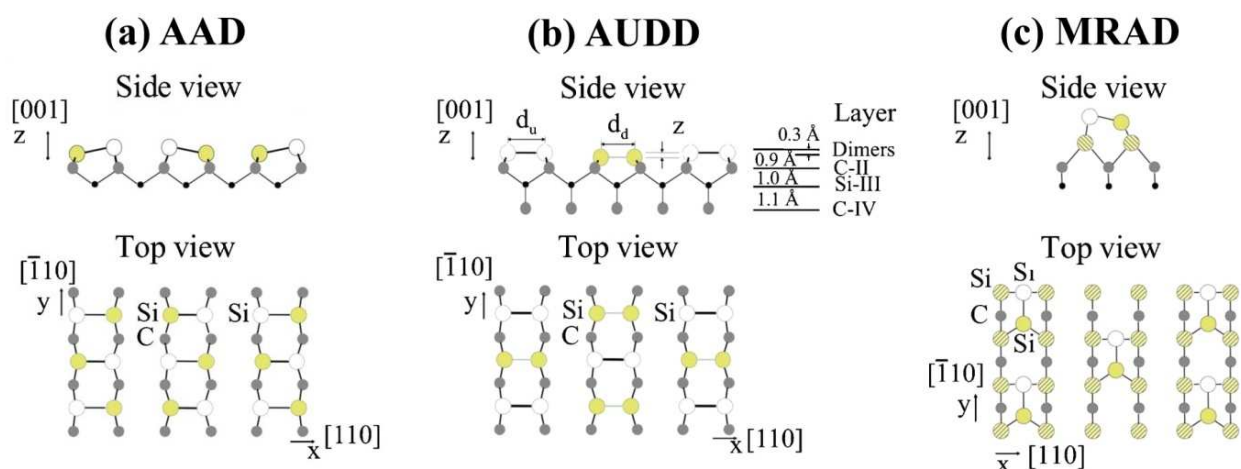


Figure 1.1.2.5. Modèles structuraux de la reconstruction β -SiC(001) – $c(4 \times 2)$. (a) AAD. Les disques blancs et jaunes représentent respectivement les atomes Si hauts et bas des dimères asymétriques terminaux, (b) AUDD. Les disques blancs et jaunes représentent respectivement les dimères Si hauts et bas. (c) MRAD. Les disques blancs et jaunes représentent respectivement les atomes Si hauts et bas des dimères asymétriques supérieurs. Les disques jaunes hachurés désignent les atomes Si du plan sous-jacent. Pour tous les modèles, les disques gris représentent les atomes de carbone. Adaptée de [Tejeda 2007³⁹].

Le modèle structural de la reconstruction β -SiC(001) – $c(4 \times 2)$ constitue une question ouverte. Chacun des deux modèles retenus possède un jeu d'arguments supports sans qu'il soit toutefois possible de trancher en faveur de l'un ou l'autre.

Le modèle de dimères alternés hauts bas AUDD permet de rendre compte des signatures tunnels obtenues sous ultravide, états pleins et états vides [Soukiassian 1997⁴⁰, Derycke 2000⁴¹]. Il fournit une explication naturelle à l'occurrence de la transition réversible $c(4 \times 2) \Leftrightarrow (2 \times 1)$ [Aristov 1997⁴²]. À 300 K, l'examen par spectrométrie tunnel (STS *scanning tunneling spectrometry*) de la reconstruction $c(4 \times 2)$ montre une surface semiconductrice de bande interdite 1.7 eV. Celle-ci se transforme réversiblement en une reconstruction (2×1) à tendance métallique à partir de 673 K (400°C). Cette transition est également rapportée par Duda *et al.* [Duda 2000⁴³], toutefois les deux phases, observées l'une et l'autre à température ambiante, possèdent un caractère semiconducteur. Cette transition souligne la proximité structurale des variantes $c(4 \times 2)$ et (2×1) ; dans sa version haute température, la seconde résulterait d'une déstabilisation thermique de la première (suppression dynamique du caractère haut bas). Le caractère réversible de la transition écarte tout phénomène de désorption/adsorption de Si. Quant à l'émergence du caractère métallique, il résulterait d'un élargissement des états électroniques, voire d'une fermeture de la bande interdite par recouvrement des orbitales Si confinées dans le même plan. D'un point de vue théorique, la plupart des études *ab initio* DFT (*density functional theory*) conduites sur supermailles confère au modèle AUDD un caractère métastable avec évolution vers une reconstruction (2×1) [Lu 1998 a, Lu 1998 b⁴⁴, Catellani 1998⁴⁵]. La prise en compte d'une

³⁷ [Shevlin 2000] S. A. Shevlin, A. J. Fisher, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 6904

³⁸ [Shek 1996] M. L. Shek, *Surf. Sci.* **349** (1996) 317

³⁹ [Tejeda 2007] A. Tejeda, E. Wimmer, P. Soukiassian, D. Dunham, E. Rotenberg, J. D. Denlinger, E. G. Michel, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 195315

⁴⁰ [Soukiassian 1997] P. Soukiassian, F. Semond, L. Douillard, A. Mayne, G. Dujardin, L. Pizzagalli, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 907

⁴¹ [Derycke 2000] V. Derycke, P. Fonteneau, P. Soukiassian, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 12660

⁴² [Aristov 1997] V. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux, P. Soukiassian, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 3700

⁴³ [Duda 2000] L. Duda, L. S. O. Johansson, B. Reihl, H. W. Yeom, S. Hara, S. Yoshida, *Phys. Rev. B* **61** (2000) R2460

⁴⁴ [Lu 1998 b] W. Lu, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1998) 3722

⁴⁵ [Catellani 1998] A. Catellani, G. Galli, F. Gygi, F. Pellacini, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 12255

contrainte en extension favorise le modèle AUDD [Catellani 1998]. Les reconstructions (1x1), (2x1) et c(4x2) possèdent des énergies de formation extrêmement proches au regard de kT en adéquation avec l'existence d'une transition à température modérée. Un calcul tout électron sur agrégat conduit à une structure de type AUDD [Douillard 1998⁴⁶]. Le suivi en dynamique moléculaire de la reconstruction (2x1) suggère une surface semiconductrice à 400 K et à tendance métallique à 900 K par désorganisation thermique [Catellani 1998]. Plus récemment, des calculs de dynamique moléculaire DFT apportent un soutien théorique à la transition métal isolant [Trabada 2009⁴⁷]. La reconstruction c(4x2) est donnée significativement stable au regard de la surface non reconstruite. Par élévation de la température, les larges fluctuations dimensionnelles des dimères Si de surface conduiraient à une structure (2x1) à tendance métallique. Un modèle de reconstruction de type AUDD est également validé par de récents travaux de diffraction de photoélectrons aux seuils C 1s et Si 2p [Tejeda 2007⁴⁸]. Après optimisation des paramètres structuraux, le modèle AUDD obtenu correspond à des dimères hauts/bas de longueurs respectives 0.25 ± 0.02 nm et 0.22 ± 0.02 nm pour une différence de hauteurs de 0.04 ± 0.01 nm.

Le modèle non stœchiométrique MRAD [Lu 1998 a⁴⁹] possède l'énergie de formation la plus favorable. Cette importante différence s'interprète sur la base du nombre de liaisons pendantes par maille de surface. Au sein de la maille MRAD, les dimères de la demi monocouche supérieure saturent les liaisons pendantes des atomes du plan sous jacent. Par ailleurs, le caractère asymétrique des dimères terminaux rend compte de la saturation des orbitales de l'atome Si en position haute. Au final, seul l'atome bas du dimère supérieur possède une liaison pendante non satisfaite. Un dénombrement du même type conduit à 4 liaisons pendantes non satisfaites pour la maille AUDD, soit un bilan de 1 contre 4 en faveur du modèle MRAD. Les dimères de la demi monocouche supérieure sont fortement asymétriques et possèdent une longueur théorique de 0.231 nm en accord avec les déterminations structurales basées sur l'exploitation des diagrammes LEED (2x1) [Powers 1992⁵⁰]. L'occurrence rapportée d'une faible reconstruction (2x2) en parallèle à la c(4x2) [Shek 1996⁵¹] trouve également une explication naturelle dans l'existence d'un modèle non stœchiométrique $\theta_{Si} = 1.5$ apparenté au MRAD où les dimères adoptent une configuration parallèle en lieu et place d'une configuration alternée (énergies de formation proche). L'interprétation de la transition $c(4x2) \leftrightarrow (2x1)$ constitue une difficulté majeure pour les modèles non stœchiométriques. Une telle transition nécessite la désorption du demi-plan Si supérieur. Ce comportement est fortement improbable à une température de 673 K, par ailleurs toute réversibilité est de fait interdite. Une interprétation alternative consiste à considérer la rupture des dimères supérieurs avec relaxation des positions atomiques aux positions non reconstruites. La maille adopte alors une reconstruction (2x1) de structure électronique à caractère métallique. La maille MRAD quant à elle est semiconductrice avec une bande interdite DFT LDA de 1.1 eV. Ce type de comportement est en désaccord avec les études de dynamique moléculaire DFT pour lesquelles les dimères Si de surface demeurent stables à 700 K [Trabada 2009⁵²]. Dans un modèle MRAD, les atomes Si des deux derniers plans présentent 4 types d'environnement distincts, indentifiables aux 4 déplacements chimiques relevés au niveau de la signature Si 2p de la reconstruction c(4x2) [Shek 1996, Aristov 1999 b⁵³]. Ces mêmes déplacements chimiques sont interprétés dans le cadre du modèle AUDD par [Tejeda 2007]. Les signatures tunnels s'interprètent indifféremment à l'aide des modèles MRAD ou AUDD, dans le premier cas le contraste tunnel correspond à l'atome haut du dimère de surface, dans le second, le dimère haut est responsable du signal. La structure électronique de la reconstruction c(4x2) déterminée par ARPES *angle resolved photoemission spectrometry* n'apporte aucun argument décisif en faveur de l'un ou l'autre modèle [Duda 2000], une seconde analyse en faveur du modèle MRAD a été proposée par [Pollmann 2004⁵⁴].

⁴⁶ [Douillard 1998] L. Douillard, F. Semond, V. Aristov, P. Soukiassian, B. Delley, A. Mayne, G. Dujardin, E. Wimmer. *Mater. Sci. Forum* **264-268 Silicon Carbide, III-Nitrides and Related Materials**, (1998) 379-382

⁴⁷ [Trabada 2009] D. Trabada, J. Ortega *J. Phys.: Condens. Matter.* **21** (2009) 182003

⁴⁸ [Tejeda 2007] A. Tejeda, E. Wimmer, P. Soukiassian, D. Dunham, E. Rotenberg, J. D. Denlinger, E. G. Michel, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 195315

⁴⁹ [Lu 1998 a] W. Lu, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2292

⁵⁰ [Powers 1992] J. M. Powers, A. Wander, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci. Lett.* **260** (1992) L7

⁵¹ [Shek 1996] M. L. Shek, *Surf. Sci.* **349** (1996) 317

⁵² [Trabada 2009] D. Trabada, J. Ortega *J. Phys.: Cond. Matter.* **21** (2009) 182003

⁵³ [Aristov 1999 b] V. Y. Aristov, H. Enriquez, V. Derycke, P. Soukiassian, G. Le Lay, C. Grupp, A. Taleb-Ibrahimi *Phys. Rev. B* **60** (1999) 16553

⁵⁴ [Pollmann 2004] J. Pollmann, P. Krüger, *J. Phys.: Cond. Matter.* **16** (2004) S1659

En résumé, la question de la structure de la reconstruction β -SiC(001) – c(4x2) demeure ouverte. Aujourd'hui (juin 2010), les études expérimentales suggèrent une reconstruction métastable de type AUDD. L'absence d'arguments expérimentaux décisifs tient probablement aux difficultés de préparation et de tenue dans le temps de la reconstruction. Quant aux études *ab initio*, les simulations réalisées proposent des modèles structuraux valides à température nulle, modèles dont la pertinence reste à valider à plus haute température au regard des récents développements de dynamique moléculaire.

Reconstructions β -SiC(001) – (5x2), (7x2), (8x2), ... ([2n+1]x2).

Contribution à l'étude des surfaces et interfaces du β -SiC(100) par photoémission utilisant le rayonnement synchrotron et par microscopie à effet tunnel: structure atomique, métallisation et passivation. Thèse F. Semond Université Paris Sud (décembre 1996)

High temperature dismantling of Si-atomic lines on β -SiC(100). Aristov V.Y., Douillard L., Soukiassian P. *Surf. Sci. Lett.* **440** (1999) L825

Self-organized one-dimensional Si atomic chains on cubic silicon carbide surface. F. Semond, V. Yu Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux, P. Soukiassian, A. Mayne, G. Dujardin *Mater. Sci. Forum* **264-268** (1998) 387-390

Pairs of Si atomic lines self-assembling on the β -SiC(100) surface: an (8x2) reconstruction. L. Douillard, V. Aristov, F. Semond, P. Soukiassian *Surf. Sci. Lett.* **401** (1998) L395

Les reconstructions (3x2) et c(4x2) constituent les membres extrêmes des reconstructions terminées Si; en terme de stœchiométrie Si de surface, la première rend compte de la limite haute, la seconde en constitue le seuil bas. Entre ces extrêmes, il existe un vaste panel de surstructures de stœchiométries Si intermédiaires de type n x 2 avec n = 5, 7, 8, 11, 15... (2n + 1). À l'approche de la reconstruction c(4x2) (entiers n grands), la surface se couvre de structures unidimensionnelles rectilignes de grandes longueurs qu'il est possible de décrire en termes de films atomiques. Les travaux rapportés ici rendent compte d'investigations de microscopie tunnel, notamment à haute température, consacrées à l'étude des reconstructions (nx2).

D'un point de vue expérimental les reconstructions de la famille (n x 2) sont obtenues par démantèlement thermique progressif de la reconstruction riche en silicium (3x2). La figure I.1.2.6. illustre l'action d'un recuit à la température de 1150°C sur une surface SiC(001) (3x2). La morphologie de surface se caractérise par l'émergence de lignes parallèles dont la densité surfacique décroît au fil du temps. Sur la figure I.1.2.6 (b), la période ligne à ligne vaut 1.9 nm, elle traduit l'occurrence de la reconstruction 7x2. De place en place (centre droit par exemple), une période plus petite, caractéristique de la reconstruction (5x2), est visible. Avec l'allongement de la durée du recuit, la distance ligne à ligne augmente et son caractère régulier s'estompe (élargissement de la distribution des distances ligne à ligne). À l'approche de la reconstruction c(4x2), seules quelques lignes subsistent, cf. image I.1.2.6 (d). La longueur de ces lignes résiduelles, de l'ordre de la centaine de nm, est limitée par la taille de la terrasse c(4x2) sous-jacente. En première approximation, ces lignes s'apparentent à de longs fils atomiques.

Sur un plan structural, (i) les lignes possèdent une morphologie analogue à celle des rangées de dimères constitutives de l'arrangement (3x2) (alignement latéraux de dimères), (ii) le plan sous-jacent correspond à une reconstruction c(4x2), dont l'arête x2 est parallèle à la direction des lignes. Ces structures rectilignes correspondent ainsi à des alignements de dimères Si, dont les orientations apparentes se maintiennent lors de la transition (3x2) → c(4x2). Sous réserve d'une interprétation structurale correcte, ce dernier aspect se démarque du comportement générique des surfaces (001) de semiconducteurs tétraédriques, pour lesquels le passage d'un plan au plan sous-jacent s'accompagne d'une rotation de 90° des dimères de surface.

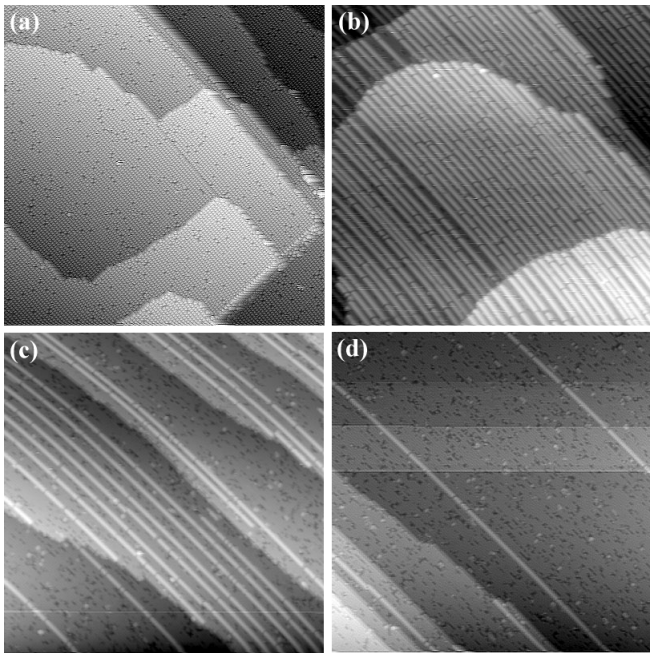


Figure I.1.2.6. Transition entre les reconstructions de surface β -SiC(001) – (3 x 2) et c(4x2) par recuit thermique à 1150 °C. Imagerie tunnel, états pleins, dimensions 80x80 nm², paramètres tunnel (0.2 nA, +3.0 V). (a) reconstruction (3x2), (b) reconstructions (5x2) & (7x2) sous forme d'assemblages périodiques de lignes Si (c) assemblage a périodique et de densité réduite de lignes Si (d) reconstruction c(4x2) surmontée de quelques lignes résiduelles « fils atomiques ». [Thèse F. Semond 1996⁵⁵]

La description précédente rend compte d'un examen post mortem des surfaces. Ces études ont par suite été complétées d'investigations tunnel haute température susceptibles d'éclairer les mécanismes responsables du démantèlement thermique de la reconstruction (3x2) [Aristov 1999 a⁵⁶]. Ces études révèlent la grande stabilité thermique des lignes de dimères Si. Ainsi un suivi STM *in situ* à la température T = 1000 K montre des lignes structurellement identiques à celles observées à température ambiante T = 300 K. L'occurrence de dégradations sous forme de modifications de la période ligne à ligne, de lignes brisées, de lacunes... se manifeste à partir de T = 1100 K. Certains des mécanismes de dégradation thermique à l'œuvre sont illustrés sur la figure I.1.2.7.

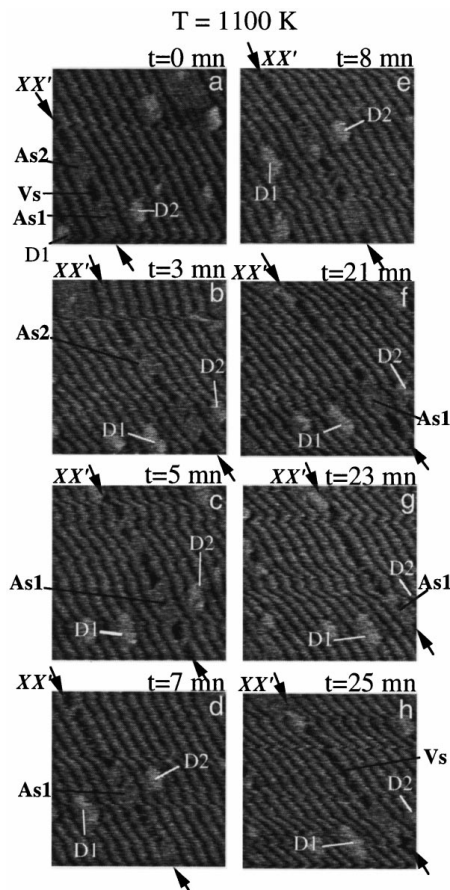


Figure I.1.2.7. Dynamique de démantèlement d'une ligne de dimères Si à haute température T = 1100 K. La ligne d'intérêt XX' est repérée via les positions statiques des défauts D1 & D2. La séquence de 8 images rend compte de l'évolution de la surface sur un intervalle de 25 min. A t = 0 la ligne XX' possède deux groupements de dimères As1 & As2 séparés par une zone lacunaire répertoriée Vs. Imagerie tunnel, états pleins, dimensions 30x30 nm², paramètres tunnel (0.55 nA, +0.8 V) [Aristov 1999 a].

La zone d'intérêt correspond à la ligne de dimères XX' identifiable par le biais des positions statiques de deux défauts D1 & D2. À l'instant t = 0, cette ligne possède deux groupements de dimères distincts, respectivement As1 (9 dimères) et As2 (8 dimères) séparés par une zone lacunaire de 5 dimères répertoriée Vs (*vacancy segment*). Au fil du temps, les mécanismes de dégradation des segments As1 et As2 se manifestent sous forme (i) de diffusion unidimensionnelle des segments suivant la direction des lignes et, (ii) de disparition de dimères individuels par désorption thermique.

Modèles structuraux [Krüger, 2004 2006⁵⁷].

À l'instar des reconstructions (3x2) et c(4x2), la définition de modèles structuraux précis pour la famille de reconstructions (nx2) demeure incertaine suite à la méconnaissance des taux de couverture Si de surface [Hara 1990⁵⁸, Yoshinobu 1991⁵⁹]. Il est toutefois possible de bâtir une série cohérente de modèles après sélection de structures spécifiques pour les reconstructions terminées Si extrêmes

⁵⁵ [Thèse F. Semond 1996] thèse F. Semond Université Paris XI (décembre 1996)

⁵⁶ [Aristov 1999 a] Aristov V.Y., Douillard L., Soukiassian P. *Surf. Sci. Lett.* **440** (1999) L825

⁵⁷ [Krüger 2006] P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **73**, (2006) 035327

⁵⁸ [Hara 1990] S. Hara, W. F. J. Slijkerman, J.F. van der Veen, I. Ohdomari, S. Misawa, E. Sakuma, S. Yoshida *Surf. Sci. Lett.* **231** (1990) L196

⁵⁹ [Yoshinobu 1991] T. Yoshinobu, I. Izumikawa, H. Mitsui, T. Fuyuki, H. Matsunami *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2844

(3x2) et c(4x2). Dans le cadre des surstructures non stœchiométriques, l'ensemble des reconstructions expérimentales répertoriées à ce jour est susceptible d'être modélisé par combinaisons linéaires des modèles (3x2) TAADM et c(4x2) MRAD. La figure I.1.2.8. illustre ce concept de juxtaposition des mailles de surface dans le cadre de la reconstruction (5x2). Au final, le modèle structural de la (5x2) de type TAADM avec $\theta_{Si, total} = 1 + 4/5$ possède deux types de dimère, l'un (dimère B) en position haute parallèle à la direction x5 et directement apparenté aux dimères asymétriques supérieurs de la reconstruction (3x2), l'autre (dimère A) au sein du plan Si sous jacent orienté perpendiculairement au premier (donc aligné sur la direction x2). Par extension il est possible de rendre compte des surstructures (nx2) rencontrées expérimentalement, le tableau I.1.2.1 résume ainsi 7 combinaisons d'intérêt.

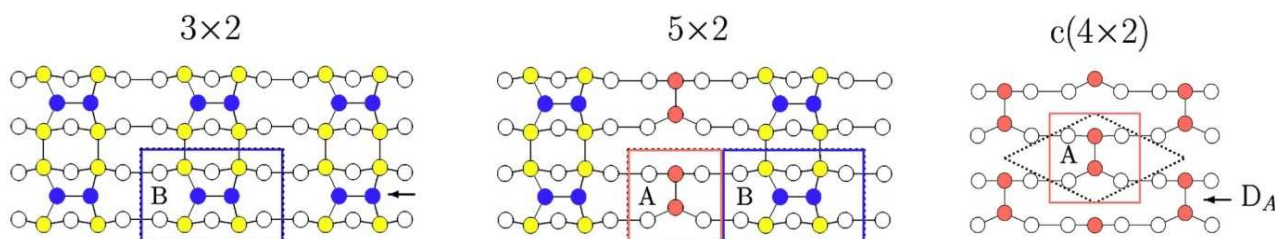


Figure I.1.2.8. Modèle de construction des reconstructions (nx2) par juxtaposition de motifs élémentaires A = c(4x2) MRAD (rouge) et B = (3x2) TAAD (bleu & jaune). Cas de la reconstruction (5x2) de type AB. Les mailles réelles sont représentées en pointillés noirs. Les cercles évidés représentent les atomes Si du plan de base, les cercles jaunes rendent compte de la couche partielle d'atomes Si spécifiques de la (3x2). L'élément A = c(4x2) MRAD apporte 1 dimère Si asymétrique D_A (rouge) d'orientation parallèle à la direction « x2 », l'élément B = (3x2) TAAD apporte 1 dimère asymétrique D_B (jaune) aligné sur la direction « xn ».

Séquence	l	m		
AB	1	1	5x2 TAADM	[Hara 1994 ⁶⁰]
AAB	2	1	7x2 TAADM	[Hara 1994]
ABB	1	2	8x2 TAADM	[Douillard 1998 ⁶¹]
AAAB	3	1	9x2 TAADM	
AABB	2	2	10x2 TAADM	
ABBB	1	3	11x2 TAADM I	[Kitamura 1999 ⁶²]
AAAAB	4	1	11x2 TAADM II	[Kitamura 1999]
AAAAAAB	6	1	15x2 TAADM	[Kitamura 1999]

Tableau I.1.2.1 A = c(4x2) MRAD & B = (3x2) TAADM. Premières séquences de reconstruction de type (nx2) par juxtaposition des motifs élémentaires A & B, cf. figure I.1.2.8. La variable n est susceptible d'adopter les valeurs $n = 2l + 3m$, $l \geq 1$ et $m \geq 1$.

L'un des points forts de ce type d'approche est la prédiction de l'existence de reconstruction (nx2) d'entiers n pairs. Ce type de surface, obtenu par recuit thermique d'une reconstruction (3x2), apparaît à la charnière entre (3x2) et (5x2) [Douillard 1998]. Les figures I.1.2.9 montrent les signatures STM respectives de cette reconstruction dans les états pleins et les états vides. Ces images suggèrent des arrangements de paires de lignes de dimères symétriques qu'il est également possible de décrire via une séquence {(3x2), (5x2)} (, soit {B, AB} suivant la nomenclature adoptée ci-dessus). La prédiction de dimères asymétriques constitue un désaccord notable avec l'expérience. Un second intérêt du modèle de juxtaposition est la prédiction des bons rapports de stœchiométrie Si de surface entre les différents membres de la famille (nx2). Il est toutefois à noter que ces accords expérience/théorie portent sur les taux de couverture Si relatifs entre les différentes reconstructions envisagées et non sur les valeurs absolues avancées expérimentalement. Enfin ce modèle généralisé rend compte de l'occurrence de la reconstruction c(4x2) entre les lignes à compter de la surstructure (7x2).

⁶⁰ [Hara 1994] S. Hara, S. Misawa, S. Yoshida, Y. Aoyagi *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4548

⁶¹ [Douillard 1998] L. Douillard, V. Aristov, F. Semond, P. Soukiassian *Surf. Sci. Lett.* **401** (1998) L395

⁶² [Kitamura 1999] J. Kitamura, S. Hara, H. Okushi, Y. Yoshida, S. Misawa, K. Kajimura *Surf. Sci.* **433-435** (1999) 465

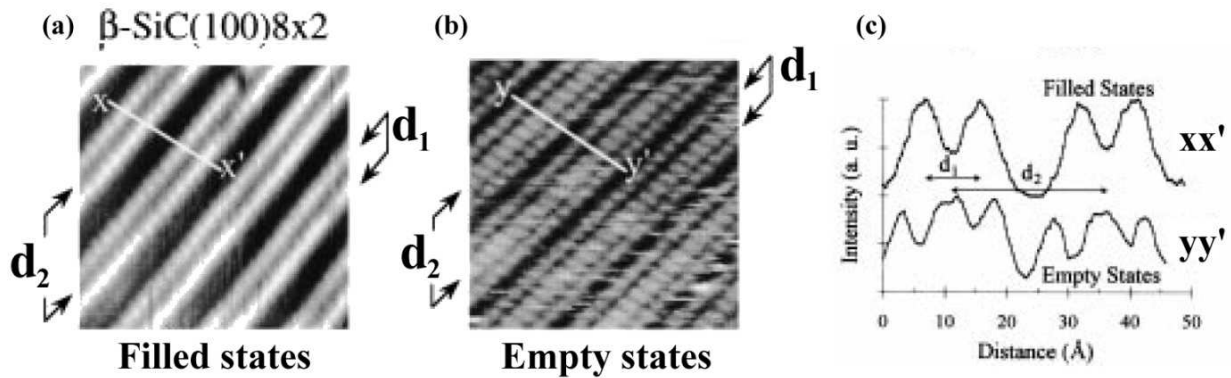


Figure 1.1.2.9. Signatures tunnel de la reconstruction 8×2 (a) états pleins, dimensions $10 \times 10 \text{ nm}^2$, paramètres tunnel (0.33 nA , $+3.55 \text{ V}$). La distance d_1 correspond à la distance intra paire, la distance d_2 rend compte de la distance inter paires centre à centre, $d_1 = 0.9 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $d_2 = 2.5 \pm 0.1 \text{ nm}$. (b) états vides, dimensions $10 \times 10 \text{ nm}^2$, paramètres tunnel (0.33 nA , -2.75 V). Profils du signal tunnel suivant les lignes xx' (états pleins) et yy' (états vides). Ces profils suggèrent des dimères de surface à caractère symétrique [Douillard 1998⁶³].

En résumé, les surfaces de $\beta\text{-SiC}(001)$ terminées Si présentent un grand nombre de reconstructions suivant la stœchiométrie Si de surface. Qualitativement, ces reconstructions se manifestent sous forme d'arrangements réguliers de lignes de dimères symétriques apparentées à la structure (3×2) . Ces lignes, d'une grande stabilité thermique, se développent longitudinalement sur de très grandes distances ($> 100 \text{ nm}$). Dès son identification, le plan sous-jacent possède une surstructure de type $c(4 \times 2)$. Un contrôle fin du recuit thermique permet d'isoler des lignes de dimères assimilables à de longs fils atomiques rectilignes. À l'instar des reconstructions (3×2) et $c(4 \times 2)$, ces reconstructions sont susceptibles d'être décrites de manière non univoque par différents modèles théoriques, dont la version la plus avancée s'appuie sur un modèle de type TAADM.

⁶³ [Douillard 1998] L. Douillard, V. Aristov, F. Semond, P. Soukiassian *Surf. Sci. Lett.* **401** (1998) L395

I.2 Instabilités cinétiques de croissance, aspects expérimentaux

Les instabilités morphologiques désignent des phénomènes physiques spontanés d'auto-organisation spatiale. Il s'agit de processus hors d'équilibre issus de la compétition entre forces antagonistes à la frontière entre deux milieux. L'auto-organisation de la région d'interface se manifeste par l'émergence d'une longueur d'onde. Ce type de phénomène se rencontre dans nombre de disciplines. À titre d'exemples, citons l'instabilité de Rayleigh (1883) - Taylor (1950) et celle de Turing [Turing 1952⁶⁴]. La première se manifeste à la frontière entre deux fluides de densités différentes et se rencontre en astronomie, géologie (tectonique des plaques), météorologie, mécanique des fluides... La seconde relève de mécanismes de réaction-diffusion et se traduit par l'auto-organisation spatiale de concentrations d'espèces chimiques. Ce type d'instabilité est présumé rendre compte des processus de morphogenèse du monde du vivant (motifs du pelage des animaux...)

Dans le domaine de la physique du solide, l'emploi d'une instabilité cinétique de croissance constitue un moyen élégant de structuration, par voie ascendante, des surfaces à des échelles de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Dans cette partie, j'illustrerai la mise en œuvre et l'étude de tels phénomènes d'auto-organisation dans le cadre de la croissance par homoépitaxie de monocristaux de cuivre.

Dans le cas d'une surface singulière Cu(001), la croissance s'accompagne d'une augmentation significative de la rugosité, suite à l'occurrence d'une instabilité responsable de la **formation de structures pyramidales**. L'apparition de ces pyramides s'interprète par la prise en compte d'une barrière énergétique associée au franchissement des bords de marche, barrière à l'origine du confinement des adatoms aux îlots sur lesquels ils ont été déposés (barrière de Ehrlich-Schwöbel).

Dans le cas de surfaces à marches, surfaces dites vicinales, l'existence d'une telle barrière est présumée conduire à un mode de croissance par écoulement de marches avec oscillations collectives (dans le plan) des fronts de marche suivant une longueur d'onde spécifique. Il s'agit de **l'instabilité de méandre**. Expérimentalement, à plus haute température, l'instabilité transverse de méandre fait place à une **instabilité de mise en paquets des bords de marche** à l'origine d'un facetage du train méandré dans la direction d'avance des marches.

I.2.1 Éléments de physique des surfaces – cristallographie & croissance.

Surfaces planes de haute symétrie

Les systèmes modèles considérés dans ce travail correspondent à des métaux (métaux nobles). Ce choix tient à la convergence de plusieurs arguments, en particulier (i) les métaux possèdent des surfaces de symétrie simple (diffusion isotrope); (ii) ils ne présentent pas de reconstruction de surface significative, (iii) le corpus de données physiques préexistant est souvent conséquent et (iv) leurs mises en œuvre pratique sous forme de monocristaux est accessible. D'un point de vue pratique, nous adopterons pour système modèle l'un des métaux nobles, à savoir le cuivre.

Le cuivre (symbole Cu) appartient à la 1^{ère} série des éléments de transition, son numéro atomique est $Z = 29$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$). Il cristallise dans une structure compacte de type cubique à faces centrées CFC. La structure CFC correspond à un empilement de plans compacts de type ABCABC suivant la diagonale du cube définissant la maille de volume, direction [111]. La maille CFC possède quatre atomes inéquivalents aux positions cristallographiques $\{(0,0,0), (1/2, 1/2, 0)\}$ (et permutations). La maille du cuivre possède pour paramètre $a_0 = 0.361$ nm. Une structure CFC possède deux surfaces de haute symétrie remarquables, les surfaces CFC(111) et CFC(001). Ces surfaces sont également qualifiées de singulières, voire nominales. Elles ne présentent pas de reconstruction significative. Par suite les surfaces nominales réelles de cuivre conservent une haute symétrie et la diffusion des adatoms demeure isotrope dans le plan de découpe (**surfaces nominales modèles**).

(i) La surface Cu(111) correspond au plan compact, dont l'empilement ABCABC définit la maille de volume. Sa maille de surface, de symétrie hexagonale, possède 1 atome à la position (0,0). Le paramètre de maille vaut $a = \sqrt{2}/2 a_0$, soit $a(\text{Cu}) = 0.255$ nm. La densité du plan (111) est maximale avec $2/\sqrt{3}a^2$ atomes par unité de surface, soit $1.78 \cdot 10^{15}$ atomes/cm² dans le cas d'une monocouche (MC) de cuivre. Une surface CFC(111) possède deux types de marche compacte, le premier dit A correspond à des marches alignées

⁶⁴ [Turing 1952] A.M. Turing, *Phil. Trans. Roy. Soc. London B* **237** (1952) 37

suivant les directions $\langle 1, \bar{1}, 0 \rangle$ avec un plan de facette (001) ; le second dit de type B référence des marches alignées sur les directions $\langle 1, \bar{1}, 0 \rangle$ et forme un plan de facette de type (111).

(ii) La surface Cu(001) correspond à l'une des six faces de la maille de volume. Elle possède une maille de surface de symétrie carrée P4mm à 1 atome par maille de paramètre $a = \sqrt{2}/2 a_0$, $a(\text{Cu}) = 0.255 \text{ nm}$. Sa densité, inférieure à celle d'un plan compact, s'élève à $1/a^2$ atomes par unité de surface, soit $1.54 \cdot 10^{15}$ atomes/cm² dans le cas d'une monocouche. Les marches compactes de la surface CFC(001) sont parallèles aux directions $\langle 1, \bar{1}, 0 \rangle$ et forment des facettes de type CFC(111). Les cristallographies de ces surfaces sont reprises figure I.2.1.1.

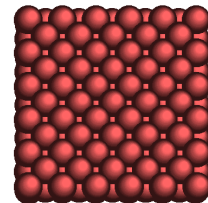
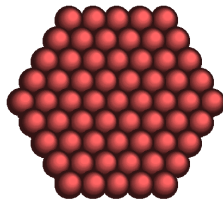


Figure I.2.1.1. (a) Cu(111) – Plan dense de symétrie hexagonale. Maille hexagonale de paramètre $a = \sqrt{2}/2 a_0$, soit $a(\text{Cu}) = 0.255 \text{ nm}$. (b) Cu(100) – Maille carrée de paramètre $a = \sqrt{2}/2 a_0$, soit $a(\text{Cu}) = 0.255 \text{ nm}$.

Surfaces vicinales

À l'exception des surfaces obtenues par clivage, les surfaces réelles présentent une densité de marches naturelles significative. Par désorientation intentionnelle du plan de découpe macroscopique relativement à un plan de haute symétrie, il est possible de générer un train régulier de marches de caractéristiques géométriques précises; la surface ainsi obtenue est qualifiée de « surface vicinale » (étymologie adj. vicinale = voisine de).

D'un point de vue cristallographique une surface vicinale est définie par la donnée d'un axe de zone, d'un plan nominal de référence et d'un angle de désorientation α . L'axe de zone est l'axe de rotation autour duquel est réalisée la désorientation du plan de référence, il définit par ailleurs la direction des marches de la surface. L'angle de désorientation α (angle vicinal), compté à partir du plan de référence, fixe la densité de marches de la surface vicinale et détermine la largeur ℓ des terrasses.

Surfaces vicinales (1 1 n), $n = 2i + 1$ – Cas du cuivre

Les surfaces vicinales de la famille (1 1 n) (n impair) possèdent pour axe de zone la direction compacte $[\bar{1}10]$ et pour plan de référence le plan CFC(001). L'angle de désorientation α_{11n} s'inscrit dans l'intervalle $[0^\circ, 25,24^\circ]$, l'angle vicinal $\alpha_{113} = 25,24^\circ$ définit la désorientation maximale et correspond à la vicinale (1 1 3). Les marches, de hauteur monoatomique $a_0/2 = 0,1805 \text{ nm}$, sont alignées sur la direction compacte $[\bar{1}10]$ et définissent des facettes de type B (111). Largeur de terrasse et angle vicinal sont liés par les relations géométriques suivantes : $\ell_{11n} = n (a / 2)$, $\tan(\alpha_{11n}) = \sqrt{2} / n$.

Surf. vicinale	α [°]	n [φ]	ℓ [nm]
(1 1 3)	25,24	3	0,383
(1 1 5)	15,79	5	0,638
(1 1 7)	11,42	7	0,893
(1 1 9)	8,93	9	1,148
(1 1 11)	7,33	11	1,403
(1 1 13)	6,21	13	1,658
(1 1 15)	5,39	15	1,913
(1 1 17)	4,76	17	2,168

Tableau I.2.1.1. Caractéristiques géométriques des surfaces vicinales de cuivre de la famille (1 1 n) avec $n = 2i + 1$

Surfaces vicinales (0 1 2n) – Cas du cuivre

Les surfaces vicinales de la famille (0 1 2n) possèdent pour axe de zone la direction non compacte $[10\bar{0}]$ et pour plan de référence le plan CFC(001). L'angle de désorientation α_{012n} s'inscrit dans l'intervalle $[0^\circ, 26,56^\circ]$, l'angle vicinale $\alpha_{012} = 26.56^\circ$ définit la désorientation maximale et correspond à la vicinale (0 1 2). Les marches, de hauteur monoatomique $a_0/2 = 0,1805$ nm, sont alignées sur la direction non compacte $[10\bar{0}]$. Largeur de terrasse et angle vicinal sont liés par les relations géométriques :

$$\ell_{012n} = n (a/\sqrt{2}), \tan(\alpha_{012n}) = 1/n$$

S. vicinale	α [°]	n [ϕ]	ℓ [nm]
(0 1 2)	26,57	2	0,361
(0 1 4)	14,04	4	0,721
(0 1 6)	9,46	6	1,082
(0 1 8)	7,13	8	1,442
(0 1 10)	5,71	10	1,803
(0 1 12)	4,76	12	2,164

Tableau 1.2.1.2. Caractéristiques géométriques des surfaces vicinales de cuivre de la famille (0 1 2n)

D'un point de vue expérimentale, les investigations ont porté sur les vicinales Cu(1 1 9), Cu(1 1 17) et Cu(0 1 12). Le premier couple {Cu(1 1 9), Cu(1 1 17)} a permis d'étudier l'influence de la largeur de terrasse sur la morphologie de croissance. Le second {Cu(1 1 17), Cu(0 1 12)} a permis d'évaluer l'influence de la structure des marches. Ces vicinales possèdent en effet des largeurs de terrasses équivalentes (même angle de désorientation), mais des marches d'orientations distinctes de 45° .

Croissance cristalline – cadre général.

Lors de l'exposition d'une surface à une vapeur d'atomes, la morphologie du front de croissance est déterminée par la hiérarchie des processus cinétiques d'incorporation des adatoms à la phase solide. Dans le cas de la croissance d'une surface singulière par homoépitaxie, la dynamique d'incorporation des atomes obéit à la séquence générale :

- (1) adsorption des atomes de la phase vapeur à la surface du solide sous forme d'adatoms,
- (2) diffusion des adatoms à la surface du solide,
- (3) nucléation de germes stables,
- (4) croissance des germes sous forme d'îlots par incorporation d'adatoms en périphérie (marche),
- (5) coalescence des îlots.

La **diffusion des adatoms** est un processus thermiquement activé de type Arrhenius. Le coefficient de diffusion D [L^2/s] s'exprime traditionnellement sous la forme :

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D/kT) \quad (1)$$

Avec D_0 préfacteur de diffusion [L^2/s]. En première approximation, ce dernier correspond au produit de la fréquence d'essais de sauts $\nu_0 = kT/\hbar$ [Hz] par l'aire de la maille de surface $\Omega = a^2$ (cas CFC(001)). À température ambiante $\nu_0(T = 300 \text{ K}) = 3.9 \cdot 10^{13}$ Hz et $D_0 = \Omega\nu_0$.

E_D est la barrière d'activation du processus de diffusion [eV]. Le mécanisme élémentaire mis en jeu est susceptible de relever d'un processus de saut simple, voire d'un échange avec un atome premier voisin du plan sous-jacent. Pour une surface Cu(001), le mécanisme par sauts simples est le plus rapide et assure l'essentiel du transport de matière au niveau des terrasses (barrière d'activation par sauts simples Cu/Cu(001) $E_D^{saut} = 0.42 \pm 0.09$ eV [Ernst 1992c⁶⁵]).

⁶⁵ [Ernst 1992] H.-J. Ernst, F. Fabre et J. Lapujoulade, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 1929

Le processus de **nucléation de germes** stables résulte de la compétition entre la rencontre d'un nombre critique i d'adatoms et de la durée de vie du germe ainsi formé (processus de dissociation). La taille critique d'un germe croît avec la température. Dans le cas d'une surface Cu(001), la transition entre $i = 1$ (dimère stable) et $i = 3$ (tétramère stable) se situe dans l'intervalle de température [223 K, 263 K] [Zuo 1994⁶⁶]. La compétition des processus de nucléation et d'incorporation des adatoms en périphérie d'îlots est à l'origine de l'émergence d'une distance caractéristique entre îlots stables. Il s'agit de la distance de nucléation L_{nucl} [L] définie sous forme d'une puissance entière du ratio entre coefficient de diffusion D [L²/s] et flux de déposition F [atomes/L².s] [Villain 1994⁶⁷].

$$L_{nucl} \approx (D/F)^\alpha \text{ avec } \alpha = i / 2(i + 2), \quad (2)$$

Le tableau I.2.1.3 donne l'ordre de grandeur de la distance de nucléation dans le cas d'une surface Cu(001) pour des flux et températures expérimentalement accessibles.

T [K]	F [MC/s]		α [0]
	$F_1 = 3 \cdot 10^{-3}$	$F_2 = 1 \cdot 10^{-2}$	
190	3 – 4	2 – 3	1/6 ($i = 1$)
230	5 – 10	4 – 7	1/6 ($i = 1$)
265	10 – 14	7 – 10	3/10 ($i = 3$)
300		15	3/10 ($i = 3$)

Tableau I.2.1.3. Longueurs de nucléation [nm] pour différents flux et températures. Mesures obtenues par diffraction d'hélium HAS après dépôts de 0,3 MC [Zuo 1994] et 0,5 MC [Ernst 1992c]

Au-delà de l'expression de la densité d'îlots à saturation données par le « modèle minimal » (2), la description de la physique de croissance et de coalescence nécessite la résolution autocohérente d'un modèle cinétique de croissance [Villain 1994, Brune 1998⁶⁸].

Croissance par homoépitaxie, modèle cinétique de Burton, Cabrera et Frank (BCF)

Si la distance caractéristique entre marches préexistantes à la surface du matériau l_m est significativement inférieure à la distance de nucléation aux conditions de croissance considérées $l_m \ll L_{nucl}$, l'étape de nucléation ne se produit pas. La croissance procède alors par incorporation directe des adatoms aux fronts de marche préexistants et la morphologie de la surface est globalement préservée au cours du processus de croissance. En pratique, ce type de croissance médié par la présence de marches se rencontre fréquemment et fait l'objet du modèle cinétique initialement décrit par W.K. Burton, N. Cabrera et F.C. Frank (« modèle BCF ») [Burton 1951⁶⁹].

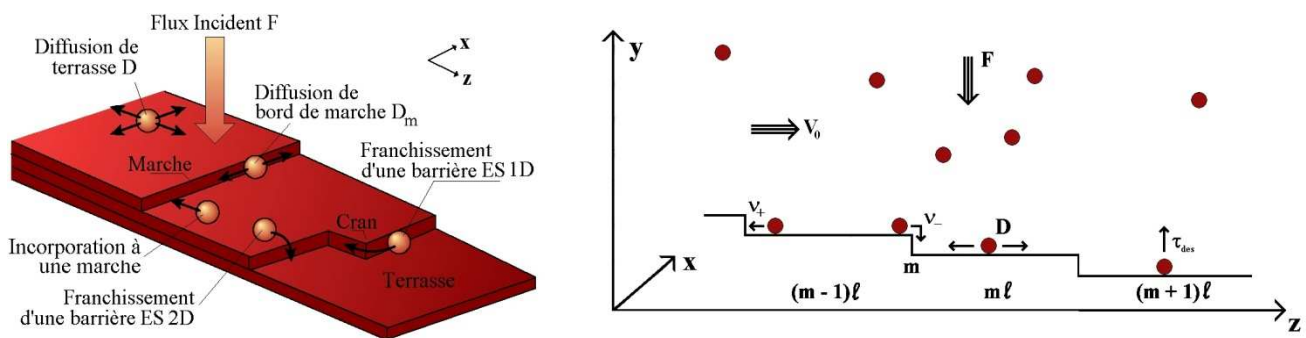


Figure I.2.1.2. Processus cinétiques élémentaires & notation d'un train de marches

⁶⁶ [Zuo 1994] J.-K. Zuo, J.F. Wendelken, H. Dürr, C.-L. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3064

⁶⁷ [Villain 1994] J. Villain, A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Eyrolles Aléa Saclay, Paris (1994)

⁶⁸ [Brune 1998] H. Brune *Surf. Sci. Rep.* **31** (1998) n°4 - 6

⁶⁹ [Burton 1951] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **243** (1951) 299

Le modèle BCF est un modèle de croissance 1D, dont les processus cinétiques élémentaires sont rappelés sur la figure I.2.1.2. Les bords de marche jouent un rôle physique essentiel par la mise en jeu de processus d'attachement/détachement vers les terrasses adjacentes. La concentration dynamique d'adatoms sur une terrasse m résulte de la compétition entre les mécanismes de diffusion, d'attachement/détachement en bords de marche et des flux d'adsorption/désorption à partir de/vers la phase gaz. La dynamique de croissance obéit à une équation de conservation de la matière du type :

$$\partial_t c = D \nabla^2 c + V_0 \partial_x c + F - \frac{c}{\tau_{des}} \quad (3)$$

c concentration dynamique d'adatoms [adatoms/L²]

D coefficient de diffusion des adatoms [L²/s],

V₀ vitesse du train de marches [L/s]

F flux d'adatoms incident à l'origine de la croissance [atomes/L².s],

τ_{des} temps de désorption d'un adatome vers la phase gaz [s].

Le premier terme du membre de droite décrit la diffusion des adatoms sur la section de surface considérée. Le second prend en considération le déplacement du train de marches dans le champ de concentration à la vitesse V₀ (référentiel mobile). Ce déplacement est à l'origine d'un flux de matière supplémentaire de type advectif. Le troisième terme rend compte de l'apport de matière par le flux incident F. Quant au dernier terme, il décrit la désorption des adatoms de la surface après un temps de résidence caractéristique τ_{des}. Dans les conditions usuelles de croissance, la vitesse des fronts de marche est négligeable au regard de la vitesse de diffusion. Par suite, le champ de concentration présente une valeur stationnaire proche de sa valeur d'équilibre (approximation quasi-statique) et les effets advectifs sont négligeables :

$$0 = D \nabla^2 c + F - \frac{c}{\tau_{des}} \quad (4)$$

L'équation de conservation de la matière (4) est du second ordre, sa résolution nécessite la prise en compte de deux constantes d'intégration. Ces conditions aux limites sont données par la description du champ de concentration aux bords des marches (z_m, z_{m+1}) délimitant la terrasse ℓ_m.

$$\text{Position } z_m, \quad +D (dc/dz)_{z_m} = v_+(c - c_{eq})_{z_m} \quad (\text{front de marche ascendant}), \quad (5)$$

$$\text{Position } z_{m+1} \quad -D (dc/dz)_{z_{m+1}} = v_-(c - c_{eq})_{z_{m+1}} \quad (\text{front de marche descendant})$$

Dans le modèle BCF original, les cinétiques d'attachement/détachement (v₊, v₋) sont présumées rapides et identiques aux bords ascendant et descendant des marches, v₊ = v₋ >> D/L_D, avec L_D = √(Dτ_{des}) longueur de diffusion [L²] (distance de parcours d'un adatome avant désorption). Dans ces conditions, les concentrations en bords de marche sont maintenues à leurs valeurs d'équilibre c_{eq} et le profil dynamique de concentration possède pour expression :

$$c(z) = (F - F_{eq}) \tau_{des} \left(1 - \frac{\cosh(z/L_D)}{\cosh(\ell_m/2L_D)} \right) + c_{eq} \quad \text{où } F_{eq} = c_{eq}/\tau_{des} \text{ représente le flux de désorption à l'équilibre.}$$

La vitesse de propagation du train de marches se déduit du profil de concentration c(z) sous la forme :

$$V_0 = \Omega D ((\partial_z c)_{-l_m/2} - (\partial_z c)_{+l_m/2}) = 2\Omega (F - F_{eq}) L_D \tanh(\ell_m/2L_D) \quad [L/s] \quad (6)$$

Note. En l'absence de désorption, la longueur de diffusion L_D à considérer est la valeur minimale du couple longueur de diffusion, longueur de nucléation, soit L_D = min(L_D, L_{nuc1}).

Pour des largeurs de terrasse significativement inférieures à la longueur de diffusion, la vitesse de propagation du train de marches s'écrit simplement V₀ = Ω(F - F_{eq})ℓ_m. Après adsorption les adatoms se distribuent équitablement sur chacun des deux fronts de marche voisins. Au final, pour un train régulier de marches, la vitesse de propagation d'une marche quelconque est fonction de la largeur de la terrasse ℓ = ℓ_m et la croissance procède par **écoulement de marches** (*step flow growth*), c'est-à-dire par translation uniforme du profil de l'interface.

Expérimentalement, l'incorporation des adatoms aux fronts de marche est asymétrique [Ehrlich 1966⁷⁰, Schwöbel 1969⁷¹]. Au cours du processus d'attachement, un adatome issu de la terrasse supérieure occupe transitoirement une position défavorable où le nombre de ses voisins est réduit; à l'inverse une incorporation à partir de la terrasse inférieure ne modifie pas le nombre de liaisons satisfaites. En terme de potentiel de diffusion, il existe une barrière d'activation additionnelle à l'attachement d'un adatome à partir de la terrasse supérieure. Il s'agit de la **barrière de Ehrlich-Schwöbel (ES)**. La figure I.2.1.3 présente un profil simple de potentiel de diffusion à la position d'une marche atomique avec prise en compte de l'effet Ehrlich-Schwöbel. Ce type de profil correspond au cas d'une surface de cuivre. Suivant la nature du matériau mis en jeu des profils plus ou moins complexes sont à considérer (portée de la barrière non limitée aux premiers voisins [Kyuno 1997⁷²]...). En termes de cinétique, l'asymétrie d'incorporation haut – bas est traduite via les coefficients cinétiques d'attachement sur un front de marche, respectivement ascendant v_+ et descendant v_- . Il est également fait usage des longueurs cinétiques d'attachement ou longueurs de Schwöbel d_+ et d_- définies par $d_{\pm} = D/v_{\pm}$ [L]. Ces distances traduisent le chemin supplémentaire à parcourir par un adatome avant son incorporation au front de marche. Ainsi, dans le cas d'une barrière ES infinie (incorporation unilatérale), $(v_+, v_-) = (+\infty, 0)$ et $(d_+, d_-) = (0, +\infty)$.

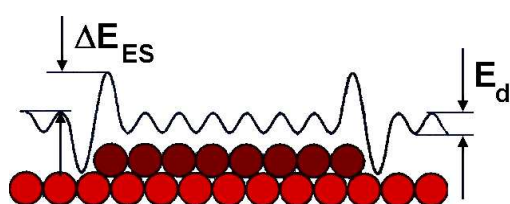


Figure I.2.1.3. Potentiel de diffusion à la position d'une marche atomique avec prise en compte de la barrière de Ehrlich-Schwöbel.

En pratique, l'existence d'une barrière ES influence considérablement sur la morphologie de l'interface de croissance. Dans le cadre du modèle BCF, les concentrations en bords de marche diffèrent de la concentration d'équilibre et les conditions aux limites (5) doivent prendre explicitement en compte le caractère asymétrique de l'incorporation des adatoms. La barrière ES est prise en compte au travers de l'inégalité $v_+ > v_-$. La hauteur de la barrière ES est fonction de la cristallographie de la marche, elle est maximale pour une marche compacte alignée sur la direction $\langle 1,1,0 \rangle$ et nulle, voire négative, au voisinage d'un cran. Par suite la densité de crans influence considérablement sur le niveau de description du franchissement d'une marche réelle. Aux échelles supérieures à la distance intercrans, le caractère asymétrique d'incorporation haut bas est décrit par une barrière ES effective.

D'un point de vue expérimentale, la détermination de la hauteur de barrière ES demeure un sujet ouvert. Nous nous sommes attachés à en borner l'intervalle de variation par la mise en œuvre d'une méthode générique basée sur le suivi de la cinétique de croissance d'une surface dans l'espace directe (microscopie d'électrons lents LEEM), cf. paragraphe I.2.2 **Mesure de la barrière de Ehrlich-Schwöbel**.

I.2.2 Mesure de la barrière de Ehrlich-Schwöbel

A novel method to determine the Ehrlich-Schwöbel barrier. R. Gerlach, T. Maroutian, L. Douillard, D. Martinotti, H.-J. Ernst . *Surf. Sci.* **480/3** (2001) 97-102

Ce travail présente une méthode de mesure de la barrière ES par suivi de la cinétique de croissance d'un motif géométrique simple, à savoir une pyramide. L'un des points forts mis en avant est l'absence de paramètres empiriques, l'analyse des vitesses des fronts de marche possède pour seul paramètre ajustable la hauteur de la barrière ES. Les données expérimentales obtenues par microscopie d'électrons lents pour le système Cu sur Cu(001) conduisent à une hauteur de barrière ES effective de 125 meV à $T = 400$ K.

⁷⁰ [Ehrlich 1966] G. Ehrlich, F.-G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 1039

⁷¹ [Schwöbel 1969] R.-L. Schwöbel, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 614

⁷² [Kyuno 1997] K. Kyuno, G. Ehrlich, *Surf. Sci.* **394** (1997) L179

Modèle de croissance d'une pyramide par homoépitaxie.

Nous considérons une pyramide modèle sous la forme d'un empilement de disques de diamètres $2\rho_m$ et d'épaisseurs monoatomiques, cf. figure I.2.2.1. En cours de croissance la concentration d'adatoms c du niveau m obéit à une équation de conservation de la matière du type :

$$\partial_t c = D\nabla^2 c(\rho) + F \quad (7)$$

D coefficient de diffusion des adatoms sur la terrasse [L^2/s],
 F flux d'atomes incidents à l'origine de la croissance [atomes/ $L^2.s$],
 Pas de sublimation $\tau_{des} = +\infty$ [s], cf. équation de conservation BCF (4).

En régime stationnaire $\partial_t c = 0$, la solution générale de l'équation (7) en coordonnées cylindriques conduit à :

$$c(\rho) = -\frac{F\rho^2}{4D} + C_1 + C_2 \ln \rho \quad (8)$$

C_1, C_2 constantes

Une solution particulière est obtenue par la prise en considération des conditions aux limites en bords de marche suivantes :

(i) Toute incorporation d'adatoms en provenance du niveau inférieur $m + 1$ (marche ascendante) est instantanée $c(\rho_{m+1}) = c_{eq}$ avec c_{eq} concentration d'équilibre des adatoms à la température T ,

(ii) Toute incorporation d'adatoms en provenance du niveau m (marche descendante) nécessite le franchissement d'une barrière d'activation supplémentaire (barrière ES), $-D(dc/d\rho)_{\rho_m} = D'(c - c_{eq})_{\rho_m}/a$ avec a distance premiers voisins ($a_{Cu} = 0.255$ nm). Le coefficient de diffusion effectif $D' = D.(a/L_{ES})$ rend compte de la barrière ES de hauteur E_{ES} via le paramètre $L_{ES} = a.exp(E_{ES}/kT)$ [L] [Elkinani 1994⁷³].

Dans les gammes de température et de flux envisagées c_{eq} est négligeable devant la concentration d'adatoms d'origine cinétique c , par la suite c_{eq} est considérée comme nulle, $c_{eq} = 0$.

Les profils de concentration obtenus sont représentés sur la figure I.2.2.1 (c). Le paramètre expérimental pertinent, la vitesse V_m du front de marche m , est la somme des cinétiques d'attachement liées respectivement à la terrasse supérieure m et à la terrasse inférieure $m + 1$.

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

$$V_m = F\Omega/4 (\rho_{m+1}/\rho_m f(\rho_{m+1}, \rho_m) - f(\rho_m, \rho_{m-1}))$$

$$\text{avec } f(\rho_m, \rho_{m-1}) = (\rho_m^2 - \rho_{m-1}^2 + 2L_{ES}\rho_m) / (\rho_m \ln(\rho_m/\rho_{m-1}) + L_{ES}) \text{ et } f(\rho_1, \rho_0) = 0.$$

⁷³ [Elkinani 1994] I. Elkinani, J. Villain *J. Phys. I France* **4** (1994) 949

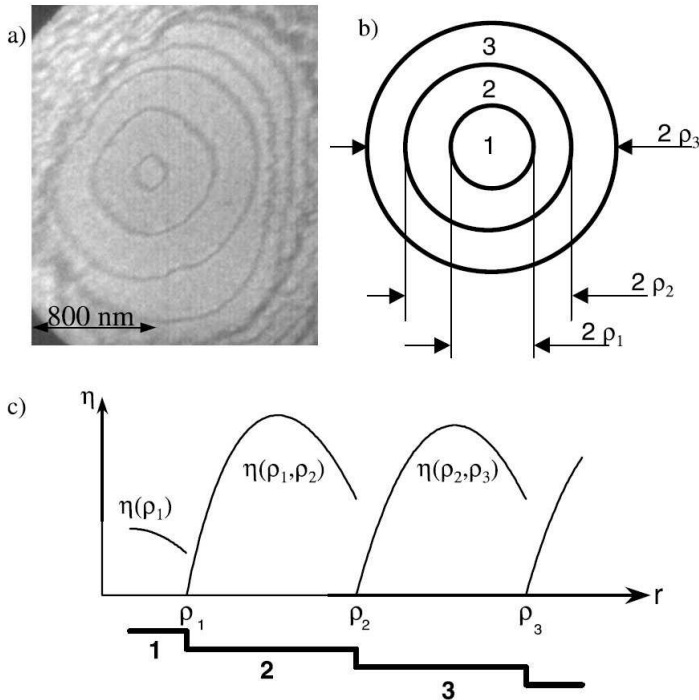


Figure I.2.2.1. (a) Imagerie LEEM de la croissance d'une pyramide à partir d'un plan Cu(001), $T = 400$ K, $F = 0.45$ MC/min; (b) Pyramide modèle, vue de dessus; (c) Pyramide modèle, vue latérale et profils de concentration η (c dans le texte) calculés dans le cas d'une barrière ES finie.

Cinétique de croissance d'une pyramide par homoépitaxie Cu/Cu(001) suivie par microscopie d'électrons lents.

La méthode proposée ci-dessus est illustrée par une mesure directe (temps réel) de la cinétique de croissance d'une pyramide par microscopie d'électrons lents (LEEM *low energy electron microscope*). Ce travail est réalisé sur monocristal de Cu préalablement désulfuré sous dihydrogène. Le plan de croissance considéré est le plan (001). Les paramètres de croissance génériques sont un flux F de 0.45 MC/min ($1 \text{ MC} = 1.54 \cdot 10^{15}$ atomes/cm²) et une température du substrat voisine de $T = 400$ K.

La première étape consiste en la recherche de larges terrasses Cu(001) susceptibles d'accueillir un motif pyramidal mesurable. Sur cet espace de travail, une pyramide est produite par une série d'événements nucléation /croissance successifs. La figure I.2.2.1. (a) présente un instantané de la croissance d'une pyramide à 5 niveaux mesurée par LEEM (régime stationnaire). La séquence de croissance complète est disponible à l'adresse <http://www.leem-users.com>.

La cinétique de croissance d'une telle pyramide est détaillée sur la figure I.2.2.2 (régime stationnaire). À l'instant $t = 0$ s, 5 niveaux dénommés {« a », « b », « c », « d », « e »} sont présents. Le niveau « a », base du motif pyramidal, correspond à un paquet de marches immobiles (frontière de la terrasse d'accueil). Le niveau « e » est le sommet de la pyramide. Compte tenu des paramètres de croissance, $F = 0.45$ MC/s et $T = 400$ K, le niveau supérieur de la pyramide atteint le rayon de nucléation $L_{\text{nucl}} = 300 \pm 30$ nm après un temps de croissance $\tau_{\text{nucl}} = 130$ s. La figure I.2.2.2 rend compte de la nucléation/croissance de 4 niveaux supplémentaires pendant la durée du suivi expérimental (10 min = 600 s). Pour des rayons de faibles dimensions au regard de celui de la terrasse d'accueil, la vitesse d'un front de marche est constante. Elle se réduit progressivement à l'approche des frontières du plan de base.

Dans le cas présent, le modèle considère une pyramide à 5 niveaux donnant lieu à 5 équations couplées. L'initialisation du système d'équations nécessite les données supplémentaires (i) de la vitesse de croissance de la base V_5 , (ii) des rayons de nucléation initiaux $\rho_n(t = 0 \text{ s})$, (iii) du temps de nucléation τ_{nucl} , et (iv) de la valeur du flux de déposition F , tous paramètres expérimentaux accessibles. Les courbes en traits pleins de la figure I.2.2.2 correspondent à des simulations de cinétique de croissance obtenues pour différentes hauteurs de barrière ES, à savoir $E_{\text{ES}} = 0$ meV (courbe basse), 100 meV, 125 meV et 150 meV (courbe haute). Un ajustement (au sens des moindres carrés) des données expérimentales, avec pour seul paramètre ajustable la hauteur de la **barrière de Ehrlich-Schwöbel**, conduit à une valeur optimale $E_{\text{ES}} = 125$ meV. La prise en compte d'une incertitude de 10% sur la valeur du flux de déposition conduit à $0 \text{ meV} \leq E_{\text{ES}} \leq 140$ meV.

La barrière ES ainsi déterminée correspond à une barrière effective sur une marche faiblement crantée. Une hauteur de 125 meV, relativement faible au regard de la barrière de diffusion sur une terrasse $E_D \sim 360 - 400$ meV [Dürr 1997⁷⁴], est en accord avec les observations expérimentales de nucléation / croissance de pyramides (instabilité de monticules) [Ernst 1994⁷⁵, Zuo 1997⁷⁶], en particulier les récents travaux du groupe de B. Poelsema [Rabbering 2009⁷⁷]. Ces derniers auteurs fixent la valeur minimale de la barrière ES sur une marche compacte $\langle 110 \rangle$ à 120 meV, son équivalente à la position d'un cran est évaluée à -5 ± 3 meV. Une barrière ES de 125 meV est également en bon accord avec les prédictions théoriques de méthodes semi-empiriques de type champ moyen [Trushin 1997⁷⁸] et d'agrégats plongés [Karimi 1995⁷⁹] pour lesquelles les mécanismes de franchissement haut bas d'une marche monoatomique (par saut ou échange) s'accompagnent de barrières ES éléments de l'intervalle $0 \text{ meV} \leq E_{ES} \leq 290 \text{ meV}$.

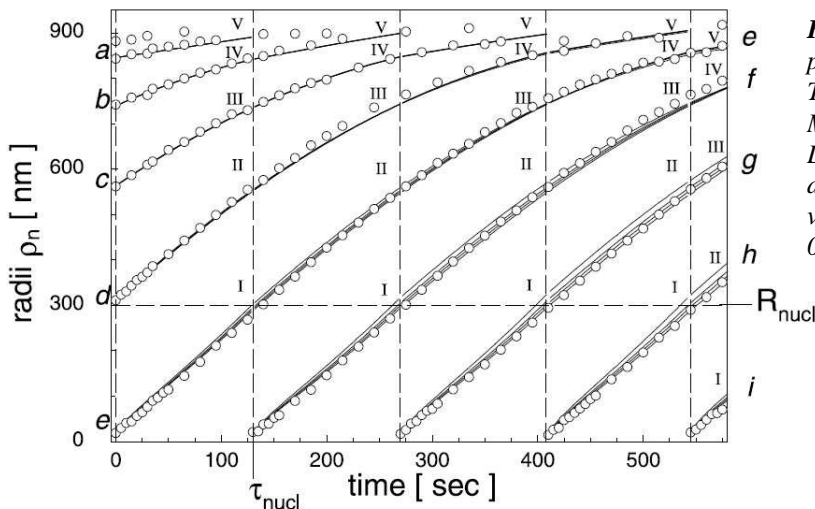


Figure 1.2.2.2. Cinétique de croissance d'une pyramide par homoépitaxie Cu/Cu(001). Température $T = 400$ K, flux $F = 0.45$ MC/min, temps de nucléation $\tau_{nucl} \sim 130$ s. Les courbes correspondent aux simulations du modèle de croissance pour différentes valeurs de barrière ES, de bas en haut ES = 0, 100, 125, 150 meV.

1.2.3 Instabilités morphologiques de surfaces

L'asymétrie d'incorporation haut-bas des adatoms en bord de marche introduit par la barrière de Ehrlich-Schwöbel est présumée influencer la croissance d'une surface via l'occurrence d'instabilités morphologiques. Une part significative de mon travail de recherche fut consacrée à l'investigation expérimentale de ces instabilités. Dans les pages qui suivent, deux familles d'instabilités sont passées en revue, la première concerne les surfaces de haute symétrie (*instabilité de monticules*), la seconde les surfaces vicinales (*instabilités de méandre, de mise en paquets des fronts de marches*).

1.2.3.1 Instabilité morphologique de surfaces de haute symétrie – Instabilité de monticules (revue).

Pour une surface plane de haute symétrie, le régime de croissance par homoépitaxie obéit à la séquence générique (i) dépôt d'atomes à partir du flux incident, (ii) diffusion des adatoms, (iii) nucléation d'îlots stables, (iv) croissance des îlots par agrégation d'adatoms, et (v) coalescence des îlots de grandes tailles. Suite au confinement des adatoms aux sommets des îlots récemment nucléés, une barrière ES augmente la probabilité de nucléation de germes stables au dernier niveau avant complétion du niveau inférieur par coalescence. Cet effet déstabilisateur vis-à-vis de la croissance couche par couche est à l'origine d'une instabilité cinétique, dite instabilité de monticules *mounding instability* (figure 1.2.3.1). Décrite par J. Villain [Villain 1991⁸⁰], cette instabilité a fait l'objet de travaux expérimentaux conséquents, en particulier au

⁷⁴ [Dürr 1997] H. Dürr, J.F. Wendelken, J.-K. Zuo, *Surf. Sci. Lett.* **328** (1995) L527

⁷⁵ [Ernst 1994] H.-J. Ernst, F. Fabre, R. Folkerts, J. Lapujoulade, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 112

⁷⁶ [Zuo 1997] J.-K. Zuo, J.F. Wendelken, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 2791

⁷⁷ [Rabbering 2009] F. Rabbering, H. Wormeester, F. Everts, B. Poelsema, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 075402

⁷⁸ [Trushin 1997] O.S. Trushin, K. Kokko, P.T. Salo, W. Hergert et M. Kotrla, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 12135

⁷⁹ [Karimi 1995] M. Karimi, T. Tomkowski, G. Vidali, O. Biham *Phys. Rev. B* **52** (1995) 5364

⁸⁰ [Villain 1991] J. Villain, *J. Phys. I* **1** (1991) 19

sein du groupe de nanostructures auto-organisées du CEA IRAMIS [Ernst 1992⁸¹, Ernst 1994⁸², Ernst 1997⁸³]. Ainsi la croissance d'une surface Cu(001) s'accompagne de l'apparition de motifs pyramidaux, dont les facettes correspondent à des surfaces vicinales spécifiques : (i) (113) $\alpha_{des} = 25,2^\circ$ $T < 180$ K, (ii) (115) $\alpha_{des} = 15,8^\circ$ 180 K $\leq T \leq 280$ K, (iii) (117) $\alpha_{des} = 11,4^\circ$ 280 K $\leq T \leq 300$ K, (iv) pas de facette détectée en croissance stable $T \geq 300$ K (figure I.2.3.1 (a)). La distance caractéristique séparant initialement deux pyramides L correspond à la distance de nucléation bidimensionnelle, $L_{nucl}(2D) = f(F,T,i)$ [Jorritsma 1997⁸⁴]. Compte tenu d'une importante diffusion en bord de marche D_m , les îlots formés sont compacts et leurs arêtes sont alignées sur les directions $\langle 110 \rangle$ [Zuo 1997⁸⁵] (figure I.2.3.1 (b)). Aux temps longs (forts taux de couverture θ), la distance entre monticules L est imposée par un processus de mûrissement : les grandes pyramides consomment celles de moindres tailles, $L(t) \propto t^n$ avec n exposant de mûrissement (Cu(001) $n \approx 1/4$, $T = 300$ K, $F = 0.0208$ MC/s [Zuo 1997]). Le mécanisme de sélection de pente des arêtes demeure largement une question ouverte. La force motrice de l'instabilité de monticules est actuellement attribuée à un courant net ascendant d'adatoms induit par une barrière d'Ehrlich-Schwöbel non nulle (sur marches compactes) [Villain 1991, Siegert 1994⁸⁶, Politi 1996⁸⁷]. Les forces stabilisatrices seraient d'origines multiples avec (i) des courants de lissage par diffusion de surface de type Mullins (détachements thermiques d'atomes des positions cran) [Mullins 1959⁸⁸] et (ii) des courants descendants non thermiques liés à des processus dynamiques de la physique du dépôt (cascades de déplacements, mobilité transitoire par dissipation de l'énergie de condensation) [Bartelt 1999⁸⁹].

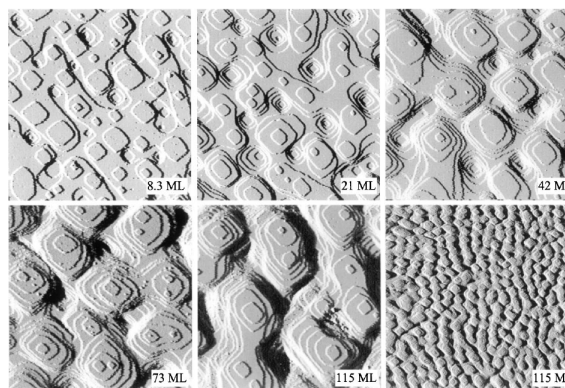
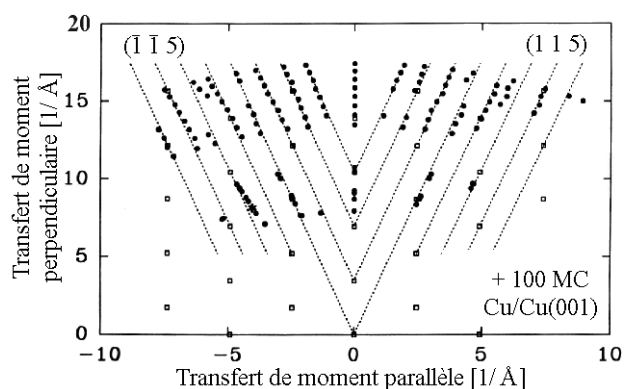


Figure I.2.3.1 (a) HAS Cu/Cu(001) coupe de l'espace réciproque Taux de couverture $\theta = 100$ MC, Flux $F = 0.0083$ MC/s, Température du substrat $T = 200$ K. [Ernst 1994]

Figure I.2.3.1 (b) Images STM Cu(001): (1) – (5) (100 nm)², (6) (500 nm)² [Zuo 1997]

Sous abrasion d'ions, une instabilité de même nature se manifeste par l'apparition de pyramides négatives en creux [Ritter 1996⁹⁰, Ernst 1997⁹¹, Michely 2001⁹²]. À nouveau une augmentation de la température du substrat réduit la magnitude de l'instabilité par déplacement du ratio force déstabilisatrice / force stabilisatrice au profit des éléments stabilisateurs. Les facettes sélectionnées décrivent la séquence (i) (113) $\alpha_{des} = 25,2^\circ$ à $T \sim 100$ K, (ii) (115) $\alpha_{des} = 15,8^\circ$ à $T \sim 200$ K, (iii) (117) $\alpha_{des} = 11,4^\circ$ à $T \sim 325$ K [Ernst 1997]. Toutefois le retour à une morphologie d'interface plane nécessite des températures plus élevées sous abrasion relativement au cas d'une déstabilisation par apport de matière.

⁸¹ [Ernst 1992] H.-J. Ernst, F. Fabre et J. Lapujoulade, *Surf. Sci.* **275** (1992) L682

⁸² [Ernst 1994] H.-J. Ernst, F. Fabre, R. Folkerts, J. Lapujoulade, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 112

⁸³ [Ernst 1997] H.-J. Ernst, *Surf. Sci.* **383** (1997) L755

⁸⁴ [Jorritsma 1997] L.C. Jorritsma, M. Bijmagne, G. Rosenfeld, B. Poelsema, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 911

⁸⁵ [Zuo 1997] J.-K. Zuo et J.F. Wendelken, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 2791

⁸⁶ [Siegert 1994] M. Siegert, M. Plischke, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 1517

⁸⁷ [Politi 1996] P. Politi, J. Villain, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 5114

⁸⁸ [Mullins 1959] W.W. Mullins, *J. of Appl. Phys.* **30** (1959) 77

⁸⁹ [Bartelt 1999] M.C. Bartelt, J.W. Evans, *Surf. Sci.* **423** (1999) 189

⁹⁰ [Ritter 1996] Cu(001) Ar+ 400 eV M. Ritter et al. *Surf. Sci.* **348** (1996) 243

⁹¹ [Ernst 1997] H.-J. Ernst et al., *Surf. Sci.* **383** (1997) L755

⁹² [Michely 2001] T. Michely et al., *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 2589

Ce type d'instabilité se rencontre également pour les surfaces singulières non reconstruites Fe(001), Ag(001)... et reconstruites Si(001) [Lee 1996⁹³], Ge(001) [Van Nostrand 1998⁹⁴], GaSb(001) [Nosho 2002⁹⁵], InAs(001) [Gyure 1998⁹⁶]...

I.2.3.2 Instabilités morphologiques de surfaces vicinales 2D - Instabilité de méandre

Pour un *train régulier de marches 1D*, la vitesse de propagation d'une marche résulte des apports de matière issus des terrasses adjacentes, $V_n = f_-(\ell_{m-1}) + f_+(\ell_m)$. La présence d'une barrière ES dissymétrise ces contributions au profit de la terrasse amont ℓ_m ($v_+ > v_-$) et introduit une contre réaction stabilisatrice vis-à-vis des fluctuations de largeurs de terrasse. Par suite, le régime de croissance par écoulement de marches est stable en présence d'une barrière de Ehrlich-Schwöbel, inversement cette même barrière déstabilise le train vis-à-vis d'une *instabilité de croissance par mise en paquets des marches* lors d'une sublimation de la surface [Pimpinelli 1994⁹⁷].

Pour un *train régulier de marches 2D*, la croissance est morphologiquement instable vis-à-vis d'une instabilité de méandre des fronts de marche en présence d'une barrière ES [Bales 1990⁹⁸]. Un argument géométrique simple permet d'appréhender ce comportement. En présence d'une forte barrière ES, la vitesse d'écoulement d'une marche est liée à la surface de collecte des adatoms sur la terrasse amont. Au-devant d'une protubérance, la surface de la zone de collecte est plus importante, et la croissance de la protubérance est accentuée. Cet effet est contrebalancé par la tension de ligne des fronts qui tend à maintenir les marches rectilignes.

Description théorique succincte [Misbah 2010⁹⁹]

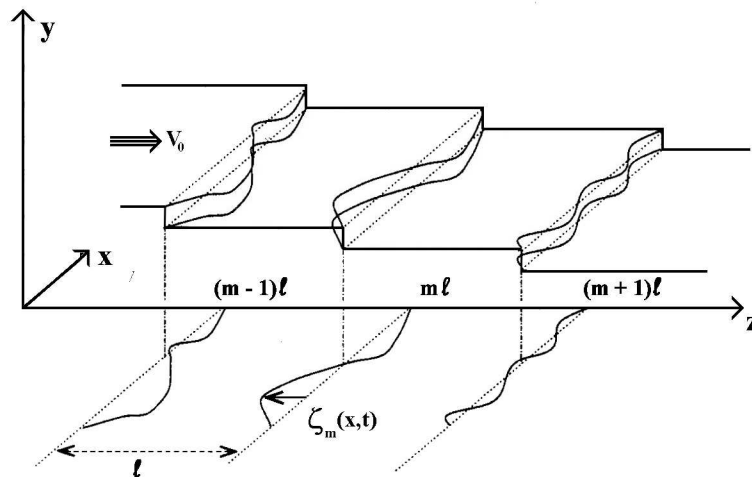


Figure I.2.3.2.1. Notations train de marches 2D

Nous considérons un train de marches 2D, cf. figure I.2.3.2.1. Les marches sont indexées par la variable m dans le sens descendant. Dans un repère mobile se déplaçant avec le train de marches (vitesse V_0), la position de la marche droite d'indice m est donnée par $z_m = m\ell$ avec ℓ largeur des terrasses de la surface vicinale. Le profil déformé de la marche m relativement à sa configuration rectiligne est donné, à l'instant t , par la fonction de la variable x $\zeta_m(x,t)$. La position de la marche m dans le repère mobile est par suite donnée par $z_m(x,t) = m\ell + \zeta_m(x,t)$. La terrasse en amont du front de marche m possède le même indice.

La dynamique de croissance obéit à une équation de conservation de la matière du type (cf. infra modèle BCF) [Burton 1951¹⁰⁰]:

⁹³ [Lee 1996] N.-E. Lee et al., *Phys. Rev. B* **53** (1996) 7876

⁹⁴ [Van Nostrand 1998] J.E. Van Nostrand et al., *Phys. Rev. B* **57** (1998) 12536

⁹⁵ [Nosho 2002] B.Z. Nosho et al., *J. of Crystal Growth* **236** (2002) 155

⁹⁶ [Gyure 1998] M.F. Gyure et al., *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4931

⁹⁷ [Pimpinelli 1994] A. Pimpinelli, I. Elkinani, A. Karma, C. Misbah et J. Villain, *J. Phys : Cond. Mat.* **6** (1994) 2661

⁹⁸ [Bales 1990] G. S. Bales, A. Zangwill, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 5500

⁹⁹ [Misbah 2010] C. Misbah, O. Pierre-Louis, Y. Saito, *Rev. of Mod. Phys.* **82** (2010) 981

$$\partial_t c_m = D \nabla^2 c_m + F - \frac{c_m}{\tau_{des}} \quad (4)$$

En l'absence de désorption des adatoms ($T \sim 300 - 400$ K) et pour des flux incidents faibles $\Omega F \sim 1.10^{-3} \text{ s}^{-1}$, la concentration d'adatoms c_m sur la terrasse m obéit à une équation quasi-statique de la forme :

$$0 = D \nabla^2 c_m + F$$

La prise en considération des cinétiques d'attachement aux bords des marches (z_m, z_{m+1}) délimitant la terrasse ℓ_m permet d'écrire :

$$\text{Marche ascendante } z_m, +D(\partial_z c_m(z_m)) = v_+(c_m(z_m) - c_{eq,m})$$

$$\text{Marche descendant } z_{m+1}, -D(\partial_z c_m(z_{m+1})) = v_-(c_m(z_{m+1}) - c_{eq,m+1})$$

Pour rappel v_+ et v_- [L/s] désignent les coefficients cinétiques d'attachement sur un front de marche, respectivement ascendant (+) et descendant (-). La description d'une asymétrie d'incorporation haut/bas fait également usage des longueurs cinétiques d'attachement ou longueurs de Schwöbel d_+ et d_- définies par $d_{\pm} = D/v_{\pm}$ [L]. Ces distances traduisent le chemin supplémentaire à parcourir par un adatome avant son incorporation au front de marche. Ainsi, dans le cas d'une barrière ES infinie (incorporation unilatérale), $(v_+, v_-) = (+\infty, 0)$ et $(d_+, d_-) = (0, +\infty)$.

Pour un train régulier de marches, les équations ci-dessus permettent de déterminer le champ de concentration c_m sur la terrasse m et par suite de déterminer la dynamique d'écoulement du train. Pour un train de marches de géométrie inconnue $\zeta_m(x,t)$, il est nécessaire de considérer une équation supplémentaire pour décrire la dynamique de la marche m . Il s'agit d'une équation bilan de conservation de la matière au niveau du front de marche m de la forme :

$$V_m = \Omega[D\partial_z c_m(z_m) - D\partial_z c_{m-1}(z_m)] + \partial_s((D_s \ell_{\perp} + D_L a)\partial_s(\Gamma \kappa_m)), \Gamma = \frac{\Omega \tilde{\gamma}}{kT} \quad (8)$$

V_m [L/s] désigne la vitesse de la marche dans la direction de la vicinalité. Le premier terme du membre de droite rend compte, à la marche m , du bilan des flux atomiques issus des terrasses adjacentes. Le second exprime la contribution liée au terme de lissage par diffusion, respectivement, de terrasse D_s [L²/s] sur la largeur ℓ_{\perp} et de ligne D_L [L²/s] le long du front de marche sur la largeur a . La constante macroscopique de diffusion de terrasse D_s est définie par $D_s = \Omega c_{eq} D$ où c_{eq} désigne la concentration surfacique des adatoms à l'équilibre. La constante macroscopique de diffusion de ligne le long de la marche est donnée par le produit $D_L = a c_{ma} D_{ma}$ où c_{ma} et D_{ma} désignent respectivement la concentration d'adatoms mobiles et la constante de diffusion le long du front de marche. Γ [L] est une longueur caractéristique des effets de tension de ligne.

Analyse de stabilité linéaire. L'existence d'une instabilité de croissance peut être démontrée via une étude de la stabilité du train de marches vis-à-vis d'une perturbation infinitésimale. La perturbation du train peut se décomposer sur une base de Fourier, $\zeta_m(x,t) = \iiint \zeta_{\omega,\phi,k} e^{i\omega t + i\phi x + ikx} d\omega d\phi dk$. Dans le cadre d'une analyse linéaire, seule la réponse à un mode (ϕ,k) est pris en considération $\zeta_m(x,t) = \varepsilon \zeta_{\omega,\phi,k} e^{i\omega t + i\phi x + ikx}$. L'ordre ε^0 conduit à la solution stationnaire (écoulement d'un train régulier de marches rectilignes $V_0 = \Omega F \ell$). Le terme suivant ε^1 permet la détermination de la fréquence ω , responsable de la réponse linéaire du train à la perturbation.

En accord avec les résultats expérimentaux, nous considérons un mode de croissance de marches en phase, soit $\phi = 0$. En l'absence de désorption, en présence d'une asymétrie d'attachement des adatoms en bords de marche (barrière ES) et pour de grandes longueurs d'onde de méandre $k\ell \ll 1$, la résolution du système d'équations ci-dessus à l'ordre linéaire conduit à une relation de dispersion du type [Pimpinelli 1994, Gillet 2000] :

$$\Re[\omega(k\ell \ll 1, \Phi = 0)] = \frac{1}{2} \Omega F \ell^2 f_{ES} k^2 - (D_s \ell + D_L a) \Gamma k^4, f_{ES} = \frac{d_- - d_+}{\ell + d_- + d_+} \quad (9)$$

¹⁰⁰ [Burton 51] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **243** (1951) 299

Une valeur positive de $\Re(\omega)$ rend compte d'un mode de croissance instable vis à vis de la perturbation initiale, laquelle croit exponentiellement avec le temps. Au contraire, une valeur négative de $\Re(\omega)$ traduit un mode de croissance stable vis-à-vis de la perturbation, laquelle s'atténue, puis disparaît avec le temps.

L'équation ci-dessus rend compte de la physique de l'instabilité sous la forme d'une compétition entre deux termes, l'un déstabilisateur lié au flux de croissance (premier membre de droite), le second stabilisateur (second membre de droite) visant à réduire la perturbation via divers processus de lissage par diffusion. Dans le cadre d'une analyse linéaire, le mode le plus instable correspond à une longueur d'onde de méandre λ_m donnée par:

$$\lambda_m = 4\pi \left[\frac{\Gamma(D_s \ell + D_L a)}{\Omega F \ell^2 f_{ES}} \right]^{1/2}, f_{ES} = \frac{d_- - d_+}{\ell + d_- + d_+} \quad (10)$$

La morphologie du train de marches aux temps longs sort du cadre d'une analyse linéaire. Une analyse d'échelles multiples réalisée à l'ordre dominant en présence d'une barrière ES finie ($v_- < v_+$, $d_- > d_+$) permet d'obtenir une équation d'évolution non linéaire du front de marche sous la forme [Pierre-Louis 1998¹⁰¹, Gillet 2000¹⁰²] :

$$\partial_t \zeta = -\partial_x \left[\left(\frac{d_- - d_+}{d_+ + d_- + \ell_\perp} \right) \frac{\Omega F \ell^2}{2} \frac{\partial_x \zeta}{1 + (\partial_x \zeta)^2} - \frac{M \partial_s \kappa}{1 + (\partial_x \zeta)^2} \right], M = \frac{1}{kT} \left[D_s \frac{\ell^2 + \ell_\perp (d_+ + d_-)}{d_+ + d_- + \ell_\perp} + D_L a \right] \quad (11)$$

La dynamique décrite par l'équation ci-dessus se caractérise par une augmentation de la rugosité du front de marche suivant une loi en $t^{1/2}$. Aucun mûrissement ne se manifeste, la longueur d'onde du méandre est imposée dès les premiers instants de la croissance et correspond à la longueur d'onde du mode linéaire le plus instable λ_m .

Ainsi la mise en équation de la croissance d'un train de marches met en lumière la compétition d'effets antagonistes à l'origine de l'occurrence d'une instabilité morphologique de croissance. Au-delà des éléments présentés, de nombreux développements théoriques visent à appréhender la richesse de la physique mise en jeu. À titre d'exemples citons la prise en compte de terme déstabilisateur 1D (barrière de cran - *kink ES effect*) [Murty 1999¹⁰³, Pierre-Louis 1999¹⁰⁴], l'influence des interactions élastiques entre marches [Paulin 2001¹⁰⁵], l'influence des effets d'anisotropie de diffusion en bords de marche et sur les terrasses [Danker 2003, 2004¹⁰⁶], l'influence d'une contamination de surface [Ben-Hamouda 2008¹⁰⁷, 2009]...

La richesse des travaux théoriques souligne particulièrement le nombre restreint de travaux expérimentaux. Dans les pages qui suivent, nous apportons une illustration expérimentale de l'instabilité de méandre [Bales 1990¹⁰⁸] dans le cas des surfaces vicinales de cuivre.

Instabilité de méandre – Cas des surfaces vicinales Cu(1 1 17) & Cu(0 2 24)

Wavelength selection in unstable homoepitaxial step flow growth. Maroutian T., Douillard L., Ernst H.-J. *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4353

Morphological instability of Cu vicinal surfaces during step flow growth. T. Maroutian, L. Douillard, H.-J. Ernst, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 165401

Etude expérimentale d'instabilités de croissance des faces vicinales Thèse Thomas Maroutian (Janvier 2001) Université Paris 7

¹⁰¹ [Pierre-Louis 1998] O. Pierre-Louis, C. Misbah, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 2259, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 2276

¹⁰² [Gillet 2000] F. Gillet, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble I (2000); F. Gillet, O. Pierre-Louis, C. Misbah *Eur. Phys. J B* **18** (2000) 519

¹⁰³ [Murty 1999] M. V. R. Murty, B. H. Cooper *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 352

¹⁰⁴ [Pierre-Louis 1999] O. Pierre-Louis, M. R. D'Orsogna, T.L. Einstein, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3661

¹⁰⁵ [Paulin 2001] S. Paulin, F. Gillet, O. Pierre-Louis, C. Misbah, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 5538

¹⁰⁶ [Danker 2003, 2004] G. Danker, O. Pierre-Louis, K. Kassner, C. Misbah, *Phys. Rev. E* **68** (2003) 020601, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 185504

¹⁰⁷ [Ben-Hamouda 2008] A. Ben-Hamouda, N. Absi, P. E. Hoggan, A. Pimpinelli, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 245430; A. B. H. Hamouda, T. J. Stasevich, A. Pimpinelli, T.L. Einstein, *J. Phys. Cond. Matter* **21** (2009) 084215

¹⁰⁸ [Bales 1990] G. S. Bales, A. Zangwill, *Phys. Rev. B* **41** 5500 (1990)

Les investigations expérimentales ont porté sur les surfaces vicinales Cu(1 1 17) et Cu(0 2 24). Pour rappel ces surfaces sont obtenues par désorientation de la surface singulière (0 0 1), l'angle de désorientation vaut $\alpha = 4.76^\circ$ et les terrasses associées possèdent pour largeur $\ell = 2.17$ nm. Ces surfaces se distinguent au travers des orientations de leurs fronts de marches respectifs. Pour la surface Cu(1 1 17), les marches monoatomiques courent suivant la direction compacte $\langle 110 \rangle$. Pour la surface Cu(0 2 24), elles sont alignées suivant la direction non compacte $\langle 100 \rangle$, à 45° des précédentes. Ce couple de vicinales {Cu(1 1 17), Cu(0 2 24)} permet ainsi d'appréhender l'influence de la structure des marches sur l'occurrence d'une instabilité de croissance. Les cristallographies des surfaces vicinales Cu(1 1 17) et Cu(0 1 12) sont représentées figure I.2.3.2.2.

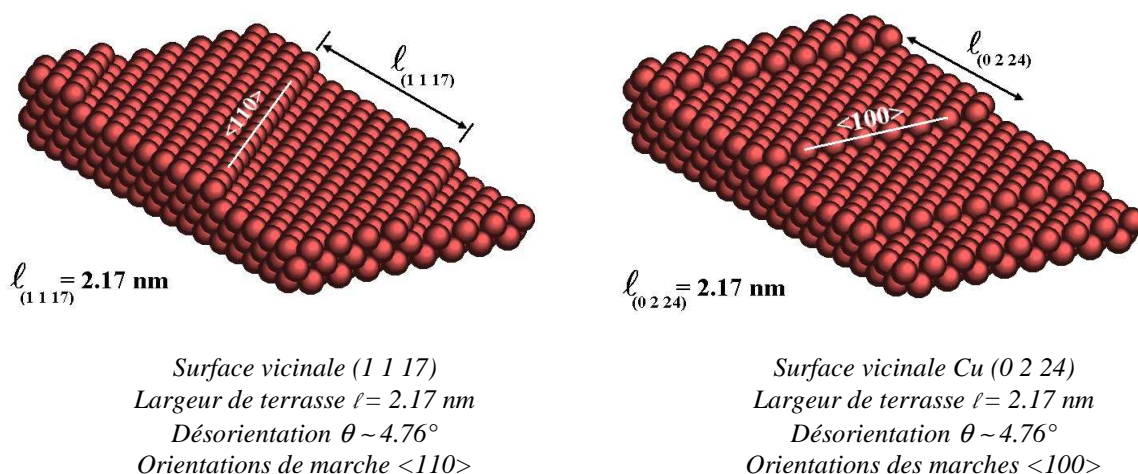


Figure I.2.3.2.2. Structures cristallographiques des surfaces vicinales Cu(1 1 17) et Cu(0 2 24).

La procédure de suivi de la croissance des surfaces vicinales modèles repose sur une étude de microscopie tunnel sous ultravide à la pression de travail de 2.10^{-10} mb. En amont de la phase de croissance, la surface est nettoyée au moyen de cycles (bombardement Ar^+ 600 eV, recuit 650 K). La surface propre est ensuite amenée en regard d'un évaporateur de Cu, portée à une température de dépôt choisie dans la gamme [230 K, 400 K], puis soumise à une vapeur d'atomes de cuivre à concurrence d'un dépôt de 5 à 250 MCs. Le flux d'atomes, calibré au moyen d'une balance à quartz, couvre l'intervalle [3.10^{-3} MC/s, $2 \cdot 10^{-2}$ MC /s]. La direction d'incidence des adatoms correspond à la normale au plan de surface. À l'issue de la phase de croissance, l'échantillon est rapidement transféré sur la tête d'un microscope tunnel et trempé à une température voisine de 150 K. La morphologie de surface *post mortem* est ensuite caractérisée par imagerie tunnel au voisinage du couple de paramètres tunnel (courant, tension) = (1 nA, -1 V).

La figure I.2.3.2.3 illustre les morphologies *post mortem* des surfaces vicinales Cu(1 1 17) et Cu(0 1 12) après un dépôt d'environ 20 MC sous un flux de $F = 3 \cdot 10^{-3}$ MC/s aux températures respectives de $T(1 1 17) = 275 \pm 5$ K et $T(0 2 24) = 250 \pm 5$ K. D'un point de vue cristallographique, un taux de couverture de $\theta = 20$ MC correspond à un écoulement de marches sur une distance de $20\ell = 43.4$ nm.

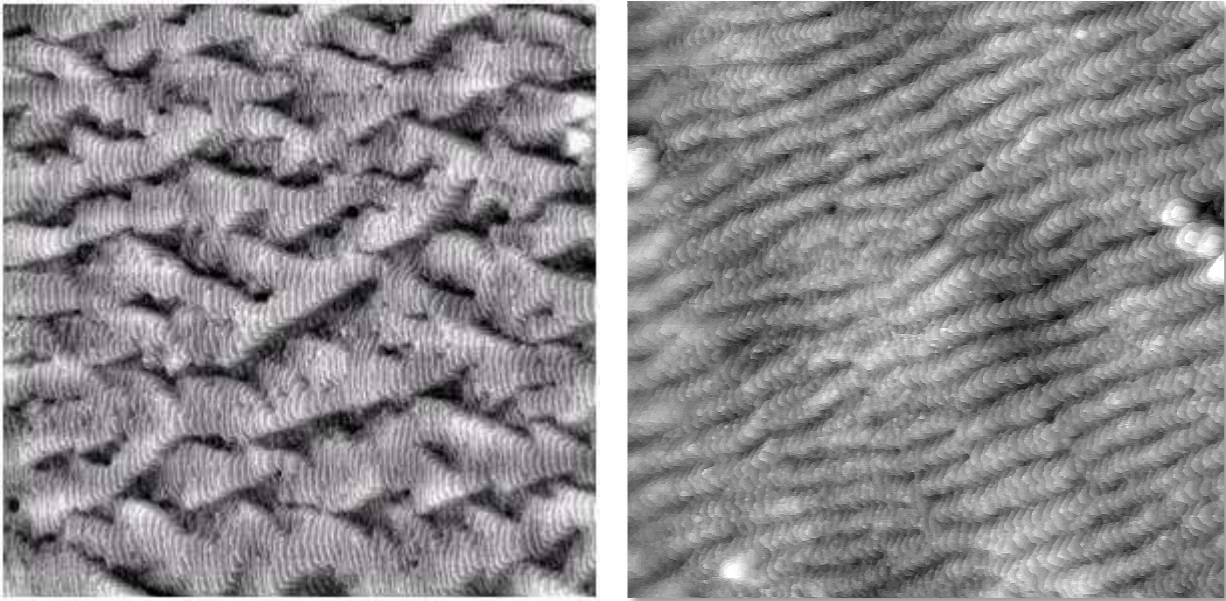


Figure I.2.3.2.3. Imagerie STM - Instabilité de méandre de surfaces vicinales
 (a) Cu(1 1 17) après dépôt de 18 MC à $F = 3 \cdot 10^{-3}$ MC/s et $T = 275$ K. Dimensions 200x200 nm², paramètres tunnel (1.0 nA, -1.2 V), température d'observation 150 K,
 (b) Cu(0 1 12) après dépôt de 20 MC à $F = 3 \cdot 10^{-3}$ MC/s et $T = 250$ K. Dimensions 130x130 nm², paramètres tunnel (0.85 nA, -1.5 V), température d'observation 150 K.

Un examen visuel de la figure souligne le caractère instable du mode de croissance par écoulement de marches vis-à-vis d'une instabilité latérale des fronts de marche. Au contraire des fronts rectilignes caractéristiques des surfaces propres, ceux – ci adoptent une configuration en méandres avec accord de phase, dont la géométrie est spécifique de la direction initiale du front de marche.

Pour la surface Cu(1 1 17), les profils des fronts de marche adoptent une configuration crénelée délimitée par les directions compactes perpendiculaires $[\ 1 \ 0]$ et $[1 \ 1 \ 0]$. Le méandre ne possède pas de symétrie avant arrière. L'accord de phase des méandres s'accompagne d'un élargissement progressif de la largeur des créneaux jusqu'à bifurcation par subdivision du front avant à l'approche d'une largeur double de la longueur d'onde moyenne du méandre. Dans la direction de la pente en amont des fronts avant des créneaux, la largeur des terrasses est maintenue équivalente à sa valeur initiale.

Pour la surface Cu(0 1 12), les profils des fronts de marche adoptent une configuration triangulaire, dont les arêtes s'alignent suivant les directions compactes perpendiculaires $[\ 1 \ 0]$ et $[1 \ 1 \ 0]$. Le méandre possède une symétrie avant arrière. La forme en dents-de-scie des fronts de marche favorise un accord de phase marqué. La longueur d'onde du méandre est par suite bien définie et le nombre de bifurcations réduit au regard de la surface précédente. Dans la direction de la pente, la largeur des terrasses est voisine de sa valeur initiale.

D'un point de vue expérimental, nous nous sommes attachés à mesurer l'influence de trois degrés de liberté sur la morphologie de croissance *post mortem*. Il s'agit de la température du substrat T au cours du dépôt, du flux de croissance F et du taux de couverture déposé θ .

Influence de la température du substrat.

La figure I.2.3.2.4 rend compte, pour les surfaces Cu(1 1 17) et Cu(0 1 12), de la variation de la longueur d'onde du méandre λ_u en fonction de la température T du substrat au cours du dépôt dans l'intervalle de variation [255 K, 385 K]. Le flux est maintenu à la valeur constante de $3.0 \cdot 10^{-3}$ MC/s, les taux de couverture déposés sont respectivement de 18 MC pour Cu (1 1 17) et 5 MC pour Cu(0 1 12). Pour les deux surfaces, la variation de la longueur d'onde du méandre avec la température obéit à une loi de type Arrhenius $\lambda_u = \lambda_0 \exp(-E_\lambda/kT)$.

Dans le cas de Cu(1 1 17) la longueur d'onde du méandre augmente avec la température avec une pente de 84 ± 12 meV. Rapportée à la largeur nominale des terrasses, la longueur d'onde du méandre croît ainsi de $\lambda_w/\ell = 6.5$ à $T = 276$ K à $\lambda_w/\ell = 18.8$ à $T = 385$ K.

Pour Cu(0 2 24), la pente mesurée à pour valeur 132 ± 12 meV, le domaine de variation couvre l'intervalle $\lambda_w/\ell = 2$ à $T = 255$ K à 15 pour $T = 385$ K.

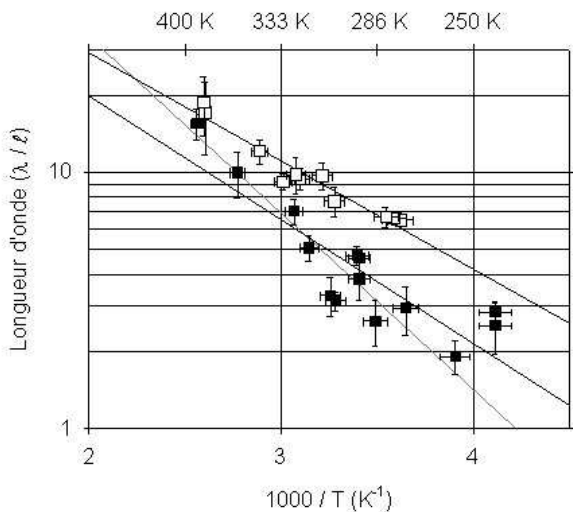


Figure 1.2.3.2.4. Évolution de la longueur d'onde du méandre λ_w avec la température T (a) Cu(1 1 17) après dépôt à $F = 3.0 \cdot 10^{-3}$ MC/s de 18 MC (carrés évidés), (b) Cu(0 1 12) après dépôt à $F = 3.0 \cdot 10^{-3}$ MC/s de 5 MC (carrés pleins). Les droites correspondent à des ajustements d'une loi de type Arrhenius sur les points expérimentaux. Les pentes obtenues sont de 84 ± 12 meV pour Cu (1 1 17) et 132 ± 12 meV (resp. 96 ± 15 meV avec points à $T = 255$ K) pour Cu(0 1 12).

Influence du flux de croissance

La figure I.2.3.2.4 décrit la dépendance de la longueur d'onde du méandre λ_w avec le flux de croissance dans l'intervalle de variation [$7.5 \cdot 10^{-4}$ MC/s, $2.0 \cdot 10^{-2}$ MC/s] pour les surface Cu(1 1 17) et Cu(0 1 12). Taux de couverture déposés et température du substrat en cours de dépôt possèdent pour valeurs respectives : 18 MC et 280 K pour Cu(1 1 17) et 5 MC et 294 K pour Cu(0 1 12). Pour les deux surfaces, la variation de la longueur du méandre avec le flux obéit à une loi puissance du type $\lambda_w = \text{cste}/F^n$.

Dans le cas de Cu(1 1 17), $n = 0.21 \pm 0.08$, la longueur d'onde du méandre décroît ainsi de $\lambda_w/\ell = 7.75$ à $F = 2.7 \cdot 10^{-3}$ MC/s à $\lambda_w/\ell = 5.70$ à $F = 1.1 \cdot 10^{-2}$ MC/s.

Pour Cu(0 2 24), $n = 0.17 \pm 0.09$, la longueur d'onde du méandre décroît avec le flux de $\lambda_w/\ell = 5.4$ à $F = 7.5 \cdot 10^{-4}$ MC/s à $\lambda_w/\ell = 3.5$ à $F = 2.0 \cdot 10^{-2}$ MC/s.

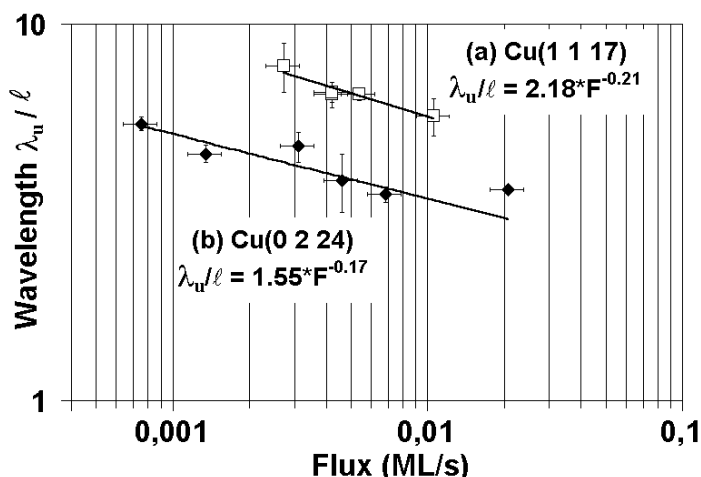


Figure 1.2.3.2.4. Évolution de la longueur d'onde du méandre λ_w avec le flux F (a) Cu(1 1 17) après dépôt de 18 MC à $T = 280$ K (carrés évidés), (b) Cu(0 2 24) après dépôt de 5 MC à $T = 294$ K (losanges pleins). Les droites correspondent à des ajustements d'une loi de type $1/F^n$ sur les points expérimentaux. Les exposants obtenus sont respectivement $n = 0.21 \pm 0.08$ pour Cu (1 1 17) et $n = 0.17 \pm 0.09$ pour Cu(0 1 12).

Influence du taux de couverture.

En terme de taux de couverture, il est possible de distinguer trois domaines remarquables :

(i) un domaine de faibles taux de couverture correspondant à l'apparition du méandre et la mise en phase progressive du train de marches méandrées,

- (ii) un domaine de taux de couverture médians au cours duquel l'instabilité de méandre est stable,
- (iii) un domaine de fort taux de couverture où se manifeste l'apparition d'une seconde instabilité sous forme de nucléation de monticules.

Domaine des faibles taux de couverture, $\theta < 7 MC$

La séquence d'images STM I.2.3.2.5 permet de suivre la morphologie d'une surface Cu(1 1 17) pour des taux de couverture éléments de l'intervalle [0.6 MC, 9.4 MC]. Dès les premiers instants accessibles à la mesure, les fronts de marche sont déstabilisés par l'apparition de points singuliers d'appariement local de fronts de marche distribués uniformément sur la surface. Ces points singuliers concernent deux à trois marches successives. Ils ne définissent aucune longueur d'onde apparente (grande dispersion des mesures) et le train ne présente aucun signe de mise en phase. La concentration de ces points décroît continûment avec le taux de couverture. Au tournant des 5 à 7 MC déposées, ces singularités disparaissent au profit de la structure en créneau des fronts méandrés. En parallèle, le train de marches se met progressivement en phase.

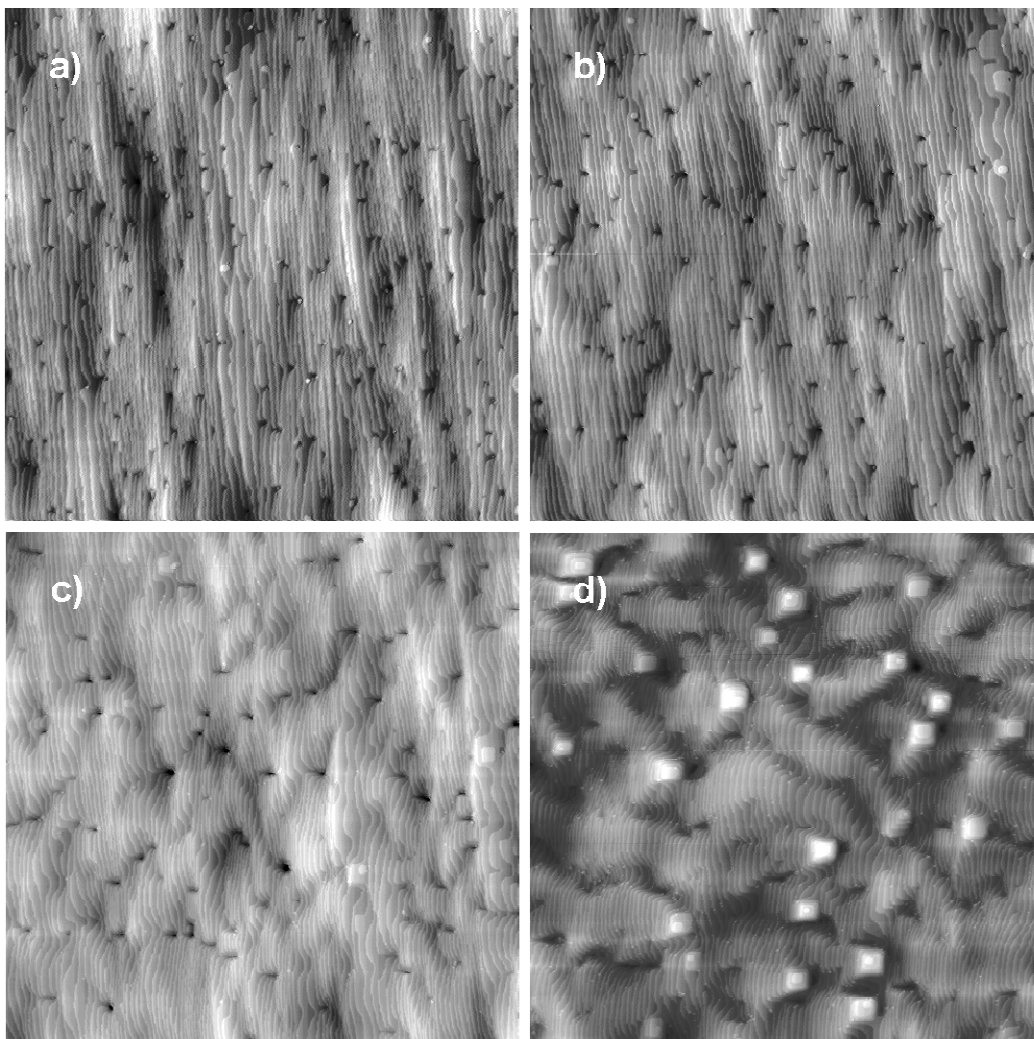


Figure I.2.3.2.5. Imagerie STM (225 nm x 225 nm) – Influence du taux de couverture sur le développement de l'instabilité de méandre, cas Cu(1 1 17), $F = 2 \cdot 10^{-3} MC/s$ et $T = 255 K$ (a) après dépôt de 0.6 MC, (b) après dépôt de 1.2 MC, (c) après dépôt de 4.7 MC, (d) après dépôt de 9.4 MC.

Domaine des taux de couverture médians, $7 MC \leq \theta \leq 250 MC$

Pour des taux de couverture compris entre 7 MC et 250 MC, l'instabilité de méandre est stable. Après une courte période de mise en place, la longueur d'onde du méandre adopte une valeur constante et aucun phénomène de mûrissement ne se manifeste. En parallèle, la rugosité de la marche $w =$ croît

avec le taux de couverture suivant une loi puissance $w \propto (Ft)^\beta$, où β désigne l'**exposant dynamique de croissance** [Nishino 1997¹⁰⁹]. Dans la gamme de flux mesurés [$2 \cdot 10^{-3}$ MC/s, $2.3 \cdot 10^{-2}$ MC/s], l'exposant de croissance possède pour valeur $\beta = 1/3 \pm 0.02$. Aucun régime de saturation de la rugosité ne se manifeste sur le domaine de taux de couverture accessible.

Le développement de l'instabilité de méandre s'accompagne de la nucléation de pyramides au départ des trains de marches.

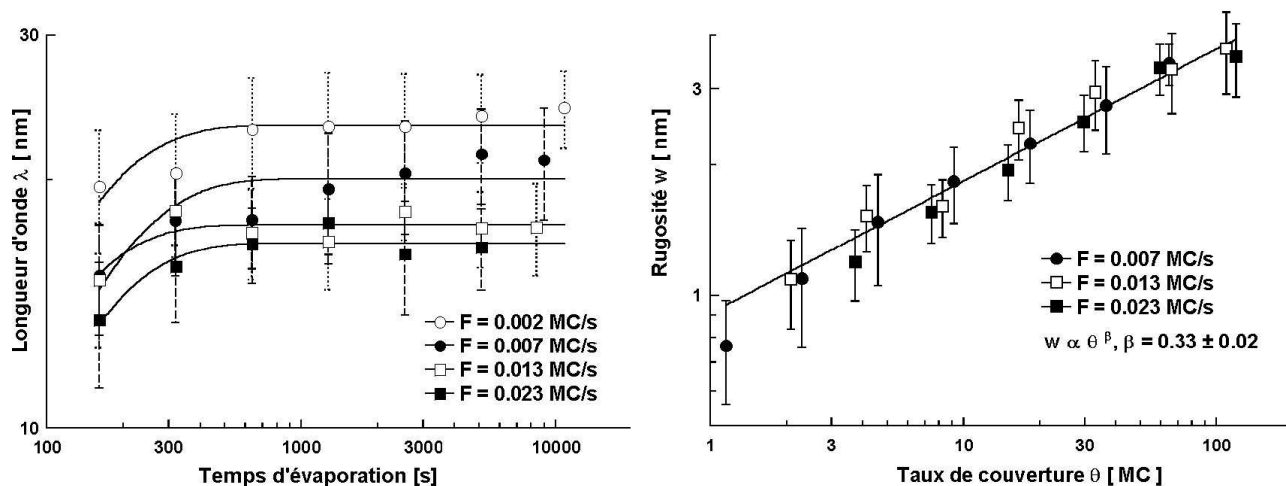


Figure I.2.3.2.6. Instabilité de méandre Cu(1 1 1), $T = 255$ K (a) évolution de la longueur d'onde du méandre λ en fonction du temps d'évaporation [s], (b) évolution de la rugosité des fronts de marche w avec le taux de couverture θ [MC]. Échelles logarithmiques

Domaine des forts taux de couverture $\theta \geq 250$ MC

La nucléation de pyramides est constante tout au long du développement de l'instabilité de méandre. Les pyramides se localisent aux départs des trains de marches méandrées. La distribution en taille est étroite et aucune croissance significative des monticules ne se manifeste au cours du dépôt. Avec la quantité de matière déposée, la densité de surface des monticules croît et ils se regroupent en paquets alignés suivant la direction compacte $[\bar{1}10]$. La nucléation croissante de pyramides aux temps longs suggère l'occurrence d'une seconde instabilité de type tridimensionnelle [Rost 1996¹¹⁰]. La séquence d'images STM I.2.3.2.7 illustre le phénomène de nucléation de pyramides à diverses échelles spatiales.

¹⁰⁹ [Nishino 1997] K. Nishino, M. Uwaha, Y. Saito, *Surf. Sci.* **374** (1997) 291

¹¹⁰ [Rost 1996] M. Rost, P. Šmilauer, J. Krug, *Surf. Sci.* **369** (1996) 393

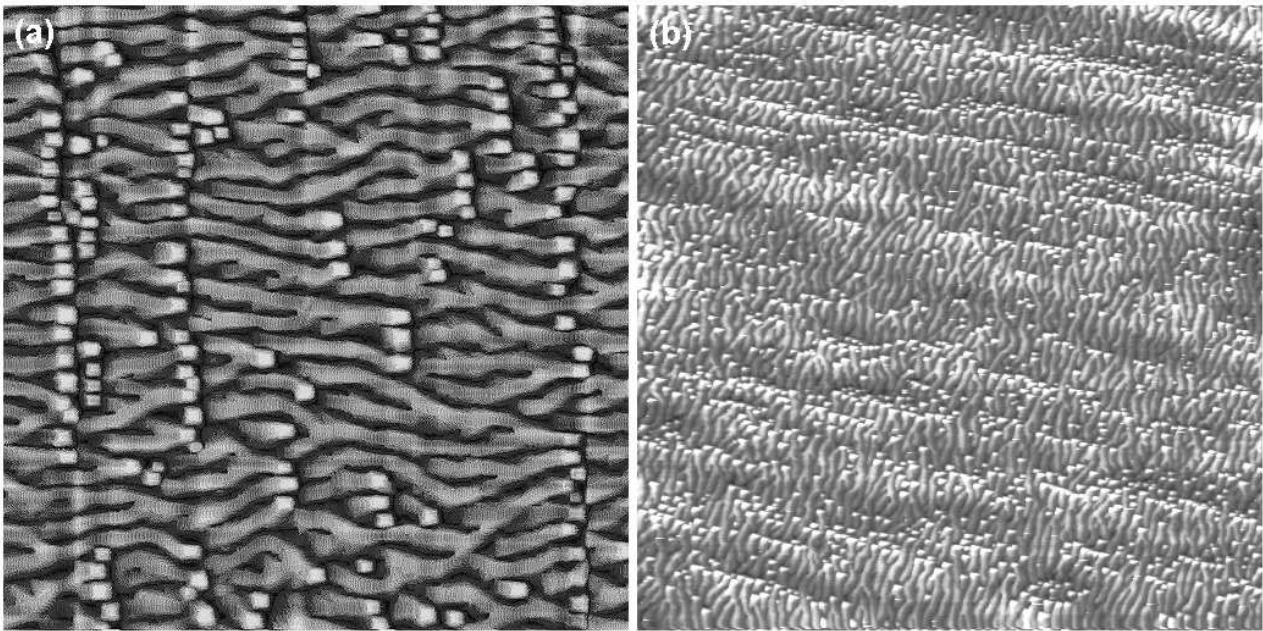


Figure I.2.3.2.7. Imagerie STM. Instabilité de méandre sur Cu(1 1 1)₇ à forts taux de couverture (a) après dépôt de 80 MC à $F = 0.02$ MC/s et $T = 285$ K. Paramètres STM ($0.4 \mu\text{m} \times 0.4 \mu\text{m}$) (-0.5 V, 0.5 nA), (b) après dépôt de 250 MC à $F = 0.023$ MC/s et $T = 255$ K. Paramètres STM ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) (-1.5 V, 0.3 nA).

Bilan & discussion.

Les principaux résultats expérimentaux se résument comme suit [Thèse T. Maroutian 2001¹¹¹] :

(i) *Morphologie du méandre.* En première approximation la morphologie du train de marches relève des descriptions d'une instabilité de Bales-Zangwill (barrière ES, diffusions de terrasse et de ligne). En croissance sans désorption, les fronts de marche adoptent une structure cellulaire en créneaux avec asymétrie avant arrière [Gillet 2000¹¹²]. Le mode le plus instable correspond à une mise en phase du train de marches [Pimpinelli 1994¹¹³]. L'alignement des parois du méandre sur une direction compacte reflète l'anisotropie de tension de ligne : méandres en créneaux pour (1 1 1)₇, en dents de scie pour (0 2 2)₄ [Saito 1996¹¹⁴],

(ii) *Longueur d'onde du méandre.* Sur un plan quantitatif, les résultats expérimentaux sont en désaccord avec les prédictions théoriques d'une instabilité de Bales-Zangwill produite par une barrière de Schwoebel de marche *step Ehrlich Schwoebel effect SESE*. Une analyse multiéchelle conduit en effet à la conservation du mode linéairement le plus instable au temps longs. En terme de flux, ce dernier présente invariablement une dépendance du type $1/F^{1/2}$ contre environ $1/F^{1/4}$ expérimentalement. Suivant une approche similaire et quel que soit le mécanisme de lissage mis en jeu (diffusion de terrasse et/ou de ligne), la détermination d'énergie d'activation à partir de l'expression (10) conduit à des incohérences au regard des valeurs expérimentales connues [Giesen 1993¹¹⁵, Giesen 1995¹¹⁶].

L'accord expérience théorie suggère une instabilité de méandre ayant pour origine une barrière Ehrlich Schwoebel de cran *kink Ehrlich Schwoebel effect KESE* [Pierre-Louis 1999¹¹⁷, Murty 1999¹¹⁸, Politi 2000¹¹⁹, Nita 2005¹²⁰]. Dans ce mode la longueur d'onde la plus instable est déterminée par la longueur de nucléation 1D L_{nucl} le long des bords de marche. La dépendance en flux est fonction de la hauteur de la

¹¹¹ [Thèse Thomas Maroutian 2001] Thèse Thomas Maroutian (Janvier 2001) Université Paris 7

¹¹² [Gillet 2000] F. Gillet, O. Pierre-Louis, C. Misbah, *Eur. Phys. J. B* **18** (2000) 519

¹¹³ [Pimpinelli 1994] A. Pimpinelli, I. Elkinani, A. Karma, C. Misbah, J. Villain, *J. Phys : Cond. Mat.* **6** (1994) 2661

¹¹⁴ [Saito 1996] Y. Saito et M. Uwaha, *J. Phys. Soc. Jpn* **65** (1996) 3576

¹¹⁵ [Giesen 1993] M. Giesen, R. Jentjens, M. Poensgen, H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 3521; **73** (1994) E911

¹¹⁶ [Giesen 1994] M. Giesen-Seibert, F. Schmitz, R. Jentjens, H. Ibach, *Surf. Sci.* **329** (1995) 47

¹¹⁷ [Pierre-Louis 1999] O. Pierre-Louis, M. R. D'Orsogna, T. L. Einstein, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3661

¹¹⁸ [Murty 1999] M.V. Ramana Murty, B.H. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 352

¹¹⁹ [Politi 2000] P. Politi, J. Krug, *Surf. Sci.* **446** (2000) 89

¹²⁰ [Nita 2005] F. Nita, A. Pimpinelli *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 106104

barrière de cran, une faible barrière conduit à $\lambda \sim 1/F^{3/8}$ [Politi 1996¹²¹], une forte barrière à $\lambda \sim 1/F^{1/4}$ [Krug 1997¹²²]. À la date des travaux de thèse de T. Maroutian et N. Néel, les valeurs de barrière de cran disponibles sont d'origine théorique. Ainsi, la hauteur de la barrière de cran calculée par [Kallunki 2003¹²³] pour une marche compacte s'élève à 0.41 eV. Les récents travaux expérimentaux de Ikononov *et al.* [Ikononov 2007¹²⁴] attribuée à la barrière de cran suivant une marche compacte une hauteur de 0.23 eV. Cette valeur correspond au cas d'une forte barrière de cran. À noter toutefois que l'action déstabilisatrice d'une barrière de cran se manifeste pour les fronts de marche compacts $\langle 110 \rangle$. Dans le cas de fronts de marche ouverts $\langle 100 \rangle$, aucune déstabilisation de la croissance du train de marches par effet KESE n'est attendue, en désaccord avec les observations relevées sur Cu(0 2 24),

(iii) *Mise en phase du train de marches*. La mise en phase du train de marches est fonction du moteur de l'instabilité. Dans le cas d'une barrière ES de marche, la mise en phase est attendue dès les premiers instants de développement de l'instabilité [Gillet 2000]¹²⁵. Dans le cas d'une barrière de cran, la déstabilisation d'un front de marche est intrinsèque à ce dernier, et la mise en phase est plus tardive [Rusanen 2002]¹²⁶. Ce dernier point est en accord qualitatif avec les observations expérimentales,

(iv) *Mûrissement de la longueur d'onde*. La longueur d'onde du méandre ne manifeste aucun mûrissement significatif dans la gamme de taux de couverture accessible. Dans un modèle Bales-Zangwill standard, le phénomène de mûrissement est fréquemment lié aux interactions élastiques entre marches [Paulin 2001]¹²⁷. Sous réserve de la transposition de ces prédictions aux cas étudiés, les résultats expérimentaux suggèrent la non intervention des interactions élastiques au niveau du développement de l'instabilité de méandre,

(v) *Rugosité des fronts de marche*. La valeur de l'exposant dynamique de croissance β est fonction du modèle adopté pour la description de l'instabilité. Dans le cadre d'un modèle standard de type Bales-Zangwill (barrière ES de marche), l'exposant de croissance adopte pour valeur aux temps longs $\beta = 1/2$ [Pierre-Louis 1998¹²⁸, Gillet 2000¹²⁹, Kallunki 2000¹³⁰]. L'action d'une forte barrière ES de cran $E_{\text{KESE}} = 0.26$ eV se traduit par un exposant dynamique de croissance $\beta = 1/3$ [Rusanen 2002] en accord avec la valeur expérimentale $\beta = 1/3 \pm 0.02$. L'absence de tout phénomène de saturation aux temps longs prédit dans le cas d'une barrière de cran [Kallunki 2002]¹³¹ est par contre en désaccord avec les observations expérimentales dans la gamme de flux accessible.

(vi) *Nucléation de pyramides*. Le développement de l'instabilité de méandre s'accompagne de la nucléation de monticules. D'un point de vue théorique, la croissance d'une surface vicinale par écoulement de marches est instable vis-à-vis de la nucléation de monticules [Vilone 2005]¹³². De même les simulations de type Monte Carlo démontrent l'occurrence de nucléations statistiques en parallèle du développement de l'instabilité de méandre [Rost 1996¹³³, Kallunki 2002, Rusanen 2002]¹³⁴. À noter que la récente prise en compte d'une codéposition d'impuretés au cours de la croissance permet de rationaliser la présence de monticules [Ben-Hamouda 2008]¹³⁵, 2009]. Dans le cadre du modèle standard de l'instabilité de Bales Zangwill (barrière de marche), la présence d'impuretés a pour effet de réduire la diffusion des adatoms de cuivre. Ce ralentissement se traduit par une moindre dépendance de la longueur d'onde du méandre relativement au flux et la nucléation de monticules en tête de trains de marche. Parmi les impuretés envisagées, le dioxygène est mis en avant.

¹²¹ [Politi 1996] P. Politi, J. Villain, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 5114

¹²² [Krug 1997] J. Krug *J. Stat. Phys.* **87** (1997) 505

¹²³ [Kallunki 2003] J. Kallunki, J. Krug, *Surf. Sci.* **523** (2003) L53

¹²⁴ [Ikononov 2007] J. Ikononov, K. Starbova, M. Giesen, *Surf. Sci.* **601** (2007) 1403

¹²⁵ [Gillet 2000] F. Gillet, O. Pierre-Louis, C. Misbah, *Eur. Phys. J. B* **18** (2000) 519

¹²⁶ [Rusanen 2002] M. Rusanen, I.T. Koponen, T. Ala-Nissila, C. Ghosh, T.S. Rahman, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 041404

¹²⁷ [Paulin 2001] S. Paulin, F. Gillet, O. Pierre-Louis, C. Misbah, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 5538

¹²⁸ [Pierre-Louis 1998] O. Pierre-Louis et C. Misbah, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 2259 et 2276

¹²⁹ [Gillet 2000] F. Gillet, O. Pierre-Louis, C. Misbah, *Eur. Phys. J. B* **18** (2000) 519

¹³⁰ [Kallunki 2000] J. Kallunki, J. Krug, *Phys. Rev. E* **62** (2000) 6229

¹³¹ [Kallunki 2002] J. Kallunki, J. Krug, M. Kotrla, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 205411

¹³² [Vilone 2005] D. Vilone, C. Castellano, P. Politi *Phys. Rev. B* **72** (2005) 245414

¹³³ [Rost 1996] M. Rost, P. Šmilauer, J. Krug, *Surf. Sci.* **369** (1996) 393

¹³⁴ [Rusanen 2002] M. Rusanen, I.T. Koponen, T. Ala-Nissila, C. Ghosh, T.S. Rahman, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 041404

¹³⁵ [Ben-Hamouda 2008] A. Ben-Hamouda, N. Absi, P. E. Hoggan, A. Pimpinelli, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 245430

I.2.3.3 Instabilités morphologiques de surfaces vicinales 2D - Instabilité de mise en paquets

Une seconde instabilité se manifeste lors de la croissance d'une surface vicinale, il s'agit de l'instabilité de mise en paquets de marches, à l'origine d'un facettage cinétique du plan de surface macroscopique. Objet d'une abondante littérature, les sources physiques à l'origine de ce type d'instabilité sont multiples, citons les cas (i) d'un effet Schwöbel de marche en sublimation [Schwöbel 1969¹³⁶], (ii) d'un transfert de matière par électromigration [Latyshev 1989¹³⁷], (iii) d'une contamination de surface [Kandel 1986¹³⁸], (iv) de croissance à composantes multiples [Vladimirova 2001¹³⁹], (v) d'effets élastiques [Duport 1995¹⁴⁰]...

Dans le cadre des travaux expérimentaux objets du manuscrit, nous nous limiterons à une brève description des ingrédients physiques susceptibles de conduire à un processus de mise en paquets des marches pour une croissance à relativement basse température ($T \leq 500$ K).

Description théorique succincte.

Effet Schwöbel de marche, effet Schwöbel inverse (ISE inverse Schwoebel effect).

En croissance, l'effet Schwöbel de marche est stabilisateur vis-à-vis d'un écoulement de marches, par suite aucun processus de mise en paquets n'est attendu ($T \leq 500$ K). Par symétrie, l'effet ES de marche est à l'origine d'une instabilité de mise en paquets lors de la sublimation d'une surface vicinale [Schwöbel 1969]. Pour des températures de croissance $T \leq 500$ K, une voie possible de déstabilisation d'un train de marches par mise en paquets correspond à l'occurrence d'un effet ES inverse consécutif, par exemple, à des effets dits de compensation (effet Meyer Neldel) [Boisvert 1995¹⁴¹]. Dans le cadre d'une diffusion thermiquement activée, la diffusion des espèces est le produit d'un préfacteur de diffusion et d'un facteur exponentiel lié à la barrière d'activation considérée (facteur de Boltzmann). L'effet de compensation s'appuie sur l'influence relative du premier au regard du second. Au-delà d'une température seuil, un fort préfacteur de diffusion est susceptible de compenser le terme de Boltzmann. Dans le cadre du franchissement d'une marche, un effet de compensation est ainsi susceptible de conduire à un effet Schwöbel inverse.

En présence d'un effet ISE, la croissance d'une surface vicinale est instable vis-à-vis d'une instabilité de mise en paquets, par contre elle est stable relativement à l'instabilité de méandre. La prise en compte d'un courant descendant d'adatoms au sein des modèles analytiques [Bales 1990¹⁴²] et des simulations Monte Carlo [Sato 2001¹⁴³, Xie 2002¹⁴⁴] prédit en effet l'occurrence d'une mise en paquets de fronts de marches rectilignes. La prise en considération simultanée d'une barrière ES inverse et d'une barrière de cran conduit à la mise en paquets de marches méandrées [Thèse Videcoq 2002¹⁴⁵]

Diffusion de ligne & effet Schwöbel de cran.

D'après [Politi 2000¹⁴⁶], le courant en bord de marche \mathbf{j}_m peut s'écrire sous la forme de deux composantes, respectivement, parallèle et perpendiculaire à la pente locale (\mathbf{m} , \mathbf{m}_\perp), soit $\mathbf{j}_m = A(\alpha).g(m^2).\mathbf{m} + B(\alpha).g(m^2).\mathbf{m}_\perp$ avec $g(m^2) = mL_D/\sqrt{1+m^2L_D^2}$, où A, B sont des fonctions caractéristiques de la symétrie de la surface, α l'écart angulaire à une direction de front de marche compacte et L_D la longueur de diffusion des adatoms sur une terrasse, en l'occurrence $L_D \gg \ell$ (surface vicinale). L'analyse de stabilité linéaire d'une surface vicinale de pente nominale m_0 sous l'action d'un courant de ligne et dans le cas d'une forte barrière de cran conduit à une équation différentielle du type :

¹³⁶ [Schwöbel 1969] R.L. Schwöbel, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 614

¹³⁷ [Latyshev 1989] A. Latyshev, A. Aseev, A. Krasilnikov, S. Stenin, *Surf. Sci.* **213** (1989) 157

¹³⁸ [Kandel 1992] D. Kandel et J. D. Weeks, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1002) 3758; *Phys. Rev. B* **49** (1994) 5554;

¹³⁹ [Vladimirova 2001] M. Vladimirova, A. De Vita, A. Pimpinelli, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 245420

¹⁴⁰ [Duport 1995] C. Duport, P. Nozières, J. Villain, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 134

¹⁴¹ [Boisvert 1995] G. Boisvert, L. J. Lewis, A. Yelon, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 469

¹⁴² [Bales 1990] G. S. Bales, A. Zangwill, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 5500; *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2024(E)

¹⁴³ [Sato 2001] M. Sato, M. Uwaha, *Surf. Sci.* **493** (2001) 494

¹⁴⁴ [Xie 2002] M.H. Xie, S.Y. Leung, S.Y. Tong, *Surf. Sci.* **515** (2002) L459

¹⁴⁵ [Thèse Videcoq 2002] A. Videcoq, *thèse de doctorat université Blaise Pascal* (2002)

¹⁴⁶ [Politi 2000] P. Politi, J. Krug, *Surf. Sci.* **446** (2000) 89

$$\partial_t h = -\nabla \cdot \mathbf{j}_m = -g(m_0^2)[A(\theta_0) + B'(\theta_0)] \partial_{\perp}^2 \varepsilon - A(\theta_0) \left(\frac{\partial}{\partial m_0} \right) [m_0 g(m_0^2)] \partial_{//}^2 \varepsilon \quad (12)$$

Où $h(x,t) = m_0 x + \varepsilon(x,t)$ désigne le profil de hauteur de la surface et $m = m_0 + \nabla \varepsilon$ la pente locale. ε désigne la perturbation. Le premier terme du membre de droite rend compte d'un régime de méandrage (\perp à la pente), le second d'un régime de facettage ($//$ pente). L'analyse complète [Politi 2000¹⁴⁷] conduit aux comportements suivants :

(i) un courant de ligne est déstabilisateur (resp. stabilisateur) vis-à-vis d'une instabilité de méandre pour des fronts de marche compacts (ouverts),

(ii) un courant de ligne est toujours déstabilisateur vis un vis d'une mise en paquets des marches, systématiquement pour un front de marche ouvert et après déformation préalable pour un front de marche compact.

Croissance à deux particules

Une mise en paquets de marches se manifeste dans le cas de surfaces vicinales dont la croissance met en jeu au moins deux particules [Pimpinelli 2000¹⁴⁸]. Ce type de modèle permet notamment d'interpréter la croissance hétéroépitaxiale de composés semiconducteurs (GaAs). La transposition au cas homoépitaxiale (croissance Cu\Cu) nécessite la prise en compte d'une seconde espèce. Une candidature naturelle au titre de seconde particule repose sur la présence de dimères d'adatoms. Sur un plan quantitatif, cette approche demeure toutefois improbable suite aux faibles concentrations d'adatoms au flux mis en jeu ($F \sim 10^{-3}$ MC/s).

Sur un plan théorique, le suivi d'une grandeur caractéristique de la surface telle que ℓ_b , largeur moyenne des terrasses, permet de déterminer le moteur de l'instabilité [Pimpinelli 2002¹⁴⁹]. Les évolutions prédites pour ce paramètre avec le taux de couverture $\theta = Ft$ et le nombre de marches au sein d'un paquet N_{bb} relèvent ainsi de lois puissances, dont les exposants signent le mécanisme déstabilisateur en action, cf. tableau I.2.3.3.1.

$$\ell_b \propto (Ft)^{-\delta}, \ell_b \propto (N_b)^{-\gamma} \quad (13)$$

Mécanisme moteur	Effet ES inverse	Effet ES de cran	Croissance à deux particules
δ	1/5	1/7	1
γ	2/5	1/3	2/3

Tableau I.2.3.3.1 Valeurs théoriques des exposants de mûrissement suivant le mécanisme déstabilisateur (régime de facettage).

Instabilité de mise en paquets de marches – Cas des surfaces vicinales Cu(1 1 5), Cu(1 1 9), Cu(1 1 17) & Cu(0 2 24)

Spontaneous structural pattern formation at the nanometre scale in kinetically restricted homoepitaxy on vicinal surfaces. N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard and H.-J. Ernst, *J. of Phys.: Condensed Matter* **15** (2003) S3227

From meandering to faceting, is step flow growth ever stable? N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard, and H.-J. Ernst, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 226103

Etude expérimentale de la croissance de surfaces vicinales de cuivre Thèse Nicolas Néel (Janvier 2004) Université Paris 11

Pour rappel les surfaces vicinales Cu(1 1 17) et Cu(0 2 24) sont sujettes à une instabilité de méandre en croissance au voisinage de la température ambiante, cf. infra. À plus haute température, la croissance par écoulement de marches méandrées laisse place à un régime de facettage caractérisé par la mise en paquets des fronts de marche et le développement de larges terrasses d'orientation nominale Cu(001).

¹⁴⁷ [Politi 2000] P. Politi, J. Krug, *Surf. Sci.* **446** (2000) 89

¹⁴⁸ [Pimpinelli 2000] A. Pimpinelli, A. Videcoq, *Surf. Sci.* **445** (2000) L23

¹⁴⁹ [Pimpinelli 2002] A. Pimpinelli, V. Tonchev, A. Videcoq, M. Vladimirova, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 206103

Morphologie des surfaces facettées.

La figure I.2.3.3.1 rend compte des morphologies des surfaces Cu(1 1 17) et Cu(0 2 24) après dépôts de quelques dizaines de monocouches à la température $T = 450$ K. Les deux surfaces montrent le développement de larges terrasses Cu(001) par mise en paquet des marches en cours de croissance. Les paquets de marches possèdent une structure analogue à celle des méandres rencontrés à plus basse température :

(a) les paquets de fronts de marches ouverts $\langle 100 \rangle$ s'alignent sur les directions compactes $\langle 110 \rangle$. Ils possèdent une forme triangulaire,

(b) les paquets de fronts de marches compactes $\langle 110 \rangle$ adoptent une structure cellulaire en plateau dont les arêtes sont compactes.

Au contraire des surfaces méandrées, le train de marches ne présente pas de mise en phase sur de longues distances tant latéralement que dans la direction de la pente et il n'est pas possible de définir une longueur d'onde. Au final, les morphologies des surfaces facettées adoptent une texture en écailles. Un recuit prolongé à $T = 700$ K permet de restaurer la surface vicinale de départ (instabilité cinétique).

Ce comportement en croissance, caractéristique d'une coexistence des instabilités de méandre et de mise en paquets des marches a été observé pour les surfaces Cu(1 1 n), $n = 5, 9, 17$ et Cu(0 2 24).

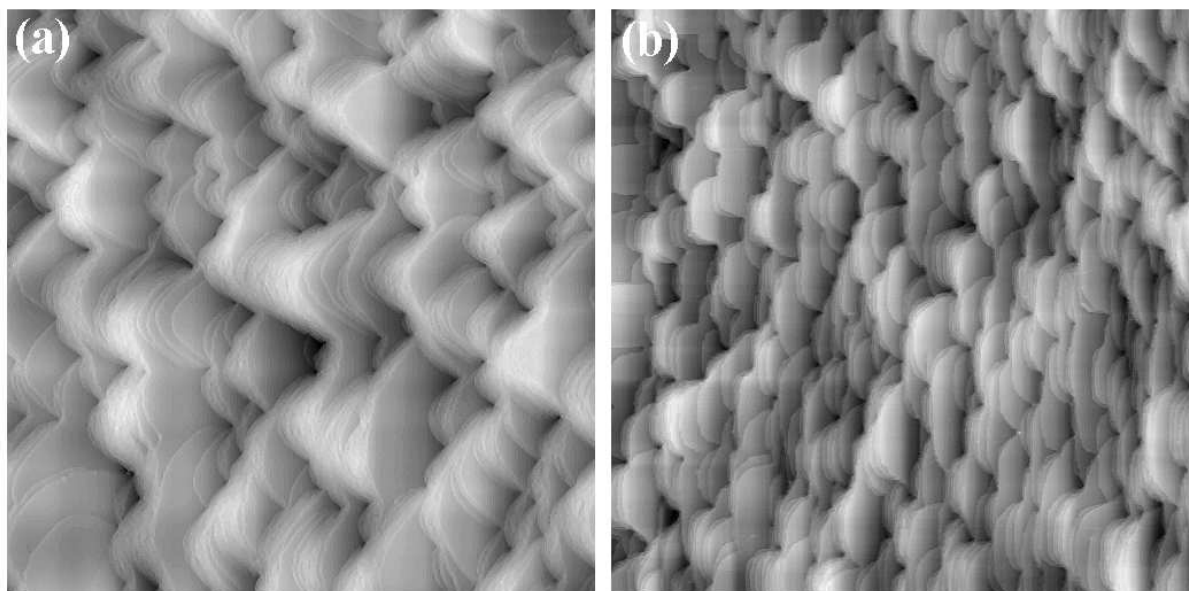


Figure I.2.3.3.1. Morphologies de surfaces vicinales en régime de facettage. (a) Cu(0 2 24), $\theta = 32$ MC, $F = 2 \times 10^{-2}$ MC.s⁻¹, $T = 450$ K; (b) Cu(1 1 17), $\theta = 20$ ML, $F = 2 \times 10^{-2}$ MC.s⁻¹, $T = 450$ K. Images tunnel (330 nm × 330 nm) [Thèse N. Néel 2004¹⁵⁰].

Influence du taux de couverture.

En terme de taux de couverture, il est possible de distinguer deux domaines remarquables :

- (i) un domaine de faibles taux de couverture au cours duquel la déstabilisation progressive du train par méandrage conduit à l'apparition de facettes (001),
- (ii) un domaine de forts taux de couverture où se manifeste un mûrissement des paquets.

Domaine des faibles taux de couverture, $\theta \leq 15$ MC

Aux faibles taux de couverture ($\theta \sim 5$ MC), la morphologie de surface s'apparente à celle d'une surface méandrée et aucun paquet de marches n'est décelable (conservation de la vicinalité). La mise en phase est incomplète laissant apparaître des domaines (001) aux points d'opposition de phase entre trains méandrés. Les paquets de marches (lieux d'une réduction des largeurs de terrasses) apparaissent au voisinage de $\theta \sim 10$

¹⁵⁰ [Thèse N. Néel 2004] Thèse Nicolas Néel (janvier 2004) Université Paris 11

MC et correspondent à des zones précédemment méandrées. Ce simple examen visuel établit une parenté naturelle entre zones méandrées et paquets de marches et suggère d'attribuer aux trains méandrés un rôle de motifs précurseurs au développement des paquets de marches.

Domaine des forts taux de couverture $\theta \geq 15$ MC

Au-delà d'un dépôt d'une quinzaine de monocouches, un régime de mûrissement des paquets de marches se manifeste : les domaines (001) de grandes tailles consomment ceux de moindres tailles. Parmi les grandeurs mesurables, deux ont fait l'objet d'une détermination statistique dans le cadre d'une comparaison avec une approche théorique. Il s'agit de la longueur d'un paquet de marches dans la direction initiale du train l_{bb} (= domaine (001) + paquet de marches) et de la largeur des terrasses au sein d'un paquet l_b .

À titre d'illustrations, les figures I.2.3.2 (a, b) rapportent les évolutions statistiques de la largeur moyenne l_b d'une terrasse au sein d'un paquet en fonction, respectivement, du taux de couverture déposé θ et du nombre de marches par paquet N_b . Sur un plan qualitatif, le processus de facettage se caractérise par une réduction de la largeur des terrasses au sein des paquets. Sur un plan quantitatif, la largeur moyenne l_b obéit à des lois puissances du type $l_b \propto \theta^{-\delta}$ et $l_b(\theta = \text{cste}) \propto N_b^{-\gamma}$ [Pimpinelli 2002¹⁵¹]. Fait remarquable, aux incertitudes de mesure près, les exposants δ et γ obtenus sont indépendants de la largeur initiale des terrasses et de la structure des fronts de marche $\delta = 0.16 \pm 0.05$ et $\gamma = 0.28 \pm 0.04$. Ce résultat suggère l'action d'un mécanisme de mûrissement des facettes unique et robuste.

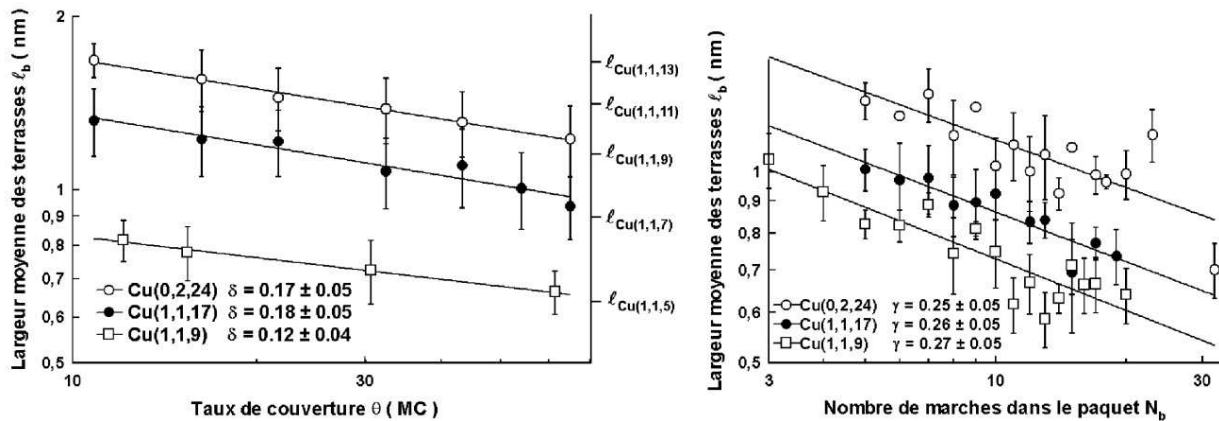


Figure I.2.3.2 (a, gauche) Évolutions de la largeur moyenne des terrasses l_b au sein d'un paquet avec le taux de couverture θ . Cu(0,2,24) et Cu(1,1,17) $F = 0.018$ MC/s et $T = 445$ K; Cu(1,1,9) $F = 0.023$ MC/s et $T = 395$ K. (b, droite) idem en fonction du nombre de marches dans un paquet N_b . Cu(0,2,24) et Cu(1,1,17) $\theta = 65$ MC, $F = 0.018$ MC/s et $T = 445$ K; Cu(1,1,9) $\theta = 36$ MC, $F = 0.023$ MC/s et $T = 395$ K [Thèse N. Néel 2004¹⁵²].

Par ailleurs, et *a contrario* des observations obtenues en régime de méandrage, le régime de facettage à forts taux de couverture $15 \text{ MC} \leq \theta \leq 65 \text{ MC}$ ne s'accompagne pas de processus de nucléation de monticules.

Influence de la température

La figure I.2.3.3 rend compte de l'évolution avec la température de croissance de la distribution des largeurs de terrasses de Cu(1,1,9) dans la direction du train de marches après dépôt de 35 MC au flux de $F = 1.10^{-2}$ MC/s. La mesure est réalisée par diffraction d'atomes d'hélium HAS via le suivi du doublet arc-en-ciel (conditions d'interférences destructives entre terrasses adjacentes). À $T = 190$ K, la figure de diffraction à deux pics rend compte de l'existence d'un train régulier de marches. Avec l'augmentation de la température de croissance, les pics constitutifs du doublet se rapprochent l'un de l'autre, puis fusionnent en un signal de

¹⁵¹ [Pimpinelli 2002] A. Pimpinelli, V. Tonchev, A. Videoq, M. Vladimirova, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 206103

¹⁵² [Thèse N. Néel 2004] Thèse Nicolas Néel (janvier 2004) Université Paris 11

diffraction asymétrique unique caractéristique d'une morphologie facettée [Wollschläger 1997¹⁵³]. Au vu de ces mesures, pour Cu(1 1 9), la transition entre régime de croissance par écoulement de marches méandrées et régime de facettage se manifeste dans l'intervalle $T = 250 \text{ K} - 275 \text{ K}$.

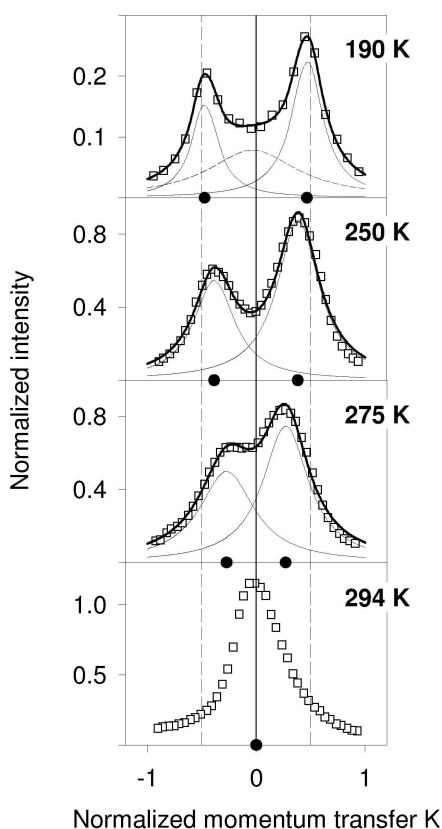


Figure 1.2.3.3. Suivi, par HAS, du doublet arc-en-ciel d'une surface Cu(1 1 9) après dépôt de 35 MC à $F = 10^{-2} \text{ MC.s}^{-1}$ pour $190 \text{ K} \leq T \leq 294 \text{ K}$. (\square) données expérimentales, (courbe) ajustements de distributions Lorentziennes. Le déplacement des pics de diffraction des positions $K = \pm 1/2$ (lignes pointillées verticales) vers le centre de la zone de Brillouin (001) rend compte d'une transition continue entre un régime de croissance par écoulement de marches méandrées à basse température vers un régime de facettage à haute température.

Au-delà de l'exemple ci-dessus, l'occurrence d'une instabilité de facettage avec la température peut être résumée comme suit :

- (i) Cu(1 1 5). Morphologie facettée après croissance à température ambiante,
- (ii) Cu(1 1 9). Transition entre méandrage et facettage au voisinage de $T = 250 \text{ K} - 275 \text{ K}$,
- (iii) Cu(1 1 17). Transition entre méandrage et facettage à partir de $T = 350 \text{ K}$.

Au final, pour les surfaces vicinales Cu(1 1 n), $n = 5, 9, 17$, l'instabilité de mise en paquets se manifeste à une température T d'autant plus élevée que la largeur de terrasse l est importante.

Bilan & discussion.

(i) *Coexistence méandres & paquets de marches.* Aux faibles taux de couverture ($\leq 5 \text{ MC}$), les méandres des fronts de marches constituent des motifs précurseurs aux domaines (001). Au-delà, régimes de méandrage et facettage coexistent et déterminent une morphologie de surface en écailles. Ce comportement est incompatible avec l'hypothèse d'un modèle de type barrière ES inverse intrinsèquement stabilisateur vis-à-vis de l'instabilité de méandre. Les mécanismes de diffusion de ligne et de croissance à deux particules demeurent compatibles avec la coexistence des deux régimes. À noter que le mécanisme de diffusion de ligne nécessite intrinsèquement une déformation des fronts de marche compacts en amont de la mise en paquets,

(ii) *Mûrissement des facettes.* Une comparaison des valeurs expérimentales des exposants de mûrissement $\delta = 0.16 \pm 0.05$ et $\gamma = 0.28 \pm 0.04$ avec les prédictions théoriques autorise les commentaires suivants quant à la nature du moteur de mise en paquets (1) un mécanisme de croissance à deux particules est incompatible avec les mesures expérimentales, (2) un mécanisme de type barrière ES inverse demeure envisageable dans la limite des incertitudes de mesures, (3) un mécanisme de type diffusion de ligne avec barrière ES de cran est compatible avec les mesures. Ce constat est repris graphiquement sur la figure I.2.3.3.4 pour la loi puissance $l_b \propto (N_b)^{-\gamma}$,

¹⁵³ [Wollschläger 1997] J. Wollschläger, *Surf. Sci.* **383** (1997) 103

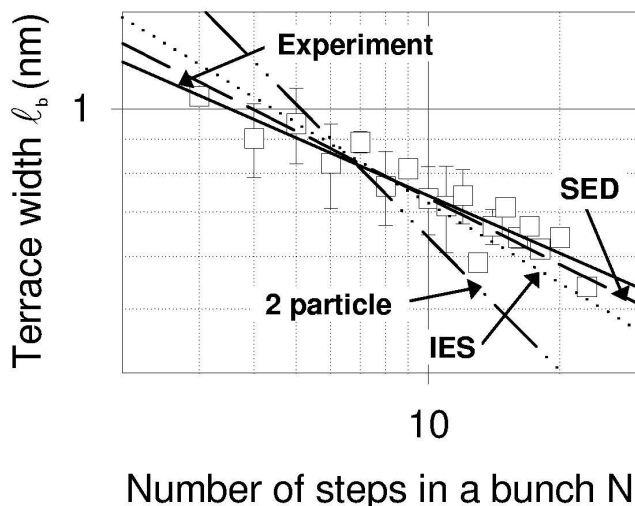


Figure 1.2.3.3.4. Evolution de la largeur moyenne des terrasses au sein d'un parquet de marches pour la surface Cu(1 1 9). Les différentes droites représentent des ajustements sur une loi puissance $\ell_b \propto N_b^{-\gamma}$ (\square , trait plein) expérience, $\gamma = 0.29 \pm 0.05$; (pointillés) mécanisme ES inverse (IES) $\gamma = 2/5$; (traits longs) diffusion de ligne $\gamma = 1/3$ (KESE-SED); (traits + points) modèle de croissance à deux particules $\gamma = 2/3$.

(iii) *Influences de la largeur de terrasse ℓ et de la température T .* Les comportements expérimentaux de l'instabilité de mise en paquets avec la largeur de terrasse et la température sont en accord avec un mécanisme déstabilisateur de type courant de ligne en présence d'une forte barrière de cran. Dans un tel modèle, le courant de mise en paquet j_m (i) croît avec la pente à température constante $j_m(1\ 1\ 5) > j_m(1\ 1\ 9) > j_m(1\ 1\ 17)$, (ii) présente un maximum à une température d'autant plus élevée que la largeur de terrasse ℓ est grande, (iii) suit une courbe asymétrique en cloche avec la température (en accord avec l'expérience [Néel 2003¹⁵⁴]). Pour rappel, la hauteur de la barrière de cran est estimée à 0.23 eV [Ikononov 2007¹⁵⁵], cette valeur correspond au cas d'une forte barrière,

(iv) *Absence de nucléation de monticule.* Dans la gamme des taux de couverture accessibles $\theta \leq 65$ MC, la déstabilisation de la surface par mise en paquets des fronts de marches ne s'accompagne pas d'un processus de nucléation de monticules au contraire des observations réalisées en régime de méandrage. Ce comportement suggère notamment l'absence d'une concentration significative d'impuretés.

Conclusion - Instabilités cinétiques de croissance.

Les travaux mis en avant rendent compte de l'occurrence d'instabilités déterministes lors de la croissance de surfaces vicinales par homoépitaxie. Suivant la température, deux types d'instabilité cinétique se manifestent : au voisinage de la température ambiante une surface vicinale est instable vis-à-vis d'une instabilité de méandre, ce mode s'enrichit progressivement d'un processus de facettage du plan de surface aux températures supérieures. Ces instabilités sont le produit d'une compétition entre deux forces antagonistes, l'une déstabilisatrice liée au flux, la seconde stabilisatrice (diffusion, nucléation...).

Ce type de phénomène constitue un sujet de recherche de premier plan au niveau fondamental. Cet intérêt se manifeste notamment par une active littérature à dominante théorique. Au-delà du cadre de la seule physique du solide, le formalisme mis en jeu relève d'une physique des phénomènes hors d'équilibre à la portée remarquable : biologie, chimie, géologie, astronomie...

Sur un plan pratique, ces instabilités déterministes constituent un outil de nanostructuration planaire par voie ascendante. La maîtrise d'un nombre réduit de paramètres macroscopiques (substrat, température flux) autorise la mise en forme de morphologies de surface périodiques de période de l'ordre de la dizaine de nm. Ce type de surface présente un intérêt pour le développement de nanocomposants dans les domaines électronique, photonique et magnétique notamment. Une application directe serait l'emploi de telles surfaces au titre de gabarits dans des gammes de distances complémentaires de celles offertes par, respectivement, les surfaces reconstruites [Repain 2002¹⁵⁶] (< 10 nm) et lithographiées (> 10 nm).

¹⁵⁴ [Néel 2003] N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard and H.-J. Ernst, *J. of Phys.: Condensed Matter* **15** (2003) S3227

¹⁵⁵ [Ikononov 2007] J. Ikononov, K. Starbova, M. Giesen, *Surf. Sci.* **601** (2007) 1403

¹⁵⁶ [Repain 2002] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, S. Rousset, *Europhys. Lett.* **58** (2002) 730

I.3 NanoStructuration assistée par laser

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

Dans un milieu métallique, l'absorption de photons se traduit par la promotion d'électrons dans des états précédemment inoccupés du solide. Ces excitations sont délocalisées et de courtes durées de vie. Les électrons excités relaxent suivant une voie non radiative en deux étapes [Prokhorov 1990]: (i) thermalisation du gaz électronique par collision électrons-électrons suivant une constante de temps $\tau_{e-e} \sim 300$ fs ($1 \text{ fs} = 1.10^{-15} \text{ s}$), (ii) chauffage du réseau d'ions supports par diffusion électrons-phonons suivant une constante de temps $\tau_{e-ph} \sim 1$ ps ($1 \text{ ps} = 1.10^{-12} \text{ s}$). Au final, l'énergie absorbée sous excitation électromagnétique se transforme en chaleur en quelques picosecondes. À forte densité d'énergie, les changements structuraux induits sont irréversibles et attribués aux phénomènes de contraintes thermomécaniques [Prokhorov 1990¹⁵⁷, Frohn 1994¹⁵⁸] et/ou de fusion de surface [Prokhorov 1990², Follstaedt 1981¹⁵⁹]. Dans ce travail, une surface de cuivre est soumise à des impulsions laser vertes (532 nm) et infra-rouges (1064 nm). La lumière verte conduit à d'importantes modifications structurales réversibles à l'échelle nanométrique et ce malgré un faible échauffement de la cible de quelques dizaines de degrés K seulement. Pour une même énergie absorbée, la lumière infra-rouge n'occasionne aucun changement structural.

Les échantillons supports d'étude sont des monocristaux de cuivre découpés suivant les orientations (001) et (111) (plan dense).

La source d'excitation est constituée d'un laser impulsionnel de type Nd_{0.03}Y_{2.97}Al₅O₁₂. Les longueurs d'onde accessibles sont 532 nm (vert) et 1064 nm (infra-rouge). Le taux de répétition est variable dans la gamme 0.1 Hz à 10 Hz. La durée d'une impulsion est voisine de 10 nanosecondes ($1 \text{ ns} = 1.10^{-9} \text{ s}$), la polarisation est rectiligne linéaire. La géométrie de l'expérience autorise deux angles d'incidence, à savoir $\alpha = 0^\circ$ et 73° relativement à la normale de l'échantillon.

Les moyens d'investigation mis en œuvre sont la diffraction d'atomes d'hélium (HAS *helium atom scattering*) et la microscopie tunnel (STM *scanning tunneling microscope*). Pour rappel, la mesure de la réflectivité d'atomes d'hélium est un moyen très sensible pour détecter des changements structuraux sur le dernier plan atomique des matériaux.

La figure I.3.1 montre l'évolution de la réflectivité d'atomes d'hélium d'une surface de cuivre Cu(111) sous excitation laser à la longueur d'onde de 532 nm. Le laser possède une cadence de tirs de 0.1 Hz, soit une impulsion de 10 nanosecondes toutes les 10 secondes. Le substrat est maintenu à la température statique $T_{\text{statique}} = 90 \text{ K}$ de sorte à geler tout mouvement atomique. En amont du premier tir, la surface de l'échantillon est atomiquement propre, sa topographie consiste en une juxtaposition de terrasses de hauteur monoatomique et de diamètre moyen 80 nm. Pour la diffraction d'hélium une telle surface se comporte comme un plan miroir de haute réflectivité. Après chaque impulsion laser verte, la réflectivité du faisceau He décroît en marches d'escalier traduisant l'occurrence de changements structuraux cumulatifs à l'échelle atomique. Ces changements correspondent à la création de paires adatoms-lacunes et à celle de marches. Fait remarquable, une absorption d'énergie équivalente à la longueur d'onde de 1064 nm (absorptivité $A(1064 \text{ nm}) = 0.0095$) ne produit aucun changement mesurable.

¹⁵⁷ [Prokhorov 1990] A.M. Prokhorov, V.I. Konov, I. Ursu, I.N. Mihailescu, *Laser Heating of Metals. The Adam Hilger Series on Optics and Optoelectronics*, Adam Hilger 1990

¹⁵⁸ [Frohn 1994] J. Frohn, J. Reynolds, T. Engel, *Surf. Sci.* **320** (1994) 93

¹⁵⁹ [Follstaedt 1981] D.M. Follstaedt, S.T. Picraux, P.S. Peercy, W.R. Wampler, *Appl. Phys. Lett.* **39**, (1981) 327

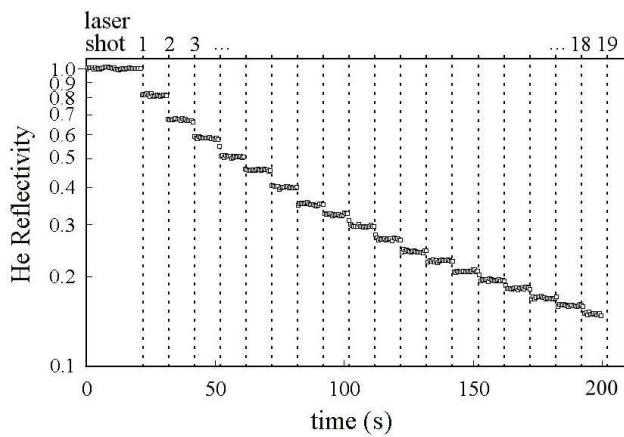


Figure 1.3.1. Réflectivité d'atomes d'hélium d'une surface Cu(111) sous excitation laser. Paramètres d'excitation : longueur d'onde 532 nm, durée d'impulsion 10 ns, fluence 114 mJ/cm², cadence de tirs 0.1 Hz, incidence normale. Température statique du substrat 90 K, longueur d'onde des atomes He 0.058 nm.

La figure I.3.2. compile deux vues d'une surface de cuivre Cu(001) illuminée, à température ambiante, au moyen de photons de longueur d'onde 532 nm (2.33 eV, lumière verte) après, respectivement, 12 tirs (A) et 300 tirs laser (B). À l'échelle du nanomètre l'endommagement de la surface se manifeste par l'apparition de motifs pyramidaux de symétrie conforme à celle du plan excité. Après 300 tirs, la rugosité correspond à 25 plans atomiques (différence point haut - point bas). Cet endommagement demeure réversible, un recuit de quelques minutes à 560 K restaure un plan miroir identique à la surface de départ. À une température statique $T_{\text{statique}} = 300$ K, un grand nombre de processus cinétiques sont actifs, en particulier adatoms et lacunes sont mobiles et la topographie d'endommagement *post mortem* ne reflète pas l'endommagement primaire. Une expérience équivalente réalisée à basse température $T_{\text{statique}} = 120$ K permet d'identifier le mécanisme à l'œuvre au mécanisme d'activation du système de glissement du cristal CFC (cubique à faces centrées). Les motifs pyramidaux observés à 300 K résultent ainsi, en premier lieu, de l'émergence en surface d'un grand nombre de dislocations.

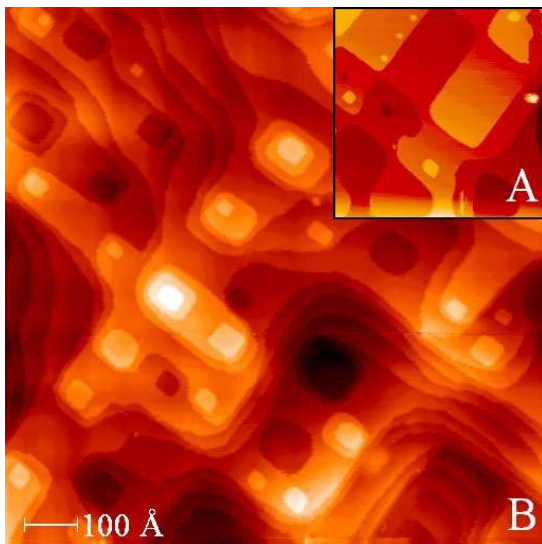


Figure 1.3.2. Images tunnel 100 x 100 nm² d'une surface de Cu(001) après, respectivement, 12 tirs laser (A) et 300 tirs laser (B). Paramètres d'imagerie courant tunnel ~ 1 nA, tension ~ 1 V, température statique du substrat 300 K. Paramètres de la source laser, impulsion de 10 ns, longueur d'onde 532 nm, densité de puissance ≤ 11 MW/cm².

Ces observations expérimentales montrent deux traits remarquables. En premier lieu, l'endommagement de la surface de cuivre par le faisceau laser montre une dépendance spectrale inattendue dans le cas d'un métal. En second lieu, l'endommagement primaire attribué à une activation du système de glissement du matériau suggère de fortes contraintes thermomécaniques, toutefois l'échauffement de la cible sous excitation demeure limité à quelques dizaines de degrés K sans commune mesure avec l'échauffement requis ($\Delta T_{\text{min}} = 130$ K).

En terme de dépendance spectrale, un élément de réponse tient aux excitations primaires en présence. À la différence d'une excitation par photons infra-rouges (1064 nm, 1.165 eV), l'absorption d'un photon visible (532 nm, 2.33 eV) par une surface de cuivre correspond à une excitation interbande à partir des niveaux Cu 3d. Les excitations Cu 3d, de trous de cœur fortement localisés [Ashcroft 1976¹⁶⁰], possèdent un caractère excitonique marqué. En retour, la durée de vie de l'excitation est longue (70 fs [Cao 1997¹⁶¹]) au regard des excitations usuelles des milieux métalliques et est compatible avec les échelles de temps des déplacements atomiques (période de vibration phononique 100 fs). Ainsi une excitation des niveaux Cu 3d est susceptible de conduire à une modification structurale par distorsion Jahn-Teller. Cet argument demeure toutefois insuffisant pour rendre compte de l'ensemble des observations expérimentales et d'autres moyens de localisation de l'énergie sont probablement à l'œuvre (plasmons...).

Au final, un faisceau laser peut être utilisé comme outil de nanostructuration des surfaces métalliques, et ce, à une échelle bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière utilisée. Cette structuration est radicalement différente des endommagements irréversibles préalablement observés. Elle possède une dépendance spectrale marquée et demeure réversible.

¹⁶⁰ [Ashcroft 1976] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart, Winston (1976)

¹⁶¹ [Cao 1099] J. Cao, Y. Gao, R.J.D. Miller, H.E. Elsayed-Ali, D.A. Mantell, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 1099

I.4. Phénomène d'auto-assemblage moléculaire à la surface d'un solide - Aspects cristallographiques & énergétiques

Surface Noncovalent Bonding for Rational Design of Hierarchical Molecular Self-Assemblies. D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, G. Schull, A. Huard, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. *Angewandte Chemie International Edition* **46** (2007) 7404 - 7407

Single atom substitution for marking and motion tracking of individual molecules by scanning tunneling microscopy. G. Schull, H. Ness, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias. *J. of Phys. Chem. C* **112** (2008) 14058 - 14063

Periodic positioning of multilayered [2.2] paracyclophane based nanopillars. D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, I. Arfaoui, G. Metgé, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. *Angewandte Chemie International Edition* **47** (2008) 8412 - 8415

Structure and Epitaxial Registry on Graphite of a Series of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers C. Arrigoni, G. Schull, D. Bléger, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, F. Charra. *J. of Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 190 - 194

Aux échelles nanométriques, le rapport entre les différentes forces d'interaction est différent du rapport existant à l'échelle macroscopique. Ainsi les « forces de surface » $\propto (\ell_{\text{objet}})^2$ deviennent prépondérantes face aux forces d'inertie $\propto (\ell_{\text{objet}})^3$ (force volumique) [Gleiche 2006¹⁶²]. Ces « forces de surface » correspondent à des forces d'interaction non covalentes de faible énergie (1 - 10 $k_B T$) telles que les forces de *van der Waals*, la liaison hydrogène... Elles sont à l'origine de processus d'organisation spontanée de la matière à l'échelle de la molécule, objet d'étude de la chimie supramoléculaire [Lehn 1993¹⁶³]. Ces phénomènes d'autoassemblage constituent les outils fondamentaux de l'approche ascendante. Omniprésent en trois dimensions aux travers des processus de reconnaissances biologiques, ce type de physique se manifeste également à plus basse dimensionnalité. Dans la suite de ce chapitre il est question d'autoassemblage spontané de molécules organiques à la surface d'un solide. En particulier nous nous intéressons à l'organisation de molécules de type tristilbène sur un plan de graphite. La valeur ajoutée tient à la mise en œuvre au niveau de la physique d'assemblage d'un clip moléculaire développé par ingénierie moléculaire à partir du comportement en adsorption de chaînes aliphatiques sur le graphite.

Graphite

Le substrat utilisé dans ce travail est le graphite. Il s'agit de l'une des formes allotropiques du carbone. Le graphite est un solide lamellaire aisément clivable. D'un point de vue cristallographique, sa maille de volume est de type hexagonal avec $a = 0.246$ nm, $c = 0.671$ nm, $\alpha = 120^\circ$ $P6_3/mmc$ et comprend 4 atomes aux positions $\{(0\ 0\ 0), (1/3\ 2/3\ 0), (0\ 0\ 1/2), (2/3\ 1/3\ 1/2)\}$ [Wyckoff 1963¹⁶⁴]. Le graphite correspond à un empilement de plans de graphène selon la séquence ABA (graphite 2H). La maille du graphène est de symétrie hexagonale (structure en nids d'abeilles). Elle contient deux atomes aux positions (0 0) et (1/3 2/3). Son paramètre de maille vaut $a_g = 0.246$ nm. La distance premiers voisins entre atomes de carbone est de type σ et vaut 0.142 nm (3 liaisons σ coplanaires $C\ sp^2$ + bande $\pi\ C\ 2p_z$). L'imagerie STM du graphite est sensible à la séquence d'empilement des plans et distingue deux atomes génériques au sein d'un plan graphène. Il s'agit respectivement (i) des atomes de type A (0 0) situés à l'aplomb d'un atome du plan sous jacent, et (ii) des atomes de type B (2/3 1/3) centrés sur un motif hexagonal du plan sous jacent. Expérimentalement, seuls les atomes de type B sont imageables, les images STM du graphite présentent donc une symétrie apparente de type hexagonal compact de paramètre de maille 0.246 nm. Cet effet est la conséquence d'une modulation de la densité électronique au voisinage du niveau de Fermi au sein de l'empilement tridimensionnel [Tersoff 1986¹⁶⁵].

¹⁶² [Gleiche 2006] M. Gleiche, H. Hoffschulz, S. Lenhart, *Nanotechnology in Consumer Products*, Nanoforum.org European Nanotechnology Gateway (2006) 8

¹⁶³ [Lehn 1993] J.M. Lehn *Science* **260** (1993) 1762

¹⁶⁴ [Wyckoff 1963] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures* **1** (John Wiley & Sons, New York, London, 1963) 26

¹⁶⁵ [Tersoff 1986] J. Tersoff *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 440

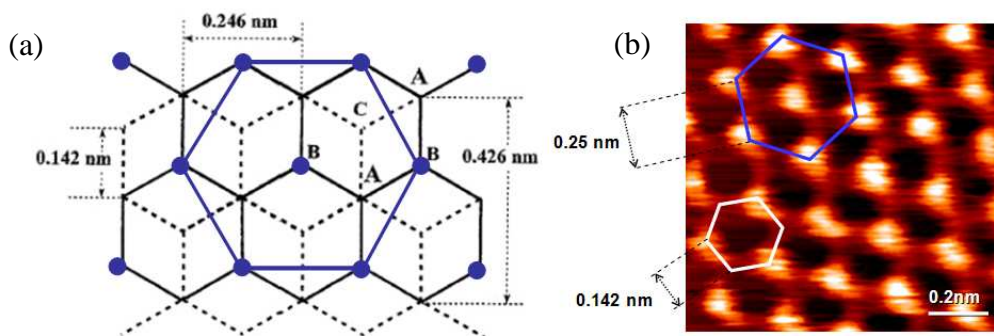


Figure I.4.1. Surface du graphite, structure cristallographique & imagerie tunnel. (a) superposition des deux derniers plans de graphène (b) image tunnel $I_t = 1 \text{ nA}$, $V_{\text{pointe}} = 0.1 \text{ V}$, seuls les atomes de type B sont visibles.

Le graphite utilisé dans ce travail (source Goodfellows $0,5 \times 0,5 \times 0,02 \text{ cm}^3$) est issu d'un procédé d'orientation des plans par compression à haute température (orientation suivant c). Sa dénomination commerciale HOPG correspond à l'acronyme *highly oriented pyrolytic graphite*.

L'emploi du graphite en imagerie STM tient à la convergence de plusieurs propriétés physiques remarquables, il s'agit en effet d'un matériau :

- (i) conducteur (semi-métal),
- (ii) aisément clivable autorisant l'obtention de larges terrasses atomiquement planes ($> 1 \mu\text{m}^2$),
- (iii) non sujet à l'oxydation aux conditions standards de température et de pression (travaux STM sous air et à l'interface liquide/solide possibles).

Adsorption d'alcane linéaires sur une surface de graphite (modèle de Groszek¹⁶⁶)

L'adsorption d'alcane linéaires sur une surface de graphite est différente suivant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne [Arnold 2002 a¹⁶⁷, Arnold 2002 b¹⁶⁸].

Pour un nombre impair d'atomes de carbone C_{2n+1} (pentane, heptane, nonane, undecane, tridecane, pentadecane), la maille de surface présente une symétrie rectangulaire (a, b) de type *cm* avec un motif de 2 molécules par maille aux positions (0, 0) et (1/2, 1/2). Le squelette carboné s'adsorbe à plat sur le plan de graphite en conformation trans. Le grand axe de la molécule est parallèle au grand axe de la maille b lequel est aligné sur la direction $\langle 100 \rangle$ de la maille du graphite. Les chaînes d'alcane sont épitaxiées sur le substrat de graphite suivant leurs grands axes (commensurabilité uniaxiale). Dans la direction perpendiculaire a, l'empilement est pseudo commensurable et la période d'empilement décroît continûment avec le taux de couverture. Au final, les molécules d'alcane impaires s'empilent sous forme de lamelles compactes décalées latéralement les unes des autres d'une demi-maille $a/2$. La figure I.4.2 illustre les mailles d'adsorption de deux membres représentatifs du groupe : heptane et nonane.

¹⁶⁶ [Groszek 1970] A.J. Groszek *Proc. of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **314** (1970) 473

¹⁶⁷ [Arnold 2002 a] T. Arnold, R. K. Thomas, M. A. Castro, S. M. Clarke, L. Messe, A. Inaba *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 345–351

¹⁶⁸ [Arnold 2002 b] T. Arnold, Chu Chuan Dong, R. K. Thomas, M. A. Castro, A. Perdigon, S. M. Clarke, A. Inaba *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 3430–3435

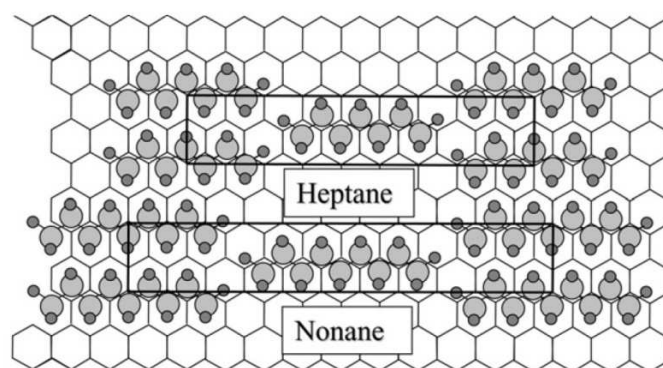


Figure I.4.2. Mailles d'adsorption (a, b) de l'heptane C_7H_{16} ($a, b = (0.47 \text{ nm}, 2.16 \text{ nm}) = (1.91a_g, 8.78a_g)$) et du nonane C_9H_{20} ($0.475 \text{ nm}, 2.70 \text{ nm}) = (1.93a_g, 10.975a_g)$ sur un plan de graphite, d'après [Arnold 2002 b]¹⁶⁹].

Pour un nombre pair d'atomes de carbone C_{2n} (hexane, octane, decane, dodecane, tetradecane), la reconstruction de surface est de type chevrons. La maille (a, b) est rectangulaire de symétrie pgg avec deux molécules par maille aux positions (0, 0) et (1/2, 1/2). L'alignement des molécules suivant leurs grands axes est en dents-de-scie, l'angle entre l'axe longitudinal de la molécule d'alcane et la direction b de la maille vaut $\pm 30^\circ$. Les molécules sont épitaxiées à plat en configuration trans suivant leurs grands axes (commensurabilité uniaxiale). Suivant la direction perpendiculaire, l'épitaxie est pseudo commensurable à bas taux de couverture et devient commensurable ($a = \sqrt{3}a_g$) à l'approche de la monocouche.

Les molécules de dodecane et tetradecane se distinguent par l'existence d'un empilement de type chevron à faible taux de couverture (idem chaînes C_{2n}) et parallèle à fort taux de couverture (idem chaînes C_{2n+1}). Dans la reconstruction parallèle de maille cnm , le squelette carboné n'est pas adsorbé à plat. La diffraction de neutrons offre deux alternatives, une configuration sur la tranche ou en rotation permanente. La figure I.4.3 illustre les mailles d'adsorption de l'hexane C_6H_{14} (chevrons) et du dodecane $C_{12}H_{26}$ (parallèle I).

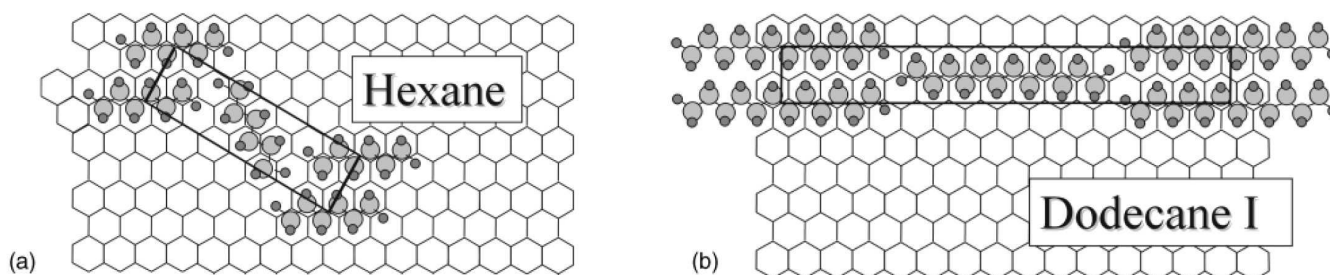


Figure I.4.3. Mailles d'adsorption (a, b) de l'hexane C_6H_{14} ($0.53 \text{ nm}, 1.69 \text{ nm}$, chevrons) et du dodecane $C_{12}H_{26}$ ($0.474 \text{ nm}, 3.52 \text{ nm}) = (1.93a_g, 14.3a_g)$ parallèle I.

Assemblage de molécules par interdigitation guidée, notion de clip moléculaire

À l'interface liquide/solide, l'autoassemblage de molécules à la surface d'un substrat fait intervenir trois types d'interaction non covalente, à savoir (molécule adsorbée, substrat), (molécule adsorbée, molécule adsorbée) et (molécule adsorbée, phase liquide). Dans le cas du graphite, nous nous sommes attachés à favoriser l'autoassemblage via une exploitation des interactions faibles de type (molécule adsorbée, substrat). Le choix des briques moléculaires s'est porté sur une famille générique de molécules à cœur conjugué et chaînes aliphatiques périphériques (cf. figure I.4.4., famille tristilbène). L'architecture du cœur est déterminée de sorte à favoriser une interdigitation des chaînes alkyles de molécules voisines conforme aux reconstructions parallèles observées lors de l'adsorption d'alcane linéaires sur un plan de graphite. Dans le détail, le cœur conjugué est de type 1,3,5 tristyrylbenzène (TSB), par défaut les chaînes alkyles périphériques occupent les positions meta 3 et 5 des noyaux benzéniques extérieurs (TSB 35). La distance latérale entre

¹⁶⁹ [Arnold 2002 b] T. Arnold, Chu Chuan Dong, R. K. Thomas, M. A. Castro, A. Perdigon, S. M. Clarke, A. Inaba *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 3430–3435

deux chaînes alkyles d'une même molécule vaut ainsi $4a_g$. Par interdigitation des chaînes alkyles de deux molécules voisines, le caractère commensurable des reconstructions d'alcane linéaires est respecté. Ce dessin d'interdigitation constitue une fonction liante intermoléculaire (non covalente) et directive médiée par le substrat. Il permet de prédire la cristallographie d'un assemblage à partir de la connaissance de la géométrie des molécules élémentaires. Dans la suite de ce travail, cette fonction est qualifiée de *clip moléculaire*, cf. figure I.4.5.

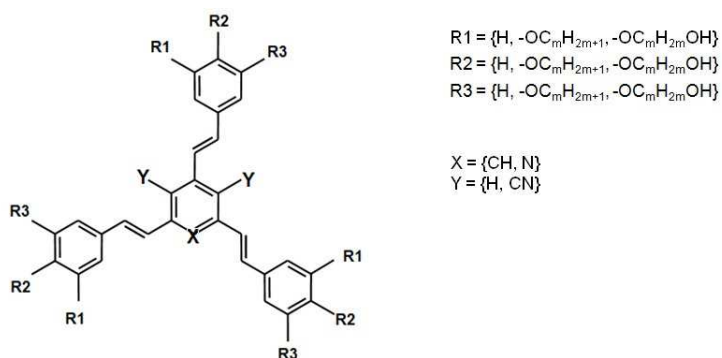
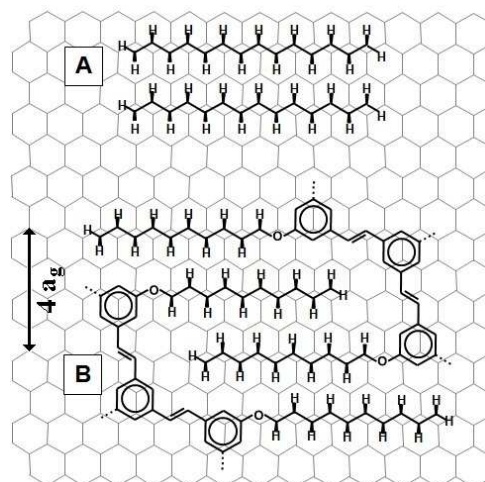


Figure I.4.4. Molécule générique de type tristirylylbenzène TSB, voire tristirylylpyridine TSP issue du greffage, en positions méta, de trois motifs vinylbenzène sur un cœur benzène (resp. pyridine). Ces derniers sont éventuellement porteurs de chaînes alkoxy $-OC_mH_{2m+1}$.

Figure I.4.5. Clip moléculaire principe & réalisation.

(A) modèle d'adsorption épitaxiale d'alcane linéaires sur du graphite en configuration parallèle [Groszek 1970¹⁷⁰],

(B) schéma d'interdigitation des chaînes de deux molécules voisines. Les chaînes demeurent en configuration épitaxiale parallèle. Obtention d'une fonction intermoléculaire liante et directive médiée par le substrat, baptisée *clip moléculaire* dans le corps texte.



Assemblage de molécules tristilylènes sur une surface de graphite - aspects énergétiques.

En première approximation, l'énergie d'adsorption d'une molécule de type TSB peut être évaluée à partir des termes énergétiques d'adsorption de ses atomes constitutifs pris individuellement. Dans ce cadre, nous distinguerons les atomes C sp^2 membres du cœur conjugué, des atomes C sp^3 appartenant aux chaînes aliphatiques périphériques. Les atomes N et O éventuellement présents sont considérés énergétiquement équivalents aux atomes de carbone du cœur.

L'énergie d'adsorption d'un atome C sp^2 est estimée sur la base de travaux de désorption thermique de molécules polyaromatiques (PAH *polyaromatic hydrocarbon*) d'une surface de graphite [Zacharia 2004¹⁷¹]. La valeur obtenue s'élève à -52 ± 5 meV par atome C sp^2 .

L'énergie d'adsorption d'un groupement méthylène (C sp^3) est évaluée expérimentalement à -64 meV [Gellman 2002¹⁷²]. L'adsorption de chaînes en configuration parallèle compacte s'accompagne également d'un terme de cristallisation bidimensionnel évalué théoriquement à -22 meV par paire de groupement méthylène en regard (calcul *ab initio* DFT LDA [Yin 2001¹⁷³]).

¹⁷⁰ [Groszek 1970] Groszek, A. J. *Proc. of the Royal So. of London Series a-Math. and Phys. Sci.* **314** (1970) 473

¹⁷¹ [Zacharia 2004] R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 155406

¹⁷² [Gellman 2002] A. J. Gellman, A. R. Paserba *J. Phys. Chem B* **106** (2002) 13231

¹⁷³ [Yin 2001] S. Yin, C. Wang, X. Qiu, B. Xu, C.L. Bai *Surf. Inter. Analysis* **32** (2001) 248

À titre d'exemple, une molécule de TSB 3,5 C₁₀ comporte (30 + 6) atomes C sp² et 6 x 10 = 60 atomes C sp³ avec les atomes O pris équivalents aux atomes C sp². Le nombre de paires de méthylène en regard en configuration nids d'abeilles (cf. *supra*) s'élève à 144. La maille nids d'abeilles possède deux molécules pour une surface de 12.6 nm², par suite l'énergie de surface d'adsorption d'une molécule de TSB 3,5 C₁₀ s'élève à -1.15 meV/nm², 26 % pour le cœur, 52 % pour les chaînes et 22 % pour le terme de cristallisation latérale.

Assemblage de molécules tristilbènes sur une surface de graphite - aspects cristallographiques.

Les possibilités de synthèse organique offrent un grand nombre de degrés de liberté quant à la géométrie de la molécule de base. La figure I.4.4 illustre les différentes variantes testées dans ce travail. Les différences tiennent en particulier :

- Au nombre de chaînes alkoxy (nombre de clips moléculaires par molécule),
- Aux positions des chaînes alkoxy sur le noyau benzénique périphérique,
- Aux longueurs des chaînes alkyles,
- À la fonctionnalisation des chaînes alkyles,
- À la taille du cœur conjugué,
- À la fonctionnalisation du cœur conjugué,
- ...

Pour illustrer mon propos, je retiens deux exemples. Le premier est issu des travaux de thèse de G. Schull (2004 - 2006) & D. Bléger (2005 - 2007), il porte sur l'influence du nombre de clips moléculaires par molécule sur la cristallographie des autoassemblages. Le second détaille le schéma d'autoorganisation suivant la longueur des chaînes alkoxy périphériques dans le cas de molécules TSB symétriques à trois clips. Cet exemple est tiré du travail de thèse de C. Arrigoni (2008 - 2010).

(i) Influence du nombre de clips moléculaires par molécule.

Surface Noncovalent Bonding for Rational Design of Hierarchical Molecular Self-Assemblies. D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, G. Schull, A. Huard, L. Douillard, C. Fiorini-Debuischert, F. Charra. *Angewandte Chemie International Edition* **46** (2007) 7404 - 7407

Les figures I.4.6 (A, B, C) présentent trois variantes de brique moléculaire à 1, 2 et 3 clips obtenues par mono-, bi- et tri- substitution d'un cœur conjugué identique de type 2,4,6-tristyrylpyridine (TSP). Les figures I.4.6 (D, E, F) détaillent les cristallographies d'autoassemblage envisagées sur la base d'une satisfaction des clips moléculaires et d'arrangements de compacité maximale. Ainsi, les molécules monosubstituées à 1 clip sont présumées former des paires par interdigitation de leurs chaînes alkoxy respectives. Un assemblage compact de ces dimères est présenté figure I.4.6 (D). Les molécules disubstituées sont attendues former des alignements en dents-de-scie par satisfaction de deux clips par molécule. Un possible arrangement compact de ces lignes supramoléculaires est présenté figure I.4.6 (E). Quant aux molécules trisubstituées, la combinaison d'une symétrie moléculaire globale $\pi/3$ conforme à celle du substrat graphitique et de la présence de trois fonctions liantes par molécule conduit à un schéma d'autoorganisation sous forme de rosaces hexagonales à cavité centrale. Chaque molécule participe à trois rosaces adjacentes selon un arrangement de type nids d'abeilles à 2 molécules par maille de surface, cf. figure I.4.6 (F).

Les figures I.4.6 (G, H, I) rapportent les assemblages réels de ces trois briques moléculaires tels qu'observés par microscopie tunnel à l'interface liquide/solide. Le solvant utilisé est le phényloctane, les paramètres de travail courant et tension génériques sont (15 pA, 1.0 V). À l'examen des images STM, seuls les cœurs conjugués des molécules TSP sont visibles. La signature STM des cœurs conjugués tient à l'existence d'une densité électronique significative au voisinage immédiat du niveau de Fermi dans le cas de systèmes π . Sur la base de ce même argument, les chaînes alkyles à liaisons σ demeurent difficilement imageables aux conditions de travail usuelles. Ces images STM confirment les géométries d'assemblage envisagées précédemment. En particulier les molécules monosubstituées forment un arrangement compact de dimères supramoléculaires, les molécules bisubstituées forment des empilements compacts de lignes supramoléculaires et les motifs trisubstitués un arrangement nids d'abeilles à structure lacunaire (rosaces de 6 molécules à cavité centrale).

En conclusion, ce travail illustre le caractère prédictif de l'action d'un clip moléculaire sur la cristallographie finale des autoassemblages de molécules de type TSB\TSP sur un plan de graphite. Cette fonction liante non covalente et directive s'appuie sur un dessin d'interdigitation de chaînes aliphatiques médié par le substrat.

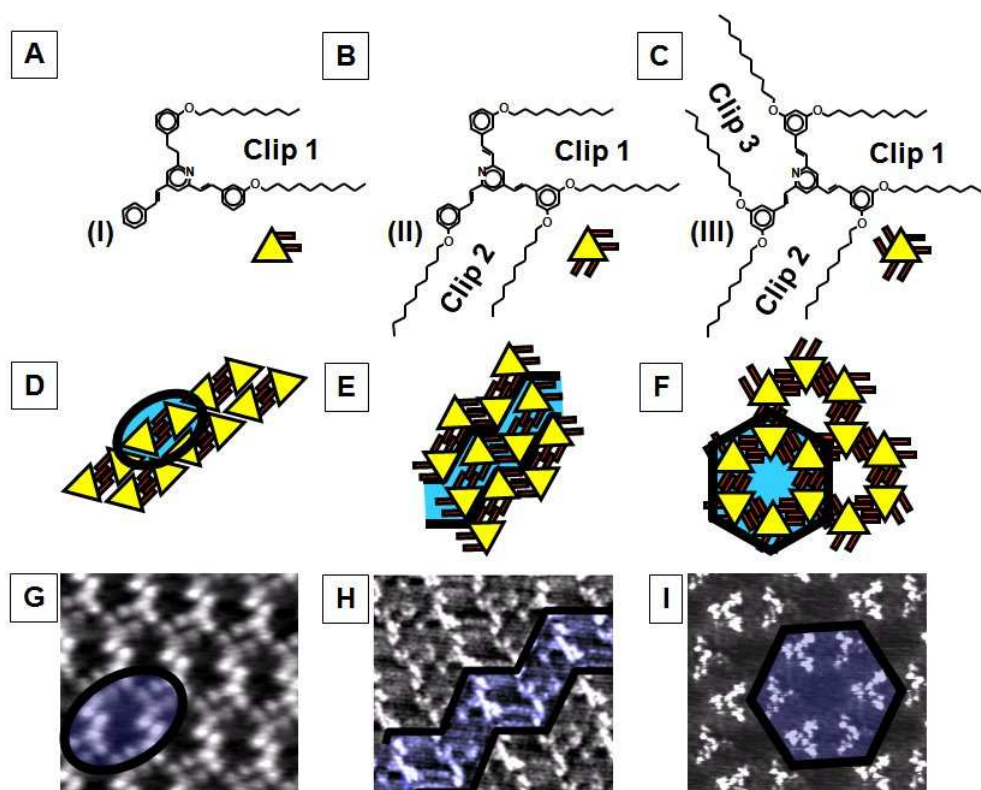


Figure I.4.6. Influence du nombre de clips moléculaires par molécule TSP sur la géométrie de l'arrangement supramoléculaire sur graphite.

(A, B, C) Formules planes développées des molécules TSP mono- (I clip), bi- (II clips) et tri- (III clips) substituées,

(D, E, F) Géométries respectives des autoassemblages attendus. Les cœurs conjugués des molécules sont représentés par un triangle jaune, les chaînes alkoxy par des bâtonnets rouges,

(G, H, I) Images STM des arrangements réels à l'interface liquide/solide. Solvant phényloctane, courant tunnel $I_t \sim 15$ pA, tension de pointe $V_p \sim +1.0$ V (G) 7.8×7.3 nm², (H) 8.1×7.5 nm, (I) 8.9×8.3 nm²

(i) Influence de la longueur des chaînes alkoxy.

Structure and Epitaxial Registry on Graphite of a Series of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers C. Arrigoni, G. Schull, D. Bléger, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, F. Charra *Journal of Physical Chemistry Letters* **1** (2010) 190 - 194

À la surface du graphite, les molécules de TSB 3,5 C_{2n} à trois clips s'autoassemblent sous la forme d'un réseau de type nids d'abeilles (cf. infra) [Schull 2006¹⁷⁴]. Un aspect spécifique de cet arrangement autorise la détermination précise de son paramètre de maille par microscopie tunnel. Cet aspect relève de la chiralité des motifs adsorbés sur une surface. En solution, la molécule de TSB 3,5 ne possède pas de caractère chiral. Par contre à l'adsorption sur une surface une importante dissymétrie apparaît et deux configurations énantiomères l'une de l'autre coexistent. À ce titre la molécule de TSB 3,5 C_{2n} est qualifiée de prochirale. Ces deux variants s'autoorganisent sous forme de deux domaines énantiomères, l'un possède des rosaces de type gauche, le second des rosaces de type droit, cf. figure I.4.7. Les vecteurs des mailles de ces variants énantiomériques définissent un angle précis dicté par l'épitaxie des molécules de TSB sur le substrat. La

¹⁷⁴ [Schull 2006] G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, *Nanoletters* **6** (2006) 1360

mesure de cet angle par microscopie tunnel permet une détermination précise du paramètre de maille du réseau nids d'abeilles. Par extension le motif nids d'abeilles constitue un candidat de choix pour la réalisation d'études quantitatives de divers degrés de liberté moléculaires, en particulier l'action de la longueur des chaînes alkyles périphériques sur la valeur du paramètre de maille.

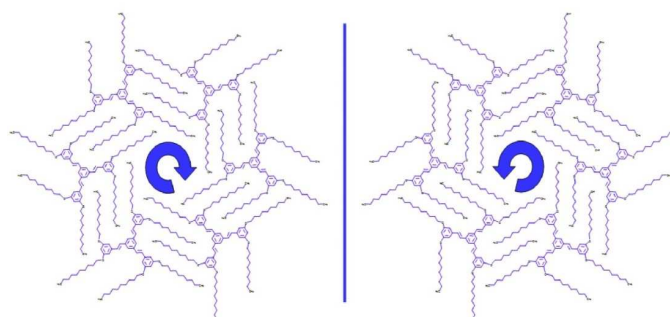


Figure I.4.7. Domaines énantiomères d'un arrangement nids d'abeilles de molécules de TSB 35 C_{10} (a) rosace gauche, (b) rosace droite.

L'influence de la longueur des chaînes alkoxy périphériques sur le schéma d'autoorganisation des molécules de trisilbène trisubstituées a été étudiée à partir du jeu de molécules TSB 35 C_{2n} avec $2n = \{6, 8, 10, 12, 14\}$. À la surface du graphite chacune de ces briques élémentaires s'autoassemble sous forme d'un réseau nids d'abeilles, dont le paramètre de maille tel que mesuré par imagerie STM à partir de l'extraction de l'angle entre deux domaines énantiomères est rapporté figure I.4.8. Ces valeurs peuvent être rationalisées via un modèle cristallographique simple basé sur une comparaison des symétries de la monocouche adsorbée et du substrat.

$-C_6H_{13}$	$-C_8H_{17}$	$-C_{10}H_{21}$	$-C_{12}H_{25}$	$-C_{14}H_{29}$
$a = 3.1 \pm 0.2\text{nm}$ $2\theta = 23.6 \pm 0.4^\circ$	$a = 3.3 \pm 0.2\text{nm}$ $2\theta = 14.1 \pm 0.4^\circ$	$a = 3.9 \pm 0.2\text{nm}$ $2\theta = 6.8 \pm 0.4^\circ$	$a = 4.3 \pm 0.2\text{nm}$ $2\theta = 0 \pm 0.8^\circ$	$a = 4.5 \pm 0.2\text{nm}$ $2\theta = 5.7 \pm 0.4^\circ$

Figure I.4.8. Adsorption de molécules TSB 3,5 C_{2n} , $n = \{3, 4, 5, 6, 7\}$ sur un plan de graphite, Ligne 1 Longueur des chaînes alkyles périphériques. Ligne 2 Images STM ($26 \times 26 \text{ nm}^2$) de domaines énantiomères des structures nids d'abeilles obtenues. Frontière de domaines en pointillés blancs, vecteur de maille flèche sépia, angle de désorientation entre domaines énantiomères en traits pleins. Ligne 3 Mesures des paramètres de maille a et angle de désorientation 2θ entre domaines énantiomères.

Les hypothèses du modèle sont au nombre de deux :

- (i) **Principe du clip moléculaire.** Le processus d'assemblage s'appuie sur la satisfaction du schéma d'interdigitation des chaînes alkoxy médié par le substrat, i.e. *les chaînes alkyles sont en épitaxie sur le substrat de graphite*,
- (ii) À grand échelle, l'assemblage possède une *structure en nids d'abeilles*.

D'un point de vue cristallographique, l'adsorption en épitaxie (hypothèse (i)) d'une structure nids d'abeilles (hypothèse (ii)) sur un substrat également de type nids d'abeilles impose de sévères contraintes de symétrie liées aux positions des axes d'ordres élevés. Ainsi les positions des axes de symétrie 6, soient les

centres des rosaces pour la monocouche adsorbée et les centres des motifs hexagonaux pour le plan graphène sont communs. De même l'axe de symétrie d'ordre 3 d'une brique moléculaire se positionne à l'aplomb d'un axe d'ordre équivalent du graphène (axes possibles {C3-1, C3-1', C3-2}). La figure I.4.9 résume les contraintes cristallographiques du modèle.

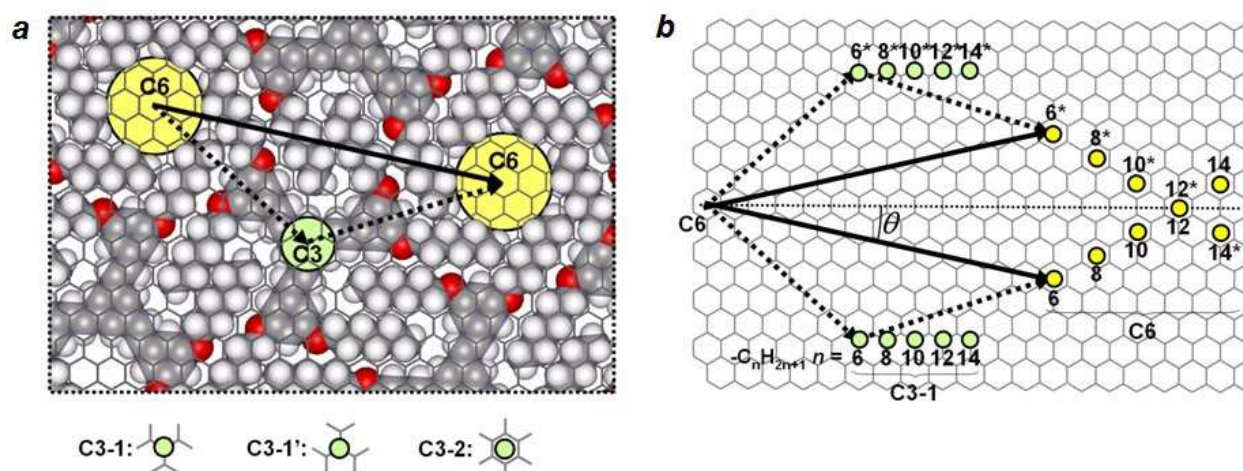


Figure I.4.9. (a) Schéma d'assemblage d'une monocouche de TSB 3,5 C_6 nids d'abeilles épitaxiée sur un plan de graphène également de structure nids d'abeilles. En traits pleins un vecteur de la maille reconstruite défini par les positions de deux axes d'ordre 6 (C_6 aux centres des cavités, molécules TSB en positions C_3). (b) Variation du paramètre de la maille reconstruite pour des longueurs de chaîne comprises entre C_6 et C_{14} avec préservation de la position des molécules TSB35 sur un site C_3 , en l'occurrence C_3-1 . Les positions indexées (*) correspondent aux positions miroir du domaine énantiomère. Les deux domaines énantiomères définissent un angle 2θ directement mesurable par imagerie tunnel.

Au final le nombre de solutions est restreint et obéit à des reconstructions du type :

$$(91 + 15n + 3n^2)^{1/2} \times (91 + 15n + 3n^2)^{1/2} R\theta, 2 \text{ TSB } 3,5 C_{2n} \quad (\text{I.4.1})$$

$$\tan \theta = 3^{1/2} [(n - 6) / (3n + 16)]$$

où n désigne le nombre de paires de carbone méthylène des chaînes alkoxy, par exemple $n = 3$ pour la molécule en C_6 .

Dans le cadre de l'étude envisagée le paramètre n prend pour valeurs $n = \{3, 4, 5, 6, 7\}$ et les reconstructions attendues correspondantes sont rapportées dans le tableau I.4.1, ligne 4. La comparaison des paramètres expérimentaux ligne 3 avec les valeurs prédites par l'équation (I.4.1) ligne 4 valide le modèle d'adsorption avancé.

En conclusion pour des longueurs de chaîne alkoxy comprises entre 6 et 14 atomes de carbone, la valeur du paramètre de maille de la structure nids d'abeilles est dictée par une adsorption de ces chaînes en épitaxie sur le plan de graphène. Parallèlement, les dimensions des cavités circonscrites aux rosaces voient leurs diamètres varier de 1 (0.62 nm) à 4 (2.31 nm) sans modification du schéma d'interdigitation.

$-C_6H_{13}$	$-C_8H_{17}$	$-C_{10}H_{21}$	$-C_{12}H_{25}$	$-C_{14}H_{29}$
$a = 3.1 \pm 0.2$ 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°

Tableau I.4.1. Adsorption de molécules TSB 3,5 C_{2n} , $n = \{3, 4, 5, 6, 7\}$ sur un plan de graphite

Ligne 1 Longueur des chaînes alkyles périphériques,

Ligne 2 Images STM (26×26 nm²) de domaines énantiomères des structures nids d'abeilles supramoléculaires obtenues. Frontière de domaines en pointillés blancs, vecteur de maille flèche sépia, angle de désorientation entre domaines énantiomères en traits pleins,

Ligne 3 Mesures des paramètres de maille a et angle de désorientation 2θ entre domaines énantiomères.

Ligne 4 Reconstitutions attendues de la monocouche adsorbée en épitaxie, cf. modèle dans le corps du texte,

Ligne 5 Taille des cavités nids d'abeilles de la monocouche épitaxiée. La taille reportée correspond au diamètre du plus grand cercle circonscrit à la cavité compte tenu des rayons de van der Waals des atomes H frontalières.

Assemblage de molécules tristilbène sur une surface de graphite - aspects dynamiques.

Single atom substitution for marking and motion tracking of individual molecules by scanning tunneling microscopy. G. Schull, H. Ness, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 14058 - 14063

Les modèles d'adsorption de molécules à clips présentés précédemment offrent une vision statique de la physique d'autoassemblage. En pratique, à température ambiante, les molécules cibles présentent une agitation thermique à l'origine de mouvements de rotation intra site, voire de translation inter sites. Le travail résumé dans cette partie met en évidence la dynamique intrinsèque de molécules TSB au sein d'un arrangement nids d'abeilles via le suivi, par microscopie tunnel, d'un traceur moléculaire étroitement apparenté à la molécule cible employée (substitution d'un atome du cœur aromatique).

Traceur moléculaire. Le traceur moléculaire employé résulte d'une modification succincte du squelette carboné d'une molécule de 1,3,5-tris[(E)-2-(3,5-dicycloxyphényl)-éthényl]benzène (TSB35 C10). Elle consiste en la substitution d'un atome de carbone du noyau benzène central par un atome d'azote, soit encore une substitution du cœur benzène par un cœur pyridine. Comme illustré sur la figure I.4.10, la molécule de 1,3,5 tristyrylpyridine (TSP35 C10) forme sur le graphite une reconstruction

$p(\sqrt{241}x\sqrt{241})R3.2^\circ$ de type nids d'abeilles cristallographiquement équivalente à celle obtenue à partir de molécules TSB35 à chaînes C10 [Arrigoni 2010¹⁷⁵].

Toutefois, à l'échelle submoléculaire, les signatures tunnel des molécules en présence sont légèrement différentes. En particulier, la signature symétrique à trois lobes du cœur benzène laisse place à celle asymétrique à deux lobes du cœur pyridine, cf. figures (A.2) & (B.2). Par suite, le contraste en étoile à trois branches spécifique de la molécule de TSB35 se dissymétrise pour adopter une forme de flèche chez la molécule TSP35.

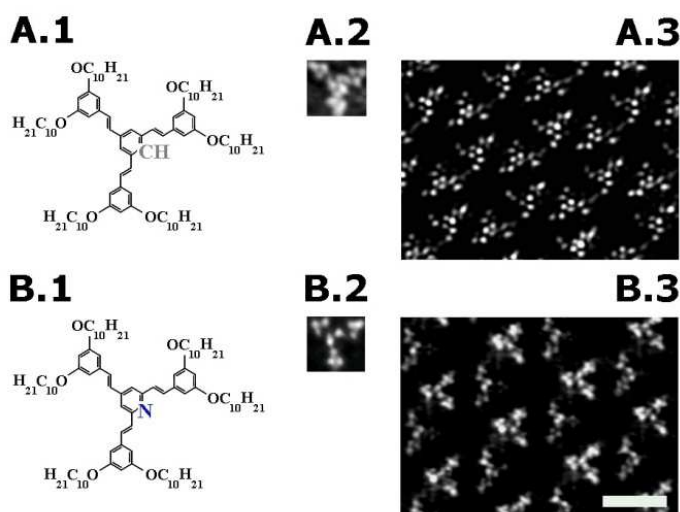


Figure I.4.10.

(A.1) Structure de la molécule TSB35 C10,

(A.2) Image STM haute résolution d'une molécule TSB35 C10,

(A.3) Reconstruction $p(\sqrt{241}x\sqrt{241})R3.2^\circ$ obtenue par autoassemblage de la molécule (A.1) à la surface du graphite,

(B.1) Structure de la molécule TSP35 C10,

(B.2) Image STM haute résolution d'une molécule TSP35 C10,

(B.3) Reconstruction $p(\sqrt{241}x\sqrt{241})R3.2^\circ$ obtenue par autoassemblage de la molécule (B.1) à la surface du graphite.

Courante de consigne $I_1 = 15$ pA, tension échantillon $V_{ech.} = -1.0$ V. Barre d'échelle 3 nm.

L'observation d'une moindre densité d'états occupés à la position de l'atome d'azote du cœur pyridine a été validée par une approche *ab-initio*. Dans ce dessein nous considérons deux molécules théoriques simplifiées, dénommées respectivement CœurCH (60 atomes) et CœurN (59 atomes), tronquées de leurs chaînes aliphatiques C₁₀H₂₁ non pertinentes pour la signature tunnel. Ces deux molécules sont déposées sur un plan de graphène statique (200 atomes) suivant deux sites d'adsorption possibles A & B, cf. images I.4.11. L'état fondamental des molécules en question sur chacun des deux sites est ensuite déterminé par relaxation des positions atomiques des molécules modèles. Les calculs sont réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité à l'aide du code ABINIT [Gonze 2005¹⁷⁶]. L'approximation de la densité locale (LDA *local density approximation*) est mise en œuvre, les pseudopotentiels sont de type Troullier-Martins [Troullier 1991¹⁷⁷] et l'énergie de coupure est fixée à 25 Rydbergs.

¹⁷⁵ [Arrigoni 2010] C. Arrigoni, G. Schull, D. Bléger, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, F. Charra *Journal of Physical Chemistry Letters* **1** (2010) 190 - 194

¹⁷⁶ [Gonze 2002] Gonze, X.; Rignanese, G.M.; Verstraete, M.; Beuken, J.M.; Pouillon, Y.; Caracas, R.; Jollet, F.; Torrent, M.; Zerah, G.; Mikami, M.; Ghosez, P.; Veithen, M.; Raty, J.Y.; Olevanov, V.; Bruneval, F.; Reining, L.; Godby, R.; Onida, G.; Hamann, D.R.; Allan, D.C. *Zeitschrift für Kristallographie* **220** (2005) 558; Gonze, X.; Beuken, J.M.; Caracas, R.; Detraux, F.; Fuchs, M.; Rignanese, G.M.; Sindic, L.; Verstraete, M.; Zerah, G.; Jollet, F.; Torrent, M.; Roy, A.; Mikami, M.; Ghosez, P.; M.; Raty, J.Y.; Allan, D.C. *Computational Material Science* **25** (2002) 478. See also <http://www.abinit.org>.

¹⁷⁷ [Troullier 1991] Troullier, N.; Martins, J. L. *Physical Review B* **43** (1991) 1993.

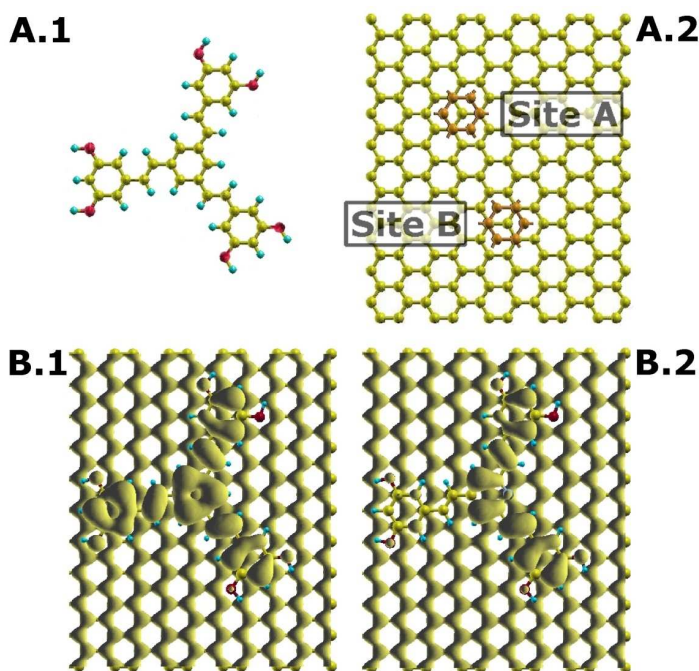


Figure I.4.11. Calculs ab-initio. (A.1) Modèle fil de fer du cœur de la molécule TSB35 C10 dénommée CœurCH. Les chaînes aliphatiques C₁₀H₂₁ non pertinentes pour la signature tunnel sont remplacées par un atome d'hydrogène. Son équivalent azoté CœurN résulte de la substitution d'un groupement CH du cœur benzène central par un atome d'azote. (A.2) Sites d'adsorption possibles sur un plan graphène. Le site A correspond à une adsorption sur un site de symétrie 3 avec le groupement CH (resp. N) à l'aplomb d'un atome de carbone du plan graphène sous-jacent. Le site B correspond à une adsorption sur un site de symétrie 3 avec le groupement CH (resp. N) à l'aplomb du centre d'un hexagone du plan graphène sous-jacent. (B) Images STM calculées d'une molécule CœurCH (B.1) et CœurN (B.2) en sites A par sommation des orbitales moléculaires HOMO-n. Approximation TH pour une tension tunnel $V_{éch.} = -0.73$ V. La signature STM du cœurCH est en accord avec l'expérience. La signature STM du cœurN (partiellement en accord avec l'expérience au niveau des groupements vinylbenzene) présente un fort déficit de densité électronique sur l'atome d'azote.

Au vu des calculs, les deux molécules CœurCH et CœurN s'adsorbent à plat sur le graphite. Les caractéristiques d'adsorption, distance molécule surface d et énergie d'adsorption E_{ads} , sont rapportées dans le tableau I.4.2. L'examen des valeurs obtenues conduit à deux conclusions :

- (i) La substitution d'un groupement CH par un atome N n'affecte pas les modalités d'adsorption. En termes d'énergie, les deux molécules CœurCH et CœurN possèdent des propriétés d'adsorption équivalentes,
- (ii) Le site A apparaît énergétiquement plus favorable que le site B. La modeste énergie d'adsorption de 63 meV par atome de C sp² déduite des simulations correspond à une interaction de type Van der Waals. Cette valeur théorique est en accord avec la mesure expérimentale de 52 meV ± 5meV obtenue pour l'énergie d'exfoliation du graphène [Zacharia 2005¹⁷⁸].

Molécule	Site A		Site B	
	distance d (nm)	E_{ads} (eV)	distance d (nm)	E_{ads} (eV)
CœurCH	0.330	1.88	0.333	1.66
CœurN	0.330	1.86	0.334	1.66

Tableau I.4.2. Valeurs moyennes théoriques des distances molécule surface d (nm) et des énergies d'adsorption E_{ads} (eV) calculées pour les molécules modèles CœurCH et CœurN adsorbées sur un plan de graphène en deux sites distincts A & B.

Au contraire des caractéristiques d'adsorption (d , E_{ads}), les orbitales moléculaires HOMO (*highest occupied molecular orbitals*) et LUMO (*lowest unoccupied molecular orbitals*) montrent des différences significatives suite à la substitution du groupement CH par un atome d'azote N. Ces différences sont synthétisées via le calcul d'images STM dans le cadre de l'approximation de Tersoff-Hamann (TH) [Tersoff 1983¹⁷⁹]. Les figures I.4.11 (B.1) & (B.2) correspondent ainsi à des images en courant (boucle ouverte) calculées pour une tension tunnel en adéquation avec l'expérience. Un bref examen visuel des images confirme la signature STM globale du cœur aromatique. Au-delà, l'image du cœur de la molécule CœurN construite par intégration des orbitales HOMO-n, $n = \{0,1,2,3,4\}$ montre un déficit marqué de la densité d'états occupés à la position de l'atome d'azote en accord avec l'expérience. Ce trait spectrométrique spécifique valide le caractère de traceur moléculaire envisagé pour la molécule à cœur pyridine.

¹⁷⁸ [Zacharia 2004] Zacharia, R.; Ulbricht, H.; Hertel, T. *Physical Review B* **69** (2004) 155406

¹⁷⁹ [Tersoff 1983] Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Physical Review Letters* **50** (1983) 1998

Suivi du traceur moléculaire. La figure I.4.12 rend compte de l'assemblage sur un plan de graphite des seules molécules TSP35 C10. Cet exemple illustre les propriétés de traceur moléculaire de la molécule à cœur pyridine en situation réelle. Au contraire des molécules de TSB, l'emploi de molécules TSP permet d'identifier l'une des six orientations intrasites possibles au sein de la matrice nids d'abeilles. Le dénombrement statistique de ces orientations sur un jeu d'images regroupant une population de 584 molécules démontrent le caractère équiprobable des orientations moléculaires au sein d'une rosace et valide expérimentalement le statut de traceur moléculaire des molécules TSP pour les assemblages de type nids d'abeilles.

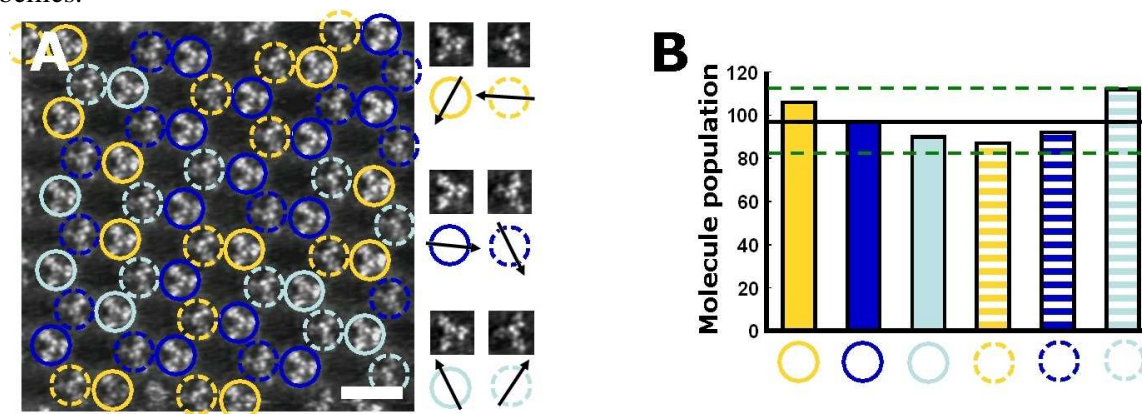


Figure I.4.12. Traceur moléculaire (A) Image STM d'un réseau nids d'abeilles produit par autoassemblage de molécules marquées TSP, courant tunnel $I_t = 25$ pA, tension échantillon $V_{éch.} = -1$ V, vitesse de balayage $v_{pointe} = 300$ nm/s, barre d'échelle 3 nm. Chaque cercle de couleur identifie une molécule dans l'une des 6 orientations possibles du réseau nids d'abeilles. L'orientation exacte du cœur pyridine est explicitée au moyen d'une flèche dans la légende à droite de la figure. (B) Histogramme des six orientations moléculaires dénombrées sur une population de 584 molécules. La ligne horizontale noire rend compte de la valeur moyenne, les lignes en pointillés de part et d'autre correspondent à \pm un écart-type.

Les études de dynamique envisagées couvrent les mouvements de rotation, de translation, les mesures de temps de résidence de molécules individuelles au sein d'une matrice autoassemblée. Les degrés de liberté possibles sont multiples. Il s'agit, par exemple, de caractéristiques moléculaires telles que longueurs et positions des chaînes, de caractéristiques du dépôt telles que la température, le solvant employé...

Une première mise en œuvre de la molécule TSP quant au suivi de la dynamique moléculaire au sein d'un assemblage est proposée figure I.4.13. Il s'agit de suivre le mouvement de rotation intrasite d'une molécule individuelle. Les images (A.1) & (B.1) correspondent ainsi à deux enregistrements successifs de la même région d'un assemblage de TSP35 C10. La période d'acquisition d'une image s'élève à 80 s. Au cours de ce laps de temps, l'une des molécules présente dans le champ de vue (surlignée en bleue) change d'orientation. Les images (A.2) & (B.2) illustrent via un modèle CPK (Corey, Pauling, Koltun) le mouvement de rotation observé.

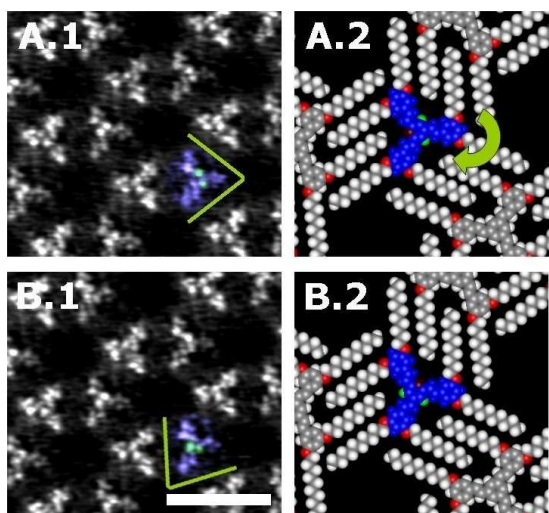


Figure I.4.13. Suivi de la rotation intrasite d'une molécule de TSP. (A.1) Image STM d'un réseau nids d'abeilles obtenu par autoassemblage de molécules marquées TSP. La molécule d'intérêt est surlignée en bleue. (A.2) modèle CPK de la molécule d'intérêt avant rotation. (B.1) idem (A.1) après rotation de la molécule d'intérêt. (B.2) modèle CPK de la molécule d'intérêt après rotation. Images STM acquises en mode courant à température ambiante, courant tunnel $I_t = 15$ pA, tension échantillon $V_{éch.} = -1$ V, vitesse de balayage $v_{pointe} = 164$ nm/s, barre d'échelle 3.8 nm. La période d'acquisition des images vaut 80 secondes.

Un second exemple est proposé figure I.4.14. L'assemblage nids d'abeilles $p(\sqrt{241}x\sqrt{241}) R3.2^\circ$ présenté résulte d'une coadsorption de molécules TSP/TSB. Compte tenu du caractère dégénéré des énergies d'adsorption, le ratio des molécules en surface correspond au ratio de ces mêmes molécules en solution, en l'occurrence $TSP/TSB = 1/10$. À nouveau, les images tunnels (A) & (B) correspondent à deux enregistrements successifs de la même région. La durée d'acquisition d'une image vaut 90 s. Au cours de ce laps de temps 2 des 4 molécules de TSP visibles dans le champ de vue changent d'orientation.

Ces mouvements de rotation à l'échelle de la dizaine de secondes sont attribués à l'importante mobilité des chaînes aliphatiques adsorbées sur graphite à température ambiante [Pint 2006¹⁸⁰]. À titre d'exemple, une chaîne linéaire en $C_{10}H_{22}$ déposée sous ultravide à la surface du graphite possède statistiquement 2 de ses 10 atomes de carbone en positions désorbées à une température de 300 K (mesures de désorption thermique [Gellman 2002¹⁸¹]).

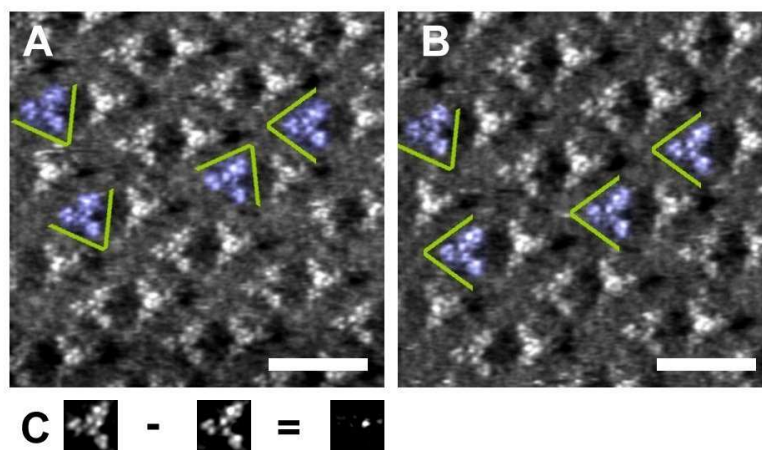


Figure I.4.14. Suivi de la molécule TSP au sein d'un réseau à deux composantes moléculaires. (A) Réseau nids d'abeilles obtenu à partir d'une solution mélange des molécules TSP35 C10 et TSB35 C10 dans un ratio 1 / 10. La maille de surface correspond à une reconstruction $p(\sqrt{241}x\sqrt{241}) R3.2^\circ$. Les molécules d'intérêt sont surlignées en bleu. (B) idem (A) après rotation de deux des quatre molécules de TSP visibles. (C) Différence entre les signatures STM des molécules de TSP & TSB obtenue par traitement d'image. Images STM acquises en mode courant à température ambiante, courant tunnel $I_t = 15$ pA, tension échantillon $V_{éch.} = -1$ V, vitesse de balayage $v_{pointe} = 174$ nm/s, barre d'échelle 3.8 nm. La période d'acquisition des images vaut 90 secondes.

En conclusion, ce travail démontre la faisabilité d'une étude de la dynamique de molécules individuelles au sein d'un assemblage par microscopie tunnel. La stratégie employée consiste en le suivi d'un traceur moléculaire dérivé de la molécule parente par une substitution intramoléculaire minimale, en l'occurrence le remplacement d'un cœur benzène par un cœur pyridine. Les exemples donnés relèvent de la famille des composés stilbénoides, toutefois la mise en œuvre d'une substitution $C \leftrightarrow N$ apparaît d'une portée plus large [Abdel-Mottaleb 2002¹⁸², Kampschulte 2005¹⁸³].

Vers la troisième dimension avec les molécules paracyclophane

Periodic positioning of multilayered [2.2] paracyclophane based nanopillars. D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, I. Arfaoui, G. Metgé, L. Douillard, C. Fiorini-Debuischert, F. Charra *Angewandte Chemie International Edition* **47** (2008) 8412 - 8415

¹⁸⁰ [Pint 2006] Pint, C. L. *Surface Science* **600** (2006) 921

¹⁸¹ [Gellman 2002] Gellman, A. J.; Paserba, K. R. *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 13231

¹⁸² [Abdel-Mottaleb 2002] Abdel-Mottaleb, M. M. S.; Schuurmans, N.; De Feyter, S.; Van Esch, J.; Feringa, B. L.; De Schryver, F. C. *Chemical Communications* **17** (2002) 1894

¹⁸³ [Kampschulte 2005] Kampschulte, L.; Griessl, S.; Heckl, W. M.; Lackinger, M. *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 14074

Le concept de clip moléculaire peut être mis à profit pour le positionnement subnanométrique de fonctions d'intérêt sur une surface. L'exemple qui suit traite ainsi du positionnement précis de piliers de découplage orientés perpendiculairement au plan de surface.

Le point de départ est la réalisation d'une molécule à deux clips alignés greffés en positions *para* sur un noyau benzénique, cf. figure I.4.15. Ces molécules s'autoassemblent sous forme d'arrangements compacts de fils supramoléculaires conformément au schéma d'interdigitation des chaînes entre molécules voisines. Cet assemblage est apparenté à l'arrangement présenté figures I.4.6 (B, E, H); chacune des deux briques moléculaires possède deux clips, le cœur conjugué est par contre différent.

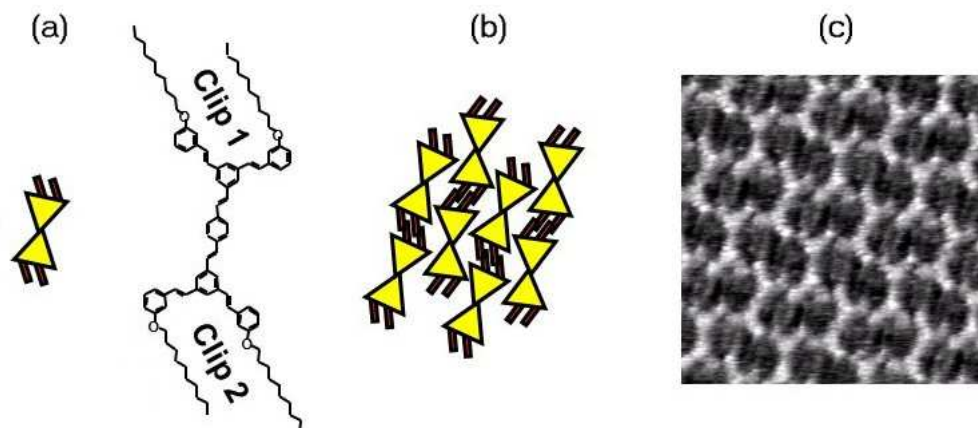


Figure I.4.15. Assemblage d'une molécule bisubstituée – 2 clips moléculaires - à cœur conjugué allongé. (a) formule plane développée de la molécule cible et représentation symbolique. Le cœur conjugué est représenté par un dimère de triangles jaunes têtes bêtes, les chaînes alkoxy par des bâtonnets rouges, (b) géométrie d'autoassemblages attendue : arrangement compact de fils supramoléculaires, (c) Image STM de l'arrangement réel à l'interface liquide/solide. Solvant phényloctane, courant tunnel $I_t \sim 12$ pA, tension de pointe $V_p \sim +1.0$ V, surface balayée 8.0×8.0 nm²

Le cycle aromatique central des molécules cibles est utilisable pour implanter des fonctions d'intérêt. Le choix s'est porté sur la réalisation de colonnes [2,2] paracyclophanes (PCP) à un, deux (1 étage) et trois paliers (2 étages). Ces colonnes consistent en la superposition planaire de cycles benzéniques via deux ponts aliphatiques de deux groupements méthylène chacun greffés de part et d'autre des cycles en positions *para*. Les structures des molécules [2,2] paracyclophanes mises en jeu sont données figure I.4.16. La chimie des paracyclophanes autorise la synthèse de colonnes de cinq cycles successifs soit des hauteurs de colonne d'environ 0.33 nm \times $4 = 1.32$ nm.

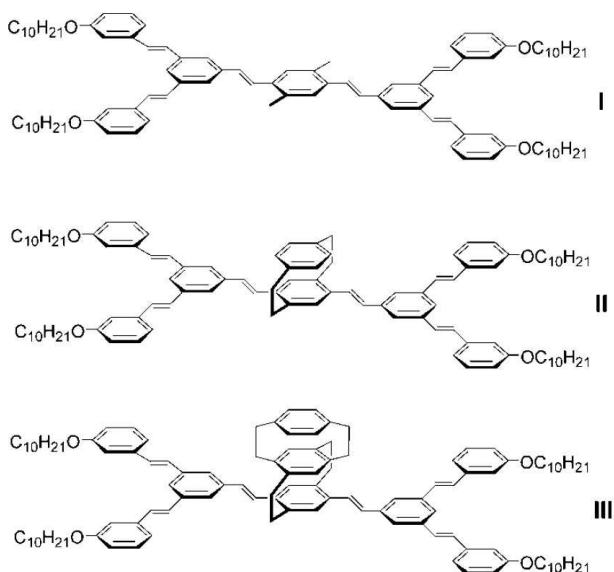


Figure I.4.16 Structures moléculaires de composés [2,2] paracyclophanes à, respectivement, 1 (I), 2 (II) et 3 (III) paliers. Pour la molécule (II) seul l'un des deux énantiomères est représenté. Pour la molécule (III) seul l'un des quatre stéréoisomères est représenté. La base des colonnes paracyclophanes est porteuse de 2 clips moléculaires.

La présence de colonnes [2,2] paracyclophanes altère faiblement la géométrie d'assemblage finale, celle-ci reste conditionnée par l'interdigitation des fonctions clips moléculaires du plan de base. La figure I.4.17 résume les géométries d'autoassemblage obtenues pour chacune des molécules cibles (I), (II) et (III).

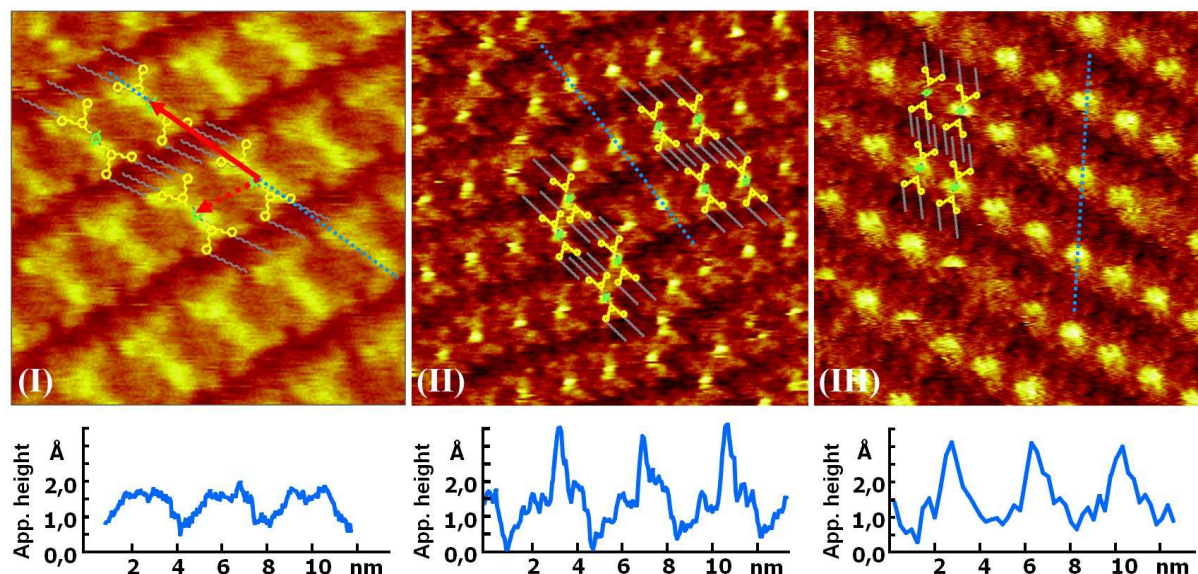


Figure I.4.17. Imageries STM des autoassemblages de molécules [2,2]paracyclophanes. (I) composé PCP à un palier (plan de base). Surface $12.5 \times 12.5 \text{ nm}^2$, $I_t = 55 \text{ pA}$, $V_E = -1.55 \text{ V}$. (II) composé PCP à deux paliers (1 étage). Surface $20.5 \times 20.5 \text{ nm}^2$, $I_t = 12 \text{ pA}$, $V_E = -0.95 \text{ V}$, (III) composé PCP à trois paliers (2 étages). Surface $19.0 \times 19.0 \text{ nm}^2$, $I_t = 14 \text{ pA}$, $V_E = +0.60 \text{ V}$. Pour chaque assemblage, un profil de hauteurs STM pris suivant la droite en pointillés bleus est reporté sous l'image correspondante.

En première approximation, le plan de base des molécules PCP s'organise selon une maille unique (a , b , α) = ($3.86 \pm 0.15 \text{ nm}$, $2.11 \pm 0.08 \text{ nm}$, $65^\circ \pm 1$) à une molécule par maille quelle que soit la hauteur de la colonne centrale. Avec l'élévation de la molécule hors plan suivant la séquence (I) \rightarrow (II) \rightarrow (III), le contraste STM du plan de base s'estompe au profit de celui du pilier paracyclophane. Une comparaison directe des profils de hauteurs STM reste sujette à caution (convolution des reliefs topographique & électronique), toutefois, pour des paramètres d'acquisition voisins, les images (I) & (II) montrent un doublement de la hauteur apparente au passage de la molécule PCP plane à celle possédant une colonne centrale à deux paliers (1 étage).

L'observation simultanée de domaines énantiomères permet la détermination précise de la maille de surface. La figure I.4.18 présente ainsi deux domaines images l'un de l'autre obtenus par assemblage de la molécule (II). L'angle de désorientation entre domaines gauche et droit s'élève à $2\theta = 100^\circ \pm 2^\circ$. La maille reconstruite la plus proche de ces données expérimentales correspond à une reconstruction $\begin{pmatrix} 14 & 1 \\ 3 & 8 \end{pmatrix}$, soit (a , b , α) = (3.84 nm , 2.08 nm , 63.9°) pour un angle de désorientation relativement à un axe du graphite de $\theta = \pm 50.4^\circ$ ($2\theta = 100.8^\circ$). L'assemblage obtenu obéit à une satisfaction des fonctions clips moléculaires. La présence des ponts méthylènes spécifiques des architectures paracyclophanes nuit à la compacité des empilements latéraux de fils supramoléculaires et conduit à une structure lacunaire. À noter que les différents domaines résultent de l'arrangement d'énantiomères de même chiralité.

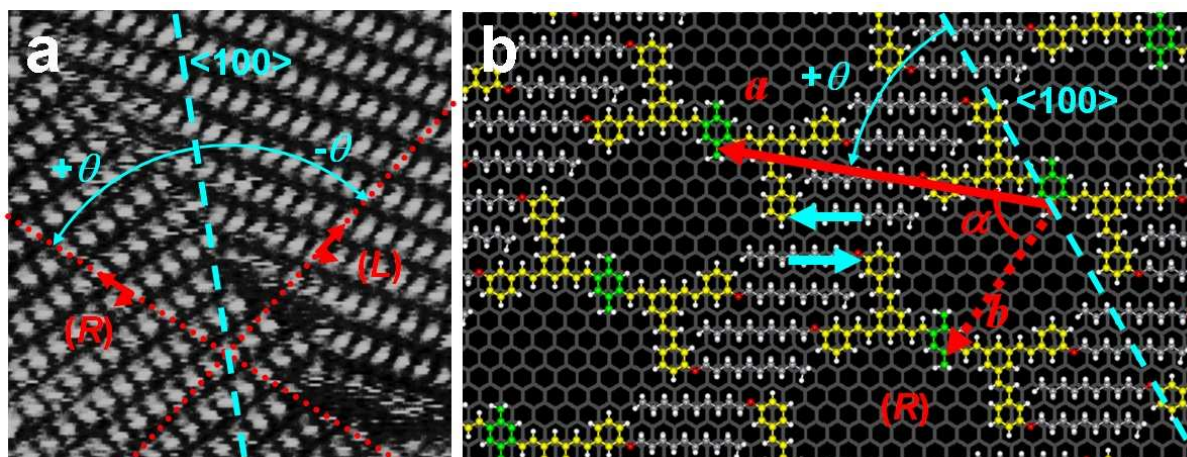


Figure I.4.18. Modèle d'adsorption de molécules paracyclophanes bisubstituées à la surface du graphite. (a) Images STM de domaines énantiomères, composé PCP (II), $I_t = 9 \text{ pA}$, $V_E = -1.00 \text{ V}$, surface balayée $33 \times 33 \text{ nm}^2$, (b) Modèle d'adsorption de molécules paracyclophanes bisubstituées à la surface du graphite. Maille de surface (a , b , α) en rouge. La direction du vecteur de maille a fait un angle $\theta = 50.4^\circ$ avec la direction $\langle 100 \rangle$ du graphite sous-jacent (pointillés bleus). Chaînes alkyles en gris, cœurs conjugués en jaune, colonne paracyclophane en vert. La flèche bleue représente la direction de cisaillement (glissement) des chaînes alkyles susceptible de conduire à des défauts d'empilement.

En conclusion, ce travail démontre la faisabilité d'une nanostructuration 3d subnanométrique d'une surface de graphite à l'interface liquide solide. La stratégie employée, basée sur l'autoassemblage guidé de molécules d'intérêt, ouvre une voie à la fonctionnalisation ascendante de surface solide.

Nanostructures de surface – Propriétés physiques.

Au-delà des aspects de nanofabrication, objets des chapitres précédents, nous nous sommes également attachés aux aspects fonctionnels des structures nanométriques. La seconde partie du manuscrit met ainsi l'accent sur l'investigation des propriétés physiques de structures et objets à l'échelle du nanomètre au travers de deux exemples. Le premier porte sur certains aspects fonctionnels des architectures supramoléculaires de molécules à clips (tamis moléculaires). Le second traite des propriétés électromagnétiques remarquables d'objets métalliques de tailles réduites (plasmonique de nano-objets).

II.1. Aspects fonctionnels des architectures supramoléculaires lacunaires - Dynamique des molécules invitées – Tamis moléculaires.

Single-molecule dynamics in a self-assembled 2D molecular sieve. G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, *Nanoletters* **6** (2006) 1360

Size selectivity of single-molecule dynamics in a 2D molecular sieve. G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, *Advanced Materials* **18** (2006) 2954 – 2957

À la surface du graphite, les molécules de TSB 35 C_{2n} à trois clips s'autoassemblent sous forme d'un réseau de type nids d'abeilles (cf. infra partie I.4.). Ces molécules se distribuent par groupe de six suivant un hexagone et délimitent une cavité centrale susceptible de piéger toute entité moléculaire de forme et de taille appropriées. La figure II.1.1 illustre les possibilités de piégeage de tels assemblages dans le cas de la molécule de TSB35 C10. Ce travail, réalisé à l'interface liquide solide, s'appuie sur une démarche opératoire à deux étapes. La première consiste en la fabrication de la matrice hôte par autoorganisation de la molécule cible, elle procède par la mise en contact d'une solution de TSB35 C10 avec une surface de graphite. Dans un second temps, une molécule invitée est introduite dans la solution et son éventuel piégeage est suivi par microscopie tunnel.

Pour une molécule de TSB35 C10, les cavités de la matrice hôte possède un rayon équivalent $R_c = 1.5$ nm (rayon du plus grand cercle inscrit). Ce rayon est directement lié à la longueur des chaînes alkyles périphériques. Les valeurs de R_c accessibles expérimentalement varient de 0.62 nm à 2.31 nm au passage des chaînes C6 à C14, cf. Tableau I.4.1. Les candidats au titre de molécules invitées sont pour l'essentiel choisis au sein de la famille des hydrocarbures polyaromatiques (PAH *polyaromatic hydrocarbons*). Il s'agit plus particulièrement du coronène, du benzo[*rst*]pentaphène BPP et de l'hexabenzocoronène HBC, auquel s'ajoute le pentacène. Le choix d'hydrocarbures aromatiques offre la possibilité de tester les degrés de liberté taille et forme de la molécule invitée tout en maintenant une affinité électronique constante vis-à-vis d'une surface de graphite. L'image STM II.1.1 (B) correspond au réseau nids d'abeilles en amont de tout ajout de molécules invitées, seuls les cœurs aromatiques des molécules de TSB sont visibles, les cavités apparaissent inoccupées (solvant invisible). Les images II.1.1 (C, D, E) illustrent l'ajout dans la solution de molécules de coronène (C), BPP (D) et HBC (E). L'ensemble de ces images montre un piégeage des molécules invitées au sein des cavités sous la forme d'une signature circulaire d'un diamètre de 1.3 nm aux centres des rosaces hexagonales et ce indépendamment de la forme et de la taille des molécules invitées. À l'inverse l'ajout de pentacène ne s'accompagne d'aucune modification significative, et montre une signature STM en tout point équivalente à celle de la figure (B).

La non adsorption du pentacène tient à une réjection stérique. La molécule possède en effet une dimension longitudinale de 1.55 nm supérieure au diamètre de la lacune. Les molécules d'hydrocarbures polyaromatiques possèdent quant à elles des dimensions inférieures, au sens large, à ce même diamètre (coronène 1.05 nm, BPP 1.5 nm, HBC 1.5 nm) et se retrouvent piéger après adsorption. L'équivalence des signatures alvéolaires tient aux dynamiques de translation et de rotation des molécules invitées au regard de la vitesse d'acquisition du signal STM limitée à 80 μ s (1μ s = 1.10^{-6} s) par point. L'image d'une cavité résulte ainsi d'une moyenne des configurations moléculaires possibles au sein de la lacune.

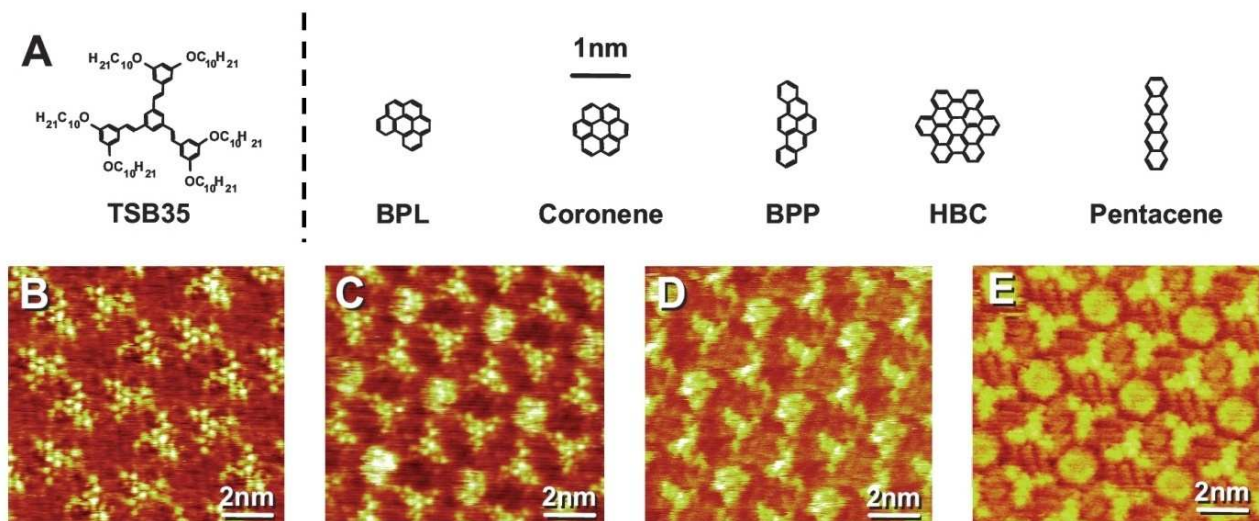


Figure II.1.1. (A) structures planes de la molécule hôte de TSB35 C10 et des molécules invitées, à savoir respectivement le benzo[*rst*]perylene (BPL), le coronène, le benzo[*rst*]pentaphène (BPP), l'hexabenzocoronène (HBC) et le pentacène. (B) Image STM de l'autoassemblage de TSB35 C10 à la surface du graphite HOPG, (C) idem après ajout de coronène, (D) ajout de BPP et (E) ajout de HBC. L'ajout de pentacène conduit à une image identique à (B). Courant tunnel I , dans la gamme [21, 46 pA], tension échantillon $V_{éch.} = -1$ V, vitesse de balayage 40 ms par ligne.

Au-delà du seul piégeage sur critère stérique, le suivi de la dynamique des molécules invitées au sein de la matrice nids d'abeilles permet de circonscrire la physique à l'œuvre et démontre les propriétés de tamis moléculaires de telles structures. La démarche opératoire consiste à abaisser le taux d'occupation des cavités par réduction du nombre de molécules invitées présentes en solution et de déterminer la dynamique d'occupation des lacunes par changement de la vitesse d'acquisition du signal tunnel.

La figure II.1.2 présente la méthode de détermination du temps de piégeage moyen d'une molécule invitée au sein d'une lacune par mesure STM. La séquence (A) correspond ainsi à des vitesses de balayage élevées conjuguées à des cinétiques d'occupation longues obtenues par abaissement de la température du substrat. Dans ces conditions, l'acquisition de l'image tunnel est plus rapide que le déplacement d'une molécule piégée et les mouvements moléculaires correspondent à des événements de disparition et apparition successifs de spots entiers. La disparition d'un spot sur une image n s'accompagne de l'apparition d'un spot au voisinage du site précédent sur l'image $n + 1$. À l'inverse, à haute température et faible vitesse de balayage, les périodes d'occupation d'une lacune sont courtes au regard du temps nécessaire à l'acquisition d'une image. Par suite, les lacunes apparaissent frangées, chaque jeu de franges correspondant à une période d'occupation. Par dénombrement des largeurs de franges (nombre de lignes), il est possible d'établir un histogramme d'occupation des lacunes, dont l'ajustement sur une loi de décroissance exponentielle $\exp(-t/\tau)$ conduit à la mesure du temps de résidence aux conditions de température et de concentration du dépôt. À titre d'exemple, la figure II.1.2 rapporte l'histogramme d'occupation d'une lacune de la matrice hôte par une molécule de coronène. L'ajustement numérique des données expérimentales détermine un temps de résidence (temps de piégeage) $\tau = 120$ ms à la température de 293 K.

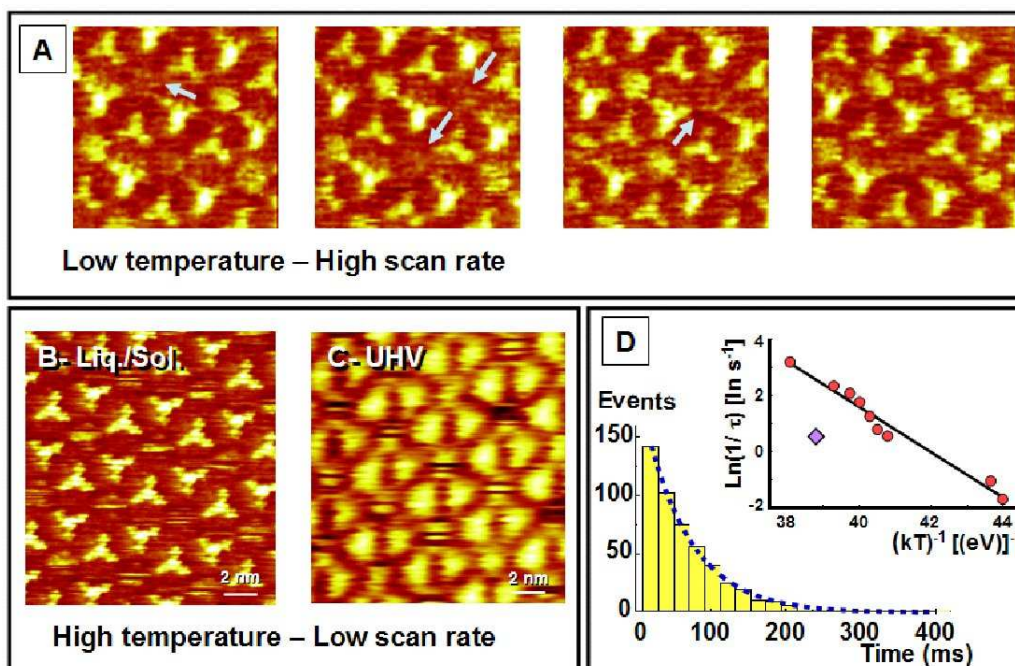


Figure II.1.2. (A) Basse température et grande vitesse de balayage. Lot de 4 images successives ($11 \times 11 \text{ nm}^2$, température du substrat 12°C , vitesse de balayage 24 ms/ligne , courant de consigne 11 pA , tension tunnel 1 V) extraites d'une séquence de 50 images montrant la diffusion par sauts de cavité en cavité de molécules invitées, cf. flèches. La diffusion est imagée via des événements de disparition/apparition de spots entiers aux positions des lacunes de la structure nids d'abeilles. (B & C) idem (A) dans le cas d'une température de substrat élevée et d'une faible vitesse de balayage. La diffusion par sauts des molécules invitées se manifeste sous forme de cavités frangées. B (interface liquide solide, température du substrat 20°C , vitesse de balayage 41 ms/ligne , courant de consigne 21 pA , tension tunnel 1 V), C (ultravide, température du substrat 26°C , vitesse de balayage 160 ms/ligne , courant de consigne 15 pA , tension tunnel 1 V). (D) Histogramme des temps de piégeage d'une molécule de coronène par une cavité et ajustement des données expérimentales sur une loi de décroissance exponentielle (courbe pointillée $\tau = 120 \text{ ms}$ à $T = 293 \text{ K}$). L'insert montre la variation du temps de résidence τ en fonction de la température à l'interface liquide solide (disques rouges) et sous ultravide (losange violet). La droite en trait plein rend compte d'un ajustement des données expérimentales sur une loi d'Arrhenius. La barrière de diffusion de la molécule de coronène s'élève à $0.81 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$

La quantification du temps de piégeage ouvre une voie d'accès au mécanisme mis en jeu. Ainsi, la variation du temps de piégeage avec la température du substrat obéit à une loi de type Arrhenius caractéristique des processus thermiquement activés (diffusion de surface). Dans le cas du coronène, la barrière d'activation obtenue vaut ainsi $\Delta E_{\text{coronène}} = 0.81 \pm 0.05 \text{ eV}$, cf. figure II.1.2 (D).

Par extension, l'approche expérimentale suivie permet d'affiner les caractéristiques de tamis moléculaires des assemblages de type nids d'abeilles au regard de degrés de liberté tels que le forme de la molécule invité, le nombre d'atomes de carbone mis en jeu..., cf. figure II.1.3.

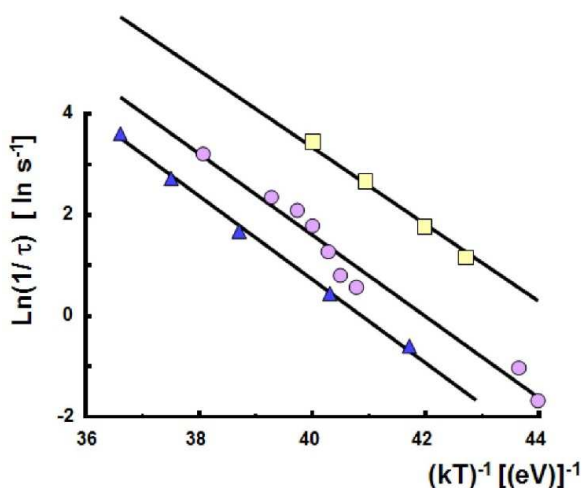


Figure II.1.3. Variation du temps de résidence τ en fonction de la température à l'interface liquide solide pour trois molécules invitées de la famille des hydrocarbures polyaromatiques : BPL (carrés jaunes), coronène (disques violets), BPP (triangles bleus). Les droites en trait plein rendent compte d'ajustements des données expérimentales sur une loi d'Arrhenius. Les barrières de diffusion obtenues dans le cas d'un préfacteur de diffusion fixé à $5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ s'élèvent respectivement à $0.76 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ (BPL), $0.81 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ (coronène) et $0.83 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ (BPP).

La dynamique de piégeage de molécules au sein d'une matrice hôte de type nids d'abeilles est interprétable via deux mécanismes distincts, soit :

- (i) Un mouvement de diffusion des molécules invitées de lacune en lacune dans le plan de surface,
- (ii) Un échange de matière avec la solution adjacente sous forme de processus d'adsorption et désorption indépendants.

Un jeu d'arguments physiques supporte l'hypothèse d'une diffusion dans le plan au détriment d'un échange de matière via la troisième dimension.

En premier lieu, le passage d'une interface liquide/solide à une interface vide/solide ne modifie pas qualitativement les résultats obtenus (temps de résidence, cf. figure II.1.2 (D)). Sous ultra vide, un transport de matière via la troisième dimension est exclu et seul un mécanisme de diffusion planaire rend compte des observations expérimentales,

En second lieu, un dénombrement des évènements de piégeage et dépiégeage pointe vers une statistique de déplacements dans le plan et s'écarte significativement d'une loi binomiale d'échange de molécules invitées avec la solution,

Enfin, les valeurs des barrières d'activation obtenues pour les dynamiques de résidence correspondent à des énergies de diffusion de molécule à la surface d'un solide [Schunack 2002¹⁸⁴, Lee 2005¹⁸⁵] et sont bien inférieures aux énergies de désorption connues pour les membres de la famille des hydrocarbures polyaromatiques. Ainsi, la désorption d'une molécule de coronène d'une surface de graphite correspond à une barrière de 1.4 eV [Zacharia 2004¹⁸⁶] à comparer à la barrière de dépiégeage mesurée à $\Delta E_{\text{coronène}} = 0.81 \pm 0.05$ eV.

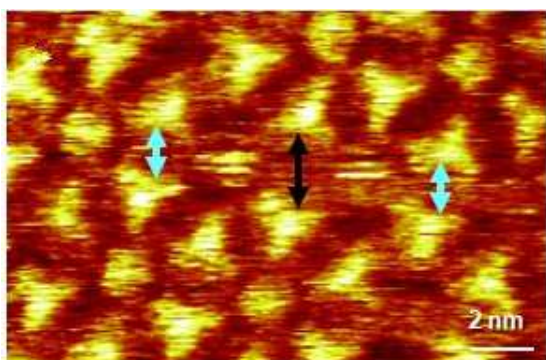


Figure II.1.4. Mouvement de diffusion par sauts d'une molécule de HBC à la position d'un défaut du réseau nids d'abeilles. Le défaut correspond à un canal intercavité de largeur double (flèche noire) autorisant un mouvement de va-et-vient de la molécule entre deux cavités adjacentes. Courant de consigne 15 pA, vitesse de balayage 82 ms/ligne.

Lors du passage d'une cavité à la suivante, les molécules invitées empruntent majoritairement les canaux aliphatiques issus de l'interdigitation des chaînes alkyles des molécules hôtes. La figure II.1.4. donne une preuve de ce mécanisme dans le cas de la molécule d'hexabenzocoronène. À la différence des molécules invitées de moindres tailles, l'examen du piégeage de molécules HBC au sein d'une matrice de TSB35 C10 régulière ne montre aucune dynamique de saut (signatures STM des cavités non frangées). *A contrario*, la figure II.1.4. montre une signature frangée caractéristique d'évènements de piégeage/dépiégeage. Les déplacements de la molécule de HBC demeurent confinés à deux lacunes voisines et la complémentarité des signatures STM démontrent les occupations alternées de l'une ou l'autre des cavités. Un examen attentif de la matrice révèle une déformation de la matrice hôte. Les cavités montrant un caractère dynamique sont séparées par un canal de largeur double relativement aux canaux de la matrice régulière. Cet élargissement du canal aliphatique autorise le mouvement de va-et-vient de la molécule de HBC et attribue aux zones d'interdigitation des chaînes (clips moléculaires) la fonction de canal intercavités.

¹⁸⁴ [Schunack 2002] Schunack, M.; Linderoth, T.R.; Rosei, F.; Laegsgaard, E.; Stensgaard, I.; Besenbacher, F. *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 156102

¹⁸⁵ [Lee 2005] Lee, K.; Yu, J. *Surf. Sci.* **589** (2005) 8

¹⁸⁶ [Zacharia 2004] R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 155406

En conclusion, les matrices nids d'abeilles obtenues par autoassemblage de molécules de TSB35 C_{2n} (molécules à trois clips) présentent des aspects fonctionnels de tamis moléculaires. La fonction de tamisage s'inscrit sur deux plans (i) les caractéristiques dimensionnelles des cavités autorisent ou non le piégeage de molécules invitées suivant leurs tailles et formes respectives, (ii) les caractéristiques dimensionnelles des canaux aliphatiques entre cavités déterminent le caractère statique ou dynamique du piégeage. Ces fonctionnalités sont robustes et se manifestent systématiquement au sein de la famille de TSB35 (chaînes C6 à C14).

Aujourd'hui (mars 2010), les développements de cette thématique visent, au-delà de la maîtrise des aspects purement stériques, à doter les cavités, voire les canaux, de possibilités de reconnaissance chimique en vue du tri surfacique de molécules d'intérêt biologique. Un second volet d'étude s'emploie à substituer aux liaisons intermoléculaires des liaisons covalentes susceptibles de rigidifier la matrice supramoléculaire après assemblage.

Plasmonique de nanoobjets

Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy. L. Douillard, F. Charra, C. Fiorini, P.-M. Adam, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, M. Lamy de la Chapelle, P. Royer, *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 83518-83522

Short Range Plasmon Resonators Probed by Photoemission Electron Microscopy. L. Douillard, F. Charra, Z. Korczak, P.-M. Adam, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, P. Royer. *Nano Letters* **8** (2008) 935-940

La réduction de la taille d'un objet métallique se traduit par d'importantes modifications de ses propriétés physiques, notamment de sa réponse à une excitation optique. Pour des objets de tailles inférieures à la longueur d'onde d'excitation incidente, l'un des effets les plus remarquables est l'apparition de fortes bandes d'extinction liées aux oscillations collectives des porteurs de charge, dénommées plasmons localisées [Mie 1908¹⁸⁷, Kreibig 1985¹⁸⁸]. L'ensemble de ces phénomènes physiques est désormais regroupé au sein d'une thématique spécifique baptisée du nom de plasmonique. La plasmonique promet de grandes avancées technologiques, en particulier la miniaturisation de composants optiques à une échelle spatiale de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Un défi majeur de la plasmonique est le développement de techniques de cartographie du champ proche optique aux échelles nanométriques. À ce jour, la méthode de cartographie usuellement mise en jeu est la microscopie optique en champ proche à balayage de sonde SNOM (*scanning near field optical microscopy*). Celle-ci autorise des résolutions spatiales de l'ordre de 50 nanomètres, toutefois la mesure procède par insertion d'une pointe sonde dans l'espace de mesure avec pour conséquence immédiate de fortes perturbations liées au couplage pointe sonde/objet d'étude. La mise en œuvre de la microscopie de photoémission d'électrons (*photoemission electron microscopy* PEEM) constitue une voie alternative aux microscopies à balayage de sonde pour la cartographie haute résolution du champ proche optique. En effet, la présence de plasmons de surface exacerbe les processus de photoémission [Monchicourt 1997¹⁸⁹, Munzinger 2005¹⁹⁰]. La collection, à but d'imagerie, des électrons photoémis donne accès à la distribution bidimensionnelle du champ électromagnétique au voisinage immédiat d'objets métalliques (réservoir d'électrons) [Cinchetti 2005¹⁹¹]. Cette microscopie fait appel à des concepts d'optique électronique standards et ne procède pas par intrusion d'une pointe sonde dans l'espace de mesure. Elle donne accès à des images spectrométriques plein champ, d'une résolution spatiale usuelle de l'ordre de 20 nm, voire 2 nm sur les instruments bénéficiant de correction des aberrations.

À partir des années 2000, je me suis attaché à promouvoir la microscopie de photoémission d'électrons au sein du domaine de la plasmonique. Après des débuts difficiles, cette approche est aujourd'hui reconnue comme une technique d'intérêt pour la communauté optique champ proche. Les exemples qui suivent illustrent ce propos.

II.2 Plasmonique d'objets individuels & microscopie de photoémission d'électrons - Validation des concepts.

Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy. L. Douillard, F. Charra, C. Fiorini, P.-M. Adam, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, M. Lamy de la Chapelle, P. Royer, *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 83518-83522

Cet article a pour objet la validation de la microscopie de photoémission d'électrons comme outil pour la plasmonique. La démonstration s'appuie sur une mise en parallèle de la spectrométrie d'extinction et de la microscopie PEEM en mode spectrométrique (variation spectrale du signal de photoémission) pour la détermination des propriétés optiques de matrices de disques Au de dimensions nanométriques.

¹⁸⁷[Mie 1908] G. Mie, *Ann. Phys. Leipzig* **25** (1908) 377 (1908)

¹⁸⁸[Kreibig 1995] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, in *Springer Series in Material Science* (Springer-Verlag Ed., Berlin, 1995), Vol. 25

¹⁸⁹[Monchicourt 1997] P. Monchicourt, M. Raynaud, H. Saringar, J. Kuperszytch, *J. Phys.: Cond. Matter.* **9** (1997) 5765

¹⁹⁰[Munzinger 2005] M. Munzinger, C. Wiemann, M. Rohmer, L. Guo, M. Aeschlimann, M. Bauer, *New J. of Phys.* **7** (2005) 68

¹⁹¹[Cinchetti 2005] M. Cinchetti, A. Gloskovskii, S. A. Nepjiko, G. Schönhense, H. Rochholz, M. Kreiter, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 47601

Expérience

Une représentation schématique de l'expérience est donnée figure II.2.1.

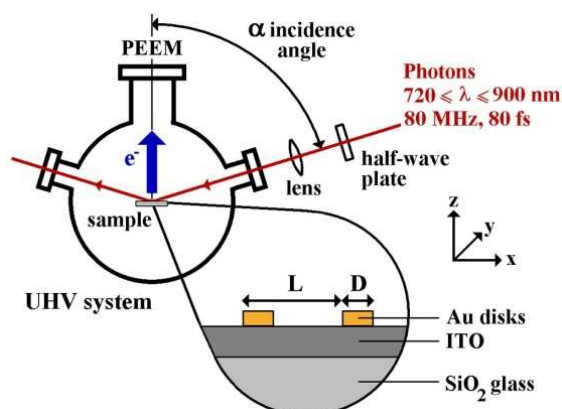


Figure II.2.1 Représentation schématique de l'expérience PEEM Plasmonique du CEA IRAMIS (Novembre 2006).

L'échantillon consiste en un jeu de matrices de disques Au nanofabriquées par lithographie électronique (*electronic beam lithography EBL*). Le substrat est un verre de silice recouvert de 95 nm d'oxyde d'indium étain (*indium tin oxide ITO*). Les matrices, de dimension latérale 100 μm , possèdent une symétrie carrée. Le pas de gravure L est fixe et vaut 400 nm. Au sein d'une matrice, le motif de base est un disque de hauteur 15 nm et de diamètre D . Les diamètres des disques couvrent l'intervalle [120 nm, 180 nm] par pas de 10 nm pour un total de 7 matrices. Sous excitation

optique, ces objets présentent des résonances plasmons localisés (mode planaire) centrées sur 800 nm. Dans la suite de ce travail, chaque arrangement est nomenclaturé via le diamètre de ses disques constitutifs, ainsi D120 désigne la matrice de disques de 120 nm de diamètre.

La source d'excitation est constituée d'un laser impulsif femtoseconde de type $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$. La fenêtre de longueurs d'onde accessible est [720 nm (1.72 eV), 940 nm (1.38 eV)]. Le taux de répétition est fixe et vaut 80 MHz. La durée d'une impulsion est voisine de 80 femtosecondes (1 fs = $1 \cdot 10^{-15}$ s). La géométrie de l'expérience autorise deux angles d'incidence, à savoir $\alpha = 0^\circ$ et 73° relativement à la normale de l'échantillon.

Le microscope de photoémission d'électrons mis en œuvre est un instrument commercial de la société ELMITEC GmbH (LEEM\PEEM III). Deux types d'imagerie sont accessibles, le mode LEEM (*low energy electron microscopy*) et le mode PEEM (*photoemission electron microscopy*).

Dans le mode LEEM, la surface d'étude est soumise à un faisceau monocinétique d'électrons de basse énergie cinétique (quelques eV). Une image de type topographique est obtenue par collection des électrons diffusés (respectivement diffractés pour des surfaces cristallines). L'instrument du CEA IRAMIS travaille en rendement total d'électrons. La résolution verticale relève de processus interférentiels entre les chemins optiques des électrons et correspond à une monocouche (~ 0.1 nm). La résolution latérale ultime correspond au libre parcours moyen inélastique des électrons collectés. En pratique les aberrations chromatiques des optiques magnétiques limitent celle-ci à environ 10 nm (2 nm sur les instruments équipés d'un correcteur d'aberrations).

Dans le mode PEEM, les électrons mis à profit pour l'imagerie sont produits par effet photoélectrique à partir d'une source d'excitation photonique. Les sources d'excitation courantes travaillent dans la gamme UV (lampe à vapeur Hg) et X (lignes de lumière sur anneau synchrotron). Le contraste est de type chimique, la résolution latérale est de l'ordre de 25 nm.

Dans le cadre des études de plasmonique, les électrons collectés sont issus de processus de relaxation non radiatifs des modes plasmons excités. Les grandes lignes de l'émission d'un électron se dessinent comme suit [Lehmann 2004¹⁹², Cinchetti 2004¹⁹³]. Sous excitation optique, les objets et/ou structures d'intérêt sont le siège de fluctuations cohérentes des porteurs de charge (résonances plasmons des électrons libres). Au-delà d'une dizaine de femtosecondes [Lamprecht 2000¹⁹⁴], ces excitations collectives décroissent en partie sous forme d'excitations monoélectroniques, i.e. créations de paires électron-trou. Ces transitions peuplent un grand nombre d'états au-dessus du niveau de Fermi où des processus d'absorption non cohérents ultérieurs

¹⁹²[Lehmann 2004] J. Lehmann, M. Merschorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2921 (2000); W. Pfeiffer, C. Kennerknecht, M. Merschorf, *Appl. Phys. A* **78**, 1011 (2004)

¹⁹³[Cinchetti 2004] M. Cinchetti, D. A. Valdaitsev, A. Gloskovskii, A. Oelsner, S. A. Nepijko, G. Schönhense, *J. of Elect. Spec. and Rel. Phenom.* **137 – 140**, 249 (2004)

¹⁹⁴[Lamprecht 2000] B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner, F. R. Aussenegg, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4721 (2000)

extraient les photoélectrons du solide. En bref, le processus de photoémission peut être appréhendé comme une cascade non cohérente d'absorptions au sein du champ proche optique du plasmon. Le processus d'émission électronique est par nature non linéaire. Deux échelles d'énergie différentes sont en présence : (i) un quantum d'excitation propre aux fenêtres visible et proche infra rouge (~ 1 eV pour les résonances plasmons des métaux nobles), (ii) un travail d'extraction des électrons d'un solide de quelques eV (travail de sortie des métaux nobles ~ 5 eV). À titre d'exemple, les signatures électroniques des résonances plasmons des disques Au précédemment décrits relèvent d'un processus d'ordre 3.

Mesures - Imagerie LEEM / PEEM.

La figure II.2.2 montre deux champs de vue de l'arrangement D120 de l'échantillon, l'un en mode LEEM sous excitation d'électrons (a), le second en mode PEEM sous excitation laser (b).

Le mode LEEM rend compte de la topographie du substrat lithographié, c'est-à-dire une matrice carrée de période 400 nm de disques Au de section 120 nm. L'arrangement apparaît régulier et la distribution de tailles des objets étroite.

Le mode PEEM illustre les possibilités de cartographie du champ proche optique de la technique. Sous excitation optique, chaque disque signe sa présence via une forte émission d'électrons. Le suivi de l'intensité du signal PEEM en fonction de l'intensité incidente aboutit à un processus non linéaire d'ordre 3 (absorption non cohérente de 3 photons). La superposition temps réel des signatures LEEM et PEEM démontre une correspondance univoque entre objets lithographiés et émission électronique. L'ensemble suggère une cartographie du champ proche optique du plasmon localisé (mode planaire) des disques Au médié par un processus d'absorption à trois photons (*3 photon photoemission 3PPE*). À noter que la figure (b) présente une résolution spatiale supérieure à la limite de diffraction conformément aux possibilités de l'optique électronique.

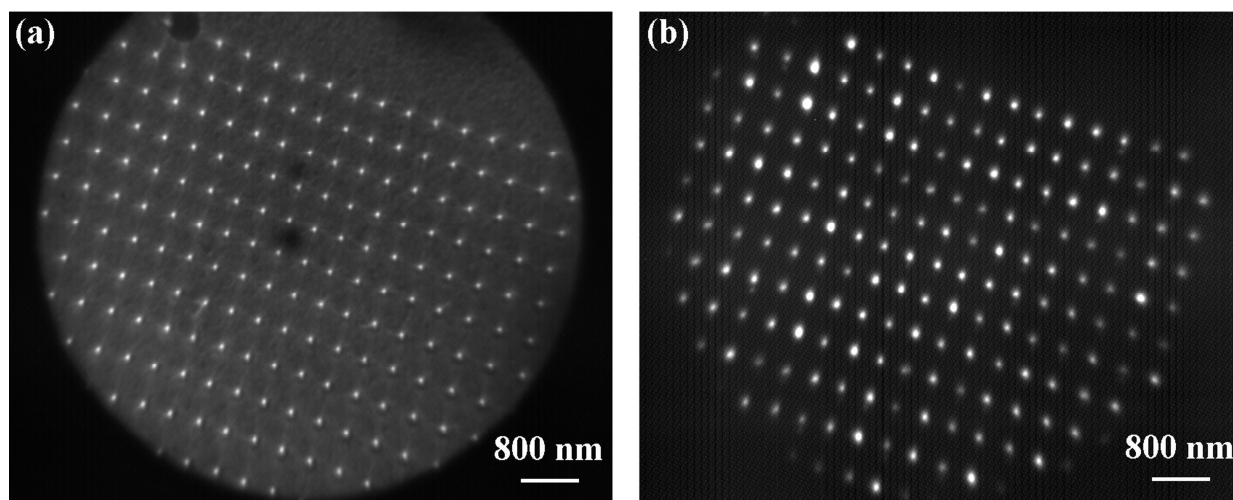


Figure II.2.2 (a) Arrangement de disques Au D120, mode LEEM, champ de vue $7.5 \mu\text{m}$, énergie cinétique des électrons 0.5 eV. (b) idem, mode PEEM sous excitation laser, champ de vue $7.5 \mu\text{m}$, angle d'incidence $\alpha = 73^\circ$ (incidence rasante), longueur d'onde 766 nm (1.62 eV), polarisation s, densité de puissance 125 MW/cm².

Mesures – Dépendances en longueur d'onde.

Les résonances plasmons d'une particule individuelle sont tributaires de sa forme, de sa taille et des caractéristiques diélectriques de la particule et de son environnement [Kelly 2003¹⁹⁵]. Au sein d'un arrangement, le couplage entre particules est susceptible de donner naissance à des résonances collectives spécifiques [Haynes 2003¹⁹⁶, Lamprecht 2000¹⁹⁷, Bouhelier 2005¹⁹⁸]. Dans les cas qui nous préoccupent, le

¹⁹⁵[Kelly 2003] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2003)

¹⁹⁶[Haynes 2003] C. L. Haynes, A. D. McFarland, L. Zhao, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz, L. Gunnarsson, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Käll, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7337 (2003)

pas de gravure de 400 nm garantit l'absence de tout couplage champ proche significatif. Il existe également un terme de couplage champ lointain, toutefois celui-ci est fortement réduit dans le plan de l'interface [Engheta 1985¹⁹⁹]. En conséquence, les signatures plasmons des arrangements considérés sont présumées rendre compte du comportement des objets pris individuellement. La présence d'un arrangement se manifeste essentiellement au travers d'un élargissement inhomogène des raies plasmons lié à la distribution de tailles finie des disques.

Les caractéristiques spectrales de chacune des matrices ont fait l'objet d'investigations parallèles, d'une part par spectrométrie d'extinction et d'autre part par microscopie PEEM en mode spectrométrique (variation spectrale du signal de photoémission).

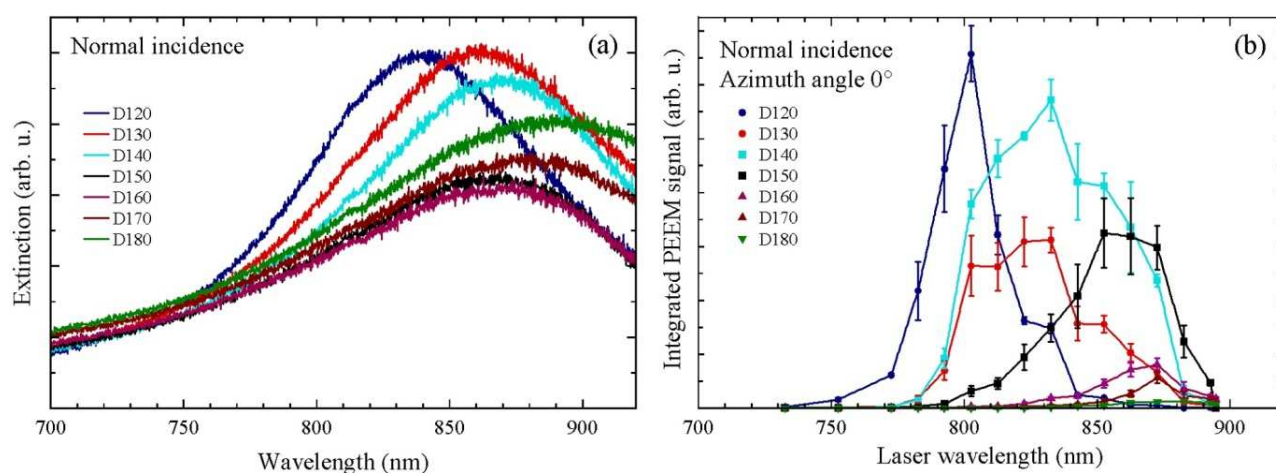


Figure II.2.3. Caractéristiques spectrales des arrangements de disques Au (a) spectres d'extinction optique, (b) microscopie PEEM en mode spectrométrique, angle d'incidence $\alpha = 0^\circ$, angle azimutale 0° (alignement du champ électrique sur une direction d'alignement des disques), densité de puissance 40 MW/cm², intégration spatiale du signal de photoémission sur un champ de vue 21 x 18 μm^2 .

La figure II.2.3 (a) rapporte les spectres d'extinction de chacun des arrangements de disques. L'acquisition des données est réalisée en transmission sous incidence normale. Chaque matrice présente une large bande d'extinction dont la valeur médiane est reportée dans la table II.2.1. Les maxima de ces bandes se déplacent vers le rouge avec l'augmentation des diamètres des disques. Ces modes d'extinction correspondent à l'excitation de plasmons localisés associés aux disques. Il s'agit du mode dipolaire planaire des disques individuels. Le déplacement vers le rouge de la résonance plasmon est une manifestation des effets retards intrinsèques à l'augmentation de la taille de la particule [Grand 2006²⁰⁰].

La figure II.2.3 (b) rapporte les dépendances spectrales du signal de photoémission obtenu par intégration spatiale des images PEEM (mesure point à point). L'acquisition du signal est réalisée sous incidence normale $\alpha = 0^\circ$. À l'image des données d'extinction, les spectres PEEM montrent des pics de photoémission dans l'intervalle de longueurs d'onde [800 nm, 900 nm]. Ces pics se décalent vers le rouge avec l'augmentation des diamètres des disques. Les valeurs médianes des maxima PEEM sont reportées dans la table II.2.1 en regard des données de spectrométrie d'extinction.

¹⁹⁷ [Lamprecht 2000] B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner, F. R. Aussenegg, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4721 (2000)

¹⁹⁸ [Bouhelier 2005] A. Bouhelier, R. Bachelot, J. S. Im, G. P. Wiederrecht, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, *J. Phys. Chem. B* **109**, 3195 (2005)

¹⁹⁹ [Engheta 1985] N. Engheta, C. H. Papas, C. Elachi, *Radio Science* **17**, 1557 (1982). J. E. Sipe, H. M. Vandriel, I. F. Young, *Can. J. Phys.* **63**, 104 (1985)

²⁰⁰ [Grand 2006] J. Grand, P.-M. Adam, A.-S. Grimault, A. Vial, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, S. Kostcheev, P. Royer, to appear in *Plasmonics* **1**, (2006)

Diamètre des disques [nm]	120	130	140	150	160	170	180
Extinction [nm]	842	864	867	860	860	874	893
3PPE PEEM [nm]	803	827	834	855	867	875	n. m.

Table II.2.1 Longueurs d'onde de résonance des arrangements de disques respectivement déterminées par extinction et 3PPE PEEM. (n. m. signifie non mesurable)

Discussion des mesures.

Une comparaison directe des données PEEM avec les spectres d'extinction permet d'attribuer les signatures PEEM à l'excitation de plasmons localisés des disques (mode dipolaire planaire). Les deux jeux de mesures montrent des signaux dans la gamme de longueurs d'onde [800 nm, 900 nm]. Ces mesures présentent toutes deux un décalage des bandes spectrales vers le rouge avec l'augmentation de la taille des particules conformément aux effets retards attendus.

Quantitativement, les pics de photoémission se manifestent à des longueurs d'onde plus faibles relativement aux données d'extinction pour les arrangements D120, D130 et D140, ces écarts se réduisent à l'approche des grands diamètres D150 et D160 et disparaissent pour D170. Les différences en question sont vraisemblablement liées aux physiques d'acquisition de chacun des signaux. Ainsi, le signal d'extinction est la somme des termes de diffusion et d'absorption du faisceau incident. Pour des sphères de dimensions 200 nm, le terme de diffusion domine celui d'absorption et chacun d'eux pointe à des maxima distincts en longueurs d'onde [Messinger 1981²⁰¹, Benrezzak 2001²⁰²]. Ce type de comportement rapporté pour des sphères est probablement transférable au cas de disques de tailles équivalentes.

Le signal de photoémission quant à lui reflète la distribution du champ proche optique à proximité immédiate de la surface géométrique de l'objet, en deçà jusqu'à une profondeur liée à l'épaisseur de peau du champ électromagnétique (~ 30 nm dans Au pour un photon de longueur d'onde 800 nm) et au-delà suite au débordement de la distribution électronique sur une distance de l'ordre de la longueur de Fermi (« spill out effects », ~ 0.1 nm) [Cinchetti 2005²⁰³, Kubo 2005²⁰⁴].

En conclusion, ce travail démontre les possibilités de la microscopie de photoémission d'électrons pour la cartographie haute résolution du champ proche optique à la surface immédiate d'objets métalliques individuels (réservoir d'électrons). Elle constitue en cela une alternative d'intérêt aux microscopies à balayage de sonde d'usage courant dans le domaine de la plasmonique.

II.3 Plasmons-polaritons & microscopie de photoémission d'électrons.

Short Range Plasmon Resonators Probed by Photoemission Electron Microscopy. L. Douillard, F. Charra, Z. Korczak, P.-M. Adam, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, P. Royer. *Nano Letters* **8** (2008) 935-940

La miniaturisation de composants optiques se heurte à la barrière de la diffraction, i.e. l'impossibilité pratique de confiner une onde électromagnétique en-deçà de sa longueur d'onde naturelle λ_0 . Cette contrainte est susceptible d'être levée par l'emploi d'ondes plasmons-polaritons de surface (*surface plasmon polariton waves SPPs*). Un plasmon-polariton est une onde électromagnétique couplée à une oscillation plasma de surface confinée à l'interface entre un métal et un diélectrique. Au titre d'onde électromagnétique, elle possède une haute fréquence de travail, au titre d'onde de charge sa longueur d'onde est réduite (vitesse finie). Au final les ondes plasmons-polaritons de surface offrent l'opportunité unique de réduire la taille de composants optiques [Barnes 2003²⁰⁵].

²⁰¹[Messinger 1981] B. J. Messinger, K. Ulrich von Raben, R. K. Chang, P. W. Barber, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 649

²⁰²[Benrezzak 2001] S. Benrezzak, P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, P. Royer, *Surf. Sci.* **491** (2001) 195

²⁰³[Cinchetti 2005] M. Cinchetti, A. Gloskovskii, S. A. Nepjiko, G. Schönhense, H. Rochholz, M. Kreiter, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 47601

²⁰⁴[Kubo 2005] A. Kubo, K. Onda, H. Petek, Z. Sun, Y. S. Jung, H. K. Kim, *Nano. Lett.* **5** (2005) 1123

²⁰⁵[Barnes 2003] Barnes, W. L., Dereux, A., Ebbesen, T. W., *Nature* **424** (2003) 824

Ce travail illustre la transposition aux fréquences optiques d'un dispositif radioélectrique élémentaire, en l'occurrence une antenne. Une antenne permet la conversion symétrique d'une onde propagative en une composante localisée. Dans sa plus simple expression une antenne se présente sous la forme d'un conducteur cylindrique, dont la longueur L est dans un rapport simple avec la longueur d'onde de l'onde électromagnétique à capter (resp. émettre). Dans le domaine des fréquences optiques et pour des tailles nanométriques, le phénomène ondulatoire pertinent est une onde plasmon-polariton. Pour des sections de conducteurs significativement réduites au regard de la distance d'atténuation du champ plasmonique, le couplage des ondes de surface se manifeste par l'émergence de modes plasmons fortement couplés. L'un d'eux correspond à une onde de type plasmon polariton dite de courte portée (*short range plasmon polariton wave* SR-SPP), voire lente (*slow plasmon polariton wave* SL-SPP) en raison de son caractère hautement dissipatif [Stockman 2004²⁰⁶, Søndegaard 2007²⁰⁷]. Ce mode, aisément imagé par microscopie de photoémission d'électrons, est omniprésent au sein des dispositifs optiques de dimensions ultimes. Cet article a pour objet l'étude fonctionnelle de nanoantennes plasmons (résonateurs de plasmons polaritons de courte portée). L'ensemble des investigations est mené par microscopie de photoémission d'électrons.

Expérience.

L'échantillon principal consiste en une matrice 6 x 6 de bâtonnets Au nanofabriquée par lithographie électronique (*electronic beam lithography* EBL). Le substrat employé est un verre de silice recouvert de 95 nm d'oxyde d'indium étain (*indium tin oxide* ITO). La matrice, de dimension latérale 80 μm , possède une symétrie carrée. Le pas de gravure L est fixe et vaut 10 μm . Les éléments de cette matrice correspondent à des bâtonnets de diamètres 30 nm et de longueurs variables ℓ . Ces longueurs explorent l'intervalle [50 nm, 925 nm] par pas de 25 nm de gauche à droite et de haut en bas. En parallèle de longs fils cylindriques sont accessibles, ils partagent un diamètre de 30 nm pour une longueur totale de 4 μm (4000 nm).

La source d'excitation et le microscope de photoémission d'électrons mis en œuvre correspondent à l'instrumentation précédemment décrite, cf. **Plasmonique d'objets individuels**.

Mesures – Imagerie PEEM.

La réalisation de résonateurs plasmons opérant dans la gamme des fréquences optiques s'appuie sur les propriétés de guidage des conducteurs métalliques de section sublongueur d'onde [Diltbacher 2005²⁰⁸]. Quantitativement, un plasmon-polariton excité le long d'une interface plane Au\vide par un photon de 800 nm de longueur d'onde possède une distance d'atténuation du champ de, respectivement, 25 nm coté métal et 625 nm coté vide (décroissance en 1/e de l'amplitude de champ perpendiculairement au plan d'interface). En première approximation, les objets cylindriques précédemment décrits sont assimilables à des structures à deux interfaces de type vide\métal\vide distantes de 30 nm. Le couplage des interfaces est significatif et les modes propagatifs pertinents sont des plasmons polaritons de courtes portées [Stockman 2004, Søndegaard 2007]. La propagation de ce type de plasmon est fortement liée au milieu métallique, en particulier les frontières géométriques des objets constituent autant de zones miroirs susceptibles d'être mises à profit pour la réalisation de résonateurs.

L'étude débute par l'examen d'un guide plasmon de géométrie simple, à savoir un fil de section sublongueur d'onde. La figure II.3.1 (a) présente une image de microscopie à balayage (MEB) d'un objet de ce type long de 4 μm (= 4000 nm) pour une section de 35 x 30 nm². La figure II.3.1 (b) donne sa cartographie de champ sous excitation proche IR obtenue par microscopie d'émission d'électrons et la figure (c) décrit le profil longitudinal du rendement de photoémission correspondant. L'image PEEM constitue une observation directe de la **propagation d'une onde plasmon-polariton** le long du fil. Expérimentalement, nous observons une figure d'interférences stationnaires à chacune des deux extrémités du fil. Les périodes mises en jeu sont distinctes : sur le bord d'attaque du faisceau laser (bord gauche) la valeur de la période est $\lambda_m = 466$ nm, au bord opposé (bord droit) elle est plus petite et vaut $\lambda_p = 256$ nm.

²⁰⁶[Stockman 2004] Stockman, M. I., *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 137404

²⁰⁷[Søndegaard 2007] Søndegaard, T.; Bozhevolnyi, S., *Phys. Rev. B* **75** (2007) 73402

²⁰⁸[Diltbacher 2005] Diltbacher, H.; Hohenau, A.; Wagner, D.; Kreibig, U.; Rogers, M.; Hofer, F.; Aussenegg, F. R.; Krenn, J. R. *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 257403-257406.

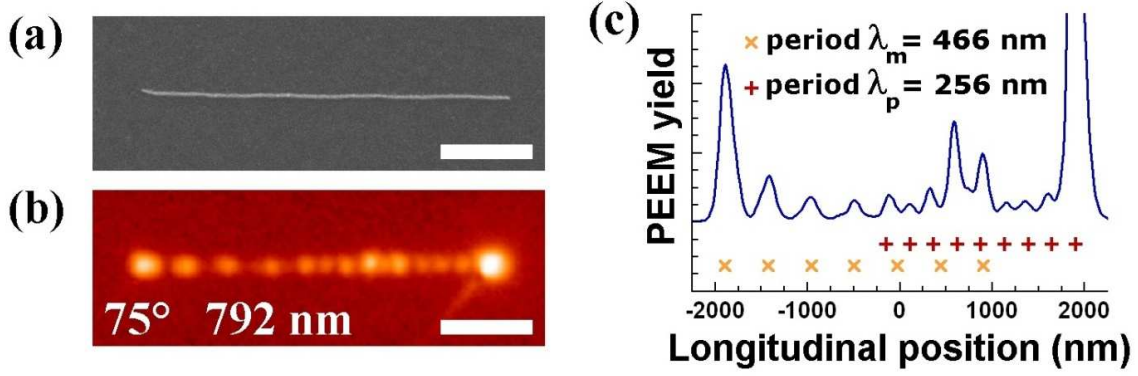


Figure II.3.1 Excitation optique d'un nanofil Au hors résonance. (a) image MEB d'un fil Au unique de longueur 4 μm et de section 35 x 30 nm². (b) idem, imagerie PEEM sous excitation laser suivant l'axe longitudinal de l'objet, angle d'incidence $\alpha = 75^\circ$ (incidence rasante), longueur d'onde d'excitation $\lambda_0 = 792 \text{ nm}$ (1.565 eV), polarisation p, densité de puissance 110 MW/cm², résolution PEEM (16,84) 41 nm, échelle des couleurs logarithmique. (c) profil du rendement de photoémission. Barres d'échelle spatiale 1 μm .

Les observations expérimentales sont interprétables sur la base d'une propagation longitudinale d'une onde de charge le long d'un fil 1D sous excitation plein champ. Ce mouvement obéit à une équation d'onde de Helmholtz augmentée des termes d'excitation et d'amortissement, cf. équation (1).

$$\partial_i^2 F = V_\phi^2 \partial_x^2 F + \frac{1}{\tau} \partial_t F + \frac{qE_0}{m_q} e^{i(\omega t - k_{//} x)} \quad (1)$$

F [m] représente l'amplitude de déplacement des charges relativement à leurs positions d'équilibre le long de l'axe longitudinal x du fil, V_ϕ [m/s] est la vitesse de phase de l'onde plasmon-polariton, τ [s] sa durée de vie et $E_0 e^{i(\omega t - k_{//} x)}$ [V/m] le champ laser d'excitation appliqué à la charge q de masse m_q . L'équation (1) possède pour solution générale (2) :

$$F(x, t) = (A_p e^{+iKx} + A_m e^{-iKx} - \frac{qE_0 / m_q}{V_\phi^2 (K^2 - k_{//}^2)} e^{-ik_{//}x}) e^{i\omega t}, \quad K = \left(\frac{\omega^2 - i\omega/\tau}{V_\phi^2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Cette solution correspond à deux oscillations plasmons de vecteurs d'onde complexes opposés resp. $+K$ et $-K$ avec $K = K_1 + iK_2$, auxquelles est superposée une onde forcée liée au terme d'excitation de vecteur d'onde $k_{//}$, projection du vecteur d'onde du champ d'excitation sur l'axe longitudinal de l'objet. La composante imaginaire K_2 rend compte de l'amortissement de l'onde de charge et correspond à une distance d'atténuation de l'intensité du plasmon-polariton $L_{\text{SR-SPP}} = 2\pi/K_2$ [m]. En raison du caractère fini du conducteur filiforme, les modes propres ($+K$, $-K$) se manifestent à partir des extrémités (conservation du vecteur d'onde). Au bord d'attaque les composantes libre et forcée ($+K$, $k_{//}$) se propagent dans la même direction, leur figure d'interférences possède pour période λ_m avec $\Delta K_m = K_1 - k_{//} = 2\pi/\lambda_m$. Au bord fuyant (bord opposé), ces termes ($-K$, $k_{//}$) sont contrepropagatifs et la période attendue est de moindre amplitude λ_p avec $\Delta K_p = K_1 + k_{//} = 2\pi/\lambda_p$ [Salomon 2002²⁰⁹].

Les mesures des périodes de battement (λ_m , λ_p) rapportées figure II.3.1 permettent de déterminer la longueur d'onde de l'onde plasmon-polariton $\lambda_{\text{SR-SPP}}$ par deux voies indépendantes. La valeur moyenne obtenue vaut $\lambda_{\text{SR-SPP}} = 335 \text{ nm} \pm 35 \text{ nm}$. Cette valeur est à comparer à la longueur d'onde attendue pour un plasmon se propageant, dans les mêmes conditions, le long d'une interface plane Au\vide, $\lambda_{\text{SPP}} = 774 \text{ nm}$ [Raether 1988²¹⁰] (compression de la lumière d'un facteur 2.3) et traduit l'aspect fortement couplé du mode de plasmon lent SR-SPP.

L'ajustement au sens des moindres carrés du profil du rendement de photoémission permet également la détermination de la distance d'atténuation $L_{\text{SR-SPP}}$. La valeur obtenue vaut $L_{\text{SR-SPP}} = 3.3 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$. À

²⁰⁹[Salomon 2002] Salomon, L.; Bassou, G.; Aourag, H.; Dufour, J. P.; de Fornel, F.; Carcenac, F.; Zayats, A. V. *Phys. Rev. B* **65** (2002) 125409-125413

²¹⁰[Raether 1988] Raether, H. *Springer Tracts in Modern Physics* (1988) 111

nouveau une comparaison directe avec la distance attendue dans le cas d'une interface Au\vide parfaitement plane, $L_{SPP}(800 \text{ nm}) = 44.5 \text{ } \mu\text{m}$ [Raether 1988²¹¹] rend compte du caractère fortement dissipatif de la propagation du mode couplé et justifie la dénomination d'onde plasmon-polariton de courte portée.

Une modélisation théorique [Klyuchnik 2003²¹², Novotny 2007²¹³] du mode de propagation d'un plasmon-polariton le long d'un conducteur cylindrique de section sublongueur d'onde rend compte des mesures expérimentales longueur d'onde et distance d'atténuation pour un cylindre de rayon $R = 19.5 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ en accord avec la métrologie des échantillons obtenue par microscopie électronique.

La description générale ci-dessus peut être affinée par la prise en compte de conditions aux limites appropriées. En effet, en première approximation, l'amplitude de déplacement des électrons s'annule aux extrémités du fil $F(\pm \ell/2, t) = 0$ et la solution particulière s'écrit :

$$F(x, t) = \frac{qE_0 / m_q}{V_\phi^2 (K^2 - k_\parallel^2)} \left(\frac{\cos(k_\parallel L / 2)}{\cos(KL / 2)} \cos(Kx) + i \frac{\sin(k_\parallel L / 2)}{\sin(KL / 2)} \sin(-Kx) + e^{-ik_\parallel x} \right) e^{i\omega t} \quad (3)$$

Au-delà du comportement précédemment décrit la solution obtenue met en lumière l'existence de résonances de type Fabry-Pérot associée à l'annulation des dénominateurs $\cos(KL/2)$ et $\sin(KL/2)$, soit une condition de résonance du type $K_1 \ell = m\pi$ où m désigne l'ordre du mode. Ces résonances traduisent une figure d'interférence stationnaire entre composantes $(+K, -K)$ et se manifestent pour des tailles d'objet significativement réduites au regard de la distance d'atténuation $\ell \ll L_{SR-SPP}$. La condition de résonance $K_1 \ell = m\pi$ peut être exprimée en fonction de la longueur d'onde naturelle λ_0 de la source au moyen d'une approximation récemment proposée par L. Novotny [Novotny 2007], cf équation (4).

$$\lambda_{SR-SPP} = 2\pi R \left(a_1 + a_2 \frac{\lambda_0^p}{\lambda_0^p} \right) \quad (4)$$

λ_0^p désigne la longueur d'onde plasma du métal de Drude considéré ($\lambda_0^p(\text{Au}) = 138 \text{ nm}$); (a_1, a_2) sont des coefficients numériques traduisant l'influence du milieu diélectrique de l'objet.

Au final, nous obtenons une expression simple de la **condition de résonance d'une nanoantenne plasmon en fonction de la longueur d'onde dans le vide de la source d'excitation**.

$$\lambda_0^{\text{Res}}(m) = \frac{\lambda_0^p}{a_2} \left(\frac{1}{m\pi} \frac{L + 2R}{R} - a_1 \right) \quad (5)$$

Il est à noter que cette expression prend en compte le retard de phase lié aux extrémités du bâtonnet via la considération de sa « longueur électrique » $\ell + 2R$ en lieu et place de sa longueur géométrique ℓ [Novotny 2007].

Nous avons testé la validité de l'expression ci-dessus au moyen d'une étude systématique par microscopie de photoémission d'électrons de l'occurrence de résonances au sein d'une matrice de bâtonnets de longueurs géométriques variables. La figure II.3.2 synthétise les résultats expérimentaux. (a) rappelle la description géométrique de la matrice 6×6 de bâtonnets étudiés ; (b) montre une image MEB de l'un deux ($\ell = 375 \text{ nm}$) ; (c) et (d) rapportent le comportement de la matrice de bâtonnets sous excitation pour deux angles d'incidence et deux longueurs d'onde d'excitation spécifiques, soient respectivement ($\alpha = 0^\circ$, $\lambda_0 = 790 \text{ nm}$) et ($\alpha = 75^\circ$, $\lambda_0 = 802 \text{ nm}$) ; (e) et (f) sont les prédictions numériques de la réponse spectrale de la matrice dans les conditions d'excitation (c) et (d) sur la base des expressions (3) & (5). À noter que le profil de champ est lié à la distribution longitudinale de charge, soit $\partial_x F$. Dans le cas de surface Au, le courant de photoémission correspond à une absorption à trois photons, en conséquence l'intensité du signal de résonance est prise égale

à $\int_{-\ell/2}^{+\ell/2} (\partial_x F)^6$.

²¹¹[Raether 1988] Raether, H. *Springer Tracts in Modern Physics* 1988, 111

²¹²[Klyuchnik 2003] Klyuchnik, A. V.; Kurganov, S. Y.; Lozovik, Y. E. *Phys. of the Sol. St.* **45** (2003) 1327-1331

²¹³[Novotny 2007] Novotny, L. *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 266802-266805

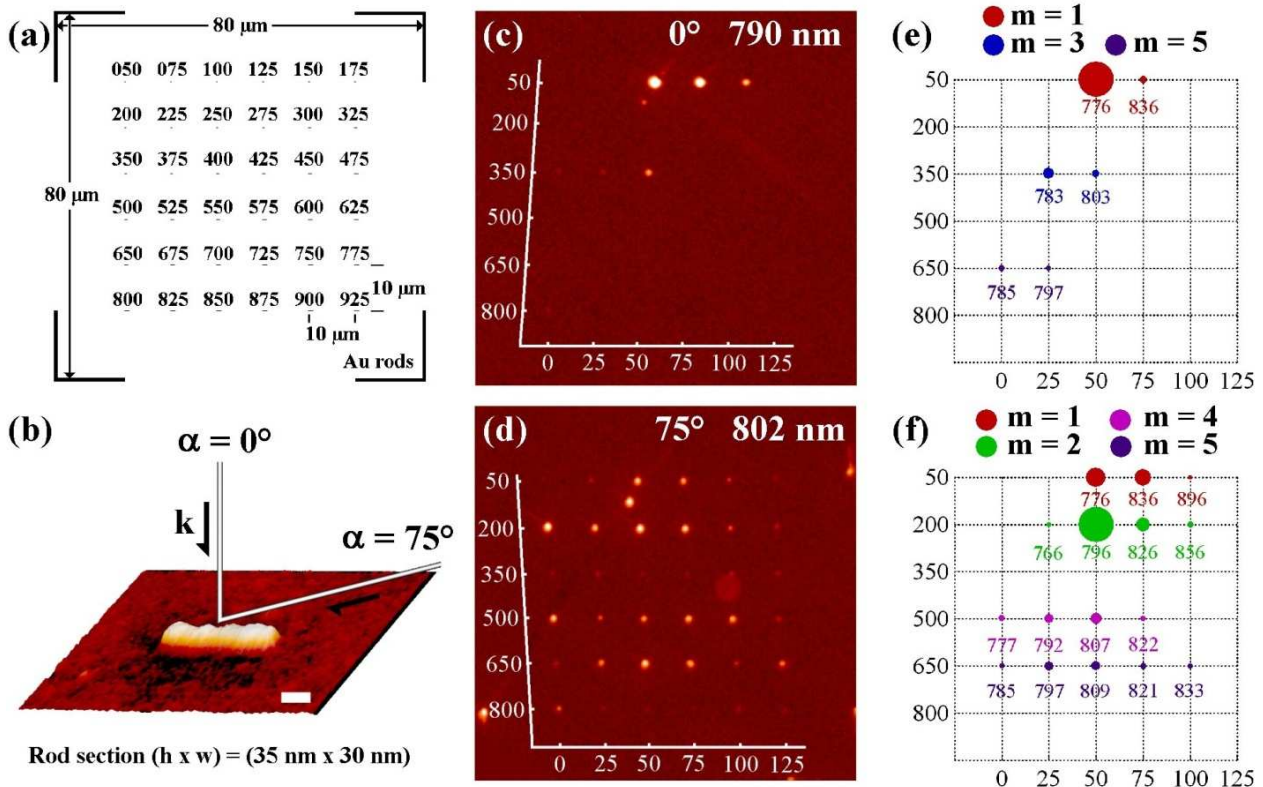


Figure II.3.2 Étude systématique de résonateurs plasmons-polaritons de longueurs variables. (a) matrice 6x6 de bâtonnets de longueurs ℓ variables, dimension latérale 80 μm , pas de gravure 10 μm . Les éléments de cette matrice correspondent à des bâtonnets de diamètre 30 nm et de longueurs variables ℓ . Les longueurs explorées couvrent l'intervalle [50 nm, 925 nm] par pas de 25 nm de gauche à droite et de haut en bas, (b) image MEB du bâtonnet $\ell = 375$ nm. Barre d'échelle 100 nm. Géométries d'excitation, (c) image PEEM de la matrice sous excitation proche IR. Champ de vue 80 μm , incidence normale $\alpha = 0^\circ$, excitation longitudinale, longueur d'onde d'excitation 790 nm, densité de puissance 40 MW/cm². Échelle de couleurs logarithmique, (d) idem (c) incidence rasante $\alpha = 75^\circ$, longueur d'onde d'excitation $\lambda_0 = 802$ nm, polarisation p, (e, f) Réponses spectrales théoriques de la matrice de résonateurs. Pour chaque longueur ℓ le chiffre mentionné correspond à la longueur d'onde à résonance $\lambda_0^{\text{Res}}(m)$ prédite par l'équation (5). La surface d'un spot traduit l'intensité calculée à partir de l'équation (3) pour $L_{\text{SR-SPP}} = 3300$ nm, $R = 16.5$ nm et un processus d'absorption à trois photons. La couleur d'un spot indique l'ordre de résonance m . (e) $\alpha = 0^\circ$, (f) $\alpha = 75^\circ$.

Compte tenu de la simplicité du modèle (bâtonnet cylindrique, milieu diélectrique homogène, absence de variable d'ajustement), l'accord théorie expérience est très satisfaisant. En particulier :

- (i) Sous incidence normale ($k_{\parallel} = 0$) les ordres pairs $m = 2n$ sont systématiquement éteints. Ces mêmes ordres sont par contre attendus et observés sous incidence rasante,
- (ii) Pour les bâtonnets de la première ligne $50 \text{ nm} \leq \ell \leq 175$ nm, la résonance principale est centrée sur $\ell = 100$ nm. Un examen à haute résolution (cf. infra) confirme le caractère dipolaire $m = 1$ de la résonance expérimentale,
- (iii) L'ordre des résonances augmente avec la longueur des bâtonnets. Ordre dipolaire $m = 1$ pour $50 \text{ nm} \leq \ell \leq 175$ nm, ordre $m = 2$ pour $225 \text{ nm} \leq \ell \leq 300$ nm, ordre quadrupolaire $m = 3$ pour $350 \text{ nm} \leq \ell \leq 475$ nm, ordre $m = 4$ pour $500 \text{ nm} \leq \ell \leq 625$ nm et ordre $m = 5$ pour $650 \text{ nm} \leq \ell \leq 775$ nm.

L'analyse d'objets uniques constitue l'un des points forts de la microscopie de photoémission d'électrons. Ainsi, il est possible de confirmer l'ordre de résonance attendu par un examen haute résolution de la distribution du champ proche optique de l'objet à résonance. La figure II.3.3 illustre cet aspect pour les ordres dipolaire $m = 1$ figures (a, b, c) et quadrupolaire $m = 3$ figures (d, e, f). Pour rappel le profil de champ est lié à la distribution longitudinale de charge, soit $\partial_x F$. Dans le cas de surface Au, le courant de photoémission correspond à une absorption à trois photons, par suite la distribution de champ correspond rigoureusement à $(\partial_x F)^6$.

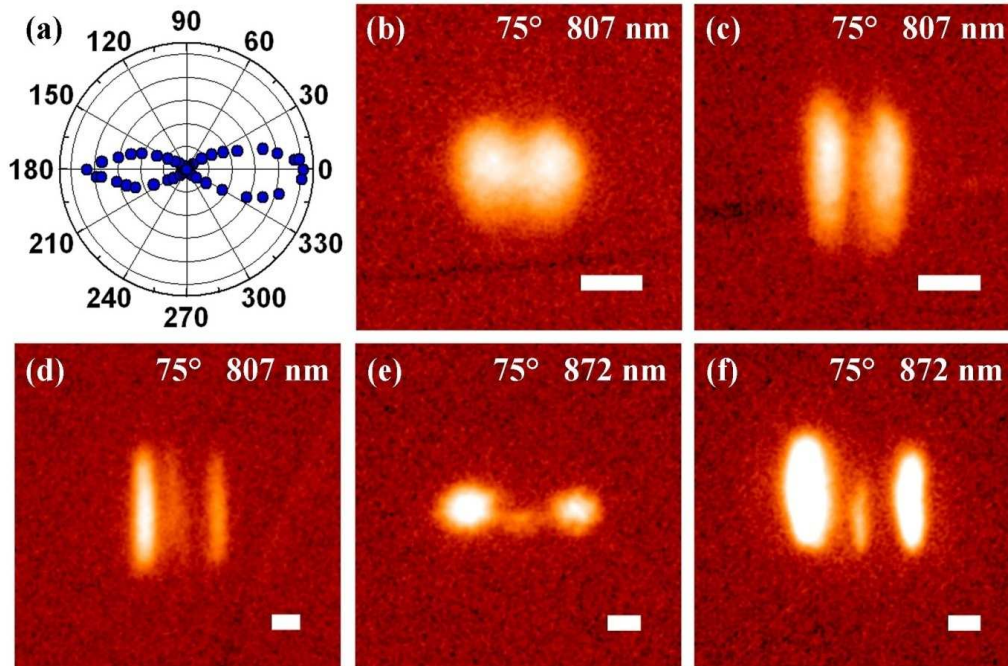


Figure II.3.3 Mesures PEEM de bâtonnets Au individuels à résonance. (a) diagramme polaire du rendement de photoémission en fonction de la polarisation dans le plan pour le bâtonnet $\ell = 100$ nm ($\alpha = 0^\circ$, $\lambda_0 = 800$ nm, $P = 43$ MW/cm²) ; (b) imagerie PEEM du mode de résonance dipolaire du bâtonnet $\ell = 100$ nm ($\lambda_0 = 807$ nm, $P = 75$ MW/cm²). La résolution (16, 84) vaut 41 nm (c) idem avec une résolution longitudinale de 25 nm, (d) imagerie PEEM du mode de résonance quadrupolaire du bâtonnet $\ell = 250$ nm ($\lambda_0 = 807$ nm, $P = 100$ MW/cm²), (e) idem (d) pour l'objet $\ell = 325$ nm ($\lambda_0 = 872$ nm, $P = 55$ MW/cm²). (f) idem (e) avec une meilleure résolution longitudinale. Pour les figures (b) à (f) l'incidence est rasante $\alpha = 75^\circ$, la polarisation est p suivant l'axe longitudinal des objets.

En conclusion, ce travail rend compte de la transposition aux fréquences optiques et aux dimensions nanométriques d'un dispositif électromagnétique élémentaire, en l'occurrence une antenne. À l'image de son homologue radioélectrique, une antenne nanométrique présente des résonances géométriques, toutefois la longueur d'onde pertinente à prendre en considération est celle du mode de plasmon-polariton de l'objet en lieu et place de la longueur d'onde naturelle de l'onde électromagnétique en interaction. Ce travail, réalisé sur objets métalliques nanolithographiés, illustre les possibilités de la microscopie de photoémission d'électrons dans le domaine de la plasmonique.

Conclusion & perspectives.

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur la fabrication et l'investigation des propriétés de structures d'intérêt de dimensions nanométriques à la surface d'un solide. L'originalité de ma démarche repose sur l'emploi de processus spontanés d'auto-organisation spatiale comme outils de nanostructuration planaire. Ces travaux relèvent des efforts de recherche consacrés au développement de la thématique nanoscience par voie ascendante.

Sur le plan de l'**élaboration de structures nanométriques**, deux aspects ont été plus particulièrement abordés. Il s'agit des instabilités cinétiques de croissance et des processus d'auto-assemblage supramoléculaire à la surface d'un solide. Le premier désigne le fruit de processus hors d'équilibre intrinsèques à la croissance par épitaxie d'un matériau. Ces instabilités morphologiques, issues de la compétition entre forces antagonistes, structurent efficacement l'interface de croissance à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Le second vise à la maîtrise des interactions molécule\substrat en vue de piloter finement la physique d'assemblage de molécules dans le plan d'une surface. Dans une seconde partie de ce mémoire, j'ai rapporté les grandes lignes de travaux consacrés à l'étude des **propriétés physiques** et la mise en valeur des aspects fonctionnels de ces nanostructures. À nouveau deux thématiques ont fait plus particulièrement l'objet de développements. Il s'agit de la plasmonique de nano-objets métalliques et l'études des architectures supramoléculaires. Au cours des prochaines années, j'envisage de poursuivre les travaux engagés sur ces deux derniers axes. Ils possèdent en effet de forts recoupements potentiels (plasmonique moléculaire...)

Axe de recherche plasmonique. La plasmonique occupe une place unique à la frontière entre optique et physique du solide. Par suite, elle promet davantage que ses disciplines parentes prises individuellement. En autres objectifs majeurs citons la maîtrise d'une onde optique (fréquence $10^2 - 10^3$ THz) aux dimensions de la physique du solide (échelle 10 nm).

Un défi important au développement de cette discipline est l'accès à des moyens d'investigation expérimentaux performants, en particulier en termes de cartographie du champ proche optique. Aujourd'hui, l'outil de prédilection mis en avant est la microscopie de champ proche optique - *scanning near field optical microscopy* SNOM -. Il s'agit d'une microscopie à balayage de sonde issue des développements de la microscopie tunnel. Son point fort, une aptitude à cartographier le champ proche optique à l'échelle de la centaine de nanomètres, est contrebalancé par l'occurrence de perturbations significatives inhérentes à la présence de la sonde dans l'espace de mesure.

Depuis plusieurs années, je m'attache à promouvoir des moyens d'investigation autres sur la base d'outils de la physique du solide, en particulier la microscopie de photoémission d'électrons - *photoemission electron microscopy* PEEM. Cette dernière exploite la distribution spatiale des photoélectrons émise par une surface. Le principe d'imagerie relève de l'optique électronique et ne fait intervenir aucune sonde physique dans l'espace de mesure. Le champ proche est imagé via un processus de relaxation non radiatif des modes de plasmons. En l'absence d'aberration, la résolution ultime accessible équivaut au libre parcours moyen inélastique des électrons photoémis. La qualité des mesures est d'emblée du niveau de celle des meilleures microscopies optiques en champ proche (résolution PEEM 25 nm) et ce, sans perturbation physique du mode de résonance plasmon de l'objet - *J. of Appl. Phys.* **101** (2007) 83518; *Nano Lett.* **8** (2008) 935 -.

Un premier pas sera de mener à bien l'ensemble des projets initiés dans ce sens : projet ANR PNANO PEEMPlasmon période 2009 - 2011, projet Carnot Plasmonique période 2009 - 2010, projet CEA Nanosciences période 2009 - 2010. Ces travaux ont pour objets la validation de la photoémission d'électrons au titre d'outil pour la plasmonique et la compréhension de la physique des plasmons sur un plan fondamental : géométrie des objets, nature des interfaces métal/diélectrique, influence des défauts (taux de cristallinité, dislocations...)... Ce type d'outil est également susceptible de réaliser des études relatives à la dynamique de plasmons-polaritons via l'exploitation de mesures pompe-sonde. Au-delà des aspects fondamentaux, nous attendons également des contributions de valeur pour l'étude de dispositifs innovants tant passifs (filtres, miroirs, lentilles, guides...), qu'actifs (commutateurs...). Cet objectif passe par la prise de contact avec des équipes en pointe dans les domaines de la nanofabrication (voies descendante & ascendante), de la caractérisation optique et de la modélisation théorique. Des démarches en ce sens sont en cours à l'échelle nationale (Université de Troyes LNIO, Institut d'Optique LCFIO, CEA Grenoble LETI) et européenne (Université de Munich, Allemagne).

En parallèle aux objectifs physiques, les prochaines années viseront à optimiser l'équipement actuel aux fins de la plasmonique (correction des aberrations de l'instrument - résolution visée 2 nm -, optimisation de la partie excitation optique, mise en place de mesures pompe-sonde...).

Axe de recherche architectures supramoléculaires. J'envisage également de maintenir une activité significative quant à l'étude des architectures supramoléculaires aux interfaces solide/liquide et solide/vide *Nano Lett.* **6** (2006) 1360; *Adv. Mater.* **18** (2006) 2954; *Ang. Chem.-Int. Ed.* **46** (2007) 7404; *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 14058; *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 190. Les récents travaux du laboratoire en termes de découplage de molécules d'une surface via l'insertion de motifs colonnaires au sein de la matrice autoassemblée permettent d'envisager une large gamme d'études d'optique aux échelles moléculaires - *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 1. L'idée directrice est de mettre à profit les possibilités de positionnement fin dans le plan et de découplage suivant la troisième dimension des autoassemblages supramoléculaires pour produire des arrangements de molécules optiquement actives.

Les possibilités d'ingénierie du champ proche optique offertes par la plasmonique des milieux métalliques, notamment en matière d'exaltation de champ, permettent désormais d'envisager la caractérisation optique d'une molécule unique. À l'inverse, les assemblages d'entités moléculaires optiques sont susceptibles de piloter une onde plasmon. Ces possibilités initiées par les études de type SERS – *surface enhanced Raman spectroscopy* – sont appelées à de rapides développements dans le cadre de la plasmonique moléculaire.

Les développements envisagés relèvent (i) de la compréhension de la physique d'autoassemblage en vue de leur mise à profit dans le cadre d'une approche de nanofabrication par voie ascendante, (ii) de travaux sur des molécules optiquement actives d'intérêts insérées dans un autoassemblage support, (iii) de recoupement avec l'axe plasmonique soit en termes de synthèses de nanostructures, soit en termes d'effets physiques (couplage).

Annexe 1. Symboles & Notations

- a_0 paramètre de la maille de volume (monocristal CFC) [L]
 a paramètre de la maille de surface (plan CFC (hkl)) [L]
 b^2 diffusivité d'une marche isolée (excursion par site du front de marche) [L²]
 c concentration d'adatoms au niveau d'un plan, d'une terrasse [atomes/L²]
 c_{eq} concentration d'adatoms à l'équilibre thermodynamique $c_{eq} = e^{-4\epsilon/kT}/a^2$ [atomes/L²]
 c_{ma}^0 concentration d'adatoms en bord de marche droit $c_{ma}^0 = e^{-2\epsilon/kT}/a$ [atomes/L]
 c_{ma} concentration d'adatoms mobiles en bord de marche [atomes/L]
 D coefficient de diffusion d'un adatome sur une terrasse, un plan [L²/s]
 D_{ma} coefficient de diffusion d'un adatome sur un bord de marche droit [L/s]
 D_S constante macroscopique de diffusion de terrasse $D_S = \Omega c_{eq} D$ [L²/s]
 D_L constante macroscopique de diffusion le long de la marche $D_L = a c_{ma} D_{ma}$ [L/s]
 D_0 préfacteur de diffusion $D_0 = a^2 \cdot kT / \hbar$ [L²/s]
 d_+ longueur d'attachement sur un front de marche ascendant [L]
 d_- longueur d'attachement sur un front de marche descendant [L]
 E_D barrière d'activation de diffusion [eV]
 E_m barrière d'activation de diffusion sur bord de marche droit [eV]
 f énergie libre d'une surface vicinale [eV/L²]
 F flux d'atomes incidents [atomes/L².s]
 F_{eq} flux de désorption à l'équilibre thermodynamique $F_{eq} = c_{eq}/\tau_{des}$ [atomes/L².s]
 k constante de Boltzmann $k = 1.637 \cdot 10^{-5}$ eV/s,
 h constante de Planck $h = eV \cdot s$
 \hbar constante réduite de Planck $\hbar = h / 2\pi$
 i nombre d'adatoms dans un germe stable [atomes]
 J flux de matière en surface [1/L.s]
 L_D longueur de diffusion $L_D = \sqrt{D\tau_{des}}$ [L]
 L_{ES} longueur de Ehrlich-Schwöbel [L]
 ℓ_n largeur de la terrasse n [L]
 ℓ largeur de terrasse [L]
 L_{nucl} longueur de nucléation [L]
 m densité de marches d'une surface vicinale [L]
 T température absolue du substrat [K]
 α_{des} angle de désorientation d'une surface vicinale relativement au plan de haute symétrie de référence [°]
 β énergie libre par unité de longueur d'une marche isolée [eV/L]
 $\tilde{\beta}$ rigidité de ligne d'une marche isolée [eV/L]
 ϵ énergie de formation d'un cran en bord de marche [eV]
 v_+ coefficient cinétique d'attachement sur un front de marche ascendant (plan inf.) [L/s]
 v_- coefficient cinétique d'attachement sur un front de marche descendant (plan sup.) [L/s]
 θ taux de couverture déposé par croissance [MC] (Cu(001) 1 MC = $1.54 \cdot 10^{15}$ atomes/cm²)
 τ_{des} temps caractéristique de désorption d'un adatome [s]
 τ_{nucl} temps caractéristique de nucléation d'un germe stable [s]

Annexe 2. Liste des acronymes

ARPES *angle resolved photoemission spectrometry*
CPK *Corey, Pauling, Koltun*
EBL *electronic beam lithography*
CFC *cubique à faces centrées*
GIXD *grazing incidence X-ray diffraction*
HAS *helium atom scattering*
HOMO *highest occupied molecular orbital*
HOPG *highly ordered pyrolytic graphite*
ISE *inverse Schwoebel effect*
ITO *indium tin oxide*
LDA *local density approximation*
LEEM *low energy electron microscopy*
LUMO *lowest unoccupied molecular orbital*
MEIS *medium energy ion scattering*
MEB *microscopie à balayage*
nPPE *n photon photoemission 3PPE*
PAH *polyaromatic hydrocarbons*
PEEM *photoemission electron microscopy*
PED *photoelectron diffraction*
SERS *surface enhanced Raman spectroscopy*
SNOM *scanning near field optical microscopy*
SR-SPP *short range plasmon polariton wave*
SL-SPP *slow plasmon polariton wave*
SPP *surface plasmon polariton wave*
STM *scanning tunneling microscopy*

Chercheur au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives CEA
Centre d'étude de Saclay - CEA Saclay, bât. 466
Direction des sciences de la matière - DSM
Institut rayonnement matière de Saclay - IRAMIS
Service de physique et chimie des surfaces et interfaces - SPCSI
Laboratoire d'électronique et nanophotonique organique - LEPO

50 publications dans des revues à comité de lecture, facteur Hirsch = 17,
Encadrement direct de 3 thèses, participation à l'encadrement de 2 thèses.

Cursus

- Oct. 94 *Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI, spécialité science des matériaux. Apport de la spectrométrie d'absorption X à l'étude des modifications de structures électronique et atomique dans différents oxydes.* Direction J.-F. Petroff (Paris VI), J.-P. Duraud (CEA),
- Sept. 90 *Diplôme d'étude approfondie de l'université de Caen, spécialité science des matériaux (mention B),*
- Juin 90 *Diplôme d'ingénieur de l'école nationale supérieure d'ingénieurs de Caen ENSICAEN (rang 7/102),*
- Juin 87 *Diplôme universitaire de technologie de l'université du Mans, spécialité chimie (rang 1/96),*
- Juin 85 *Baccalauréat série C (mention AB).*

Parcours professionnel

- Mars 95... Chercheur CEA, physique des surfaces
Laboratoire de nanophotonique (2004 - ...) - Animateur F. Charra CEA
✧ plasmonique,
✧ architectures supramoléculaires bidimensionnels – *Participation à l'encadrement de 2 thèses,*
Laboratoire nanostructures autoorganisées (1997 - 2004) - Animateur H.-J. Ernst CEA
✧ phénomènes d'autoorganisation hors d'équilibre, instabilités cinétiques de croissance – *Encadrement de 2 thèses,*
Laboratoire surfaces et interfaces des matériaux avancés (1995 - 1997) - Animateur P. Soukiassian Paris XI
✧ physique des surfaces de semiconducteurs – *Encadrement d'une thèse*
séjour à l'université de Madison Wisconsin, États – Unis.

Enseignement

- Sept. 98... Enseignant *master 2 R&P méthodes physico-chimiques d'élaboration et de caractérisation des matériaux et des microsystèmes en couches minces*, (ECMCM) de l'université Paris sud (Paris XI) – Spectrométries de surface, 22 heures/an (2003 - ...). Responsable pédagogique d'étudiants stagiaires,
Enseignant *master 2 Pro instrumentation et méthodes physico-chimiques d'analyse* (IMPCA) de l'université Paris Sud (Paris XI) & CEA INSTN – Spectrométries de surface, 25 heures/an (1998 - 2002). Responsable pédagogique d'étudiants stagiaires,

Enseignant auprès de la société française du vide (SFV). **Formation pour adultes niveaux technicien et ingénieur** sur les spectrométries de surface, 5 à 10 heures/an (1999 - 2003).

Encadrement

Encadrements de thèse en cotutelle

Nicolas Néel. **Étude expérimentale de la croissance de surfaces vicinales de cuivre** soutenue le 7 janvier 2004. Direction J. Klein (Paris VII), H.-J. Ernst (CEA),

Thomas Maroutian. **Étude expérimentale d'instabilités de croissance des faces vicinales** soutenue le 18 décembre 2001. Direction J. Klein (Paris VII), H.-J. Ernst (CEA),

Fabrice Semond. **Contribution à l'étude des surfaces et interfaces de β -SiC(100) par photoémission utilisant le rayonnement synchrotron et par microscopie à effet tunnel : structure atomique, métallisation et passivation** soutenue le 19 décembre 1996. Direction P. Soukiassian (Paris XI).

Participations directes à l'encadrement de thèse

Claire Arrigoni. **Tamis moléculaires bidimensionnels autoassemblés** soutenue le 20 mai 2010. Direction Prof. A.-J. Attias (Paris VI) & F. Charra (CEA),

Guillaume Schull. **Dynamique d'autoassemblages moléculaires bidimensionnels** soutenue le 7 novembre 2006. Direction J.-F. Roch (École Normale Supérieure de Cachan), F. Charra (CEA).

Encadrements post-doctorants

Lee Hyun Seok (KR). **Plasmonique** (2009 – 2010) (avec R. Espiau CEA LETI),

Chawki Awada (LB). **Plasmonique de nanoobjets** (2009 - 2010),

Guillaume Laurent (F). **Plasmonique de nanoobjets** (2009),

Imad Arfaoui (F). **Étude d'autoassemblages moléculaires à l'interface liquide/solide** (2006),

Rolf Gerlach (DE). **Elaboration of nanostructures and study of thin specific properties** (1999),

Ian R. Collins (UK). **Surfaces de carbure de silicium** (1995).

Superviseur de nombreux stagiaires (niveaux DUT à post-doctorant)

Axel Huard. **Système d'acquisition d'un microscope à balayage de sonde à effet tunnel STM** (2006) IUT Paris XI,

Esther van Vroonhoven. DEA Université de Twente (NL), en visite au laboratoire pour une période de 6 mois (période 2000-2001),

Olivier Fauchoux. **Comportement à haute température des surfaces de β -SiC – Étude par microscopie tunnel**. DEA Physique des Solides Paris XI (1997),

Fabrice Amy. **Oxynituration au moyen du monoxyde d'azote de la face (100) du β -SiC** DEA Science des Matériaux Paris XI (1996),

Sandrine Rivillon. **Étude par photoémission de l'oxydation directe du carbure de silicium**. Maîtrise Physique et Applications de l'université Paris XI (1995),

Fabrice Amy. **Étude par photoémission utilisant le rayonnement synchrotron, de l'interface métal alcalin / carbure de silicium**. Maîtrise Physique et Applications de l'université Paris XI (1995),

(...)

Activités d'animation scientifique

Organisations de conférence

2nd LEEM / PEEM Workshop 26-28 septembre 2000, Paris France - Vice-Président - Proceedings of the 2nd LEEM/PEEM Workshop, *Surf. Sci.* **480** (2001), 97-218 édité par E. Bauer, H.-J. Ernst, L. Douillard (70 participants),

International Conference on the Structure of Surface ICSOS 5 July 8-12/1996 - Aix en Provence - Secrétaire & Trésorier – Actes de congrès *Surface Review and Letters* **5** (1998) (450 participants).

Vulgarisation scientifique

Les outils des nanosciences. H. Colombani. Film pour CNRS Images. Participation en tant qu'expert scientifique pour les microscopies d'électrons (2007),

Microscopie à effet tunnel. H. Colombani. Montage vidéo dans la série « Images de Sciences » pour la Cité des Sciences, La Villette, 2004. Reproduit dans « Décryptage Images de Science » CNRS Images,

Nanotrieur de molécules. A. Dureuil. *Pour la Science* **348** (2006) 23,

High temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy on 3C-SiC(100): phase transitions and self-organized sub-nanostructures V.Yu. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux, F. Semond and P. Soukiassian *Omicron Newsletters IV* (1997) 4.

Bibliométrie

Nombre de publications à comité de lecture = 48

Nombre moyen de citations par article = 19.0

H-index = 17

Source ISI Web of knowledge (04/2010)

Autres expériences professionnelles

Rapporteur pour des revues régulières ACS, APS, Elsevier...

Expertise de projets ANR, CNANO, UT...

Montage de projets ANR, CNANO, Triangle de la physique...

Coordinateur du projet ANR PNANO PEEMPLASMON (2009 - 2011)

Liste de publications

Articles réguliers soumis à comités de lecture

- [1] **Si-O-Si bonding in plasma enhanced chemical vapour deposited SiO₂ films.** L. Douillard, F. Jollet, J-P. Duraud, E. Dooryhee, R. A. B. Devine. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **8** (1992) 242 ISBN 4-931063-07-1
- [2] **Radiation damage produced in quartz by energetic ions.** L. Douillard, F. Jollet, J-P. Duraud, R. A. B. Devine, E. Dooryhee. *Radiation Effects and Defects in Solids* **124** (1992) 351
- [3] **Electronic structure of alpha-quartz : a XANES study of empty states.** F. Bart, F. Jollet, J-P. Duraud, L. Douillard. *Physica Status Solidi (b)* **176** (1993) 163
- [4] **Modifications of the atomic and electronic structure of quartz by high-energy ion irradiation.** L. Douillard, E. Dooryhee, J-P. Duraud, F. Jollet, R. A. B. Devine. *Radiation Effects and Defects in Solids* **126** (1993) 237
- [5] **Local electronic structure of Ce doped Y₂O₃ : an XPS and XAS study.** L. Douillard, M. Gautier, N. Thromat, M. Henriot, M-J. Guittet, J-P. Duraud, G. Tourillon. *Phys. Rev. B* **49** (1994) 16171
- [6] **The electronic structure of KNbO₃ : an XPS and XAS study.** L. Douillard, F. Jollet, C. Bellin, M. Gautier, J-P. Duraud. *J. of Phys. : Cond. Mat.* **6** (1994) 5039
- [7] **Influence of the cerium - oxygen transfer energy on the cerium excitation spectra of oxide : a Ce L₃ XAS study of cerium doped yttrium oxide.** L. Douillard, M. Gautier, N. Thromat, J.P. Duraud. *NIM B* **97** (1995) 133
- [8] **Influence of the substrate oxidation state in the growth of copper clusters on Al₂O₃ (0001) surface : a XANES and EXAFS study.** S. Gota, M. Gautier, L. Douillard, N. Thromat, J.P. Duraud and P. Lefèvre. *Surf. Sci.* **323** (1995) 163
- [9] **A SEXAFS study of the Cu / Al₂O₃ interface.** S. Gota, M. Gautier, L. Douillard, N. Thromat, J.P. Duraud and P. Le Fèvre. *Physica B* **208-209** (1995) 445
- [10] **Time resolved XAS study of a phase transition: the polymorphic transformation of tetragonal to orthorhombic PbO.** L. Douillard, M. Gautier-Soyer, J.P. Duraud, A. Fontaine, F. Baudelet. *J. of Phys. and Chem. of Sol.* **57** (1996) 495
- [11] **The initial stages of the growth of copper on a (1x1) and a ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) R \pm 9° Al₂O₃ (0001) surface.** S. Gota, M. Gautier-Soyer, L. Douillard, J.P. Duraud, P. Lefèvre. *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 1016
- [12] **Amorphization of quartz under irradiation.** L. Douillard and J.P. Duraud. *J. de Phys. III* **6** (1996) 1677
- [13] **Direct SiO₂/SiC(100) 3x2 interface formation from 25°C to 500°C.** F. Semond, L. Douillard, P. Soukiassian, D. Dunham, F. Amy, S. Rivillon. *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2144
- [14] **Atomic structure of the β -SiC(100)-3x2 surface.** F. Semond, P. Soukiassian, A. Mayne, G. Dujardin, L. Douillard, and C. Jaussaud. *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 2013
- [15] **Submonolayer scaling due to coalescence of copper clusters on alumina.** M. Gautier-Soyer, S. Gota, L. Douillard, J.P. Duraud, P. Lefèvre. *Phys. Rev. B - Brief Report* **54** (1996) 10366
- [16] **Direct observation of a β -SiC(100) c(4x2) surface reconstruction.** P. Soukiassian, F. Semond, L. Douillard, A. Mayne, G. Dujardin, L. Pizzagalli and C. Joachim. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 907

- [17] **Temperature-induced semiconducting $c(4 \times 2) \leftrightarrow$ metallic (2×1) phase transition on the β -SiC(100) surface.** V. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux and P. Soukiassian. *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 3700
- [18] **Pairs of Si atomic lines self-assembling on the β -SiC(100) surface : an (8×2) reconstruction.** L. Douillard, V. Aristov, F. Semond, P. Soukiassian. *Surf. Sci. Lett.* **401** (1998) L395
- [19] **Interband electronic excitation-assisted atomic scale restructuring of metal surfaces by nanoseconds pulsed laser light.** H.-J. Ernst, F. Charra and L. Douillard. *Science* **279** (1998) 679
- [20] **Reconstruction of the Si-terminated β -SiC(100) surface.** Pizzagalli L., Joachim C., Mayne A., Dujardin G., Semond F., Douillard L., Soukiassian P. *Thin Solid Films* **318** (1998) 136-139
- [21] **Comment on Missing-row asymmetric dimer reconstruction of SiC(100) – $c(4 \times 2)$.** Soukiassian P., Aristov V.Y., Douillard L., Semond F., Mayne A., Dujardin G., Pizzagalli L., Joachim C., Delley B. and Wimmer E. *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3721
- [22] **High temperature dismantling of Si-atomic lines on β -SiC(100).** Aristov V.Y., Douillard L., Soukiassian P. *Surf. Sci. Lett.* **440** (1999) L825
- [23] **Oxynitridation of cubic silicon carbide (100) surfaces.** F. Amy, L. Douillard, V. Yu. Aristov, P. Soukiassian. *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999) 2629
- [24] **Wavelength selection in unstable homoepitaxial step flow growth.** Maroutian T., Douillard L., Ernst H.-J. *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4353
- [25] **A novel method to determine the Ehrlich-Schwoebel barrier.** R. Gerlach, T. Maroutian, L. Douillard, D. Martinotti and H.-J. Ernst. *Surf. Sci.* **480/3** (2001) 97-102
- [26] **Morphological instability of Cu vicinal surfaces during step flow growth.** T. Maroutian, L. Douillard, and H.-J. Ernst. *Phys. Rev. B* **64** (2001) 165401
- [27] **Spontaneous structural pattern formation at the nanometre scale in kinetically restricted homoepitaxy on vicinal surfaces.** N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard and H.-J. Ernst. *J. of Physics : Cond. Matter* **15** (2003) S3227
- [28] **From meandering to faceting, is step flow growth ever stable?** N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard, and H.-J. Ernst. *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 226103
- [29] **Single-molecule dynamics in a self-assembled 2D molecular sieve.** G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, *Nano Letters* **6** (2006) 1360
- [30] **Selectivity of single-molecule dynamics in a 2D molecular sieve.** G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2954
- [31] **Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy.** L. Douillard, F. Charra, C. Fiorini, P.-M. Adam, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, M. Lamy de la Chapelle, P. Royer. *J. of Appl. Phys.* **101** (2007) 83518-83522.
- [32] **Surface Noncovalent Bonding for Rational Design of Hierarchical Molecular Self-Assemblies** D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, G. Schull, A. Huard, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra. *Angewandte Chemie-International Edition* **46** (2007) 7404-7407.
- [33] **Short Range Plasmon Resonators Probed by Photoemission Electron Microscopy.** L. Douillard, F. Charra, Z. Korczak, P. M. Adam, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, P. Royer. *Nano Letters* **8** (2008) 935-940
- [34] **Molecular second harmonic generation induced at a metallic tip** I. Berline, C. Fiorini-Debuisschert, C. Royal, L. Douillard, F. Charra. *J. of Appl. Phys.* **104** (2008) 103113 DOI: 10.1063/1.3028265
- [35] **Atom substitution for marking and motion tracking of individual molecules by scanning tunneling microscopy.** G. Schull, H. Ness, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert and F. Charra, F.

Mathevet, D. Kreher and A.-J. Attias. *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 14058-14063 DOI: 10.1021/jp8030013

[36] **Periodic positioning of multilayered [2.2] paracyclophane based nanopillars.** D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, I. Arfaoui, G. Metgé, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert and F. Charra. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 1 – 5. DOI: 10.1002/anie.200801335

[37] **Structure and epitaxial registry on graphite of a series of nanoporous self-assembled molecular monolayers.** C. Arrigoni, G. Schull, D. Bléger, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, F. Charra. *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 190-194 DOI: 10.1021/jz900146f

Actes de congrès soumis à comités de lecture

[38] **Swift heavy ion amorphisation of quartz - A comparative study of the particle amorphisation mechanism of quartz.** L. Douillard and J.P. Duraud, *Proceedings of SHIM95, Caen, France NIM B* **107** (1996) 212

[39] **Growth kinetics of the Cu clusters on α -Al₂O₃ surface studied by SEXAFS.** M. Gautier-Soyer, S. Gota, L. Douillard, J.P. Duraud and P. Lefèvre, *Proceedings of the XAFS IX Conference, Grenoble, France, J. de Physique IV* **7** (1997) C2-675

[40] **Self-organized one-dimensional Si atomic chains on cubic silicon carbide surface.** F. Semond, V.Yu Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux, P. Soukiassian, A. Mayne and G. Dujardin *International Conference on Silicon Carbide, III-Nitrides and Related Materials - 1997 ICSC III* 31/08 - 05/09 1997 Stockholm – Suède. *Mater. Sci. Forum* **264-268** (1998) 387-390

[41] **Composition and structure of β -SiC(100)2x1 surfaces monitored by photoemission spectroscopy using synchrotron radiation.** L. Douillard, F. Semond, P. Soukiassian, D. Dunham, F. Amy, V. Aristov, Z. Hurych, *Surf. Rev. and Lett.* **5** (1998) 213 - *Proceedings of the ICSOS-5 Conference*

[42] **Scanning tunneling microscopy study of single domain β -SiC(100) surfaces : growth and morphology.** F. Semond, L. Douillard, P. Soukiassian, A. Mayne, G. Dujardin, L. di Cioccio and C. Jaussaud, *Surf. Rev. and Lett.* **5** (1998) 207 - *Proceedings of the ICSOS-5 Conference*

[43] **Combined ab initio total energy density functional calculations and scanning tunneling microscopy experiments of β -SiC(001) c(4x2) surfaces.** Douillard L., Semond F., Aristov V., Soukiassian P., Delley B., Mayne A., Dujardin G., and Wimmer E. *Silicon Carbide, III-Nitrides and Related Materials Mater. Sci. Forum* **264-268** (1998) 379-382 (1998)

[44] **Kinetics of the growth of copper clusters on the alumina (0001) surface: influence of surface structure.** M. Gautier, S. Gota, L. Douillard, P. Le Fevre, H. Magnan and J.P. Duraud in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (1998), 524 (Applications of Synchrotron Radiation Techniques to Materials Science IV), 315-320

[45] **Scanning tunneling microscopy evidence of background contamination induced 2x1 ordering of the β -SiC(100) c(4x2) surface.** Douillard L., Fauchoux O., Aristov V. Yu., Soukiassian P. *ICFSI-7* (7th International Conference on Formation of Semiconductor Interfaces) 21/25 June 1999 Göteborg – Sweden. *Appl. Surf. Sci.* **166** (2000) 220

[46] **STM induced second harmonic generation: towards near-field nonlinear optical microscopy.** I. Berline, C. Royal, L. Douillard, F. Charra, C. Fiorini-Debuisschert. *Nanophotonics II Proceedings of the society of photo-optical instrumentation engineers (SPIE)* **6988** (2008) M9880-M9880

[47] **Controlling molecular organization at the nanoscale for localized second harmonic generation.** I. Berline, L. Douillard, F. Charra, C. Fiorini-Debuisschert. *Proceedings of the society of photo-optical instrumentation engineers (SPIE)* 2010

[48] **Rational Design of Molecular Self-Assemblies: a Platform for NanoTechnology.** Bleger D, Mathevet F, Kreher D, Attias AJ, Schull G, Douillard L, Fiorini-Debuisschert C, Charra F. 2nd IEEE international nanoelectronics conference, **1-3** (2008) 906-908

Séminaires et conférences invités.

Photoemission electron microscopy, a tool for plasmonics 27 avril 2009 (invitation du Prof. J. Feldmann) Université de Munich Ludwig Maximilians, Munich, Allemagne,

Doctoris Honoris Causa Prof. Ernst Bauer 15 Avril 2009 (invitation du Prof. M. Jalochowski) Université Marii Curie Sklodowskiej, Lublin, Pologne,

Microscopie de photoémission d'électrons, un outil pour la plasmonique. Forum des microscopies à sonde locale 17-20 mars 2009 Hardelot, France,

Plasmonique d'objets nanométriques par microscopie de photoémission d'électrons ELSPEC 2008 - 3^{ème} conférence francophone des spectrométries d'électrons 26-28 mai 2008, Cadarache, France,

Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy. Workshop Honoring Prof. G. C. Schatz, Department of Chemistry, Northwestern University Chicago Michigan, USA. April 27, 2007 Les Cordeliers 15, rue de l'École de Médecine – F-75006 Paris, France,

Instabilités cinétiques de croissance, aspects expérimentaux. Physique des Surfaces et Nanostructures, Institut d'Études Scientifiques de Cargèse, 25-31 mai 2003, Cargèse, France,

Croissance par homoépitaxie de surfaces de cuivre et instabilités cinétiques de croissance. Journées Surfaces et Interfaces JSI 2000 27-28 janvier 2000, Universités Pierre et Marie Curie (Paris VI), Denis Diderot (Paris VII), Paris, France,

(...)

Brevet

G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, AJ Attias. **Procédé de traitement d'un fluide à l'aide d'un réseau autoorganisé adsorbé sur une surface.** Brevet FR0602760 (2006).