



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

En Physique

Par

Sarah XING

**Etude par ARPES et STS des propriétés électroniques
d'un supraconducteur haute T_c à base de fer et de
chaînes de polymères élaborées à la surface de métaux
nobles**

Soutenue publiquement le 15 décembre 2017

A la Faculté des Sciences et Technologies de Nancy, devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Dr. X. BOUJU

Directeur de recherche, CEMES-CNRS (Toulouse, France)

Pr. M. MARSI

Professeur, Université Paris-Sud (Orsay, France)

Examineurs :

Pr. F. SOLAL

Professeure, Université de Rennes 1 (Rennes, France)

Dr. V. BROUET

Directrice de recherche, LPS (Orsay, France)

Pr. G. CONTINI

Professeur, Università di Roma "Tor Vergata" (Rome, Italie)

Pr. Y. FAGOT-REVURAT

Professeur, Université de Lorraine (Co-directeur)

Pr. D. MALTERRE

Professeur, Université de Lorraine (Directeur)

Institut Jean Lamour - UMR 7198 - CNRS

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier vivement les membres du jury, sa président Francine Solal, les deux rapporteurs Xavier Bouju et Marino Marsi, ainsi que Véronique Brouet et Giorgio Contini pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Un grand merci au membre de l'équipe Surface et Spectroscopies pour m'avoir accueilli et donné l'opportunité de travailler avec vous.

Je tiens en premier lieu à remercier chaleureusement Daniel Malterre et Yannick Fagot-Revurat, mes directeurs de thèse. Vous m'avez appris énormément durant ces trois dernières années, la rigueur scientifique, la curiosité pour les problèmes nouveaux et de la détermination. Un grand merci aussi à Bertrand Kierren pour ton expertise de la spectroscopie tunnel. Luc Moreau aussi surnommé le « magicien », sans toi les manips n'auraient pas fonctionné. Je remercie aussi Jérôme Eugène pour tes conseils en enseignement. Et finalement Muriel Sicot pour ta motivation et ta rigueur expérimentale.

Outre ce côté scientifique, je garde un très bon souvenir des moments passé avec vous à discuter des sujets qui vous passionnent. Les rois de France, la littérature française, les bateaux, la musique et l'art en général, la photographie argentique et ses méthodes de développement photo, et j'en oublie...Merci infiniment pour votre gentillesse et votre ouverture d'esprit !

Je pense également aux doctorants de l'équipe 102 que j'ai rencontrés : Guillaume Vasseur, Arlensiu Celis, Geoffroy Kremer, Thomas Pierron. Une pensée particulière pour Julien Granet, je me souviens de ton sourire encore.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de l'Institut Jean Lamour avec qui j'ai interagi. Merci aux membres de l'équipe 104, particulièrement Hervé Rinnert, sans qui toute cette aventure n'aurait pas commencé. Je pense aussi à Mathieu Stoffel, Michel Vergnat. Un grand merci collectif à toute l'équipe 101, et j'ai envie de dire « vive le spin ! ». Je pense aussi aux théoriciens du sixième Christophe Châtelain, Dragi Karevski, Olivier Collet, Bertrand Berche et Thierry Gourieux qui ont su m'intéresser à la physique durant les cours de licence et master. Merci également à Christian Senet pour les soucis d'informatique, et Stéphane Suire pour le plein des bidons d'hélium. Je n'oublie pas le soutien technique de la part de Jean-Georges Mussot et Emmanuel Vatoux. Durant ces dernières années, j'ai pu croisé et discuté avec beaucoup d'entre vous. Merci pour tout ce que vous représentez pour moi, vos différentes expériences et personnalités sont pour moi d'une valeur inestimable. Je vous remercie pour les discussions autour d'un café, d'une bière, ou tout simplement auprès de l'imprimante : Stéphane A., Olivier, Karine, Thomas, Michel, Dan, Yuan, Stéphane M. Sébastien P-W, Danielle, Carlos, Alex B. Etienne, Gregory. Une pensée particulière à toi, madame Robert, parce que tu sens bon! Finalement merci à Valérie Madeline et Christine Sartori pour le soutien administratif.

Je tiens également à remercier nos différents collaborateurs. Merci à tous ceux qui travaillent sur la ligne Cassiopée à SOLEIL et sur la ligne Aloisa à ELETTRA. Merci également à Josh Lipton-Duffin, Giorgio Contini, Gianluca Galeotti pour leurs contributions au travail sur la partie molécule présentée dans ce mémoire. Merci à Ashish Chainani, Véronique Brouet et Joseph Mansart pour leurs contributions au travail sur les pnictures de fer.

J'ai eu la chance de faire partie d'un groupe de « jeunes » formidable. Je remercie donc Chris, Ludo, Guigui, Damien, Florent, Mohamed, Marwan, Alex, Thibaud, Arnaud, Marion, Elmer, Vincent, Yassine, Pierre, Seb, Kathleen, Hugo, Malik pour les repas, et les sorties animées. Je pense aussi aux collègues Cryoscan, qui ont su me donner le sourire dans les moments difficiles de la rédaction : Sébastien, Gauthier, Romain et Stéphane.

Un dernier remerciement pour ma famille, qui se trouve à l'autre bout de la planète.

Ce fut un remerciement très bref, mais vous avez tous contribué à mon évolution et mon épanouissement un moment donné durant ces dernières années. J'espère n'avoir oublié personne, dans le doute, simplement un grand merci à tous ceux qui ont partagé de près ou de loin ma vie durant ces trois années.

Sommaire

1 Propriétés électroniques d'un composé supraconducteur à base de fer dopé :	
Eu(Fe_{0.86}Ir_{0.14})₂As₂	1
I. Contexte de l'étude	2
I.1. Supraconducteurs non conventionnels	3
I.2. Les pnictures de fer, vue générale	3
I.2.1. Structure cristallographique des pnictures de fer	5
I.2.2. Diagramme de phase	6
I.2.3. Les pnictures de fer à base d'euporium	8
I.2.4. Relation entre structure électronique et la supraconductivité	12
I.2.5. Le gap supraconducteur et le paramètre d'ordre	15
I.3. EuFe ₂ As ₂ et Eu(Fe _{0.86} Ir _{0.14}) ₂ As ₂	18
I.3.1. Structure et magnétisme dans EuFe ₂ As ₂ et Eu(Fe _{0.86} Ir _{0.14}) ₂ As ₂	18
I.3.2. Propriétés électroniques de EuFe ₂ As ₂	19
II. Etude par STM de Eu(Fe _{0.86} Ir _{0.14}) ₂ As ₂	23
III. Propriétés électroniques de Eu(Fe _{0.86} Ir _{0.14}) ₂ As ₂	25
III.1. Propriétés électroniques dans la phase supraconductrice	25
III.1.1. Vue globale de la surface de Fermi	25
III.1.2. Dispersion au point Γ	26
III.1.3. Dispersion au point X	30
III.1.4. Comparaison avec le composé parent EuFe ₂ As ₂	37
III.2. Ouverture du gap supraconducteur mesurée par ARPES et STS	43
IV. Conclusion	47
2 Propriétés structurales et électroniques de la 1,4-dibromo/diiodo-benzène sur Cu(110)/Cu(111)/Cu(775) : étude de l'effet de l'halogène et du substrat	48
I. Contexte de l'étude	49
I.1. Introduction aux architectures moléculaires	49
I.2. Polymérisation via le couplage d'Ullmann	52
I.2.1. Mécanisme de croissance	52
I.2.2. Exemple de dBB/Cu(110)	59
I.3. Utilisation des surfaces vicinales comme support de croissance moléculaire	64
I.3.1. Les surfaces vicinales	64
I.3.2. Exemples de croissance moléculaire sur substrat vicinal	66
I.4. Objectifs de l'étude	73
II. Influence du substrat et de l'halogène sur les propriétés structurales et électroniques des interfaces dihalogénobenzène/cuivre	74
II.1. Croissance et structure de dBB/Cu(111) et dBB/Cu(775)	74
II.1.1. Les substrats Cu(111), Cu(775) et Cu(110)	74
II.1.2. Structure de la phase organométallique	76
II.1.3. Recuit et transition suivie par FAST-XPS et NEXAFS	89
II.1.4. Structure dans la phase polymère	97
II.1.5. Conclusion	108

II.2.	Propriétés électroniques des poly-para-phénylènes sur les surfaces de cuivre	109
II.2.1.	Introduction au gap HOMO-LUMO	109
II.2.2.	Etude par STM de la géométrie du polymère dans les interfaces dBB,dIB/Cu(110),Cu(111)	115
II.2.3.	Mesure du gap HOMO/LUMO : influence de l'halogène	118
II.2.4.	Influence du substrat sur la structure électronique du polymère : cas des interfaces dBB/Cu(111) vs dBB/Cu(775)	125
II.2.5.	Conclusion	131

Conclusion générale	133
----------------------------	------------

Introduction générale

La combinaison de deux techniques de spectroscopie d'électrons complémentaires est mise en œuvre dans cette étude. En couplant la photoémission résolue en angle (ARPES) et la spectroscopie tunnel (STS), les états électroniques occupés et inoccupés des surfaces/interfaces sont sondés, dans l'espace réciproque et localement. Cette philosophie reflète la démarche générale de l'équipe *Surfaces et Spectroscopies* et de cette thèse en particulier.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous présenterons l'étude d'un supraconducteur non conventionnel $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$. Ce pnicture de fer dopé en Ir de manière optimale a un diagramme de phase intéressant pour l'étude de l'influence de l'ordre magnétique sur la phase supraconductrice. En effet le composé dopé en Ir possède une phase supraconductrice réentrante ($T_c=22\text{K}$) qui coexiste avec un ordre ferromagnétique ($T_M=18\text{K}$). Les échantillons sont fournis par *Indian Institute of Technology*, les mesures ARPES sont réalisées sur la ligne CASSIOPEE au synchrotron SOLEIL, les résultats présentés dans cette partie sont issus d'une étroite collaboration avec Dr. Ashish Chainani de *National Synchrotron Radiation Research Center* à Taiwan et Dr. Véronique Brouet du *Laboratoire de Physique des Solides* à Orsay. Nous présenterons dans un premier temps les relations de dispersion dans la direction perpendiculaire au plan contenant les atomes de fer. La dispersion autour du point Γ ainsi qu'au point X est discutée et comparée avec celle du composé parent EuFe_2As_2 . En substituant le fer par l'iridium, on apporte des électrons supplémentaires, on s'attend alors naïvement à un comportement dopé électron. Néanmoins, nous montrerons que la topologie des surfaces de Fermi observée présente de grandes similitudes avec celle observée pour les pnictures de fer dopés en trou. De plus, un décalage des bandes vers le niveau de Fermi par rapport au composé parent étaye la thèse d'un dopage effectif en trou. Par la suite, nous nous sommes intéressés au gap supraconducteur. Des mesures ARPES prises à différentes températures, dans la phase normale (25K), dans la phase résistive (10K) et dans la phase supraconductrice (5K) seront présentées. Nous comparerons le gap supraconducteur obtenu par ARPES à 5K avec celui mesuré en STS, un très bon accord observé nous permet de confirmer la valeur du gap. Finalement, nous discuterons brièvement de la symétrie ainsi que de l'isotropie du gap supraconducteur au point Γ .

Le second chapitre du manuscrit est consacré à l'étude des interfaces organiques nanostructurées. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un partenariat initié entre l'Institut Jean Lamour (Nancy, France), l'Institut National de la Recherche Scientifique - Centre Matériaux Télécommunications (Varenes, Canada) et l'Instituto di Struttura della Materia (Rome, Italie). Cette collaboration fait également intervenir l'équipe *Innovative Computational Materials Physics* de New York (Rensselaer Polytechnic Institute) et l'équipe *Modélisation Quantique* de Nancy

(Laboratoire CRM2) pour les calculs DFT. L'objectif de cette collaboration est d'étudier les propriétés des nanostructures covalentes organiques obtenues à partir de précurseurs halogénés via le couplage d'Ullmann sur surface. Cette thèse poursuit les travaux précédents [1–3], qui ont démontré la possibilité de former des polymères ordonnés sur la surface de Cu(110) à partir de la molécule 1,4-dibromobenzène. Il a été démontré que ce système possède un gap HOMO-LUMO (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital ; LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de 1,15eV en accord avec les calculs DFT. La faible amplitude du gap est causée par une interaction forte entre le polymère et le substrat. De plus, l'état LUMO est observé en dessous du niveau de Fermi, conférant ainsi un caractère métallique au polymère. Dans notre étude, nous mettrons en lumière l'influence de l'halogène de la molécule précurseur utilisée, ainsi que le rôle de la surface en tant que substrat. Pour ce faire, la croissance des polymères via le couplage d'Ullmann est effectuée à partir des molécules 1,4-dibromobenzène (dBB) et 1,4-diiodobenzène (dIB) sur différentes surfaces du cuivre (Cu(110), Cu(111) et Cu(775)). L'étude détaillée de la structure de la phase organométallique obtenue après un dépôt à température ambiante sera discutée dans une première partie en regard des résultats STM. Nous présenterons par la suite la polymérisation induite par un recuit à environ 250°C, contrôlée par XPS (X-Ray Photoelectron Spectrometry), FAST-XPS et NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). La structure de la phase polymérique est analysée par STM et la géométrie des molécules par rapport aux substrats est étudiée par NEXAFS. Nous démontrerons comment la surface vicinale Cu(775) est propice à la formation de polymères quasi-infinis hautement ordonnés. Cette dernière donne lieu à une croissance singulière (step-bunching) conduisant à un ordre à longue distance inégalé. Finalement, nous présenterons l'étude du gap HOMO-LUMO pour les différentes interfaces, et discuterons du positionnement des niveaux d'énergie des états HOMO et LUMO ainsi que l'amplitude du gap par rapport aux différentes interactions mises en jeu.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'articulent donc sous la forme de deux parties totalement indépendantes présentant les études microscopiques et spectroscopiques de deux systèmes distincts. Chaque chapitre possède une introduction, une étude bibliographique et une conclusion qui lui sont propres. Les détails expérimentaux sont présentés en annexe.

Chapitre 1

Propriétés électroniques d'un composé supraconducteur à base de fer dopé : $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$

Sommaire

I.	Contexte de l'étude	2
I.1.	Supraconducteurs non conventionnels	3
I.2.	Les pnictures de fer, vue générale	3
I.3.	EuFe_2As_2 et $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$	18
II.	Etude par STM de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$	23
III.	Propriétés électroniques de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$	25
III.1.	Propriétés électroniques dans la phase supraconductrice	25
III.2.	Ouverture du gap supraconducteur mesurée par ARPES et STS	43
IV.	Conclusion	47

I. Contexte de l'étude

Plus d'un siècle s'est écoulé depuis la découverte de la supraconductivité dans le mercure par Kamerlingh Onnes en 1911 et ce phénomène fascinant intéresse toujours la communauté scientifique. En 1957, Bardeen, Cooper et Schrieffer élaborent une théorie microscopique qui décrit la supraconductivité dans des matériaux simples. La théorie BCS, portant leurs noms [4], explique le phénomène de supraconductivité comme une manifestation macroscopique des propriétés quantiques. Dans cette théorie, les électrons qui devraient se repousser par l'interaction coulombienne, s'apparient en paire de Cooper dans la phase supraconductrice. Le mécanisme d'appariement des paires de Cooper est basé sur l'interaction attractive médiée par l'échange de phonons entre deux électrons. De manière qualitative, on peut considérer un cristal comme un réseau d'ions avec des électrons de conduction. Un électron qui interagit avec le réseau via l'interaction coulombienne déforme ce dernier, laissant une concentration de charges positives localement lors de son passage. Cette modification locale du réseau de charges, permet alors d'attirer un deuxième électron, qui se retrouve lié au premier par l'intermédiaire de la déformation du réseau, i.e. des phonons. Cette théorie est satisfaisante pour des métaux et alliages simples, dits supraconducteurs conventionnels.

Cependant, avec la découverte des supraconducteurs plus exotiques, notamment à base d'oxyde de cuivre [5], la théorie BCS est remise en question. En effet, les températures de transitions observées dans les supraconducteurs exotiques dépassent la température critique limite prévue par la théorie BCS. Le composé présentant la température critique la plus élevée liée à un mécanisme BCS conventionnel est MgB_2 de $T_c=39\text{K}$ [6, 7], cette température critique est totalement expliquée par un modèle BCS à deux bandes. S'il est toujours convenable de décrire l'état supraconducteur par la formation des paires de Cooper, l'origine de l'appariement des électrons dans ces systèmes reste un sujet de débats dans la communauté scientifique. La découverte en 2008 de matériaux supraconducteurs à base de fer (communément appelés pnictures de fer) donne une nouvelle piste à la compréhension de la supraconductivité non conventionnelle. Ces systèmes sont étudiés largement depuis, par un spectre varié de méthodes utilisées auparavant pour l'étude des cuprates. L'objectif est de comprendre l'origine microscopique de la supraconductivité dans les pnictures de fer et d'identifier les paramètres de la supraconductivité à haute température critique dans ces matériaux. Quelques théories semblent être les plus appropriées, elles mettent en avant les propriétés d'emboîtement des surfaces de Fermi et le caractère multi-bande de la structure électronique.

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés uniquement sur l'étude du composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$. Ce dernier est un composé substitué en iridium du composé EuFe_2As_2 , et est dopé de manière optimale induisant ainsi une phase supraconductrice. De plus, des mesures de résistivité électrique montrent qu'il existe une phase résistive, caractérisée par la remontée de la résistivité. Cette phase est induite par l'ordre magnétique des moments d'euprium Eu^{2+} [8, 9]. Ainsi l'étude de ce composé par photoémission résolue en angle a pour but de clarifier le lien entre la structure électronique, l'ordre magnétique et la supraconductivité dans un composé où plusieurs interactions sont en compétition.

I.1. Supraconducteurs non conventionnels

Jusqu'aux années 80s, il est communément admis que la température de transition d'un supraconducteur ne peut dépasser une valeur avoisinant 25-30K. Les scientifiques recherchent la supraconductivité dans des alliages métalliques avec un couplage électron plus fort.

En 1986, Bednorz et Müller mettent en évidence l'existence d'une phase supraconductrice dans LaBaCuO_4 avec une température de transition $T_c=35\text{K}$ [5]. La découverte de ce composé à structure pérovskite à base de plan cuivre-oxygène suscita un intérêt énorme dans la communauté scientifique [10]. Bednorz et Müller eurent le prix Nobel en 1987 pour ces travaux. Ainsi, une vague d'investigations dans ces matériaux appelés "cuprates" est lancée. Très rapidement, on découvre qu'en remplaçant le lanthane par l'ytterbium, on obtient une T_c de 92K dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$! C'est alors le début d'une activité foisonnante sur les cuprates, puisque dans ces composés, la température de transition peut être atteinte en refroidissant à l'azote liquide ($T=77\text{K}$). De nombreux cuprates viennent compléter cette famille par la suite. Aujourd'hui ces composés détiennent le record de température critique avec $T_c=135\text{K}$ pour le composé $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{8+\delta}$ à pression ambiante et $T_c=165\text{K}$ sous 31GPa.

Les cuprates constituent alors un terrain intéressant pour l'étude de l'origine de la supraconductivité non conventionnelle. Comparés aux supraconducteurs conventionnels, les cuprates (ainsi que les pnictures de fer) présentent des températures critiques trop élevées pouvant être expliquées par un couplage électron-phonon. Des calculs [11–13] ainsi que des mesures de réflectivité optique pompe-sonde [14] montrent que la constante du couplage électron-phonon est 2 à 5 fois trop petite pour expliquer des températures critiques aussi élevées dans ces composés supraconducteurs. Si toute la communauté scientifique s'accorde pour conclure que le couplage électron-phonon seul est insuffisant pour être à l'origine de l'appariement des électrons, les mécanismes alternatifs restent controversés et ne semblent pas être pleinement satisfaisants à l'heure actuelle.

I.2. Les pnictures de fer, vue générale

Comme évoqué précédemment, à partir de 2008, l'étude d'un nouveau type de matériau à base de fer, comprenant des pnictogènes (As, P) révèle l'existence de supraconductivité [13, 15–18]. Ces matériaux, à l'instar des cuprates connus depuis 1986, présentent des températures de transition plus élevées que celles des supraconducteurs conventionnels. En 2008, Kamihara et al reportent l'existence d'une phase supraconductrice dans $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ où $T_c=26\text{K}$ [15]. Ceci marque le début d'une nouvelle famille de supraconducteurs à haute T_c , en plus des cuprates. Très vite, d'autres composés à base de fer ont été découverts : $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ a une $T_c=38\text{K}$ [19], $\text{Sm}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ est actuellement le composé à base de

fer-arsenic possédant la plus haute T_c (55K) [20].

Les cuprates et les pnictures de fer présentent certaines différences remarquables : le composé parent des cuprates est isolant, tandis que celui des pnictures est métallique. En effet, Les composés parents de la famille AFe_2As_2 ($A=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Se}, \text{Eu}$ etc) sont des métaux et subissent une transition d'onde de densité de spin (SDW) à des températures allant de $T_{SDW} \sim 140\text{K} - 190\text{K}$ [19] [21]. Tandis que dans la famille des cuprates, les composés parents tels que La_2CuO_4 et Nd_2CuO_4 sont des isolants antiferromagnétiques, que l'on nomme isolants à transfert de charge.

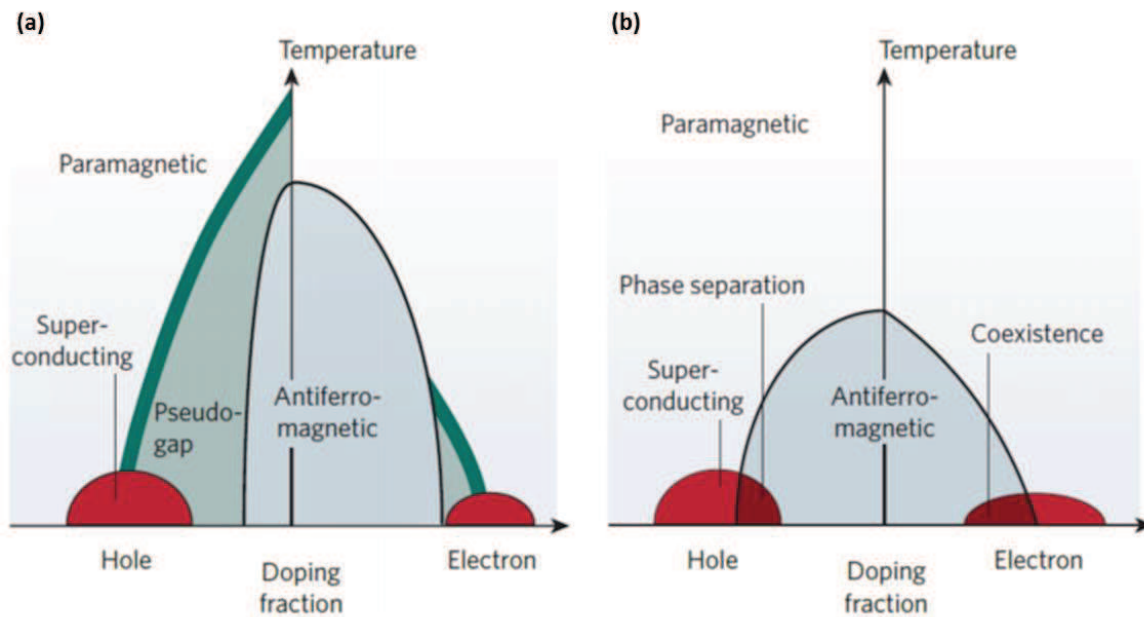


Figure 1.1: Diagramme de phase typique des cuprates (a) et des supraconducteurs à base de fer (b) présentant les différentes phases en fonction de la température et du dopage en électrons et en trous. Extraits de [22].

Bien entendu, les familles des cuprates et pnictures de fer présentent également certaines similitudes. Dans les deux familles, la présence de magnétisme est observée. Si de manière générale, le magnétisme et la supraconductivité sont en compétition, il semblerait que le magnétisme joue un rôle essentiel dans l'apparition de la supraconductivité puisqu'il est observé dans les deux familles. La nature du magnétisme est différente dans les cuprates et dans les pnictures de fer. En effet, dans les cuprates, l'état fondamental est un isolant : il y a un électron par site de cuivre localisé par de fortes répulsions coulombiennes. Le magnétisme dans ces composés est alors très localisé. D'autre part, les pnictures de fer sont des métaux, même dans les phases magnétiques. Le magnétisme peut être décrit par une onde de densité de spin dans un modèle itinérant [23]. Il est possible de supprimer le magnétisme en dopant les cuprates avec des électrons ou des trous, et dans le même temps, on note l'apparition de la supraconductivité, qui forme un dôme dans le diagramme de phase comme le montre la figure 1.1. Dans le cas des pnictures de fer, la supraconductivité peut être présente par application d'une pression externe [24] ou par des substitutions isovalentes qui induisent une pression

chimique interne comme cela peut être le cas lorsque l'on remplace l'arsenic par du phosphore dans BaFe_2As_2 [25]. Ajoutons également que dans les pnictures la supraconductivité peut coexister avec le magnétisme, ce qui n'est pas le cas dans les cuprates comme le montre des diagrammes présentés en figure 1.1.

Néanmoins, il faut discuter de la coexistence du magnétisme et de la supraconductivité de manière prudente. En effet, la présence simultanée des deux ordres à longue portée peut avoir deux origines. D'une part, on peut observer une ségrégation des deux ordres où chacun s'établit sur des portions différentes de l'échantillon. Dans ce cas, des îlots magnétiques se forment dans un environnement supraconducteur sans que les deux ordres se mélangent. Une telle ségrégation est reportée par Park et coll. dans le cas de BaFe_2As_2 dopé potassium [26] ou encore par Takeshita et coll. pour le système $\text{CaFFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$. D'autre part, la coexistence du magnétisme et de la supraconductivité peut aussi être microscopique où les deux ordres existent dans tout le volume.

I.2.1. Structure cristallographique des pnictures de fer

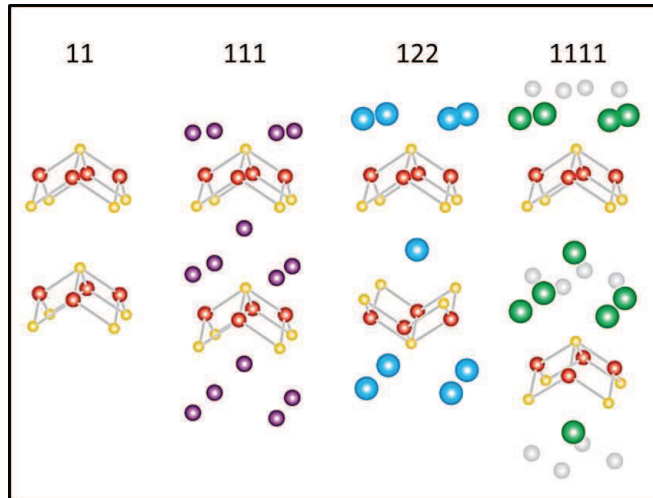


Figure 1.2: Structures cristallographiques des principales familles des supraconducteurs à base de fer. Les structures possèdent toutes des plans composés d'atomes de fer (rouge) entourés d'atomes de pnictogène ou de chalogène (jaune) sous forme tétraédrique. Adapté de [27].

On distingue différentes familles de supraconducteurs à base de fer en fonction de la stœchiométrie des composés parents. Par exemple FeSe appartient à la famille "11"; LiFeAs à la famille "111"; BaFe_2As_2 à la famille "122" et LaFeAsO à la famille "1111" (Figure 1.2). La famille '122' est la plus étudiée au jour d'aujourd'hui, car elle est facilement synthétisable et la qualité des mono-cristaux est meilleure : nous pouvons citer les exemples de BaFe_2As_2 , CaFe_2As_2 , SrFe_2As_2 , EuFe_2As_2 et leurs dérivés. Dans la phase paramagnétique, à haute température, les composés parents sont constitués de plans lamellaires Fe/pnictogène ou encore Fe/chalogène, intercalés par d'autres atomes (alcalino-terreux) ou des empilements

plus complexes. L'ensemble de la maille forme une structure tétragonale et cette structure est connue sous le nom de "structure tétragonale de type ThCr_2Si_2 ".

I.2.2. Diagramme de phase

Ces supraconducteurs à base de fer (ou communément appelés pnictures de fer) possèdent un diagramme de phase intéressant, où magnétisme et supraconductivité entrent en compétition. Nous allons discuter dans un premier temps le comportement général des pnictures de fer puis nous présenterons quelques exemples où la supraconductivité est induite dans un composé parent.

La phase haute température du composé parent est une phase antiferromagnétique, où les spins des électrons de conduction du fer s'ordonnent de manière ferromagnétique selon l'axe b , mais ils sont antiferromagnétiques dans la direction des axes a et c comme le montre la Figure 1.3 .

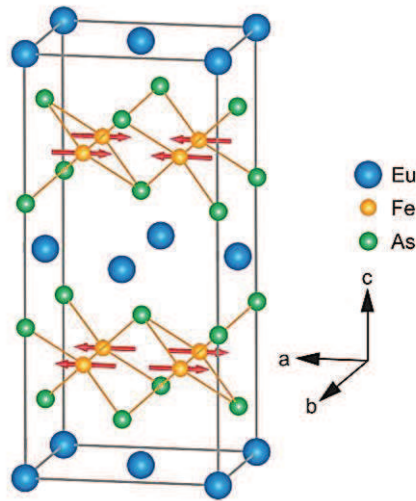


Figure 1.3: Structure cristallographique et magnétique des pnictures de fer 122. Les couches conductrices Fe (jaune)-As(vert) sont séparées par des couches constituées d'autres éléments tels que Eu, Ba, Sr ou Ca (bleu). La configuration des moments du fer dans la phase antiferromagnétique est présentée par les flèches rouges. Adapté de [28]

Lorsque l'on refroidit, les mesures de résistivité exhibent une transition : un changement de pente apparaît alors dans la courbe de résistivité entre 140K et 190K pour les pnictures de fer à base de Ba, Ca, et Eu [17]. Cette transition correspond à un changement structural où la maille passe de la forme tétragonale à la forme orthorhombique accompagné d'une rotation d'environ de 45° de la maille dans le plan xy . Cette transition structurale est actuellement comprise comme un effet électronique, "orbital and spin directional order", et elle est appelée "transition nématique".

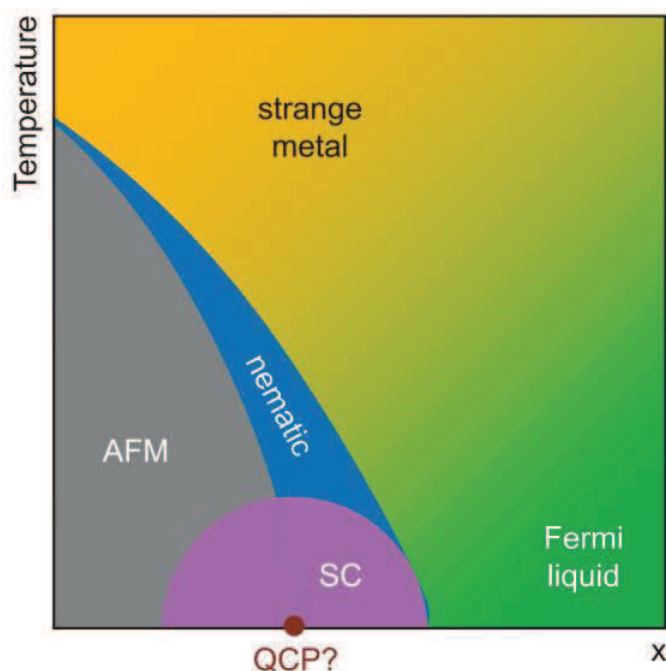


Figure 1.4: Diagramme de phase générique des pnictures de fer de la famille 122. La phase antiferromagnétique (AFM) est observée dans les composés parents (partie grise). Une transition de phase nématique est présente à des températures un peu plus élevées : cette phase est caractérisée par une transition structurale tétragonale-orthorhombique. (partie bleue). Avec le dopage, la substitution isovalente ou encore la pression mécanique que l'on présente par 'x' en abscisse, ces ordres sont supprimés et la supraconductivité apparaît. Extrait de [29]

En dopant le composé parent ou en appliquant une pression, on peut changer l'état fondamental et perturber la stabilité des différentes phases. Le diagramme de phase générique des pnictures de fer de la famille 122 est présenté dans la figure 1.4. On note que l'état antiferromagnétique est observé dans les composés parents. A plus haute température, une transition nématique a lieu, elle peut induire notamment une transition structurale (tétragonale vers orthorhombique). En appliquant un dopage en électrons ou en trous ; en appliquant une pression mécanique ou en substituant par un élément isovalent, il est possible d'engendrer une phase supraconductrice dans ces matériaux [29].

Nous allons ainsi illustrer avec quelques exemples de composés à base d'euprium.

I.2.3. Les pnictures de fer à base d'euporium

EuFe_2As_2 est un composé parent exceptionnel parmi les pnictures de fer puisque ce dernier possède un ordre des moments Eu^{2+} localisés à basse température ($T_{Eu}=19\text{K}$) en plus de la SDW (spin density wave, $T_{SDW}=189\text{K}$). De plus, des études ont montré qu'il est possible d'observer une phase supraconductrice induite en exerçant une pression mécanique ou par substitution isovalente ou encore par dopage en électron ou en trou.

Pour la suite de cette section, on définit la phase supraconductrice par $T_{c,on}$ ce qui correspond au début de la transition lorsque les mesures de résistivité électrique indiquent une chute abrupte, et par $T_{c,0}$, la température pour laquelle la résistivité est nulle. De plus, la température d'ordre magnétique des moments Eu^{2+} est définie par T_{Eu} , température pour laquelle la résistivité électrique présente une singularité et les mesures magnétiques présentent un pic. Finalement, la plupart des mesures réalisées sur les pnictures 122 à base d'euporium ne présente pas de signature claire permettant de distinguer la transition structurale de la transition SDW. Pour simplifier le problème, ces deux transitions seront traitées de manière simultanée et les températures de transition seront référées comme $T_{S,SDW}$

Pression mécanique

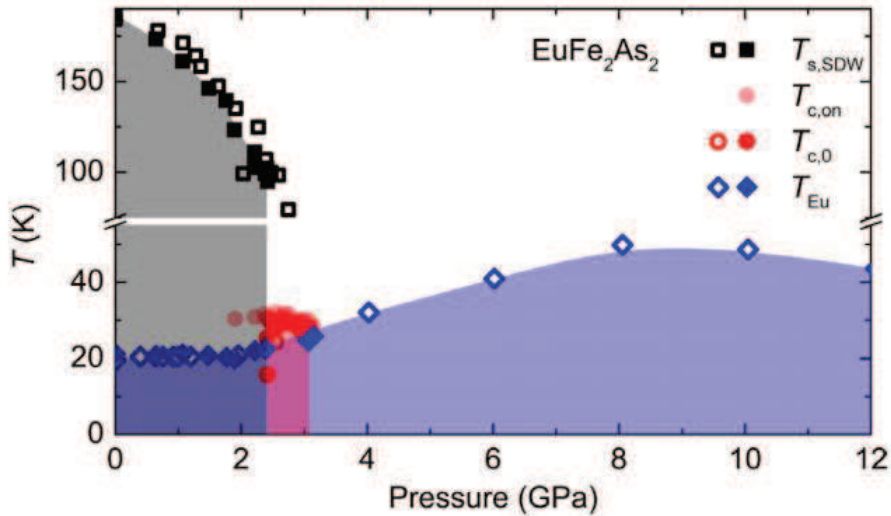


Figure 1.5: Diagramme de phase de EuFe_2As_2 sous pression. Extrait de [30]

En 2009, Miclea et coll. montrent qu'une phase supraconductrice est induite dans le composé EuFe_2As_2 $T_c \sim 30\text{K}$ lorsque une pression aux alentours de 2GPa est appliquée [31]. Cependant, dans cette étude, la résistivité nulle n'est pas atteinte, et une réentrance est observée à la température d'ordre magnétique de Eu^{2+} . D'autre part, Matsubayashi et coll et Kurita et coll. prouvent qu'il est possible d'atteindre la phase SC dans le volume que si une pression hydraulique est appliquée [32,33].

La figure 1.5 représente le diagramme de phase de EuFe_2As_2 sous pression hydrostatique. A des pressions faibles (0-2GPa), la température de transition SDW diminue progressivement

tandis que celle de T_{Eu} augmente légèrement. Aux alentours de 2GPa, T_{Eu} commence à augmenter considérablement. De manière surprenante, le changement dans le magnétisme des Eu^{2+} coïncide avec la pression où apparaît $T_{c,on}$: cette température correspond au début de la supraconductivité, ou encore la température pour laquelle la résistivité change de pente et chute brutalement sans pour autant atteindre une résistivité nulle. Il semblerait que dans une fenêtre de pression très étroite (partie rose du diagramme), le magnétisme des Eu^{2+} , l'ordre SDW et la supraconductivité coexistent. La résistivité nulle et la supraconductivité dans le volume ont lieu entre $\sim 2.5-3$ GPa et disparaissent dès que T_{Eu} atteint $T_{c,on}$. On observe la croissance de T_{Eu} , Jusqu'à une pression de 10GPa où une transition structurale apparaît [34].

Substitution isovalente

On distingue généralement la substitution isovalente chimique du dopage. La première consiste à remplacer partiellement un atome du composé parent par un autre élément de même valence, on parle de pression chimique. Tandis que dans le cas du dopage, on apporte des électrons ou des trous dans le composé parent. Dans les deux cas, les études ont montré que la supraconductivité peut être induite.

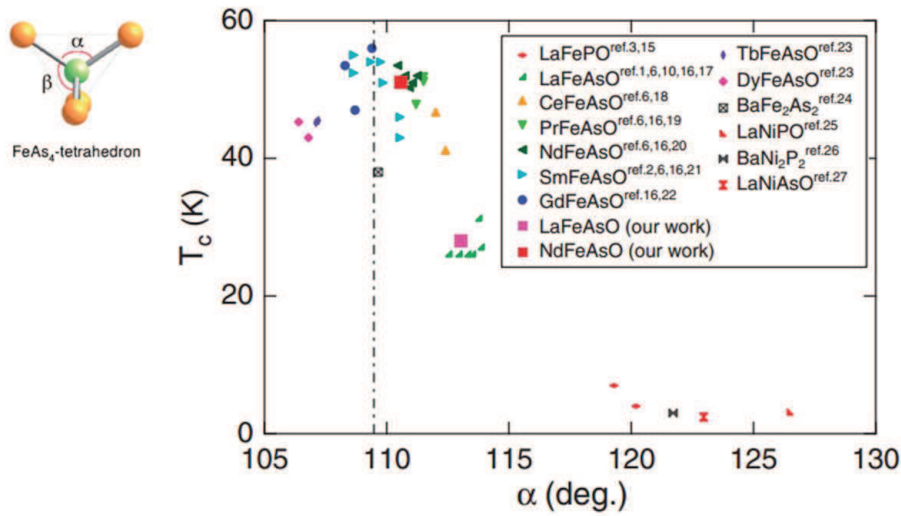


Figure 1.6: La température critique T_c en fonction de l'angle As-Fe-As α pour différents composés. Extrait de [35].

De manière similaire à la pression mécanique, on peut introduire une pression chimique en substituant certains atomes du composé. Ren et coll. découvrent en 2009 une transition supraconductrice en substituant l'arsenic par du phosphore. Le composé $EuFe_2(As_{0.7}P_{0.3})_2$ devient supraconducteur à partir de ~ 26 K, et la phase supraconductrice peut coexister avec la transition ferromagnétique des moments de Eu^{2+} à partir de 20K [36]. Cette découverte a attiré l'attention des chercheurs grâce à l'éventuelle coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme. Depuis, d'autres études ont été réalisées en utilisant la pression "chimique" comme paramètre pour influencer le diagramme de phase. Ainsi Sharma et coll. étudient l'effet de la substitution du Fe par du Ru, et montrent que même si le ruthénium fait varier le volume de

la maille beaucoup plus faiblement qu'une substitution de phosphore, le diagramme de phase est effectivement modifié [37]. Si les températures d'ordre des moments Eu^{2+} sont comparables dans les systèmes EuFe_2As_2 et EuRu_2As_2 , le composé substitué $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ possède tout de même un caractère supraconducteur pour $x \sim 0.2$ [38, 39].

De plus, des études ont montré la corrélation entre l'angle α formé par le tétraèdre FeAs_4 et la température critique supraconductrice [35, 40]. En effet, lorsque l'angle α atteint l'angle "magique" de 109.47° , la température de transition semble être maximale comme montré sur la figure 1.6. Ainsi il est possible d'interpréter les effets de substitution isovalente en terme de modification de l'angle α , entraînant l'apparition de la supraconductivité dans le composé substitué.

Dopage en électron

Dans le cas des pnictures de fer 122, le dopage en électron peut être réalisé par la substitution du Fe. En effet, BaFe_2As_2 dopé en Co possède une transition supraconductrice à $\sim 25\text{K}$ pour $x \approx 0.063$ [41]. Cependant, cette approche de dopage en cobalt est moins fructueuse pour les pnictures de fer à base d'euporium.

En 2009, Jiang et coll. présentent des résultats sur $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.89}\text{Co}_{0.11})_2\text{As}_2$ ayant une transition supraconductrice à $\sim 21\text{K}$ [42]. Il a été montré par la suite que les méthodes de préparation utilisées par Jiang et coll. permettent de synthétiser uniquement des polycristaux [43–48]. Le monocristal de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.89}\text{Co}_{0.11})_2\text{As}_2$ quant à lui exhibe une résistivité nulle à plus basse température ($\sim 10\text{K}$) [49–55].

Quant à la substitution par du Ni, elle n'implique aucune transition supraconductrice contrairement au système BaFe_2As_2 dopé en Ni [48, 56, 57]. Une explication probable est que la supraconductivité est supprimée par l'ordre magnétique des moment Eu^{2+} puisque ces deux phénomènes antagonistes ont lieu à des températures similaires [41, 58].

Finalement l'approche la plus réussie pour induire la supraconductivité par dopage en électron est le cas de la substitution d'Ir dans $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{As}_2$ [8, 9, 59]. En 2013, Paramanik et coll. reportent une phase supraconductrice [8] pour $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$. En effet, le composé dopé en Ir a une transition supraconductrice à $T_C=22\text{K}$, à $T_M=18\text{K}$ on observe un ordre ferromagnétique. De 18K à 10K , la supraconductivité est supprimée et une phase résistive apparaît. Mais en dessous de $\sim 10\text{K}$, le système est de nouveau supraconducteur. La figure 1.7 montre la mesure de résistivité des différents composés de EuFe_2As_2 dopés en Ir. Notons que seul le composé dopé avec 14% d'iridium possède une véritable phase supraconductrice.

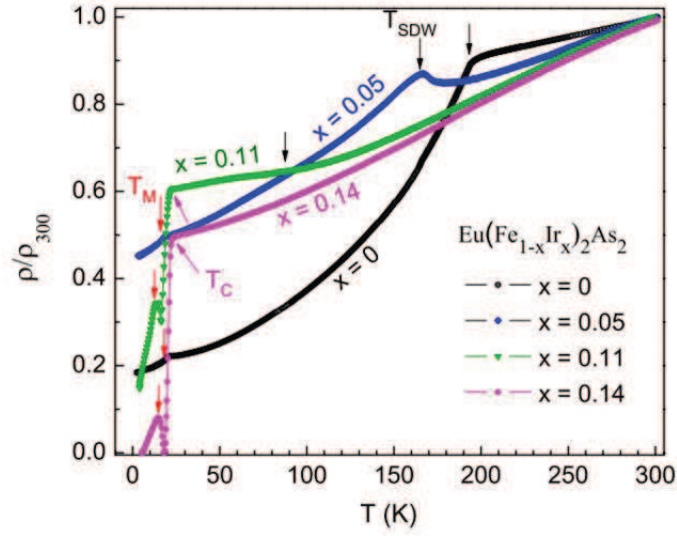


Figure 1.7: Dépendance de la résistivité électrique normalisée à $\rho(300K)$. Extrait de [8]

Etant donnée la possibilité de coexistence d'ordre ferromagnétique avec la supraconductivité, en plus du comportement réentrant observé dans les mesures de résistivité, nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques de ce composé dopé en Ir ($\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$). Nous allons donc présenter dans un premier temps les propriétés structurales, magnétiques du composé parent EuFe_2As_2 et du composé dopé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$, puis nous discuterons des propriétés électroniques du composé parent.

I.2.4. Relation entre structure électronique et la supraconductivité

Une question importante est alors soulevée dans la communauté après toutes ces études citées : quel est le paramètre clé qui détermine la concentration critique du dopage pour laquelle la supraconductivité émerge. La suppression de l'ordre antiferromagnétique (AFM) est observée au voisinage du dopage optimal, et peut être un élément fondamental pour l'apparition de la supraconductivité. Nous allons voir dans la suite que des études montrent que la transition supraconductrice peut être induite par la reconstruction de la surface de Fermi, ou communément appelée une transition de Lifshitz.

Liu et coll. reportent des mesures ARPES montrant que le changement de la topologie de la surface de Fermi coïncide avec le début de la supraconductivité dans le composé $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [60]. Ils pensent que l'ordre AFM à "haute température" induit une reconstruction de la structure électronique, en particulier l'apparence des poches de trou en forme de "fleur" au point X. L'hypothèse est confirmée par la disparition progressive de ces poches de trou, au fur et à mesure que la concentration en Co augmente et que la supraconductivité émerge. Il y a alors compétition entre supraconductivité et magnétisme : en présence de cette surface de Fermi en forme de fleur, la supraconductivité est entièrement supprimée, tandis qu'en son absence les deux états peuvent coexister (figure 1.8).

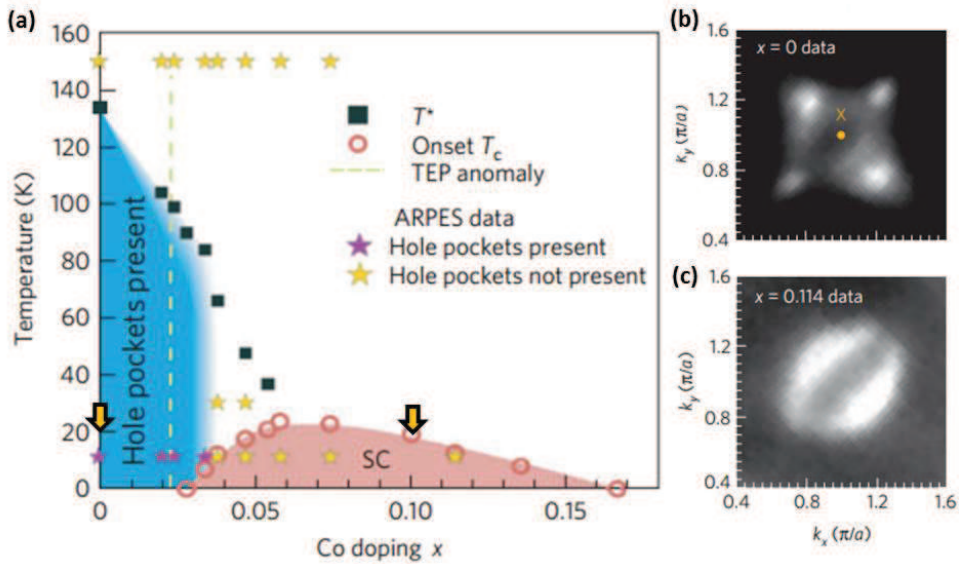


Figure 1.8: (a) Schéma du diagramme de phase de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ basé sur des résultats ARPES et des mesures de transport. (b), (c) Surfaces de Fermi du composé $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ mesurées à 20K pour $x=0$, mesure réalisée dans la phase AFM, et $x=0.114$, mesure réalisée dans la phase paramagnétique respectivement. Adapté de [60].

Si ces résultats peuvent se généraliser aux autres composés dopés électrons, il est important de se demander s'ils sont valables pour des composés dopés trou. En appliquant un modèle de bandes rigides, on s'attend à la présence de cette structure en "fleur" dans les composés 122

dopés en trou, et on les observe effectivement par ARPES dans $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [61].

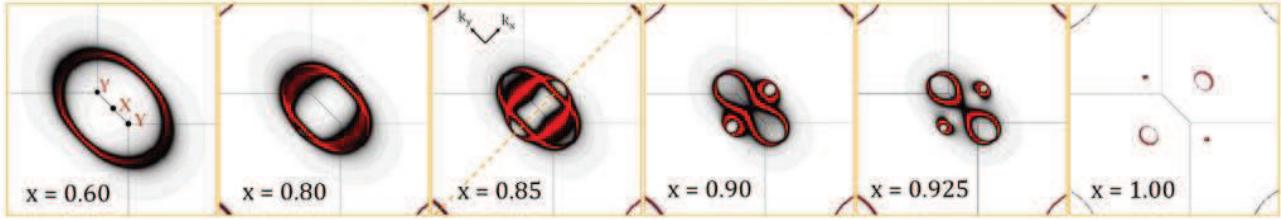


Figure 1.9: Surfaces de Fermi calculées du composé $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, pour x allant de 0.6 à $x=1$. Adapté de [62].

Une étude théorique de l'évolution des surfaces de Fermi du composé $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, utilisant la méthode DFT avec des fonctions spectrales de Bloch, est réalisée par Khan et coll. [62]. Les résultats montrent que lorsque la concentration x , en K approche 1 (ie $x \rightarrow 1$), les poches de trou centrées en Γ s'élargissent et les poches d'électrons en X rétrécissent. A une concentration proche de $x=0.9$, les poches d'électron disparaissent et des pétales de type trou apparaissent comme le montre la figure 1.9.

Kordyuk et coll. tentent de relier le diagramme des phases de composés 122 à l'évolution des différentes surfaces de Fermi observées par ARPES dans les divers composés parents/dopés comme le montre la figure 1.10 [63].

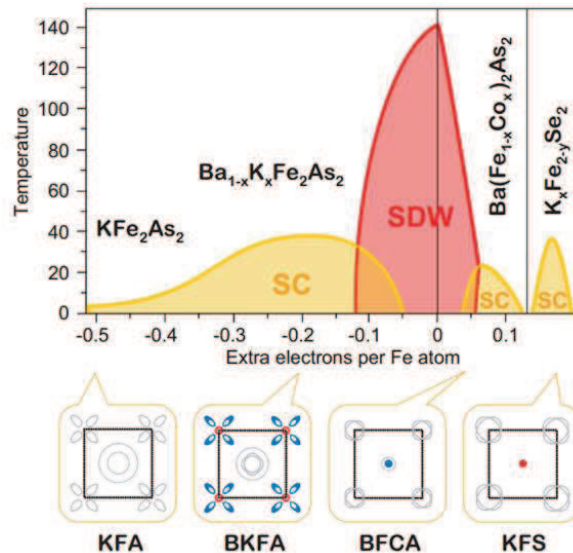


Figure 1.10: Diagramme de phase du composé $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Les schémas des différentes surfaces de Fermi pour x allant de 0.6 à $x=1$ sont représentés. Adapté de [63].

Cette étude reporte également des simulations de surfaces de Fermi. En considérant la densité d'états du composé parent BaFe_2As_2 , et en supposant que le dopage induit un décalage du niveau de Fermi dans le scénario de bandes rigides, on obtient des surfaces de Fermi en coupant la densité d'états aux différentes énergies. Ainsi, en considérant des potentiels

chimiques de plus en plus élevé comme le montre la figure 1.11, la surface de Fermi de $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2\text{As}_2$ obtenue expérimentalement est bien reproduite. Dans notre étude, nous discuterons de la topologie de la surface de Fermi obtenue sur $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ et la comparer au diagramme de phase présenté en figure 1.10.

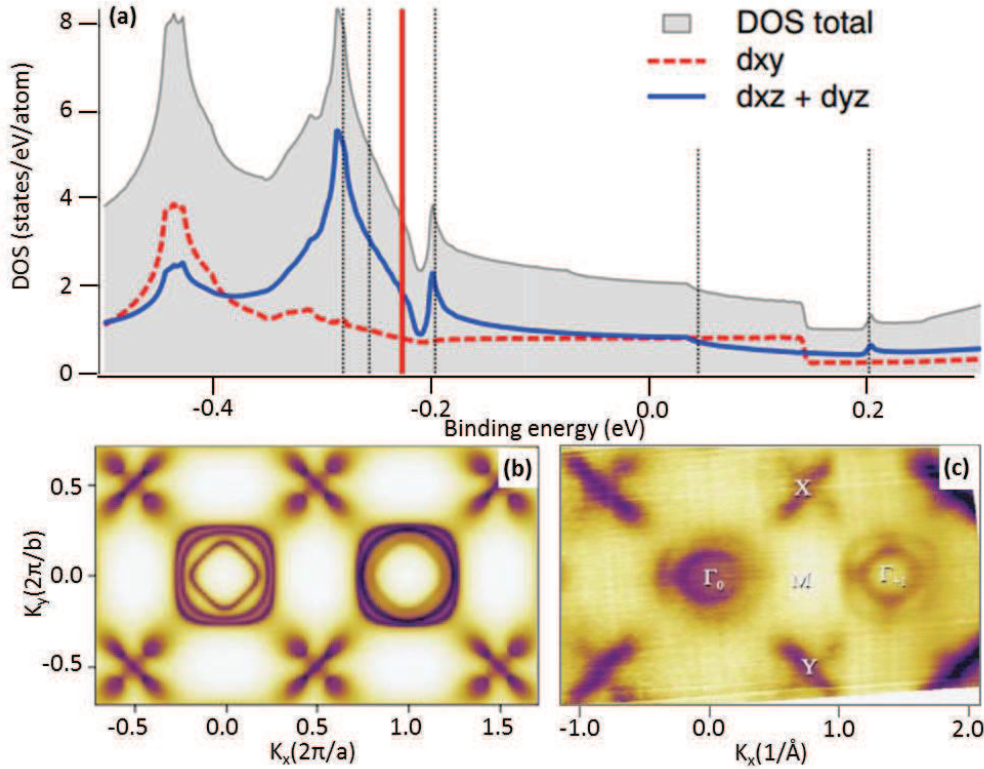


Figure 1.11: (a) Densité d'états électroniques du composé parent BaFe_2As_2 . (b) Surface de Fermi calculée qui correspondrait au potentiel chimique marqué par la ligne verticale rouge ou encore à -228meV d'énergie de liaison. (c) Surface de Fermi mesurée par ARPES du composé $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2\text{As}_2$ optimalement dopé. Adapté de Kodryuk et al. Adapté de [63].

Outre la topologie de la surface de Fermi, les dispersions au point X subissent également un changement lors de la transition SDW. Yi et coll. étudient la dispersion des bandes dans la direction Γ -X du composé parent BaFe_2As_2 à travers la transition SDW [64]. A basse température, 4 bandes bien distinctes peuvent être résolues autour du point X, et elles fusionnent aussitôt que $T_{SDW} = 137\text{K}$ est atteinte. L'évolution de l'écart entre les deux bandes au point X en fonction de la température est présentée en figure 1.12, on remarque aisément corrélation entre l'ordre magnétique et la séparation des bandes.

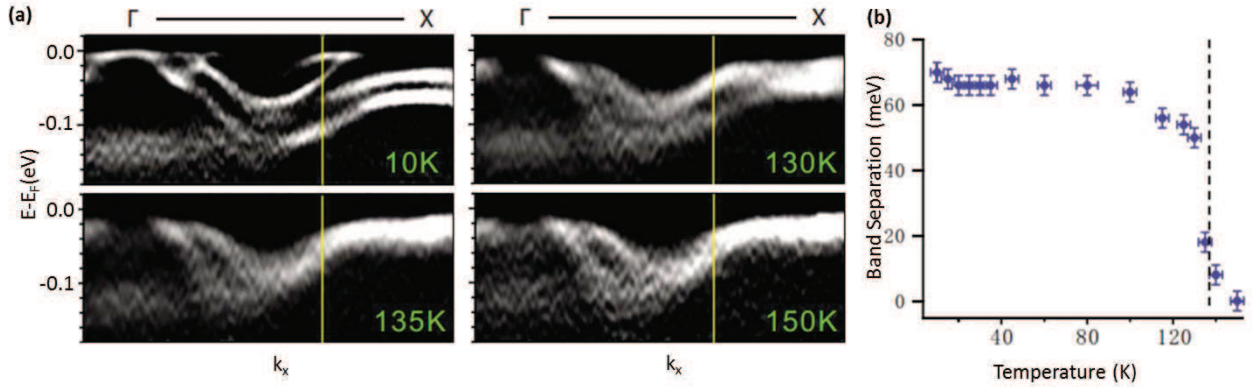


Figure 1.12: (a) Etude de la dépendance en température des dispersions dans $BaFe_2As_2$, notamment à travers la transition SDW à $137K$. Les images (E - k) aux dérivées secondes mesurées à $10K$, $130K$, $135K$ et $150K$ sont présentées. (b) Variation de l'écart en énergie de liaison en fonction de la température, des deux bandes situées proches du point X , marquées par la ligne jaune dans (a). On note que les bandes fusionnent dès $T_{SDW}=137K$. Adapté de [64].

I.2.5. Le gap supraconducteur et le paramètre d'ordre

Dans les supraconducteurs non conventionnels, on cherche à déterminer l'interaction à l'origine de l'appariement des électrons comme évoqué précédemment. Pour ce faire, les expériences tentent de déterminer la symétrie et l'amplitude du gap supraconducteur afin de remonter au paramètre d'ordre supraconducteur, et de proposer un mécanisme d'appariement. Il est important de rappeler que le paramètre d'ordre supraconducteur caractérise la transition de phase supraconductrice. En effet, cette dernière est liée à une brisure spontanée de l'invariance de jauge, et les propriétés de symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur reflètent cette brisure. On appelle paramètre d'ordre de Ginzburg-Landau, la fonction d'onde macroscopique de l'état supraconducteur. Le paramètre d'ordre est caractérisé par son amplitude et sa phase, et est proportionnel à l'énergie du gap supraconducteur Δ . La symétrie du gap est la signature de l'origine microscopique de l'appariement des électrons, et peut être déterminée expérimentalement. Dans le cas des paires de Cooper singulets, on s'attend à avoir un gap supraconducteur de symétries s , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} ou s^* [65,66]. Les fonctions des différents gaps de symétries énoncées sont comme suit :

$$\Delta_s = \Delta_0 \quad (1.1)$$

$$\Delta_{s^*} = [(a + \cos(k_x) + \cos(k_y))/(a + 2)]\Delta_0 \quad (1.2)$$

$$\Delta_{d_{x^2-y^2}} = [(\cos(k_x) - \cos(k_y))]\Delta_0 \quad (1.3)$$

$$\Delta_{d_{xy}} = [(\sin(k_x)\sin(k_y))]\Delta_0 \quad (1.4)$$

On note que le gap de symétrie s est une constante, indépendante du vecteur d'onde k . Le gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$ présente des lignes où le gap s'annule dans les directions $(\pm\pi, \pm\pi)$, alors qu'elles sont suivant les directions $(0, \pm\pi) - (\pm\pi, 0)$ pour le gap de symétrie d_{xy} . Quant au gap de symétrie s^* , le gap présente des nœuds accidentels tels que $\Delta_{min} = \frac{(a-2)}{(a+2)}\Delta_{max}$ pour $a = 2$. La figure 1.13 présente ces différentes fonctions. Il est important de voir le changement

de signe du paramètre d'ordre au passage d'une ligne de nœuds, ce qui signifie un déphasage de π dans la fonction d'onde des paires de Cooper.

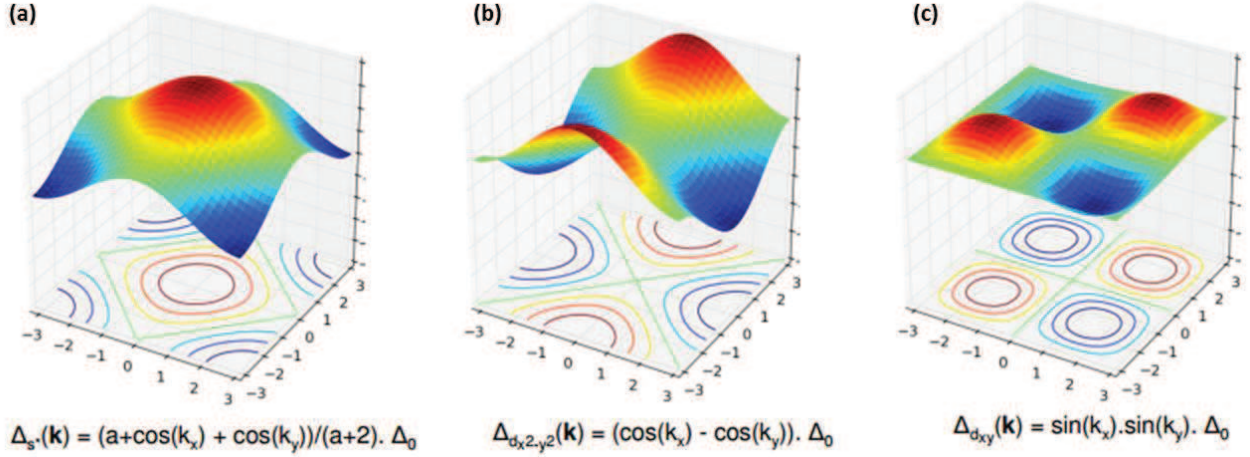


Figure 1.13: (a), (b), (c) Représentations dans l'espace (k_x, k_y) d'un gap supraconducteur de symétrie s^* , $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} respectivement. Extrait de [67].

Le nombre et l'emplacement des nœuds dépendent fortement de la topologie de la surface de Fermi et du remplissage de la structure de bande. Dans le cas des pnictures de fer, la structure électronique est multi-bande au niveau de Fermi. Un gap supraconducteur peut alors s'ouvrir sur chacune de ces bandes et peut être différent d'une bande à l'autre. La figure 1.14 décrit les symétries possibles du gap supraconducteur dans un modèle à deux bandes : une bande de type trou en centre de zone, et une de type électron en bord de zone, tout en faisant l'hypothèse d'une ouverture de gap supraconducteur s-isotrope sur la poche de trou [22, 27]. Le gap de la poche d'électron peut être de symétrie s-isotrope, de même signe que celui de la poche de trou (figure 1.14(a)), symétrie appelée $s++$, ou encore de signe opposé (figure 1.14(b)), symétrie $s\pm$. On rencontre également des gaps de symétries $s\pm^*$ sur la poche électronique comportant des nœuds accidentels qui ont pour origine l'anisotropie en amplitude du gap, variant entre Δ_{max} et Δ_{min} ; ou encore des gaps de symétries d lorsque les nœuds sont mis en évidence. Nous ne discuterons pas de ces deux derniers cas. Toutefois, il est nécessaire de connaître la dépendance en k de l'amplitude du gap et les changements de signe inter- et intra-bande.

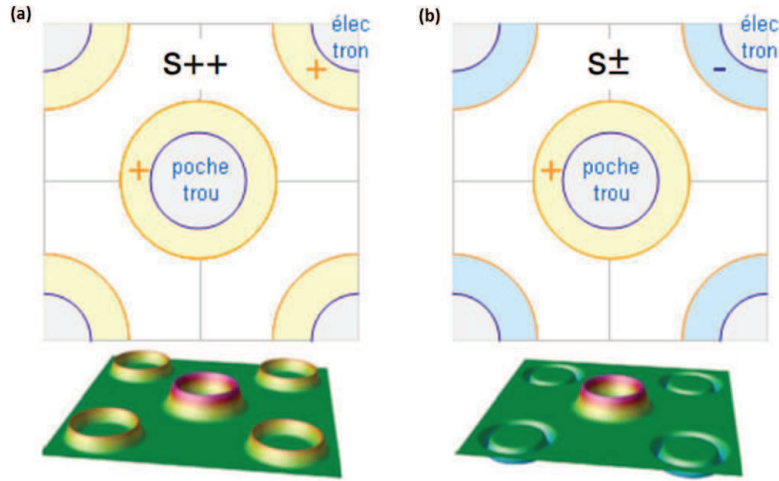


Figure 1.14: Symétries possibles du gap supraconducteur dans le cas de modèle à deux bandes. (a) $s++$: deux gaps isotropes de symétries s sur chacune des bandes de même signe. (b) $s\pm$: deux gaps isotropes de symétrie s de signe opposé. Extrait de [67].

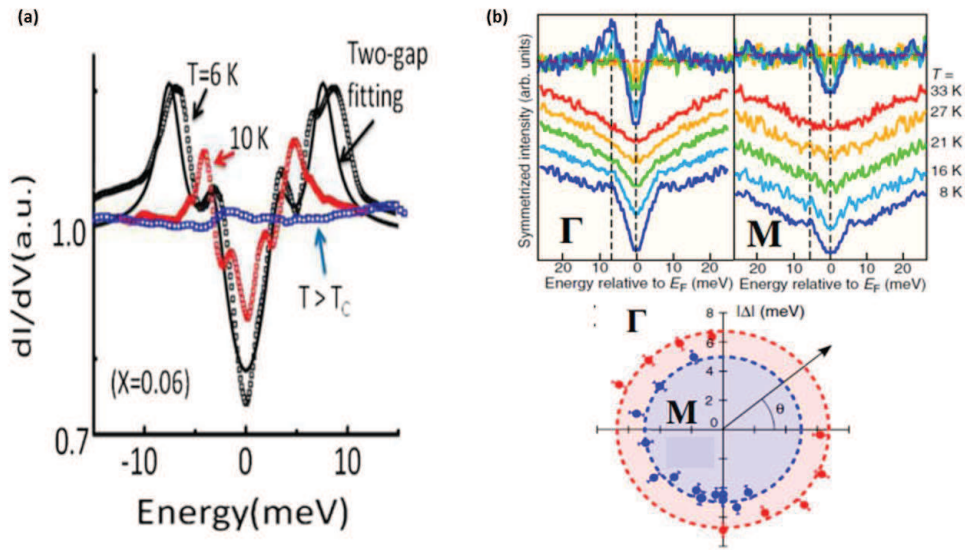


Figure 1.15: (a) Conductance différentielle, en fonction de la différence de potentiel pointe-échantillon dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. Extrait de [68]. (b) Etude de $BaFe_{1.85}Co_{0.15}As_2$, Haut : Courbes de distribution d'énergie en température, en Γ et en M obtenues en symétrisant les EDCs (ARPES) Bas : Distribution en angle et en énergie des gaps. Extrait de [69].

Les résultats expérimentaux, souvent accompagnés d'un ajustement des courbes par un modèle théorique, tendent à conclure qu'il est impossible d'avoir la présence d'un gap de symétrie s isotrope uniquement. Les mesures de spectroscopie tunnel réalisées par Teague et coll. montrent l'existence d'un ou deux gaps supraconducteurs [68]. L'amplitude du gap dépend de la position sur la surface (figure 1.15). Les mesures d'ARPES reportent deux gaps isotropes de symétrie s , un se situant au point Γ et l'autre au point M [69].

I.3. EuFe_2As_2 et $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$

Les résultats présentés dans cette section sont extraites des études réalisées par Paramanik et coll. [8,9].

I.3.1. Structure et magnétisme dans EuFe_2As_2 et $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$

Structure cristallographique

La diffraction X des poudres de EuFe_2As_2 et de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ montrent que ces composés ont tous deux une structure cristallographique identique, de type ThCr_2As_2 à température ambiante. Les paramètres de maille obtenus sont reportés dans le tableau 1.16 suivant.

	a (Å)	c (Å)	c/a
EuFe_2As_2	3.9113	12.1360	3.103
$\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$	3.9328	12.0560	3.065

Figure 1.16: Tableau récapitulatif des paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X des composés EuFe_2As_2 et de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$.

Notons que la diminution du paramètre c indique une hybridation plus importante entre les différents plans, causée par l'augmentation de la densité de charges négatives dans la couche Fe_2As_2 [70].

Propriétés magnétiques et supraconductrices

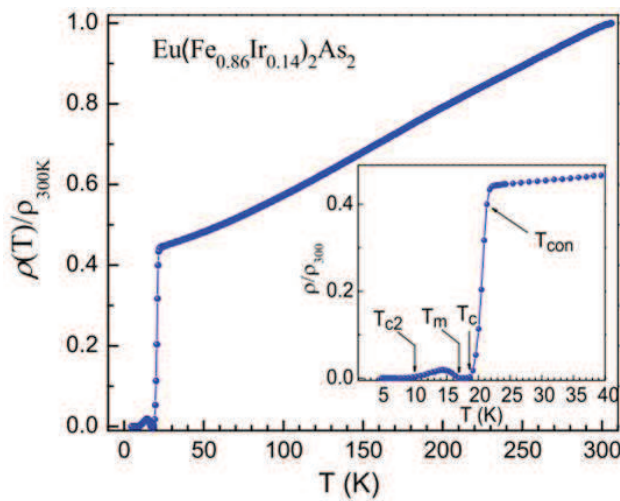


Figure 1.17: Résistivité électrique d'un échantillon polycristallin de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$. L'insertion montre un zoom de la résistivité au voisinage de la transition. Extrait de [9].

Les mesures de résistivité électrique du composé parent EuFe_2As_2 révèlent l'existence de deux transitions, une à 190K et l'autre à 19K. Ces transitions correspondent respectivement à une transition SDW/structurale liée aux moments de Fe et à une transition antiferromagnétique de type A des moments de Eu^{2+} [71]. Dans le cas d'un arrangement antiferromagnétique de type A, les moments sont ordonnés de manière ferromagnétique selon l'axe b , et de manière antiferromagnétique selon l'axe a et c .

La figure 1.17 montre la dépendance de la résistivité électrique en fonction de la température du composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ sans champ magnétique appliqué. On constate une chute brutale de la résistivité en dessous de 22.5K suggérant une transition supraconductrice. L'insert montre un zoom de la transition et révèle l'existence d'une structure réentrante à $T_m \simeq 16.5\text{K}$ suivie d'une décroissance lente vers une résistivité nulle.

I.3.2. Propriétés électroniques de EuFe_2As_2

Les pnictures de fer sont des systèmes à caractère multi-orbitale, avec un fer essentiellement divalent (Fe^{2+}). La figure 1.18 présentant les densités d'états partielles du composé EuFe_2As_2 illustre la contribution relative de chaque élément du composé [40]. Les états $4f$ de l'euporium étant très localisés autour de -2eV , seuls les états $3d$ du fer contribuent.

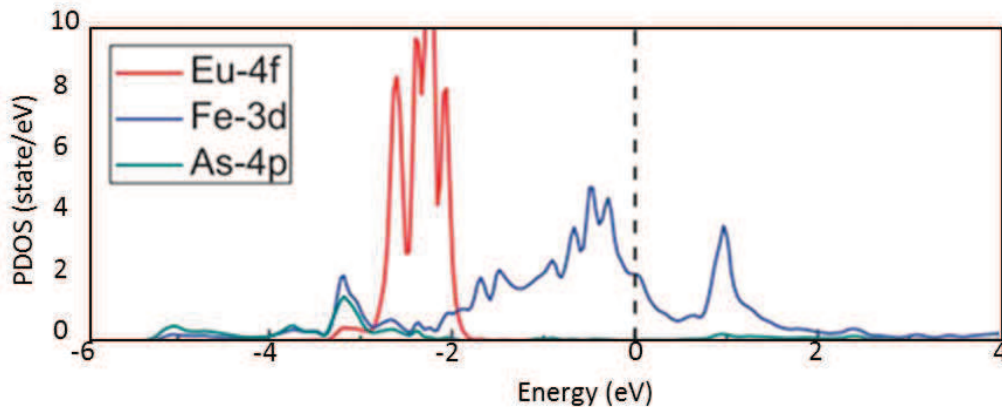


Figure 1.18: Densité d'état électronique calculée dans le composé EuFe_2As_2 calculée par DFT dans l'approximation $\text{GGA}+U$. Extrait [40]

On retrouve 6 électrons dans la couche $3d$ du fer, se répartissant sur les 3 orbitales t_{2g} (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}) et les deux orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). La figure 1.19 présente la densité d'état électronique calculée dans le composé BaFe_2As_2 . On constate que seules les orbitales t_{2g} contribuent au voisinage du niveau de Fermi. Ce sont donc ces orbitales qui jouent le rôle le plus important dans la physique de ces matériaux. L'étude des surfaces de Fermi ainsi que la dispersion des bandes la constituant est donc importante pour la compréhension des propriétés physiques.

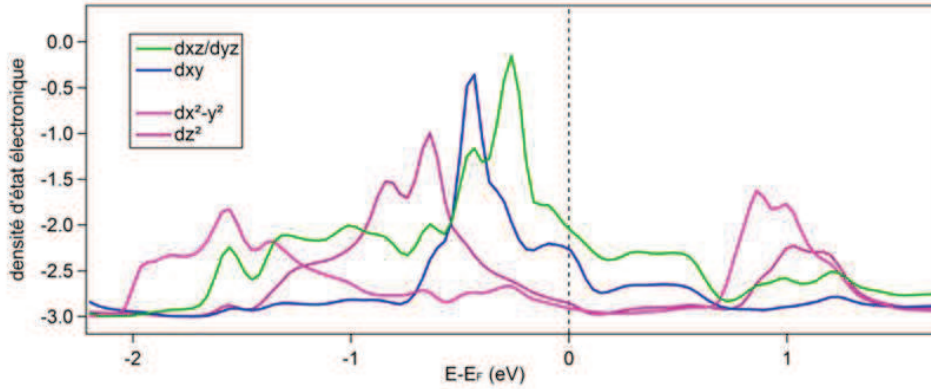


Figure 1.19: Densité d'état électronique calculée dans le composé BaFe_2As_2 . La largeur de bande est de 3eV . On retrouve principalement les orbitales e_g , en rose et violet, aux extrémités : une partie autour de 2 à 1eV et l'autre autour de 1eV , par rapport au niveau de Fermi. Les orbitales t_{2g} , en vert et bleu, se situent principalement au milieu et peuplent le niveau de Fermi. Extrait de thèse de Mansart [72].

Digression sur la zone de Brillouin :

Dans le cas des pnictures de fer, la zone de Brillouin est particulière puisqu'il faut prendre en compte les deux géométries différentes des atomes de fer dues à leur positionnement respectif par rapport aux atomes d'arsenic. Sur la Figure 1.20, la maille élémentaire est représentée et on note l'existence de deux types de fer. En effet, à cause des plans adjacents d'arsenic, les deux atomes de fer sont inéquivalents. Il faut donc prendre en compte 10 orbitales $3d$ dans cette maille à deux atomes de fer représentée en rouge dans la figure 1.20(a). Afin de simplifier le problème lors de calculs théoriques, il est possible de choisir une maille fictive correspondant à un simple carré de fer (en vert sur la figure 1.20(a)). Les deux zones de Brillouin correspondantes sont représentées en Figure 1.20(b), on distingue alors la zone de Brillouin à 1 atome de fer (1-Fe BZ) de la zone de Brillouin à 2 atomes de fer (2-Fe BZ).

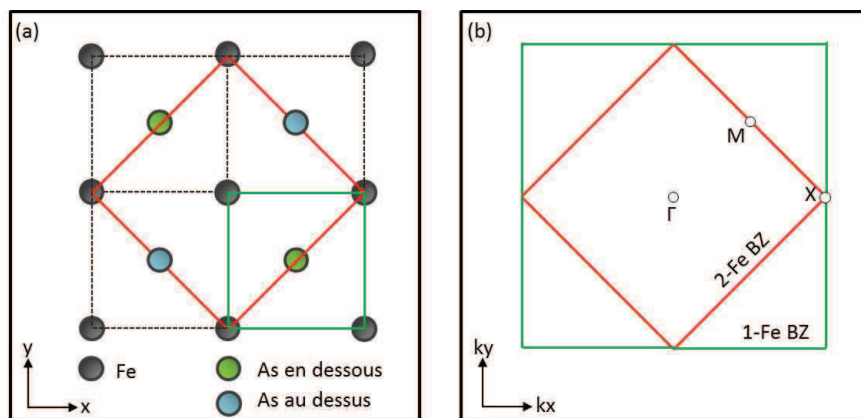


Figure 1.20: (a) Représentation dans l'espace réel de la structure des couches FeAs . Le carré rouge présente la maille élémentaire contenant 2 atomes de fer. (b) Représentation dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin à deux fer (2Fe-BZ, carré rouge) comparée à la zone à un fer (1Fe-BZ, carré vert).

Le niveau de Fermi peut être croisé par différentes bandes $3d$ du fer. Ainsi, à des températures élevées, les composés parents sont métalliques. De manière plus précise, les surfaces de Fermi des pnictures de fer comportent de nombreuses poches quasi deux dimensionnelles. En générale, on observe des poches de trous centrés sur le point $\Gamma(0,0)$ et des poches d'électrons autour du point $X(0, \pm\pi/a)/(\pm\pi/a, 0)$ formées par les orbitales d_{xz}, d_{yz} ou d_{xy} dans la 1-Fe BZ.

La structure électronique dans la maille à 2Fe est obtenue qualitativement en repliant ces bandes. Le résultat donne lieu à 3 poches de trous concentriques aux points Γ et deux poches d'électrons croisées aux points X sous forme de "fleur". Cette structure repliée est observée expérimentalement.

Zhou et coll. réalisent une étude par ARPES de la structure électronique du composé parent EuFe_2As_2 [73]. Dans la phase haute température - paramagnétique, la surface de Fermi est composée de deux poches de trou centrées sur le point Γ et de deux poches d'électron au point X . Lorsque l'on refroidit l'échantillon, les bandes formant les poches d'électron subissent un repliement et s'hybrident. Dans l'état SDW, la surface de Fermi résultante est alors constituée de deux poches de trou au point Γ et deux petites poches symétriques par rapport à la direction Γ - X , au tour du point X . Ces deux poches sont de type électron et trou respectivement. Parallèlement, de Jong et coll. ont également mesuré le repliement des bandes formant les petites poches autour du point X dans la phase SDW [74]. La figure 1.21 présente ces deux différentes surfaces de Fermi.

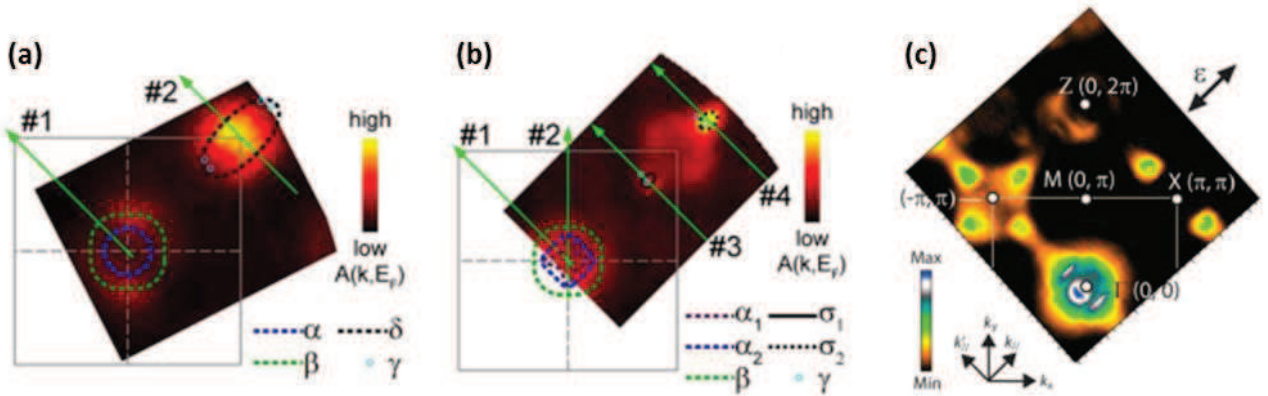


Figure 1.21: ((a) Surface de Fermi du composé parent EuFe_2As_2 mesurée à 195K , dans la phase paramagnétique. (b),(c) Surface de Fermi du composé parent mesurée dans la phase SDW, à 22K et 10K respectivement. (a) et (b) adapté de [73] et (c) extrait de [74].

Une étude plus en détail de la dispersion des bandes est réalisée par Adhikary et coll. [75]. La figure 1.22 recense les cartes $(E - k)$ dans la direction Γ - X du composé parent en fonction de la température dans les différentes phases. On note la présence de trois bandes α , β et γ . Le haut de la bande α se trouve en dessous du niveau de Fermi, entre 150meV et 300meV d'énergie de liaison tandis que les deux autres bandes β et γ croisent le niveau de Fermi. Ces dernières forment alors des poches de trou centrées sur le point Γ . La bande α est peu modifiée

lors des transitions magnétiques. Les bandes β et γ subissent un léger décalage ($\sim 20\text{meV}$) lors de la transition antiferromagnétique.

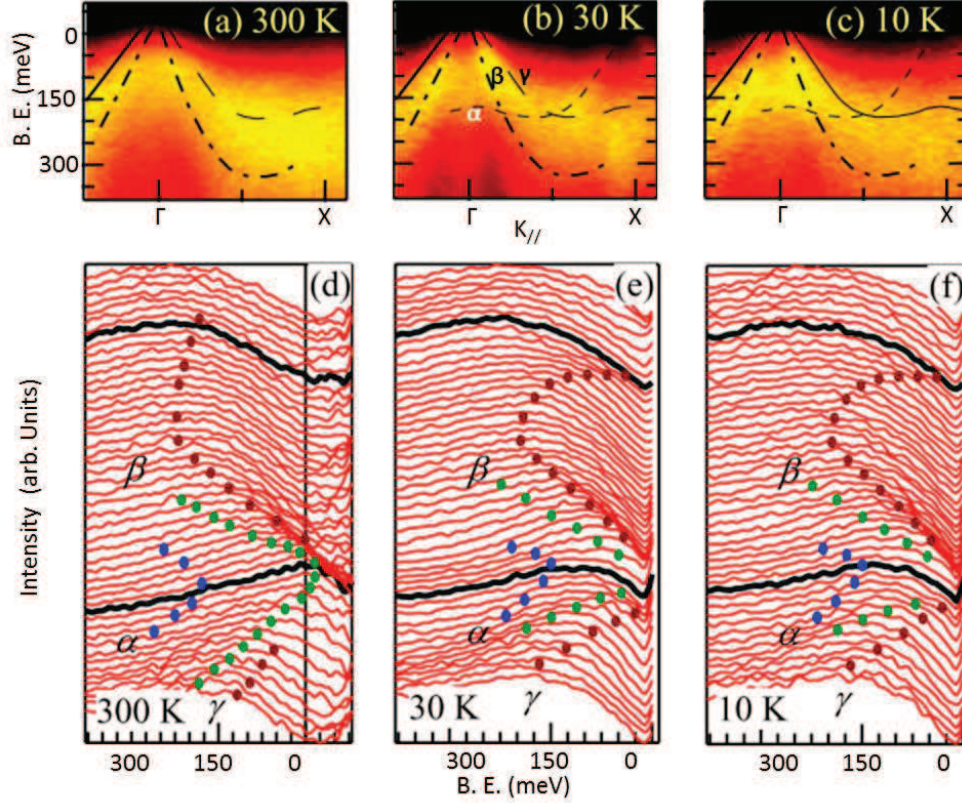


Figure 1.22: Maps $(E-k)$ réalisées dans la direction Γ -X pour le composé parent EuFe_2As_2 à différentes températures ; (a) A 300K, le composé est dans sa phase paramagnétique ; (b) A 30K, le composé a subi une transition SDW/structurale ; (c) A 10K, le composé est dans sa phase antiferromagnétique. Les EDCs correspondant sont présentés en (d),(e) et (g) respectivement. Adapté de [75].

La dispersion dans la direction k_z est également étudiée par Richard et coll. [76], et il est montré que la surface de Fermi au point Γ est faiblement dispersive dans la direction perpendiculaire au plan de Fe prouvant le caractère tridimensionnel de la structure électronique du composé parent.

II. Etude par STM de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$

Nous allons présenter dans un premier temps l'étude structurale de la surface de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ par STM.

Comme expliqué dans la partie expérimentale de ce chapitre, les échantillons que nous analysons par STM/STS sont clivés à température ambiante sous ultra-vide ($P=10^{-10}$ mbar) et mesurés à $T=4\text{K}$ dans la phase supraconductrice.

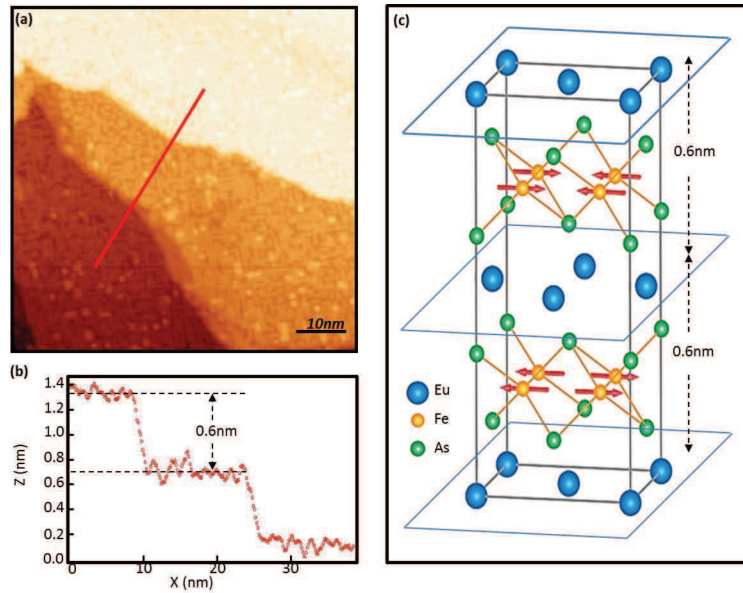


Figure 1.23: (a) Image STM de la surface d'un échantillon de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ clivé sous ultra-vide à température ambiante. ($18.7\text{nm}\times 18.7\text{nm}$); (b) Profils des hauteurs extraits de l'image en (a). La marche est marquée par les lignes en pointillée, on mesure une hauteur de 0.6nm . (c) Schéma de la structure cristallographique de EuFe_2As_2 .

La surface clivée est plate, on observe des terrasses monoatomiques sur l'ensemble de l'échantillon. La figure 1.23(a) présente une image STM de la surface de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ clivée. Les fausses couleurs utilisées dans l'image permettent de visualiser les différentes terrasses. Un profil de hauteur mesuré selon la ligne rouge de la figure 1.23(a) est présenté sur la figure 1.23(b). On constate que la hauteur entre deux marches est de 0.6nm ce qui peut être interprétée comme la hauteur d'une marche atomique. Notons que cette valeur est deux fois plus faible que la valeur de c pour le composé, qui est déterminée à 1.21nm [8]. Il est alors probable que les différentes terrasses proviennent de deux plans successifs de Fe comme indiqué sur la figure 1.23(c). Ces plans sont équivalents du point de vue cristallographique, et sont tous deux des plans de clivage.

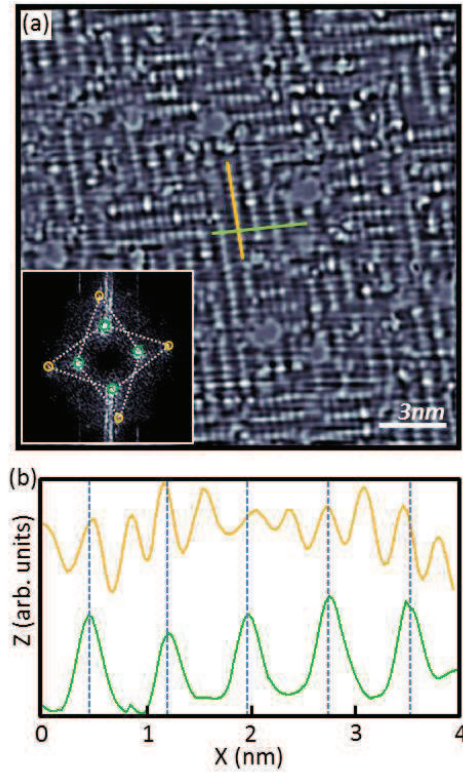


Figure 1.24: (a) Image STM de la surface d'un échantillon de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ clivé sous ultra-vide à température ambiante. ($18.7\text{nm} \times 18.7\text{nm}$) l'insert montre la FFT de l'image STM; (b) Profils des hauteurs extraits de l'image en (a), les lignes bleues en pointillées illustrent la double périodicité mesurée pour le profil vert par rapport au profil orange.

Une image STM haute résolution est présentée en figure 1.24(a). Elle est constituée de lignes régulièrement espacées, les lignes forment des domaines ne dépassant pas $5\text{nm} \times 5\text{nm}$. Les domaines sont tournés de 90° les uns par rapport aux autres. Un profil dans la direction des lignes est tracé sur la figure 1.24(b) (profil orange) et le profil vert représente la distance entre deux lignes adjacentes, pris dans la direction perpendiculaire aux lignes. La distance moyenne entre deux protrusions est mesurée à 3.76\AA , cette valeur correspond à la distance Fe-Fe déterminée par EDX [8]. La distance entre deux rangées est évaluée à 7.40\AA , soit deux fois le paramètre de maille. Ainsi nous avons une reconstruction 2×1 de la surface. Cette reconstruction est aussi observée dans le cas des surfaces clivées de $\text{BaFe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ réalisés à température ambiante sous ultra-vide [77].

III. Propriétés électroniques de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$

III.1. Propriétés électroniques dans la phase supraconductrice

Dans cette section, nous allons présenter dans un premier temps la structure électronique de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ dans la phase supraconductrice. Nous décrirons dans un premier temps la topologie de la surface de Fermi puis détaillerons l'analyse de la dispersion dans le plan $k_x - k_y$ de la structure électronique en nous concentrant sur les deux points de haute symétrie, à savoir le point Γ , centre de la zone de Brillouin et le point X, coin de la zone de Brillouin. L'ensemble de la structure électronique sera comparée à celle du composé parent EuFe_2As_2 . Nous étudierons également l'évolution à travers les différentes transitions magnétique et supraconductrice notamment l'ouverture du gap supraconducteur par ARPES et STS.

III.1.1. Vue globale de la surface de Fermi

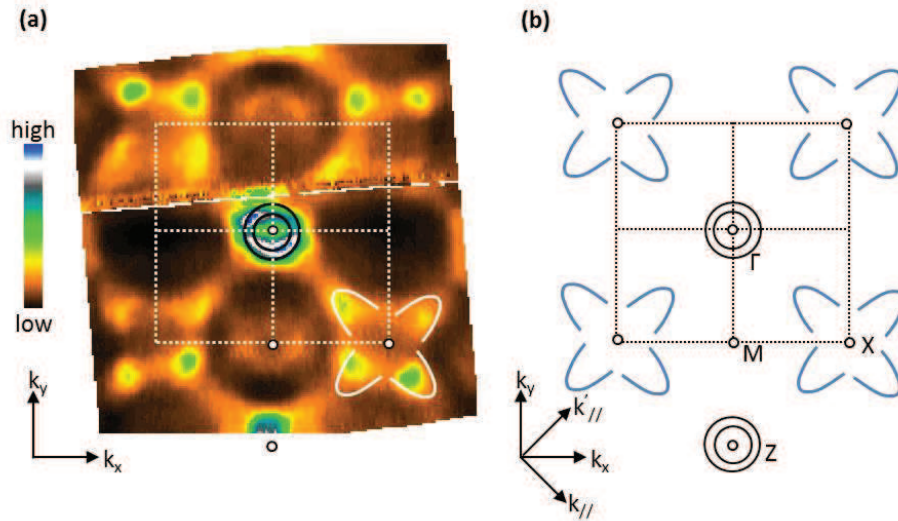


Figure 1.25: (a) Surface de Fermi de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ mesurée à 5K, avec une énergie de photon égale à 100eV, polarisation LV. La zone de Brillouin à deux fer est dessinée en pointillé, les poches constituant la surface de Fermi sont marquées par des traits pleins. (b) Schéma de la surface de Fermi.

La surface de Fermi du composé substitué en iridium est présentée sur la figure 1.25(a). La surface de Fermi est enregistrée en intégrant sur $E_F \pm 5\text{meV}$, avec une énergie de photon $h\nu=100\text{eV}$. De manière similaire au composé parent EuFe_2As_2 [73, 74], nous observons une surface de Fermi composée de 2 poches de trou concentriques aux points Γ et Z, ainsi que des poches centrées sur le point X, formant une "fleur" dont les pétales sont orientés selon les

directions Γ -X et Z-X. Nous discuterons en détail la nature des poches autour du point X dans la suite du texte. La forme schématique de la surface de Fermi est présentée en figure 1.25(b).

III.1.2. Dispersion au point Γ

Intéressons nous d'abord à la structure électronique au point Γ où deux poches concentriques sont observées. La figure 1.26 présente la surface de Fermi centrée au point Γ , réalisée avec une énergie de photon $h\nu=39\text{eV}$.

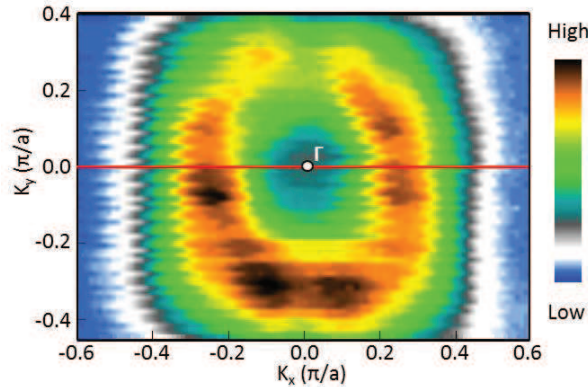


Figure 1.26: Surface de Fermi centrée sur Γ de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ mesurée à 5K , avec une énergie de photon égale à 39eV , polarisation LV. La ligne rouge indique la direction Γ -M.

Caractère tridimensionnel de la structure électronique au point Γ

Afin de comprendre au mieux la structure électronique, il est important d'éclaircir dans un premier temps la dépendance en énergie de photons des poches. Comme la plupart des supraconducteurs à base de fer, le composé parent EuFe_2As_2 et le composé substitué en Ir présentent une structure électronique avec une forte anisotropie des dispersions dans le plan du fer, mais aussi perpendiculairement à ce dernier [76]. Dans le but de quantifier le caractère tridimensionnel de la structure électronique au point Γ , nous avons mesuré la dépendance en k_z des bandes par photoémission à $T=5\text{K}$, dans la phase supraconductrice.

Les mesures sont réalisées au point Γ , dans la direction parallèle à k_x pour $k_y=0$ et en faisant varier l'énergie de photons de 30 à 100eV, avec une polarisation LH. A émission normale, le spectre enregistré coïncide avec la direction Γ -Z dans l'espace réciproque. La figure 1.27(a) montre la superposition des MDCs collectés au niveau de Fermi, les cercles superposés au spectre dans la figure représentent les maxima d'intensité en fonction de l'énergie du photon extraits des MDCs. La superposition des MDCs prises à 100meV en énergie de liaison est montrée sur la figure 1.27(b). On observe une seule structure sur le spectre mesuré au niveau de Fermi, cette structure présente une modulation en fonction de l'énergie du photon incident. De plus, il est possible de constater la présence d'une seconde structure dans le spectre obtenu à 100meV d'énergie de liaison. Cette structure additionnelle est peu dispersive dans la direction

Z. La structure intérieure est la plus intense dans les deux spectres et possède une dépendance en k_z prononcée, indiquant ainsi le caractère tridimensionnel de la bande correspondante. Cette bande α peut être ajustée par une fonction sinusoïdale de la variable k_z représentée par des pointillés sur la figure 1.27(b) tandis que la bande extérieure β est peu dispersive dans la direction Γ -Z.

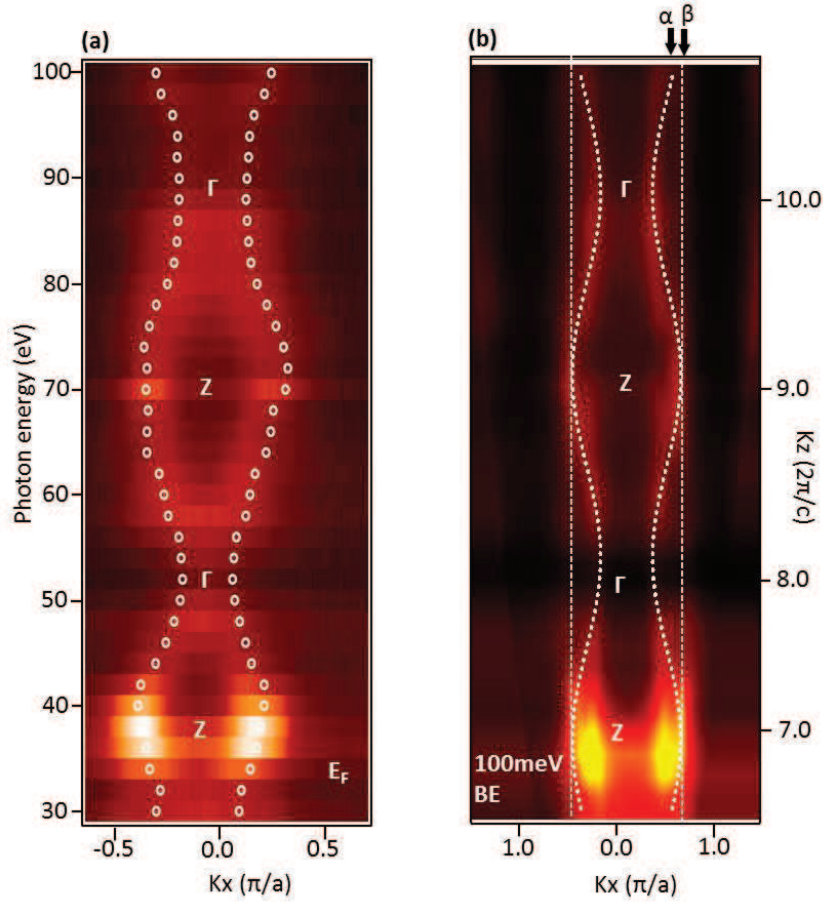


Figure 1.27: Mesures par ARPES de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ réalisées à 5K, avec une polarisation LH. (a)(b) Intensités des spectres de photoémission prises à E_F et à 100 meV d'énergie de liaison respectivement. La mesure est effectuée selon k_x en fonction de l'énergie du photon (gauche) ou, de manière équivalente, en fonction de k_z (droite). Les cercles blancs en (a) sont maxima des MDCs.

A émission normale, k_z est reliée à l'énergie du photon par l'expression $k_z = 0.512\sqrt{h\nu - W + V_0}$ où $h\nu$ est l'énergie du photon, W , le travail de sortie du matériau (4.4eV) et V_0 le potentiel interne. On ajuste ce dernier à $V_0=15$ eV afin d'obtenir un comportement périodique en fonction du vecteur réciproque en $2\pi/c$. Cet ajustement est en bon accord avec les valeurs observées dans la littérature pour d'autres pnictures de fer. On trouve $V_0=14$ eV pour $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.65}\text{Ru}_{0.35})_2\text{As}_2$ [78] et pour $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [79] par exemple. On détermine alors le vecteur d'onde pour les points Z correspondant aux maxima de k_F à 39eV ($7 \times 2\pi/c$), 70eV ($9 \times 2\pi/c$) et pour les points Γ à 51eV ($8 \times 2\pi/c$) et 90eV ($10 \times 2\pi/c$).

La nature des orbitales de ces bandes α et β peut être discutée pour de plus amples compréhensions. Pour ce faire, nous représentons les dispersions (E-k) collectées dans la direction Γ -M pour des énergies de photons à 90eV, 70eV et 40eV dans les figures 1.28(a), 1.28(b) et 1.28(c) respectivement. Ces cartes, surtout celle à 40eV, montrent l'existence d'au moins deux bandes de trous. Les MDCs correspondantes, prises à 100meV d'énergie de liaison et intégrées sur 10meV sont également exposées en figure 1.28(d), 1.28(e) et 1.28(f). Les MDCs mettent en évidence clairement une bande intérieure α et une bande extérieure β , ces dernières sont présentes pour toutes les énergies de liaison, mais ont des poids spectraux différents lorsque l'on change l'énergie de photon. De plus, les deux bandes α et β ne possèdent pas la même dispersion en k_z comme discuté précédemment. Si la dispersion en k_z de la bande β est faible, elle est nettement plus prononcée pour la bande α . Un tel comportement a déjà été observé [79] et est le résultat de la différence de la nature orbitalaire de ces bandes. Les structures intérieures sont souvent associées à deux bandes quasi-dégénérées avec un caractère d_{xz} et d_{yz} tandis que la bande extérieure reflète un caractère orbital d_{xy} avec une plus petite hybridation dans la direction z . En effet, les orbitales d_{xz} et d_{yz} sont perpendiculaires au plan du fer tandis que l'orbitale d_{xy} se situe entièrement dans le plan. L'hybridation des orbitales provenant du recouvrement de ces dernières est alors moindre dans la direction z pour l'orbitale d_{xy} . Ainsi, il est attendu qu'une bande de nature d_{xy} disperse peu dans la direction perpendiculaire au plan du fer. Toutefois, ce n'est pas l'unique interprétation de la nature orbitalaire de ces différentes bandes que l'on peut trouver dans la littérature. En effet, si le composé parent BaFe_2As_2 [63] ainsi que le composé dopé en P $\text{EuFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ [76] présentent une structure intérieure formée par une bande doublement dégénérée d_{xz}/d_{yz} , et une bande extérieure de nature d_{xy} , on peut également observer une bande intérieure de nature d_{xy} et des bandes extérieures d_{xz}/d_{yz} comme pour le composé parent EuFe_2As_2 [75] ou encore le composé dopé en Ru ($\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$) [78,80].

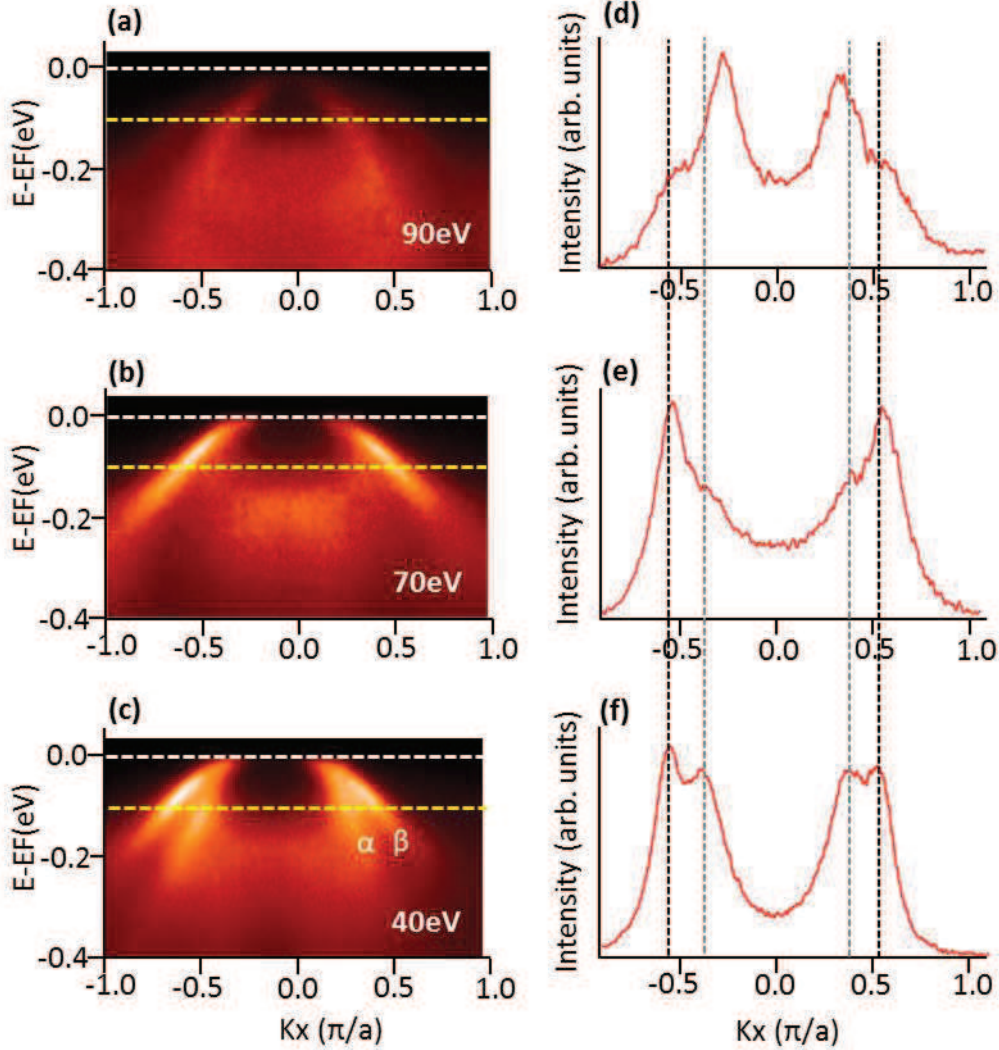


Figure 1.28: (a)(b)(c) : Cartes (E - k) prises à 90 eV, 70eV et 40 eV d'énergie de photons. Les lignes jaunes pointillées sont évaluées à 100meV d'énergie de liaison. Les MDCs correspondantes sont exposées ci-contre. (d)(e)(f) MDCs à 100 meV d'énergie de liaison, avec respectivement 90 eV, 70 eV and 40 eV d'énergie de photons.

Les figures 1.28(e) et 1.28(f) montrent qu'à 40eV et 70eV, la bande dispersive α apparaît pour la même valeur de k_x , (ces deux énergies de photons correspondent aux points Z équivalents), cependant leurs intensités sont très différentes. L'intensité de la bande intérieure α est presque supprimée pour une énergie de photon de 70eV tandis qu'elle est importante pour 40eV et 90eV. Ce comportement peut être attribué à un effet d'éléments de matrice. De telles dépendances en énergie de photon de la bande α ainsi que la dispersion en k_z ont été observées pour le composé parent EuFe_2As_2 [76], mais la bande β n'a pas pu être détectée dans cette étude.

III.1.3. Dispersion au point X

Caractère quasi-bidimensionnel de la dispersion au point X

Intéressons nous maintenant à la structure électronique au point X. De même que précédemment, nous allons discuter la dispersion perpendiculaire dans un premier temps, avant d'étudier en détail la dispersion dans le plan k_x - k_y et de comprendre la surface de Fermi.

Des images (E - k) sont enregistrées dans les directions Z-X et Γ -X pour les énergies de photons égales à 83eV et 100eV (figure 1.29). A émission normale, ces deux énergies correspondent à des k_z différents comme présenté précédemment. Qualitativement, la dispersion au point X dans les deux directions semble comparable d'un k_z à l'autre. On note la présence de deux bandes d'électrons dans la direction Z-X et la présence de trois bandes dans la direction Γ -X.

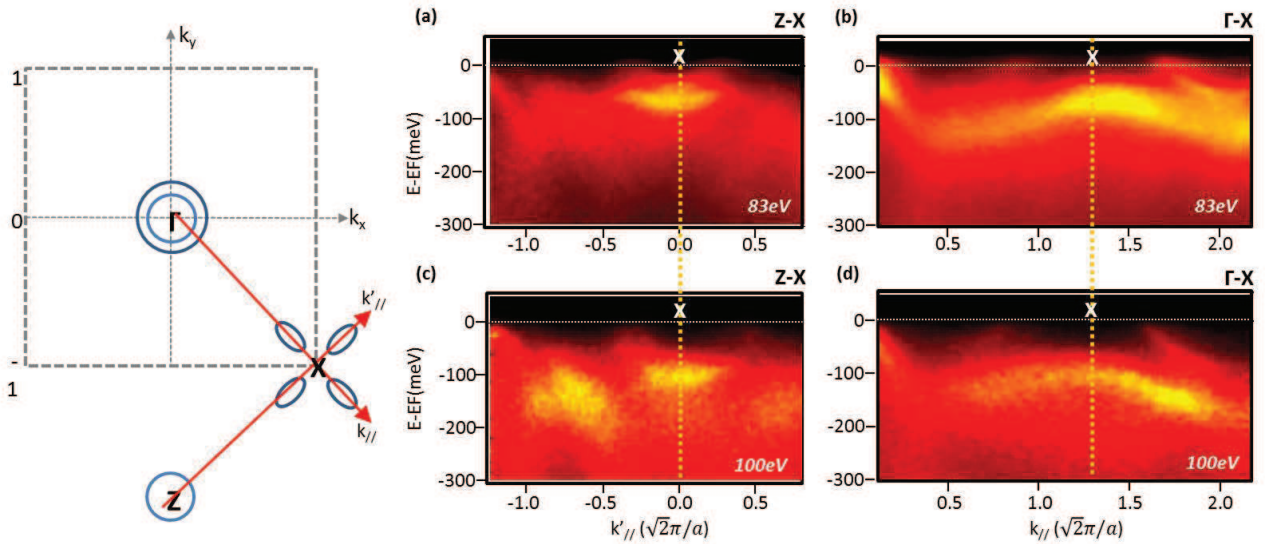


Figure 1.29: *Dispersion (E - k) de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ réalisées à 5K, utilisant différentes énergies de photons en polarisation LV. La position du point X sur les différentes cartes est marquée par un trait orange pointillé. Les différentes coupes selon les directions Z-X et Γ -X sont schématisées sur la partie de gauche. (a),(b) Dispersion dans les directions Z-X et Γ -X respectivement. Mesures réalisées à 83eV d'énergie de photon. (c),(d) Dispersion dans les directions Z-X et Γ -X, mesurées à 100eV d'énergie de photon.*

Néanmoins, une comparaison quantitative des MDCs au niveau de Fermi ainsi que des EDCs au point X révèle quelques changements entre les mesures à 83eV et 100eV (figure 1.30).

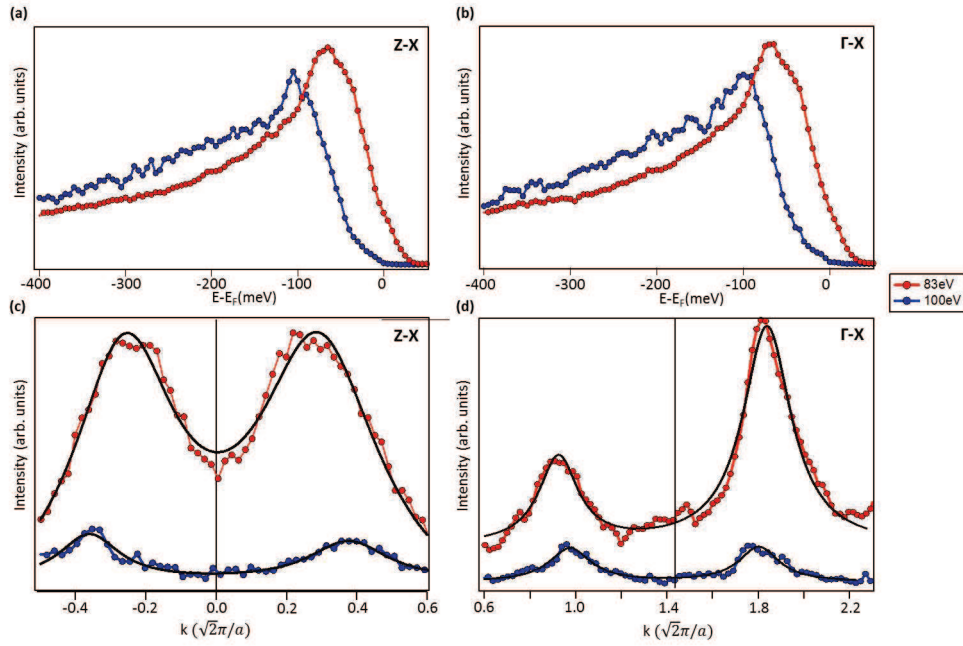


Figure 1.30: (a),(b) Comparaison des EDCs au point X , pour des énergies de photons égales à 83eV et 100eV , dans les directions $Z-X$ et $\Gamma-X$ respectivement. On note un léger décalage en position en énergie de liaison. (c), (d) Comparaison des MDCs prises au niveau de Fermi dans les deux directions, en fonction de l'énergie de photons incidents.

En comparant les EDCs au point X , on remarque un décalage de 45meV des bandes vers les plus hautes énergies de liaison lorsque l'on passe de 83eV à 100eV d'énergie de photon. De plus, on mesure sur les MDCs prises au niveau de Fermi différents k_F . Dans la direction $\Gamma-X$, $\Delta k_F = 1.29(\pi/a)$ pour 83eV et $\Delta k_F = 1.31(\pi/a)$ pour 100eV . De même un léger écart est mesuré dans la direction $Z-X$: $\Delta k_F = 0.78(\pi/a)$ pour 83eV et $\Delta k_F = 1.04(\pi/a)$ pour 100eV . Ces mesures suggèrent alors une légère dispersion dans la direction z . Cette dispersion plus faible au point X comparée au point Γ a été reportée dans le composé parent BaFe_2As_2 et les composés dopés du Ba122 [81].

Ainsi l'analyse de la structure électronique autour du point X sera discutée dans la suite du texte, en utilisant les mesures réalisées avec une énergie de photon égale à 83eV pour une meilleure résolution.

Surface de Fermi et dispersion de la structure électronique

S'il est clair que la surface de Fermi a un aspect de "fleur" au point X, il est moins évident de distinguer si la surface est formée de deux ellipses allongées comme présenté sur le schéma de la figure 1.31(a) ou constituée de quatre "pétales" bien distinctes (figure 1.31(b)). Comme présenté dans la partie introductive, la topologie de la surface de Fermi au point X dépend grandement du dopage. Afin d'élucider cette question, nous présentons la surface de Fermi au point X dans la figure 1.31(c). On note l'absence de poids spectral au centre de la structure en fleur. Nous verrons dans la suite des analyses, l'absence de contribution en intensité au point X dans les différentes MDCs au niveau de Fermi.

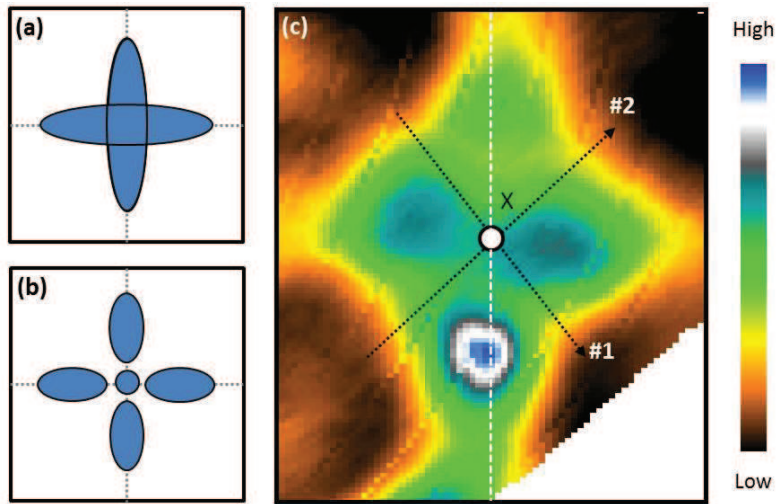


Figure 1.31: (a) Schéma d'une surface de Fermi constituée de deux ellipses allongées. (b) Schéma d'une surface de Fermi formée par quatre "pétales" distinctes. (c) Surface de Fermi au point X de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ à 5K, mesurée avec une énergie de photon égale à 83eV, polarisation LV.

Les dispersions (E-k) collectées selon les directions Γ -X et Z-X sont présentées dans la figure 1.32. Selon la direction Γ -X, on distingue trois bandes : deux d'entre elles possèdent une courbure de type trou en X. Ces deux bandes dispersent parallèlement. Une troisième bande coupant le niveau de Fermi est aussi observée (figure 1.32(a)). Dans la direction Z-X, on remarque également la présence de deux bandes dispersant parallèlement. Elles forment une double bande en "M", et possèdent une courbure localement de type électron au point X. La bande la plus proche du niveau de Fermi croise ce dernier. En comparant les MDCs prises au niveau de Fermi pour les deux directions, on note que la troisième bande présente dans la direction Γ -X possède des k_F plus grands que pour la bande en "M" dans la direction Z-X : $\Delta k_F = 1.29\pi/a$ dans la direction Γ -X contre $\Delta k_F = 0.73\pi/a$ dans la direction Z-X (1.32(c)). Les EDCs prises au point X dans les deux directions sont présentées sur la figure 1.32(d), et sont complètement superposables. Ainsi ces deux bandes forment un point-selle en X, elles coïncident en X à 40meV et 65meV d'énergies de liaison. Ces deux positions en énergie sont visibles dans les EDCs, marquées par les flèches. Finalement une représentation 3D de la structure au point X dans les directions Γ -X et Z-X est proposée en figure 1.32(e).

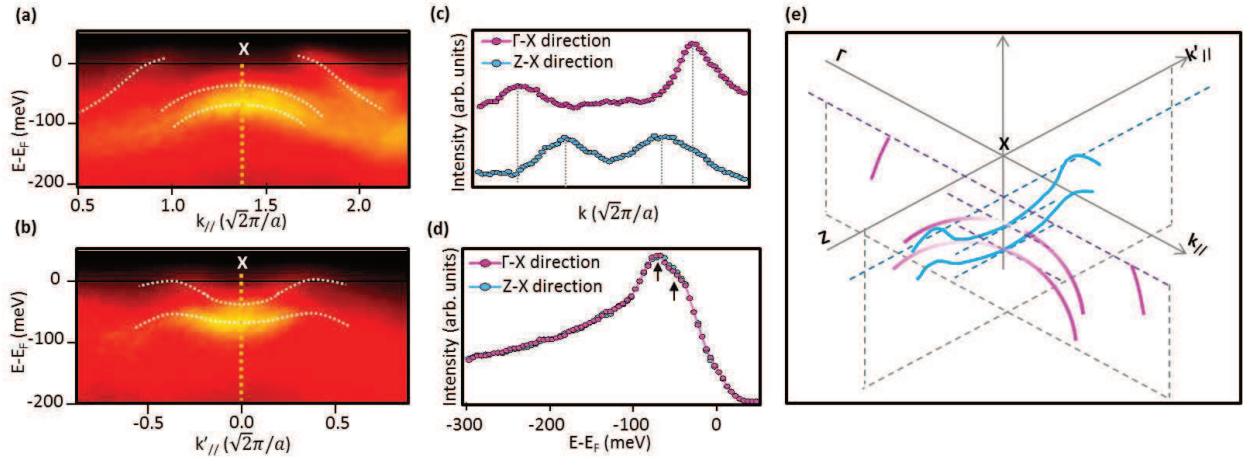


Figure 1.32: (a)(b) Dispersions de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ à 5K, mesurées avec une énergie de photon égale à 83eV, polarisation LV, dans les directions Γ -X et Z-X respectivement. (c) MDCs prises dans les deux directions au niveau de Fermi. Les lignes pointillées montrent les maxima d'intensité correspondant aux k_F . On mesure $\Delta k_F = 1.29\pi/a$ dans la direction Γ -X et $\Delta k_F = 0.73\pi/a$ dans la direction Z-X. (d) Superposition des EDCs prises au point X dans les deux directions. On note dans les deux directions, que les maxima des bandes se situent à la même position en énergie, indiquée par les flèches. (e) Représentation 3D de la structure au point X.

Maintenant que la structure électronique au point X est déterminée, nous pouvons tenter de comprendre la structure autour de ce point, notamment essayer de déchiffrer la topologie de la surface de Fermi. Pour ce faire, nous présentons une série d'images (E-k) aux dérivées secondes prises aux différents vecteurs d'onde.

La première série est réalisée parallèlement à la direction Γ -X, les coupes #1 à #5 sont symétriques par rapport à l'axe Γ -X (figure 1.33(a)). La coupe #3 correspond à la direction Γ -X, on reconnaît les bandes de type trou au point X ainsi que la bande peu profonde coupant le niveau de Fermi. En s'éloignant un peu du point X, on constate que la bande peu profonde disparaît (coupes #2 et #4 figure 1.33(b)). A l'extrémité des pétales, on note la présence de bande d'électron rasant le niveau de Fermi (coupes #1 et #5). Il est important de noter que la bande profonde située vers -100meV varie très peu en énergie sur les différentes coupes. De même, la deuxième série réalisée parallèlement à la direction Z-X exhibe une évolution similaire (figure 1.34. En effet, on reconnaît la double structure en "M" au point X, dans la direction Z-X. (coupe #8 figure 1.34(b)). En s'éloignant de l'axe Z-X, la bande peu profonde disparaît comme présenté sur les coupes #7 et #9. Finalement à l'extrémité des pétales, on observe l'apparition de petites bandes de trou rasant le niveau de Fermi (coupes #6 et #10).

Dans la direction Γ -X, on note que les moments de Fermi correspondant aux centres des pétales coïncident avec les k_F mesurés sur les dispersions en figure 1.32(c). En effet on mesure sur les MDCS au niveau de Fermi $k_{F1}=0.72\sqrt{2}\pi/a$ et $k_{F2}=1.63\sqrt{2}\pi/a$. De plus, lorsque l'on coupe perpendiculairement à la direction Γ -X, aux extrémités des "pétales" (correspondant aux

coupes #6 et #10 de la figure 1.34), on peut voir une bande de trou peu profonde, rasant le niveau de Fermi. Ainsi, nous pouvons alors imaginer une structure formée de prismes ouverts, dont les arêtes sont formées par la bande de trou coupant le niveau de Fermi comme le suggère la figure 1.33(c) dans la direction Γ -X.

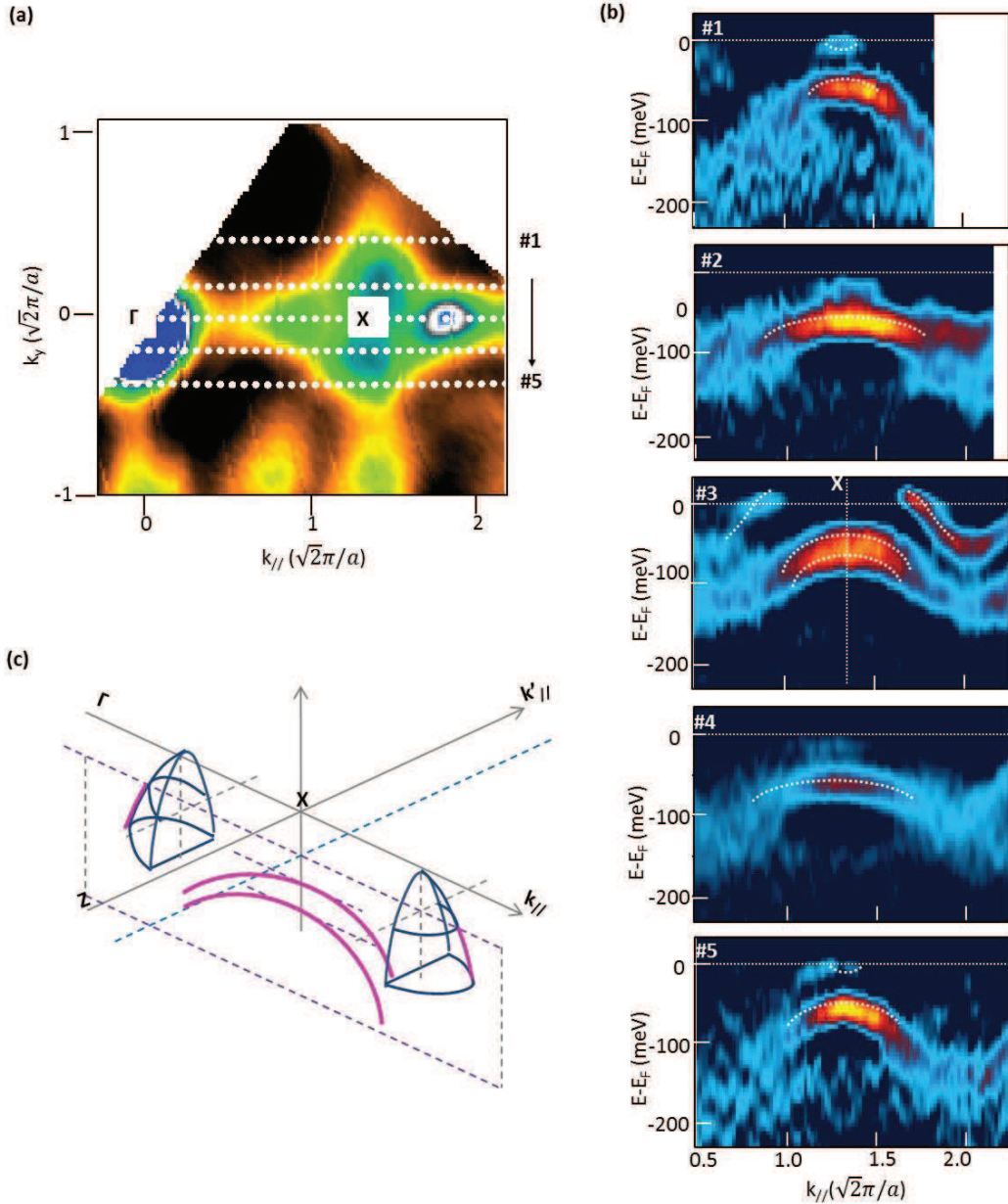


Figure 1.33: (a) Surface de Fermi de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ mesurée à 5K, avec une énergie de photon égale à 83eV, polarisation LV. Les lignes indiquent les différentes coupes correspondantes présentées en (b). (b) Dispersions (E - k) selon les coupes #1 à #5 parallèlement à la direction Γ -X. (c) Représentation 3D des poches observées dans la direction Γ -X.

On peut mener le même raisonnement dans la direction Z-X : la bande peu profonde en "M" contribue à la formation des poches d'électron observées (Figure 1.34(c)). Les centres des "pétales" estimés sur la surface de Fermi correspondent en effet aux k_F mesurés sur les

MDCs au niveau de Fermi dans la direction Z-X ($k_{F1} = -0.26(\sqrt{2}\pi/a)$ et $k_{F2} = 0.26(\sqrt{2}\pi/a)$).

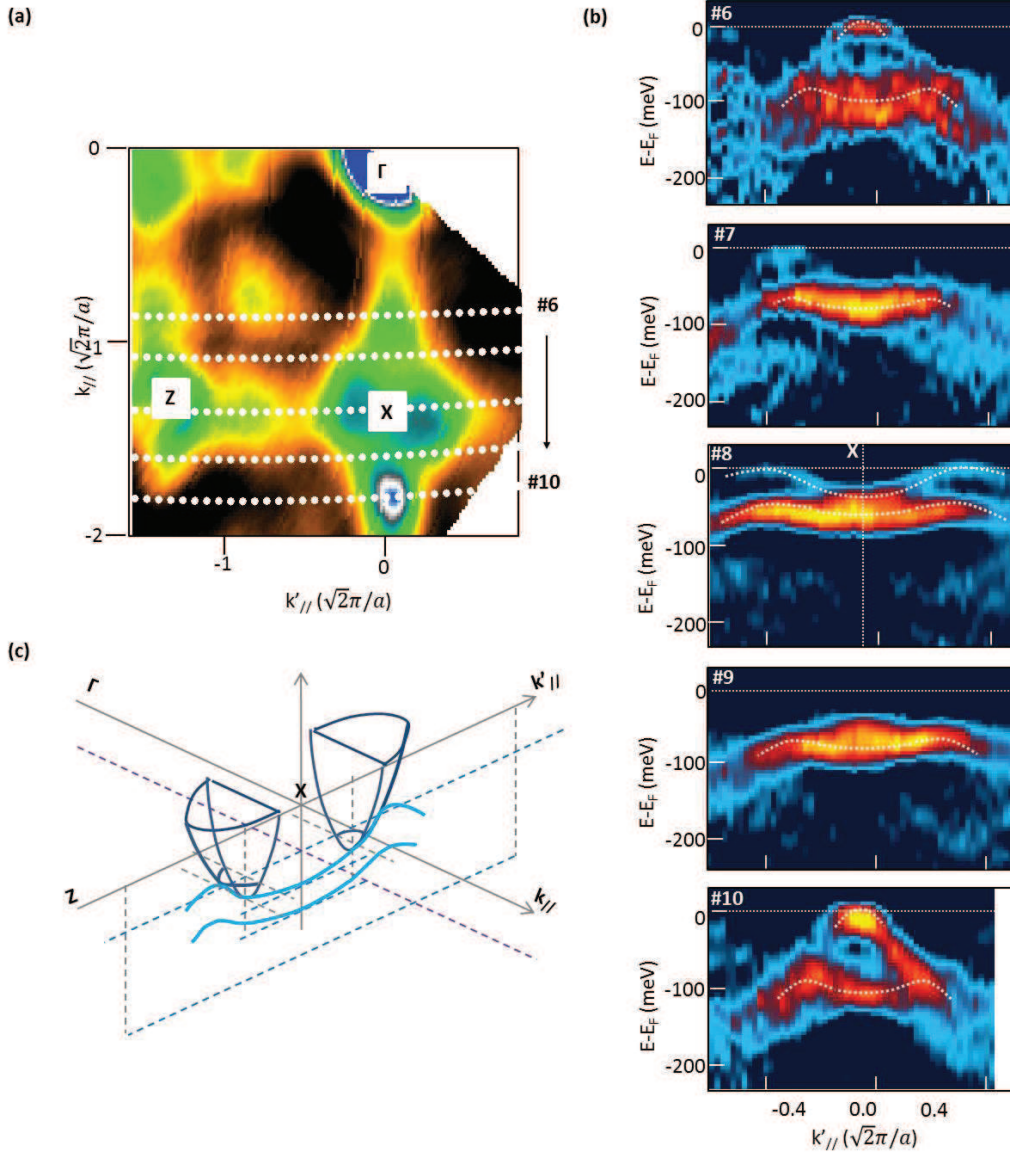


Figure 1.34: a) Surface de Fermi réalisée de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ à 5K, avec une énergie de photon égale à 83eV, polarisation LV. Les lignes indiquent les différentes coupes correspondantes présentées en (b). (b) Dispersion ($E-k$) selon les coupes #6 à #10 parallèlement à la direction Z-X. (c) Représentation 3D des poches observées dans la direction Z-X.

Finalement, nous pouvons décrire la surface de Fermi par le schéma présenté sur la figure 1.35(b). Au point Γ , la surface est constituée de deux poches de trou concentriques formées par les bandes α et β discutées précédemment.

Autour du point X, on distingue quatre "pétales" issues de l'intersection des prismes ouverts avec le niveau de Fermi (figure 1.35(a)). La paire selon la direction Γ -X a un caractère de type trou tandis que la paire dans la direction Z-X a un caractère électron.

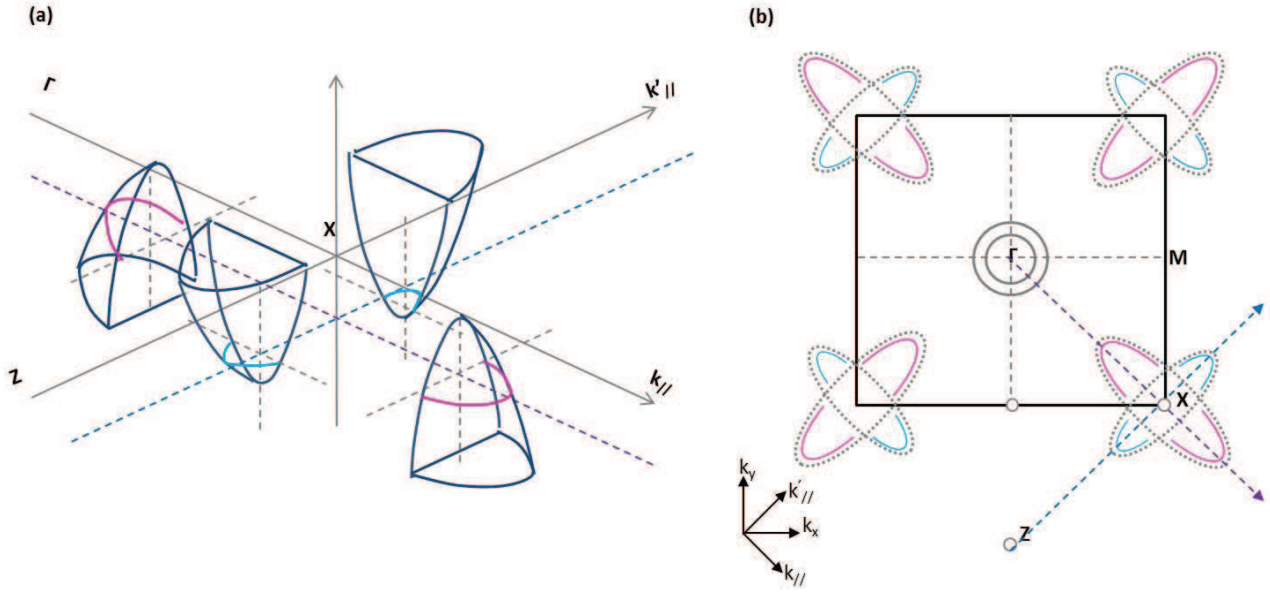


Figure 1.35: (a) Représentation 3D des prismes ouverts à l'origine des poches observées dans la surface de Fermi. (b) Schéma de la surface de Fermi montrant deux poches de trou concentriques au point Γ ainsi que une structure en fleur constituée de deux ellipses allongées au point X. [74], [73]

Cependant, on peut noter que la surface de Fermi ainsi dessinée n'est pas compatible avec la symétrie de translation, car on aurait au point X deux paires de "pétales" non symétriques par rapport à l'axe M-X. Or la surface de Fermi doit être périodique par translation d'un vecteur du réseau réciproque. Il est possible d'invoquer l'argument de la polarisation des photons incidents, qui pourrait induire une certaine distorsion des surfaces de Fermi observées par un effet d'éléments de matrice. En effet, en mesurant les k_{FS} sur les MDCs au niveau de Fermi, centrées en X avec la polarisation LH, on obtient des paires de pétales relativement symétriques. $\Delta k_F = 1.22\pi/a$ dans la direction Γ -X et $\Delta k_F = 1.13\pi/a$ dans la direction Z-X.

III.1.4. Comparaison avec le composé parent EuFe_2As_2

Discussion sur la topologie de la surface de Fermi

Le composé parent EuFe_2As_2 présente une surface de Fermi similaire dans la phase SDW [73, 74]. Elle est également constituée de poches de trou centrées en Γ et de la structure en "fleur" au point X. Néanmoins, nous pouvons soulever quelques différences notables entre le composé parent et le composé substitué en Ir notamment au point X.

Zhou et coll. reportent un caractère inversé pour les deux "pétales" de la même paire, l'une électron et l'autre trou [73]. En effet, en mesurant la dispersion du composé parent EuFe_2As_2 à 175K -soit toujours dans la phase SDW, mais à haute température- ils révèlent une bande d'électron au voisinage du niveau de Fermi pour l'un des deux "pétales". La poche d'électron observée est alors réminiscente de cette bande mesurée à plus haute température. Dans le composé substitué en Ir, nous avons montré que la courbure de la bande formant les pétales reste inchangée au sein d'une même paire. Cependant il aurait été préférable de comparer nos résultats avec des données à plus haute température sur $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$.

Finalement, il est communément admis que la topologie de la surface de Fermi constituée telle que l'on observe dans le composé substitué en Ir est caractéristique de l'ordre anti-ferromagnétique. Comme nous l'avons expliqué dans la partie introductive, Liu et coll. mettent en évidence la corrélation entre l'ordre AFM et la présence des "pétales" formant la surface de Fermi au point X, ainsi que la disparition de ces derniers coïncidant avec l'émergence de la phase supraconductrice dans le composé BaFe_2As_2 [60]. De plus, il est important de se rappeler qu'en dopant avec des électrons dans le composé Ba122 en substituant le fer par du cobalt, on obtient la supraconductivité en supprimant l'ordre magnétique. C'est aussi ce qui est reporté dans le cas de Eu122 substitué en Ir. En remplaçant le fer par de l'iridium qui se situe à sa droite dans le tableau périodique, on peut naïvement penser que la substitution a un effet de dopage en électrons.

Or, dans le cas de nos mesures réalisées sur $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ à $T=5\text{K}$, où l'ordre magnétique disparaît, et où la supraconductivité se manifeste, la topologie de la surface de Fermi obtenue est inattendue. Elle ne suit pas l'évolution reportée par Liu et coll concernant les composés dopés électron. Cette observation remet en cause l'origine de la topologie de la surface de Fermi, ainsi que l'influence de l'ordre magnétique sur cette dernière.

Discussion sur le dopage, le modèle de bandes rigides et le potentiel d'impureté dans le composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$

Nous allons discuter dans la suite différents résultats obtenus dans $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ qui sont surprenants pour un composé où l'on s'attend à un comportement de dopage en électron comme observé dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [79]. Nous essayerons d'apporter des éléments de réflexion sans oublier que cette étude est la première étude ARPES faite sur le composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$.

Un premier point est évoqué dans le paragraphe précédent : on observe une topologie de surface de Fermi qui ne correspond pas à celle attendue pour un composé dopé en électrons dans la phase supraconductrice. D'une part, des études plus récentes [82, 83] ont montré que la structure électronique caractéristique observée dans le composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ n'est finalement pas causée par l'ordre anti-ferromagnétique comme il était admis, mais par l'ordre orbital. En effet, Shimojima et coll. ainsi que Zhang et coll. ont pu étudier l'effet de l'ordre magnétique et de l'ordre orbital dans des composés où ces deux transitions sont bien séparées (NaFe_2As_2) ou encore lorsque la transition magnétique est inexistante (FeSe). Cela pourrait suggérer que la substitution en Ir déstabilise l'ordre magnétique à longue distance, mais pas l'ordre orbital.

D'autre part, des études ont montré qu'il est possible d'associer la topologie de la surface de Fermi au dopage du composé. Il a été prouvé que la famille 122 des pnictures de fer possède un éventail très large en dopage de trou et d'électron. L'évolution systématique de la topologie des poches d'électron est interprétée comme la signature directe du dopage [63]. Ainsi au vue de la surface de Fermi observée, on pourrait aisément dire si le composé est dopé en électron ou en trou. Selon cette étude, la structure en "fleur" que l'on observe dans le cas de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ est caractéristique d'un dopage en trou. Cette structure en "fleur" est également observée dans le composé $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ dopé trou [62, 84]. Cette constatation nous mène à considérer un scénario où le composé substitué exhibe un comportement dopé trou au lieu de dopé électron.

Les surfaces de Fermi des pnictures ne sont pas uniquement composées de poches de trou centrées au point Γ . Des bandes supplémentaires contribuent également, et forment des poches d'électron aux points M. Ainsi, l'interprétation du comportement apparent de type dopage en trou dans le cas de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ serait un dopage différent pour ces deux états de Fermi. Le caractère dopé trou des poches de trou serait compensé par le dopage en électron des poches d'électron. Néanmoins, la forme en "fleur" des poches d'électron invalide cette possibilité. Il est alors important à ce stade de comparer de manière quantitative la structure électronique du composé substitué en Ir avec celui du composé parent.

Afin de comprendre de manière plus précise l'effet de la substitution, nous comparons les vecteurs de Fermi pour les bandes α et β observées dans le cas de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ et pour le composé parent EuFe_2As_2 . Sur la figure 1.36, on y voit clairement les bandes de type trous α et β . Les cercles rouges et noirs représentent les maxima des MDCs obtenus en ajustant avec 4 Lorentziennes. Il est alors possible de déterminer les moments de Fermi k_F des bandes α et β . Dans $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$, les moments de Fermi (k_F) des bandes α et β sont plus grands que dans le composé parent. En effet on trouve $k_F^\alpha=0.2 (\pi/a)\text{\AA}^{-1}$ et $k_F^\beta=0.29(\pi/a)\text{\AA}^{-1}$ comparé au composé parent EuFe_2As_2 : $k_F^\alpha=0.12 (\pi/a)\text{\AA}^{-1}$ et $k_F^\beta=0.25(\pi/a)\text{\AA}^{-1}$ [63].

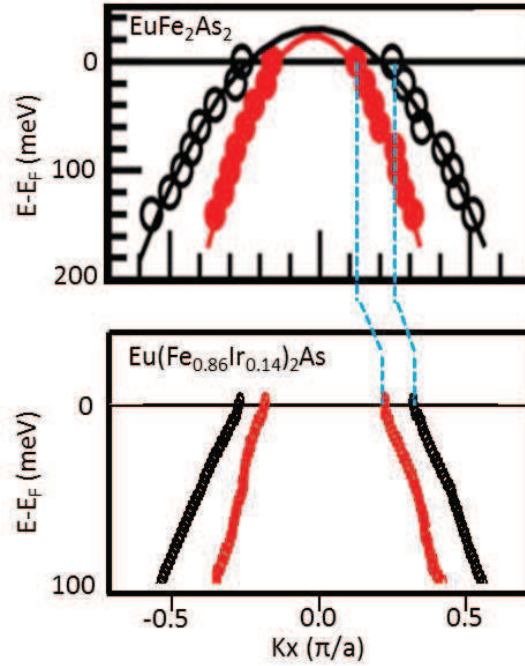


Figure 1.36: Comparaison des spectres ($E-k$) centrés sur le point Γ mesuré sur le composé parent EuFe_2As_2 (adapté de [75]) et sur le composé dopé en iridium $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$

Nous pouvons estimer le décalage du niveau de Fermi observé au point Γ et au point X entre le composé parent et le composé substitué en Ir. En ajustant linéairement les bandes α et β du composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ au voisinage de E_F , un décalage de $+45\text{meV}$ du niveau de Fermi est nécessaire afin d'obtenir les k_F reportés pour le composé parent (figure 1.37(a),(b)). De même, nous avons estimé un décalage du niveau de Fermi au point X. La structure en "M" dans la direction Z-X est également observée pour le composé $\text{Eu}122$ [73]. Dans le composé parent, les vecteurs d'onde correspondant à l'extrémité haute de la bande valent $-0.25(\sqrt{2}\pi/a)$ et $0.25 (\sqrt{2}\pi/a)$ et se situent à 30meV en énergie de liaison. Dans le composé substitué en Ir, on mesure $k_F = \pm 0.26 (\sqrt{2}\pi/a)$, il est donc légitime de translater le niveau de Fermi de 30meV en comparaison avec le composé parent comme montré sur la figure 1.37(c),(d).

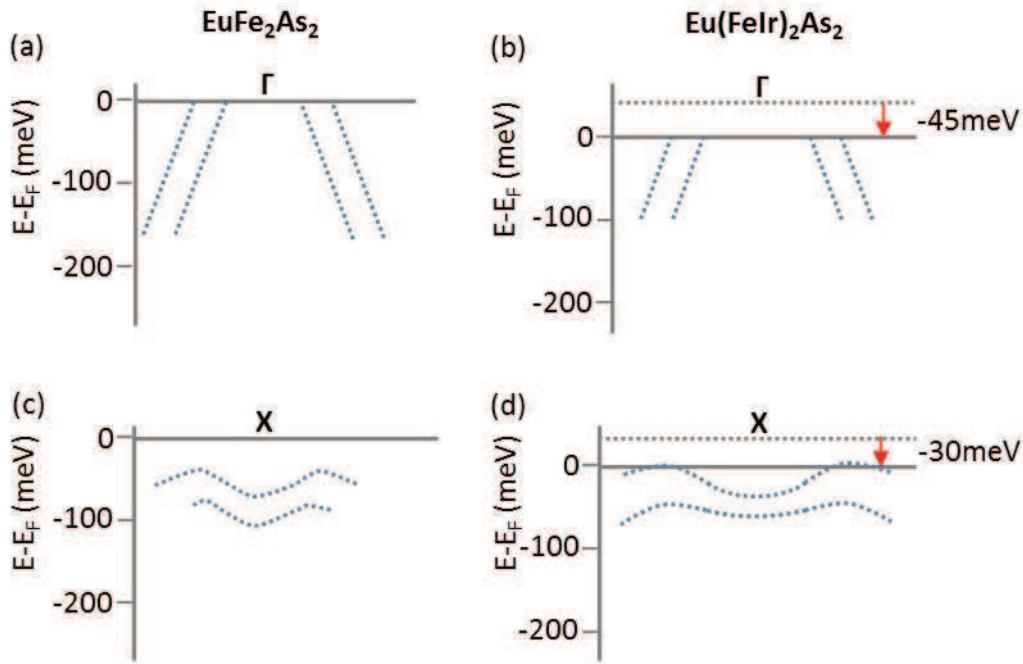


Figure 1.37: Schémas représentant les dispersions dans le composé parent EuFe_2As_2 , et dans le composé substitué en Ir : $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$. On constate que le niveau de Fermi est déplacé dans le même sens pour les deux points de haute symétrie. (a)(b) Représentation de la dispersion au point Γ dans la direction Γ -M pour le composé parent et le composé substitué respectivement. (c)(d) Représentation de la dispersion au point X dans la direction Z-X pour le composé parent et le composé substitué respectivement.

Cette différence de décalage du niveau de Fermi confirme le scénario du dopage en trou évoqué précédemment.

Il est alors clair que la topologie de la surface de Fermi, la croissance de k_F pour les bandes α et β ainsi que le décalage du niveau de Fermi peuvent être interprétés comme un dopage en trou alors que la structure électronique devrait exhiber un comportement de dopage en électron lorsque l'on substitue le fer par de l'iridium. En effet, on observe souvent un comportement décrit par le modèle de bandes rigides dans les pnictures dopés. Par exemple, les études précédentes d'ARPES sur $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [79] montre une structure électronique de type dopée électron. Lorsque la concentration en Co augmente, le niveau de Fermi s'élève et les poches de trous rétrécissent. Cela contraste fortement avec le cas du dopage en Ir. La substitution par iridium entraîne un dopage en trou des bandes α et β et suggère que l'évolution de la structure électronique ne suit pas complètement un modèle de bandes rigides.

Cette déviation par rapport au modèle de bandes rigides est confirmée par des calculs de la structure électronique par la méthode supercell pour EuFe_2As_2 et pour $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.875}\text{Ir}_{0.125})_2\text{As}_2$ [8]. Les résultats du calcul indiquent que la DOS du composé parent est relativement plate au niveau de Fermi, comme observé dans d'autres composés parents de pnictures de fer [85]. Quant à la DOS du composé dopé en iridium, un pic apparaît à E_F . De manière plus précise, la DOS totale au niveau de Fermi pour $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.875}\text{Ir}_{0.125})_2\text{As}_2$ est plus faible que pour le composé

parent EuFe_2As_2 . La réduction de la DOS résulte de l'augmentation de la largeur de bande associée avec une hybridation plus importante due aux états $5d$ de l'iridium. Cependant, le remplissage des bandes est plus élevé en accord avec le fait que la substitution d'iridium apporte une charge additionnelle.

Ce résultat est corroboré par l'augmentation de la vitesse de Fermi dans le composé substitué en Ir par rapport au composé parent. En effet, en ajustant linéairement la dispersion des bandes α et β au point Γ , nous avons extrait la vitesse de Fermi : $V_F^\alpha=0.47\text{eV\AA}$ et $V_F^\beta=0.35\text{eV\AA}$. Tandis que dans le composé parent $V_F^\alpha=0.42\text{eV\AA}$ et $V_F^\beta=0.30\text{eV\AA}$. Cet accroissement peut être interprété comme une diminution des effets de corrélation en accord avec l'augmentation de la largeur de bande prédite par les calculs DFT.

Ideta et coll. examinent dans quelles conditions le modèle de bandes rigides peut être appliqué dans les supraconducteurs à base de fer dopés en électron [86]. Des mesures ARPES réalisées sur $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ et $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$ sont comparées à celles de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, et plusieurs résultats intéressants sont reportés. De manière qualitative, le volume des surfaces de Fermi des poches d'électron (trou) augmente (diminue) avec la substitution, ce qui est cohérent avec le modèle de bandes rigides. Cependant, le nombre total d'électrons supplémentaires estimé à partir des volumes de ces poches est de plus en plus petit allant de la substitution par du Co vers la substitution par du Cu (figure 1.38). Cette diminution du nombre d'électron participant à la formation des surfaces de Fermi est corrélée avec l'augmentation du potentiel d'impureté. Ainsi plus on substitue le Fe par un élément se situant loin dans la série des métaux de transition, plus l'écart par rapport au modèle de bandes rigides devient important.

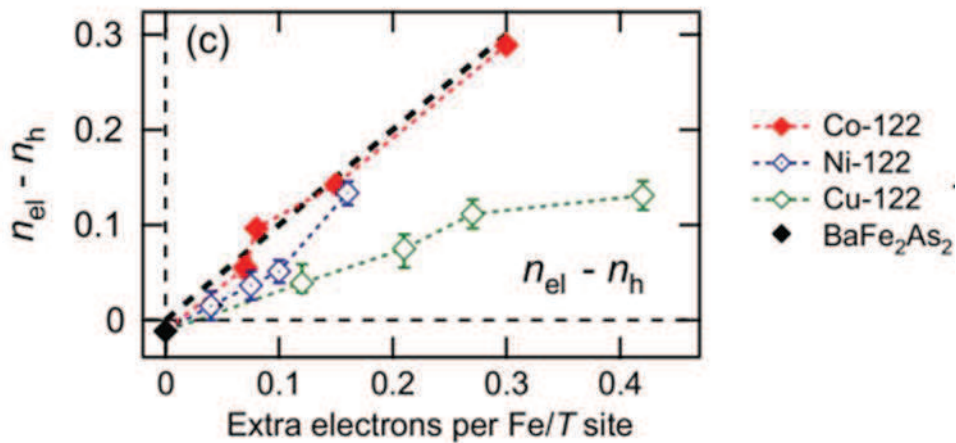


Figure 1.38: Volume total des surfaces de Fermi $n_{el} - n_h$. La ligne noir pointillée marque le comportement attendu dans le cas d'un modèle de bande rigide. Adapté de [86].

De plus dans une étude systématique de la modification de la densité d'états causée par différentes substitutions (Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh et Pd) dans BaFe_2As_2 et FeSe , Wadati et coll. [87] prouvent par des calculs DFT supercell que les charges additionnelles apportées par

la substitution restent localisées dans la sphère "Muffin-tin" autour du site de substitution. Une autre étude théorique intéressante réalisée par Berlijn et coll. mérite d'être mentionnée [88]. Ces derniers effectuent un calcul DFT avec une super-maille comprenant plus de 400 atomes. Ils substituent de manière aléatoire les atomes de Fe par du Zn ou du Co et mettent en évidence une perte importante du poids spectral causée par la diffusion sur les impuretés désordonnées. Par conséquent, le nombre effectif de porteurs de charges cohérents dans le système est réduit, notamment par rapport aux calculs basés sur le théorème de Luttinger. Ce dernier stipule que le nombre de porteur de charges électronique (trou) est proportionnel à la portion occupée par le poche électronique (trou) formant la surface de Fermi dans la zone de Brillouin, et le théorème s'applique pour des composés où le modèle de bandes rigides est valable.

Finalement, il est important de soulever la différence intrinsèque entre les composés parents BaFe_2As_2 et EuFe_2As_2 . Les mesures menées par Thirupathai et coll. [89] prouvent une différence de la structure électronique entre ces deux composés. En particulier, les poches de trou au centre de la surface de Fermi sont plus larges dans le composé à base d'Eu que dans le composé à base de Ba. D'autre part, les substitutions dans le composé EuFe_2As_2 n'ont pas les mêmes effets que dans le composé BaFe_2As_2 [30]. La comparaison du composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ avec le composé parent à base de Ba, ou les composés dopés du BaFe_2As_2 doit être alors interprétée avec précaution.

On peut donc conclure que la substitution en iridium dans le composé parent EuFe_2As_2 ne peut pas être considérée simplement comme un dopage dans un scénario de bandes rigides. Des mesures supplémentaires en température, en fonction de la concentration pourraient élucider certaines questions en suspens.

III.2. Ouverture du gap supraconducteur mesurée par ARPES et STS

Afin d'observer l'ouverture du gap et son évolution en fonction de la température, nous avons mesuré l'intensité en ARPES des deux bandes de trou avec la résolution en énergie la plus poussée (8 meV) de la ligne CASSIOPEE à 5K (région réentrante), 10K (région résistive induite par l'ordre magnétique du Eu^{2+}) et 25K (région au-delà de T_c). Les énergies sont calibrées rigoureusement par mesure du niveau de Fermi d'une feuille d'or avant et après chaque mesure.

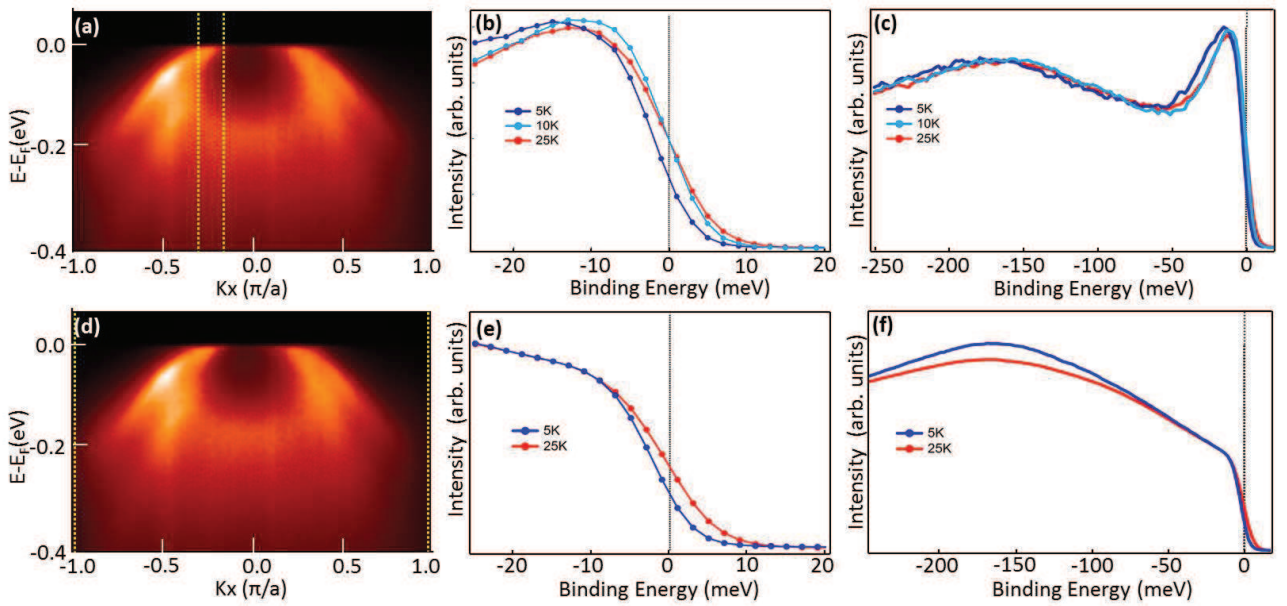


Figure 1.39: (a) Image (E - k) de $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ dans la direction Γ - M mesurée avec une énergie de photon égale à 39eV, Polarisation LH et $T=5\text{K}$. Les lignes jaunes pointillées marquent la région d'intégration en k_x utilisée pour les courbes en (b). (b) Intensités de photoémission intégrées sur la plage $k_x=-0.30$ et $k_x=-0.15$. La position de la pente est clairement décalée lorsque l'on passe de 10K à 5K ouvrant ainsi un gap. (c) Les spectres à 25K, 10K et 5K sur une plage d'énergie plus large montrent que les effets thermiques sont localisés proche du niveau de Fermi. (d) Image (E - k) dans la direction Γ - M sur laquelle on a intégré l'intensité de photoémission dans la direction k_x sur toute la zone de Brillouin. (e) Intensités de photoémission intégrées sur $k_x=-\pi/a$ et $k_x=\pi/a$ pour 5K et 25K. On observe toujours le gap supraconducteur. (f) Les spectres mesurés à 5K et à 20K, d'intensité de photoémission intégrée selon la direction k_x , sur toute la zone de Brillouin.

La dispersion mesurée dans la direction Γ - M à $T=5\text{K}$ est présentée dans la figure 1.39(a). En figure 1.39(b), nous présentons l'intensité spectrale intégrée sur une fenêtre étroite ($\Delta k_x=0.15 \pi/a$) autour du k_F (la plage d'intégration est représentée par les lignes en pointillée sur la figure 5a). Le spectre à 25K est caractérisé par un élargissement du niveau de Fermi par la fonction de Fermi et la résolution en énergie. A 10K, le pente du niveau de Fermi est plus raide, mais le front reste à la même énergie comme prévue par la fonction de Fermi. A 5K, le front

est décalé vers les plus hautes énergies de liaison de 3 meV. Ce décalage est caractéristique de l'ouverture d'un gap supraconducteur. De plus, la figure 1.39(c) présente les spectres sur une plage en énergie plus importante. On note alors que les spectres sont superposables entre 100meV et 200meV d'énergie de liaison, et que les effets de la température sont localisés au voisinage du niveau de Fermi.

Afin de confirmer que l'ouverture du gap, on intègre l'intensité de la photoémission selon la direction k_x tel que $-\pi/a \leq k_x \leq \pi/a$ comme montré sur la figure 1.39(d). On superpose alors les spectres intégrés, mesurés à 10K et à 5K (figure 1.39(e)) et on constate un décalage du front identique que précédemment. Ce décalage en énergie ne peut être attribué à la fonction de Fermi parce que celle-ci n'affecte uniquement la largeur sans pour autant changer la position en énergie du front. De même, les spectres sur une plage d'énergies plus larges montrent que l'effet du gap se situe uniquement au voisinage du niveau de Fermi.

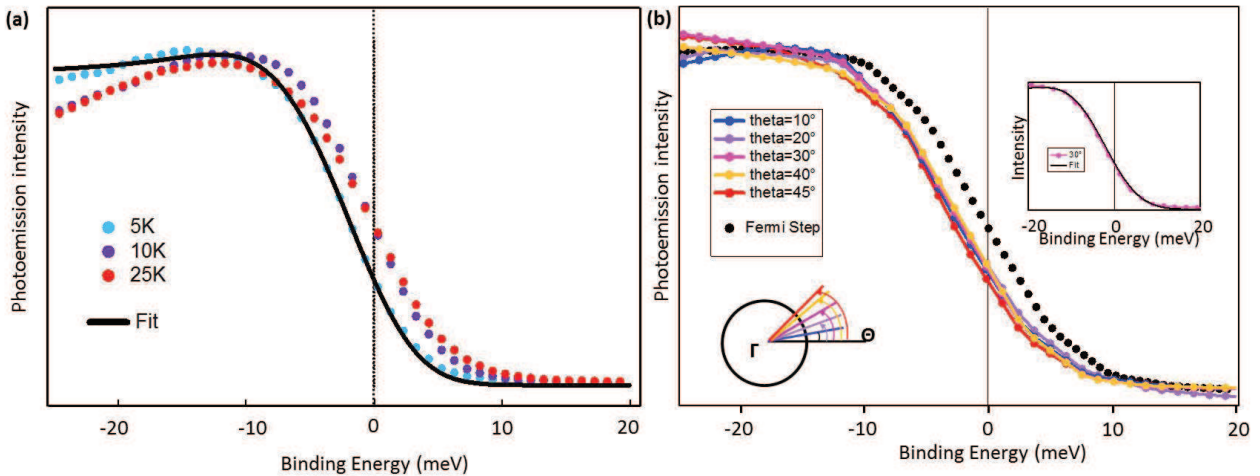


Figure 1.40: (a) Superposition des spectres d'intensité de photoémission mesurés à 5K, 10K, 25K avec l'ajustement par la fonction de Dynes. (b) Superposition des spectres d'intensité de photoémission pour différents angles θ . L'angle θ est défini comme l'angle formé par l'axe Γ -X et la direction dans laquelle on mesure la dispersion utilisée pour extraire les spectres présentés. L'insert montre la courbe $\theta=30^\circ$ et un ajustement par la fonction de Dynes.

Toutefois, il est important de noter que l'estimation de la valeur du gap en repérant la position en énergie à la mi-hauteur du front du spectre a pour effet de sous estimer le gap [90,91]. Nous avons alors estimé l'amplitude du gap en utilisant une méthode d'ajustement basée sur la fonction de Dynes dans le cas d'un gap de type "s-wave" [92]. Dans cette approche, la densité spectrale dépend de deux paramètres clés : le paramètre de gap Δ et le terme d'élargissement dû au temps de vie fini des excitations Γ . On a alors :

$$N(E) = \text{Re}\left(\frac{E - i\Gamma}{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - \Delta^2}}\right) \quad (1.5)$$

Nous présentons en figure 1.40(a) la superposition des spectres d'intensité de photoémission mesurés à différentes température avec la fonction de Dynes ($\Delta=5.25\text{meV}$ et $\Gamma=3\text{eV}$). Cette dernière (trait plein) est en très bon accord avec le spectre expérimental obtenu à 5K. L'amplitude du gap supraconducteur ainsi estimée indique que le gap ne peut pas être décrit par le couplage faible de la théorie BCS puisque $2\Delta/k_B T_c=5.8$. Le composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ doit donc être décrit par un modèle de couplage fort.

La forme du spectre suggère que le gap est de type "s-wave". En effet, en comparant les gaps au point Γ dans des directions différentes de la direction Γ -X -selon l'angle polaire θ - il est possible de déterminer l'isotropie du gap supraconducteur. Les spectres enregistrés à $\theta=10^\circ$, 20° , 30° , 40° et 45° sont présentés sur la figure 1.40(b). Ces spectres sont enregistrés avec une plus faible résolution en énergie ($\Delta E=14\text{meV}$), mais cette dernière est suffisante pour observer l'ouverture du gap. On défini l'angle θ comme l'angle formé par l'axe Γ -X et la direction dans laquelle on mesure la dispersion utilisée pour extraire les spectres présentés. On constate que les spectres sont superposables avec un décalage de la position en énergie de liaison de moins de 0.5meV les unes par rapport aux autres. Un ajustement par une fonction de Dynes utilisant les mêmes paramètres Δ et Γ que précédemment reproduit parfaitement le spectre expérimental (insert de la figure 1.40(b)). Par symétrie, on peut affirmer que le gap est homogène et de la même valeur autour du point Γ . Ce résultat est cohérent avec la loi empirique qui stipule que le gap est isotrope et sans noeud lorsque la distance Fe-As est supérieure à 1.33\AA à température ambiante. Dans le cas du composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$, cette distance est de 1.34\AA [93, 94].

C'est dans cette optique que nous attribuons le décalage à l'ouverture du gap supraconducteur. La valeur estimée (5.5meV) est supérieure à la valeur théorique attendue pour le gap supraconducteur dans la limite de couplage faible. Bien que le composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ subit une transition supraconductrice à $T_c=22\text{K}$, l'ordre magnétique des moments Eu^{2+} rivalise avec la supraconductivité et empêche le gap de se développer, induisant alors un comportement résistif entre 18K et 10K [8]. En dessous de 10K, l'interaction d'appariement est rétablie et une phase supraconductrice réentrante est observée avec un gap complètement ouvert. Un comportement similaire a été observé récemment par Baumgartner et coll. dans le composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.93}\text{Rh}_{0.07})_2\text{As}_2$ [95] .

Nous avons également effectué des mesures STS du gap supraconducteur afin de confirmer

l'ouverture du gap ainsi que sa valeur. Les mesures sont réalisées à $T=5\text{K}$ de l'échantillon et de la pointe STS. La modulation par le lock-in s'est effectuée avec une fréquence de 700Hz , une modulation de 2mV rms sans boucle de rétroaction. Le spectre obtenu est présenté sur la figure 1.41(d) où on montre également un spectre symétrisé d'intensité de photoémission. On note la présence du gap supraconducteur dans les deux spectres, et la valeur du gap mesurée par STS est en adéquation avec celle déduite des mesures ARPES.

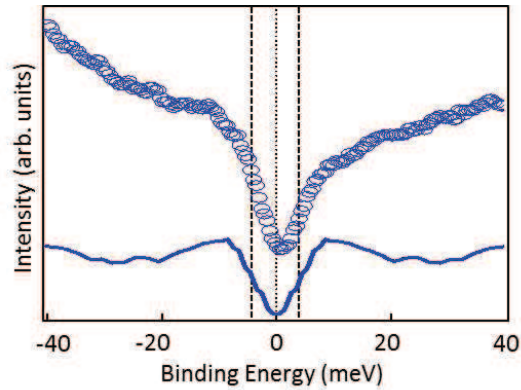


Figure 1.41: *Superposition de spectres obtenus par STS (cercles ouverts) et par symétrisation d'intensité de photoémission (trait plein) à 5K.*

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différents résultats obtenus sur le composé $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$.

D'une part, nous avons élucidé la structure de la surface clivée de l'échantillon $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$ à basse température, dans la phase supraconductrice. D'autre part, nous avons obtenu des résultats inattendus en ce qui concerne les propriétés électroniques de ce composé.

La surface de Fermi mesurée à $T=5\text{K}$ est similaire à celle du composé parent EuFe_2As_2 dans la phase SDW, alors qu'il n'y a pas de transition structurale dans le composé substitué en Ir. Ce résultat remet en question le lien entre la topologie de la surface de Fermi et la transition SDW observé dans les composés parents EuFe_2As_2 et BaFe_2As_2 .

Nous avons également conclu que la substitution en Ir mène à un comportement de la structure électronique que l'on ne peut pas décrire par un simple modèle de bandes rigides. Une observation surprenante est l'augmentation des poches de trou au centre de la zone de Brillouin, ainsi que le décalage du niveau de Fermi au point Γ et au point X par rapport au composé parent, suggérant un dopage en trou.

Le scénario de dopage en trou est corroboré par la topologie de la surface de Fermi, qui ressemble à celle obtenue dans $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Ce système présente une surface de Fermi en forme de "fleur" au point X dans une structure tétragonale non magnétique.

Finalement, nous avons mesuré le gap supraconducteur, clarifiant ainsi la compétition entre magnétisme et supraconductivité. Le gap est mis en évidence par ARPES et par STS à 5K, suggère un couplage fort ($2\Delta/k_B T_c=5.8$). Il est rapidement supprimé (à $T=10\text{K}$) lorsque les moments de l'Eu s'ordonnent.

Cette étude constitue la première étude en photoémission et STM/STS du composé EuFe_2As_2 dopé en Ir. Elle met en valeur la complexité des propriétés magnétiques, structurales et électroniques dans les composés supraconducteurs à base de fer.

Chapitre 2

Propriétés structurales et électroniques de la 1,4-dibromo/diiodo-benzène sur Cu(110)/Cu(111)/Cu(775) : étude de l'effet de l'halogène et du substrat

Sommaire

I.	Contexte de l'étude	49
I.1.	Introduction aux architectures moléculaires	49
I.2.	Polymérisation via le couplage d'Ullmann	52
I.3.	Utilisation des surfaces vicinales comme support de croissance moléculaire	64
I.4.	Objectifs de l'étude	73
II.	Influence du substrat et de l'halogène sur les propriétés structurales et électroniques des interfaces dihalogénobenzène/cuivre . .	74
II.1.	Croissance et structure de dBB/Cu(111) et dBB/Cu(775)	74
II.2.	Propriétés électroniques des poly-para-phénylènes sur les surfaces de cuivre	109

I. Contexte de l'étude

I.1. Introduction aux architectures moléculaires

L'approche la plus utilisée pour la fabrication des composants électroniques est l'approche "top-down". Cette dernière consiste à tailler un élément macroscopique tel que le silicium de plus en plus petit, jusqu'à atteindre une taille microscopique. Néanmoins, dans le cas de l'électronique, il est admis que la technologie CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) est amenée à toucher ses limites à très court terme. Cela est dû principalement au coût de production élevé de la réalisation d'objets microscopiques à partir des techniques de lithographie actuelles. L'électronique moléculaire s'inscrit comme une solution possible dans ce contexte. Cette dernière offre de nombreuses possibilités pour construire des appareils électroniques plus petits, plus performants et moins coûteux. Le développement et l'application industrielle des matériaux nanostructurés sont ainsi devenus un sujet prisé par les scientifiques et les industriels. La possibilité de moduler les fonctionnalités de manière précise offre de nombreuses opportunités au développement des machines moléculaires [96–100] ; de surfaces et nano-architectures fonctionnelles [101–106] et bien d'autres technologies révolutionnaires.

Modifier les propriétés des systèmes nano-structurés nécessite de contrôler leur structure, leur composition et l'ordre à grande distance, etc. Pour ce faire, l'approche bottom-up s'avère être une solution idéale. Elle permet d'obtenir des réseaux structurés à l'échelle atomique à partir de constituants moléculaires via l'auto-assemblage ou encore des réactions chimiques sur surface. Tel un jeu de construction, on choisit chaque constituant selon sa forme chimique et ses propriétés électroniques afin de répondre au cahier des charges de la structure finale souhaitée.

L'idée de l'approche bottom-up avec la méthodologie appropriée a été discutée depuis des décennies, cependant il a fallu attendre pour voir l'émergence de cette approche dans la fabrication de nouveaux composants. Les raisons de ce décalage sont dues principalement aux limites technologiques. D'une part, afin de préparer les échantillons à l'échelle atomique, les conditions d'expérimentation sont particulières. En effet, l'utilisation de surfaces préparées sous ultraviolet permet d'éviter des réactions chimiques de surface indésirables avec les solvants, gaz ou d'autres contaminants. D'autre part, la caractérisation des transformations/mécanismes/propriétés ayant lieu sur la surface nécessite des techniques de sonde locale qui donnent accès aux informations à un niveau nanométrique. Il a fallu donc attendre le développement du microscope à effet tunnel (STM) dans les années 80 pour étudier en détail ces réseaux [107]. En combinant les techniques STM avec les spectroscopies modernes utilisant les rayons X [108–110], les informations géométriques, les états chimiques des espèces ainsi que les propriétés électroniques des nano-architectures se dévoilent et constituent désormais un nouveau domaine de la recherche.

L'assemblage supramoléculaire

Une des voies envisageables pour l'électronique moléculaire est d'utiliser les réseaux supramoléculaires. Cependant, si l'assemblage supramoléculaire est aujourd'hui considéré comme une solution très encourageante pour la fabrication des nanostructures [111–113], il y a tout de même des limites à cette approche.

L'assemblage supramoléculaire met en jeu des interactions moléculaires basées sur des interactions faibles, temporaires et réversibles, telles que les interactions électrostatiques, dipôle-dipôle ou encore la liaison hydrogène [114,115].

Depuis la synthèse réussie réalisée par T. Kawai et coll. en utilisant des molécules d'uracile sur Cu(111) [116], la technique de construction des nanoréseaux basée sur l'auto-assemblage des molécules a montré sa capacité à former des réseaux hautement ordonnés [117–119]. Toutefois, la plupart des nanostructures ainsi formées montre une faible stabilité face aux contraintes mécaniques et surtout thermiques. De nombreuses études concernant les énergies caractéristiques des liaisons hydrogène sont reportées. On peut citer le travail de Pawin et coll. qui estime ces énergies à partir du taux de décomposition des structures auto-assemblées à partir de la molécule de dithioanthracène (DTA) en fonction de la température [120].

Les nanostructures formées de manière spontanée, sur les surfaces via ces interactions moléculaires sont reportées capables de transporter des charges, souvent par le biais du transport de matière sous forme ionique [121].

Une alternative : les réseaux covalents

Une solution possible pour pallier aux instabilités discutées précédemment dans les assemblages supramoléculaires, est d'utiliser les liaisons covalentes. Les réseaux moléculaires covalents 2D ont été mis en exergue pour la première fois par K. S. Novoselov et A. K. Geim en 2004, avec la découverte du graphène [122]. Depuis, ces nanostructures covalentes suscitent l'intérêt des chercheurs pour leurs propriétés mécaniques [123] et électroniques [124] exceptionnelles.

De nombreuses réactions permettant d'obtenir des polymères covalents sont connues en chimie organique. Cependant les polymères synthétisés en solution exhibent un désordre incompatible avec les applications envisagées pour l'électronique moléculaire. Il est alors possible d'utiliser des surfaces cristallines comme support de la réaction. Toutefois, transférer ces réactions vers les substrats métalliques, dans le but de contraindre la croissance à la surface, n'est pas un processus évident. En effet, la formation de polymères sur surface est soumise aux interactions supplémentaires dues à la présence de la surface. On peut citer par exemple les interactions molécule/substrat, via l'hybridation entre les états électroniques de la surface et du polymère. Nous verrons dans le chapitre résultat que l'interaction du substrat avec les sous-produits de la réaction, tels que les halogènes provenant de la décomposition de la molécule déposée, doit être prise en compte pour comprendre le mécanisme de polymérisation.

le cas des substrats métalliques Une des réactions possibles et transférables à la physique des surfaces, réalisée la plupart du temps sur un substrat métallique, est l'imidisation. On associe un dianhydride et une diamine par polycondensation, suivi d'un recuit. Cette technique a été utilisée pour former des polymères 1D ou 2D sur Au(111) en changeant la géométrie de la molécule précurseur (dianhydride couplé avec di- ou triamines respectivement) [125].

Une autre méthode souvent étudiée, est la réaction de déshydratation, comme dans le cas de l'acide-1,4-benzénédiboronique. En déposant cette molécule sous UHV, sur la surface Ag(111), Zwaneveld et coll. parviennent à créer des nano-pores de différentes tailles en choisissant judicieusement la molécule utilisée [126]. Finalement, le couplage d'Ullmann sur surface est l'une des premières techniques à être employée pour la fabrication des nanostructures covalentes, en utilisant des précurseurs halogénés sur des surfaces métalliques.

Le cas de substrats non métalliques Les réactions citées permettent effectivement de synthétiser de nombreux types de nanostructures hautement ordonnées. Mais comme nous l'avons expliqué, une grande hybridation entre les molécules et le substrat métallique a lieu lors du processus, et peut affecter les propriétés structurales et électroniques du réseau obtenu. Les propriétés de conduction des systèmes dépendent fortement du degré d'hybridation entre les états électroniques des molécules proches du niveau de Fermi et ceux de la surface [127–130]. De nombreuses études sont actuellement menées afin de découpler la structure moléculaire du substrat. Une solution prometteuse est l'utilisation de substrats semiconducteurs. Si ces derniers semblent être de bons candidats pour la formation de nanostructures organiques fonctionnelles du fait de leur large utilisation dans l'électronique ainsi que leur gap intrinsèque, le nombre de travaux reportant l'obtention de structures hautement ordonnées reste faible. Une des raisons principales est la présence de défauts à la surface du substrat semiconducteur. Ces défauts peuvent induire à la fois du désordre sur le résultat de l'assemblage supramoléculaire [131], mais également être à l'origine du processus de polymérisation. Une étude récente réalisée par Vasseur et coll. reportent les propriétés électroniques du poly-para-phénylène obtenu sur une surface de TiO₂(110) à partir de la molécule 4,4"-dibromoterphenyl. Un état intermédiaire est observé après le dépôt à température ambiante, les lacunes d'oxygène intrinsèques à la surface permettent le processus de déshalogénéation et la formation de polymère ordonné survient après un recuit à 475K [132]. Une autre approche utilisée pour découpler le système moléculaire du substrat consiste à intercaler une couche d'oxyde ou d'halogène. Oehzelt et coll. ont réussi à faire croître au préalable et a posteriori une couche d'oxyde entre la surface et les molécules de para-sexiphényle dans le but d'étudier les propriétés électroniques [133]. Rastgoo-Lahrood et coll. parviennent à détacher le réseau covalent de polyphénylène des surfaces métalliques Ag(111) et Au(111) en évaporant des atomes d'iode sur l'interface [134, 135]. Les calculs DFT ainsi reportés montrent un affaiblissement du couplage électronique entre la surface et les molécules comme attendu. Nous nous focaliserons dans ce travail sur le mécanisme de polymérisation sur métal et la caractérisation des propriétés qui en découlent.

I.2. Polymérisation via le couplage d'Ullmann

I.2.1. Mécanisme de croissance

Le couplage d'Ullmann est une réaction bien connue des chimistes depuis le 18ème siècle. En 1901, F. Ullmann découvre une réaction permettant de former une liaison covalente C-C à hybridation sp_2 entre deux halogénures d'aryles par substitution des atomes d'halogène. [136] Cette réaction utilise alors le cuivre comme élément catalyseur.

C'est seulement à partir des années 90 que cette réaction est exploitée par des physiciens comme une méthode efficace pour la production de réseaux moléculaires covalents sur surface. En 1992, M. Xi et coll. obtiennent du biphényle à partir de molécules d'iodobenzène évaporées sur la surface de Cu(111) par couplage d'Ullmann [137].

Le mécanisme réactionnel sur les surfaces métalliques peut être détaillé en trois étapes distinctes (figure 2.1).

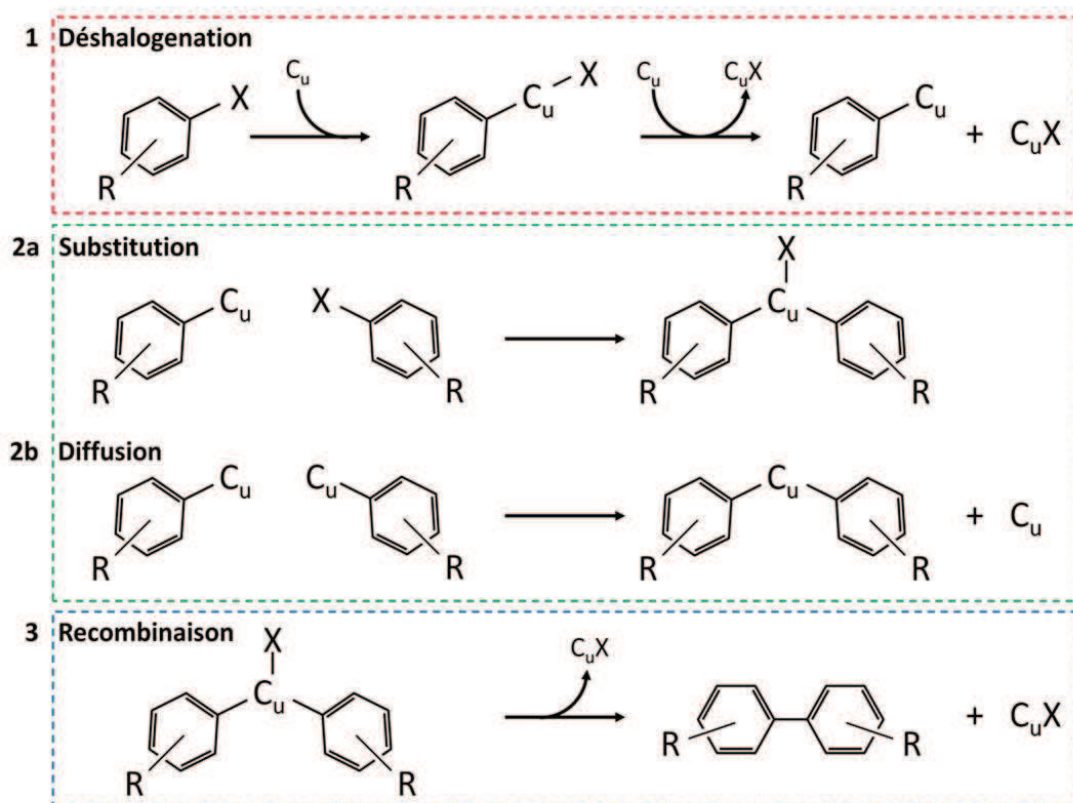


Figure 2.1: Mécanismes réactionnels du couplage d'Ullmann

La première étape du mécanisme est la **déshalogénéation par substitution**. En évaporant la molécule halogénée à la surface d'un métal noble, le lien entre l'halogène et le groupe aryle se rompt et un atome métallique du substrat s'insère. Expérimentalement, cette transition s'effectue à des températures inférieures à l'ambiante dans le cas des substrats d'or, d'argent

et de cuivre et pour les petites molécules comportant du brome et de l'iode [138].

Suite à la déshalogénéation, une étape intermédiaire est observée dans de nombreuses expériences [139–146]. Le produit obtenu dans cette étape est souvent appelé **organométallique** du fait de sa composition. Deux mécanismes menant à deux structures intermédiaires différentes peuvent être discutés. La première possibilité fait intervenir de nouveau une réaction de *substitution*. Une réaction d'addition oxydante a lieu entre une molécule intacte et une molécule déshalogénée. On note que tout de même le cuivre qui s'insère entre ces deux molécules est déjà lié à un aryle. Le résultat obtenu est une structure organométallique où deux aryles sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'un groupement CuX. Le second cas envisageable met en scène la **diffusion** de deux molécules dépourvues de leur halogène puis leur combinaison via un atome métallique. A l'heure actuelle la présence d'halogène sur le pont métallique est encore discutée [2], nous traiterons plus en détail cette question dans une partie annexe.

La dernière étape du processus est la **recombinaison**. Elle conduit à la formation de la liaison C-C par élimination réductrice permettant d'extraire le groupement Cu/CuX de la phase organométallique obtenue précédemment. Les calculs DFT montrent qu'une seconde barrière thermique doit être franchie lors de cette étape, expérimentalement un recuit de l'ordre de 500K est nécessaire pour les surfaces d'or, de cuivre et d'argent.

De l'importance du substrat et des halogènes

Les mécanismes intervenants dans la réaction d'Ullmann sur surface dépendent fortement de la nature chimique et cristallographique du substrat ainsi que de l'halogène provenant de la molécule précurseur.

Björk et coll. réalisent une étude théorique par DFT concernant les mécanismes mis en jeu dans le couplage d'Ullmann sur surface : la déshalogénéation, la diffusion et la recombinaison [138]. Les molécules d'iodobenzène et de bromobenzène ont été choisies pour comparer l'effet des différents halogènes. Cette étude tente également d'exprimer l'influence du substrat en comparant le Cu(111), l'Ag(111) et l'Au(111)(figure 2.2)

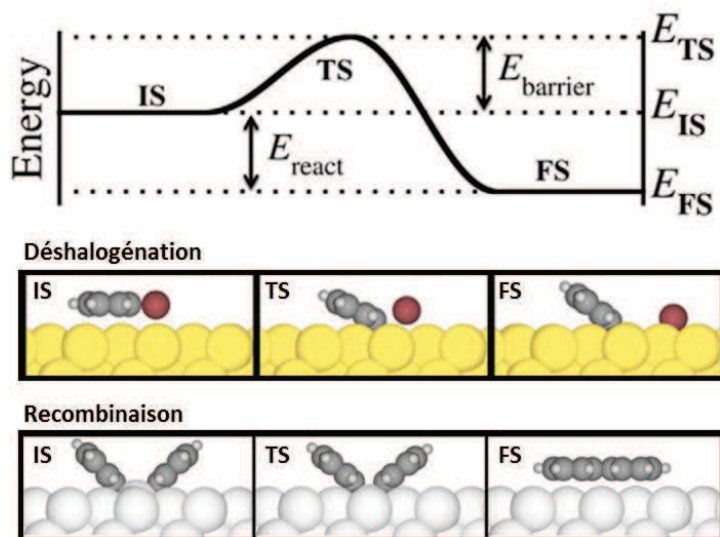


Figure 2.2: Haut : Forme générale du diagramme énergétique des étapes ; Milieu et Bas : Représentation des états initiaux (IS), de transition (TS) et finaux (FS) pour les étapes de déshalogénéation et de recombinaison respectivement. D'après [138]

Influence des halogènes

Un premier résultat pertinent vient de la comparaison des énergies réactionnelles entre la phase gazeuse et sur les surfaces métalliques. Il est montré alors que les surfaces de métaux nobles présentent un fort effet catalytique lors de l'étape de la déshalogénéation, facilitant ainsi la rupture entre l'halogène et le radical.

Les calculs DFT réalisés démontrent l'existence de barrières d'énergie pour la déshalogénéation et la recombinaison des molécules. Le cuivre est plus favorable pour la déshalogénéation que les autres surfaces de métaux de transition : la barrière d'énergie est de 0.66eV pour le Cu contre 0.79eV pour l'Ag et 1.02eV pour l'Au. De même lorsqu'il s'agit de la recombinaison, le Cu permet d'abaisser la valeur de la barrière d'énergie par rapport à l'Ag (0.13eV contre 0.3eV respectivement), tandis que cette barrière est inexistante sur la surface d'Au.

Comme nous allons le voir par la suite, les halogènes présents sur la surface, issus de la molécule sont chimisorbées après la déshalogénéation. Ils peuvent interférer avec le réseau

moléculaire formé. Il est donc important de pouvoir retirer ces halogènes de la surface dans le but de générer de larges domaines de molécules auto-assemblées liées entre elles de manière covalente. Autrement, les halogènes pourraient altérer le processus d'auto-assemblage. Sur la surface de Cu(111) par exemple, les énergies de liaisons du brome est estimée à 3.19eV et 2.97eV pour l'iode. Nous pouvons alors penser que l'utilisation d'une molécule iodée est plus favorable à l'obtention de réseaux covalents ordonnés qu'à une molécule bromée.

Néanmoins, nous expliquerons dans la suite du manuscrit en quoi les halogènes peuvent aussi être avantageux et influencer les propriétés structurales du polymère sur la surface en adoptant des reconstructions de type $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ par exemple. Le rôle stabilisateur de l'halogène, ainsi que les modifications des propriétés électroniques causées par ce dernier seront également discutés. En effet, une récente étude théorique quantifie la contribution de l'halogène lors de la formation de la phase organométallique dans les réactions d'Ullmann [147]. L'étude montre que la présence d'atomes d'halogène, issue de la déshalogénéation de la molécule utilisée, permet de stabiliser la liaison Cu-Ph, dans le cas d'un substrat de cuivre. Sans halogène, l'atome de cuivre extrait de la surface après s'être attaché au radical phényle, réintègre la surface au niveau de la lacune créée. L'intégration de l'atome extrait à la surface est en contradiction avec les résultats STM où l'on observe une hauteur distincte pour le pont cuivre et le substrat de cuivre. Ce résultat présenté par Barton et coll. est en bon accord avec les observations expérimentales des interfaces molécules/surfaces nobles obtenues par couplage d'Ullmann : on constate la présence indissociable des atomes d'halogène et des molécules, conférant ainsi un rôle stabilisateur aux halogènes. **Enfin, le paramètre clé de l'ordre à grande échelle obtenue sur l'interface est l'équilibre entre la diffusion de l'halogène sur la surface et son rôle stabilisateur qui s'exprime par des liaisons directes et indirectes avec le substrat et les molécules.**

Rôle du substrat

Expérimentalement, l'influence du substrat s'observe sur les modes de croissance et les températures de polymérisation qui diffèrent selon le système étudié. L'étude réalisée par Bieri et coll. [148] sur l'assemblage des CHP (hexaiodo substituted macrocyle cyclohexa-m-phenylene) sur Cu(111), Au(111) et Ag(111) est cruciale pour la compréhension de l'influence du substrat. Cette étude combine notamment des mesures STM aux simulations Monte Carlo afin de déterminer le paramètre limitant dans la croissance des réseaux covalents.

La formation de liaisons covalentes entre les radicaux, libres de leur halogène (CHPR), après un dépôt à température ambiante est activée par traitement thermique. La température de transition est différente en fonction de la surface. La transition sur Cu(111) nécessite la température la plus basse parmi les trois (475K), tandis qu'elle est la plus importante sur la surface d'Ag(111) (575K). Sur Au(111), la température de transition est estimée à 525K. Par microscopie à effet tunnel, il est constaté que les réseaux covalents obtenus ont des topologies différentes sur chaque surface. La structure sur Cu(111) est dotée de nombreuses branches de type fractal sans pour autant former d'arrangements ordonnés 2D. Au contraire sur Ag(111), les réseaux covalents exhibent un mode de croissance 2D compacte et étendue (figure 2.3).

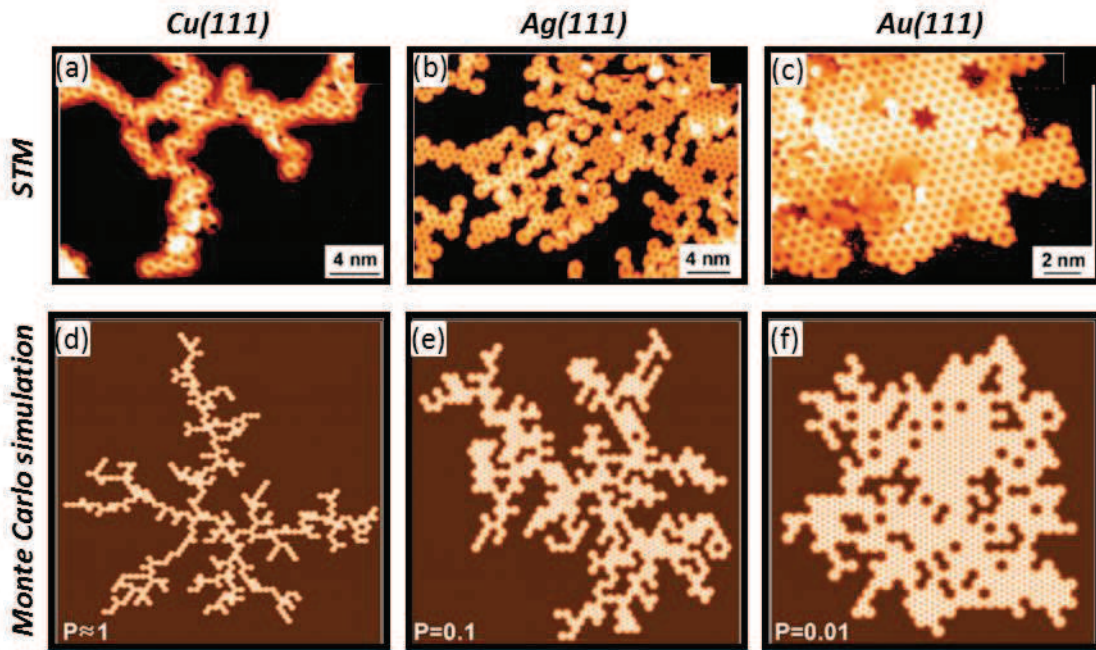


Figure 2.3: (a,b,c) Images STM de réseaux covalents à partir de molécules de CHP sur Cu(111), Au(111) et Ag(111); (d,e,f) Simulations Monte Carlo des croissances de réseaux moléculaires avec une probabilité de couplage $P=1$; 0.1 et 0.01 respectivement. [adaptée de [148]]

Dans le but de décrire les modes de croissances des réseaux moléculaires covalents, Bieri et coll. utilisent des simulations Monte Carlo. Ces simulations débutent avec une molécule fixée à la surface, et d'autres molécules pouvant se déplacer librement à la surface jusqu'à ce qu'elles parviennent à un site adjacent de la molécule fixée (site réactif). Elles peuvent soit se coupler avec la molécule fixée dans un processus irréversible, soit rétro-diffuser à l'instar des interactions supramoléculaires, ce dernier mécanisme est alors réversible. On définit alors la probabilité de couplage comme suit :

$$P = \frac{\nu_{coupl}}{\nu_{coupl} + \nu_{diff}} \quad (2.1)$$

où ν_{coupl} et ν_{diff} désignent les taux de réaction par unité de temps pour le couplage et la diffusion respectivement. Si le couplage prédomine ($\nu_{coupl} \gg \nu_{diff}$), alors la probabilité $P \approx 1$ et dans le cas contraire où la diffusion est plus importante ($\nu_{coupl} \ll \nu_{diff}$) alors $P \approx 0$.

Les résultats des simulations sont présentés sur la figure 2.3. Pour un processus où le couplage est beaucoup plus important, le réseau obtenu sera sous forme de branches : en effet, une molécule libre diffusant sur la surface se lie facilement au site de nucléation et forme une liaison covalente qui arrête alors sa diffusion. Et au contraire, lorsque la diffusion prime dans un système, on obtient d'avantage la formation d'un réseau compact. Ainsi en comparant la simulation aux images obtenues par STM, on en déduit que la surface de cuivre permet plus aisément le couplage alors que la surface d'or possède un plus grand paramètre de diffusion. Ainsi chaque interface (molécule/substrat) présente une combinaison différente des taux de

couplage et de diffusion. La structure résultante peut donc varier considérablement d'un système à l'autre.

Si les simulations Monte Carlo permettent de décrire qualitativement les résultats observés par STM, cette méthode n'offre pas un scénario quantitatif des énergies mises en jeu dans la réaction d'Ullmann sur surface, et ne traite pas du rendement de la transition organométallique-polymère. Di Giovannantonio et coll. apportent une étude complémentaire basée sur une approche cinétique de la réaction du point de vue microscopique [149]. Dans cette étude, plusieurs hypothèses en accord avec les observations expérimentales sont faites. Le système étudié est fermé, aucun cycle phényle est rajouté dans le système pendant la réaction. Le modèle exclut la réaction inverse une fois que le polymère est formé, ce qui est en accord les résultats DFT [138].

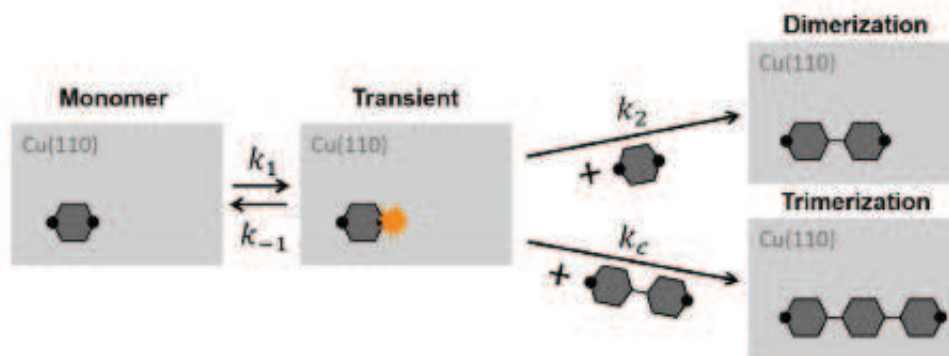


Figure 2.4: Scénario adopté par le modèle cinétique. Adaptée de [149]

Dans une première partie de l'étude, Di Giovannantonio et coll. démontrent par DFT l'existence d'un état stable intermédiaire dans la formation de dimères à partir du monomère qu'est le cycle phényle. Cet état intermédiaire, d'énergie plus faible que l'état initial où deux cycles phényle sont présents, loin de l'autre, sur la surface de Cu(110) correspond à un état où les deux cycles phényle sont attachés à un même atome de cuivre, extrait de la surface. Cet état a été observé de nombreuses fois dans les expériences, et représente l'état organométallique de la réaction.

Un modèle cinétique est également développé dans cette étude, à partir des équations de la théorie des champs moyens, permettant de décrire les mécanismes clés de la polymérisation. Ces derniers sont le couplage entre monomères pour la dimérisation, et la croissance des agrégats de polymère par procédé additif des monomères aux chaînes existantes. Un état transitoire est explicitement pris en compte dans le modèle cinétique. Ce dernier provient de la définition de la probabilité P , introduite dans l'approche Monte Carlo et qui met en opposition deux processus antagonistes qui sont le couplage et la diffusion. Ainsi une représentation schématique des scénarii de dimérisation et de trimérisation est montrée en figure 2.4.

Les équations du modèle cinétique s'écrivent comme suit :

$$\frac{dn_1^*}{dt} = k_1 n_1 - n_1^* (k_{-1} + k_2 n_2 + k_c N) \quad (2.2)$$

$$\frac{dN}{dt} = k_2 n_1 n_1^* \quad (2.3)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = k_1 n_1 + n_1^* (k_{-1} - k_2 n_1) \quad (2.4)$$

Avec n_1 et n_1^* les densités de surface des monomères libres et des monomères dans l'état transitoire respectivement. N étant la densité des ségrégats stables à la surface (i.e. chaînes composées de deux monomères ou plus). k_1 et k_{-1} sont des constantes de premier ordre décrivant la formation de l'état transitoire et de sa rétro-diffusion. k_2 et k_c sont des constantes d'ordre 2 caractérisant la dimérisation et l'addition d'un monomère à une chaîne plus longue.

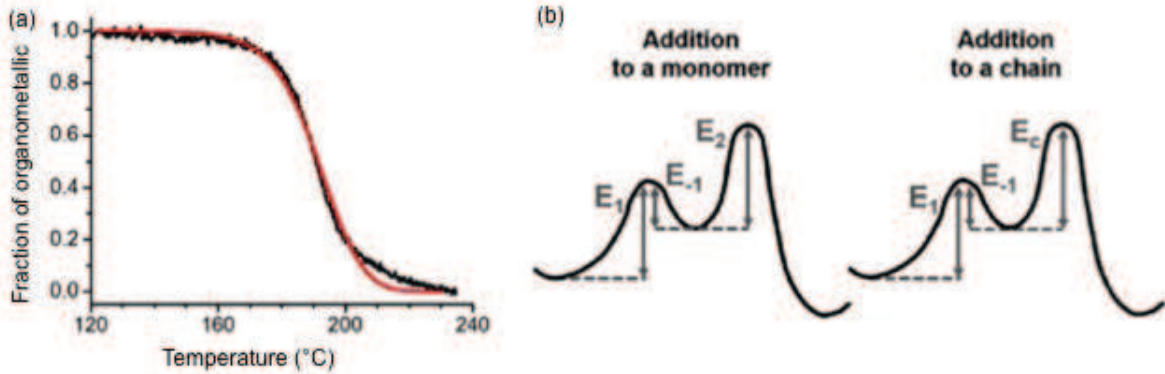


Figure 2.5: (a) Courbe cinétique représentant la fraction d'organométallique sur la surface, extraite des mesures FAST-XPS (rouge) et ajustement par le modèle cinétique (noire). (b) Représentation énergétique des procédés : E_1 et E_{-1} sont les barrières d'énergie correspondant à la formation et déformation de l'état transitoire, E_2 celle de la dimérisation et E_c est l'énergie nécessaire pour attacher un monomère à une chaîne plus longue. [Adaptée de [149]]

Ainsi les résultats tirés des expériences FAST-XPS dans le cas du dépôt et polymérisation de dBB/Cu(110), peuvent être ajustés par le modèle cinétique. Le meilleur ajustement est obtenu lorsque k_1 est supérieure à $k_2 n_1$, $k_c N$ et k_{-1} , ce qui signifie que l'état transitoire rétro-diffuse afin de rester sous forme de monomère plutôt que de se coupler aux voisins. Ce cas correspond au comportement $P \ll 1$ décrit par l'approche Monte Carlo (figure 2.5). Ce scénario met en avant une faible probabilité de couplage entre monomères, ce qui est compatible avec les résultats STM où des domaines composés de longs polymères sont observés.

Finalement, cette étude combinant les mesures cinétiques expérimentales, les calculs DFT et le modèle cinétique met en lumière le mécanisme du couplage d'Ullmann. L'état intermédiaire correspondant à la phase organométallique est mis en évidence par les calculs DFT, et le modèle cinétique montre que la réaction de polymérisation n'est pas un processus topotactique, mais une réaction contrôlée par la diffusion des espèces sur la surface.

I.2.2. Exemple de dBB/Cu(110)

Lipton-Duffin et coll. ont étudié pour la première fois la croissance de polymères unidirectionnels obtenus à partir des molécules 1,4-dibromobenzène et 1,4-diiodobenzène évaporées sur Cu(110) via le couplage d'Ullmann [1]. La croissance plus détaillée et la structure de la molécule de dBB/Cu(110) a été étudiée par M. Di. Giovannantonio et coll. [2]. Tandis que les propriétés électroniques ont été reportées récemment par notre équipe au cours de la thèse de G. Vasseur [3].

Présentation du système dBB/Cu(110)

La molécule 1,4-dibromobenzène est la molécule la plus simple de la famille d'halogénures d'aryle. En effet, elle est constituée d'un cycle phényle et de deux atomes de brome situés de part et d'autre du cycle. L'ensemble de la molécule est linéaire comme le montre la figure, ce qui favorise la formation de polymère unidirectionnel [138].

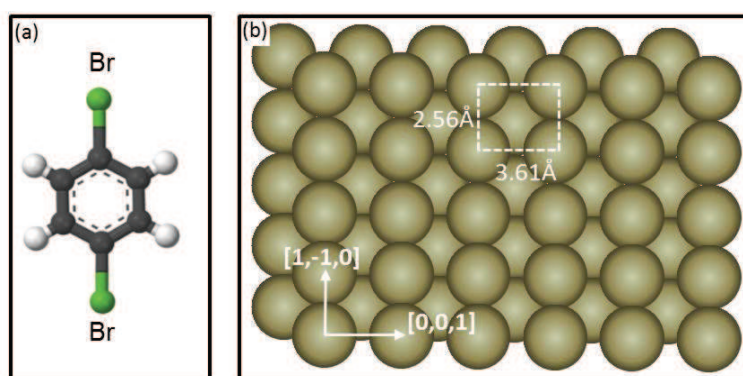


Figure 2.6: (a) Représentation de la molécules 1,4-dibromobenzène ; (b) Représentation de la surface de Cu(110).

Le substrat utilisé dans les études citées auparavant est le Cu(110). La surface du Cu(110) forme un réseau rectangulaire dont les paramètres de mailles valent 2.56Å dans la direction $[1, \bar{1}, 0]$ et 3.61Å dans la direction $[0, 0, 1]$.

Croissance et Structure

Les molécules sont évaporées à température ambiante sur la surface. Immédiatement après le dépôt, une phase organométallique est obtenue. Cette phase se caractérise par une distance inter-moléculaire mesurée par STM de 6.2Å, ce qui est compatible avec la distance entre deux cycles benzéniques séparés par un atome de cuivre. En XPS, les raies de cœur du carbone présentent un pic principal situé à 284eV correspondant aux carbones de la molécule et un épaulement à plus basse énergie de liaison interprété comme la contribution des carbones actifs formant une liaison covalente avec le cuivre (figure 2.7(a,b))

Afin d'obtenir la phase polymère, il faut franchir une barrière thermique de l'ordre de 500K. Après recuit, les images STM présentent de longues chaînes dont la périodicité interne est mesurée à 4.4Å. Cette distance correspond à la valeur théorique du paramètre de maille du poly-para-phénylène (PPP) en phase gazeuse à savoir 4.33Å [1]. En XPS, les raies de cœur du carbone sont décalées vers de plus hautes énergies de liaison d'environ 0.6eV comparé à la phase organométallique. De plus, l'épaule liée à la contribution des carbones actifs disparaît, ce qui est interprété comme la rupture de liaison entre le polymère et le substrat (figure 2.7(c,d)). Des mesures FAST-XPS ont également été réalisées et la température de transition a été déterminée à 465K.

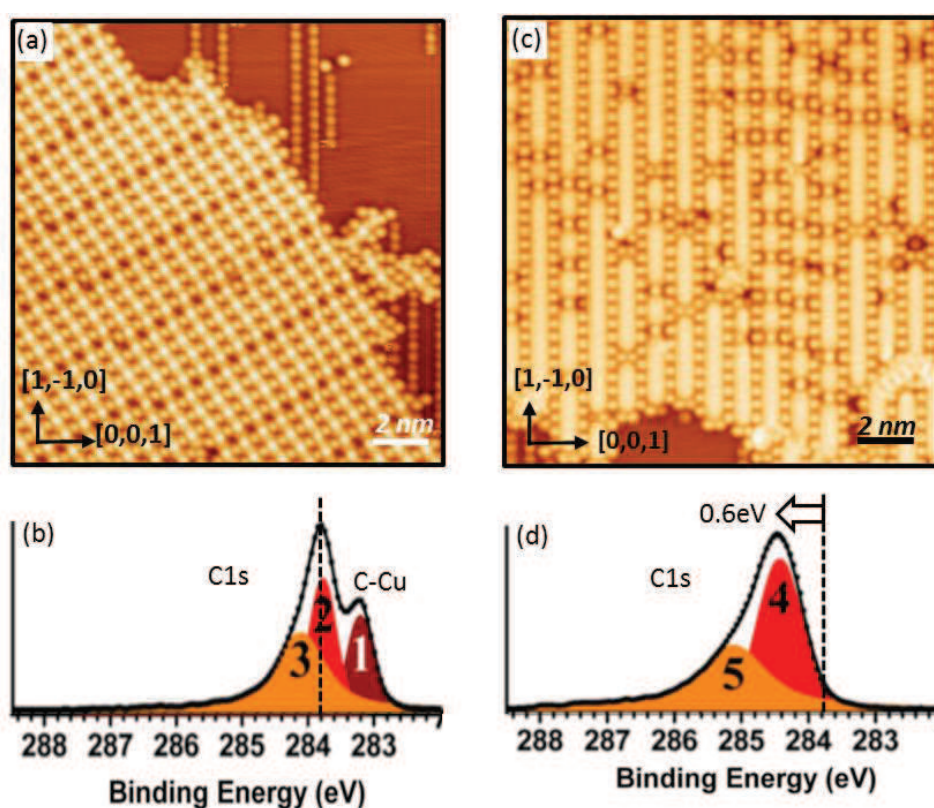


Figure 2.7: (a) Image STM d'un dépôt de dBB sur Cu(110) fait à température ambiante ; (b) Spectre XPS des raies de cœur du carbone 1s correspondant à l'échantillon imagé en (a) ; (c) Image STM de l'échantillon après un recuit à 500K dans la phase polymère. (d) Spectre XPS des raies de cœur du carbone 1s du polymère. Adapté de [2].

En complément des mesures STM et des mesures XPS, la formation de poly-para-phénylène est confirmée par des mesures NEXAFS. La figure 2.8 présente les spectres enregistrés dans la phase organométallique et après recuit. La comparaison des signaux en fonction de la polarisation perpendiculaire et parallèle met en évidence la géométrie des cycles benzéniques. Dans les deux phases, les phényles sont parallèles à la surface.

Après un dépôt à température ambiante, le spectre enregistré sous faisceau de polarisation perpendiculaire à la surface présente des structures que l'on associe aux transitions vers

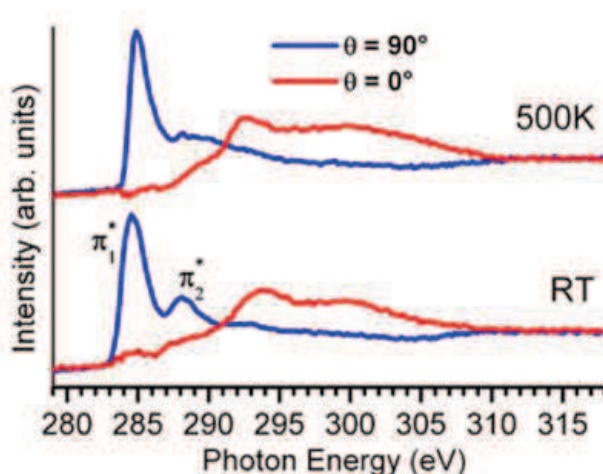


Figure 2.8: Spectres NEXAFS mesurés sur $dBB/Cu(110)$ dans la phase organométallique (RT) et dans la phase polymérique (500K). Adapté de [2].

les états inoccupés π^* des molécules, tandis que le spectre correspondant à la polarisation parallèle est dépourvu de ces structures. On remarque la présence de deux structures notées π_1^* et π_2^* dans le signal NEXAFS que l'on peut comparer aux structures observées dans le cas des molécules de benzène adsorbées sur Cu(111) [150]. Après recuit, dans la phase polymère, une seule contribution est observée comme dans le cas du sexiphényle déposé sur Cu(110) [151].

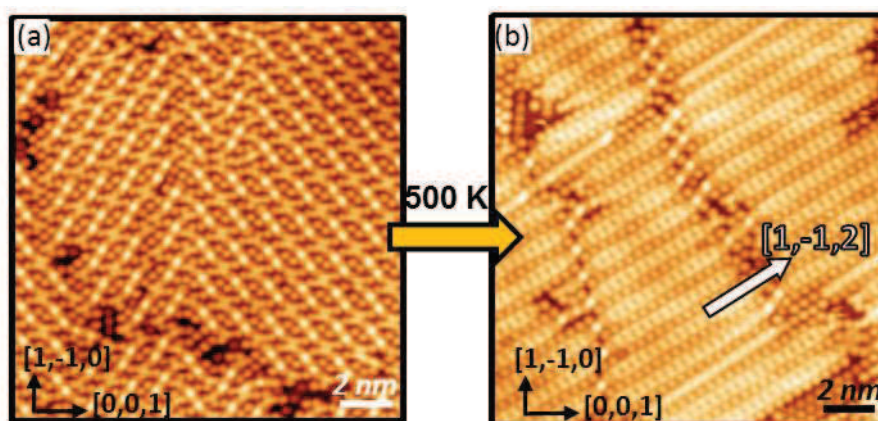


Figure 2.9: Images STM de $dBB/Cu(110)$ en fonction du taux de couverture ($19 \times 19 \text{ nm}$) : (a,b) Pour un taux de couverture proche de la monocouche, la phase organométallique présente des structures "chevrons" et un recuit mène à la formation de polymères transverses.

Une étude plus approfondie de ce système montre qu'il existe différentes phases en fonction du taux de couverture (figure 2.9). Les structures dans la phase organométallique et dans la phase polymère sont alors dépendantes du taux de couverture. A faible taux de couverture ($< 0.5 \text{ ML}$), la phase organométallique présente deux domaines (L et R respectivement tournés de 54° par rapport à l'axe $[1, \bar{1}, 0]$ du substrat) et est constituée de chaînes ayant une super-maille $((2, \bar{2}) \times (4, 9))$ pour les domaines R. La phase polymère non saturée correspondante

présente des polymères parallèles à l'axe $[1, \bar{1}, 0]$ du substrat. A un taux de couverture proche de la saturation ($>0.9\text{ML}$), la phase organométallique possède une structure sous forme de "chevron". De même, on distingue deux domaines L et R, la maille pour le domaine R est $(0,6;-4,1)$ définie dans la base $([0,0,1], [1,-1,0])$. Le recuit conduit à la formation de polymères "transverses", les domaines de croissance sont orientés selon les directions $[1, \bar{1}, 2]$ et $[1, \bar{1}, \bar{2}]$ dans la base $([\bar{1}, 0, 1], [1, \bar{1}, 0,])$.

Propriétés électroniques de dBB/Cu(110) dans la phase saturée

Des mesures de photoémission résolue en angle ainsi que de spectroscopie tunnel ont été réalisées dans la phase polymère du système dBB/Cu(110).

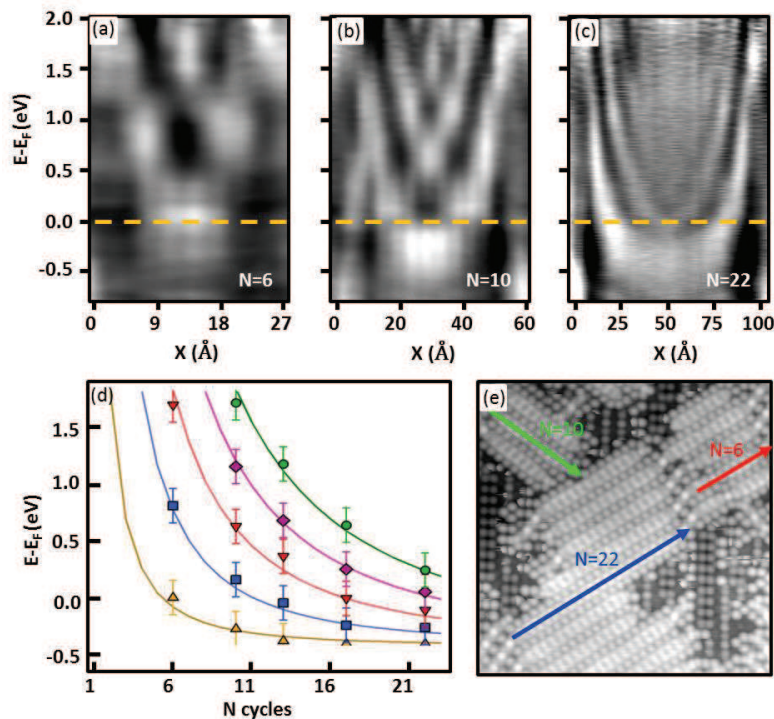


Figure 2.10: (a, b, c) Densité d'état locale mesurée par STS, correspondant respectivement aux polymères formés de 6, 10 et 22 cycles phényle ; (d) Dispersion en énergie, théorique (traits pleins) et expérimentale (points) des cinq premiers états moléculaires en fonction de la longueur de la chaîne en nombre de cycles phényle ; (e) Image STM de la zone comportant les chaînes sur lesquelles ont été réalisées les mesures. Adapté de [3]

Les résultats STS présentés en figure 2.10 montrent le confinement des états LUMO dans les chaînes PPP, avec un bas de bande observé en dessous du niveau de Fermi (contrairement aux résultats obtenus avec les molécules de dibromotriphényle évaporées sur Cu(111) [140]). Plus la chaîne de polymère est longue, plus il y a d'états moléculaires dans la partie occupée. Les premiers états LUMO se trouvent alors en dessous du niveau de Fermi pour des chaînes comprenant plus de 22 cycles phényle, la position limite du premier état LUMO est estimée à 400meV sous le niveau de Fermi (figure 2.11(a)).

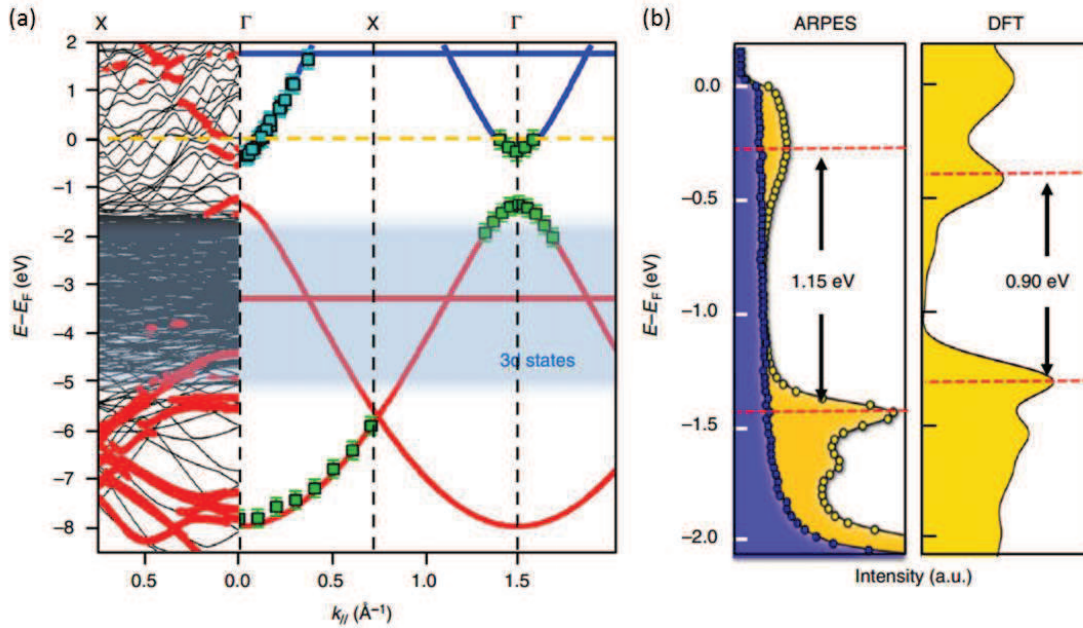


Figure 2.11: Structure de bande du polymère PPP sur la surface Cu(110) dans la direction parallèle aux chaînes. (a) Structure de bandes calculée par DFT : les projections principales des états sur le polymère sont repérées en rouges. A droite : les traits pleins rouges et bleus correspondant à la structure de bande déterminée par liaisons fortes pour le polymère en phase gazeuse, sont superposés les dispersions expérimentales obtenues par ARPES (carrés verts) et STS (carrés bleus). Les positions en énergie de la bande de valence et la bande de conduction obtenues par liaisons fortes sont décalées de 0.1eV et 1.9eV respectivement. (b) Comparaison de la densité d'état expérimentale du polymère (ARPES) avec la DOS théorique projetée sur le polymère déterminée par DFT. Adapté de [3]

A l'aide de la photoémission résolue en angle, l'ensemble des bandes a pu être mesuré de manière précise par Vasseur et coll. [3]. La bande HOMO du PPP disperse sur plusieurs eV, le sommet de la bande se situe dans la seconde zone de Brillouin, en $k_{||} = 1.43 \text{\AA}^{-1}$, cette valeur est compatible avec le paramètre de maille du polymère mesuré à 4.4\AA . Le haut de la bande HOMO est mesuré à -1.4eV alors que le bas de la bande LUMO est observé sous le niveau de Fermi à -250meV, formant ainsi un gap HOMO-LUMO de 1.15eV, situé intégralement en dessous du niveau de Fermi en accord avec le calcul DFT (figure 2.11(b)). Cette faible amplitude du gap HOMO-LUMO reflète une forte interaction PPP/substrat qui est favorisée d'une part par la commensurabilité du polymère sur Cu(110), et d'autre part par la faible distance entre le dernier plan atomique et le polymère. Cette distance a été estimée à 2.2\AA par DFT.

I.3. Utilisation des surfaces vicinales comme support de croissance moléculaire

I.3.1. Les surfaces vicinales

Les surfaces vicinales

Une surface vicinale est une surface obtenue à partir d'une surface plane cristalline. On taille cette dernière selon un angle très faible que l'on appelle angle de miscut et que l'on note α , par rapport à l'une des directions de haute symétrie. Dans notre étude, nous avons utilisé principalement des surfaces vicinales de Cu(111). Nous détaillerons donc uniquement les propriétés des surfaces vicinales obtenues à partir d'une surface plane cfc (111) par la suite.

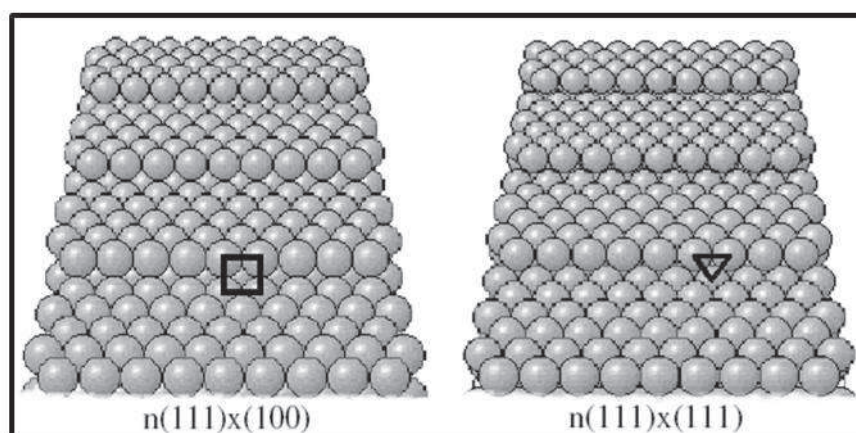


Figure 2.12: Schémas représentatifs des marches de type $\{110\}$ et de type $\{111\}$. Adapté de [152]

Les atomes de la surface se réorganisent après la découpe afin de minimiser l'énergie de surface. L'état stable résultant présente donc une succession de terrasses dont la largeur moyenne l dépend de l'angle de miscut α . Les terrasses sont de hauteur monoatomique. Dans le cas des surfaces vicinales (111), on distingue deux types de marches comme présentés sur la figure 2.12. Les marches de type $\{110\}$ pour les surfaces vicinales $(n,n,n+2)$ et les marches de type $\{111\}$ pour les surfaces $(n,n,n-2)$. Dans le premier cas, les atomes bordant la marche forment une maille rectangulaire avec les atomes les plus proches situés sur la terrasse d'en dessous. En revanche, les marches de type $\{111\}$ correspondent à un bord de marche formant un réseau triangulaire avec la terrasse sous-jacente. Les terrasses de la surface vicinale présentent le même paramètre de maille que la surface plane. Ainsi pour une surface vicinale de Cu(111), on retrouve des terrasses présentant un réseau hexagonal de paramètre de maille 2.56\AA .

Intérêt des surfaces vicinales

Les surfaces vicinales présentent un vrai intérêt pour la croissance principalement pour deux raisons.

1) les bords de marche sont des sites d'attachement et de nucléation favorables pour les ad-atomes [153] et pour les molécules. Xi et coll. [137] ont réalisé une étude STM de la molécule iodobenzène sur Cu(111). Le résultat obtenu montre que la molécule s'adsorbe de préférence sur les bords de marche. Ainsi l'utilisation de surfaces vicinales implique une augmentation du nombre de bords de marche ou encore de sites actifs pour l'adsorption.

2) Dans l'optique de contrôler la croissance des polymères, les surfaces vicinales peuvent servir de support du fait de leur anisotropie. On peut noter qu'il est relativement aisé d'ajuster la taille des réseaux moléculaires souhaitée, en sélectionnant en amont la surface vicinale utilisée comme substrat. De plus, les terrasses contraignent en général la croissance des polymères le long des marches. Nous pouvons aisément imaginer l'utilisation d'une surface vicinale de Cu(110) permettant de réduire le nombre de domaine de croissance de 2 à 1 avec les molécules de dBB. De manière similaire, une surface plane de Cu(111) possède une symétrie d'ordre 3, offrant donc au moins 3 directions de croissance des PPP, tandis que la croissance sur une surface vicinale de Cu(111) serait contrainte à un seul domaine. On obtient ainsi la croissance de réseaux covalents unidirectionnels. L'ordre à grande distance de ces derniers est également amélioré considérablement. Ainsi en vue des futures applications, ces avantages que procurent les surfaces vicinales font d'elles d'excellents candidats pour supporter la croissance des nano-structures organiques.

I.3.2. Exemples de croissance moléculaire sur substrat vicinal

Nous allons citer quelques exemples de croissance moléculaire sur des surfaces vicinales. De manière générale, les avantages qu'offrent les terrasses du substrat énumérés auparavant sont exploités dans ces études.

Croissance des réseaux moléculaires ordonnés

Saywell et coll. ont étudié l'adsorption d'une molécule halogénée (α,ω -dibromoterfluorene : DBTF) sur une surface vicinale d'or Au(10,7,7) [154]. L'étude montre que les bords de marche favorisent la rupture de la liaison entre le radical et l'halogène. Il est connu que l'effet catalytique de la surface menant à la déshalogénéation du précurseur dépend du substrat, de la température de dépôt ainsi que de la nature de l'halogène comme nous l'avons discuté auparavant. En comparant le système DBTF/Au(111) à l'interface DBTF/Au(10,7,7), Saywell et coll. remarquent que les molécules DBTF évaporées sur la surface vicinale ont toutes perdu un ou deux halogènes contrairement aux molécules déposées sur la surface plane.

D'autre part, il a été montré que les bords de marche de la surface Au(10,7,7) peuvent contraindre la croissance des polymères. Après une activation thermique de l'ordre de 500K, les molécules polymérisent. Le résultat est montré sur la figure 2.13. Les polymères obtenus mesurent une dizaine de nm en longueur et sont alignés sur les bords de marche.

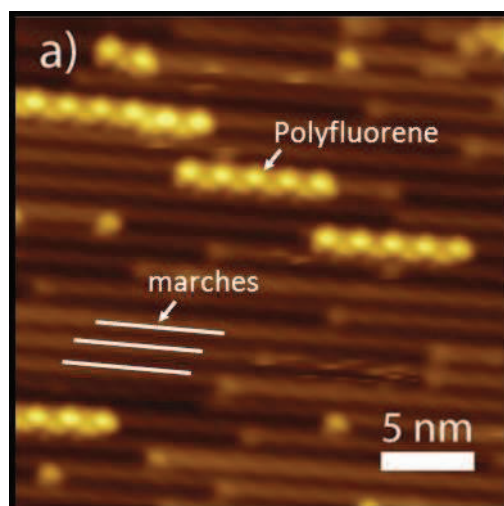


Figure 2.13: Image STM de chaîne polyfluorène après un recuit de 523K. Adapté de [154].

Un choix judicieux de précurseur et du substrat a permis à Cirera et coll. de faire croître des polymères de longueur moyenne de 30nm. On représente sur la figure 2.14(a), une image STM de polymères sur Ag(111) obtenus par dépôt de 4, 4''- diethynyl-1, 1' :4', 1'' terphenyl suivi d'un recuit à 400K. L'ordre à grande échelle de l'échantillon fait cependant défaut et on note la présence de chaînes polymérisées relativement courtes, formant des réseaux poreux. Cirera et coll. utilisent alors un substrat vicinal d'argent (Ag(877)), et parviennent à augmenter considérablement l'ordre des polymères comme le montre la figure 2.14. A un faible taux de

couverture, tel est le cas dans l'étude, les polymères décorent les bords de marche. Si la marche ne présente aucun défaut, le polymère attendant peut alors en théorie atteindre une longueur très importante limitée uniquement par la qualité de la surface vicinale.

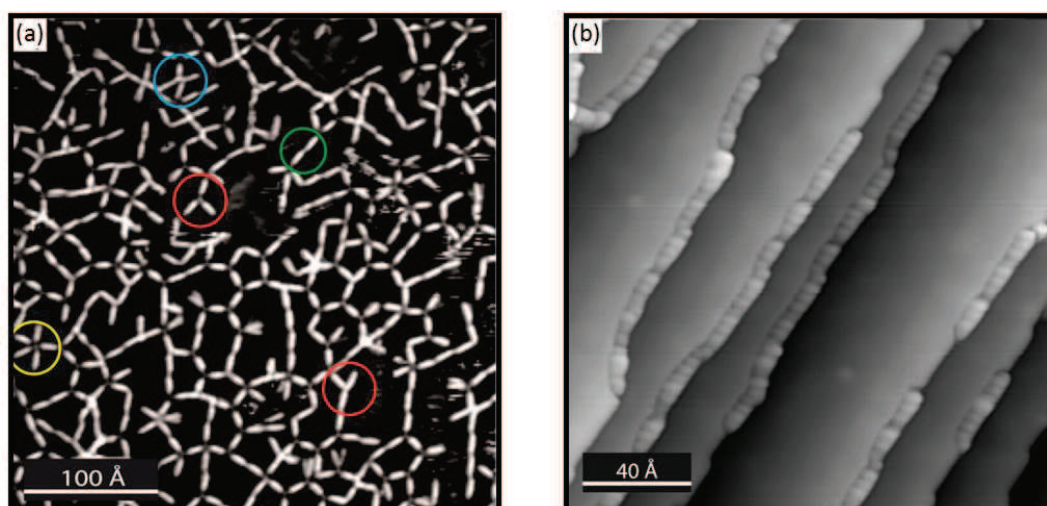


Figure 2.14: (a) Image STM d'un échantillon de 4,4'- diéthynyl-1,1' :4',1'' terphenyl sur Ag(111) après un recuit à 400K. L'image montre une surface polymérisée, désordonnée; (b) Image STM d'un échantillon de la même molécule évaporée sur Ag(887), après un recuit à 450K. Adapté de [155].

Facettage des surfaces vicinales induit par dépôt de molécules

Les facteurs cruciaux qui déterminent la configuration la plus énergétiquement favorable d'un système moléculaire sur surface sont les suivants :

- 1) l'interaction entre les molécules et le substrat ;
- 2) la barrière de diffusion des ad-atomes de la surface, dépendant de la surface ;
- 3) la symétrie du substrat ;
- 4) l'interaction molécule-molécule.

De nombreuses études ont montré que le dépôt d'atomes ou de molécules sur des surfaces vicinales peut entraîner un facettage du substrat. On peut citer l'exemple d'adsorption d'oxygène sur Cu(551) créant des micro-facettes de type (401), (410) et (311) : [156–159] ou encore d'autres exemples d'adsorbats organiques.

Selon Chen et coll., les modifications des bords de marche induites par les adsorbats organiques sont dues principalement à l'interaction intermoléculaire de ces derniers [160]. En effet, la plupart des bords de marche s'alignent dans la direction du plus petit vecteur du paramètre de maille de la structure moléculaire déposée selon la théorie de Hartman et Perdok. Dans ces directions, les adsorbats subissent l'interaction moléculaire la plus importante via les atomes du substrat.

La diffusion des atomes du substrat est nécessaire pour aligner les bords de marche selon

l'axe de la maille du réseau moléculaire, ou encore pour facetter les terrasses. Il est toutefois peu évident d'identifier précisément le mécanisme de diffusion. Nous pouvons imaginer que les espèces mobiles sont uniquement les atomes du substrat, ou des atomes du substrat fortement liés aux molécules. Dans le premier cas, le scénario est le suivant : les molécules forment des domaines tout en alignant leur plus petit vecteur de la maille. Cela a pour effet de geler les atomes du substrat se trouvant en dessous des molécules, tout en laissant la possibilité de diffuser librement les atomes non liés. Dans le cas alternatif, on peut considérer que les atomes du substrat sont attirés par les adsorbats dans un premier temps, puis l'ensemble diffuse vers les bords de marche et les facettes.

La distinction entre les deux mécanismes dépend de la balance entre les interactions substrat-substrat et les interactions molécule-substrat. De manière générale, un recuit est nécessaire pour franchir la barrière de diffusion et pour fournir assez de transport de masses ("mass transportation"). Bien qu'il soit possible que l'adsorbat possède une barrière de diffusion plus élevée que celle des atomes du substrat, l'alignement des bords de marche selon la direction de croissance des molécules reste clairement plus favorable énergétiquement.

L'adsorption des complexes moléculaires peut induire non seulement l'alignement des bords de marche (méandrage), mais peut également entraîner des reconstructions tridimensionnelles : le facettage (step-bunching en anglais) (figure 2.15). Le step-bunching se produit lorsqu'il y a une interaction attractive entre les différentes terrasses adjacentes, induite par l'adsorbat.

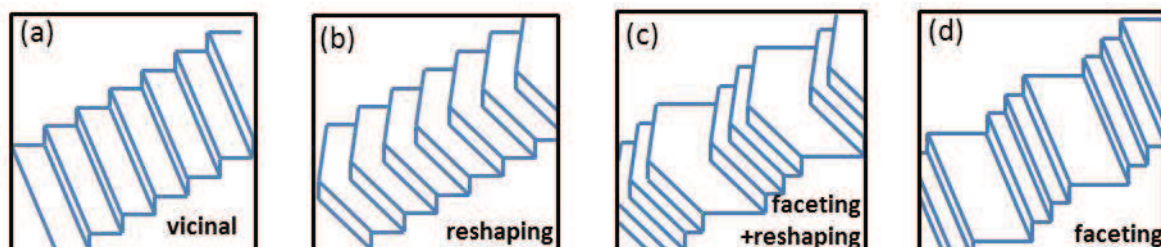


Figure 2.15: (a,b,c,d) Schémas d'une surface vicinale propre ; ayant subi un méandrage ; un phénomène de mise en paquets (step-bunching) ; ou encore les deux mécanismes simultanément.

La présence de marches ou de défauts sur la surface réduit considérablement la barrière de diffusion. Ainsi les surfaces vicinales - qui présentent de nombreuses marches - sont plus faciles à reconstruire que les surfaces planes à faibles indices de Miller. Les systèmes étudiés dans cette thèse, utilisant les surfaces vicinales Cu(775) et Cu(11 11 9) illustrent parfaitement cet argument.

Parmi les différentes études de facettage des surfaces vicinales induit par l'adsorption de molécules, nous pouvons citer celle de Kröger et coll. [161].

Kröger et coll. démontrent qu'en déposant la molécule de fullerène sur une surface vicinale d'or Au(433), suivi d'un recuit à 500K, un phénomène de step-bunching de la surface vicinale apparaît. En effet, les images STM de l'échantillon obtenues immédiatement après le dépôt montre une organisation peu ordonnée des molécules sur les terrasses d' Au(433) (Figure 2.16(a)). La largeur des terrasses ainsi que leur orientation sont inchangées. Après un recuit à 500K, les terrasses se réorganisent : on constate que les fullerènes se reconstruisent sous forme de rangées, toutes parallèles aux marches. L'image STM de la surface obtenue après le recuit est présentée dans la figure 2.16(b). On y voit une succession de terrasses recouvertes de molécules, et de terrasses vides. Un profil tracé perpendiculairement à la direction $[0, 1, \bar{1}]$ montre que le step bunching induit par le recuit donne naissance à des facettes de type (533), peuplées de molécules (Figure 2.16(c)).

Cette étude met en lumière l'aspect thermodynamique du facettage dans le cas des $C_{60}/Au(433)$. De plus, Kröger et coll. démontrent que le step-bunching observé après recuit est lié intrinsèquement au dépôt sur la vicinale Au(433). En effet, en comparant le système $C_{60}/Au(433)$ à l'interface $C_{60}/Au(788)$, on note qu'il n'y a pas de facettage pour cette dernière, même après recuit.

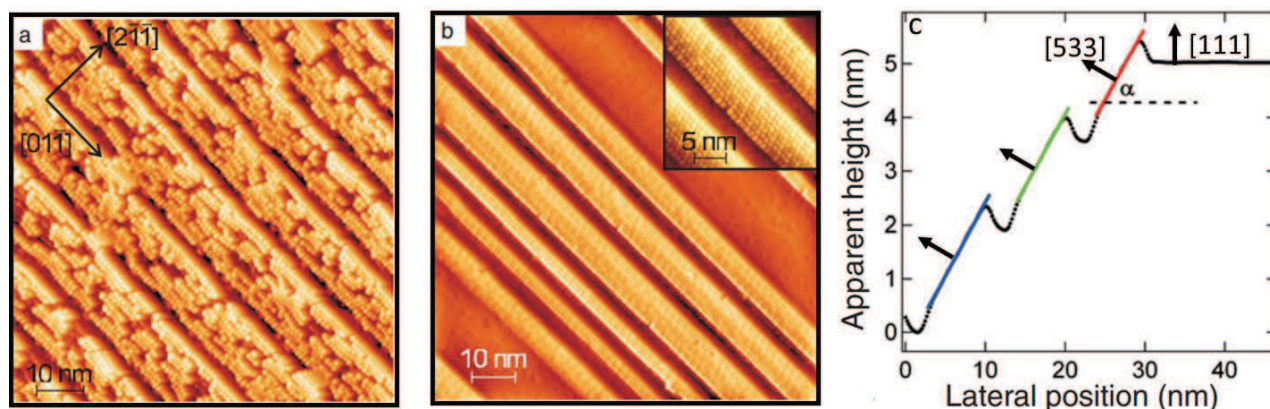


Figure 2.16: (a,b) Images STM de 0.5 monocouche de C_{60} sur Au(433) déposée à température ambiante. Sans recuit et après recuit à 500K pendant 15min respectivement; (c) Profil des hauteurs tracé perpendiculairement à la direction $[0, 1, \bar{1}]$. Adapté de [161]

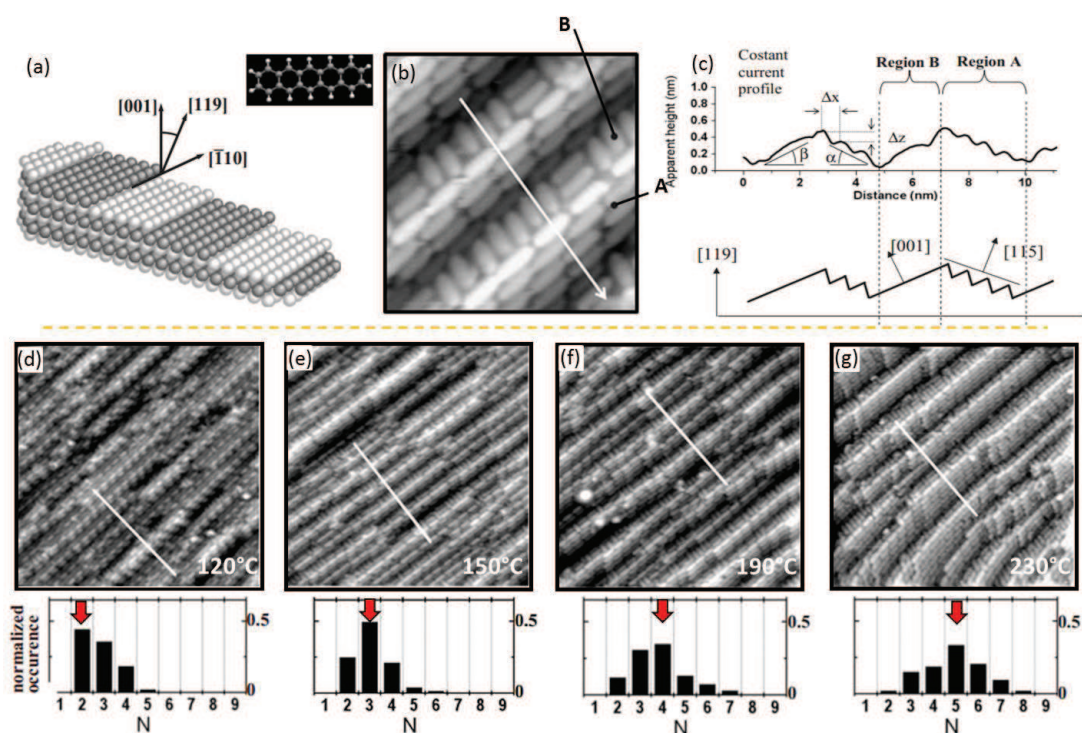


Figure 2.17: (a) Schéma représentatif d'une surface Cu(119) et de la molécule de pentacène $C_{22}H_{14}$; (b) Image STM réalisée après le dépôt d'une monocouche de pentacène sur Cu(119) à température ambiante. On remarque la présence de deux régions, notées A et B; (c) Profil de hauteur tracé selon la flèche blanche sur (b); et le modèle de facettage correspondant; (d,e,f,g) Dépendance en température de la topologie de la surface de pentacène ($C_{22}H_{14}$) sur Cu(119). Images STM prises après un recuit de l'échantillon à $120^{\circ}C$, $150^{\circ}C$, $190^{\circ}C$ et $230^{\circ}C$ respectivement. Les histogrammes correspondent à la distribution des rangées de molécules parallèles dans la région A (N). Adapté de [162]

Une autre étude intéressante montrant la versatilité des interfaces molécule/surface vicinale est celle de Fanetti et coll. [162]. Ces derniers ont mis en évidence le facettage des terrasses entraîné par le dépôt de molécules de pentacène ($C_{22}H_{14}$) sur une surface vicinale de cuivre Cu(119) (Figure 2.17).

L'image STM réalisée sur une monocouche de $C_{22}H_{14}$ évaporées à température ambiante sur Cu(119) (1ML) montre l'existence d'une structure vallonnée (figure 2.17(b)). Il est possible de distinguer deux régions de géométrie différente : une région A où les molécules de pentacène s'organisent sous forme de chaînes parallèles entre elles et aux bords de marche, et une région B où les molécules observées sont à 50% perpendiculaires aux bords de marche. En étudiant le profil tracé perpendiculaire à la direction $[\bar{1}, 1, 0]$, il est possible d'identifier la nature des facettes des deux régions. En effet nous pouvons constater sur la figure 2.17(c) que les marches formées dans la région A sont celles du Cu(115) tandis que dans la région B, la facette est de type Cu(001).

Fanetti et coll. ont également étudié l'effet du recuit sur la reconstruction. Les figures 2.17(d,e,f,g) présentent les images STM mesurées sur l'échantillon de $C_{22}H_{14}$ /Cu(119) après

des recuits à 120°C, 150°C, 190°C et 230°C respectivement. Des histogrammes correspondant à la distribution du nombre des rangées de pentacènes dans la région A, noté N, sont également exposés en dessous des images STM. On constate qu'il est alors possible de sélectionner le nombre de rangées de pentacènes (N) parallèles à la direction des marches, soit la taille de la facette Cu(115) reconstruite. Si un recuit à 120°C donne une surface dont les facettes de type A contiennent en moyenne deux rangées de pentacènes parallèles, un recuit à 230°C augmentent la taille des facettes Cu(115) à N=5.

Etude des propriétés électroniques des réseaux moléculaires sur surface vicinale

Récemment, différents groupes ont exploité les surfaces vicinales afin de faire croître des structures ordonnées à grande échelle dans le but, la plupart du temps, d'étudier les propriétés électroniques par photoémission résolues en angles (ARPES). Comme nous l'expliquons dans l'annexe, la technique ARPES est une technique sensible à la surface, et qui moyenne les informations sur tout l'échantillon (quelques mm²). Ainsi, il est important de contrôler la croissance des réseaux : des structures ordonnées, présentant uniquement un seul domaine sont les meilleurs candidates pour des mesures ARPES.

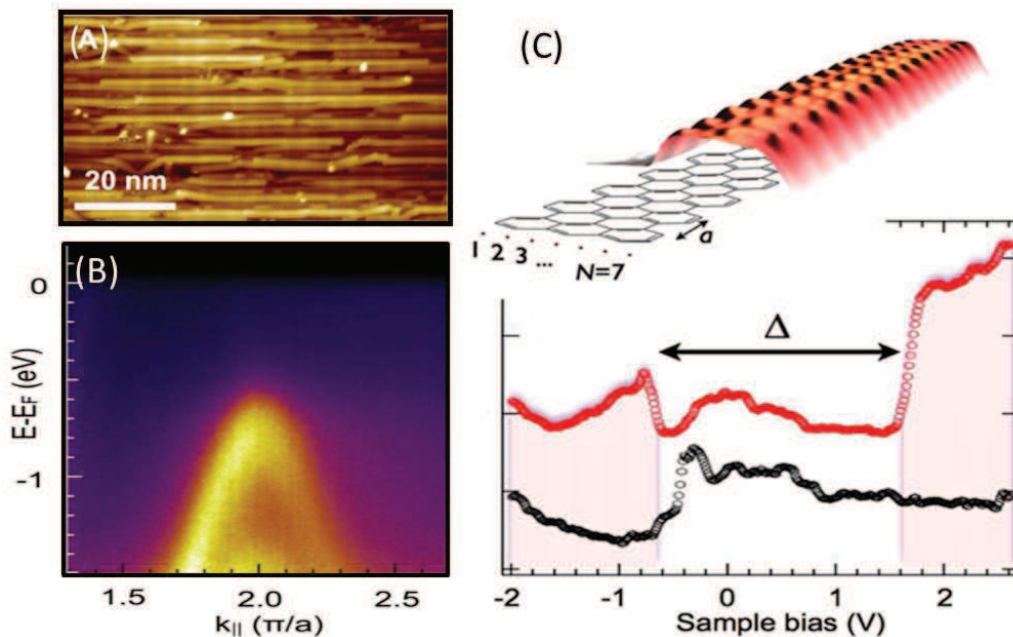


Figure 2.18: (a) Image STM des nano-rubans de graphène de type armchair de largeur $N=7$ (7-AGNRs) alignés unidirectionnels sur Au(778); (b) Spectre ARPES mesuré dans la direction des nano-rubans; (c) Image STM de 7-AGNR sur Au(111), la structure chimique est représentée dans la continuité du ruban. Les spectres STS pris sur Au(111) (noir) et sur 7-AGNR/Au(111) (rouge) montrent l'existence d'un gap $\Delta=2.3\text{eV}$. Adapté de [163]

C'est dans ce but que Ruffieux et coll. ont fait croître des nano-rubans de graphène (7-AGNRs) en utilisant la surface vicinale d'Au(788) comme support [163]. Une image STM du système obtenu est présentée dans la figure 2.18(a), et on constate que les marches de la surface vicinale contraignent la croissance des nano-rubans. Le résultat obtenu est alors

hautement ordonné, permettant les mesures ARPES. Ainsi, le spectre ARPES mesuré met en évidence la dispersion des électrons π dans la direction parallèle aux nanorubans. Cette bande est repliée, et son sommet se trouve en point Γ dans la seconde zone de Brillouin, à environ 1eV sous le niveau de Fermi (2.18(b)). Des mesures STS ont également été réalisées, et sont en accord avec les données de photoémission. Sur la figure 2.18(c), les spectres STS de la surface vicinale (noir) et du nano-ruban sont exposés : un gap de 2.3eV est alors mis en évidence.

Une autre étude remarquable est celle réalisée par Basagni et coll. [164]. Ces derniers utilisent la surface d'Au(887) comme support pour faire croître des poly-para-phénylène (PPP) à partir de 4,4''-dibromo-*p*-terphenyl et de ses dérivées dopées en azote.

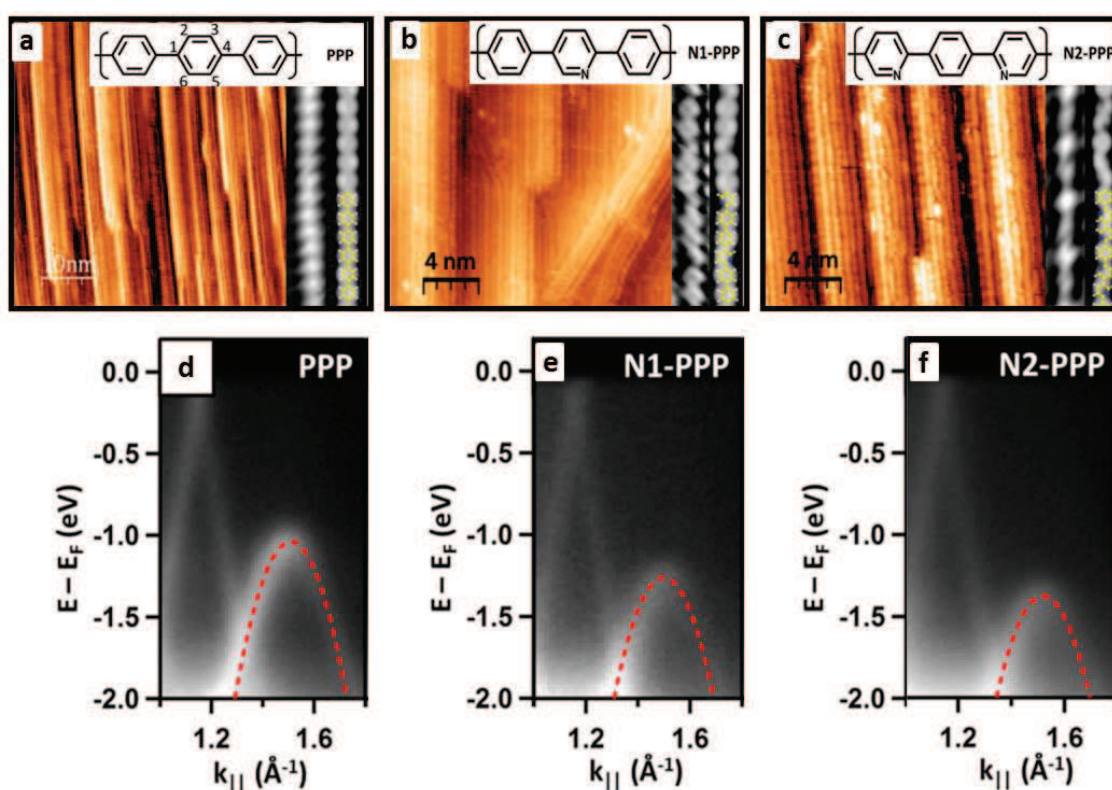


Figure 2.19: (a,b,c) Images STM des PPP alignés sur Au(887) obtenus à partir de précurseur 4,4''-dibromo-*p*-terphénylène, du monomère dopé avec un atome d'azote, et du monomère dopé avec deux atomes d'azote respectivement; (d,e,f) Spectres ARPES le long des polymères correspondant respectivement aux systèmes présentés en (a,b,c). Adapté de [164]

Les polymères obtenus sur Au(887) sont tous orientés selon la direction des marches $([1, \bar{1}, 0])$ comme présenté par la figure 2.18(a,b,c). Ainsi il a été possible de réaliser des mesures ARPES dans la direction de croissance des PPP. En combinant les mesures STS et ARPES, Basagni et coll. mettent en évidence un décalage rigide des bandes dans le cas de dopage en azote comme le montre la figure (2.19(d,e,f)). Le gap n'est pas affecté par l'ajout d'azote au sein des chaînes de PPP et vaut 3.3eV, en accord avec les calculs DFT dans la phase gazeuse.

I.4. Objectifs de l'étude

Dans le cadre de la collaboration établie entre l'IJL (Nancy), l'ISM (Rome) et l'INRS (Montréal), notre travail consiste à poursuivre l'étude de l'interface dBB,dIB/Cu(110) initiée par M. Di Giovannantonio, G. Vasseur et coll. en se basant sur l'état de l'art dans le domaine de la synthèse de nanostructures hautement ordonnées sur les substrats cristallins à partir de molécules organiques. Afin de comprendre et de caractériser l'influence de l'halogène d'une part et le rôle du substrat d'autre part, nous avons étudié la croissance de polymères sur différentes surfaces de cuivre. Les systèmes dBB/Cu(111) et dBB/Cu(775) seront discutés et comparés à l'interface dBB/Cu(110) du point de vue structural et électronique par STM/STS, XPS, NEXAFS et ARPES. Grâce à la surface vicinale, un polymère parfaitement ordonné est obtenu sur le Cu(775), les propriétés du gap HOMO-LUMO ainsi formé seront reportées. L'étude comparative des systèmes dBB/Cu(110) et dIB/Cu(110) met en lumière une modification de la structure électronique liée à l'halogène de manière indirecte. En comparant les interfaces dBB/Cu(110) et dBB/Cu(775), nous montrons que le gap HOMO-LUMO mesuré sur les polymères subissent une transition métal-semiconducteur via le changement de substrat.

II. Influence du substrat et de l'halogène sur les propriétés structurales et électroniques des interfaces dihalogénobenzène/cuivre

II.1. Croissance et structure de dBB/Cu(111) et dBB/Cu(775)

Dans une réaction de type Ullmann sur surface, le substrat influence la réaction de plusieurs manières comme nous l'avons détaillé dans la partie introductive.

- 1) Dans un premier temps, le substrat confine la géométrie de la croissance du nanoréseau.
- 2) La surface peut aussi servir de catalyseur pour la réaction en fournissant des adatoms, qui prennent part à la formation d'un état intermédiaire.
- 3) Finalement, la surface peut catalyser la réaction en baissant les barrières d'énergie rencontrées dans les différentes étapes de la polymérisation.

Nous allons donc présenter dans ce chapitre l'influence du substrat sur la polymérisation à partir de la molécule 1,4-dibromobenzène (dBB). Pour ce faire, nous exposerons les résultats de croissance des interfaces dBB/Cu(111) et dBB/Cu(775). Nous discuterons du rôle du substrat dans l'organisation et l'ordre à longue distance du polymère obtenu ainsi que la compétition fine entre les interactions molécules/molécules et molécules/substrat. Nous présenterons également les conséquences sur les propriétés électroniques de ces deux systèmes.

II.1.1. Les substrats Cu(111), Cu(775) et Cu(110)

Dans le but d'isoler l'influence du type de substrat sur la polymérisation (notamment de la géométrie de la surface ou encore de sa nature chimique), nous avons utilisé deux surfaces de cuivre : Cu(111) et Cu(775). Le choix de ces deux surfaces n'est pas anodin. La surface de Cu(111) présente un réseau hexagonal compact avec un paramètre de maille de 2.56\AA , la distance entre seconds voisins est de 4.43\AA dans la direction $[2, \bar{1}, 1]$ (ou équivalents), et la distance entre troisièmes voisins est de 9.58\AA dans la direction $[\bar{1}, \bar{2}, 3]$ (ou équivalents) comme le présente la figure 2.20(a). Ces distances sont intéressantes dans la discussion de la commensurabilité entre le réseau moléculaire et la maille du substrat. La distance entre seconds voisins est adaptée au développement des polymères dont la périodicité est déterminée à 4.4\AA . Néanmoins la symétrie d'ordre trois du substrat Cu(111) offre plusieurs possibilités de domaines à la croissance de polymères comme nous allons voir plus en détail dans la suite.

Afin de contraindre la croissance selon une seule direction, nous avons choisi une surface vicinale de Cu(111), à savoir le Cu(775). Cette dernière s'obtient en coupant un monocristal de cuivre selon un angle de $\alpha = 8.5^\circ$ par rapport à la direction $[111]$. (Figure 2.20(b)). La surface se reconstruit et forme alors des terrasses successives de largeur moyenne de 14\AA ,

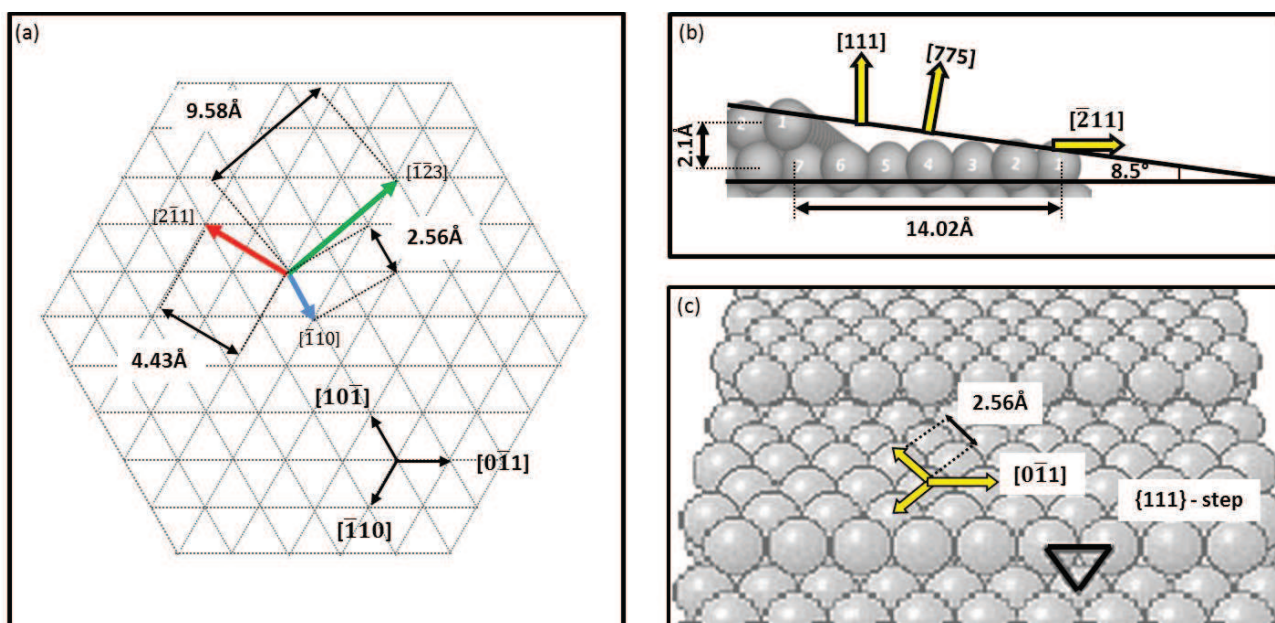


Figure 2.20: (a) Représentation de la surface $Cu(111)$, avec les distances caractéristiques. L'intersection des lignes représente la position d'un atome de cuivre de la surface $Cu(111)$; (b, c) Représentation de la surface vicinale $Cu(775)$.

d'orientation $[111]$. Ces dernières sont séparées par des marches monoatomiques de hauteur moyenne 2.1\AA , et sont de type $\{111\}$ (Figure 2.20(c)) comme pour toutes les surfaces de type $(n,n,n-2)$. L'arrangement atomique sur la surface (111) des terrasses est identique à celui du $Cu(111)$, à savoir sous forme de réseau hexagonal compact avec un paramètre de maille de 2.56\AA . Ainsi, l'anisotropie des marches permettrait la croissance unidirectionnelle du polymère. La présence de marches atomiques est plus importante sur la surface vicinale $Cu(775)$ que sur la surface plane $Cu(111)$, offrant ainsi plus de sites de réaction potentiels. En effet, comme nous avons expliqué précédemment, la réaction d'Ullmann nécessite la présence d'ad-atomes de cuivre comme catalyseur. La surface vicinale doit favoriser ainsi la déshalogénéation des molécules déposées.

Les résultats obtenus sur la surface plane $Cu(111)$ et la surface vicinale $Cu(775)$ seront comparés à ceux de l'interface $dBB/Cu(110)$. Le substrat de $Cu(110)$ présente également une surface plane. La maille élémentaire est composée d'un rectangle $([1,-1,0], [0,0,1])$ de côté 2.55\AA et 3.61\AA respectivement.

II.1.2. Structure de la phase organométallique

La phase organométallique dans dBB/Cu(111)

Dépôt à température ambiante et influence d'un recuit à température "faible"

La figure 2.21(a) présente une image STM ($270\text{nm} \times 270\text{nm}$) obtenue après un dépôt à température ambiante de dBB sur la surface plane Cu(111). Des structures linéaires sont observées, et les domaines formés sont de petite taille, ne dépassant pas 50nm. Ces structures désordonnées sont assimilées à des chaînes organométalliques identiques à celles observées dans le systèmes dBB/Cu(110). Néanmoins, le manque d'ordre à grande distance rend l'exploitation des données difficile. Il est cependant possible d'améliorer considérablement l'ordre du système en réalisant un recuit à des températures inférieures à celle de polymérisation.

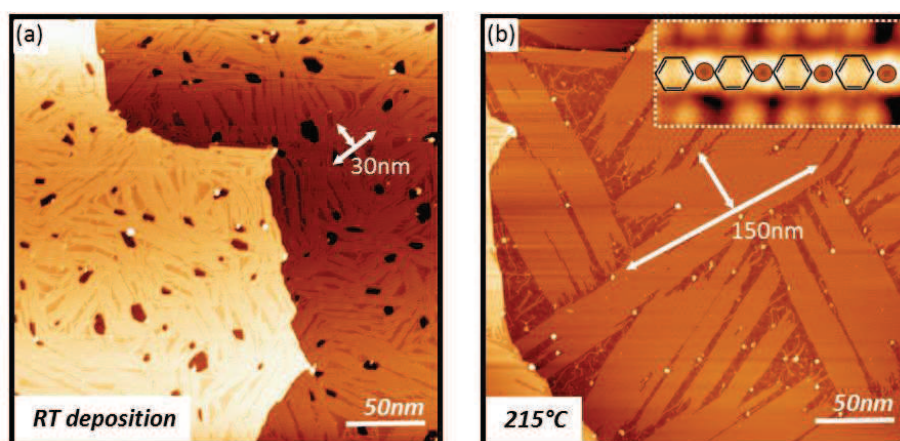


Figure 2.21: Effet d'un recuit à température inférieure à la température de polymérisation. Images STM d'un même échantillon de dBB/Cu(111) ($270\text{nm} \times 270\text{nm}$). (a) Après un dépôt à température ambiante ; (b) après un recuit à 215°C . L'insert présente une image haute résolution d'une chaîne constituante des grands domaines. ($1\text{nm} \times 2.7\text{nm}$)

Le résultat obtenu après un recuit à 215°C est présenté dans la figure 2.21(b). A l'issue du recuit, on obtient de larges domaines ordonnés selon différentes directions, répartis de manière équitable sur toute la surface de l'échantillon. Les domaines peuvent atteindre jusqu'à 150nm en longueur et plus de 50nm en largeur. Une image STM haute résolution d'une chaîne composante des domaines présents sur la surface est rapportée en insert de la figure 2.21. La distance intrinsèque mesurée entre les deux points brillants est de 6.8\AA et est caractéristique de la distance entre deux ponts cuivres observés dans les chaînes organométalliques élaborées sur Cu(110) à partir d'un dépôt de dBB [1–3]. Ces derniers sont des atomes de cuivre vraisemblablement extraits de la surface, liant deux cycles phényle de part et d'autre de manière covalente [147]. L'aspect brillant observé dans les images STM provient d'un effet spectroscopique important lié à la présence d'un état localisé à -1.9eV sous le niveau de Fermi, déjà observé dans le cas de l'interface dBB/Cu(110) [165]. Nous pouvons ainsi confirmer la nature organométallique de cette phase. L'étude de cette dernière est détaillée dans la suite du texte.

Structure de la phase organométallique

Les différentes directions de croissance des chaînes organométalliques sont repérées par les flèches bleues sur les figures 2.22(a,b,c). Après identification, les directions présentées par les flèches bleues pleines du schéma (figure 2.22d) sont les directions $[1, \bar{3}, 2]$ et $[\bar{1}, \bar{2}, 3]$ dans la base $([1, \bar{1}, 0], [0, \bar{1}, 1])$ du Cu(111). Ces deux directions sont symétriques par rapport à la direction dense $[0, \bar{1}, 1]$. Toutes les autres directions en traits discontinus sont les répliques de ces deux principales directions par rotation d'un angle multiple de 60° .

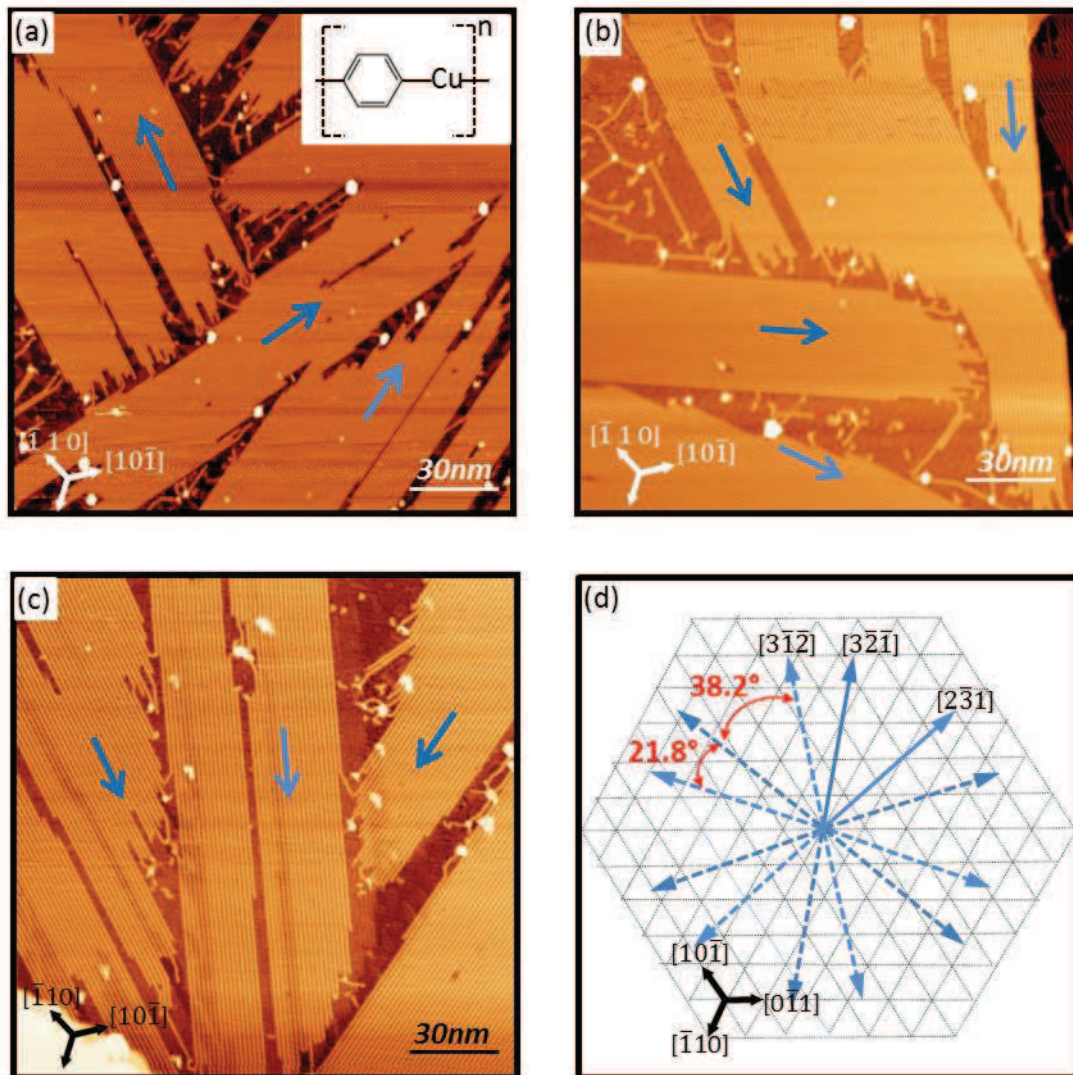


Figure 2.22: (a, b, c) $162\text{nm} \times 162\text{nm}$. Images STM de $d\text{BB}/\text{Cu}(111)$ déposé à température ambiante, puis recuit à 150°C . La mesure STM montre que ce sont des domaines d'organométalliques. Les différentes directions de croissance de l'organométallique sont schématisées en (d).

Nous avons étudié plus en détail la structure de cette phase. Il est connu que la phase organométallique est composée de chaînes parallèles constituées de cycles phényle reliés par des ponts cuivre, les chaînes sont séparées par des rangées d'atomes d'halogène issus de la

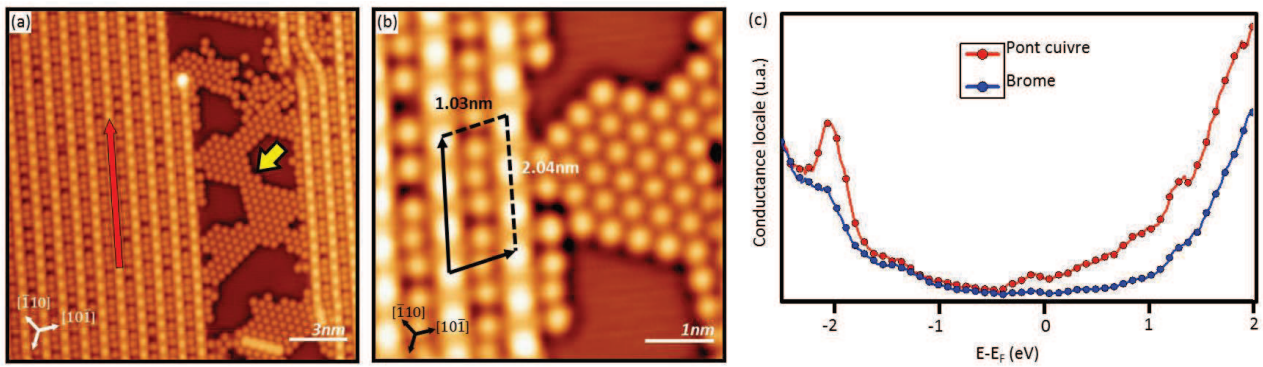


Figure 2.23: (a) Image STM de dBB/Cu(111) dans la phase organométallique. La flèche rouge indique les chaînes OM et la flèche jaune présente la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ des atomes de brome sur la surface de cuivre. ($17.4\text{nm} \times 17.4\text{nm}$); (b) Image STM haute résolution présentant les chaînes organométalliques : une supermaille est indiquée en noir. ($5\text{nm} \times 5\text{nm}$). (c) Spectres STS réalisés sur un pont cuivre (rouge) et un atome de brome se trouvant entre deux chaînes organométalliques.

déshalogénéation, et qui stabilisent la structure organométallique [147]. Contrairement au système dBB/Cu(110), les chaînes organométalliques sur la surface de Cu(111) ne présentent pas de défauts causés par l'incommensurabilité entre la supermaille du réseau moléculaire et le paramètre de maille du substrat. On observe de longues chaînes pouvant atteindre 150nm (figure 2.22). Sa composition est similaire à celle observée précédemment [1–3] et se présente sous la forme de chaînes continues séparées par des rangées atomiques bien résolues. La périodicité intrinsèque aux chaînes est de 6.8\AA ce qui correspond à la distance caractéristique des chaînes organométalliques connues dans la littérature [18, 141, 142]. De plus, l'organométallique est commensurable avec le substrat de Cu(111) dans les directions des troisièmes voisins citées précédemment. Sur Cu(110), la distance entre deux cycles phényle dans la phase organométallique est mesurée à 6.2\AA [2], ce qui est légèrement inférieur à la périodicité observée sur la surface Cu(111). Par expérience, les points brillants sur les images STM dans la phase organométallique sont attribués aux ponts cuivre reliant deux cycles phényle.

En effet, la mesure STS réalisée sur ces structures possède un état fin localisé autour de -1.9eV caractéristique du pont cuivre, que l'on observe également dans les systèmes dBB/Cu(110)(figure 2.23(c)). Les cycles phényle ne sont cependant pas discernables par STM. D'autre part, nous pouvons constater la présence d'atomes formant une maille hexagonale sur la surface. Par mesure de conductance tunnel, ces atomes ne présentent aucune signature électronique entre -2.2eV et 2.2eV (figure 2.23(c), spectre bleu), à l'instar des atomes de brome sur Cu(110). Nous concluons alors sur la nature de ces éléments, et en faisant l'hypothèse que les atomes de brome s'adsorbent sur la surface au niveau des sites hcp, et forment la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [166, 167]. On peut ainsi superposer aux images STM une grille représentant le réseau associé au dernier plan atomique du substrat. On localise alors les ponts cuivre sur les sites top à l'emplacement des cuivres du substrat (figure 2.24(a)).

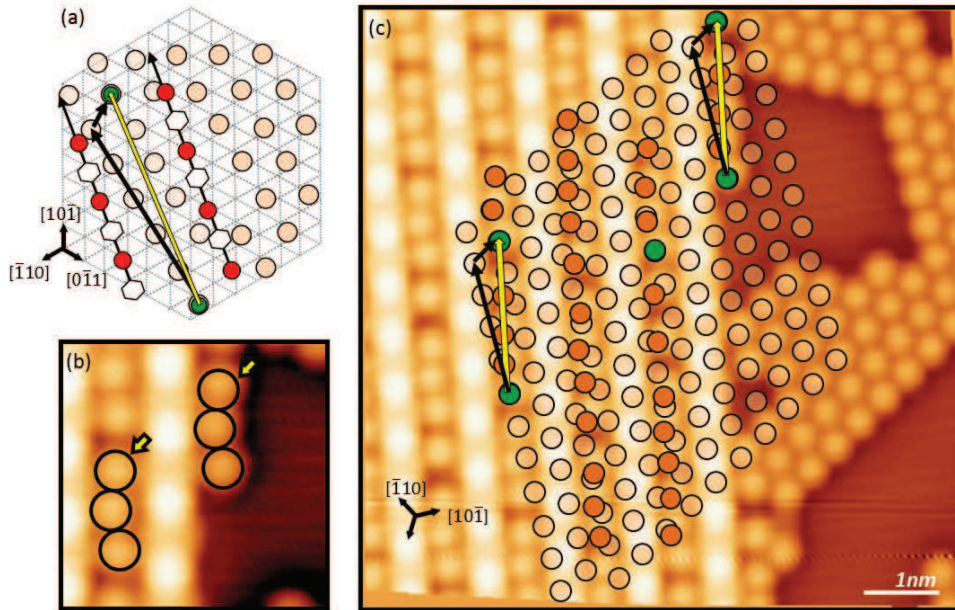


Figure 2.24: (a) Schéma représentant l'organométallique obtenu sur Cu(111). Les ponts cuivre sont marqués en rouge, les cycles phényle sont représentés par des hexagones et les atomes de brome en reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sont aussi dessinés. (b) Image STM ($9\text{\AA} \times 9\text{\AA}$). Les groupements de bromes sont encadrés et marqués par des flèches. (c) Images STM où la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ est marquée par un réseau se superposant aux chaînes organométalliques. Les atomes de brome en vert coïncident avec le réseau de reconstruction.

On remarque sur les clichés STM la présence d'atomes de brome entre les lignes d'organométalliques. Ces atomes sont sous une forme plus compacte que la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ habituelle. On observe également une pseudo-périodicité de ces atomes qui se regroupent par trois. La distance entre atomes mesurée au sein d'un groupement est de 3.81\AA , ce qui est plus court que 4.43\AA , distance entre deux atomes de brome voisins dans la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur Cu(111).

Dans notre cas, nous pouvons expliquer cette densité locale plus élevée d'atomes de brome par une interaction halogène/organométallique prépondérante. L'argument de confinement des atomes de brome par les chaînes organométalliques de part et d'autre n'est pas suffisant : on remarque en effet la présence de bromes dans la même configuration à l'extrémité d'un domaine, ces derniers ne sont donc pas contraints par deux lignes d'organométalliques (figure 2.24(b)). Toutefois ces groupements d'halogènes ont déjà été observés dans la littérature. Lorsque l'on évapore des halogènes sur des surfaces planes de cuivre, à faible taux de couverture, les atomes d'halogène peuvent décorer les bords de marche formant alors des groupements plus dense que la reconstruction du fait de la forte interaction entre les halogènes et les marches du substrat. Nous pouvons alors interpréter l'obtention de ces structures denses comme une extraction importante des atomes de cuivre pour former le pont cuivre de la surface Cu(111). Ces derniers, suffisamment extraits de la surface, jouent le rôle d'une marche atomique, et les atomes de brome s'y adsorbent en formant des groupements. Le mécanisme mis en avant

dans notre observation est différente de celle observée par Andryushechkin et coll. [168]. Ces derniers reportent l'existence d'une structure plus dense que la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de chlore sur Cu(111) à très faible de taux de couverture. L'interaction entre les atomes de chlore et le substrat, véhicule une force électronique qui maintient une distance anormalement courte dans les groupements Cl-Cl, avec une distance caractéristique de 3.81Å.

Sur la figure 2.24(c), la reconstruction en $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ des atomes de brome est marquée par des cercles. Le réseau de cercle se prolongeant vers le domaine organométallique, on remarque que certains bromes, situant entre les chaînes, se superposent au réseau $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. En effet, dans la direction $[2, 1, \bar{3}]$ qui est la direction de croissance de l'organométallique, les atomes de brome sont contraints par les chaînes organométalliques séparées de 1.03nm. Ainsi seuls les atomes de brome marqués en vert sur la figure 2.24(c) peuvent être placés à leur position en $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Le positionnement des autres atomes de brome est issu de la compétition entre l'interaction brome/organométallique et brome/substrat.

Finalement, nous définissons une supermaille $((9, 3) \times (0, \bar{4}))$ dans la base $([1, 0, \bar{1}], [\bar{1}, 1, 0])$ pour le domaine présenté dans la figure 2.23. Cette supermaille est composée de deux rangées d'organométalliques parallèles distantes de 1.03nm soit 4 fois la distance du paramètre de maille du substrat de Cu(111), et un groupement de trois atomes de brome entre ces dernières. La distance entre deux ponts cuivre évaluée expérimentalement (6.8Å) est incommensurable avec le substrat dans la direction des chaînes organométalliques $([2, \bar{3}, 1])$ pour l'image présentée dans la figure 2.23). La distance entre deux voisins de la surface Cu(111) dans cette direction est de 9.58Å, ainsi la description du système dans son ensemble nécessite la définition d'une maille de plus de 10nm.

La phase organométallique dans dBB/Cu(775)

L'utilisation d'une surface vicinale comme support pour le processus de polymérisation a déjà été reportée comme une voie possible à la réalisation de polymères ordonnés comme présenté dans la partie introductive. Toutefois, le système dBB/Cu(775) s'avère être un système complexe où la topologie de la surface est modifiée en fonction des différentes interactions présentes : les interactions de surface entre les bords de marche, les interactions entre le substrat et l'adsorbat, et les interactions entre molécules.

Lorsque l'on dépose la dBB sur un substrat de Cu(775) à température ambiante, la phase organométallique se forme à l'instar des systèmes dBB/Cu(110) ou dBB/Cu(111). La déshalogénéation a effectivement eu lieu à température ambiante : sur l'image STM réalisée après un dépôt de dBB/Cu(775) à température ambiante, on distingue la présence de bromes en reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur les terrasses (111) (figure 2.25). S'il n'y a pas encore de calculs DFT qui prédisent la déshalogénéation des halogénures d'aryle sur des surfaces vicinales de métaux nobles, des études expérimentales ont été réalisées. En déposant des molécules de α - ω -dibromoterephénone sur une surface Au(10,7,7), Saywell et coll. ont montré que la déshalogénéation a lieu après un dépôt à température ambiante, contrairement au substrat plan d'Au(111) [154]. **Cette étude met en exergue l'activité catalytique des bords de marche, qui accélère le processus de déshalogénéation.**

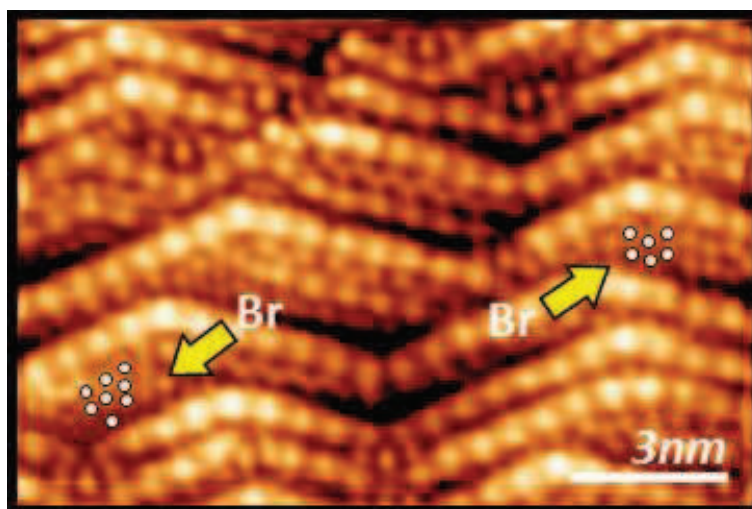


Figure 2.25: Image STM d'une monocouche de dBB/Cu(775) après dépôt à température ambiante (9nmx14nm). Les flèches indiquent la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ des atomes de brome.

Effet du taux de couverture

Comme nous l'avons discuté dans la section I.3.1., de nombreuses études ont montré que l'évaporation et l'adsorption de certaines molécules sur surface peuvent être accompagnées d'un mécanisme de restructuration des marches. C'est ce que l'on observe dans le cas du système dBB/Cu(775). En effet, une étude systématique de dépôt de la molécule à température ambiante en fonction du taux de couverture a été menée. Sur la figure 2.26, nous présentons les images STM du substrat Cu(775) nu d'une part, et des surfaces dBB/Cu(775) avec un taux de recouvrement de plus en plus élevé d'autre part.

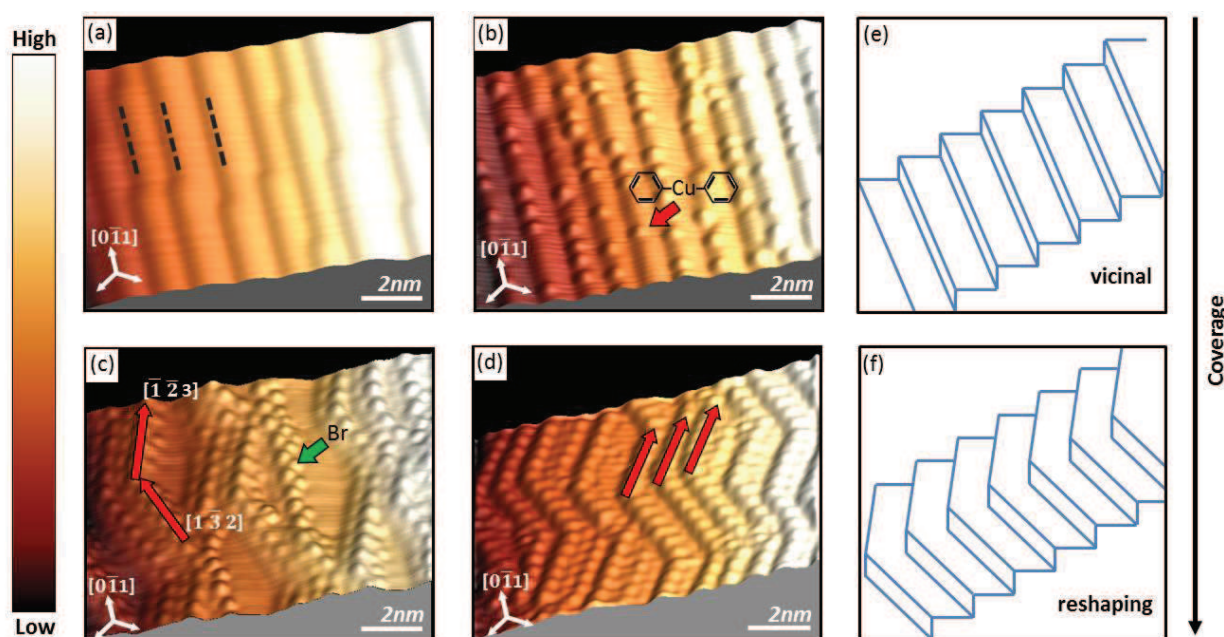


Figure 2.26: Représentation 3D d'images STM ($11.4\text{nm} \times 11.4\text{nm}$) (a) Substrat de Cu(775) nu; (b) Dépôt à très faible taux de couverture de dBB/Cu(775). La flèche rouge indique les ponts cuivres se situant en bord de marche; (c) Dépôt d'une 0.5 monocouche de dBB/Cu(775). Les flèches indiquent les chaînes organométalliques selon les directions $[2, \bar{3}, 1]$ et $[\bar{3}, 2, 1]$; (d) Monocouche de dBB/Cu(775). (e)(f) Schémas d'une surface vicinale et d'une surface vicinale après méandrage respectivement.

Nous rappelons qu'en microscopie tunnel, il est difficile de détecter la présence de cycles phényle dans la phase organométallique sur la surface, tandis que le pont cuivre se manifeste par une structure intense dans le courant tunnel. Nous constatons alors qu'à très faible taux de couverture, les molécules liées entre elles par un pont cuivre s'adsorbent sur les bords de marche qui constituent des sites de réaction préférentiels (mise en évidence par la flèche rouge dans la figure). La direction des marches reste intacte après un tel dépôt, de même la distribution de largeur de marche reste identique. Les distances mesurées entre ponts cuivre adjacents est de 9.4Å . On note également la présence moindre des ponts cuivre distants de 6.8Å comme sur la surface plane. Ces derniers forment alors un angle de 145° entre deux fragments organométalliques adjacents en prémices de la structure "zig-zag".

Lorsque l'on augmente le taux de couverture, on constate que les chaînes organométalliques ne s'alignent plus selon les directions denses le long des marches, mais présentent une structure "zig-zag". Nous verrons plus en détail la structure "zig-zag" de la phase organométallique dans la suite. Cette restructuration des bords de marche peut être assimilée à du méandrage : la hauteur d'une marche n'est pas affectée tandis que le bord de marche subit une modification dans la direction perpendiculaire.

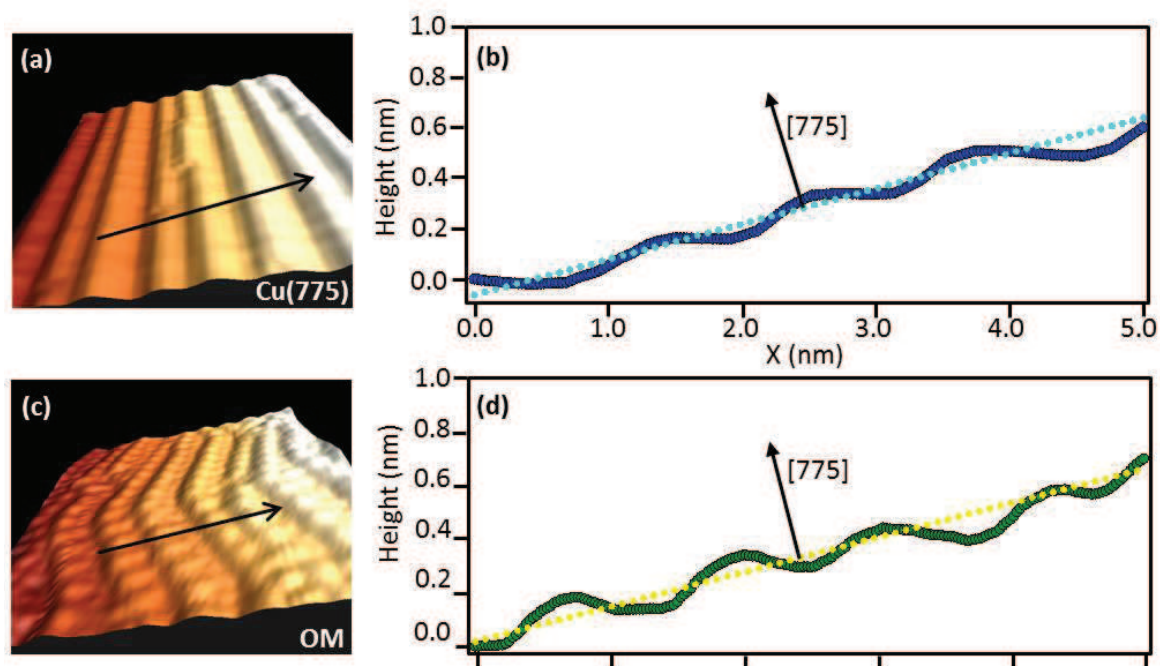


Figure 2.27: (a) Représentation 3D d'une image STM de Cu(775), le profil tracé en (b) correspond à la flèche. (b) Profil marquée en (a) montrant la périodicité du substrat de cuivre, ainsi qu'un angle de miscut égale à 8.5° . La direction [775] est perpendiculaire à la surface du substrat. (c) Représentation 3D d'une monocouche dBB/Cu(775) après un dépôt à température ambiante. (d) Profil marqué en (c) par une flèche. La périodicité entre les marches est inchangée et la surface reste de type [775].

Quand on atteint un taux de couverture proche de la monocouche, les bords de marche sont tous décorés de chaînes organométalliques (Figure 2.26(d)). En traçant un profil de la surface, comme présenté sur la figure 2.27, il est possible de déterminer l'angle formé par les terrasses de la surface par rapport à la direction (111). Nous constatons alors qu'à une monocouche de dBB/Cu(775), les chaînes organométalliques induisent un méandrage de la surface vicinale, sans changer localement l'angle de miscut. La largeur moyenne des terrasses ne change pas par rapport au substrat Cu(775) nu, et est maintenue à 14\AA .

L'analyse d'un profil le long d'un bord de marche, dans la phase OM à très faible taux de couverture est présentée en figure 2.28. Le profil selon le trait pointillé de l'image STM (figure 2.28(a) présente deux distances caractéristiques : 6.2\AA et 9.1\AA . Or ces distances représentent 2.5 fois et 3.5 fois le paramètre de maille du substrat comme dessiné sur la figure 2.28(b). Une comparaison relative des hauteurs permettent également de savoir si le pont cuivre est

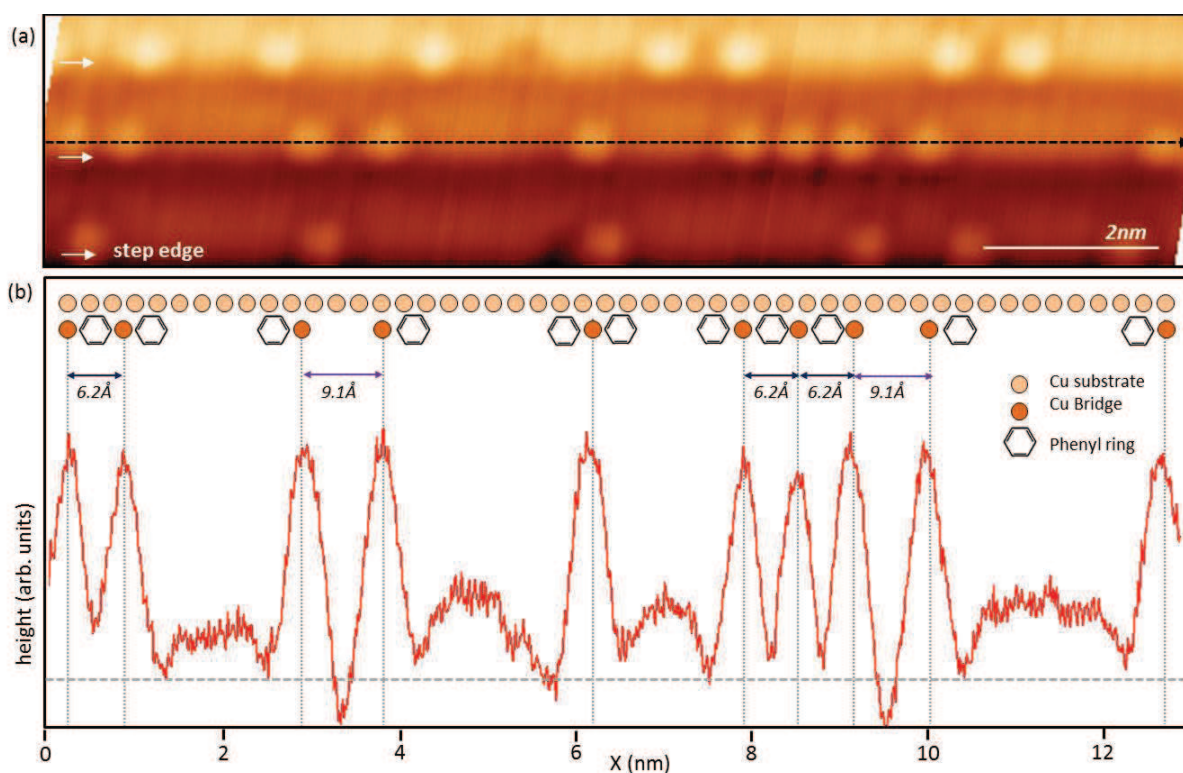


Figure 2.28: (a) Image STM de dBB/Cu(775) à très faible taux de couverture. On trace un profil de hauteur selon la flèche pointillée. Les protusions brillantes sont des ponts cuivre. Les bords de marche sont marqués par les flèches blanches. (13nm×3nm). (b) Profil de hauteurs : des pics prononcés correspondent aux ponts cuivre, la présence d'un cycle phényle entraîne une hauteur non nulle dans le profil. Un schéma d'adsorption des cycles phényle est dessiné.

attaché à un ou deux cycles phényle. Si le cycle phényle est "invisible" sur une image STM, il laisse néanmoins une signature dans la hauteur du profil. En supposant que la surface du substrat soit à l'origine en Z, lorsque le profil présente une hauteur non nulle de part et d'autre d'un pont cuivre caractérisé par un pic prononcé dans le profil alors, le pont cuivre est lié à deux phényles. Ainsi, nous constatons qu'à faible taux de couverture, des ponts cuivres liés uniquement à un seul cycle phényle sont séparés d'une distance de 9.1Å. En se rapprochant, un cycle phényle peut être partagé par deux ponts cuivre, la distance entre ces deux derniers est de 6.2Å. On note également la présence d'un pont cuivre seul lié à deux cycles phényle. Il est important de remarquer que la longueur maximale atteinte par la chaîne organométallique est une suite de 3 ponts cuivre, et ce de manière générale sur l'ensemble de l'échantillon. Au delà de cette longueur, l'interaction molécule/molécule prend le dessus, et modifie la direction du bord de marche. Lorsque la marche est reconstruite sous forme de "zig-zag", la chaîne organométallique n'est plus contrainte par le bord de marche dont le paramètre de maille est de 2.56Å, et la distance entre deux ponts cuivre adjacents est mesurée à 6.8Å.

Influence du recuit à "faible" température

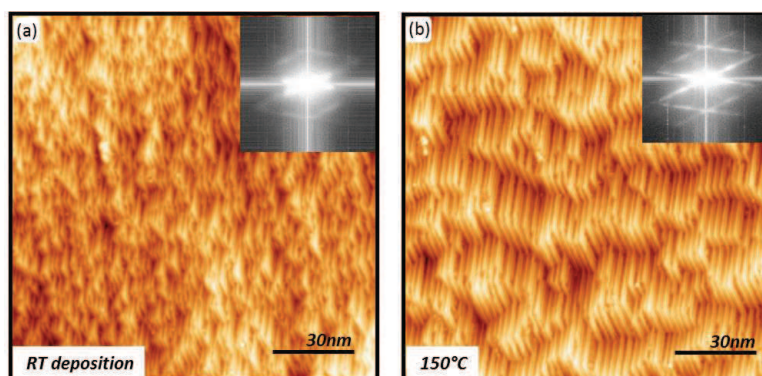


Figure 2.29: Images STM de dBB/Cu(775)(135nmx135nm). (a)Après un dépôt d'une monocouche de molécules à température ambiante ; (b)Après un recuit à 150°C. Les inserts présentent les FFT des images STM.)

Nous avons également recuit un échantillon dBB/Cu(775) à une température plus basse que celle de polymérisation. Le résultat est présenté ci dessus. Après un dépôt à température ambiante (figure 2.29(a)), on observe la phase organométallique "zig-zag" présentée précédemment. L'image STM réalisée sur l'échantillon après recuit à 150°C exhibe un ordre à grande échelle beaucoup plus élevé comme attendu. Les inserts présentent la transformée de Fourier des images STM, dans le cas de la surface recuit à 150°C qui possède une structure plus nette dans l'espace réciproque, démontrant ainsi que la surface est plus ordonnée. Nous pouvons alors penser légitimement que le recuit à faible température (en deçà de la température de transition) d'un dépôt de dBB sur les surfaces de cuivre (Cu(110), Cu(111), Cu(775)) tendent en général d'améliorer considérablement l'ordre de la phase organométallique.

Il est important de noter le mécanisme de mise en paquet des marches ("step-bunching" en anglais) accompagnant la mise en ordre de la surface. En effet il est clair sur l'image STM présentée sur la figure 2.30(c) que les terrasses ont une largeur plus importante qu'avant le recuit. La largeur évaluée expérimentalement est de 24Å. Si en théorie il est impossible d'observer du méandrage et de la mise en paquet des marches en coexistence, des études expérimentales l'ont en revanche déjà mis en évidence [169, 170].

Le mécanisme de facettage est toujours accompagné d'une restructuration de la surface, conservant l'angle de miscut. Si certaines marches reconstruites exhibent une largeur plus grande que la largeur moyenne des terrasses du Cu(775) (1.9nm), d'autres marches sont d'une largeur plus faible afin de compenser. (2.3nm) Sur l'ensemble de l'échantillon, nous n'observons pas de terrasses de taille plus petite comme attendue dans un processus de mise en paquets des marches (figure 2.31). En effet, le phénomène de step-bunching conserve l'angle de miscut de la surface vicinale avant dépôt par rapport à la surface plane en introduisant des marches successives de taille plus grande que la valeur moyenne initiale, ainsi que des marches de taille plus petite afin de compenser. Dans notre cas, la compensation se fait par l'introduction de défauts dans les marches : on note que les bords de marche sont principalement discontinus.

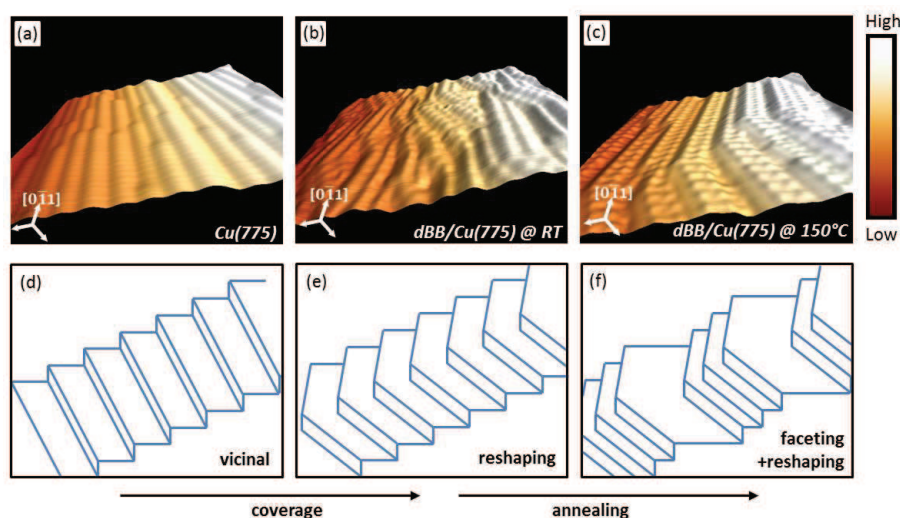


Figure 2.30: Représentation 3D des images STM. ($18.6\text{nm} \times 18.5\text{nm}$) (a) Surface de Cu(775) nue, avant dépôt; (b) Après dépôt de dBB/Cu(775) à température ambiante; (c) Après recuit de l'échantillon dBB/Cu(775) à 150° . (d)(e)(f) Schémas représentatifs d'une surface vicinale, du méandrage et d'une surface après un méandrage accompagné d'un facetage respectivement.

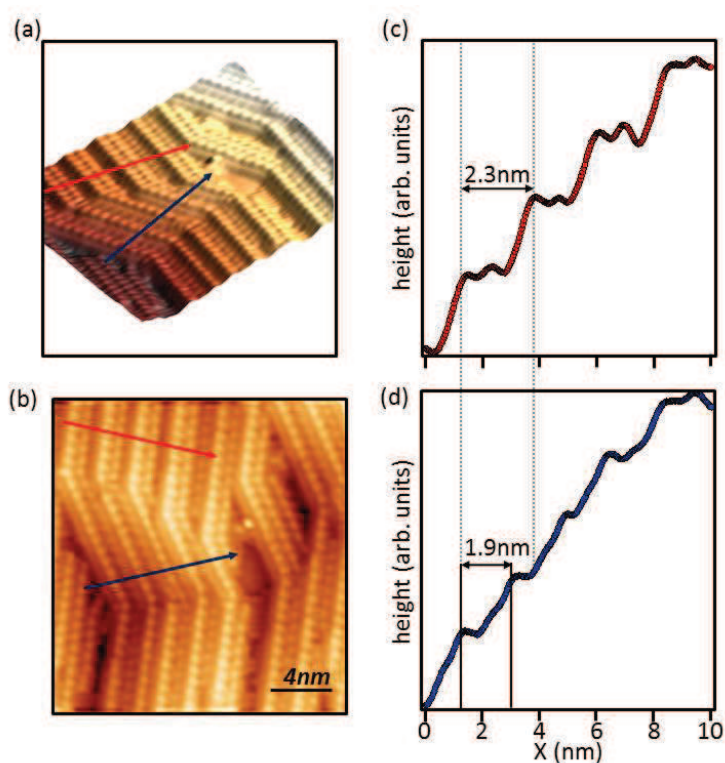


Figure 2.31: (a),(b) Image STM d'une monocouche de dBB/Cu(775) après un recuit à 150° dans la phase organométallique. Représentation 3D et 2D respectivement. ($20\text{nm} \times 20\text{nm}$). (c),(d) Profils marqués dans (a) et (b). On note la présence de deux différentes largeurs de terrasses.

Structure de la phase Organométallique

A l'instar de la surface plane, les chaînes organométalliques sur Cu(775) tendent à s'aligner dans la direction des troisièmes voisins. On mesure un angle de $145^\circ \pm 5^\circ$ entre deux chaînes organométalliques. Il n'y a pas d'autres directions de croissance observées sur la surface, et cela est valable également avec un taux de couverture proche de la monocouche. Sur la figure 2.32, l'ensemble des directions de croissance possible de l'OM est représenté. Nous notons alors que l'angle compris entre les vecteurs de direction $[2, \bar{3}, 1]$ et $[\bar{3}, 2, 1]$ est de $141,8^\circ$ tandis que l'angle compris entre les vecteurs suivant les directions $[1, \bar{3}, 2]$ et $[\bar{2}, 3, \bar{1}]$ est de $158,2^\circ$ ce qui est incohérent avec les angles mesurés expérimentalement. On en déduit que les chaînes d'organométallique sur la surface de Cu(775) ont une orientation préférentielle dans les directions $[2, \bar{3}, 1]$ et $[\bar{3}, 2, 1]$ dans la base $([1, \bar{1}, 0], [0, \bar{1}, 1])$. Une explication possible est de considérer la somme des angles entre les chaînes organométalliques et la direction des marches qui est la $[0, \bar{1}, 1]$. En effet, les directions $[1, \bar{3}, 2]$ et $[\bar{2}, 3, \bar{1}]$ forment avec la direction $[0, \bar{1}, 1]$ un angle de $35,9^\circ$ et $14,1^\circ$ respectivement, ce qui fait un total de 50° . Tandis que les directions $[2, \bar{3}, 1]$ et $[\bar{3}, 2, 1]$ forment tous deux avec la direction $[0, \bar{1}, 1]$ un angle de $14,1^\circ$, le total est alors de $38,2^\circ$. L'énergie élastique entre les marches pourrait alors être minimisée dans ce cas.

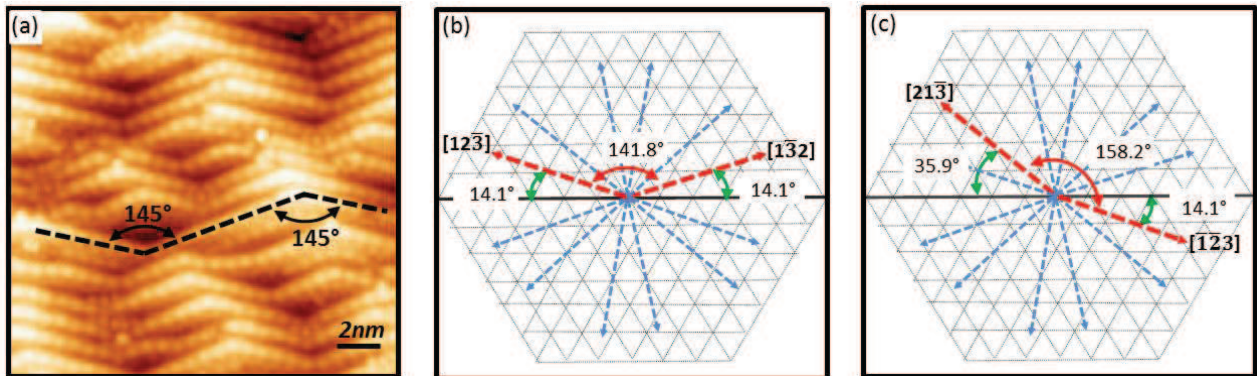


Figure 2.32: (a) Image STM d'une monocouche de dBB/Cu(775). Les angles entre deux chaînes adjacentes sont mesurés à 145° . ($9\text{nm} \times 9\text{nm}$); (b,c) Schémas représentant les différentes directions de croissance de l'OM sur la surface plane. On note qu'une seule possibilité formée par le set $[2, \bar{3}, 1]$ et $[\bar{3}, 2, 1]$ est compatible avec les angles mesurés.

L'étude de la structure fine est rendue plus facile grâce à l'ordre obtenu après un recuit à 150°C . Nous allons donc présenter la structure dans cette phase organométallique "intermédiaire" où on constate les phénomènes de méandrage et de mises en paquets des marches de manière simultanée. Il est difficile cependant d'identifier une maille par rapport à celle du substrat. Toutefois, nous pouvons mesurer les distances caractéristiques aisément. La surface est composée de terrasses successives de largeur 2.4nm , sur chaque terrasse se trouvent deux rangées d'organométalliques que l'on identifie par la présence des ponts cuivre qui se manifestent sous forme de point brillants sous microscopie tunnel (figure 2.33). Les chaînes forment, alors avec la direction des bords de marche du substrat nu, un angle de $19,1^\circ$, elles sont parallèles entre elles. La distance entre ponts cuivre dans la direction le long d'une chaîne est de $6,8\text{\AA}$ et $1,03\text{nm}$ perpendiculairement. Ces dernières sont comparables avec les distances

mesurées dans la phase organométallique sur la surface plane Cu(111) comme attendu. En effet, les terrasses étant de type (111), le substrat vicinal présentent les mêmes paramètres de maille que la surface plane sur les terrasses.

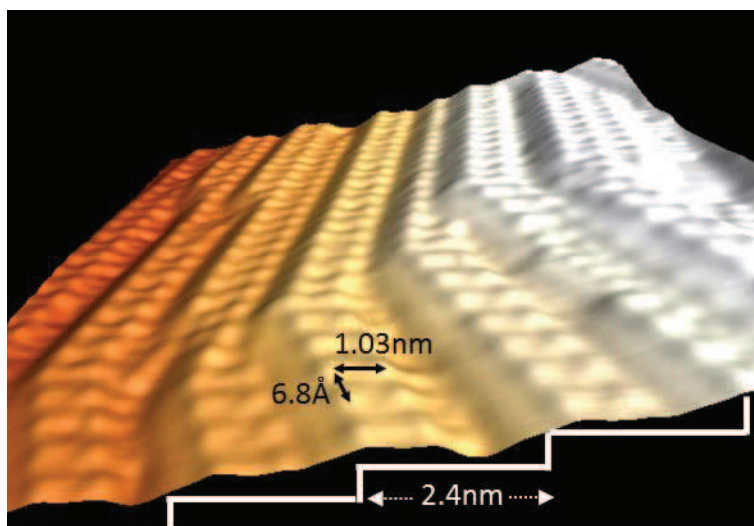


Figure 2.33: Représentation 3D d'une image STM réalisée sur dBB/Cu(111) après un recuit à 150°.

Nous supposons que les atomes de brome issus de la déshalogénéation se situent d'une part sur les terrasses vides sous forme de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, et entre les chaînes organométalliques d'autre part. Néanmoins, contrairement au système dBB/Cu(111), il est difficile d'observer ces bromes entre deux lignes moléculaires.

II.1.3. Recuit et transition suivie par FAST-XPS et NEXAFS

Les PPP obtenus précédemment sur l'interface dBB/Cu(110) sont prometteurs et incitent à étudier la polymérisation des molécules de dBB sur les surfaces Cu(111) et Cu(775). Dans cette optique, nous avons déposé une monocouche de dBB sur les surfaces Cu(111) et Cu(775) à température ambiante. Puis nous avons réalisé des mesures FAST-XPS tout en chauffant les deux échantillons à la même vitesse ($0.3^\circ/\text{s}$). Les spectres Fast-XPS et XPS présentés dans la section suivante ont été mesurés sur la ligne ALOISA du synchrotron ELETTRA (Trieste, Italie). L'utilisation du rayonnement synchrotron permet d'avoir une intensité importante des photo-électrons émis. Il est alors possible de collecter des spectres de qualité raisonnable dans un temps très court ($\approx 2\text{s}$), d'où le nom "FAST-XPS".

Les mesures de FAST-XPS sont tout à fait adaptées : on enregistre un spectre XPS toutes les deux secondes, tout en chauffant les échantillons. Les spectres sont convertis en une map d'intensité par la suite. La technique FAST-XPS permet de déterminer la température de transition entre la phase organométallique et la phase polymérique. Cette dernière a été utilisée et comparée à un modèle cinétique de la réaction [149]. Une étude récente réalisée par Galeotti et coll. utilise également le FAST-XPS pour déterminer les différentes températures de transition en fonction de l'halogène [171].

En suivant la signature des niveaux de coeur du carbone 1s, nous pouvons tracer toutes les modifications dans les liaisons chimiques de la surface en temps réel, repérant ainsi des transitions. D'après les précédentes études réalisées sur le système dBB/Cu(110), nous savons que le spectre XPS évolue lors de la polymérisation, le pic caractéristique de la liaison carbon-cuivre disparaît tandis que le pic attribué aux carbones dans les cycles phényle est décalé vers de plus hautes énergies de liaison.

Les spectres FAST-XPS enregistrés sont présentés en figure 2.34(a,b). Nous pouvons constater qu'en fonction du substrat, la température de transition ainsi que la largeur en température de la transition sont différentes. Sur le Cu(111), la transition est plus large, elle commence à 250°C et se poursuit jusqu'au delà de 280°C . Sur le Cu(775), la transition est plus abrupte, ne s'étendant que sur une vingtaine de degrés (de 200°C à 220°C).

Cette différence observée pour les deux transitions peut avoir plusieurs origines :

1) Un des facteurs pour qualifier la "facilité" à obtenir un polymère est l'angle que l'ensemble d'une chaîne organométallique doit adopter afin de s'aligner dans la direction du polymère. Dans le cas de la dBB/Cu(111), la chaîne organométallique peut tourner soit de 19.1° , soit de 40.9° comme le montre la figure 2.34(c-e). Alors que dans le cas de la dBB/Cu(775), les chaînes organométalliques ne peuvent que tourner uniquement de 19.1° .

2) Cependant, lorsque l'on compare le système dBB/Cu(111) au système dIB/Cu(111), cet argument d'angle ne suffit plus. En effet, les directions de croissance dans la phase organométallique et dans la phase polymère sont identiques pour les deux systèmes. Un second argument

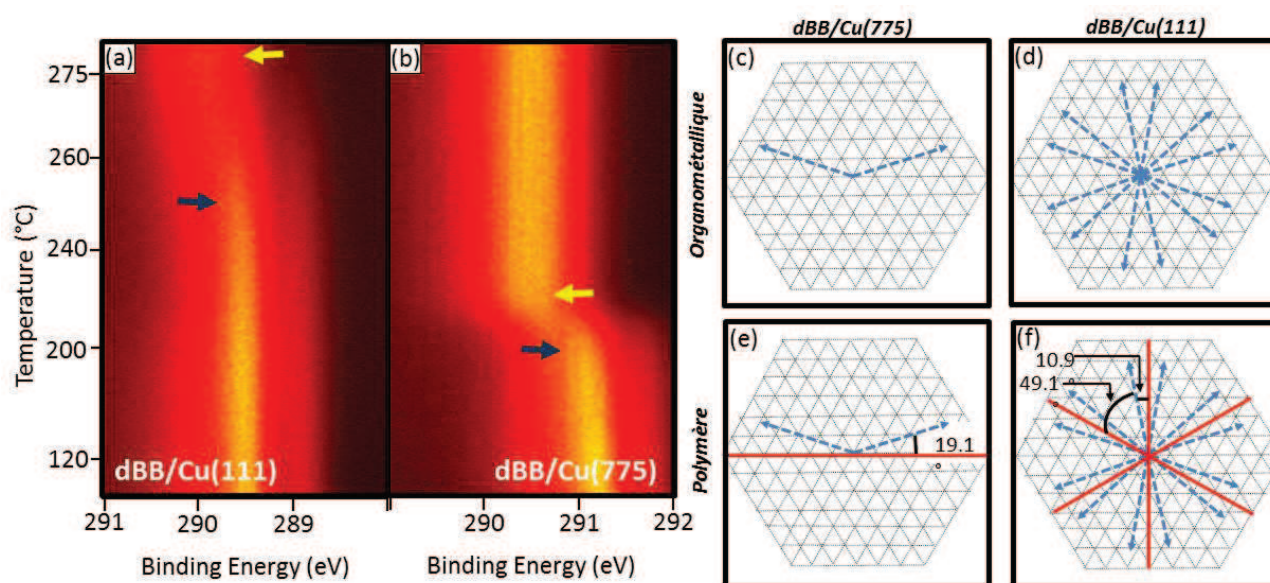


Figure 2.34: Gauche : Mesures FAST-XPS des raies de carbone $1s$ de la température ambiante jusqu'à 300°C . (a) Mesure réalisée sur $dBB/Cu(111)$; (b) Spectre enregistré sur $dBB/Cu(775)$. Droite : Schémas représentatifs des directions de croissance des organométalliques (c, d) et des polymères (e, f).

est proposé par Bjork et coll. [138] dans le but de générer des domaines d'auto-assemblages covalents d'une taille importante, il est nécessaire que les halogènes issus de la molécule de base puissent être retirés de la surface facilement, afin d'accroître la mobilité des molécules sur la surface d'une part, et pour éviter toute recombinaison avec les molécules déshalogénées d'autre part. Dans ce sens, des calculs DFT révèlent qu'il est plus favorable de travailler avec des molécules iodées que des molécules contenant du brome puisque l'énergie de liaison entre un atome d'iode sur une surface de cuivre est de 2.97eV contre 3.19eV pour un atome de brome.

3) Un dernier argument est la réactivité de la surface. En effet, lors du mécanisme de polymérisation des atomes de cuivre initialement contenus dans la chaîne organométallique sont éjectés et se réintroduisent à la surface. La réactivité de la surface est alors un paramètre déterminant : le substrat de $Cu(775)$ possédant une plus grande réactivité de part sa grande quantité de marches, il est compréhensible que la polymérisation soit plus favorable sur cette surface vicinale.

Nous avons mesuré des spectres XPS avant et après le recuit sur les deux systèmes. Les mesures de la phase organométalliques sont réalisées tout de suite après le dépôt à température ambiante, et l'enregistrement des spectres dans la phase polymérique s'effectuent après la mesure en FAST-XPS assurant ainsi la polymérisation. Dans la figure 2.35, nous présentons les spectres XPS des raies de coeurs du C_{1s} pour les interfaces $dBB/Cu(111)$ et $dBB/Cu(775)$ dans la phase organométallique d'une part puis dans la phase polymère d'autre part.

Dans la phase organométallique, on observe trois contributions distinctes sur les deux

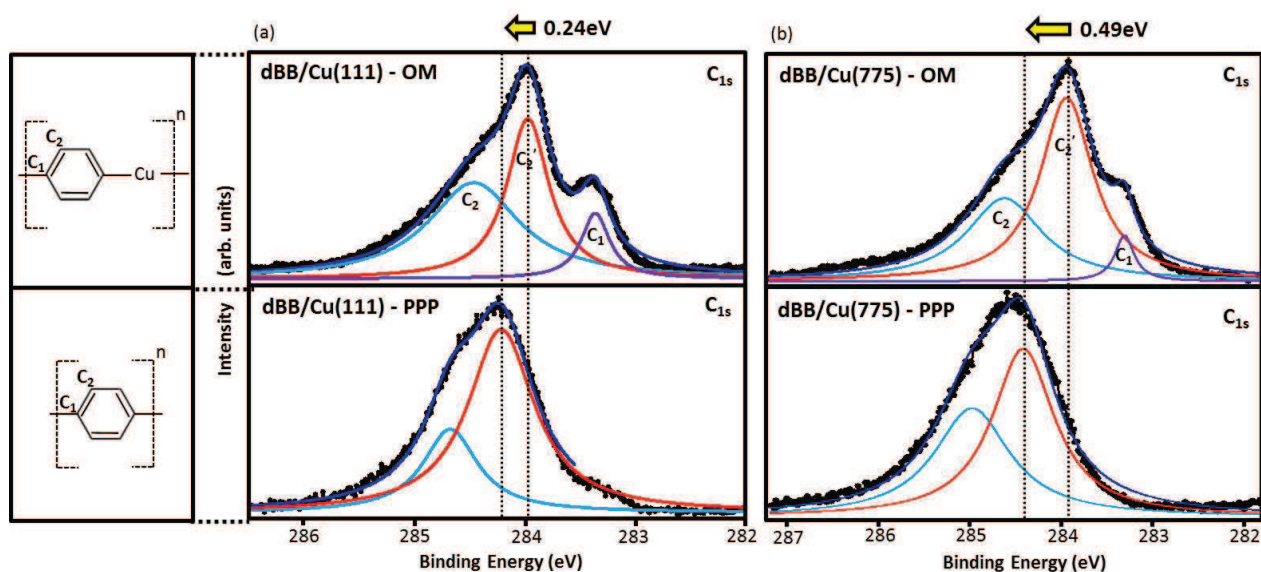


Figure 2.35: (a) Mesures XPS des raies de cœur du carbone $1s$ enregistrées sur dBB/Cu(111) : le spectre du haut est enregistré après un dépôt de monocouche à température ambiante, dans la phase organométallique. Le spectre du bas est enregistré après un recuit, dans la phase polymère. (b) Mesure XPS des raies de cœur du carbone $1s$ sur dBB/Cu(775) : le spectre de l'organométallique est mesuré après un dépôt à température ambiante, et le spectre dans la phase polymère est réalisé après un recuit.

substrats que l'on appelle successivement pic C_2 , pic C'_2 et pic C_1 allant des plus hautes énergies de liaison vers les plus basses énergies de liaison. Ces contributions sont connues pour le système dBB/Cu(110). En effet, le pic C_1 est attribué à la liaison carbone-cuivre (carbone C_1 sur le schéma de la figure 2.35). Cette contribution est alors une signature de la phase avant le recuit où les cycles benzéniques se lient aux atomes de cuivre afin de former les chaînes organométalliques. Les pic C_2 et pic C'_2 sont attribués aux carbones C_2 et leur splitting est due aux positions non équivalentes des atomes de carbones par rapport au substrat.

Après polymérisation, on constate comme attendu la forte atténuation du pic C_1 lié aux carbones contribuant à la liaison carbone-cuivre ainsi que le décalage du pic principal (pic C'_2) par rapport à la phase organométallique, à l'instar du système dBB/Cu(110). Pour ce dernier, le décalage est estimé à 0.6eV tandis que nous mesurons un décalage de 0.49eV pour dBB/Cu(775) et 0.24eV pour dBB/Cu(111). L'étude DFT de Bjork et coll. décrit également le décalage en énergie de liaison d'environ 0.4eV des carbones de type C_2 , lorsque des cycles phényle transitent de la phase organométallique vers la formation de biphenyle sur une surface de Cu(111).

Il est important de noter la présence, certe minime mais non négligeable, de la signature carbone-cuivre après recuit sur la surface plane Cu(111). Cette contribution met en évidence la présence de ponts cuivre sur la surface, que l'on observe effectivement par STM. La figure 2.36 montre une image STM réalisée sur dBB/Cu(111) après un recuit à 250° , les chaînes organométalliques restant sont marquées par des flèches vertes, tandis que certains polymères

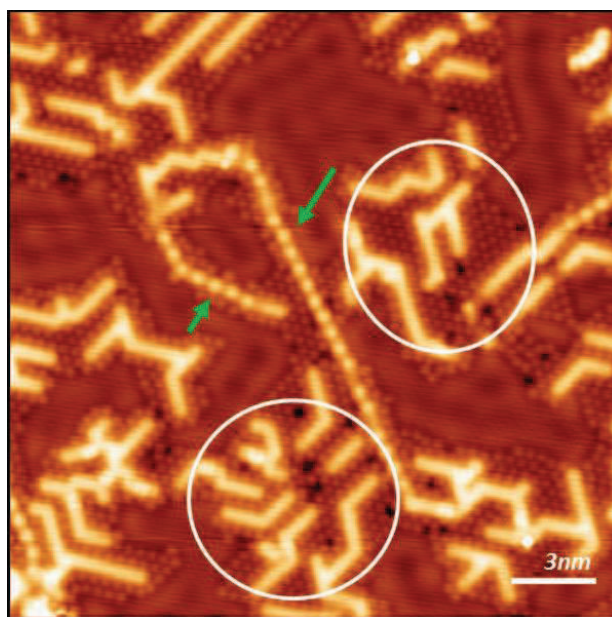


Figure 2.36: Image STM de dBB/Cu(111) après un recuit à 250°. Les flèches vertes marquent la présence de chaînes organométalliques sur la surface. Les polymères sont encerclés. (21nm×21nm)

sont encerclés.

Il est également intéressant de comparer les raies de Br_{3d} pour ces différents systèmes dans différentes phases. Si les spectres présentés sur la figure 2.37 ont une allure semblable, nous pouvons quand même noter quelques subtilités comparé au système dBB/Cu(110). Les doublets de Br_{3d} se situent aux alentours de 68.6eV, et s'apparentent aux liaisons brome-cuivre. Les valeurs exactes sont présentées dans le tableau suivant et sont comparables à celles obtenues par Vasquez et coll. [172].

Les spectres mesurés sur dBB/Cu(111) et dBB/Cu(775) ne présentent pas de composante additionnelle à haute énergie de liaison contrairement au dBB/Cu(110). Di Giovannantonio et coll. expliquent cette contribution par la présence de brome sur le pont cuivre dans le système dBB/Cu(110). De plus, si les doublets du Br_{3d} sont shiftés vers les plus faibles énergies de liaison après recuit pour dBB/Cu(110)(0.1eV) et dBB/Cu(111)(0.05eV), le décalage se fait vers les plus hautes énergies de liaison dans le cas de dBB/Cu(775)(0.04eV).

Les différentes valeurs d'énergies de liaisons discutées précédemment sont récapitulées sous formes de tableau (Tableau 2.38)

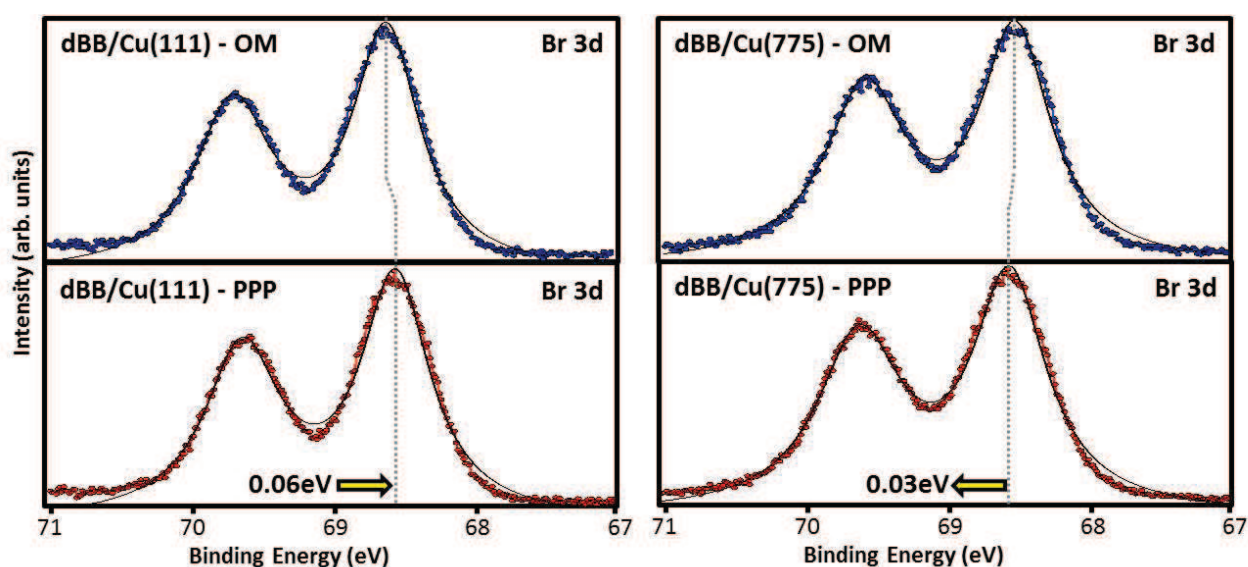


Figure 2.37: Mesures XPS des raies de cœur de Br_{3d} enregistrées sur $dBB/Cu(111)$ et $dBB/Cu(775)$, avant et après polymérisation.

C 1s		Peak C_2 (eV)	Peak C_2' (eV)	Peak C_1 (eV)	Br $3d_{5/2}$ (eV)
dBB/Cu(111)	OM	284.46	283.97	283.36	68.63
	PPP	284.67	284.21		68.57
	Shift	0.21	0.24		-0.06
dBB/Cu(775)	OM	284.62	283.94	283.31	68.60
	PPP	284.98	284.43		68/63
	Shift	0.36	0.49		0.03

Figure 2.38: tableaux récapitulatifs des énergies de liaison ainsi que les déplacements enregistrés avant et après polymérisation. Gauche : mesures sur $dBB/Cu(111)$; Droite : mesures sur $dBB/Cu(775)$.

Mesures NEXAFS

Si la technique XPS sonde les variations des états occupés des électrons, l'étude de la dépendance du spectre NEXAFS avec la polarisation (Polarization dependent NEXAFS) permet de déterminer les états électroniques inoccupés, et est sensible aux liaisons à longue portée ainsi que les changements subtils de géométrie des interfaces organiques sondées. La technique NEXAFS est également utilisée dans le but de confirmer la formation de structures conjuguées.

Afin de connaître la géométrie des molécules par rapport aux substrats, nous avons mesuré des spectres NEXAFS au seuil K du carbone sur les systèmes $dBB/Cu(111)$ et $dBB/Cu(775)$. Les mesures sont effectuées sur la Ligne ALOISA au synchrotron ELETTRA (Trieste, Italie). Le courant sortant du dernier miroir focalisant de la ligne est enregistré simultanément afin de

calibrer les intensités des photons. Les spectres sont normalisés par rapport au signal obtenu sur le substrat Cu(775) avant dépôt.

Les intensités d'absorption dépendent de la géométrie de la mesure, à savoir les directions du champ électrique par rapport au plan de la surface ainsi que celles des orbitales sondées. Les mesures sont réalisées en tournant l'échantillon par rapport à l'axe du faisceau, changeant ainsi l'angle de polarisation θ (figure 2.39). Le faisceau incident est maintenu à 5.4° par rapport à la surface de l'échantillon.

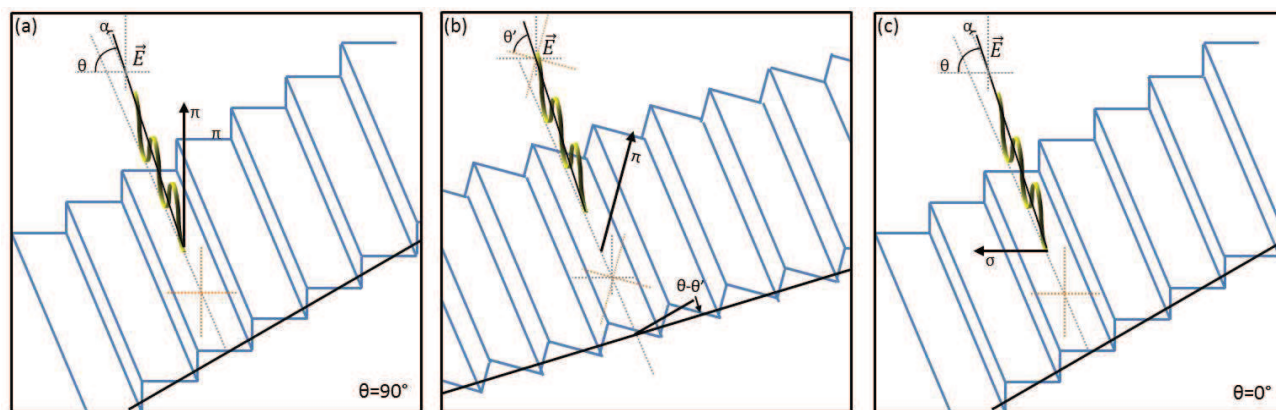


Figure 2.39: Configuration de la géométrie des mesures NEXAFS sur la ligne ALOISA (synchrotron Elettra, Trieste, Italie). Un faisceau incident polarisé linéairement arrive sur l'échantillon avec une incidence rasante, l'angle d'incidence α est maintenu fixe durant toutes les mesures à 5.4° .

Les spectres NEXAFS collectés sur les interfaces dBB/Cu(111) et sur dBB/Cu(775) sont présentés dans la figure 2.40(a),(b). Les mesures sont réalisées dans la phase organométallique à température ambiante et dans la phase polymérique. Cette dernière est contrôlée par la mesure XPS. Les échantillons subissent un recuit à 300°C pour lequel la température de polymérisation est largement dépassée. Les spectres sont collectés à $\theta=90^\circ$ (polarisation-p, où le champ électrique est parallèle au plan d'incidence) et à $\theta=0^\circ$ (polarisation-s, avec le champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence). La comparaison entre la polarisation-p et la polarisation-s permet de déterminer la géométrie de la molécule par rapport au substrat.

L'allure générale des spectres NEXAFS est similaire dans le cas de dBB/Cu(111) et dBB/Cu(775). En effet, les raies d'adsorption observées dans la phase organométallique et sur les polymères sont compatibles avec celles reportées sur le système dBB/Cu(110) [2].

Les spectres NEXAFS mesurés à $\theta=90^\circ$, après un dépôt de dBB à température ambiante, présentent deux contributions caractéristiques. Ces dernières correspondent à deux transitions π^* (notées π_1^* et π_2^*), et se situent à 284.91eV et 288.35eV dans le cas de dBB/Cu(111) et à 284.89eV et 288.56eV dans le cas de dBB/Cu(775). Ces valeurs sont en accord avec celles reportées précédemment pour dBB/Cu(110) ainsi que les spectres NEXAFS du cycle phényle

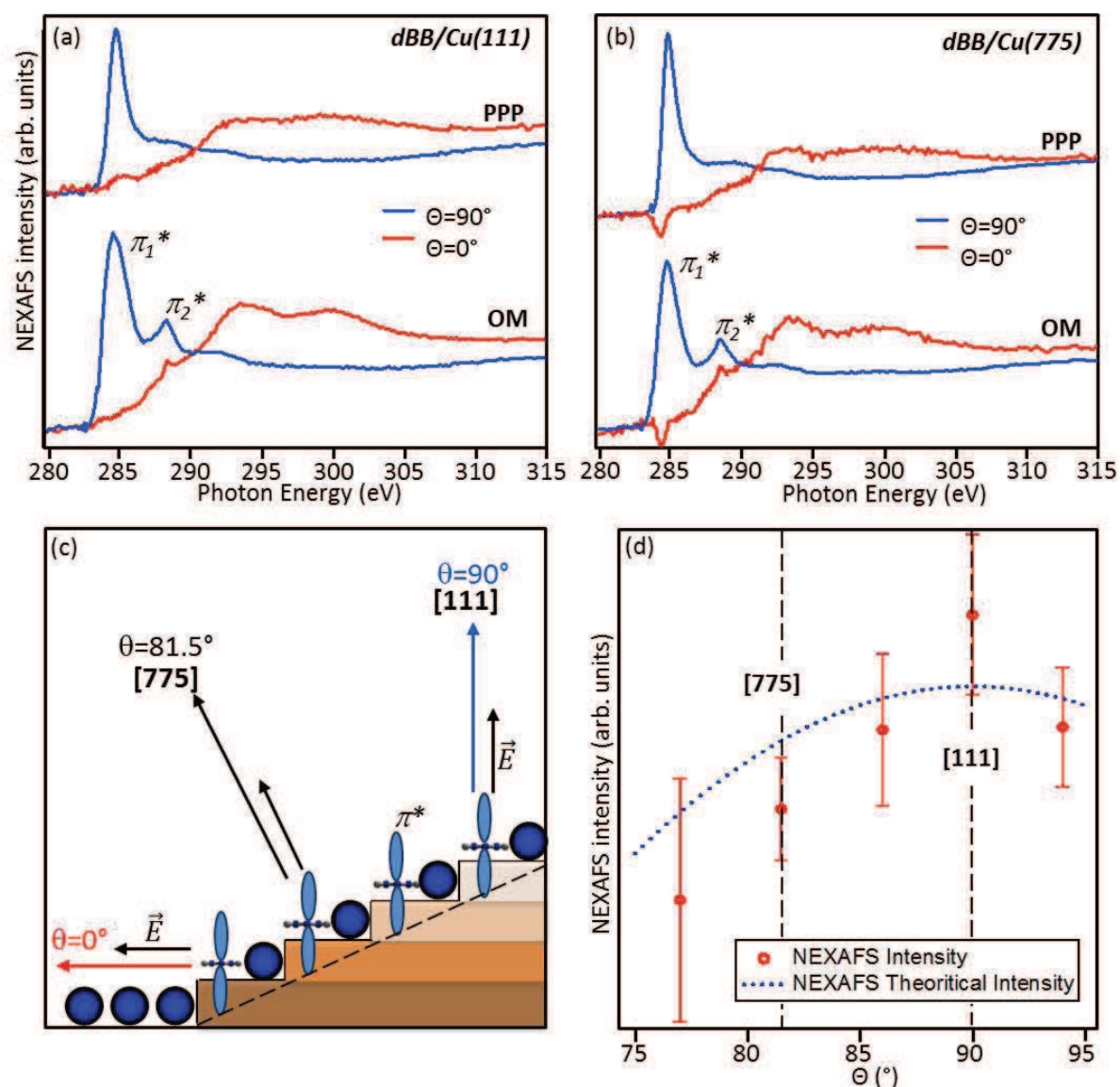


Figure 2.40: (a),(b) Spectres NEXAFS mesurés sur dBB/Cu(111) et dBB/Cu(775) respectivement. Les mesures sont faites dans la phase organométallique (OM) et dans la phase polymérique (PPP). (c) Schéma représentatif de la mesure NEXAFS sur la surface vicinale. (d) Variation expérimentale de l'intensité d'absorption mesurée par NEXAFS. L'intensité théorique est superposée. Le maximum d'intensité est mesuré pour la direction [111], prouvant la planéité des molécules sur la surface du substrat Cu(775).

sur Cu(111) [173].

Dans les systèmes où des cycles phényle, ainsi que ses dérivés sont chimisorbés sur une surface métallique, on observe toujours deux résonances π^* . Néanmoins, les formes de raies et les positions en énergie peuvent varier [174]. Dans le cas du benzène libre, dans une géométrie plane par rapport au substrat, le spectre NEXAFS présente uniquement une seule transition π^* , la présence d'une seconde transition à plus haute énergie de photon peut avoir différentes origines. D'une part, la présence de cette seconde transition est attribuée au "splitting" de l'état

inoccupé e_{2g} entraîné par les distorsions géométriques du cycle ce qui réduit sa symétrie [175], d'autre part, un nouvel état formé à partir de l'hybridation entre l'orbitale π de l'absorbant et l'état $3d$ du substrat est reporté responsable de cette transition [176].

Dans le cas de dBB/Cu(110), les calculs DFT ont montré que le cycle phényle présente une distorsion par rapport à la géométrie plane dans la phase organométallique. La transition π_2^* dans le système dBB/Cu(110) est interprétée comme la signature de cette distorsion. Ainsi, nous pouvons faire l'hypothèse que dans les systèmes dBB/Cu(111) et dBB/Cu(775), le cycle phényle présent dans les chaînes organométalliques est également distordu.

Les spectres NEXAFS enregistrés dans la phase PPP sont mesurés à la fin de la polymérisation contrôlée par FAST-XPS. On constate que la résonance π_2^* est fortement diminuée tandis que l'intensité de la transition π_1^* n'est pas réduite mais la raie est plus fine en largeur. La présence d'une résonance π^* dans le spectre NEXAFS est en bon accord avec les résultats obtenus sur dBB/Cu(110) ou encore du para-sexiphényle adsorbé sur Cu(110) [2], [151]. Ainsi, la disparition de la raie π_2^* après le recuit, indique un retour à la planéité de chaque cycle phényle dû à la formation des liaisons C-C entre cycles adjacents. Des calculs "DFT" prédisent une structure plane pour un biphényle sur Cu(111) [177].

On constate que l'intensité de la raie π_1^* diminue drastiquement pour $\theta=0^\circ$. De manière qualitative, les intensités relatives de la transition π_1^* pour $\theta=0^\circ$ et $\theta=90^\circ$ indique que le cycle aromatique est plan sur la surface dans les deux systèmes. Une étude quantitative de la résonance π_1^* permet de déterminer l'arrangement géométrique des cycles phényle : en mesurant la variation de l'intensité NEXAFS en fonction de la polarisation et de l'angle θ . En effet, afin de confirmer la géométrie plane du polymère sur le substrat vicinal Cu(775), nous avons réalisé des mesures NEXAFS en faisant varier l'angle θ entre 75° et 95° . La variation de l'intensité du pic π_1^* en fonction de l'angle est présentée sur la figure 2.40(d). On note que le maximum expérimental d'intensité est obtenu pour $\theta=90^\circ$ et non 81.5° ce qui est conforme au calcul théorique présenté en pointillé. On rappelle que l'angle 90° correspond à la direction normale au plan [111] alors que l'angle 81.5° à celle du plan [775]. En faisant l'hypothèse que la surface a une géométrie d'ordre 2, l'expression de l'intensité d'adsorption devient :

$$I = 1 - \cos^2(\theta)\cos^2(\gamma) - \sin^2(\theta)\sin^2(\gamma)\sin^2(\Phi) \quad (2.5)$$

Et dans la géométrie de mesure proposée sur la ligne ALOISA, l'expression se simplifie :

$$I = 1 - \cos^2(\theta) \quad (2.6)$$

La figure 2.40(c) présente la configuration des différents angles θ par rapport à la surface vicinale.

Ainsi on en déduit d'après les mesures NEXAFS, que les polymères sont dans une géométrie plane par rapport à la surface sur les terrasses, la liaison π_1^* est donc bien dans la direction [111].

II.1.4. Structure dans la phase polymère

La phase polymère dans dBB/Cu(111)

Croissance des polymères sur Cu(111)

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, le recuit des échantillons présentant des phases organométalliques issues de la déshalogénéation des précurseurs aromatiques permet de franchir la seconde barrière d'activation décrite par Björk et coll. [138], et de former ainsi des liaisons covalentes entre les atomes de carbone des molécules.

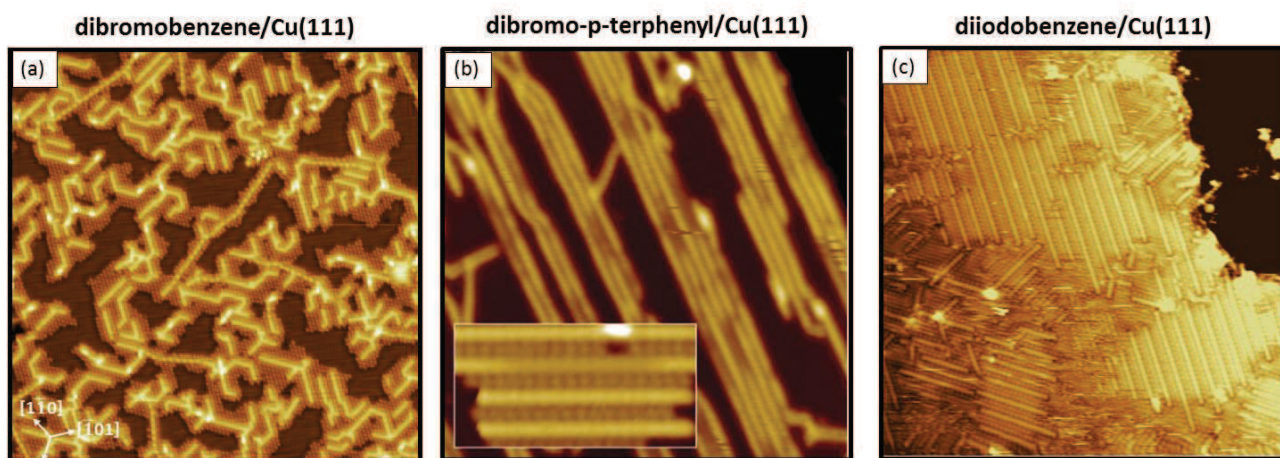


Figure 2.41: Images STM dans la phase polymère sur différents systèmes ($40\text{nm} \times 40\text{nm}$). (a) dibromobenzene/Cu(111); (b) dibromo-p-terphenyl/Cu(111); (c) diiodobenzene/Cu(111).

Après un recuit à 250°C , une surface comportant principalement des polymères et des atomes de brome est obtenue comme présentée sur la figure 2.41(a). On note que l'ordre des polymères issu du recuit est très pauvre, contrairement à ce qui est observé sur la surface Cu(110). Les chaînes brillantes observées que l'on attribue aux PPP ne dépassent pas quelques dizaines de nanomètres en longueur. Plusieurs explications peuvent être données : l'ordre à grande distance d'un réseau moléculaire covalent dépend d'une part du substrat, et d'autre part de la molécule utilisée.

1) Selon Bieri et coll. [148], l'ordre à grande distance d'un réseau covalent de polymère est déterminée par la compétition entre la diffusion des molécules et le couplage intermoléculaire. De manière générale, la surface de Cu(111) présente plus de sites réactifs que la surface de Cu(110) de part la géométrie de la surface. Par conséquent la mobilité des molécules adsorbées est réduite, et leur diffusion est diminuée.

2) La présence d'atomes de brome issus de la déshalogénéation sur la surface est un facteur clé pour la polymérisation. Dans l'étude de Björk et coll., il est montré que l'ordre à grande distance nécessite la possibilité de réévaporer facilement les atomes d'halogènes de la surface. Moins il y a d'atomes d'halogène sur la surface, plus les cycles phényle peuvent diffuser

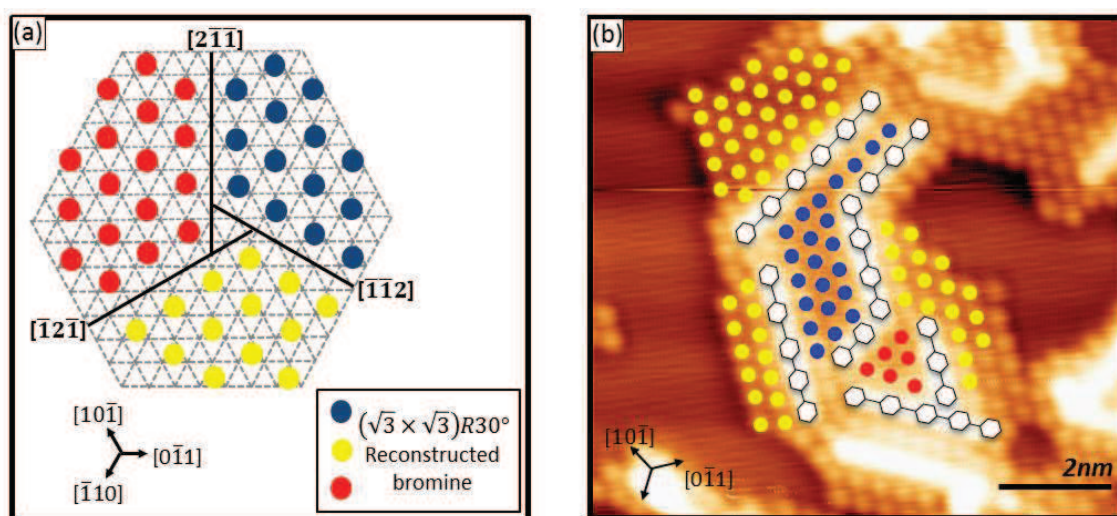


Figure 2.42: (a) Schéma des différents sites d'adsorption possibles des atomes de brome en $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur la surface de Cu(111). Les parois se trouvant à l'intersection de deux domaines d'adsorption sont représentés en trait gras, et suivent les directions $[1\ 0\ -1]$, $[-1\ 1\ 0]$ et $[0\ -1\ 1]$. ; (b) Image STM haute résolution de dBB/Cu(111) dans la phase polymère ($9\text{nm} \times 9\text{nm}$) : Les chaînes de PPP sont représentées par des hexagones et se situent sur les parois de domaines formés par les différentes reconstructions d'atomes de brome.

facilement et moins il y a de recombinaison entre une molécule déshalogénée et l'halogène. Nous pouvons illustrer cet argument par deux comparaisons entre dBB/Cu(111) et deux systèmes distincts où les PPP sont obtenus également.

Si l'on compare le système dBB/Cu(111) avec les PPP obtenus à base de molécule 4,4"-dibromo-p-terphényle sur Cu(111) [140], on constate la présence de domaines formés par plusieurs polymères dans la même direction, séparés d'une rangée de brome, dans le système 4,4"-dibromo-p-terphényle sur Cu(111) uniquement (figure 2.41(b)). La différence entre ce système et le nôtre est la quantité de brome à la surface : dans le cas du 4,4"-dibromo-p-terphényle, on trouve deux atomes de brome pour trois cycles phényle alors que pour la dBB le ratio est de deux atomes de brome pour un cycle phényle. La quantité d'atomes de brome issus de la déshalogénéation restants sur la surface est 3 fois plus élevés pour le système dBB/Cu(111), ce qui augmente la probabilité de recombinaison entre l'halogène et le radical libre.

En comparant les systèmes dBB/Cu(111) et dIB/Cu(111) (figure 2.41(c)), on note qu'il est possible d'obtenir des polymères ordonnés à grande distance avec la molécule iodée. Nous pouvons expliquer cela par la plus faible énergie de liaison de l'atome d'iode sur la surface de Cu(111) (2.97eV [138]) par rapport à l'atome de brome sur Cu(111) (3.19eV [138]), ce qui facilite le détachement de l'iode lors du recuit. Par conséquent la mise en ordre des polymères est favorisée lorsque l'on utilise des molécules à base d'iode.

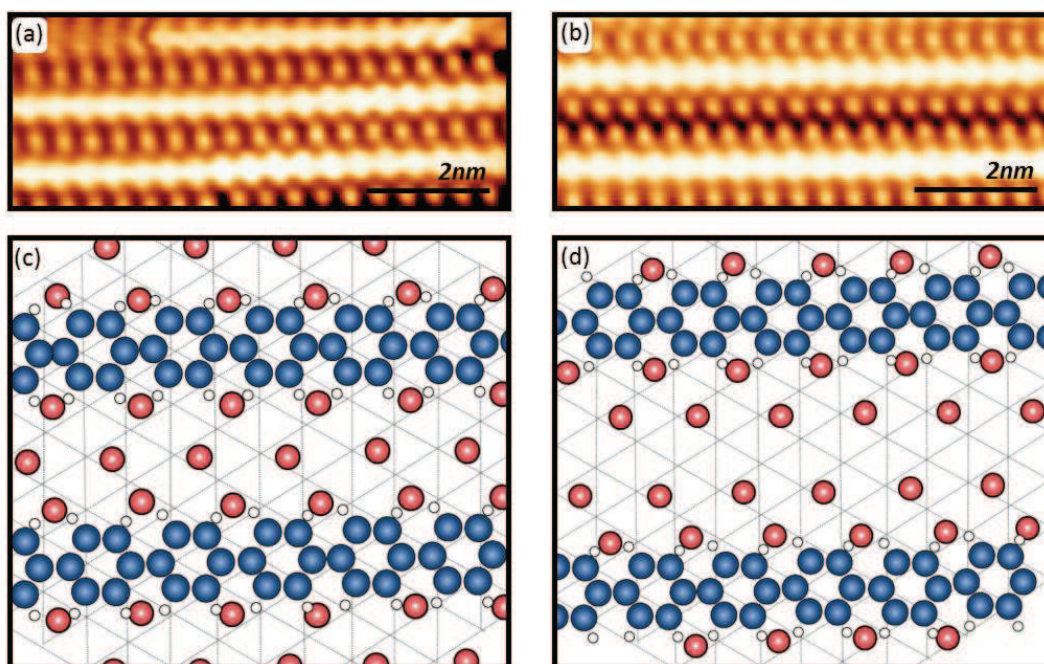


Figure 2.43: (a,b) Images STM haute résolution montrant des lignes de PPP séparées soit d'une seule rangée de brome, soit de deux rangées de brome ($8\text{nm} \times 3\text{nm}$); (c,d) Modèles d'adsorption du polymère sur la surface correspondant à l'image STM représentée en (a), et (b) respectivement.

Structure des polymères sur Cu(111)

Les polymères se présentent sous forme de lignes continues en STM (Figure 2.42), alignées dans la direction des seconds voisins ($[2, \bar{1}, \bar{1}]$, $[\bar{1}, 2, \bar{1}]$ et $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$) dans la base ($[1, 0, \bar{1}]$, $[\bar{1}, 1, 0]$, $[0, \bar{1}, 1]$) du substrat. On remarque que ces directions coïncident avec celle de la reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ des atomes de brome. De manière plus précise, les polymères se situent au niveau des parois de domaines formés par la reconstruction de brome. On constate également la présence de brome de part et d'autre des PPP. Sur l'ensemble de l'échantillon on n'observe pas de polymères isolés, cela confirme le rôle stabilisateur des halogènes dans ce cas particulier.

De manière identique que précédemment, il est possible de localiser des zones où la reconstruction de brome nous permet d'identifier la maille du substrat, ainsi que le positionnement des cycles phényle formant les polymères.

Les chaînes de polymères sont séparées par une, deux ou plusieurs rangées d'atomes de brome. Nous présentons des images STM haute résolution correspondant aux PPP séparés par une et deux rangées d'atomes d'halogène dans la figure 2.43. La distance entre PPP séparés par une seule rangée de brome est évaluée à 1.02nm soit 4 fois le paramètre de maille du substrat Cu(111) et la distance entre PPP séparées par deux rangées de brome vaut 1.4nm soit 5.5 fois le paramètre de maille. On estime également la distance entre cycles phényle le long d'une chaîne PPP à 4.4\AA , ce qui est déjà observé sur dBB/Cu(110). **La périodicité du PPP est commensurable avec celle du substrat favorisant ainsi la croissance des polymères le long des axes seconds voisins.**

La phase polymère sur Cu(775)

Croissance des polymères sur Cu(775)

L'étude par microscopie à effet tunnel de la phase après recuit de dBB/Cu(775) donne plusieurs résultats intéressants et surprenants. D'une part, on observe que la surface est totalement polymérisée : les polymères sont alignés dans la direction des marches du substrat, et ne forment qu'un seul domaine, d'autre part, on observe de nouveau un phénomène de "step-bunching" sur la surface.

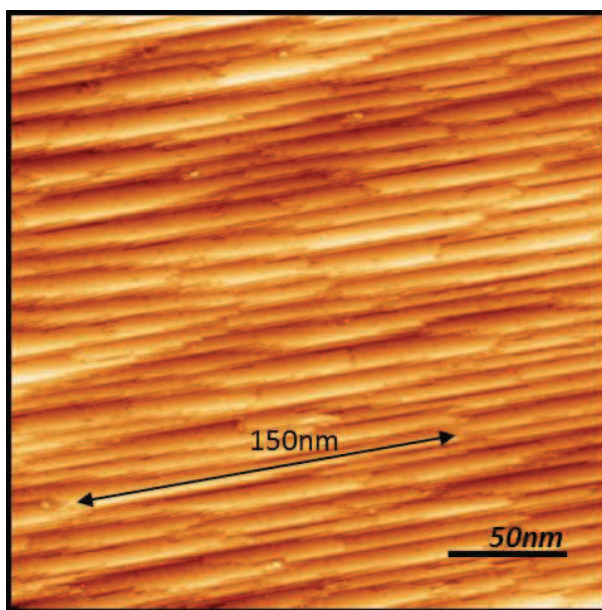


Figure 2.44: Image STM ($252\text{nm} \times 252\text{nm}$) d'une monocouche de dBB/Cu(775) après un recuit à 250°C pendant 5 minutes. La surface est entièrement polymérisée.

Il est important de noter l'instabilité des bords de marche de l'interface dBB/Cu(775) au cours des recuits successifs. En effet, nous avons déjà constaté une mise en paquets des marches dans la phase organométallique en exposant l'échantillon à une température inférieure à celle de la polymérisation. De nouveau, les marches se réorganisent lors de la transition organométallique-polymère.

La distribution des tailles de terrasses extraites des images STM sont présentées dans la figure 2.45. Si globalement, la largeur moyenne de terrasses n'est pas modifiée lorsque l'on évapore une monocouche de dBB sur la surface vicinale à température ambiante, le recuit à 250°C entraîne une redistribution des largeurs de terrasses mettant en évidence deux largeurs caractéristiques : 9\AA et 23\AA . Nous verrons par la suite que la taille de la petite terrasse est imposée par la formation d'une ligne de brome juxtaposée à une ligne de polymère. Ainsi nous pouvons qualifier de "taille magique" cette distance caractéristique de 9\AA , que l'on retrouve

également sur l'interface dBB/Cu(11 11 9).

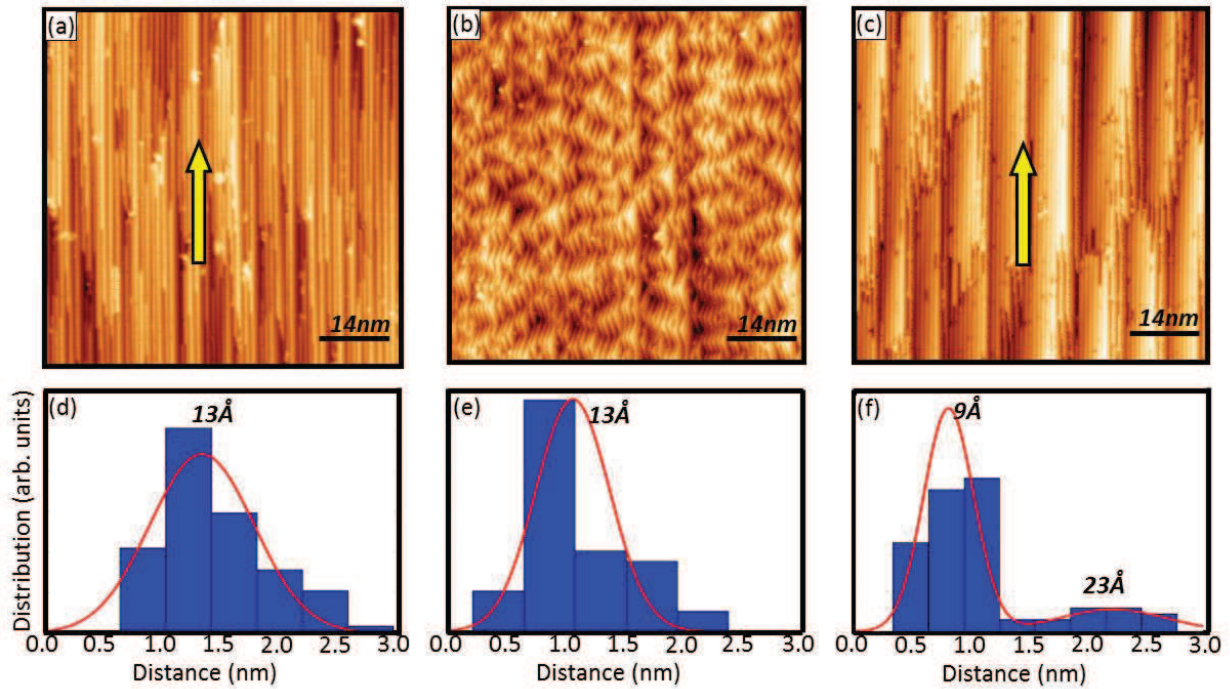


Figure 2.45: Image STM ($72\text{nm} \times 72\text{nm}$) (a,b,c) et la distribution des tailles de terrasses extraites des images correspondantes (d,e,f). (a) de la surface vicinale Cu(111) nue avant dépôt de molécules ; (b) Après dépôt d'une monocouche de dBB à température ambiante, les structures "zig-zag" correspondent aux chaînes organométalliques ; (c) Après un recuit à 250°C pendant 5min, la surface est polymérisée et une seule direction de croissance est observée (celle parallèle aux marches). (d) La distribution de terrasses du substrat nu peut être ajustée par une fonction Gaussienne centrée en 13Å ; (e) Après dépôt de la monocouche, les largeurs de terrasses ne sont pas modifiées ; (f) Dans la phase polymère, la distribution de terrasses exhibe une structure bimodale centrée sur 9Å and et sur 23Å .

Effet d'un recuit intermédiaire, et mécanisme de step-bunching

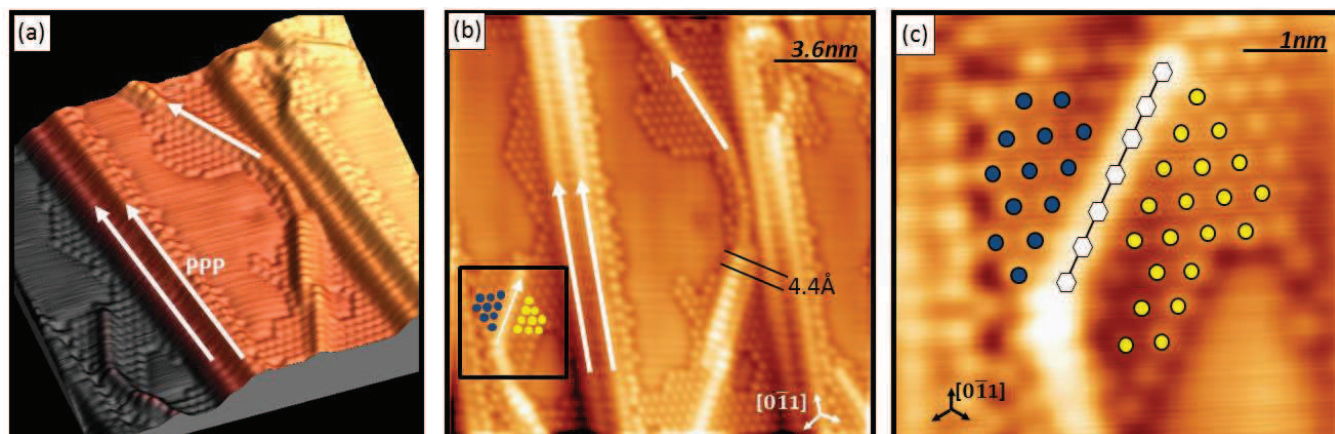


Figure 2.46: (a) Représentation 3D d'une image STM de dBB/Cu(775) après un recuit à 250°C pendant 5min. Les flèches blanches indiquent l'emplacement des PPP (18nm×18nm); (b) représentation 2D de (a). (c) Zoom de la région marquée dans (a).

Afin de mieux comprendre le mécanisme lié à la polymérisation de dBB sur Cu(775), nous avons étudié la surface après un recuit intermédiaire à 250°C pendant 5min. Le résultat d'un tel recuit est présenté dans la figure 2.46.

L'effet induit par le recuit est double et ce pour un faible taux de couverture :

1) On remarque avant tout la réorganisation des bords de marche. Ces derniers sont à nouveau selon la direction dense $[0, \bar{1}, 1]$ du substrat. Les bords de marche "zig-zag" observés dans la phase organométallique disparaissent et les terrasses se réorganisent. Le step-bunching est mis en évidence par la présence de terrasses de différentes tailles comme nous pouvons le voir sur la figure 2.46(a).

2) Un recuit à 250°C a également pour effet d'apporter assez d'énergie pour la polymérisation des molécules. En effet, à l'instar de la surface plane Cu(111), les grandes terrasses formées supportent la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ des atomes de brome. On observe des chaînes dont la périodicité interne est mesurée à 4.4Å - i.e. des PPP - sur les parois de domaine formés par la reconstruction de bromes. Ces polymères sont alors selon les directions $[1, \bar{2}, 1]$ ou équivalentes comme sur la surface plane Cu(111). De plus il est possible de voir des petites marches sur lesquelles se trouvent également des polymères alignés selon l'axe $[0, \bar{1}, 1]$ parallèles aux marches comme indiqué par les flèches blanches.

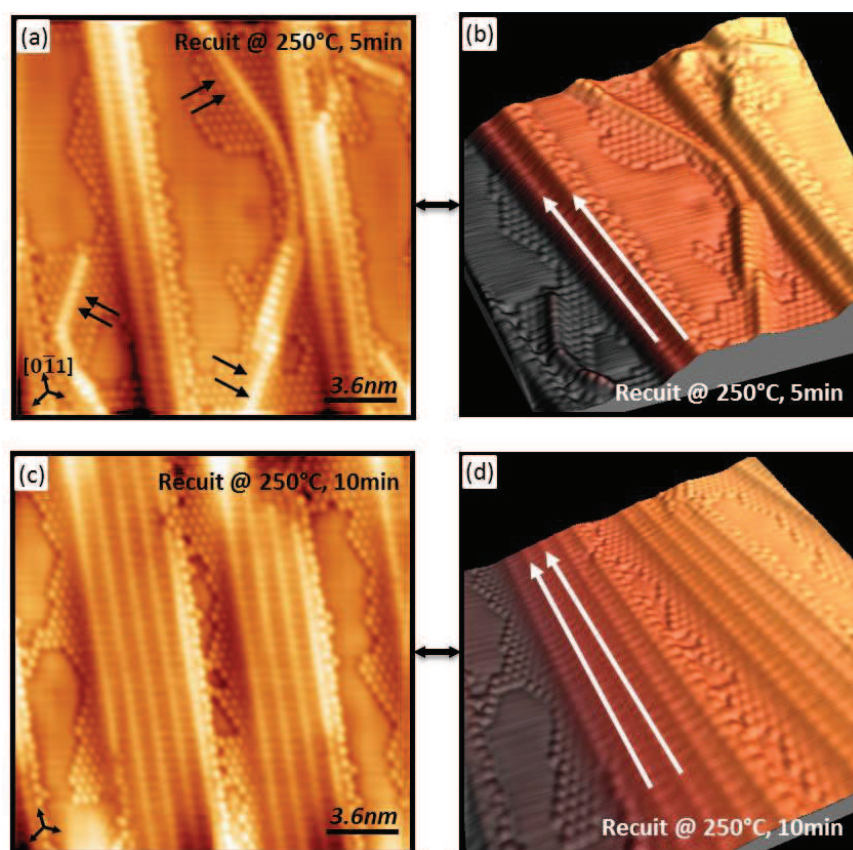


Figure 2.47: Image STM de $dBB/Cu(775)(18nm \times 18nm)$. (a) On observe un état « intermédiaire » où la transformation vers la phase PPP n'est pas aboutie après un recuit à $250^\circ C$ pendant 5 minutes. On note la présence des polymères qui sont à l'état « intermédiaire » et sont indiqués par les flèches noires (voir texte pour plus de détail); (b) Représentation 3D de (a); (c) La polymérisation est complète après 10 minutes de recuit à $250^\circ C$, tous les PPP sont alignés dans la même direction; (d) Représentation 3D de (c).

Un recuit à $250^\circ C$ prolongé permet d'ordonner parfaitement tous les polymères sur la surface, comme présenté dans la figure 2.47. Lorsque l'on poursuit le recuit, les polymères qui se trouvaient sur les parois de domaines sont « poussés » vers un bord de marche. On observe de manière équiprobable la formation de marche étroite par « poussée » de PPP sur une marche montante ou une marche descendante. En fin de recuit, toutes les molécules présentes sur la surface sont sous forme de polymères, et se situent sur les bords de marche étroites « step-bunchés » de taille 9\AA . Tandis que sur les grandes terrasses de taille moyenne 23\AA , seuls résident les bromes ne participant pas à la reconstruction des marches étroites. Ces derniers sont alors en reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ habituelle observée sur Cu(111).

L'origine du facettage, confirmé par la distribution des tailles de terrasses, peut alors être attribuée à un mécanisme coopératif entre le substrat, le polymère et l'halogène. L'halogène joue non seulement un rôle stabilisateur pour le polymère, il crée des sites préférentiels d'adsorption pour le polymère en constituant des parois de domaines. De plus, il est montré que le brome peut être à l'origine d'un mécanisme de facettage sur Cu(100) [178].

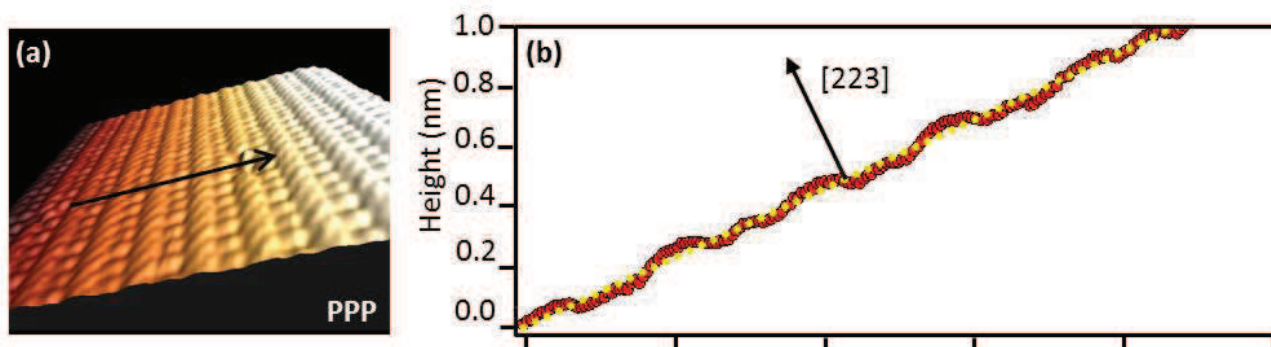


Figure 2.48: (a) Représentation 3D d'une image STM de dBB/Cu(775) dans la phase polymérique. (b) Profil marqué par une flèche dans (a). On note que le plan de la surface facettée est perpendiculaire à la direction [223].

Nous pouvons déterminer le nouvel angle de miscut formé par les petites marches de polymères en traçant un profil perpendiculaire aux marches, l'angle formé par les marches par rapport à la surface (111) peut être mesuré. Le profil est tracé sur la figure 2.48(b) où on mesure un angle $\alpha=11.8^\circ$. La taille de ces petites marches est de 9\AA . Cette reconstruction correspond à une surface vicinale de type Cu(223). Toutefois, cette reconstruction est atypique : il est communément admis qu'un facettage n'affecte pas le type de marche. Dans la plupart des cas, la reconstruction d'une facette de type $\{111\}$ en une facette de type $\{100\}$ est très coûteux énergétiquement, puisque l'arrangement des atomes des bords de marche en est affecté. Nous nous attendons alors à une reconstruction vers une surface vicinale Cu(332).

Malgré les considérations d'erreurs de mesure, deux arguments principaux peuvent soutenir la formation de facette de type $\{100\}$. D'une part, il a été montré qu'en déposant la molécule PTCDA (perylene tetracarboxylic acid dianhydride) sur Ag(111), une multitude de facettes de différents types peut être obtenue [179–181]. D'autre part, le positionnement des atomes de brome au bord des marches peut être indicatif d'une facette de type $\{100\}$. En effet, l'image STM haute résolution obtenue dans la phase PPP indique la présence d'atomes de brome comme présenté sur la figure 2.49(a). Une présentation 3D de l'image est également effectuée en figure 2.49(b). On note que les atomes de brome sont en reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur la grande terrasse, ils sont donc en position hcp comme dessiné. Tandis qu'en bord de marche, les bromes sont en position bridge (bleu). Rampulla et coll. ont montré par calcul DFT que pour une surface Cu(533), où les marches sont de type $\{100\}$, le site d'adsorption préférentiel pour l'atome de brome est le site bridge en bord de marche, tandis que dans le cas d'une surface (221), où les marches sont de type $\{111\}$, le site hcp en bord de marche est le site d'adsorption qui est énergétiquement favorable [166].

Comme expliqué précédemment, les modifications de la morphologie des surfaces vicinales après un dépôt d'atomes ou de molécules sont gouvernées soit par la thermodynamique soit par la cinétique. Pour ce dernier, le facettage est due aux processus cinétiques de croissance, et a lieu lors du dépôt. Dans notre cas, le phénomène de step-bunching associé à la polymérisation peut être causé par la thermodynamique puisque celui-ci est uniquement observé quand on

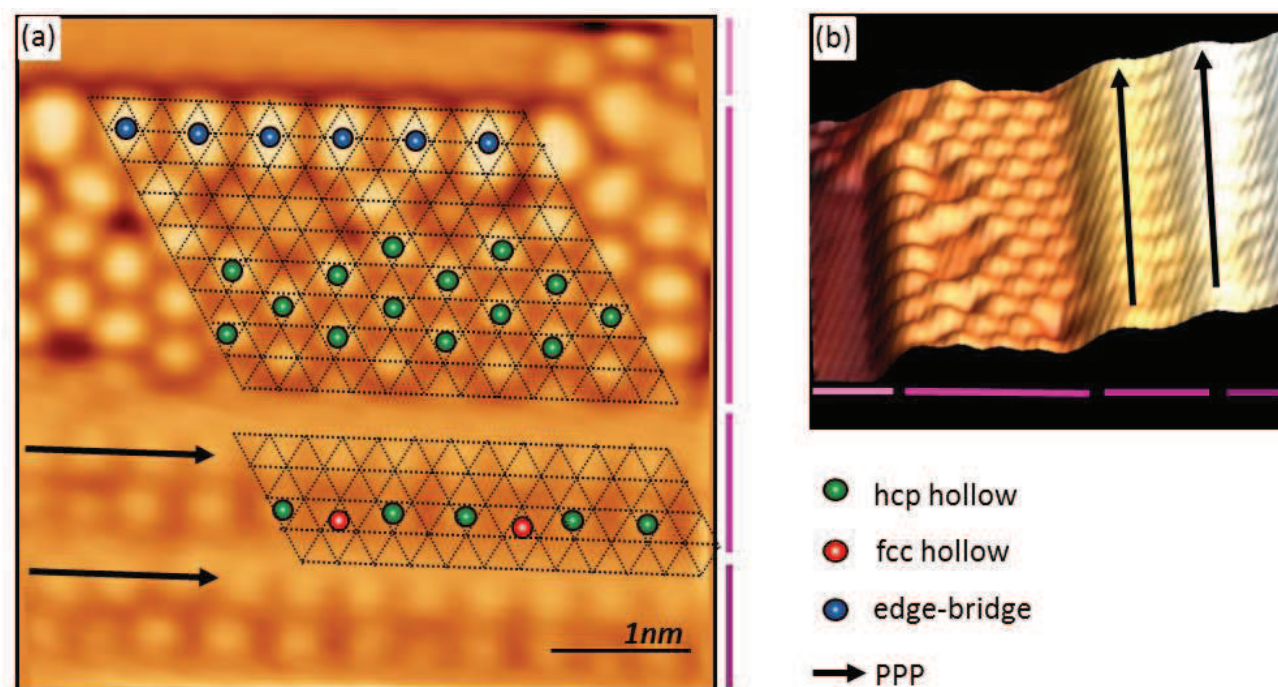


Figure 2.49: (a) Image STM de $dBB/Cu(775)$. Une terrasse pleine d'atomes de brome est mise en évidence. La maille du substrat est dessinée. Les atomes de brome en reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sont en position hcp, tandis que les bromes en bord de marche sont en position bridge. On note une alternance de position hcp-fcc pour les bromes se situant sur les petites marches reconstruite, parallèlement aux PPP. Les rangées de polymères sont marquées par les flèches. ($5nm \times 5nm$). (b) Représentation de (a).

recuit l'échantillon.

Le processus de facettage induit par la thermodynamique tend à minimiser l'énergie libre de la surface. Lorsque les molécules sont adsorbées sur une surface, les interactions intermoléculaires sont composantes de l'énergie libre, il faut également prendre en compte les interactions entre le substrat et l'halogène. Un traitement thermique de l'échantillon permet d'activer le processus de transport des atomes du substrat. Ainsi il est possible de modifier la taille des terrasses en créant le phénomène de step-bunching. Nous pouvons en conclure que la configuration observée suite à la polymérisation complète de la surface est la configuration la plus favorable énergétiquement.

De manière similaire, Kröger et coll. ont étudié les effets de substrats vicinaux d'or en évaporant des molécules fullerènes C_{60} . Les résultats obtenus montrent que le dépôt de molécules C_{60} sur $Au(433)$ suivi d'un recuit entraîne un facettage de la surface. En effet, de larges terrasses d' $Au(111)$ sont observées, séparées par des marches. Ces dernières sont exclusivement décorées de molécules C_{60} auto-organisées sous forme de nano-fils parallèles le long des terrasses [161].

Structure du polymère sur Cu(775)

Les images STM haute résolution permettent de déterminer la structure fine du polymère sur un échantillon de dBB/Cu(775) saturée à une monocouche. Une image STM est présentée dans la figure 2.50. On note sur cette image la reconstruction en $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ des atomes de brome sur les grandes terrasses de taille moyenne 23Å. L'image 2D présentée en figure 2.50(a) montre alors une succession de lignes droites continues bordées d'une rangée d'atomes. La représentation 3D montre que les petites marches sont constituées d'une chaîne de polymère longeant le bord de marche et d'une rangée d'atomes en bas de la terrasse montante suivante. La distance perpendiculaire aux marches mesurée est alors de 9Å et la hauteur d'une marche est évaluée à 1.7nm. On identifie les atomes en bas des marches comme des atomes de brome, en effet ces derniers forment des groupements de trois similaires à ceux observés sur dBB/Cu(111) dans la phase organométallique.

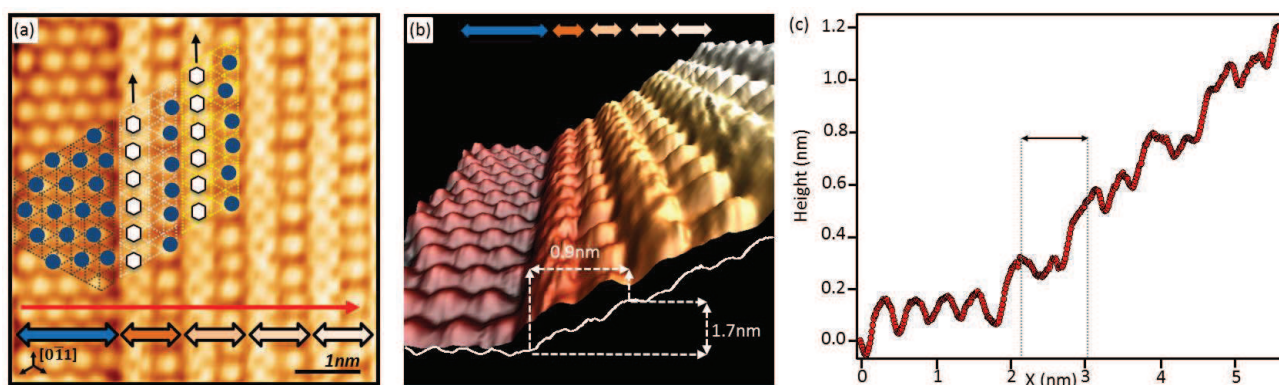


Figure 2.50: Image STM haute résolution d'une monocouche de dBB/Cu(775) dans la phase polymère. (5.4nm×5.4nm) (a) Vue de dessus : à gauche se trouve une terrasse remplie d'atomes de brome reconstruits en $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, se succèdent des petites marches constituées d'une ligne de polymère et d'une rangée de brome. La maille du substrat est dessinée en ligne pointillée, les polymères longent les bords de marche dans la direction dense du substrat; (b) Vue 3D : le profil de l'image STM montre que chaque marche correspond à une hauteur atomique (1.7nm), et est de largeur 0.9nm.

Les chaînes de polymères croissent le long des bords de marche du substrat, soit dans la direction dense $[0, \bar{1}, 1]$. La distance interphényle est mesurée également à 4.4Å comme sur les autres substrats (Cu(111), Cu(110)). On note que le paramètre de maille du substrat dans la direction de croissance des polymères, également la direction dense de la surface de cuivre, possède une distance caractéristique de 2.56Å, ce qui implique une incommensurabilité entre la périodicité du substrat et celle du polymère.

Un profil obtenu perpendiculairement aux marches est tracé sur la figure 2.50(c). Une marche composée d'une rangée de polymère et d'un atome de brome est délimitée par deux lignes pointillées. On note alors que ces deux chaînes sont sur la même marche. De plus, on note que les atomes de brome constituant ces marches sont alternativement en position hcp

et cfc. En effet, la distance caractéristique mesurée entre les bromes est de 3.9\AA , et comme montré sur la figure 2.49(a), ces atomes de brome occupent différents sites threefold. Une telle observation a déjà été reportée par Andryushechkin et coll. [168] dans le cas de chlore/Cu(111). Ces derniers déterminent un arrangement des atomes de chlore plus dense que la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ lorsque le taux de recouvrement est inférieur à 0.1ML.

Croissance du polymère sur Cu(11 11 9)

Il est légitime de questionner la validité de cette méthode pour fabriquer des polymères parfaitement ordonnés. Pour répondre à cette question, nous avons étudié l'évaporation et la polymérisation de dBB/Cu(11 11 9).

La surface vicinale Cu(11 11 9) est également une surface vicinales de Cu(111). L'angle de miscut par rapport au plan [111] est de 5° , et la largeur moyenne des terrasses est de 22.9\AA . Les terrasses sont de type $\{111\}$ et le paramètre de maille est de 2.56\AA . De même que la surface vicinale Cu(775), les bords de marche sont suivant la direction $[0, \bar{1}, 1]$ et les marches sont de type 111.

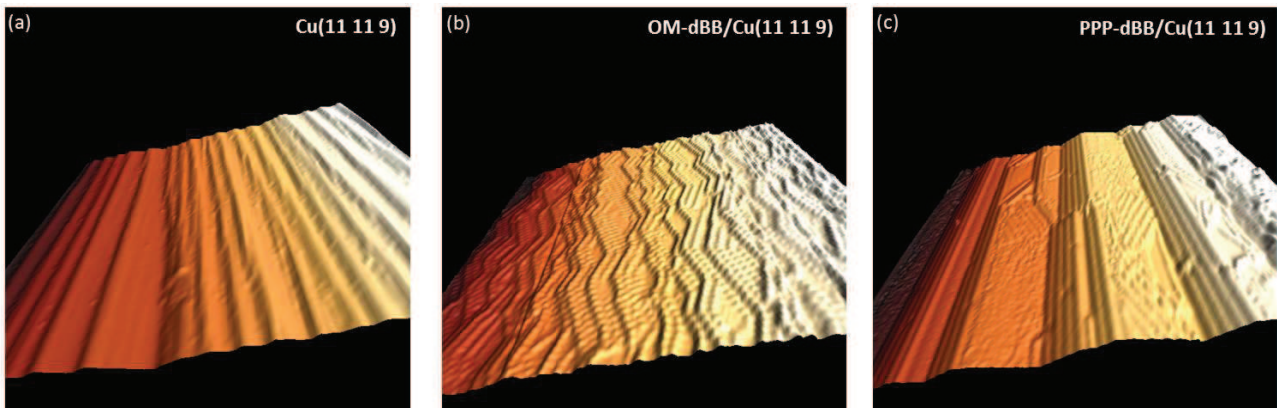


Figure 2.51: (a),(b),(c) Représentation 3D des images STM obtenues sur Cu(11 11 9), dBB/Cu(11 11 9) dans la phase organométallique après un dépôt à température ambiante, et dans la phase PPP après un recuit à 250° respectivement.

L'image STM 2.51(b) montre le résultat d'un dépôt à température ambiante de dBB sur Cu(11 11 9). On note la présence des structures « zig-zag » identiques à celles observées sur Cu(775). Ce sont des chaînes organométalliques. Le méandrage est présente dans cette phase avant recuit comme sur la surface Cu(775).

Après un recuit à 250°C , on remarque que les bords de marche ne sont plus le long des directions $[2, \bar{3}, 1]$ et $[\bar{3}, 2, 1]$. Les terrasses sont de nouveau reconstruites, On constate également un phénomène de facettage qui accompagne la polymérisation. En effet, l'image STM réalisée après le recuit présente une surface possédant des terrasses de tailles moyennes identiques à la valeur initiale du substrat. Les polymères sur ces terrasses, quant à eux sont selon les directions seconds voisins $[1, \bar{2}, 1]$ (et équivalentes). Cette structure rappelle alors les polymères observés

dans l'interface dBB/Cu(111). Néanmoins, il est possible de remarquer la présence de petite marche contenant uniquement une ligne de polymère et une rangée de brome comme montré sur la figure 2.51(c).

On en déduit alors que la polymérisation via le couplage d'Ullmann à partir de la molécule dBB est applicable à tout type de surface vicinale de Cu(111).

II.1.5. Conclusion

Dans cette section, nous avons montré la possibilité de construire des poly-para-phénylènes mono-domaines et hautement ordonnés. L'utilisation d'une surface vicinale de cuivre procure à la fois le réservoir de catalyseurs nécessaires à la formation d'organométallique via la réaction d'Ullmann, et le support pour l'obtention des PPP le long des marches. La polymérisation sur surface vicinale Cu(775) est accompagnée d'un mécanisme de step-bunching, qui est indispensable à la réalisation des polymères ordonnés. En effet, on mesure une "taille magique" de terrasses reconstruites, correspondant à la largeur d'une ligne de polymère juxtaposée à une ligne de brome. Cette reconstruction typique a été observée également sur le Cu(11 11 9), nous laissant envisager un mécanisme général de polymérisation sur les surfaces vicinales de Cu(111). Nous avons également discuté des différentes interactions mises en jeu, à savoir l'interaction molécule/substrat, molécule/molécule, mais aussi toutes les interactions impliquant l'halogène.

II.2. Propriétés électroniques des poly-para-phénylènes sur les surfaces de cuivre

II.2.1. Introduction au gap HOMO-LUMO

Afin de sonder l'ensemble de la structure de bande des états π du polymère sur les différents substrats, nous combinons l'étude par ARPES aux résultats obtenus par STS. Les mesures par ARPES permettent de sonder les états occupés du système, mais la technique intègre macroscopiquement sur la surface (quelques mm^2). Tandis que la spectroscopie tunnel se présente comme une sonde locale qui permet d'étudier les états occupés et inoccupés. Les mesures STS sont réalisées en laboratoire, au sein de l'équipe surface et spectroscopie à Nancy. L'ensemble pointe-échantillon est refroidi à 4K, l'inspection de la surface étudiée par STM est effectuée systématiquement avant toute mesure STS. Les spectres ARPES sont enregistrés à Nancy avec une énergie de photon de 21.22eV ou bien sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL. Les mesures complémentaires en synchrotron ont pour avantage du choix de la polarisation de la lumière ainsi que la variation de l'énergie des photons incidents. L'énergie de photon choisie lors de ces mesures synchrotron est de 35eV, à l'instar des mesures précédentes réalisées par Vasseur et coll. [3]. Du fait de l'ordre prononcé des polymères obtenus sur les surfaces de cuivre, le contrôle de l'échantillon par LEED est suffisant pour l'étude détaillée de chaque phase en synchrotron.

Mesure du gap HOMO-LUMO : prise en compte de l'effet "many-body" : Rappelons que les états électroniques des systèmes moléculaires tels que calculés par les méthodes *ab initio*, sont des fonctions d'ondes à un électron. L'état fondamental du système est lui décrit par une fonction d'onde à N électrons, résultat du produit antisymétrique de l'ensemble des états mono-électroniques occupés. De même, la densité d'état du système ainsi que son énergie totale sont données par la sommes des différentes densités et énergies correspondant à l'ensemble des fonctions d'ondes à un électron occupées.

La spectroscopie d'électrons se base sur l'excitation du système, en l'écartant de son état fondamental. Cela peut être réalisé soit en retirant des électrons provenant des états occupés (photoémission), soit en les injectant dans les états inoccupés (photoémission inverse). Lorsqu'un système est sondé par photoémission, le système à N électrons, dans son état fondamental $|N, 0\rangle$ (d'énergie E_0^N) absorbe un photon, ce qui l'excite et l'entraîne vers un état excité $|N, s\rangle$. Dans l'approximation soudaine, où le photoélectron émis n'interagit que très peu avec le système, on peut écrire

$$|N, s\rangle = |N - 1, s\rangle \otimes |\vec{k}\rangle \quad (2.7)$$

où $|N - 1, s\rangle$ désigne un état excité du système à $N-1$ particules, d'énergie E_s^{N-1} et \vec{k} la fonction d'onde décrivant un électron dans le vide, d'énergie E_{cin} . La transition décrite s'effectue si et seulement si

$$h\nu = E_s^{N-1} + E_{cin} - E_0^N \quad (2.8)$$

Nous pouvons alors définir l'énergie d'ionisation E_I correspondant à l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron du système ainsi que l'affinité électronique E_A qui représente l'énergie minimum gagnée par le système lors de l'injection d'un électron :

$$E_I = E_0^{N-1} - E_0^N \quad (2.9)$$

$$E_A = E_0^{N+1} - E_0^N \quad (2.10)$$

où E_0^i représente l'état fondamental à i électron (ici $i=N-1, N, N+1$). Si on néglige l'ensemble des interactions entre particules, E_0^{N-1} est donnée par la somme des énergies des fonctions d'onde mono-électronique, jusqu'au niveau $N-1$. E_I est alors l'énergie du dernier niveau occupé, c'est à dire pour un système moléculaire, l'état HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). L'affinité électronique correspond à l'occupation de l'état LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) lorsque les interactions entre particules sont négligées. Toutefois, lorsque les interactions sont non négligeables, E_I s'écarte de l'énergie de l'état HOMO d'une valeur correspondant à la partie réelle de la self-energy du système. On retrouve dans cette dernière, les effets d'écrantage dynamique non local du gaz d'électrons ainsi que les effets polaroniques qui se manifestent par une déformation de la structure moléculaire pour compenser l'injection ou le retrait d'une charge [129]. Finalement, le gap sondé par spectroscopie d'électrons est en réalité la différence d'énergie entre l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique.

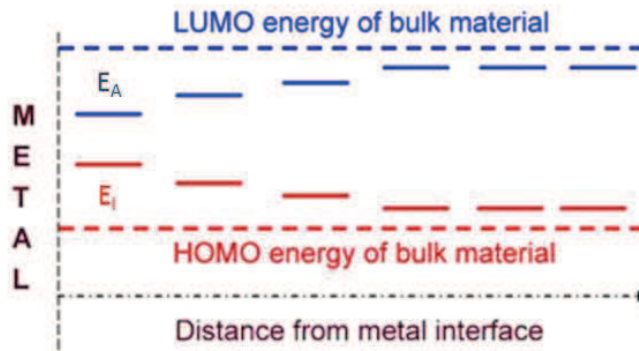


Figure 2.52: Evolution des niveaux d'ionisation (E_I) et d'affinité électronique (E_A) en fonction de la distance molécule surface. Lorsque la molécule est en phase gazeuse, i.e. distance molécule-surface grande, les interactions entre ces dernières peuvent être négligées et le gap HOMO-LUMO est souvent assimilé à la différence d'énergie entre E_A et E_I par abus de langage. Adapté de [129].

Il est montré que lorsque la molécule est en phase gazeuse, l'interaction entre cette dernière et la surface est alors nulle. Le gap E_I-E_A tend vers le gap HOMO-LUMO comme le montre la figure 2.52. Par abus de langage, nous appellerons dans cette thèse ce gap (ainsi que dans de nombreuses publications), le gap HOMO-LUMO.

Il est important de noter que la comparaison des résultats expérimentaux du gap HOMO-LUMO avec les prévisions théoriques doit être prise avec précaution. En effet, les

méthodes DFT ne prennent pas en compte les corrélations électroniques, et conduisent en général à une minimisation du gap. Un calcul purement moléculaire basé sur les méthodes Hartree-Fock ont tendance à l'inverse, à surestimer le gap. Ruffieux et coll. reportent la mesure du gap HOMO-LUMO des nanorubans de graphène (7-AGNRs) élaboré sur Au(111). La mesure STS du gap révèle un état HOMO situé à -0.7eV et un état LUMO à 1.6eV . Le gap théorique donné par LDA (une méthode DFT) est de 1.6eV , ce qui est largement inférieur à la valeur expérimentale de 2.3eV . L'explication principale de cet écart est que les interactions électron-électron qui jouent un rôle prédominant dans les nanorubans de graphène ne sont pas prises en compte dans un tel calcul. Ainsi en utilisant des calculs issus de l'approximation GW qui comprend les effets de corrélation, pour un nanorubban de graphène 7-AGNR isolé, le gap est de 3.7eV . Une correction liée à la présence du substrat permet de ramener la valeur théorique du gap proche de celle mesurée expérimentalement, cette correction est discutée ultérieurement [163].

Influence du travail de sortie sur le positionnement du gap HOMO-LUMO : De manière générale, plus le travail de sortie est faible, plus les niveaux du polymère ont tendance à se décaler vers les états occupés, comme illustre la figure 2.53.

D'une part, on peut citer la différence intrinsèque des travaux de sortie des différents métaux nobles (Au, Ag, Cu), mais aussi remarquer que la structure cristalline de la surface peut également entraîner une modification du travail de sortie. Ainsi on ne mesure pas le même travail de sortie pour le Cu(110) et le Cu(111) par exemple (4.48eV contre 4.94eV respectivement [182]). Conformément aux travaux de Basagni et coll., on s'attend à un travail de sortie plus élevé dans le cas d'une vicinale de cuivre (111) par rapport à la surface plane [164], donc à un décalage des niveaux vers les états inoccupés.

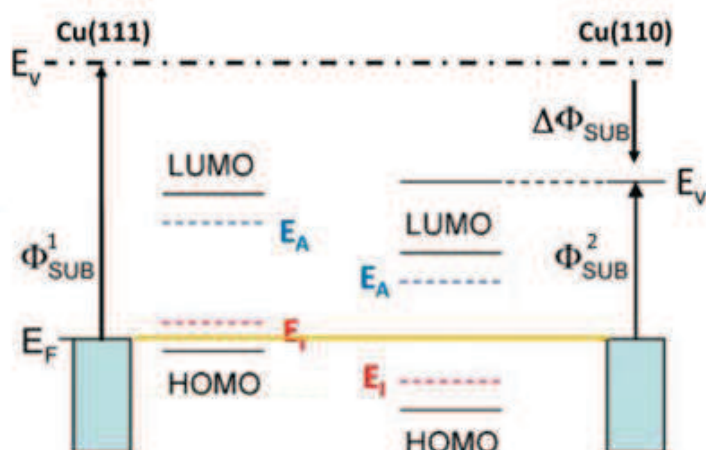


Figure 2.53: Décalage des niveaux d'énergie du polymère en fonction du travail de sortie du matériau. Extrait de [165], adapté de [129].

D'autre part, l'utilisation de molécules halogénées modifie également le travail de sortie

des surfaces métalliques. En effet, les halogènes sont des éléments chimiques qui tendent à ioniser le substrat en captant un électron. Ainsi en évaporant des halogènes sur une surface métallique, l'atome adsorbé sur la surface se charge négativement, créant un dipôle localement avec un moment μ pointant vers le volume du substrat. Cet effet a pour conséquence d'augmenter le travail de sortie de la surface métallique. Néanmoins, tous les halogènes ne présentent pas ce comportement attendu. On observe par exemple une diminution du travail de sortie dans le cas de I/Cu(111) ou encore N/W(110) [183–188]. Ainsi en utilisant différents substrats de cuivre comme support de la polymérisation d'Ullmann, à partir de la dIB et de la dBB, nous nous attendons à observer des décalages des états HOMO-LUMO pour chaque interface.

Rôle de l'interaction avec le substrat : Lorsque des molécules π -conjuguées sont déposées sur des surfaces, de nombreux effets liés à l'adsorption apparaissent : polarisation de la densité électronique des molécules déposées due à une interaction avec la charge image sur le substrat, transfert de charge partielle ou complète via les liaisons covalentes entre les molécules et le substrat, ou encore par tunnelling à travers l'interface, on peut également citer les réarrangements de la surface induits par l'adsorption [129].

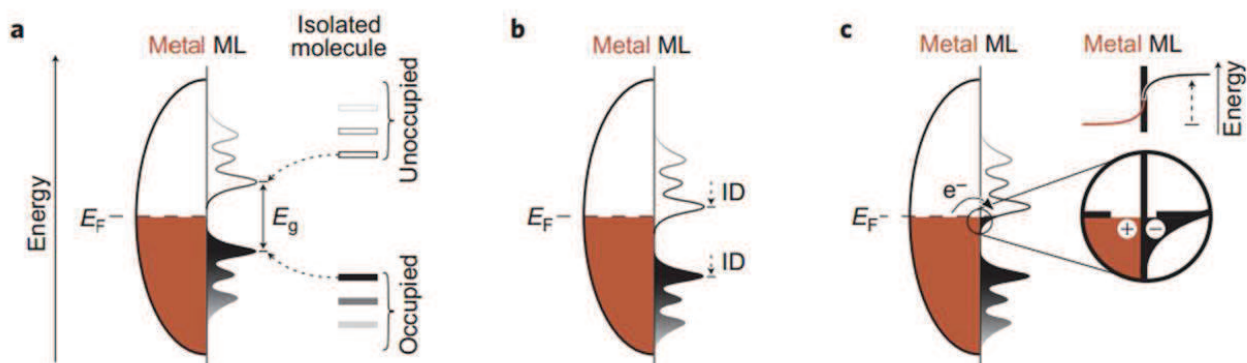


Figure 2.54: Evolution de la structure électronique à l'interface molécule/métale. (a) Elargissement des niveaux moléculaires discrets à l'approche du métal, et réduction du gap observé sur la molécule libre à E_g . (b) Décalage vers les niveaux occupés rigides des états moléculaires par effet dipolaire présent à l'interface (ID) par rapport à E_F . (c) Schéma du mécanisme du blocage de Fermi. Extrait de [127].

Lorsque la molécule approche de la surface, elle est attirée par des interactions faibles et ses niveaux E_A et E_I sont stabilisés, les charges partielles portées par les atomes (négative et positive respectivement) sont attirées par leurs images miroirs dans le métal (figure 2.54(a)). Par conséquent, La HOMO remonte en énergie par rapport à la molécule isolée, et la LUMO redescend, ce qui entraîne une diminution du gap due à l'hybridation avec le substrat métallique. De plus, la molécule approchant repousse la "queue" du nuage d'électrons, qui "fuit" depuis la surface métallique nue vers le vide, dans la direction du substrat. Cela a pour effet de réduire le moment dipolaire intrinsèque de la surface. Le travail de sortie est alors réduit, induisant un décalage rigide de tous les états moléculaires vers les niveaux occupés (figure 2.54(b)). Si,

lors de ce processus, le niveau de Fermi E_F est aligné avec la densité d'état des LUMOs, alors des électrons sont transférés du métal vers la LUMO. Le résultat est montré en figure 2.54(c), on note alors la présence de charge négative sur la molécule, qui est compensée par une région chargée positivement dans le métal. Le dipôle ainsi formé va contribuer à remonter les états moléculaires vers les niveaux inoccupés, interdisant le peuplement des états inoccupés. Ce mécanisme est couramment appelé blocage du niveau de Fermi (ou "Fermi-level pinning" en anglais).

Cependant, des observations expérimentales montrent que les états LUMOs se remplissent, et se situent en dessous de E_F [189–202]. L'étude du dépôt de la molécule 6,13-pentacènequinone (P2O) sur Cu(111) en combinant les mesures XPS et les calculs DFT réalisée par Heimel et coll. montrent qu'un processus permettant de remplir les états LUMOs compense le blocage du niveau de Fermi [127]. Il est montré qu'à l'approche de la surface, la partie centrale de la molécule présentée en figure 2.55. s'hybride fortement avec le substrat métallique comme le montre la figure 2.55(b). Cette modification structurale induite par l'interaction molécule/substrat intègre les ensembles C-C=O-C se situant au milieu de la molécule à la formation de la liaison π . Cela a pour effet de réduire le gap HOMO-LUMO et d'abaisser l'ensemble des états moléculaires de sorte que l'état LUMO soit en dessous du niveau de Fermi (figures 2.55(c)(d)).

Il est alors important de classifier les interactions molécule/substrat puisque ces dernières sont responsables du remplissage des états LUMOs ainsi que l'abaissement de l'ensemble de la structure électronique de la molécule à l'interface avec le substrat.

On distingue les interactions faibles et fortes dans le cas des molécules physisorbées et chimisorbées respectivement.

Ruffieux et coll. montrent que dans le cas du nanoruban de graphène (7-AGNR) élaboré sur Au(111), les interactions avec le substrat sont faibles [163], on parle de molécules physisorbées. A partir du gap calculé en GW (3.7eV), une correction reflétant l'interaction molécule/substrat est ajoutée. Cette correction simule la présence du substrat métallique, et réduit le gap HOMO-LUMO de l'ordre de 1.0-1.4eV. Le gap théorique final obtenu pour 7-AGNR sur Au(111) est alors de l'ordre de 2.7eV, ce qui est très proche du gap expérimental (2.3eV).

Vasseur et coll. ont montré que dans le cas du dBB/Cu(110), le polymère est chimisorbé sur la surface et l'hybridation est forte avec le substrat. Le gap ainsi mesuré est fortement réduit, et a pour valeur 1.15eV [3].

Nous discuterons alors des différents gaps observés dans les interfaces polymère/substrat de cuivre en vue d'établir un lien entre valeur du gap et interaction molécule/substrat.

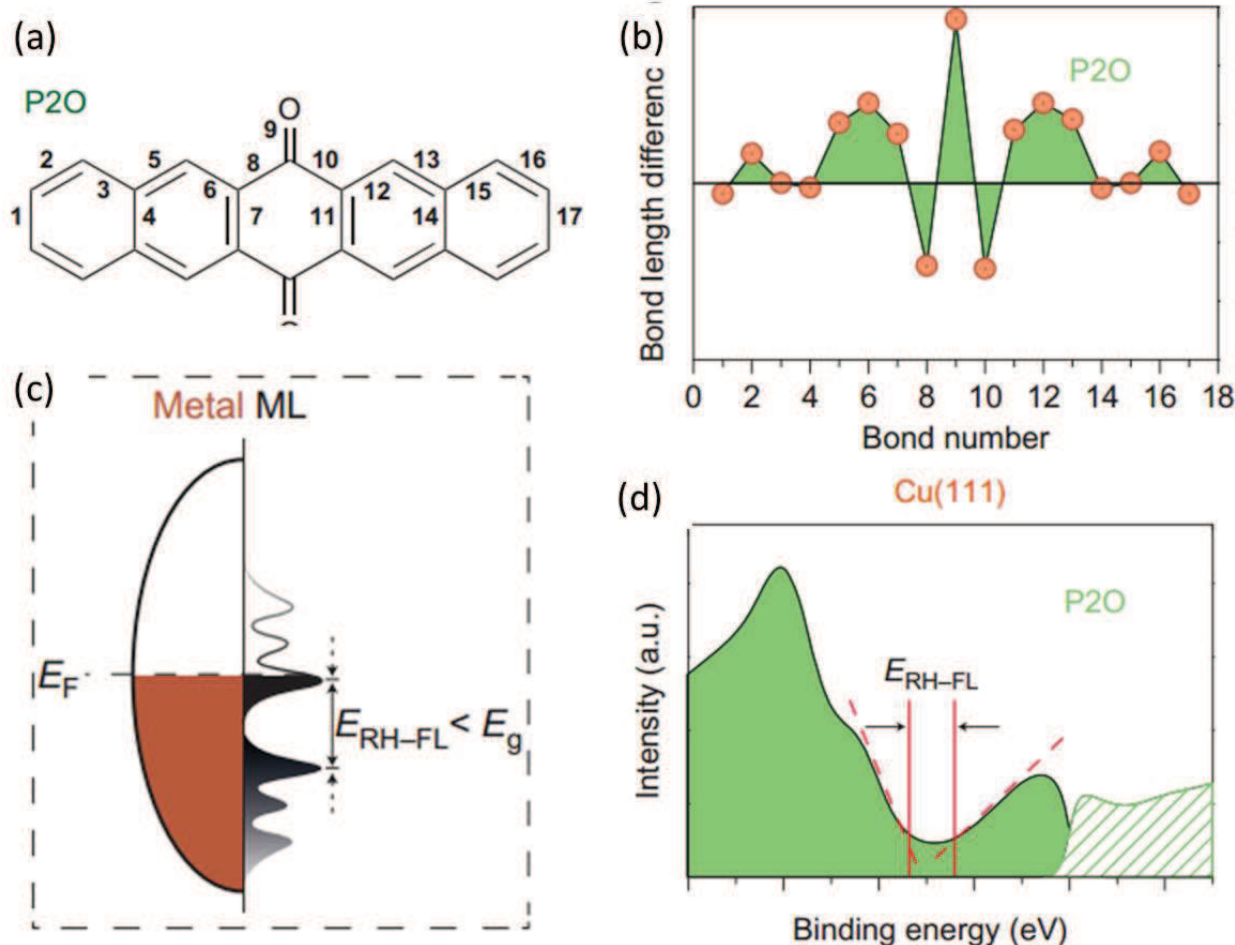


Figure 2.55: (a) Structure de la molécule 6,13-pentacènequinone (P2O). (b) Variations de distances calculées par DFT des différentes liaisons numérotées en (a), ces variations sont induites par l'interaction substrat/molécule. (c) Réduction du gap HOMO-LUMO et abaissement des niveaux d'énergie. (d) DOS calculée, projetée sur la couche de molécule dans le cas de P2O sur Cu(111). Un gap E_{RH-FL} est observé dans la partie occupée. Extrait de [127].

Etat de l'art des propriétés électroniques des PPP sur surfaces : finalement, le nombre d'études reportant la structure électronique des poly-para-phénylènes sur surface est relativement réduit. Une des raisons principales est la difficulté rencontrée lors de la réalisation de polymères ordonnés. En effet, comme nous l'avons présenté dans la section II.1.4., l'obtention d'un polymère hautement ordonné et mono-domaine dépend fortement de la combinaison substrat-molécule précurseur. Toutefois, nous pouvons citer quelques résultats significatifs obtenus très récemment. Nous pouvons citer les travaux de Vasseur et coll. où le PPP est obtenu sur une surface Cu(110) à partir de la molécule de dBB [3], l'étude réalisée par Basagni et coll. sur la surface vicinale d' Au(887) reportent la croissance du PPP à partir de la molécule 4,4"-dibromo-*p*-terphényle [164], ou encore la polymérisation de la molécule 4,4"-dibromoterphényle sur une surface de TiO₂(110)1×1 [132]. Une bande électronique provenant des états moléculaires est observée, elle disperse sur près de 7eV, croisant les états du substrat (figure 2.11). Le paramètre de maille du polymère est reportée de manière générale

égale à 4.4\AA , ainsi le vecteur d'onde caractéristique du sommet de la dispersion est mesuré à $k_{\parallel} = 1.43\text{\AA}^{-1}$ ($2\pi/4.4=1.43$). Cependant la valeur du gap HOMO-LUMO peut changer drastiquement en fonction de l'interface.

II.2.2. Etude par STM de la géométrie du polymère dans les interfaces dBB,dIB/Cu(110),Cu(111)

Nous avons étudié deux halogénures d'aryles et plusieurs substrats de cuivre avec différentes orientations cristallines du dernier plan atomique. Les systèmes étudiés sont alors composés des molécules de 1,4-dibromobenzène (dBB) et 1,4-diiodobenzène (dIB) déposées sur des différentes surfaces de cuivre. En choisissant de travailler avec la dBB ou la dIB, il est possible d'obtenir un polymère unidimensionnel parfaitement ordonné à partir du bloc moléculaire aromatique le plus fondamental qu'est le cycle phényle à l'instar du système obtenu en 2009 par Lipton-Duffin et coll. [1]. Les molécules dBB et dIB sont présentées en figure 2.56 : les deux molécules subissent une déshalogénéation à l'issue d'un dépôt à température ambiante sur les surfaces de cuivre Cu(110) et Cu(111).

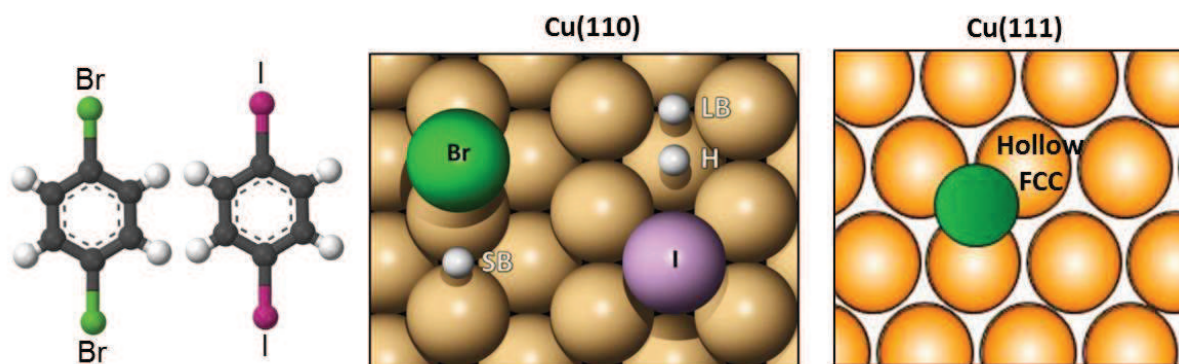


Figure 2.56: Gauche : représentation schématique des molécules di-bromobenzène (dBB) et di-iodobenzène (dIB). Droite : sites d'adsorption du brome et de l'iode sur la surface de Cu(110). Sur la surface Cu(111), l'iode et le brome s'adsorbent tous deux préférentiellement sur le site cfc.

Cependant sur la surface Cu(110), les atomes de brome et d'iode ne présentent pas le même site d'adsorption comme le montre la figure 2.56, Le brome s'adsorbe de préférence sur les sites SB tandis que l'iode se positionne en site H. Cette différence peut mener à différentes reconstructions du polymère sur la surface comme nous allons le voir. Sur la surface de Cu(111), les atomes d'halogènes s'adsorbent de manière identique au site cfc comme illustré dans la figure 2.56.

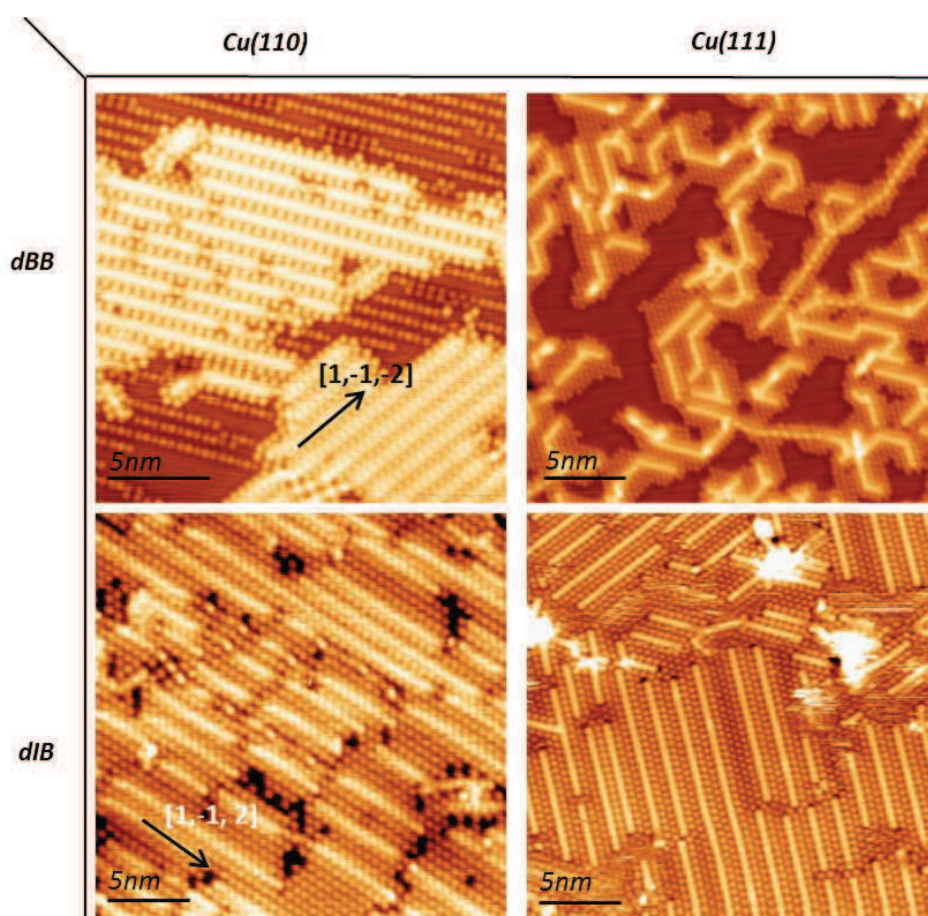


Figure 2.57: Images STM des polymères obtenus sur Cu(110) et sur Cu(111) à partir de la dBB et de la dIB. Les lignes brillantes sont des chaînes de PPP, tandis que les protusions d'apparence sphérique sont les atomes d'halogène.

D'un point de vue structurale, on remarque une similitude entre le polymère obtenu à partir de la dBB et de la dIB (figure 2.57). En effet, tous deux sont alignés selon la direction $[1,-1,\pm 2]$ sur le substrat de Cu(110), et leur périodicité est donc commensurable avec le substrat. De même sur le substrat Cu(111), les polymères obtenus sont placés au niveau des parois de domaines formés par la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ comme discuté dans la section II.1.4.. On note également que les lignes d'halogènes issus de la réaction se placent entre les chaînes de PPP.

Deux observations concernant les différences structurales méritent d'être discutées. D'une part, en comparant les interfaces dIB/Cu(110) et dBB/Cu(110), on note que le polymère est centré entre les deux rangées de brome, mais ce n'est pas le cas pour la dIB. En effet, sur la figure 2.58, deux polymères situées entre des lignes d'iodes sont montrées. Les chaînes d'halogène sont marquées par les lignes pointillées et sont parallèles entre elles. Quant aux polymères, on constate que la périodicité interchaîne de ces derniers est peu visible et seul le polymère est apparent comme ligne brillante. Trois sections différentes peuvent être distinguées : L_1 , L_2 et L_3 . De manière symétrique, L_1 et L_3 sont proches de la rangée d'iode supérieure et inférieure respectivement. Nous pouvons supposer que dans ces sections, le polymère se positionne de manière commensurable sur le substrat de Cu(110), comme dans

l'interface dBB/Cu(110). Toutefois, dans le but de relier les deux sections, le polymère de la section L_2 doit alors adopter des positions d'adsorption différentes. Notons qu'il est difficile d'extraire des informations supplémentaires à partir des images STM. Ici, nous pouvons penser que la différence des sites d'adsorption du brome et de l'iode peut être responsable de cette modification structurale. Le brome se positionne préférentiellement les sites SB alors que l'iode occupe les sites H comme montré sur la figure 2.56.

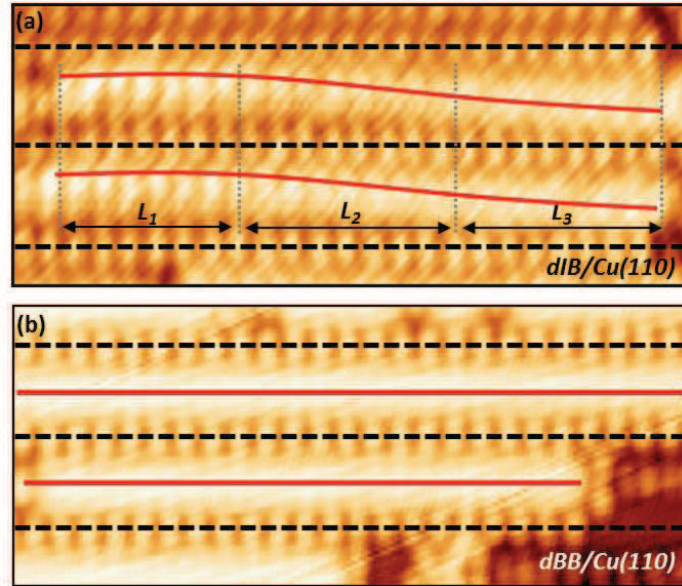


Figure 2.58: (a) Image STM agrandie pour mettre en évidence le "twist" du polymère dans le système dIB/Cu(110). Les lignes pointillées parallèles et horizontales marquent les chaînes d'iode. On appelle les différentes sections L_1 , L_2 et L_3 . (b) Image STM du polymère dBB/Cu(110), les lignes pointillées montrent les atomes de brome et les PPP sont marqués par les lignes rouges parallèles.

D'autre part, sur les deux substrats Cu(110) et Cu(111), nous n'observons pas de domaines ordonnés de grande taille de brome tandis que les images STM révèlent l'existence des domaines d'iode bien définis formés soit par la reconstruction $c(2 \times 2)$ sur Cu(110) soit par la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur Cu(111). La question de l'interaction entre le substrat et l'halogène, ainsi que l'interaction halogène/molécule doit alors être élucidée afin de comprendre la différence observée expérimentalement.

II.2.3. Mesure du gap HOMO/LUMO : influence de l'halogène

Nous présentons ici l'observation des états HOMO et LUMO du polymère dans les interfaces dBB/Cu(110) et dIB/Cu(110). Les gaps HOMO-LUMO ont été mesurés par ARPES. Si l'état LUMO est nettement situé en dessous du niveau de Fermi dans le cas du dBB/Cu(110), il se positionne pour l'interface dIB/Cu(110) juste au niveau de ce dernier. De plus, la présence de deux contributions pour les états HOMO est observée. Nous constatons un transfert de poids spectral d'une contribution à l'autre en changeant d'interface. Nous avancerons alors des hypothèses qualitatives dans le but d'expliquer d'une part le décalage des bandes et d'autre part le transfert de poids spectral des niveaux HOMO. Les dispersions expérimentales des bandes associées aux états HOMO et LUMO obtenues par ARPES pour les interfaces dBB/Cu(110) et dIB/Cu(110) sont exposées en figure 2.59.

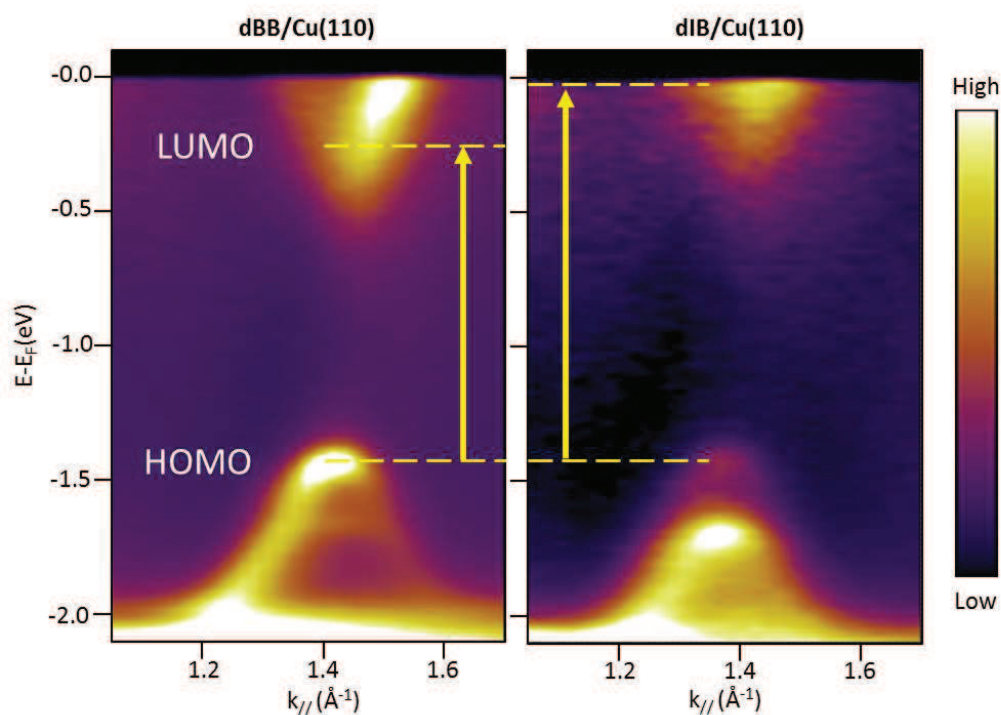


Figure 2.59: Structures de bande expérimentales associées aux systèmes dBB/Cu(110) et dIB/Cu(110) respectivement de gauche à droite.

Observations expérimentales

On note la présence de faible intensité d'une structure située à -1.4eV . Si cette structure a été mesurée par G. Vasseur dans ses travaux de thèse [165], et interprétée comme la contamination de la cellule d'évaporation de dIB par les molécules bromées, nous la réinterprétons comme une structure propre au système dIB/Cu(110). En effet, afin d'éviter tout problème de contamination, nous avons réalisé des nouvelles mesures ARPES en élaborant d'abord l'échantillon dIB/Cu(110). Ainsi, l'hypothèse d'une contamination par le brome est exclue. Nous observons alors par ARPES, la présence de deux états moléculaires dans la partie occupée pour les deux systèmes : un à -1.5eV et l'autre à -1.7eV . Il est également intéressant de remarquer le transfert de poids spectral de l'état situé à -1.5eV vers l'état situé à -1.7eV . D'autre part, l'amplitude du gap HOMO-LUMO dans le cas de l'interface dIB/Cu(110) est plus importante que celle reportée précédemment [3]. En effet, si la LUMO est visible par photoémission dans le cas de la dBB, car le bas de bande se situe en dessous du niveau de Fermi, on ne détecte plus que la "queue" de ces états pour la dIB. Toutefois, l'observation du poids spectral en dessous du niveau de Fermi indique que l'état LUMO reste très proche de ce dernier, conférant ainsi un caractère métallique au polymère dIB/Cu(110). On mesure un gap HOMO-LUMO de 1.15eV dans le cas de dBB/Cu(110) et de 1.5eV dans le cas de dIB/Cu(110). Le caractère métallique du polymère obtenu à partir de la dBB se transforme en une signature très faiblement métallique dans le cas de la dIB due à la remontée de l'état LUMO.

La modification de la structure de bande peut avoir plusieurs origines directement ou indirectement liées à la présence d'halogène.

Analyse qualitative Les calculs DFT de la structure électronique réalisés par notre collaborateur Vincent Meunier (*Rensselaer Polytechnic Institute*, New York), sur le système dBB/Cu(110) tendent à démontrer la faible influence du brome sur la structure de bande du polymère. Les figures 2.60(a)(b) montrent les résultats de calculs DFT en considérant un système PPP/Cu(110) sans brome à la surface et avec des atomes de brome respectivement. Si la différence du décalage vers les états occupés du bas de la bande LUMO est minime (0.36eV avec brome et 0.4eV sans brome), le haut de la bande HOMO subit une légère modification en présence de brome. Des états hybridés apparaissent au niveau du haut de la bande HOMO, et les états du cuivre sont également affectés comme le montre le zoom présenté en figure 2.60(c). On en conclut alors que la contribution des atomes de brome sur l'amplitude ainsi que la dispersion du gap HOMO-LUMO est minime mais subsiste. Basagni et coll. ont également étudié le gap du PPP à partir des molécules 4,4"-dibromo-*p*-terphényle comprenant du brome [164] sur Au(111). Leur calcul DFT, en prenant en compte les lignes de bromes intercalées entre les chaînes de polymères, montre qu'il n'y a pas d'influence significative de l'halogène sur la structure électronique du polymère.

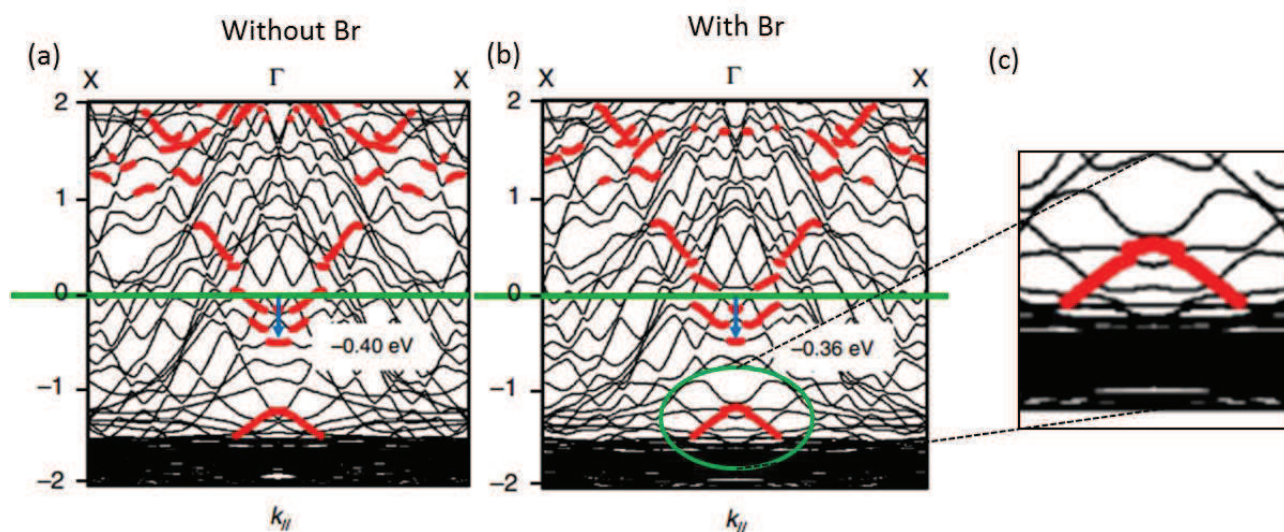


Figure 2.60: (a),(b) Calculs DFT de la structure de bande du polymère sur Cu(110) sans brome à la surface et avec la présence de brome à la surface respectivement. (c) Zoom sur le haut de la bande HOMO. Extrait de 2.63.

Il est aussi possible de déterminer l'influence des halogènes seuls sur les états du substrat. Pour ce faire, des calculs DFT ont été réalisés par nos collaborateurs W. June, S. Lebègue et D. Rocca (équipe *Modélisation Quantique* du laboratoire CRM2, Nancy) en considérant uniquement des atomes d'halogène sur une surface de Cu(110). Les figures 2.61(a)(b) montrent les densités d'états théoriques pour l'interface Br/Cu(110) et l'interface I/Cu(110) respectivement. Les résultats montrent que les états du substrat sont faiblement hybridés avec les états du brome ou de l'iode, on constate également l'apparition des états liants et antiliants associés aux halogènes. Ces derniers sont enfouis dans les états d du cuivre, ce qui les rend difficiles à détecter par spectroscopie. L'effet de l'hybridation entre l'halogène et le substrat est faible sur la surface Cu(110) mais elle est plus importante sur la surface Cu(111), notamment en présence d'iode comme nous allons le voir. Il est possible que le transfert de poids spectral observé entre dBB/Cu(110) et dIB/Cu(110) soit lié à l'hybridation discutée ici, mais nous pouvons écarter cette hypothèse car la position en énergie des deux états des polymères observés restent très sensiblement la même d'un système à l'autre.

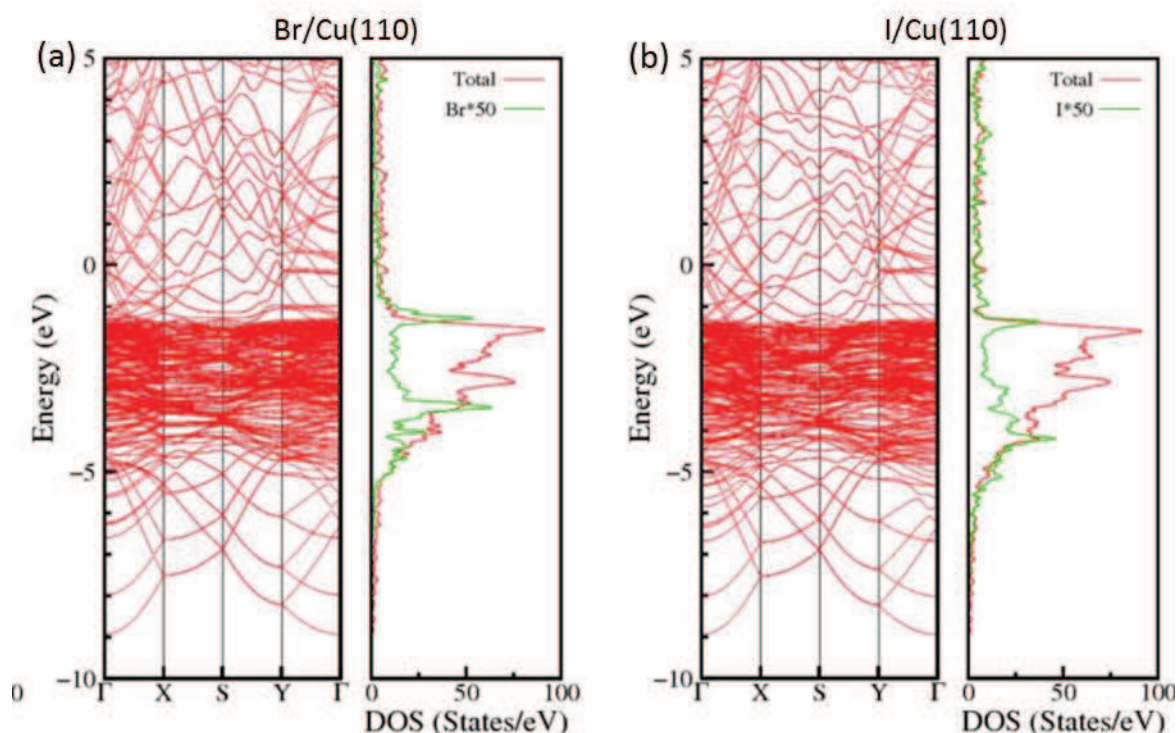


Figure 2.61: (a),(b) Structure de bande calculée par DFT ainsi que la densité d'état des systèmes Br/Cu(110) et I/Cu(110) respectivement.

Une seconde hypothèse basée sur les différentes contributions de la HOMO et HOMO-1 peut être avancée. La figure 2.62 présente les profils d'intensité de photoémission mesurés sur les systèmes présentés en figure 2.59, entre 1.2 eV et 2 eV d'énergie de liaison pour dBB/Cu(110) et dIB/Cu(110). Deux structures distinctes sont observées, l'une située à -1.4 eV et l'autre à -1.7 eV, et on constate un transfert de poids spectral entre les deux contributions d'un système à l'autre. Les distributions spatiales de la densité électronique pour l'état HOMO et l'état HOMO-1 sont exposées en figure 2.62. L'état HOMO est formé par une combinaison linéaire des orbitales du benzène localisées majoritairement sur les carbones de liaison (atomes 1 et 4). Tandis que l'état HOMO-1 provient de la combinaison linéaire des orbitales localisées à l'intérieur de chaque cycle phényle (atomes 2, 3, 5 et 6). Nous pouvons alors penser que dans le cas de la dIB, le polymère formé n'a pas une géométrie plane par rapport au substrat dans les sections L_1 et L_3 . La distribution sur l'ensemble de l'échantillon des sections tournées L_1 et L_3 est plus importante que celle de la section plane L_2 . Ainsi la contribution de l'état HOMO est plus faible que dans le cas de la dBB, où tous les polymères sont dans une géométrie plane par rapport à la surface [2]. Nous pouvons finalement penser que le transfert de poids spectral observé dans nos systèmes correspond à une balance des contributions HOMO et HOMO-1 induite par la géométrie d'adsorption particulière liée à la présence d'iode sur la surface.

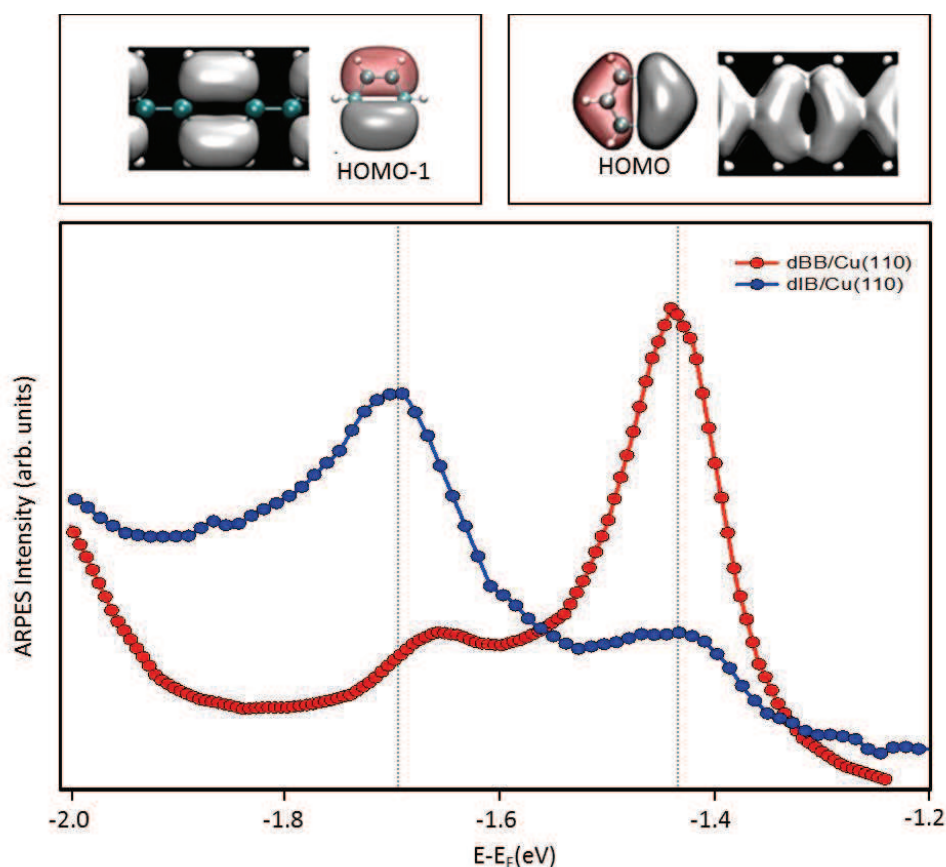


Figure 2.62: Spectres d'intensité ARPES de $-2eV$ à $-1.2eV$ mesurés au $k_{\parallel}=1.43\text{\AA}^{-1}$ pour dBB/Cu(110) (rouge) et dIB/Cu(110) (bleu). La distribution spatiale des orbitales HOMO et HOMO-1 est dessinée sur la partie haute de la figure, adapté de S.I. [164].

De manière similaire, des mesures ARPES réalisées par Basagni et coll. montrent l'existence d'une contribution peu prononcée située en dessous de la bande HOMO dans la structure électronique du PPP sur Au(887). La comparaison avec les calculs DFT montre que cette deuxième bande d'intensité plus faible est issue de l'état HOMO-1 du polymère [164]. Comme dans notre système, le polymère obtenu sur l'or est twisté mais commensurable avec le substrat ce qui pourrait induire une contribution non négligeable de l'état HOMO-1. D'autre part, l'étude théorique de la structure électronique du sexiphényl réalisé par Puschnig et coll. montre que la différence d'énergie entre la HOMO et la HOMO-1 est de $0.5eV$ [203]. L'ordre de grandeur en énergie est similaire à la différence observée dans nos systèmes, celle-ci se réduisant avec l'augmentation de la longueur du polymère.

Augmentation du gap HOMO-LUMO

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer la remontée de la bande LUMO vers les états inoccupés. D'une part, en vue de la différence structurale du PPP dans les deux systèmes, il est légitime de croire que le transfert de charge du substrat vers le polymère est différent. Dans le cas des molécules chimisorbées, le transfert d'électrons depuis le substrat vers la molécule est possible. Ces mécanismes complexes d'hybridation des états moléculaires avec ceux du substrat sont responsables de la faible amplitude du gap observé dans le cas de dBB/Cu(110).

Des calculs DFT montrent que dans ce dernier, la distance séparant le polymère du dernier plan atomique du substrat est de 2.2\AA , ce qui est très faible. L'interprétation donnée est que les états moléculaires du polymère sont fortement hybridés avec ceux du substrat, ce qui peut se traduire par un transfert de charge.

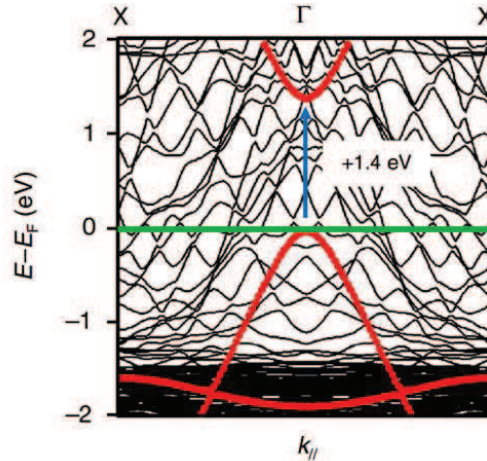


Figure 2.63: Structure de bande théorique calculée par DFT, en augmentant la distance polymère-substrat dans le cas de dBB/Cu(110). On constate un décalage des états moléculaires vers la partie inoccupée. Extrait de [3].

D'une part, le calcul montre qu'en augmentant la distance entre le polymère et la surface de 2.2\AA à 8\AA , l'hybridation est fortement diminuée, les bandes de valence et de conduction calculées sont mieux définies et le gap augmente sensiblement de 1.15 eV à 1.4 eV . D'autre part l'ensemble de la structure électronique se décale vers les états inoccupés : la bande de valence approche le niveau de Fermi et la bande de conduction se situe complètement dans les états inoccupés comme montré sur la figure 2.63.

Dans le cas de dIB/Cu(110), le polymère dans les sections L_1 et L_3 pourrait présenter une rotation (twist) par rapport au plan de la surface à cause de la proximité avec les rangées d'iode. Ainsi dans ces sections, les cycles phényle constituant le polymère se trouvent plus éloignés de la surface, l'interaction avec le substrat de cuivre est alors moindre. Basagni et coll. reportent l'obtention des PPP sur Au(887) où les cycles phényle adjacents sont alternativement tournés dans des sens opposés, de 20° par rapport à l'axe du PPP [164]. Dans cette étude, les états moléculaires sont sondés par ARPES, et le bas de la bande HOMO dans le cas du PPP sur Au(887) est estimé à -1.04 eV . Ce décalage vers le niveau de Fermi de 0.36 eV par rapport au polymère obtenu sur Cu(110) à partir de la dBB incite à penser que le transfert de charge du substrat vers la molécule est moindre, entraînant ainsi un décalage des bandes vers les états inoccupés. Des calculs DFT sont en cours pour élucider l'origine de ce twist observé. De manière générale, le PPP est calculé en phase gaz et peut être twisté [204]. Afin de quantifier l'angle de rotation du plan contenant les cycles phényle dans ces sections L_1 et L_3 , des mesures NEXAFS sont nécessaires.

L'effet de l'halogène sur le transfert de charge semble alors être indirect. Le positionnement de l'iode modifie les interactions halogènes-molécules, et force le polymère à se tordre, réduisant ainsi l'hybridation entre les états moléculaires et ceux du substrat. Le transfert de charge est alors moindre, et la LUMO décalée vers les états inoccupés. D'autre part, le décalage de l'ensemble des bandes peut être causé par une modification du travail de sortie induite par l'adsorption des halogènes sur la surface Cu(110). Ce décalage pourrait expliquer la remontée de l'état LUMO observée sur l'interface dIB/Cu(110). Néanmoins, la position de l'état HOMO est inchangée, ce qui indique que soit l'augmentation du gap compense le décalage, soit le travail de sortie n'a pas d'effet dans ce cas.

Finalement, l'étude du gap HOMO-LUMO en fonction de l'halogène démontre qu'il est possible de modifier le gap. Le polymère dans le système dBB/Cu(110) est métallique ainsi que le gap mesuré sur dIB/Cu(110). L'influence de l'halogène sur les propriétés électroniques du polymère est multiple :

-L'halogène perturbe localement l'arrangement atomique du dernier plan du substrat, peut se polariser et créer des moments dipolaires, ce qui entraînent une modification du travail de sortie.

-Nous avons montré que dans le cas de I/Cu(111), des états hybridés entre le substrat et l'halogène apparaissent. Il sera alors intéressant de mesurer le gap HOMO-LUMO dans le système dIB/Cu(111).

-L'interaction halogène/PPP est aussi primordiale. De manière indirecte, la structure du polymère est changée en présence d'iode, la distance molécule/substrat ainsi que la répartition des recouvrements entre les orbitales moléculaires et les états du substrat sont modifiées. Ces dernières entraînent alors un transfert de charge moindre du substrat vers le polymère. La contribution des états HOMO et HOMO-1 est différente de l'interface dBB/Cu(110), on observe donc le transfert de poids spectral dans la partie occupée, et le gap HOMO-LUMO est également augmenté.

Finalement, l'analyse quantitative à l'aide d'un calcul DFT reste difficile étant donné la géométrie particulière du polymère à l'interface dIB/Cu(110)

Après avoir discuté de l'influence de l'halogène sur les propriétés électroniques, nous pouvons tenter de comparer différents systèmes à base de dBB en modifiant le substrat. L'étude structurale a été discutée dans la section précédente, nous avons considéré la polymérisation sur la surface plane Cu(111) et sur la surface vicinale Cu(775).

II.2.4. Influence du substrat sur la structure électronique du polymère : cas des interfaces dBB/Cu(111) vs dBB/Cu(775)

Roman et coll. ont étudié la variation du travail de sortie induite par l'adsorption d'halogène sur les surfaces (111) des métaux de transition [205]. Il est reporté que l'adsorption de l'iode abaisse le travail de sortie sur Cu(111), tandis que le brome ne semble pas affecter ce dernier. La modification du travail de sortie induite par l'halogène est alors insuffisante pour expliquer le décalage des bandes et l'augmentation du gap HOMO-LUMO puisque comme nous l'avons expliqué précédemment, plus le travail de sortie est faible, plus la bande LUMO se décale vers les états occupés.

Sur les figures 2.64(a)(b) nous présentons les calculs DFT réalisés par nos collaborateurs W. June, S. Lebègue et D. Rocca (*Modélisation Quantique*, CRM2) sur les systèmes Br/Cu(111) et I/Cu(111). L'adsorption des halogènes (Br et I) sur la surface Cu(111) entraîne l'apparition de nouvelles bandes. On observe clairement celles dues aux atomes de d'iode, elles se distinguent des états du substrat (figure 2.64(b)). Nous avons réalisé des mesures ARPES sur le système dIB/Cu(111). Une carte de dispersion est montrée sur la figure 2.64(c), la flèche jaune indique clairement une bande dispersive due à l'adsorption de l'iode. En effet, cet état n'a pas été détecté sur l'interface dBB/Cu(111) probablement dû à son positionnement en énergie, qui coïncide avec les états *d* du substrat. De plus, nous observons cet état dans la phase organométallique et dans la phase polymérique du système dIB/Cu(111), ce qui confirme l'origine de la bande liée à la présence de patch d'halogène. Une étude théorique basée sur les calculs DFT en collaboration avec l'équipe de *Modélisation Quantique* est en cours.

Finalement la forte polarisabilité de l'iode semble avoir des conséquences sur les états du substrat. Roman et coll. montrent que la densité d'état du dernier plan atomique de la surface Cu(111) est fortement modifiée en présence d'iode comparé au chlore (figure 2.64(d)). Une région de déplétion de la densité de charges est créée loin de la surface, en présence d'iode, ce qui favorise un abaissement du travail de sortie. L'accumulation de charges entre l'iode et la surface est signe de la formation d'états covalents associés à la liaison I/Cu(111). Finalement, l'arrangement des atomes de cuivre sous-jacents est également perturbé en présence d'iode [188].

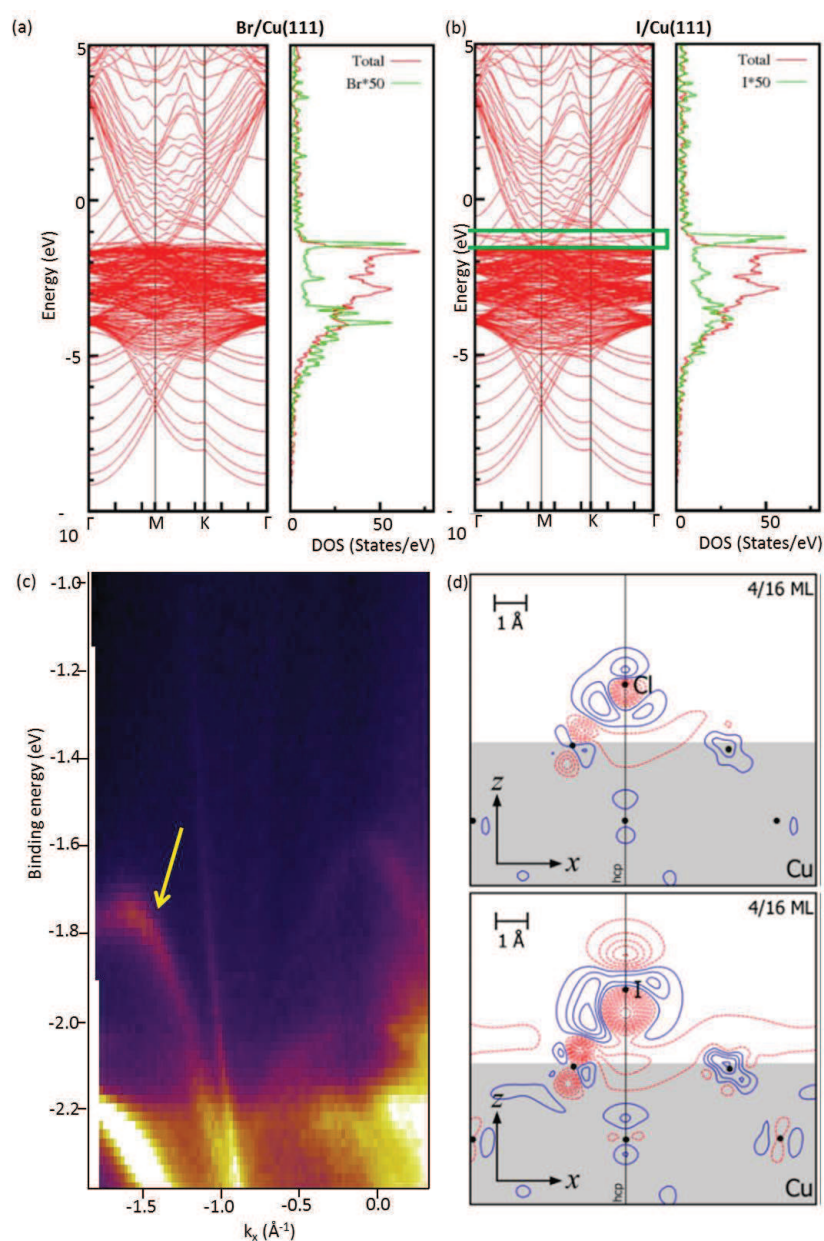


Figure 2.64: (a)(b) Structure de bande calculée par DFT des interfaces Br/Cu(111) et I/Cu(111) respectivement. Dans le cas de l'iode, des états hybridés provenant de l'halogène sont visibles aux alentours de -1eV. (c) Dispersion du système dIB/Cu(111) mesurée par ARPES, dans la phase polymérique. La flèche jaune indique la nouvelle bande originaire de l'iode. (d) Haut et bas : Coupes de la différence de densité de charge aux interfaces Cl/Cu(111) et I/Cu(111) respectivement. Extrait de [188].

Confinement des états LUMOs dans les polymères dBB/Cu(111)

Si les mesures en photoémission sur les polymères de l'interface dBB/Cu(111) semblent être difficiles à cause du manque d'ordre à grande distance des PPP, il est tout de même possible de réaliser des mesures locales par STS. Le résultat de mesures STS le long des polymères est présenté sur la figure 2.65. L'étude est portée sur des polymères composés respectivement de 10, 14 et 22 cycles phényle. L'ensemble des mesures STS est réalisé dans les mêmes conditions, à savoir $T=5K$, la modulation du Lock-in est de 700Hz et 5.6mV *rms*.

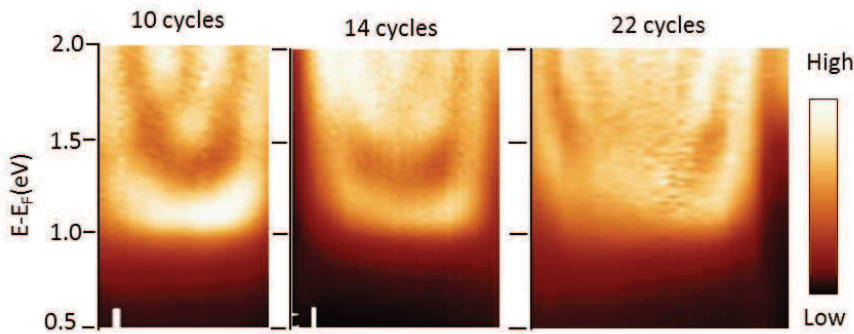


Figure 2.65: Densité d'état locale mesurée par STS pour les premiers états LUMOs du polymère dBB/Cu(111). Mesures effectuées à 5K

A l'instar du système dBB/Cu(110) ainsi que d'autres systèmes présents dans la littérature [165, 206, 207], on observe des modulations de la densité électronique associée aux états LUMOs le long des polymères. Ces modulations peuvent être interprétées comme les premiers modes d'une onde électronique confinée à une dimension. Dans le cas de dBB/Cu(110), il a été montré qu'il est possible d'associer ces états avec les orbitales π du polymère de PPP grâce au modèle de Hückel. La plus grande différence entre le système dBB/Cu(110) et dBB/Cu(111) au point de vue STS est que contrairement au système dBB/Cu(110), où les premiers états LUMO se situent en dessous du niveau de Fermi pour les polymères comportant plus de 22 cycles phényle, nous constatons que sur la surface Cu(111), le premier état LUMO reste au delà du niveau de Fermi. Avec l'augmentation de la longueur des chaînes, le premier état LUMO tend vers une valeur limite. Cette dernière est estimée à 1.2eV au dessus du niveau de Fermi pour le système dBB/Cu(111).

Ce résultat est cohérent avec l'étude publiée par S.Wang et coll. en 2011 où les états LUMOs sont mesurés le long des polymères obtenus à partir de 4,4''-dibromo-*p*-terphenyl [208]. Ces molécules présentent donc deux atomes de brome pour trois cycles phényle, ce qui implique une présence moindre d'atomes de brome sur la surface à l'issue de la polymérisation. Le bas de bande formé par les états LUMOs est observé à 0.9eV au-dessus du niveau de Fermi, ce qui est déplacé de 0.3eV vers les états occupés par rapport à nos mesures. Cet effet peut être expliqué par la quantité de brome sur la surface. En effet, l'électronégativité des halogènes entraîne un décalage vers les états inoccupés lorsque l'on en ajoute sur la surface, en tant qu'accepteurs d'électrons, le brome interfère dans le transfert de charge du substrat vers le polymère [3]. Comme nous l'avons soulevé dans la section II.1.4., le polymère formé à partir

du 4,4"-dibromo-*p*-terphényle est plus ordonné que celui obtenu à partir de la dBB. Les images STM enregistrées par Wang et coll. montrent l'existence de patches de polymères où les chaînes PPP sont alignées parallèlement entre elles, intercalées par une rangée de brome. Dans ce cas, l'écrantage par les polymères voisins peuvent aussi contribuer à la différence observée sur les deux systèmes PPP/Cu(111) [209,210].

Il a été particulièrement difficile d'obtenir la signature de l'état HOMO en STS sur ce système, et il n'y a pas d'étude expérimentale reportée à notre connaissance sur cet état. L'utilisation de l'interface dBB/Cu(775) est nécessaire afin de sonder la partie occupée du polymère. En effet, comme discuté dans la section II.1.4., les polymères obtenus sur la surface vicinale sont parfaitement ordonnés. Ces derniers alignés le long des marches du substrat, ne présentent alors qu'une direction de croissance, ce qui favorise la mesure par photoémission.

Etude du gap HOMO-LUMO dans le système dBB/Cu(775)

La figure 2.66(a) montre un spectre ARPES enregistré parallèlement à la direction des polymères, sur l'interface dBB/Cu(775). Le haut de la bande HOMO est visible, centré en $k_{\parallel}=1.43\text{\AA}^{-1}$, situé à -1.75eV . On note la présence d'une bande intense qui intersecte l'état moléculaire. Cette bande est attribuée à une bande *sp* du substrat Cu(111). Cette bande *sp* est également observée par Basagni et coll. [164] dans l'étude du PPP/Au(887). Comme la plupart des polymères sur surface, l'état LUMO se situe au dessus du niveau de Fermi, dans les états inoccupés, et ne peut être sondé par ARPES. C'est pour cela qu'une étude par spectroscopie tunnel est primordiale. En figure 2.66(b), on a superposé les spectres STS enregistrés sur le substrat de Cu(775) nu (rouge) et sur dBB/Cu(775) dans la phase polymère (bleu). Le spectre rouge présente un saut en intensité situé à 140meV d'énergie de liaison, ce qui correspond à l'état de surface confiné des terrasses (111) du substrat Cu(775). Une structure marquée, d'intensité croissante, et indépendante de l'état de surface du substrat est observée au dessus du niveau de Fermi peut être assimilée à l'état LUMO du polymère sur Cu(775). Sur la figure 2.66(c) nous combinons la densité d'état mesurée par ARPES de -2eV à -1eV , montrant la signature de l'état HOMO avec le spectre STS allant de -1eV à 1eV avec l'état LUMO. Un ajustement par des fonctions lorentziennes donne la position en énergie de ces différents états, on mesure alors le haut de la bande HOMO à -1.75eV en ARPES et le bas de la bande LUMO à 0.43eV en STS. Le gap HOMO-LUMO mesuré expérimentalement est alors de 2.18eV . Celui-ci reste plus faible que le gap théorique du PPP en phase gazeuse qui est de 3.05eV [3].

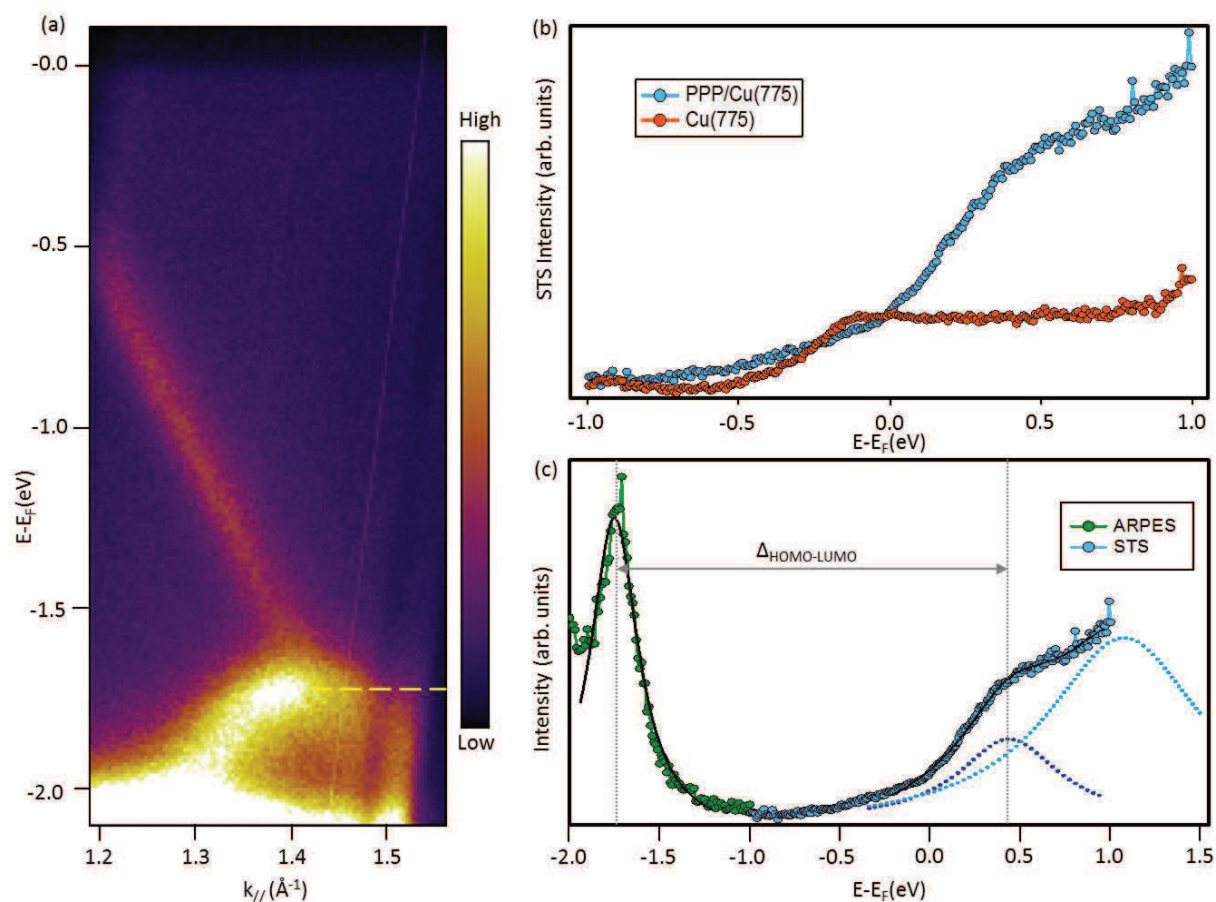


Figure 2.66: (a) Dispersion du haut de la bande HOMO du système dBB/Cu(775) dans la phase polymérique. Le haut de la bande est estimé à -1.75eV et croise une réplique intense de la bande sp du cuivre. (b) Spectres STS enregistré sur le Cu(775) nu (rouge) et sur le polymère (bleu) montrant une contribution assimilée à l'état LUMO à 0.43eV . (c) Superposition d'une coupe à $k_{||} = 1.43\text{\AA}^{-1}$ de l'intensité ARPES avec le spectre STS de la partie inoccupée du polymère. On mesure alors un gap HOMO-LUMO de 2.18eV .

D'une part, comme présenté précédemment, Wang et coll. ont mesuré les états LUMO dans le cas du polymère sur Cu(111) [208]. Néanmoins, la mesure de l'état HOMO n'a pas été reportée. Dans cette étude, le gap HOMO-LUMO a été estimé par des méthodes théoriques, et l'amplitude du gap est de 3.1eV . Cette valeur est proche de celle calculée en phase gazeuse.

D'autre part, Le polymère dans l'interface dBB/Cu(110) a un gap de 1.15eV , ce qui confère au polymère un caractère métallique. Dans le cas du polymère sur la surface vicinale, on trouve une valeur du gap HOMO-LUMO intermédiaire. Il est donc possible de modifier l'amplitude du gap en changeant de substrat. Nous mettons ainsi en évidence la possibilité de moduler les propriétés électroniques du polymère en changeant de substrat, on assiste ici notamment à une transition métal-semiconducteur.

Pour expliquer la modification de la structure de bande observée, nous pouvons principalement évoquer la différence de l'interaction molécule/substrat dans les deux systèmes. On

sait que le polymère est commensurable avec la maille du Cu(110), et incommensurable sur le Cu(775). Ainsi l'hybridation entre états moléculaires et états du substrat est moindre dans le cas de la surface vicinale, où le positionnement des atomes de carbone n'est pas optimal pour le recouvrement des orbitales π .

Il est également intéressant de comparer le système dBB/Cu(775) avec le polymère obtenu sur Au(887) par Basagni et coll. [164]. Le gap HOMO-LUMO dans le cas de la surface vicinale de cuivre est estimé à 2.18eV tandis que sur la vicinale d'or, la valeur atteint 3.3eV. Cette valeur proche de celle du polymère en phase gazeuse montre que l'interaction PPP/substrat est très faible sur l'or. La non-planéité du polymère est caractéristique de la faible interaction. Dans le cas du Cu(775), nous savons que l'interaction molécule/substrat est importante puisque la polymérisation est accompagnée du mécanisme de step-bunching ce qui n'est pas discuté dans les travaux de Basagni et coll.

II.2.5. Conclusion

Dans cette partie consacrée à l'étude des propriétés électroniques, nous nous sommes concentrés sur le rôle de l'halogène et l'influence du substrat sur l'amplitude du gap HOMO-LUMO des poly-para-phénylènes formés à la surface des métaux nobles en particulier le Cu(111) et le Cu(775).

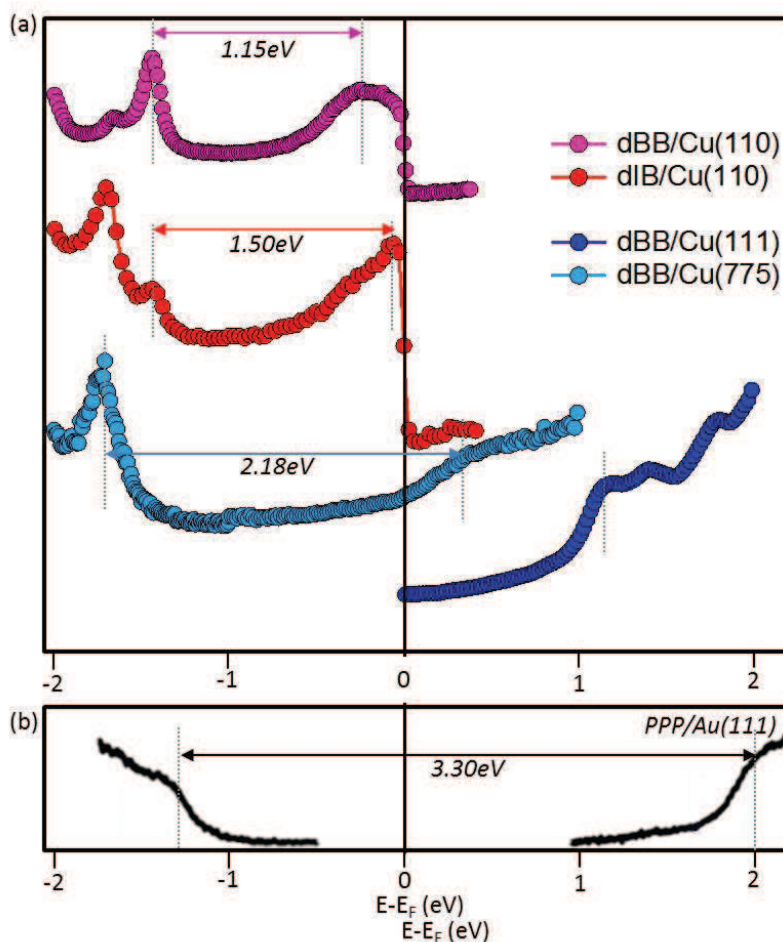


Figure 2.67: (a) Comparaison des gaps HOMO-LUMO obtenu dans différents systèmes sur les surfaces de cuivre. (b) Gap HOMO-LUMO obtenu par STS pour le PPP sur Au(111) obtenu à partir du 4,4-dibromoterphényle. Adapté de [164].

Nous avons montré que les interactions halogène/substrat, polymère/substrat ainsi que halogène/polymère sont intriquées et ne peuvent être responsables du décalage des états et de l'ouverture du gap seules. L'ensemble des gaps HOMO-LUMO mesurés expérimentalement sur les différents systèmes est présenté sur la figure 2.67.

En changeant d'halogène au sein de la molécule précurseur (dBB/Cu(110) vs dIB/Cu(110)), nous parvenons à observer un transfert de poids spectral des états occupés lié à une balance de contribution de la HOMO et HOMO-1. Cette balance provient de la géométrie particulière du polymère en présence de l'iode sur la surface Cu(110), induite par l'interaction halo-

gène/polymère.

Nous avons également observé une remontée de la bande LUMO attribuée à une plus faible hybridation polymère/substrat. En modifiant le substrat utilisé, (dBB/Cu(110) vs dBB/Cu(775)), nous assistons au décalage de l'état LUMO vers les états inoccupés. Dans l'interface dBB/Cu(110), la position en dessous du niveau de Fermi de la LUMO confère un caractère métallique au polymère, tandis que dans l'interface dBB/Cu(775), l'état LUMO se trouve dans les états inoccupés, le polymère a alors un gap de caractère semiconducteur.

Nous concluons en mettant en lumière le fait que les systèmes étudiés dans ce travail ont un gap HOMO-LUMO plus faible que celui calculé en phase gazeuse (3.05eV) ou encore celui mesuré dans le polymère obtenu sur Au(111). Nous attribuons cette faible amplitude du gap à une interaction plus ou moins forte du polymère avec le substrat de cuivre.

Conclusion générale

Au cours de ce mémoire, nous avons présenté l'étude de deux systèmes distincts. D'une part, un supraconducteur haute-Tc à base de fer et d'autre part les interfaces molécules/substrat métallique. Si les deux systèmes sont fondamentalement différents, l'approche expérimentale reste néanmoins la même. Nous avons combiné l'utilisation de deux spectroscopies complémentaires que sont l'ARPES et le STS pour sonder les propriétés électroniques, et ces dernières sont discutées en regard des propriétés structurales déterminées par STM.

Dans un premier temps, nous avons reporté la l'étude d'un supraconducteur non conventionnel $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$. Ce pnicture de fer dopé en Ir de manière optimale a un diagramme de phase intéressant pour l'étude de l'influence de l'ordre magnétique sur la phase supraconductrice. C'est la première étude ARPES sur un supraconducteur possédant une phase réentrante. Le composé dopé en Ir a une phase supraconductrice réentrante ($T_c=22\text{K}$) qui coexiste avec un ordre ferromagnétique ($T_M=18\text{K}$). Si la dispersion électronique dans les directions de hautes symétries autour des points Γ et X sont comparables à celle du composé parent, et que la topologie de la surface de Fermi est globalement inchangée, nous soulevons toutefois quelques résultats inattendus. En effet, la comparaison de la structure électronique entre le composé parent et le composé dopé montre un comportement effectif de dopage en trou, alors que nous pouvons naïvement supposer que la substitution des atomes de fer par l'Ir apporterait des électrons au système. D'autre part, la présence de poches électroniques sous forme de "fleur" au point X est interprétée comme la conséquence d'une transition antiferromagnétique jusqu'alors. Or l'absence de cette transition a été mesurée et reportée dans nos échantillons. Nous avons également observé l'ouverture du gap supraconducteur à 5K par ARPES et par STS, et il est mesuré à 5.5meV . La comparaison avec des ajustements théoriques utilisant la fonction de Dynes montre que l'amplitude du gap ne peut être expliquée par la théorie BCS dans une limite de couplage faible. La disparition du gap à $T=10\text{K}$ coïncide avec la phase résistive induite par l'ordre magnétique des moments Eu^{2+} . Ces résultats à la fois cohérents avec les précédentes études des pnictures de fer (le caractère 3D de la dispersion électronique, la composition des différentes surfaces de Fermi, l'ouverture du gap à faible température), à la fois divergents par rapport à ce qui est attendu, révèlent la complexité des propriétés de ces supraconducteurs à haute-Tc. Ce travail fait l'objet d'une publication Phys. Rev. B.

D'un autre côté, la fabrication et la fonctionnalisation des nanostructures organiques covalentes suscitent un grand intérêt depuis une dizaine d'années. Dans la perspective de pouvoir un jour, intégrer ces molécules dans les composants électroniques, ses efforts sont faits

pour connaître, comprendre et maîtriser les processus de polymérisation sur surface. Depuis la première utilisation avec succès du couplage d'Ullmann sur une surface métallique créant un réseau moléculaire covalent, de nombreuses nanostructures synthétisées via cette réaction ont été produites. Désormais, le contrôle de la croissance, et de la géométrie du produit final est rendu possible par la connaissance d'un des paramètres clés qu'est la combinaison du substrat et de la molécule déposée. Par ailleurs, l'étude des propriétés électroniques des polymères ainsi formés connaît un fort essor depuis peu grâce à la fabrication de réseaux polymériques bien ordonnés. Depuis quelques années, le rôle des halogènes issus de la réaction de déshalogénéation intrigue la communauté. Di Giovannantonio et coll. ont récemment démontré que l'halogène contribue fortement à l'architecture du réseau : l'étape de déshalogénéation diffère d'un halogène à l'autre, la transition organométallique-polymère dépend fortement de l'halogène aussi [171]. Dans notre étude, nous mettons en évidence l'influence indirecte de l'halogène sur les propriétés électroniques. L'hybridation polymère/substrat est diminuée dans le cas de l'interface dIB/Cu(110) par rapport à dBB/Cu(110) du fait de la géométrie particulière de croissance induite par la présence d'iode. L'influence du substrat en tant que catalyseur et support à la réaction est largement discutée également dans les études récentes. Nous mettons en lumière une voie de fabrication de polymères quasi-parfaits qui peut être appliquée sur tous les substrats vicinaux de cuivre. La polymérisation sur surface vicinale de cuivre à partir des molécules dBB est accompagnée d'un mécanisme de reconstruction de la surface, on obtient des terrasses dont la taille est fixée par l'accolement d'une chaîne de brome et d'une ligne de polymère. Ce résultat fait l'objet d'une publication en cours de rédaction. Nous avons montré également que le gap HOMO-LUMO du polymère dépend de la compétition entre les interactions polymère/substrat, halogène/polymère et halogène/substrat. L'ensemble des gaps mesurés sur les interfaces dBB, dIB/ Cu(110), Cu(111), Cu(775) présentent une faible amplitude par rapport à la valeur calculée en phase gazeuse. On observe une variation systématique du gap HOMO-LUMO en fonction de l'hybridation polymère/substrat. L'application de telles structures polymérisées demande encore bien des progrès notamment en terme d'utilisation de substrat non métallique. C'est dans cette perspective que Vasseur et coll. ont récemment étudié le couplage d'Ullmann sur une surface d'oxyde, où les lacunes d'oxygène jouent le rôle de catalyseur. De plus, des travaux portant sur le découplage de la nanostructure du substrat métallique sont réalisés par l'intercalation d'halogène. Rastgoo-Lahrood et coll. reportent la possibilité de l'intercalation des atomes d'iode entre un réseau covalent et la surface Ag(111) après avoir synthétisé les polymères. Les calculs DFT présentés montrent que dans le cas de l'interface intercalée, la densité d'état des molécules est proche de celle de la phase gazeuse, mettant en évidence le découplage entre les molécules et le substrat [134].

Finalement, il est important de noter que même si les interfaces 1,4 di-halogénobenzène/surface de cuivre semblent être les systèmes les plus triviaux pour l'étude du couplage d'Ullmann sur surface du fait de la simplicité de la molécule précurseur, le comportement de cette dernière peut toujours nous surprendre. Une étude en cours réalisée en collaboration avec Galeotti et coll. met en évidence l'existence d'une phase intermédiaire de l'interface dBB/Cu(110), structuralement et chimiquement différente des phases organométalliques et polymériques seules identifiées jusqu'alors.

Bibliographie

- [1] J. Lipton-Duffin et al. Synthesis of polyphenylene molecular wires by surface confined polymerization. *Small*, 5 :592–597, 2009.
- [2] M. Di Giovannantonio et al. Insight into organometallic intermediate and its evolution to covalent bonding in surface-confined Ullmann polymerization. *ACS Nano*, 7 :8190–8198, 2014.
- [3] G. Vasseur et al. Quasi one-dimensional band dispersion and surface metallization in long-range ordered polymeric wires. *Nat. Comm.*, 7 :10235, 2016.
- [4] Bardeen J., Cooper L. N., and Schrieffer J. R. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108 :1175, 1957.
- [5] J. G. Bednorz and K.A. Müller. Possible high Tc superconductivity in the BaLaCuO system. *Z. Phys. B : Condensed Matter*, 64 :189–193, 1986.
- [6] J. Akimitsu. Presentation at Symp. on Transition Metal Oxides. *Sendai*, 10 january, 2001.
- [7] J. Nagamatsu et al. Superconductivity at 39K in magnesium diboride. *Nature*, 410 :63–64, 2001.
- [8] U. B. Paramanik et al. Reentrant superconductivity in $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{As}_2$. *J. Phys. : Condes. Matter*, 25 :265701, 2013.
- [9] U. B. Paramanik et al. Magnetic and superconducting properties of Ir-doped EuFe_2As_2 . *Supercond. Sci. Technol.*, 27 :075012, 2014.
- [10] *High-Temperature Cuprate Superconductors, Experiment, Theory, and Applications*. Springer, 2010.
- [11] L. Boeri et al. Effects of magnetism and doping on the electron-phonon coupling in BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 82 :020506, 2010.
- [12] L. Boeri, O. V. Dolgov, and A. A. Golubov. Is $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ an electron-phonon superconductor? *Phys. Rev. Lett.*, 101 :026403, 2008.
- [13] I. Mazin. Superconductivity gets an iron boost. *Nature*, 464 :183, 2010.
- [14] B. Mansart et al. Ultrafast transient response and electron phonon coupling in the ironpnictide superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 82 :024513, 2010.

- [15] Y. Kamihara et al. Iron-based layered superconductor. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 :3296, 2008.
- [16] D. N. Basov and A. V. Chubukov. Manifesto for a higher T_c. *Nat. Phys.*, 7 :272, 2011.
- [17] D. C. Johnston. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. *Adv. Phys.*, 59 :6, 2010.
- [18] W. Wang et al. Cooperative modulation of electronic structures of aromatic molecules coupled to multiple metal contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :046802, 2013.
- [19] M. Rotter et al. Superconductivity at 38 k in the iron arsenide Ba_{1-x}K_xFe₂As₂. *Phys. Rev. Lett.*, 11 :107006, 2008.
- [20] R. Zhi An et al. Superconductivity at 55K in iron based F-doped layered quaternary compound SmO_{1-x}F_xFeAs. *Chinese Physics Letters*, 25 :2215, 2008.
- [21] C. de la Cruz et al. Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered LaO_{1-x}F_xFeAs systems. *Nature*, 453 :899, 2008.
- [22] I. I. Mazin. Superconductivity gets an iron boost. *Nature*, 464 :183–186, 2010.
- [23] J. Dong et al. Competing orders and spin-density-wave instability in La(O_{1-x}F_x)FeAs. *E.P.L.*, 83 :27006, 2008.
- [24] T. Park et al. Pressure-induced superconductivity in CaFe₂As₂. *J. Phys. : Cond. Matt.*, 20(32) :322204, 2008.
- [25] M. A. Tanatar et al. Interplane resistivity of isovalent doped BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂. *Phys. Rev. B*, 87 :104506, 2013.
- [26] J. Park et al. Electronic phase separation in the slightly underdoped iron pnictide superconductor Ba_{1-x}K_xFe₂As₂. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :117006, 2009.
- [27] J. Paglione and R. L. Greene. High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nat. Phys.*, 6 :645, 2010.
- [28] Y. Xiao et al. Magnetic structure of EuFe₂As₂ determined by single-crystal neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, 80 :174424, 2009.
- [29] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian. What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nat. Phys.*, 10 :97, 2014.
- [30] S. Zapf and M. Dressel. Europium-based iron pnictides : a unique laboratory for magnetism, superconductivity and structural effects. *Rep. Prog. Phys.*, 80 :016501, 2017.
- [31] M. Tachiki et al. Self-induced vortices in magnetic superconductors. *Solid State Commun.*, 34 :19, 1980.

- [32] N. Kurita et al. Phase diagram of pressure-induced superconductivity in EuFe_2As_2 probed by high-pressure resistivity up to 3.2Gpa. *Phys. Rev. B*, 83 :214513, 2010.
- [33] K. Matsubayashi et al. Pressure-induced changes in the magnetic and valence state of EuFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 84 :024502, 2011.
- [34] W. Uhoaya et al. Anomalous compressibility effects and superconductivity of EuFe_2As_2 under high pressures. *J. Phys. : Condens. Matter*, 22 :292202, 2010.
- [35] C. H. Lee et al. Effect of structural parameters on superconductivity in fluorine free LnFeAsO_{1-y} (Ln=La,Nd). *J. Phys. Soc. Jpn*, 77 :083704, 2008.
- [36] Z. Ren et al. Superconductivity induced by phosphorus doping and its coexistence with ferromagnetism in $\text{EuFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :137002, 2009.
- [37] S. Sharma et al. Structural investigations in $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{As}_2$ as a function of Ru and temperature. *Acta. Cryst. B*, 71 :61, 2015.
- [38] W. H. Jiao et al. Anisotropic superconductivity in $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.75}\text{Ru}_{0.25})_2\text{As}_2$ ferromagnetic superconductor. *Europhys. Lett.*, 95 :67007, 2011.
- [39] W. H. Jiao et al. Evolution of superconductivity and ferromagnetism in $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$. *J. Phys. : Conf. Ser*, 400 :022038, 2012.
- [40] Wei Li, Jian Xin Zhu, Yan Chen, and C. S. Ting. First-principles calculations of the electronic structure of iron-pnictide $\text{EuFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ superconductors : evidence for antiferromagnetic spin order. *Phys. Rev. B*, 86 :155119, 2012.
- [41] S. Nandi et al. Anomalous suppression of the orthorhombic lattice distortion in superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :057006, 2010.
- [42] S. Jiang et al. Superconductivity and local-moment magnetism in $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.89}\text{Co}_{0.11})_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 80 :184514, 2009.
- [43] X. B. Chen et al. Cobalt-doping effects in single crystalline and polycrystalline $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ compounds. *Sci. China*, 53 :1212, 2010.
- [44] J. J. Ying et al. Electron spin resonance in $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 81 :052503, 2010.
- [45] M. Nicklas. Competition of local-moment ferromagnetism and superconductivity in Co-substituted EuFe_2As_2 . *J. Phys. : Conf. Ser*, 273 :012101, 2011.
- [46] F. A. Garcia et al. Field dependence of the Eu^{2+} spin relaxation in $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$. *New J. Phys.*, 14 :063005, 2012.
- [47] C. Rumble et al. Competition of 3d/4f orbitals due to competing conductivity and ferromagnetism in Fe/CoAs layers in $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.89}\text{Co}_{0.11})_2\text{As}_2$. *J. Appl. Phys.*, 113 :013907, 2013.

- [48] I. Nowik et al. ^{57}Fe and ^{151}Eu Mossbauer spectroscopy and magnetization studies of $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.89}\text{Co}_{0.11})_2\text{As}_2$ and $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{As}_2$. *New J. Phys.*, 13 :023033, 2011.
- [49] Z. Guguchia et al. Strong coupling between Eu^{2+} spins and Fe_2As_2 layers in $\text{EuFe}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{As}_2$ observed with NMR. *Phys. Rev. B*, 83 :144516, 2011.
- [50] A. Blachowski. Interplay between magnetism and superconductivity in $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ studied by ^{57}Fe and ^{151}Eu Mossbauer spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 84 :174503, 2011.
- [51] M. Matusiak et al. Doping dependence of the Nernst effect in $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$: Departure from Dirac-Fermion physics. *Phys. Rev. B*, 83 :224505, 2011.
- [52] V. H. Tran et al. Tuning superconductivity in $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ with magnetic fields. *Phys. Rev. B*, 85 :052502, 2012.
- [53] V. H. Tran et al. The electronic phase diagrams of the $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ superconductor. *New J. Phys.*, 14 :073052, 2012.
- [54] W. T. Jin et al. Magnetic structure of superconducting $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.82}\text{Co}_{0.18})_2\text{As}_2$ as revealed by single-crystal neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, 88 :214516, 2013.
- [55] Z. Guguchia et al. Muon-spin rotation measurements of the magnetic penetration depth in the iron-based superconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 84 :094513, 2011.
- [56] Z. Ren et al. Suppression of spin-density-wave transition and emergence of ferromagnetic ordering of Eu^{2+} moments in $\text{EuFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 79 :094423, 2009.
- [57] I. Nowik et al. Mossbauer studies of spin density wave-superconducting Fe-As systems. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 217 :012121, 2010.
- [58] L. J. Li. Superconductivity induced by Ni doping in BaFe_2As_2 single crystals. *New J. Phys.*, 11 :025008, 2008.
- [59] W.H. Jiao et al. Anomalous critical fields and the absence of Meissner state in $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.88}\text{Ir}_{0.12})_2\text{As}_2$ crystals. *New J. Phys.*, 15 :11302, 2013.
- [60] C. Liu et al. Evidence for a Lifshitz transition in electron-doped iron arsenic superconductors at the onset of superconductivity. *Nature Physics*, 6 :419, 2010.
- [61] V. B. Zabolotnyy et al. pi-pi electronic order in iron arsenide superconductors. *Nature*, 457 :569–572, 2009.
- [62] S. N. Khan and D. D. Johnson. Lifshitz transition and chemical instabilities in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :156401, 2014.
- [63] A. A. Kordyuk et al. Electronic bands of ferro-pnictide superconductors from ARPES experiment. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 26 :2837, 2013.
- [64] M. Yi et al. Unconventional electronic reconstruction in undoped $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ across the spin density wave transition. *Phys. Rev. B*, 80 :174510, 2009.

- [65] D. J. Scalapino. The case for $d_{x^2-y^2}$ pairing in the cuprate superconductors. *Physics Reports*, 250 :329, 1995.
- [66] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 72 :969, 2000.
- [67] L. Chauviere. Magnétisme et supraconductivité dans les pnictures de fer étudiés par diffusion Raman. *Thèse de doctorat*, 2011.
- [68] M. L. Teague et al. Measurement of a sign-changing two-gap superconducting phase in electron-doped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ single crystals using scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :087004, 2011.
- [69] K. Terashima et al. Fermi surface nesting induced strong pairing in iron-based superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106 :7330, 2009.
- [70] C. Wang et al. Effects of cobalt doping and phase diagrams of $\text{LFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ (L=La and Sm). *Phys. Rev. B*, 79 :054521, 2009.
- [71] H. S. Jeevan et al. Electrical resistivity and specific heat of single-crystalline EuFe_2As_2 : A magnetic homologue of SrFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 78 :052502, 2008.
- [72] J. Mansart. *Magnétisme et némativité dans la famille des nouveaux supraconducteurs au fer*. PhD thesis, Laboratoire de physique des solides, 2016.
- [73] B. Zhou et al. High resolution angle resolved photoemission spectroscopy study of the electronic structure of EuFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 81 :155124, 2010.
- [74] S. de Jong et al. Droplet-like Fermi surfaces in the anti-ferromagnetic phase of EuFe_2As_2 , an Fe-pnictide superconductor parent compound. *EPL*, 89 :27007, 2010.
- [75] G. Adhikary et al. Electronic structure of EuFe_2As_2 . *J. Phys. : Condens. Matter*, 25 :225701, 2013.
- [76] P. Richard et al. Angle-resolved photoemission spectroscopy observation of anomalous electronic states in $\text{EuFe}_2\text{As}_2-x\text{P}_x$. *J. Phys. : Condens. Matter*, 26 :035702, 2014.
- [77] F. Masee et al. Cleavage surfaces of the $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ and $\text{Fe}_y\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ superconductors : a combined STM plus LEED study. *Phys. Rev. B*, 80 :140507, 2009.
- [78] V. Brouet et al. Significant reduction of electronic correlations upon isovalent Ru substitution of BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 105 :087001, 2010.
- [79] V. Brouet et al. Nesting between hole and electron pockets in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0-0.3$) observed with angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B*, 80 :165115, 2009.
- [80] N. Xu et al. Effects of Ru substitution on electron correlations and Fermi-surface dimensionality in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 86 :064505, 2012.

- [81] W. Malaeb et al. Three-dimensional electronic structure of superconducting iron pnictides observed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78 :123706, 2009.
- [82] Y. Zhang et al. Symmetry breaking via orbital dependent reconstruction of electronic structure in detwinned NaFeAs. *Phys. Rev. B*, 85 :085121, 2012.
- [83] T. Shimojima et al. Lifting of xz/yz orbital degeneracy at the structural transition in detwinned FeSe. *Phys. Rev.*, 90 :121111, 2014.
- [84] T. Sato et al. Band structure and Fermi surface of an extremely overdoped iron-based superconductor KFe_2As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 103 :047002, 2009.
- [85] I. A. Nekrasov et al. Electronic structure of prototype AFe_2As_2 and ReOFeAs high-temperature superconductors : a comparison. *JETP Lett.*, 88 :144, 2008.
- [86] S. Ideta et al. Dependence of carrier doping on the impurity potential in transition-metal substituted FeAs-based superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :107007, 2013.
- [87] H. Wadati et al. Where are the extra d electrons in transition-metal-substituted iron pnictides? *Phys. Rev. Lett.*, 105 :157004, 2010.
- [88] T. Berlijn, Chia-Hui Lin, W. Garber, and Wei Ku. Do transition-metal substitutions dope carriers in iron-based superconductors? *Phys. Rev. Lett.*, 108 :207003, 2012.
- [89] S. Thirupathai et al. Orbital character variation of the Fermi surface and doping dependent changes of the dimensionality in $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ from angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 81 :104512, 2010.
- [90] H. Ding et al. Observation of Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Europhys. Lett.*, 83 :47001, 2008.
- [91] Y. Zhang et al. Nodal superconducting-gap structure in ferropnictide superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$. *Nature Physics*, 8 :371, 2012.
- [92] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, and J. P. Garno. Direct measurement of quasiparticle lifetime broadening in a strong-coupled superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 41 :1509, 1978.
- [93] K. Hashimoto et al. Nodal versus nodeless behaviors of the order parameters of LiFeP and LiFeAs superconductors from magnetic penetration depth measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :047003, 2012.
- [94] M. Xia et al. Electronic structure of $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.79}\text{Ru}_{0.21})_2\text{As}_2$ studied by angle resolved photoemission spectroscopy. *J. Phys. : Condens. Matter*, 26 :265701, 2014.
- [95] A. Baumgartner et al. Reentrant phases in electron-doped EuFe_2As_2 : spin glass and superconductivity. *Phys. Rev. B*, 95 :174522, 2017.

- [96] C. Joachim et al. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 408 :541–548, 2000.
- [97] A. Nitzan and M. A. Ratner. Electron transport in molecular wire junctions. *Science*, 300 :1384–1389, 2003.
- [98] J. Fiurásek et al. Intramolecular hamiltonian logic gates. *Physica E*, 24 :161–172, 2004.
- [99] I. Diez-Perez et al. Gate-controlled electron transport in coronenes as a bottom-up approach towards graphene transistors. *Nat. Commun.*, 1 :31, 2010.
- [100] F. Schwarz et al. High-conductive organometallic molecular wires with delocalized electron systems strongly coupled to metal electrodes. *Nano Lett.*, 14 :5932–5940, 2014.
- [101] J. V. Barth et al. Supramolecular architectures and nanostructures at metal surfaces. *Appl. Phys. A*, 76 :645–652, 2003.
- [102] N. Lin et al. Surface-assisted coordination chemistry and self-assembly. *Dalton Trans*, page 2794–2800, 2006.
- [103] S. De Feyter et al. Molecular and supramolecular networks on surfaces : from two-dimensional crystal engineering to reactivity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, page 7298–7332, 2009.
- [104] D. Liu et al. Using azobenzene-embedded self-assembled monolayers to photochemically control cell adhesion reversibly. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 :4406–4408, 2009.
- [105] R. Klajn. Immobilized azobenzenes for the construction of photoresponsive materials. *Pure Appl. Chem.*, 82 :2247–2279, 2010.
- [106] F. Klappenberger. Two-dimensional functional molecular nanoarchitectures - complementary investigations with scanning tunneling microscopy and X-ray spectroscopy. *Progr. Surf. Sci.*, 89 :1–55, 2014.
- [107] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.*, 126 :236–244, 1983.
- [108] S. Hagström et al. Electron spectroscopy for chemical analysis. *Phys. Lett.*, 9 :235–236, 1964.
- [109] K. Siegbahn. Spectroscopy for atoms, molecules and condensed matter. *Nobel Lecture*, 1981.
- [110] J. Stöhr. NEXAFS spectroscopy. *Berlin, Heidelberg, New York*, 1992.
- [111] E. Moulin et al. The hierarchical self-assembly of charge nanocarriers : a highly cooperative process promoted by visible light. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 :2178–2188, 2010.
- [112] N. Giuseppone. Toward self-constructing materials : a systems chemistry approach. *Acc. Chem. Res.*, 45 :2178–2188, 2012.

- [113] E. Moulin, J. Cid, and N. Giuseppone. Advances in supramolecular electronics - from randomly self-assembled nanostructures to addressable self-organized interconnects. *Adv. Mater.*, 25 :477–487, 2013.
- [114] K. Wong and al. Effects of halo substitution on the geometry of arenethil films on Cu(111). *Journal of the American Chemical Society*, 126 :7762–7763, 2004.
- [115] S. Lukas, G. Witte, and C. Woll. Novel mechanism for molecular self-assembly on metal substrates : unidirectional rows of pentace on Cu(110) produced by a substrate-mediated repulsion. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :028301, 2001.
- [116] T. Kawai, H. Tanaka, and T. Nakagawa. Low dimensional self-organization of dna-base molecules on Cu(111) surfaces. *Surf. Sci.*, 386 :124–136, 1997.
- [117] S. Clair et al. Stm study of terephthalic acid self-assembly on Au(111) : hydrogen-bonded sheets on an inhomogeneous substrate. *J. Phys. Chem. B*, 108 :14585–14590, 2004.
- [118] U. Schlickum et al. Chiral kagome lattice from simple ditopic molecular bricks. *J. am. Chem. Soc.*, 130 :11778–11782, 2008.
- [119] M. Bonhringer, K. Morgenstern, and W. Schneider. Two-dimensional self-assembly of supramolecular clusters and chains. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :324–327, 1999.
- [120] G. Pawin et al. A quantitative approach to hydrogen bonding at a metal surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 :12056–12057, 2007.
- [121] V. Faramarzi et al. Light-triggered self-construction of supramolecular organic nanowires as metallic interconnects. *Nature Chemistry*, 4 :485–490, 2012.
- [122] K. Novoselov and A. Geim et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 :666–669, 2004.
- [123] S. Stankovich et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442 :282–286, 2006.
- [124] K. Novoselov et al. Room-temperature quantum hall effect in graphen. *Science*, 315 :1379, 2007.
- [125] M. Treier, N. V. Richardson, and R. Fasel. Fabrication of surface-supported low dimensional polyimide networks. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 :14054–14055, 2008.
- [126] N. A. A. Zwaneveld et al. Organized formation of 2D extended covalent organic frameworks at surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 :6678–6679, 2008.
- [127] G. Heimel et al. Charged and metallic molecular monolayers through surface-induced aromatic stabilization. *Nature Chem.*, 5 :187–194, 2013.
- [128] A. Kahn, N. Koch, and W. Gao. Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and pi-conjugated molecular films. *Journal of POLYMER Science Part B : Polymer Phycsis*, 41 :2529–2548, 2003.

- [129] S. Braun, W. Salaneck, and M. Fahlman. Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces. *Adv. Mater.*, 21 :1450–1472, 2009.
- [130] N. Koch. Energy levels at interfaces between metals and conjugated organic molecules. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20 :184008, 2008.
- [131] Y. Makoudi et al. Complete supramolecular self-assemblies on a silicon surface at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 :6670–6671, 2008.
- [132] G. Vasseur et al. Pi-band dispersion along conjugated organic nanowires synthesized on a metal oxide semiconductor. *J.A.C.S.*, 138 :5685–5692, 2016.
- [133] M. Oehzelt et al. The molecular orientation of para-sexiphenyl on Cu(110) and Cu(110)p(2x1)O. *Chem. Phys. Chem.*, 8 :1707–1702, 2007.
- [134] A. Rastgoo-Lahrood et al. Post-synthetic decoupling of on-surface-synthesized covalent nanostructures from Ag(111). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 :7650–7654, 2016.
- [135] A. Rastgoo-Lahrood et al. Reversible intercalation of iodine monolayers between on-surface synthesised covalent polymethylene network and Au(111). *Nanoscale*, 9 :4995–5001, 2017.
- [136] F. Ullmann and J. Bielecki. Uber synthesen in der biphenylreihe. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 34 :2174, 1901.
- [137] M. Xi and Brian E. Bent. Iodobenzene on Cu(111) : formation and coupling of adsorbed phenyl groups. *Surf. Science*, 178 :19–32, 1992.
- [138] J. Bjork et al. Mechanisms of halogen-based covalent self-assembly on metal surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 135 :5768–5775, 2013.
- [139] C. Zhang et al. Formation of polyphenyl chains through hierarchical reactions : Ullmann coupling followed by cross-dehydrogenative coupling. *Chem. Commun.*, 51 :495–498, 2015.
- [140] W. Wang et al. Single-molecule resolution of an organometallic intermediate in a surface supported Ullmann coupling reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 133 :13264, 2011.
- [141] H. Walch et al. Material and orientation dependent reactivity for heterogeneously catalyzed carbon-bromine bond homolysis. *J. Phys. Chem. C*, 114 :12604, 2010.
- [142] J. Park. Interchain interactions mediated by Br adsorbates in arrays of metal organic hybrid chains on Ag(111). *J. Phys. Chem. C*, 115 :14834–14838, 2011.
- [143] E. A. Lewis et al. Atomic-scale insight into the formation, mobility and reaction of Ullmann coupling intermediates. *Chem. Commun.*, 50 :1006–1008, 2014.
- [144] Q. Fan et al. Surface-assisted formation, assembly, and dynamics of planar organometallic macrocycles and zigzag shaped polymer chains with C-Cu-C bonds. *ACS Nano*, 8 :709–718, 2014.

- [145] M. Chen et al. Combined photoemission and scanning tunneling microscopy study of the surface assisted Ullmann coupling reaction. *J. Phys. Chem. C*, 118 :6820–6830, 2014.
- [146] I. Pis et al. Surface-confined polymerization of hydrogenated polyacenes : the case of dibromotetracene on Ag(110). *J. Phys. Chem. C*, 120 :4909–4918, 2016.
- [147] D. Barton et al. Formation of organometallic intermediate states in on-surface Ullmann couplings. *Chem. Eur. J.*, 23 :6190–6197, 2017.
- [148] M. Bieri et al. Two-dimensional polymer formation on surfaces : insight into the roles of precursor mobility and reactivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 132 :16669–16676, 2010.
- [149] M. Di Giovannantonio et al. Mechanistic picture and kinetic analysis of surface-confined Ullmann polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 138 :16696–16702, 2016.
- [150] M. Yang. CH₃I and C₂H₅I on Au(100) : adsorption and reaction. *Surf. Sci. A*, 325 :102–120, 1995.
- [151] J. Novak et al. Crystal growth of para-sexiphenyl on clean and oxygen reconstructed Cu(110) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :14675–14684, 2011.
- [152] S. Rousset. Self-ordering of Au(111) vicinal surfaces and application to nanostructure organized growth. *J. Phys. : Condens. Matter(2003)*, 15 :S3363–S3392, 2003.
- [153] Y. W. Mo et al. Surface self-diffusion of Si on Si(001). *Surf. Sci.*, 268 :275–295, 1992.
- [154] A. Saywell et al. Polymerization on stepped surfaces : alignment of polymers and identification of catalytic sites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 :5096–5100, 2012.
- [155] B. Cirera et al. Synthesis of extended graphdiyne wires by vicinal surface templating. *Nano Lett.*, 14 :1891–1897, 2014.
- [156] N. Reinecke et al. Steps, facets and nanostructures : investigations of Cu(11n) surfaces. *Appl. Phys. A - Mater. Sci. Process.*, 75 :1–10, 2002.
- [157] D.A. Walko et al. Structure of Cu(115) : Clean surface and its oxygen-induced facets. *Phys. Rev. B*, 59 :15446, 1999.
- [158] N. Reinecke et al. The kinetics of oxygen-induced faceting of Cu(115) and Cu(119) surfaces. *Surf. Sci.*, 454 :94, 2000.
- [159] D.A. Walko et al. Surface structure of O/Cu(104) facets determined by X-ray diffraction. *Surf. Rev. Lett.*, 6 :851, 1999.
- [160] Q. Chen et al. Surface faceting induced by adsorbates. *Prog. Surf. Sci.*, 73 :59–77, 2003.
- [161] J. Kröger et al. Molecules on vicinal Au surfaces studied by scanning tunneling microscopy. *J. Phys. : Condens. Matter*, 8 :S51–S66, 2006.

- [162] M. Fanetti et al. Long-range-ordered, molecular-induced nanofaceting. *Adv. Mater.*, 18 :2963–2867, 2006.
- [163] P. Ruffieux et al. Electronic structure of atomically precise graphene nanoribbons. *ACS Nano*, 6 :6930–6935, 2012.
- [164] A. Basagni et al. Tunable band alignment with unperturbed carrier mobility of on-surface synthesized organic semiconducting wires. *ACS Nano*, 10 :2644–2651, 2016.
- [165] G. Vasseur. Etude par ARPES et STS des propriétés électroniques de réseaux métalliques et organiques nanostructurés. *PhD thesis*, Université de Lorraine, 2014.
- [166] D. M. Rampulla, A. J. Gellman, and D. S. Sholl. Bromine atom diffusion on stepped and kinked copper surfaces. *Surf. Sci.*, 600 :2171–2177, 2006.
- [167] J. Inukai, Y. Osawa, and K. Itaya. Adlayer structures of chlorine, bromine, and iodine on Cu(111) electrode in solution : in-situ STM and ex-situ LEED studies. *J. Phys. Chem. B*, 102 :10034–10040, 1998.
- [168] B. V. Andryushechkin et al. Chlorine adsorption on Cu(111) revisited : LT-STM and DFT study. *Surf. Sci.*, 639 :7–12, 2015.
- [169] P. Tejedor, P. Smilauer, C. Roberts, and B. A. Joyce. Surface-morphology evolution during unstable homoepitaxial growth of GaAs(110). *Phys. Rev. B*, 59 :2341, 1999.
- [170] N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard, and H.-J. Ernst. From meandering to faceting, is step flow growth ever stable? *Phys. Rev. Lett.*, 91 :226103, 2003.
- [171] G. Galeotti et al. The role of halogens in on-surface ullmann polymerization. *Faraday Discuss* ;, 204 :453–469, 2017.
- [172] Vasquez R.P. CuBr by XPS. *Surf. Sci. Spectra*, 2 :144–148, 1993.
- [173] M. X. Yang et al. NEXAFS studies of halobenzenes and phenyl groups on Cu(111). *Surf. Sci.*, 341 :9–18, 1995.
- [174] J. Stor. NEXAFS spectroscopy. *Springer-Verlag : Berlin, Heidelberg, New York*, 2003.
- [175] Pettersson L. G. M., Agren H., Luo Y., and Triguero L. Benzene adsorbed on Cu(110) : theoretical X-ray absorption, emission and shake calculations. *Surf. Sci.*, 408 :1–20, 1998.
- [176] M. Weinelt et al. Electronic structure of benzene on Ni(100) and Cu(110) : an X-ray spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 58 :7351, 1998.
- [177] NguyenM. T., Pignedoli C. A., and D. Passerone. An ab-initio insight into the Cu(111) mediated Ullmann reaction. *Phys. Comm. Comm. Phys.*, 19 :154–160, 2011.
- [178] C. Y. Nakakura, G. Zheng, and E. I. Altman. Atomic-scale mechanisms of the halogenation of Cu(100). *Surf. Sci.*, 401 :173–184, 1998.

- [179] F. Pollinger et al. Nanoscale patterning, macroscopic reconstruction, and enhanced surface stress by organic adsorption on vicinal surfaces. *New J. Phys.*, 19 :013019, 2017.
- [180] S. Schmitt, A. Scholl, and E. Umbach. Long-range surface faceting induced by chemisorption of PRCDA on step Ag(111) surfaces. *Surf. Sci.*, 643 :59–64, 2016.
- [181] S. Schmitt, A. Scholl, and E. Umbach. Multitude of PTCDA superstructures on Ag(111) and vicinal surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 121 :9860–9868, 2017.
- [182] P. Gartlan, S. Berge, and B. Slagsvold. Photoelectric work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111) and (112) faces. *Phys. Rev. Lett.*, 28 :738–739, 1972.
- [183] E. Bertel, K. Schwaha, and F. P. Netzer. The adsorption of bromine on Pt(111) : observation of an irreversible order-disorder transition. *Surf. Sci.*, 83 :439, 1979.
- [184] W. Erley. Chlorine adsorption on the (111) faces of Pd and Pt. *Surf. Sci.*, 94 :281, 1980.
- [185] E. Shustorovich. Chemisorption phenomena : analytic modeling based on perturbation theory and bond-order conservation. *Surf. Sci. Rep.*, 6 :1, 1986.
- [186] S. K. Jo and J. M. White. Characterization of adsorption states of atomic iodine on Pt(111). *Surf. Sci.*, 261 :111, 1992.
- [187] T. A. Delchar and G. Ehrlich. Chemisorption on single crystal planes : nitrogen on tungsten. *J. Chem. Phys.*, 42 :2686, 1965.
- [188] T. Roman and A. Gross. Periodic density functional calculations on work function change induced by adsorption of halogens on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, 110 :156804, 2013.
- [189] H. Glowatzki et al. Soft metallic contact to isolated C60 molecules. *Nano. Lett.*, 8 :3825–3829, 2008.
- [190] A. Hauschild et al. Molecular distortions and chemical bonding of a large pi conjugated molecule on a metal surface. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :036106, 2005.
- [191] M. Rohlfing, R. Temirov, and F.S. Tautz. Adsorption structure and scanning tunneling data of a prototype organic-inorganic interface : PTCDA on Ag(111). *Phys. Rev. B*, 76 :115421, 2007.
- [192] F. S. Tautz. Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces : the example of PTCDA. *Prog. Surf. Sci.*, 82 :479–520, 2007.
- [193] A. Bendounan et al. Electronic structure of 1 ML NTCDA/Ag(111) studies by photoemission spectroscopy. *Surf. Sci.*, 601 :4013–4017, 2007.
- [194] L. Kilian et al. Role of intermolecular interactions on the electronic and geometric structure of a large pi-conjugated molecule adsorbed on a metal surface. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :136103, 2008.

- [195] J. Ziroff et al. Low energy scale excitations in the spectral function of organic monolayer systems. *Phys. Rev. B*, 85 :161404, 2012.
- [196] S. Duhm et al. Weak charge transfer between an acceptor molecule and metal surfaces enabling organic/metal energy level tuning. *J. Phys. Chem. B*, 110 :21069–21072, 2006.
- [197] S. Duhm et al. PTCDA on Au(111), Ag(111) and Cu(111) : correlation of interface charge transfer to bonding distance. *Org. Electron.*, 9 :111–118, 2008.
- [198] N. Koch et al. Tuning the hole injection barrier height at organic/metal interfaces with (sub)monolayers of electron acceptor molecules. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :101905, 2005.
- [199] N. Koch et al. Optimized hole injection with strong electron acceptors at organic-metal interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :237601, 2005.
- [200] L. Romaner et al. Impact of bidirectional charge transfer and molecular distortions on the electronic structure of a metal-organic interface. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :256801, 2007.
- [201] G. M. Rangger et al. F4TCNQ on Cu, Ag and Au as prototypical example for a strong organic acceptor on coinage metals. *Phys. Rev. B*, 79 :165306, 2009.
- [202] T. C. Tseng et al. Charge transfer induced structural rearrangements at both side of organic/metal interfaces. *Nature Chem.*, 2 :374–379, 2010.
- [203] P. Puschnig and C. Ambrosch Draxl. Density-functional study for the oligomers of poly(para-phenylene) : Band structures and dielectric tensors. *Phys. Rev. B*, 60 :7891, 1999.
- [204] C. Ambrosch Draxl et al. First principles studies of the structural and optical properties of crystalline poly(para-phenylene). *Phys. Rev. B : Condens. Matter. Mater. Phys.*, 1995.
- [205] T. Roman, F. Gossenberger, K. Forster Tonigold, and A. Gross. Halide adsorption on close packed metal electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 :13630–13634, 2014.
- [206] J. Repp, P. Liljeroth, and G. Meyer. Coherent electron-nuclear coupling in oligothiophene molecular wires. *Nature Physics*, 6 :975–979, 2010.
- [207] G. Reecht, H. Bulou, F. Scheurer, and V. Speisser. Oligothiophene nano-rings as electron resonators for whispering gallery modes. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :056802, 2013.
- [208] Shiyong Wang, Weihua Wang, and Nian Lin. Resolving band-structure evolution and defect-induced states of single conjugated oligomers by scanning tunneling microscopy and tight-binding calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :206803, 2011.
- [209] I. Fernandez Torrente, K. Franke, and J. I. Pascual. Spectroscopy of C60 single molecules : the role of screening on energy level alignment. *J. Phys. : Condens. Matter.*, 20 :184001, 2008.

- [210] K. A. Cochrane et al. Pronounced polarization induced energy level shifts at boundaries of organic semiconductor nanostructures. *Nat. Comm.*, 6 :8312, 2015.
- [211] J. Tersoff and R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :1998, 1983.
- [212] J. Tersoff and R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31 :805, 1985.
- [213] J. Bardeen. Tunneling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.*, 6 :57, 1961.
- [214] C. Battaglia. Structural and electronic properties of self-assembled nanostructures on silicon surfaces. *These de doctorat*, 2008.
- [215] J. Kliewer, R. Berndt, and S. Crampin. Scanning tunneling spectroscopy of electron resonators. *New J. Phys.*, 3 :1–22, 2001.
- [216] G. Mahan. Theory of photoemission in simple metals. *Phys. Rev. B*, 2 :4334, 1970.
- [217] C. Berglund and W. Spicer. Photoemission studies of copper and silver : theory. *Phys. Rev. A*, 136 :1030, 1964.
- [218] P. Cardona and L. Ley. Photoemission in solids 1. *Springer Verlag*, 1978.
- [219] L. Wan et al. In situ scanning tunneling microscopy of Cu(110) : atomic structures of halide adlayers and anodic dissolution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 473 :10–18, 1999.

Annexe

I. Techniques expérimentales

I.1. Microscopie et spectroscopie à effet tunnel

Le STM (Scanning Tunneling Microscope) est inventé par Binnig et Röhrer en 1982, ce qui a permis une avancée phénoménale dans le domaine de l'étude des surfaces. Le STM est une technique champ proche qui permet d'imager une surface dans l'espace direct avec une résolution atomique. Le principe du STM se base sur la mesure du courant tunnel I_t entre la pointe du microscope et la surface de l'échantillon. Ce courant transite via l'effet tunnel au travers de la barrière de potentiel formée par le vide. Les mesures se réalisent avec la pointe à quelques angströms de la surface. En effet, le courant tunnel a pour amplitude quelques nano-ampères typiquement, décroît de manière exponentielle en fonction de la distance pointe-échantillon. Ainsi le microscope a une grande sensibilité aux variations du relief de la surface. En combinant l'amplitude du relief, et la position en X et en Y de la mesure, nous pouvons reconstituer une image topographique de la surface. Les mouvements fins de la pointe sont assurés par des céramiques piézoélectriques.

I.1.1. Modèle du courant tunnel

Tersoff et Hamann proposent en 1983 un modèle réaliste de la jonction tunnel, ce modèle est largement utilisé aujourd'hui afin de décrire, et de simuler les mesures STM [211,212]. Le modèle de Tersoff et Hamann se base sur l'expression du courant tunnel établie par Bardeen [213] :

$$I_t(V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{p,s} |M_{p,s}|^2 f(E_p) [1 - f(E_s + eV)] \delta(E_p - E_s) \quad (2.11)$$

où $|M_{p,s}|$ est la matrice de transition tunnel entre l'état de la pointe Ψ_p et celui de la surface Ψ_s , d'énergies E_p et E_s respectivement. La fonction de Fermi est notée f . La matrice de transfert s'écrit comme :

$$|M_{p,s}| = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int d\vec{S} (\Psi_p^* \vec{\nabla} \Psi_s - \Psi_s \vec{\nabla} \Psi_p^*) \quad (2.12)$$

La contribution de Tersoff et Hamann consiste à faire l'hypothèse que la pointe peut être assimilée à un puits de potentiel sphérique. Ce dernier a une hauteur de barrière Φ_p correspondant au travail de sortie du matériau composant la pointe. L'expression du courant tunnel devient alors :

$$I_t(V, z) \propto \frac{eV^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) \rho_p(E + eV) T(E, z) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (2.13)$$

Les densités d'état de la pointe et de la surface sont notées ρ_p et ρ_s respectivement, $T(E, z)$ est le coefficient de transmission défini comme suit :

$$T(E, z) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{m_e [2\bar{\Phi} - 2E + eV]} z\right) \quad (2.14)$$

Avec $2\bar{\Phi} = \Phi_s + \Phi_p$. Il faut également supposer que la barrière de potentiel formée par le vide compris entre la pointe et la surface est peu déformée par la différence de potentiel appliquée ($eV \ll \bar{\Phi}$). En considérant que la densité d'état de la pointe est constante et que T est indépendant de l'énergie, l'expression du courant tunnel est réduite à :

$$I_t(V, z) \propto e^{-kz} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (2.15)$$

à très basse température, l'expression s'écrit :

$$I_t(V, z, T = 0K) \propto e^{-kz} \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(E) dE \quad (2.16)$$

Le courant tunnel est alors proportionnel à l'intégrale de la densité d'état entre le niveau de Fermi et l'énergie correspondant à la tension appliquée entre la pointe et la surface. Les états sondés dépendent donc de la tension appliquée comme le montre la figure 2.68. En fonction du signe de cette tension, on peut sonder soit les états occupés ($V < 0$) soit les états inoccupés ($V > 0$).

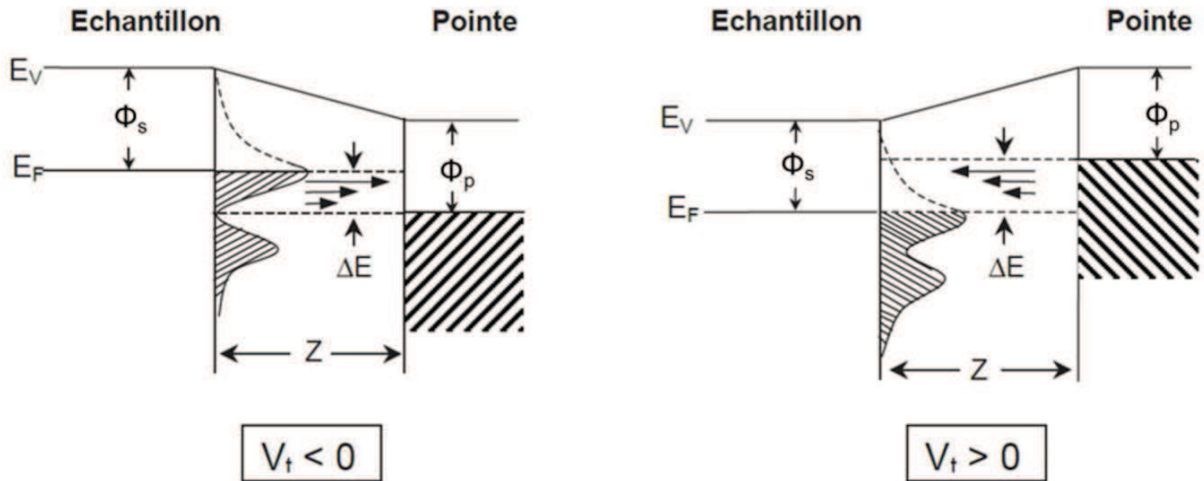


Figure 2.68: Diagramme énergétique de la jonction tunnel entre l'échantillon et la pointe. En fonction de la tension V_t appliquée, les états sondés sont différents.

I.1.2. Application à la microscopie

Comme discuté auparavant, nous pouvons tirer profit de la dépendance exponentielle du courant avec la distance pointe-échantillon afin d'étudier la topographie de la surface. La méthode la plus couramment utilisée consiste à maintenir le courant à une valeur constante I_0 . Ce courant de travail, imposé par l'utilisateur, sert de valeur consigne à une boucle de contre réaction agissant en temps réel sur la hauteur de la pointe (figure 2.68(a)). La surface est alors discrétisée en X et en Y, on enregistre la distance imposée par le courant de travail en fonction de la position de la pointe sur l'échantillon. La reconstruction de ces données donne accès à la topographie de la surface avec une résolution pouvant atteindre l'ordre de quelques angströms. Toutefois, il est important de remarquer que le courant tunnel I_t est non seulement fonction de la distance, mais également de la densité d'état locale de l'échantillon comme le montre l'équation (5). Or, la densité d'état n'est pas constante, les images STM apparaissent alors avec une forte dépendance de la tension appliquée. Un exemple connu est celui de la reconstruction (7×7) du Si(111). Elle apparaît de manière complètement différente en fonction des états sondés comme le montre la figure 2.69(b,c)

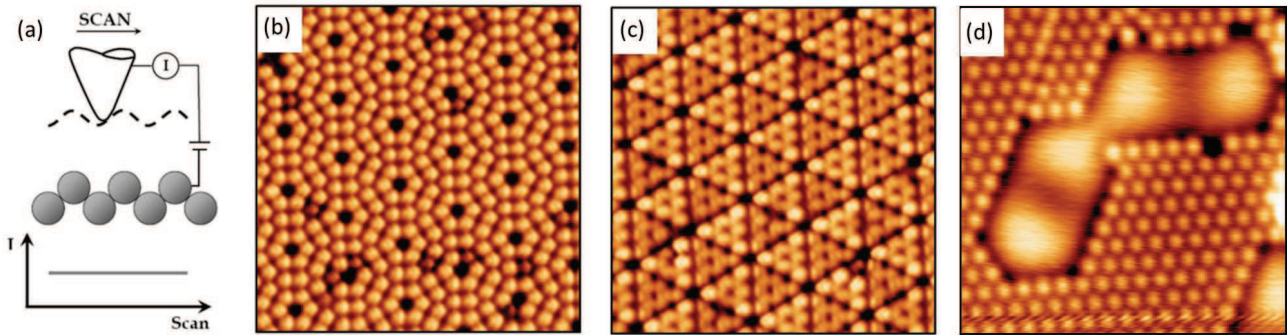


Figure 2.69: (a) Schéma de fonctionnement du STM en mode microscopie asservi en courant. (b)(c) Images STM de la reconstruction (7×7) du Si(111) réalisés dans les états inoccupés et dans les états occupés respectivement. Extrait de [214]. (d) Image STM d'un puits formé par des atomes de brome adsorbés sur Cu(111) ($V=20\text{meV}$). L'intensité inégale au centre du puits reflète le confinement de l'état de surface.

D'autre part, lorsque des très basses tensions sont appliquées, le courant tunnel devient directement proportionnel à la densité d'état au niveau de Fermi :

$$I_t(V, z) \propto e^{-kz} \rho_s(E_F) eV \quad (2.17)$$

Il est alors possible d'observer sur les images topographiques, des structures d'origine électronique. La figure 2.69(d) présente l'exemple du confinement de l'état de surface du Cu(111) dans un puits formé par les atomes de brome.

I.1.3. Application à la spectroscopie

Un second mode de fonctionnement du STM permet de sonder la densité d'état locale de la surface en fonction de la tension appliquée V . C'est le mode spectroscopique appelé STS en anglais (Scanning Tunneling Spectroscopy). Lorsque l'on dérive l'expression du courant tunnel par rapport à la tension, on obtient la conductance (ou conductivité différentielle) tunnel définie comme suit :

$$\frac{\partial I_t}{\partial V}(V) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E)[f'(E - eV)]dE \quad (2.18)$$

En prenant en compte le pic de Dirac comme limite de la dérivée de la fonction de Fermi quand T tend vers 0, la conductance tunnel peut se réexprimer comme une entité proportionnelle à la densité d'état :

$$\frac{\partial I_t}{\partial V}(V, T = 0K) \propto \rho_s(eV) \quad (2.19)$$

Détection synchrone D'un point de vue technique, la mesure de la conductance tunnel est réalisée par une technique de détection synchrone. Une tension V continue est appliquée entre la pointe et la surface, elle est modulée et est de haute fréquence (quelques meV et de l'ordre de 1000Hz). Le courant tunnel ainsi enregistré présente une modulation périodique de la même fréquence. La conductance tunnel est alors obtenue en divisant les valeurs efficaces des composantes sinusoidales de I et de V .

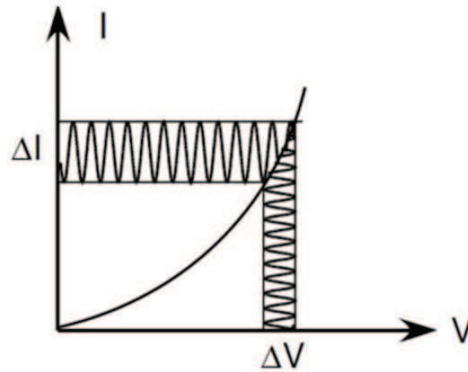


Figure 2.70: Schéma de fonctionnement de la détection synchrone : on présente le comportement $I(V)$ enregistré avec l'application d'une tension comportant une modulation haut fréquence.

Modes spectroscopiques Afin d'explorer la densité d'état de la surface, on peut fixer la pointe au-dessus d'une position choisie, et enregistrer la conductance tunnel lors d'un balayage en tension. Lors du balayage en tension, la boucle de contre réaction est désactivée afin de maintenir la distance pointe surface constante. Les spectres STS montrés dans cette thèse sont donc obtenus dans cette configuration. Il est également possible de représenter l'ensemble des spectres mesurés en tout point d'une zone déterminée. Le résultat présente la conductance dI/dV en fonction des positions X , Y et de l'énergie E . Les variations spatiales de la densité

d'état peut être visible en présentant les spectres sous forme de cartographie d'intensité dans les plans (x,E) ou (x,y) .

Cartes de conductance Finalement, on peut aussi enregistrer la conductance tunnel à une tension donnée V , en maintenant la boucle de contre réaction active pour garder la composante continue de I constante, tout en balayant la surface en X,Y . Ce mode d'acquisition permet d'obtenir des cartes de conductance, et la méthode est peu chronophage. Elle permet d'identifier facilement les effets spectroscopiques liés à la localisation électronique. Cependant, les résultats ainsi obtenus sont à interpréter avec précaution car dans ce cas, la densité d'état n'est plus enregistrée à hauteur constante. L'expression donnée par l'équation (9) n'est plus valable. Klier et coll. discutent de cet effet dans leurs travaux [215], les résultats montrent que les cartes de conductances mesurées et calculées sont en très bon accord, tandis que ces dernières diffèrent drastiquement de la densité d'état théorique.

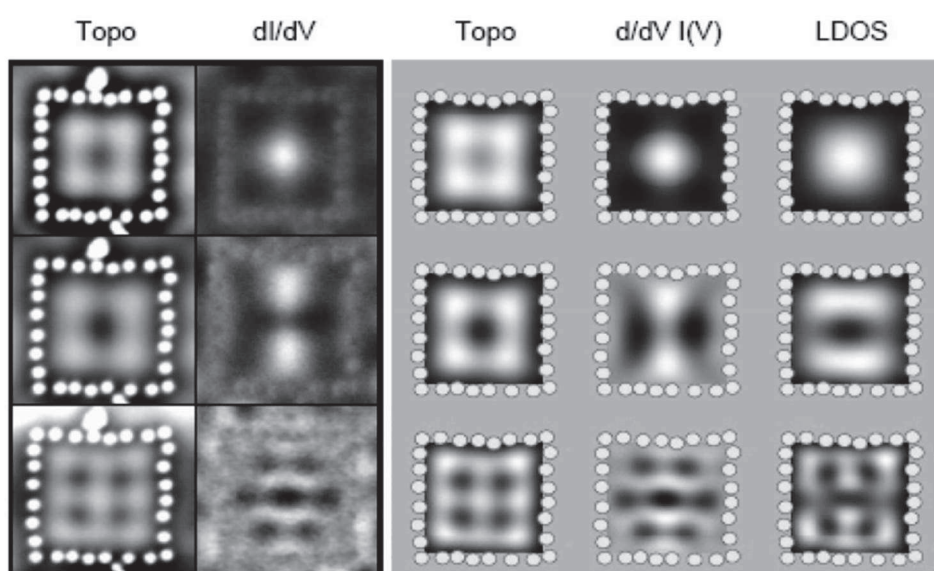


Figure 2.71: Gauche : Mesures expérimentales de topographie et de conductance tunnel enregistrées dans un résonateur formé par des atomes de Mn sur Ag(111), avec la contre réaction active. Droite : Calculs de la topographie, de la conductance et de la LDOS dans un formalisme de diffusion multiple. Adapté de [215]

La technique STS permet de sonder à la fois les états occupés ($V < 0$) et inoccupés ($V > 0$), mais elle n'offre pas de résolution en \vec{k} contrairement à la photoémission.

I.2. Spectroscopie de photoémission

I.2.1. Principe de la photoémission

En 1887, Hertz découvre l'effet photoélectrique et en 1905 Einstein explique le phénomène. Ces travaux donnent naissance à la spectroscopie de photoélectrons (ou photoémission) qui sonde les états électroniques occupés du solide. Dans le cas de la photoémission résolue en angle (ARPES), on mesure la structure de bande du matériau sondé.

Lorsqu'une surface est exposée à un rayonnement UV ou X d'énergie $h\nu$, un processus d'émission d'électrons a lieu si l'énergie des photons incidents est suffisamment élevée. Les électrons ainsi émis, avec l'énergie cinétique E_{cin} respectent la loi de conservation :

$$h\nu = E_{cin} - E_i + \Phi_s \quad (2.20)$$

L'énergie de liaison de l'état initial de l'électron dans le solide est notée $E_i (< 0)$, elle est définie par rapport au niveau de Fermi. On note Φ_s le travail de sortie du matériau.

En fonction du rayonnement utilisé, on fait la différence entre la photoémission UV (UPS) et la photoémission de rayons X (XPS). L'UPS permet de sonder les bandes de valence ($h\nu < 100\text{eV}$) alors que la technique XPS permet de mesurer les états de cœur ($h\nu = 0.1-10\text{ keV}$). Ainsi l'UPS donne accès à la structure de bande du matériau alors que la nature chimique, et les liaisons formées entre les atomes du matériau se reflètent dans la mesure UPS.

Dans le cas de la photoémission résolue en angle, les électrons sont collectés par un analyseur hémisphérique qui les trie en fonction de leur énergie cinétique et de leur angle permettant d'obtenir une cartographie d'intensité en fonction de E et θ via un détecteur bidimensionnel.

I.2.2. Le modèle à trois étapes de la photoémission résolue en angle

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le processus de la photoémission. En 1970 Mahan propose un modèle en une étape où l'Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière est traité en perturbation pour exprimer les probabilités de transition entre l'état initial et l'état final via la règle d'or de Fermi [216]. Ce modèle est toutefois limitée dans la description de l'état final notamment aux abords d'une surface. C'est pourquoi nous discuterons ici plus en détail le modèle introduit par Berglund et Spicer [217]. Ce dernier comporte trois étapes indépendantes : une excitation optique des électrons entre deux états de Bloch du solide, un transfert des photoélectrons vers la surface et finalement le franchissement de la surface par ces derniers.

Excitation optique : Lors du processus de photoémission, un électron dans un état de Bloch initial $|\Psi_{\vec{k}_i}\rangle$ absorbe un photon d'énergie $h\nu$. L'électron excité transite alors vers un état final inoccupé noté $|\Psi_{\vec{k}_f}\rangle$. Pendant cette transition, dans le domaine UV, la quantité de mouvement du photon peut être négligée. Les lois de conservation s'écrivent alors :

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \quad (2.21)$$

$$E_f = E_i + h\nu \quad (2.22)$$

Dans le cas d'une cristal périodique, la loi de conservation du vecteur d'onde est valable modulo un vecteur du réseau réciproque : $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$. De plus, l'intensité de photoémission est directement reliée à la probabilité de transition entre les deux états quantiques, qui dépend de l'élément de matrice de l'Hamiltonien d'interaction $M_{f,i} = \langle \Psi_{\vec{k}_f} | H_{int} | \Psi_{\vec{k}_i} \rangle$.

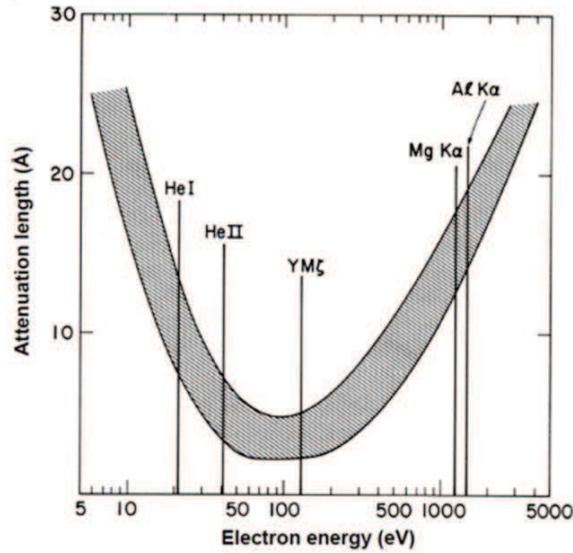


Figure 2.72: Courbe universelle du libre parcours moyens des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique [218]

Transfert vers la surface : La deuxième étape est la propagation de l'électron vers la surface pour pouvoir être émis dans le vide. Au cours du trajet, il peut subir des collisions inélastiques et perdre l'information portée sur l'énergie et le vecteur d'onde de l'état initial, contribuant au fond de diffusion inélastique du spectre. La plupart des électrons collectés proviennent d'une profondeur dans le matériau qui est inférieure à leur libre parcours moyen, et ne contribuent pas au fond de diffusion. La courbe universelle du libre parcours moyen en fonction de l'énergie d'excitation est montrée en figure 2.72. Pour une utilisation en laboratoire, où la raie utilisée est généralement celle de l'HeI, la distance parcourue par les électrons sans collisions à l'intérieur du matériau est de l'ordre de 10 Å. L'UPS est alors particulièrement adaptée à l'étude des films minces et des interfaces.

Franchissement de la surface -Dans la direction parallèle à la surface, lors de la trans-

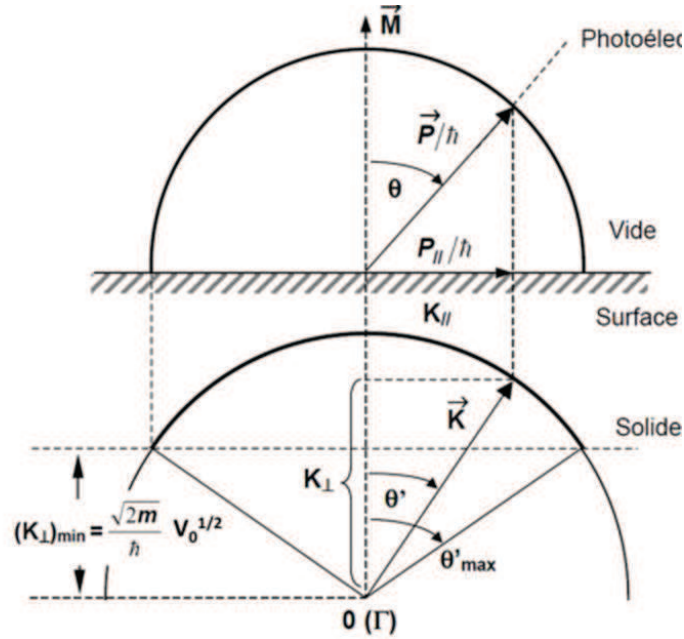


Figure 2.73: Diagramme présentant la transformation du vecteur d'onde à la traversée de la surface.

mission du photoélectron dans le vide, la composante du vecteur d'onde \vec{k}_{\parallel} est conservée. Sa quantité de mouvement à l'extérieur du cristal s'exprime comme suit :

$$\vec{P}_{\parallel} = \hbar \vec{k}_{\parallel} \quad (2.23)$$

En prenant en compte uniquement la première zone de Brillouin, on en déduit la valeur de la composante parallèle du vecteur d'onde :

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{cin}} \sin\theta \quad (2.24)$$

où θ représente l'angle d'émission par rapport à la normal et E_{cin} son énergie cinétique comme montré sur la figure 2.73. Le vecteur d'onde parallèle maximum que l'on puisse atteindre vaut :

$$k_{\parallel}^{max} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (h\nu - \Phi_s)} \quad (2.25)$$

-Dans la direction perpendiculaire, le photoélectron ne peut quitter le solide que si son énergie cinétique dans la direction perpendiculaire est suffisante pour vaincre le potentiel de surface. Dans une approche où l'état final est décrit par le modèle des électrons libres, on a :

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_{\perp}^2 \geq V_0 \quad (2.26)$$

Avec $V_0 = E_v - E_0$ l'énergie du vide mesurée par rapport au bas de la bande E_0 . On note

k_{\perp} la composante du vecteur d'onde normale à la surface. La relation entre le vecteur d'onde et l'énergie cinétique est la suivante :

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{cin} \cos^2 \theta + V_0} \quad (2.27)$$

I.3. NEXAFS

La spectroscopie NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) est une technique utilisée dans le but d'étudier les surfaces et leur réactivité. Elle permet d'investir autant l'élément chimique sondée que la nature de la liaison chimique ainsi que son orientation géométrique.

I.3.1. Description du processus d'adsorption

Lorsque un photon incident ayant une énergie supérieure à un seuil de coeur vient exciter la surface, un électron de coeur transite vers une orbitale inoccupée. Cette transition est la base de la spectroscopie NEXAFS qui permet de sonder les états inoccupés d'un système (figure 2.74).

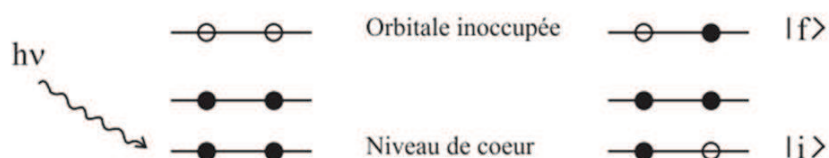


Figure 2.74: Transition de l'électron de coeur vers une orbitale inoccupée, due à une excitation par un photon.

I.3.2. Dépendance angulaire des transitions NEXAFS

Définition des classes d'orbitales "vecteur" et "plan"

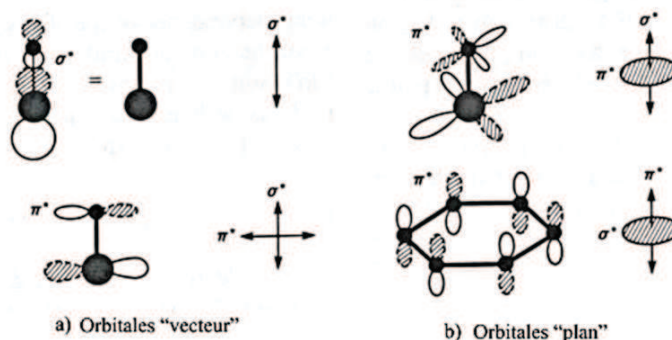


Figure 2.75: Classification des orbitales : orbitales "vecteur" (a) et orbitales "plan" (b).

Afin de décrire la dépendance angulaire des spectres NEXAFS, on définit deux classes d'orbitales en fonction de leur symétrie. La classe "vecteur" comprend les orbitales dont l'orientation peut être définie par un vecteur, et la classe "plan" est constituée d'orbitales dont l'orientation est déterminée par un plan. Sur la figure 2.75 on note que l'orientation spatiale d'une liaison simple σ^* peut être caractérisée par un vecteur parallèle à la direction de liaison, alors qu'une liaison double π^* par un vecteur parallèle à la direction des lobes p . L'orientation

spatiale d'une liaison triple π^* , quant à elle, est décrite par un plan perpendiculaire à la direction de la liaison.

L'intensité NEXAFS est exprimée comme suit :

$$I \propto |\vec{e} \langle f | \vec{p} | i \rangle|^2 \quad (2.28)$$

Avec \vec{e} le vecteur unité du champ électrique, i l'état initial et f l'état final. On note \vec{p} l'opérateur transition.

-Pour une orbital de classe "vecteur", on exprime l'intensité de la transition NEXAFS en fonction de la polarisation P du champ électrique comme la somme des composantes normale et parallèle à la direction y (figure 2.76) :

$$I = A[PI_V^{\parallel} + (1 - P)I_V^{\perp}] \quad (2.29)$$

avec

$$I_V^{\parallel} = \cos^2(\theta)\cos^2(\alpha) + \sin^2(\theta)\sin^2(\alpha)\cos^2(\Phi) + 2\sin(\alpha)\cos(\alpha)\sin(\theta)\cos(\theta)\cos(\Phi) \quad (2.30)$$

$$I_V^{\perp} = \sin^2(\alpha)\sin^2(\Phi) \quad (2.31)$$

$$P = \frac{|E^{\parallel}|^2}{|E^{\parallel}|^2 + |E^{\perp}|^2} \quad (2.32)$$

Les composantes E^{\parallel} et E^{\perp} sont définies par rapport à l'axe de l'anneau du champ électrique source comme présenté sur la figure 2.76

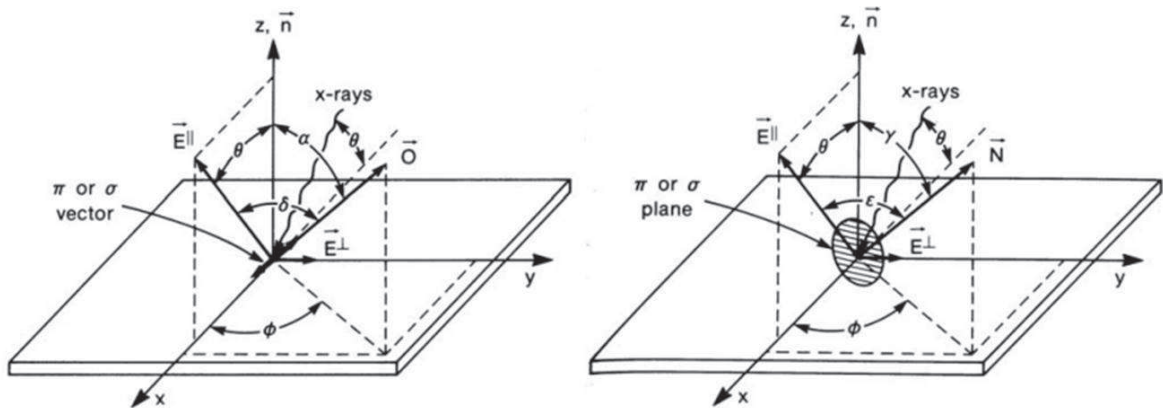


Figure 2.76: Schéma des notations utilisées pour une orbitale de type σ (gauche) ou π (droite).

-De même pour une orbitale de type plan, on peut écrire

$$I = B[PI_P^{\parallel} + (1 - P)I_P^{\perp}] \quad (2.33)$$

avec

$$I_P^{\parallel} = 1 - \cos^2(\theta)\cos^2(\gamma) - \sin^2(\theta)\sin^2(\gamma)\cos^2(\Phi) - 2\sin(\gamma)\cos(\gamma)\sin(\theta)\cos(\theta)\cos(\Phi) \quad (2.34)$$

$$I_P^{\perp} = 1 - \sin^2(\gamma)\sin^2(\Phi) \quad (2.35)$$

Nous allons voir dans la suite que ces expressions se simplifient en fonction de la symétrie du substrat.

Surface de symétrie deux ou plus

Prenons l'exemple d'une surface de Si(001) vicinale, reconstruite 2×1 . Elle est constituée de marches diatomiques sur lesquelles les dimères de silicium sont orientés parallèlement aux bords de marches, d'une marche à l'autre. Cette surface présente alors une symétrie d'ordre deux. L'intensité d'une transition vers une orbitale de type vecteur devient dans ce cas :

$$I_V^{\parallel} = \cos^2(\theta)\cos^2(\alpha) + \sin^2(\theta)\sin^2(\alpha)\cos^2(\Phi) \quad (2.36)$$

$$I_V^{\perp} = \sin^2(\alpha)\sin^2(\Phi) \quad (2.37)$$

Et l'intensité d'une transition vers une orbitale de type plan peut désormais s'écrire comme :

$$I_P^{\parallel} = 1 - \cos^2(\theta)\cos^2(\gamma) - \sin^2(\theta)\sin^2(\gamma)\cos^2(\Phi) \quad (2.38)$$

$$I_P^{\perp} = 1 - \sin^2(\gamma)\sin^2(\Phi) \quad (2.39)$$

Surface de symétrie trois ou plus

De manière similaire, lorsque la surface présente une symétrie d'ordre trois, les expressions d'intensité se simplifient. Un exemple d'une telle surface peut être la surface de Si(001), reconstruite 2×1 , qui est constituée de terrasses monoatomiques sur lesquelles les dimères de silicium sont orientés perpendiculairement et parallèlement aux bords de marches de manière alternative. En pratique, comme les dimensions du faisceau incident sont très supérieures à la taille moyenne d'une terrasse (quelques mm contre quelques nm), le signal est alors moyenné sur les deux orientations du dimères.

Pour un substrat de symétrie trois ou plus, la dépendance azimutale disparaît et on obtient pour une orbitale de type vecteur :

$$I_V^{\parallel} = \frac{1}{3}\left[1 + \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1)(3\cos^2(\alpha) - 1)\right] \quad (2.40)$$

$$I_V^{\perp} = \frac{1}{2}\sin^2(\alpha) \quad (2.41)$$

Et pour une orbitale de type plan :

$$I_P^{\parallel} = \frac{2}{3}\left[1 - \frac{1}{4}(3\cos^2(\theta) - 1)(3\cos^2(\gamma) - 1)\right] \quad (2.42)$$

$$I_P^{\perp} = \frac{1}{2}[1 + \cos^2(\gamma)] \quad (2.43)$$

Pour une polarisation linéaire parfaite, où $E^\perp = 0$, l'intensité NEXAFS est maximale quand le champ électrique est parallèle au vecteur (parallèle au plan) définissant l'orientation de l'orbitale, et est nulle lorsque le champ électrique est perpendiculaire à ce même vecteur (plan).

II. Dispositif expérimental

Un schéma du dispositif utilisé au cours de ces travaux est présenté en figure 2.77. Il est constitué de trois chambres, reliées entre elles par des carrefours où la pression est maintenue inférieure à 10^{-10} mbar. L'ensemble du dispositif est maintenant sous ultra-vide à l'aide de pompes tubo-moléculaires ou ioniques, la pression peut atteindre 10^{-11} mbar dans la chambre d'épitaxie. Afin d'isoler les chambres au besoin de les remettre à l'air pour d'éventuelles maintenances, des vannes sont placées entre chaque partie du dispositif.

Les échantillons sont introduits via les sas. Ces derniers sont de petit volume, un étuvage à 150°C durant 8 heures suffit donc à atteindre un niveau de vide satisfaisant.

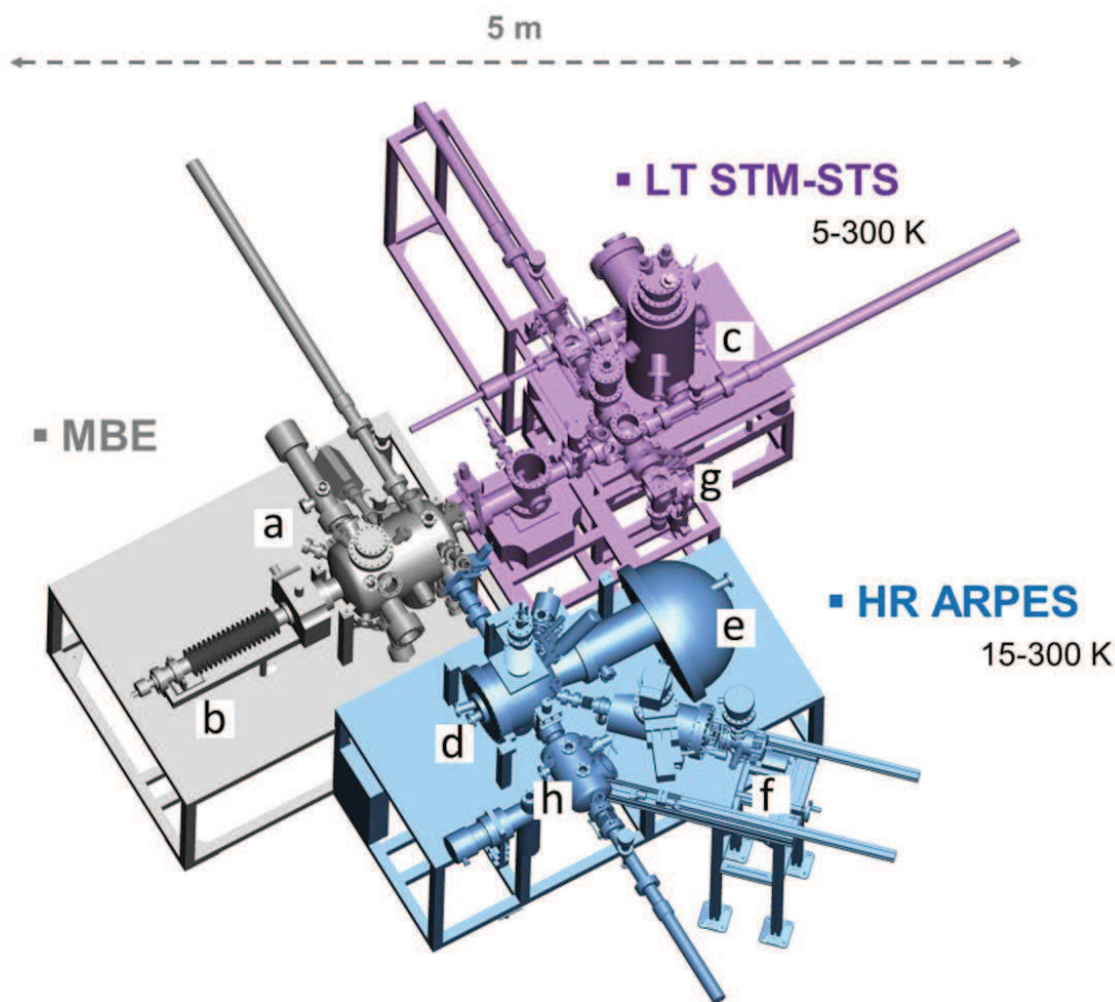


Figure 2.77: Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé. (a) Chambre d'épitaxie, (b) Manipulateur, (c) Chambre STM/STS, (d) Chambre de photoémission, (e) Analyseur hémisphérique, (f) Lampe UV hélium avec monochromateur, (g) Sas d'introduction, (h) Chambre de stockage

II.1. Chambre d'épitaxie

La première chambre du dispositif qui permet d'élaborer et de caractériser les échantillons est la chambre d'épitaxie. La préparation des monocristaux de cuivre est réalisée par la répétition de cycles " sputtering-annealing " (bombardement-recuit). Pour ce faire, nous utilisons un canon à bombardement ionique permettant le décapage des premières couches atomiques des échantillons grâce à l'accélération des ions Ar^+ , à des énergies cinétiques comprises entre 0.5eV et 4eV. Le recuit se fait sur le manipulateur, qui est équipé d'un chauffage par bombardement électronique qui permet d'atteindre une température de l'ordre de 1000°C sur l'échantillon. Il est également possible d'utiliser un chauffage par courant direct pour la préparation des interfaces moléculaires. La chambre est équipée d'un LEED-Augur 4 grilles OMICRON. Ce dernier permet de contrôler rapidement la qualité des surfaces préparées. Les mesures LEED peuvent s'effectuer sur un emplacement spécial du manipulateur, où l'échantillon peut être refroidi à 77K par flux d'azote, nous fournissant la possibilité d'effectuer des analyses structurales.

II.2. Chambre de photoémission

La chambre de photoémission est constituée d'un analyseur d'électrons hémisphériques à haute résolution en énergie ($\leq 5\text{meV}$) et en angle (0.5°) Scienta SES-200, d'une lampe UV à décharge SPECS UVS-300, connectée à un monochromateur SPECS-TMM 302 et d'un cryostat refroidi à l'azote liquide permettant des mesures à des températures entre 100k et l'ambiante sur la surface. Un nouveau manipulateur 6 axes (trois rotations et trois translations) refroidi à l'hélium a été développé par l'équipe dans le but d'effectuer des mesures dans toutes les directions de l'espace réciproque à des températures de l'ordre de 10K.

II.3. Chambre STM

La dernière chambre de caractérisation est la chambre STM. Cette dernière est équipée d'un microscope OMICRON LT-STM opérant entre 4K et la température ambiante. L'ensemble des analyses par microscopie et spectroscopie à effet tunnel est réalisé sur cet appareil. Les pointes utilisées sont fabriquées en coupant un fil de PtIr avec une pince, puis façonnées sous ultravide sur un monocristal d'or afin de profiler l'apex de la pointe avec des atomes d'or. Le mouvement de la pointe est assuré par un tube piézo-électrique qui peut se courber pour la déplacer parallèlement à la surface. L'approche grossière de la pointe sur l'échantillon peut se faire via un boîtier de control, tandis que l'approche fine se réalise par la commande via le logiciel.

III. Évaporation des molécules de dBB et dIB

Les molécules de dBB et dIB se présentent sous forme de cristaux, conservés à l'air dans des récipients hermétiques. Le système d'évaporation est constitué d'un creuset en quartz dans lequel on introduit les molécules, connecté d'une part à un groupement de pompes et d'autre part à la chambre d'élaboration via une vanne de fuite. Après avoir introduit les molécules, on pompe sur le système d'évaporation via le groupe de pompage en ouvrant la vanne de pompage. Cela a pour effet de sublimer les molécules à température ambiante et de créer une pression partielle de 1.10^{-3} mbar dans l'enceinte. Le pompage est effectué avant chaque dépôt pendant 10 min. Après cette manipulation, la vanne de pompage est fermée, et on ouvre la vanne de fuite sur la chambre de préparation où se trouve le monocristal de cuivre. La pression du gaz moléculaire introduite est contrôlée et maintenue à 1.10^{-3} mbar. Sur les surfaces Cu(110), Cu(111), Cu(775) et Cu(11 11 9) testées, la monocouche est obtenue en une dizaine de minutes dans ces conditions.

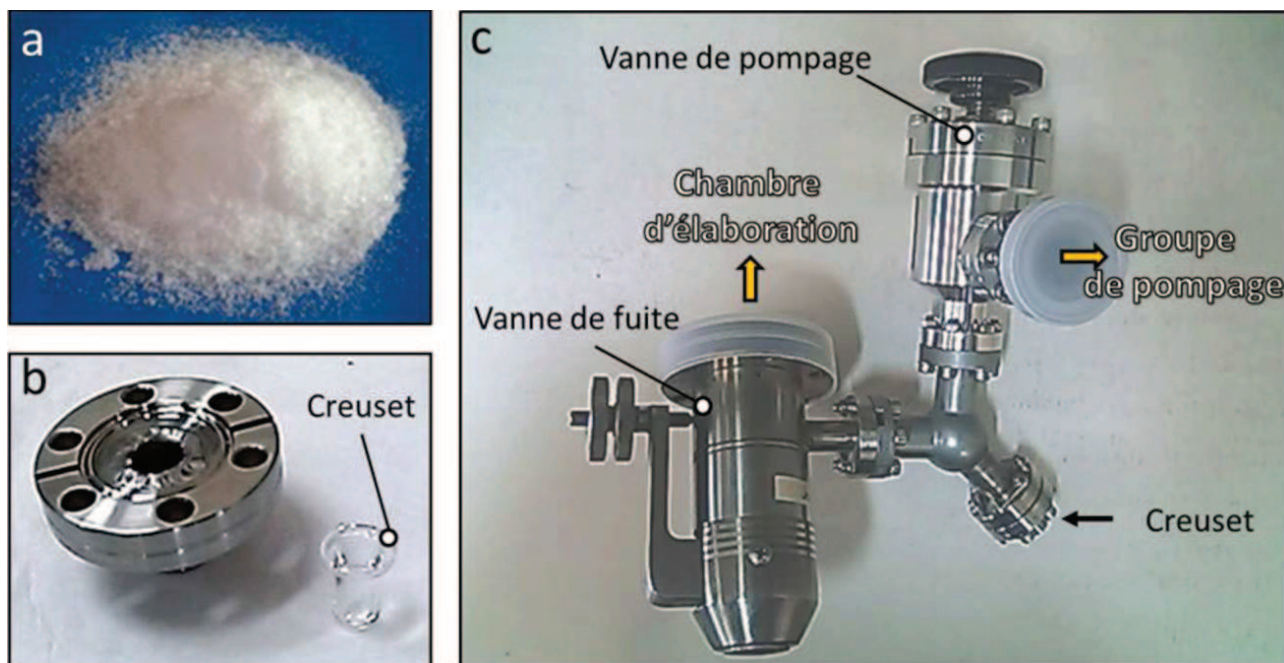


Figure 2.78: (a) Cristaux de dBB. (b) Creuset en quartz où sont introduit les molécules. (c) Dispositif expérimental utilisé pour l'évaporation des molécules. Extrait de [165].

IV. Préparation des échantillons

$\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$

Les échantillons supraconducteurs se présentent sous forme de fines couches de moins de 1mm d'épaisseur et de taille irrégulière comme le montre la photo 2.79. On prépare les échantillons en les collant sur une plaquette en Molybdène avec de l'époxy d'argent qui permet la conductivité électrique lors des mesures STS. Une fois l'échantillon collé, un morceau de cuivre, taillé par nos soins est posé avec de l'époxy sur la surface supérieure de l'échantillon. Un recuit à 60°C durant 8 heures est nécessaire afin que l'époxy durcisse. On introduit l'ensemble plaquette/échantillon/cuivre dans le SAS où on laisse pomper pendant plus de 12h. L'étuvage du sas n'est pas réalisé suite à l'introduction afin de préserver l'échantillon. On utilise un outil spécial dans le sas pour appuyer sur le morceau de cuivre. Etant donné la structure lamellaire de l'échantillon supraconducteur, on peut facilement cliver ce dernier dans un environnement ultra-vide ($P \leq 1.10^{-10} \text{mbar}$). Après clivage, l'échantillon présente un aspect brillant. Pour éviter tout effet de charges lors des mesures, nous pouvons utiliser un spray de graphite afin de couvrir la surface du porte-échantillon.

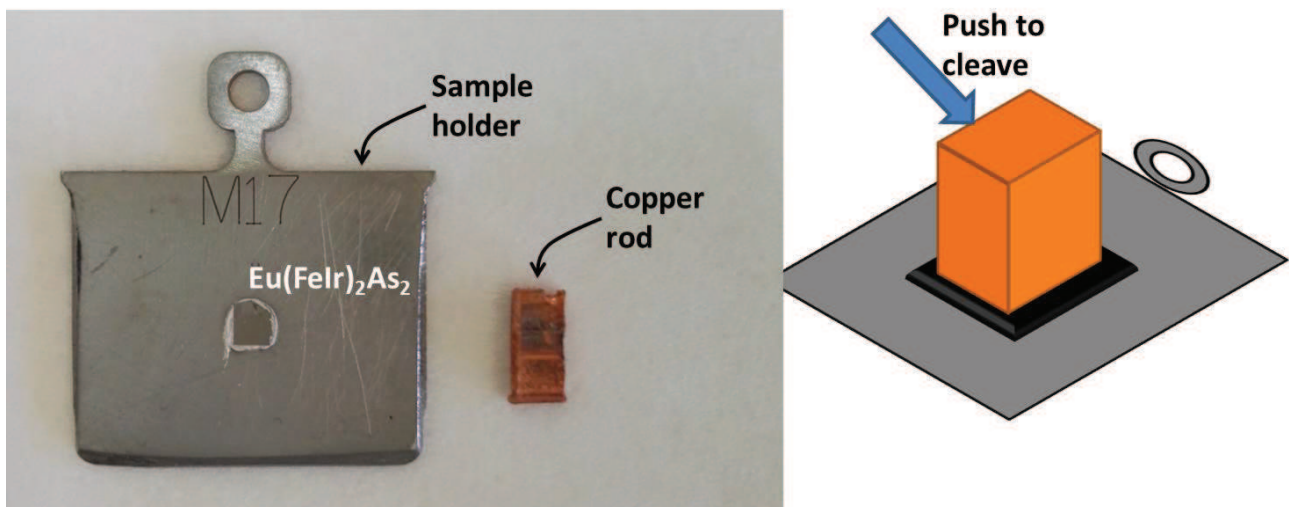


Figure 2.79: (a) porte échantillon sur lequel est collé un échantillon $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.86}\text{Ir}_{0.14})_2\text{As}_2$, un morceau de cuivre utilisé pour le clivage est montré à droite de la photo. (b) Schéma de principe du clivage de l'échantillon, réalisé sous atmosphère ultra-vide.

V. Formation de l'organométallique du couplage d'Ullmann sur surface

Nous allons discuter dans cette annexe un point important du mécanisme du couplage d'Ullmann sur surface. Comme présenté dans la partie introductive, la présence d'halogène sur le pont cuivre est encore discutée.

Di Giovannantonio et coll. ont étudié récemment le système dBB/Cu(110) et ont comparé une image STM de la phase organométallique (Figure 2.80b) aux simulations STM (Figure 2.80a,c) [2]. L'image STM étant comparable à la simulation comprenant un atome de brome sur le pont cuivre, ils concluent alors dans cette étude que le brome est présent sur le pont cuivre dans la phase organométallique. Ainsi la formation d'organométallique fait intervenir une molécule intacte et une molécule dépourvue de son halogène, c'est l'étape **substitution** expliquée précédemment. Nous allons montrer par la suite que cette conclusion de la présence de brome sur le pont cuivre est toutefois discutable.

En effet, un décompte précis du nombre de bromes en phase organométallique sur Cu(110) permettrait de trancher sur la présence ou non de l'atome de brome sur le pont cuivre. Pour ce faire, il est important dans un premier temps d'identifier les différents éléments présents sur la surface. Sur la figure 2.80e, si l'on connaît la nature organométallique du grand patch moléculaire se situant au milieu de l'image, dans toutes les études, les lignes fléchées quant à elles ne sont jamais discutées.

Lors de notre étude préliminaire, nous avons reproduit le système dBB/Cu(110) et avons réussi à obtenir la phase polymère en utilisant les mêmes conditions que Vasseur et Coll.. Les images STM de la même zone ont été réalisées (Figure 2.80(d,e)), et nous pouvons identifier les polymères transverses ainsi que les atomes de brome entre ces chaînes. Ces deux images nous permettent de constater qu'au cours du scan, les éléments fléchés ont été déplacés par la pointe STM, et forment désormais une reconstruction $c(2 \times 2)$ sur le substrat de cuivre. D'après la littérature c'est une reconstruction connue des atomes de brome sur Cu(110). [219]

Ainsi nous pouvons conclure quant à la nature des éléments formant les lignes visibles sur la surface de cuivre dans la phase polymère. Or ces lignes sont également observées dans la phase organométallique (Figure 2.80f), et nous savons désormais que ce sont des atomes de brome. En faisant un décompte précis du nombre d'atomes de brome présents à la surface suite au dépôt des molécules dBB, nous obtenons un résultat de deux atomes de brome pour un cycle benzène, ce qui nous mène à conclure sur l'absence de brome sur le pont cuivre dans la phase organométallique.

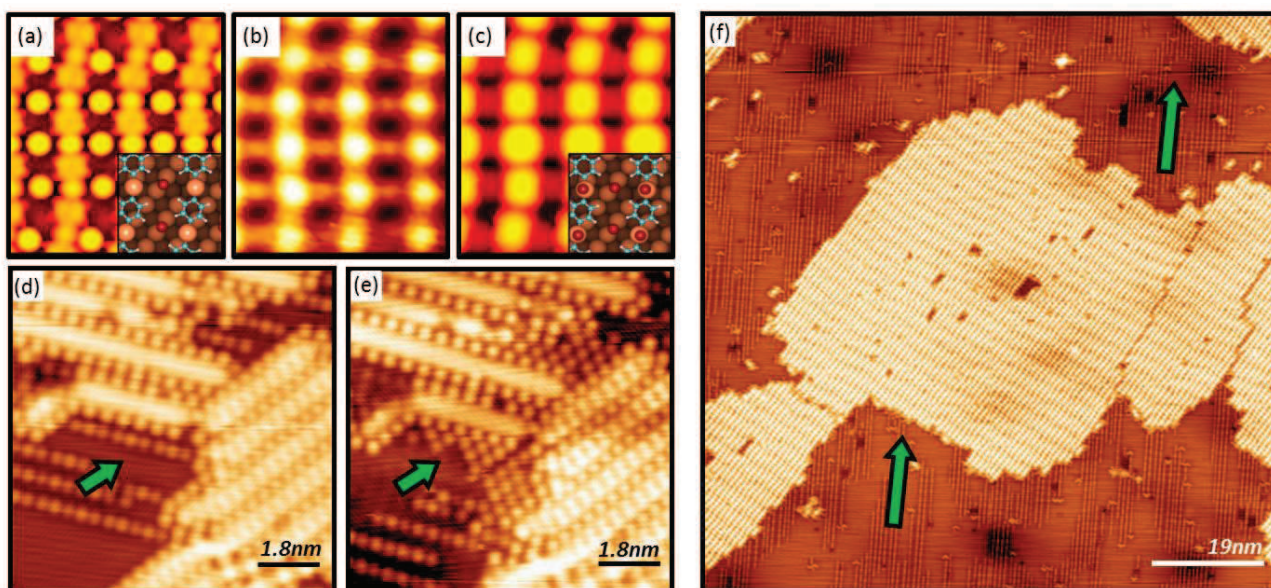


Figure 2.80: (a,c) Simulation STM de la reconstruction de la phase organométallique, sans atome de brome sur le pont cuivre (a) et avec (c); (b) Image STM expérimentale de la reconstruction correspondante; (d,e) Image STM de dBB/Cu(110) dans la phase polymère, les flèches indiquent la reconstruction du brome sur la surface, sous forme de ligne d'une part (d) et exhibant la reconstruction $c(2 \times 2)$ d'autre part (e) ($9.1 \text{ nm} \times 9.1 \text{ nm}$); (f) Image STM de dBB/Cu(110) dans la phase organométallique, on identifie alors les lignes d'atomes marquées par les flèches comme lignes de brome. ($96 \text{ nm} \times 96 \text{ nm}$) (a, b, c adaptés de digiovantonnio)

Finalement, dans le cas du couplage d'Ullmann sur surface, après un dépôt à température ambiante, où les molécules sont toutes deshalogénées, l'étape intermédiaire fait intervenir deux molécules dépourvues de leurs halogènes, pour la formation d'une phase organométallique sans présence d'halogène. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas de dépôt de dBB sur d'autres surfaces de cuivre, notamment le Cu(111) et le Cu(775).

Dans les travaux de Bjork et coll. la possibilité de diffusion des molécules deshalogénées sur la surface est soulevée [138]. En effet, les calculs DFT montrent que ces molécules liées de façon covalente au substrat peuvent diffuser à la surface et s'attacher à un même atome de cuivre. Il est important de noter que ce processus de diffusion ne fait intervenir qu'un simple atome de cuivre entre les deux molécules et pas le groupement CuX, conformément à notre hypothèse.