UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

THESE

Pour obtenir le grade de:

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Discipline: Sciences pour l'ingénieur électronique, microélectronique, optique

Formation Doctorale: Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

Présentée et soutenue publiquement

par

Younes Makoudi

22 juillet 2009

Titre :

Etudes par microscopie STM de molécules organiques physisorbées sur semi-conducteurs

MEMBRES DU JURY

Johannes Barth (Rapporteur)	Pr., Université de Munich, Allemagne
Gérald Dujardin (Rapporteur)	DR CNRS, LPPM Orsay, France
Alain Rochefort (Rapporteur)	Pr., Ecole Polytechnique de Montréal, Canada
Frédéric Chérioux (Directeur)	CR CNRS, FEMTO-ST Besançon, France
Frank Palmino (Co-directeur)	Pr., Université de Franche-Comté Besançon, France
Vincent Laude (Examinateur)	DR CNRS, FEMTO-ST Besançon, France
Christian Joachim (Examinateur)	DR CNRS, CEMES Toulouse, France

Table des matières

1 Introduction Générale **5**

2 La microscopie STM et les surfaces utilisées **29**

2.1 La microscopie à effet tunnel 29

2.1.1 Rappels sur l'effet tunnel 30

2.1.2 Modèle de Tersoff Hammam 31

2.1.3 Expression générale et dépendance en tension du courant tunnel 33

2.1.4 Imager des molécules par STM 34

2.2 Le Si(111)-7x7 36

2.3 Le Si(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° 37

2.4 L'interface Sm/Si(111) 40

2.4.1 La phase 8x2 40

2.4.2 La phase 5x1 42

2.4.3 La phase 7x1 43

2.5 Méthode de dépôt 43

3 Molécule isolée sur semiconducteur à température ambiante (0D) **45**

3.1 Introduction 45

3.2 Etude de la molécule Fred3 sur SiB à température ambiante 46

3.2.1 Fred3 propriétés et synthèse 47

3.2.2 Résultats expérimentaux : caractérisation STM 48

3.2.3 Résultats théoriques 51

4 Auto-organisation unidimensionnelle des molécules organiques sur les interfaces de siliciure de samarium à température ambiante (1D) 56

4.1 Introduction . . . 56
4.2 La molécule utilisée . . . 57
4.3 Résultats sur semiconducteurs . . . 59
4.4 Résultats sur les interfaces samarium/silicium . . . 60
4.4.1 La reconstruction 8x2 . . . 60
4.4.2 La reconstruction 5x1 . . . 66
4.4.3 La reconstruction 7x1 . . . 68
4.5 Conclusion du chapitre . . . 70

5 Auto-assemblage 2D de molécules zwitterioniques (MSPS) sur Si(111)-7x7 à température ambiante (2D) 71

5.1 Introduction . . . 71
5.2 Présentation du nouveau concept . . . 72
5.2.1 Choix du substrat . . . 72
5.2.2 Choix de la molécule . . . 73
5.3 La molécule MSPS . . . 74
5.4 Images STM et hypothèses . . . 75
5.4.1 Description . . . 75
5.4.2 Modèle empirique d'adsorption . . . 77
5.4.3 Chiralité . . . 78
5.5 Calculs théoriques (DFT) . . . 80
5.5.1 Modélisation de la molécule seule . . . 80
5.5.2 Calcul d'énergie d'adsorption des trois molécules . . . 81
5.5.3 Comparaison théorie-expérience . . . 82
5.6 Nature de l'interaction MSPS/Si(111)-7x7 . . . 83
5.7 Dépendance en tension des images STM . . . 88
5.8 Le couple molécule/substrat . . . 89
5.8.1 Changement de substrat : molécules MSPS sur l'Au vicinal . . . 91

5.8.2 Changement de la molécule : MSPI (sel) sur Si(111)-7x7 92

Conclusion **95**

Bibliographie **98**

Remerciements

Une thèse n'est pas une fin en soi, mais c'est un moment particulier dans la vie d'un chercheur : il y aura eu un avant qui ne sera plus, et il y aura un après à construire. Aussi, au moment de franchir cette limite, je ne peux pas ne pas penser à tous ceux qui, de près ou de loin, auront contribué à ce grand effort car, si l'épreuve est individuelle, ses implications sont sociales, académiques, familiales, et humaines tout simplement.

Cette thèse, je la dois à deux hommes, Frédéric Chérioux et Frank Palmino, qui m'ont soutenu et ont cru en moi. Ils ont tous deux su faire preuve d'une exceptionnelle disponibilité à mon égard. Merci à eux pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me proposant ce sujet de thèse, riche et qui a su me passionner pendant trois ans. Leur qualités humaines et professionnelles, la bonne humeur qui régnait au sein de l'équipe m'ont toujours donné envie d'aller au laboratoire et de m'investir à fond. Aller au laboratoire été tout simplement un bonheur. c'est un sentiment de sincère amitié que j'éprouve à leur égard.

J'exprime toute ma reconnaissance au théoricien du groupe Eric Duverger pour sa disponibilité, son aide et ses précieux conseils. Merci beaucoup Eric !

Une thèse est un document jugé par des pairs. Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce modeste travail et qui vont devoir se déplacer pour venir assister à ma soutenance. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt porté à ce travail.

Je tiens également à remercier mes compagnons de thèse Mohamed El Garah et Baris Bulent qui, de près ou de loin m'ont aidé par leur conseils et leur amitié.

Enfin, mais non des moindres, tous mes remerciements à ma famille bien aimée, sans laquelle cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

Chapitre 1

Introduction Générale

La révolution microélectronique qui a commencé il y a 50 ans, est devenue une industrie pilote de la technologie mondiale. Elle représente environ, un milliard de dollars dans le marché électronique mondial. Les semiconducteurs sont la base de la microélectronique, ainsi les matériaux comme l'arséniure de gallium, le germanium et surtout le silicium sont omniprésents. On les retrouve partout, de l'automobile aux appareils ménagers et dans les moyens de communications. La rapidité avec laquelle la technologie microélectronique s'est développée est sans précédent. Par exemple, le nombre de composants électroniques sur une puce en silicium double tous les 18 mois et la mémoire d'un ordinateur qui coutait quelques milliers de d'euros il y a encore quelques années, se fabrique aujourd'hui pour seulement quelques centimes. Plusieurs de ces progrès sont le résultat de la miniaturisation de la plupart des composants électroniques fondamentaux. De plus en plus de composants actifs sont insérés dans des espaces de plus en plus petits sur une puce semiconductrice. Actuellement, les circuits intégrés contiennent près d'un milliard de transistors dans une puce de taille plus petite qu'un pouce carré. La taille des appareils microélectroniques est devenue tellement petite, que la dimension des éléments actifs (transistor) se rapproche des dimensions moléculaires. Il est prédit par exemple qu'à partir de 2014, les dimensions latérales et verticales des dispositifs microélectronique seront de l'ordre de quelques nanomètres seulement. Les molécules elles mêmes ont une taille de l'ordre de quelques nanomètres, par conséquent le prochain développement technologique peut dépendre de la fonction-

nalité des molécules. Les phénomènes en surface ont toujours été la première pierre du fondement de l'industrie microélectronique. Les processus comme l'épitaxie [1], le dépôt par voie chimique, la gravure, l'oxydation et la passivation [2], qui sont utilisés régulièrement en industrie, font tous appel aux phénomènes chimiques et physiques opérant en surface du wafer semiconducteur. Cependant, avec la miniaturisation des dispositifs électroniques, le contrôle de ces processus nécessite la compréhension des phénomènes se produisant à l'échelle atomique. L'importance de la chimie de surface au niveau atomique, est mise en évidence dans le domaine de la fonctionnalisation organique des surfaces. L'intérêt de déposer des molécules organiques sur les surfaces, est d'incorporer certaines propriétés des matériaux organiques (flexibilité, conductivité, affinité chimique, chiralité) aux dispositifs électroniques existants [3]. Les propriétés d'une molécule une fois déposée sur une surface, vont dépendre des groupements et types d'atomes constituant celle-ci et de son interaction avec la surface. En conséquence, les matériaux organiques offrent une grande flexibilité dans le dessin et la création de propriétés moléculaires uniques qui peuvent être exploitées dans les domaines suivants : optique, électronique, chimique, biologique et magnétique. Une approche prometteuse, consiste à combiner les matériaux organiques avec les matériaux inorganiques conventionnels [3]. La technologie microélectronique fournit l'opportunité de créer des matériaux hybrides en exploitant les meilleures propriétés des deux matériaux à la fois.

Les résultats les plus spectaculaires concernant l'étude des molécules sur les surfaces sous ultra-vide, sont obtenus sur les métaux. Un nombre important de molécules différentes (taille, composition) a été étudié. Les surfaces métalliques en question sont essentiellement l'or, l'argent et le cuivre. Ces surfaces sont peu réactives à température ambiante, d'où la nécessité de travailler à basses températures afin de réduire la diffusion des molécules en surface. Des molécules isolées ont été étudiées ainsi que la formation d'auto-assemblages. Ce dernier est souvent le résultat d'interactions molécules-molécules, car l'interaction molécules-substrat est faible et la diffusion en surface reste possible. L'exemple de la Fig.1.1 en est une bonne illustration. Il s'agit d'un des travaux de Kern et al [4] portant sur la molécule d'acide 4-trans-2-(pyrid-4-yl-vinyl) acide benzoique (PVBA). L'image STM (Fig.1.1) montre des molécules formant un réseau

2D chiral sur Ag(111) à basse température (77K). L'auto-assemblage est le résultat d'interactions hydrogène entre les molécules. Des travaux plus récents sur métaux [5–7] mettent en évidence d'autres types d'auto-assemblages plus complexes à partir d'un seul type de molécules ou en déposant plusieurs types de molécules sur la même surface (codépôt). Malgré la maîtrise de la formation des architectures moléculaires sur

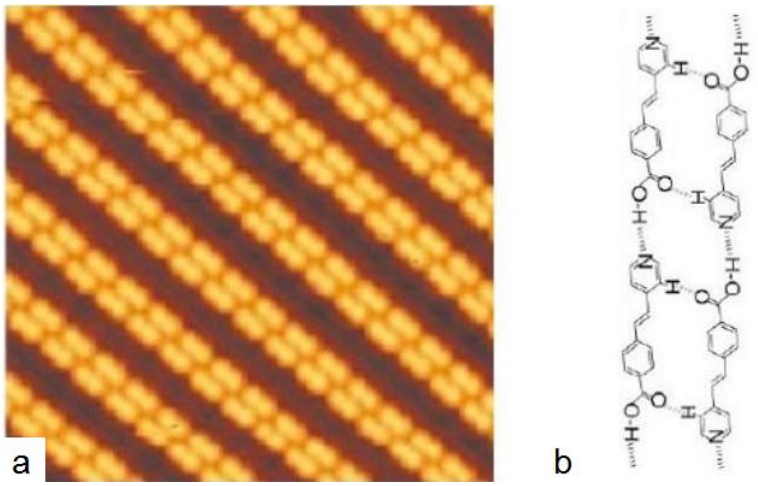

FIGURE 1.1 – a) Image STM à basse température d'auto-assemblage des molécules PVBA sur l'Ag(111). b) Modèle montrant les interactions hydrogènes entre les molécules formant l'auto-assemblage (issue de la référence [4]).

les métaux nobles, leur étude nécessite souvent de travailler à basse température. Ce problème rend impossible leur intégration dans les dispositifs électroniques à base de semiconducteurs.

Les semiconducteurs les plus étudiés dans la littérature sont le germanium et le silicium. La suite de ce chapitre sera essentiellement consacrée à l'état de l'art des molécules organiques sur les deux surfaces reconstruites 2×1 et 7×7 du silicium.

Pour la surface de germanium, des références bibliographiques les plus importantes seront données et quelques résultats seront discutés. Des exemples d'auto-assemblage ont été réalisés par Kim et al sur le Ge(100)-2×1 [8, 9]. Le premier cas [8], concerne la molécule pyridine qui interagit à l'aide de son atome d'azote avec l'atome le plus bas du dimère de germanium pour former une liaison type dative (acide base de Lewis).

Les pyridines forment ainsi un réseau asymétrique C(4×2). Cette structure permet de réduire les interactions répulsives entre les molécules (Fig.1.2). La molécule est supposée

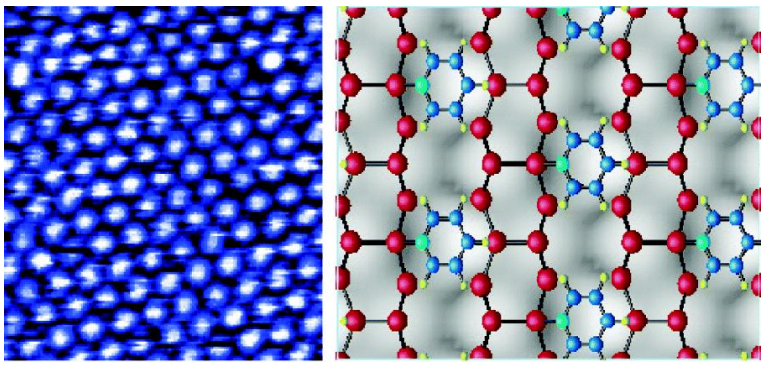

FIGURE 1.2 – *Image STM des molécules pyridine sur le Ge(100) (à gauche). Modèle montrant la position des molécules sur la surface (à droite)(issue de la référence [8]).*

garder sa partie aromatique intacte. Le deuxième exemple [9] rapporte l'étude de la molécule de thiophène sur le Ge(100)-2×1. Deux géométries d'adsorption différentes ont été constatées en fonction de taux de couverture (Fig.1.3). À faible taux de couverture, le processus cinétique est plus favorable et l'alignement des molécules est le résultat d'interactions dative entre l'atome de soufre de la molécule et l'atome de germanium du dimère. En revanche, à des taux de couverture plus élevés, la cycloaddition [4+2] entre les chaines moléculaires est le produit thermodynamiquement le plus stable qui a été observé.

Les dimères de la reconstruction 2×1 du Si(100) (Fig.1.4) sont liés par quelque chose d'analogue à une double liaison [11]. En termes de liaisons chimique, une double liaison est constituée de deux types de liaisons : une liaison σ, créée entre deux atomes par recouvrement axial des orbitales et une liaison π, créée entre deux atomes par recouvrement latéral des orbitales [13]. Mais, contrairement au cas des molécules, la liaison π entre les atomes de silicium est trop faible pour maintenir la configuration symétrique du dimère à température ambiante. En effet, l'énergie de la surface Si(100)-2×1 peut être réduite si les dimères changent de configuration et deviennent inclinés.

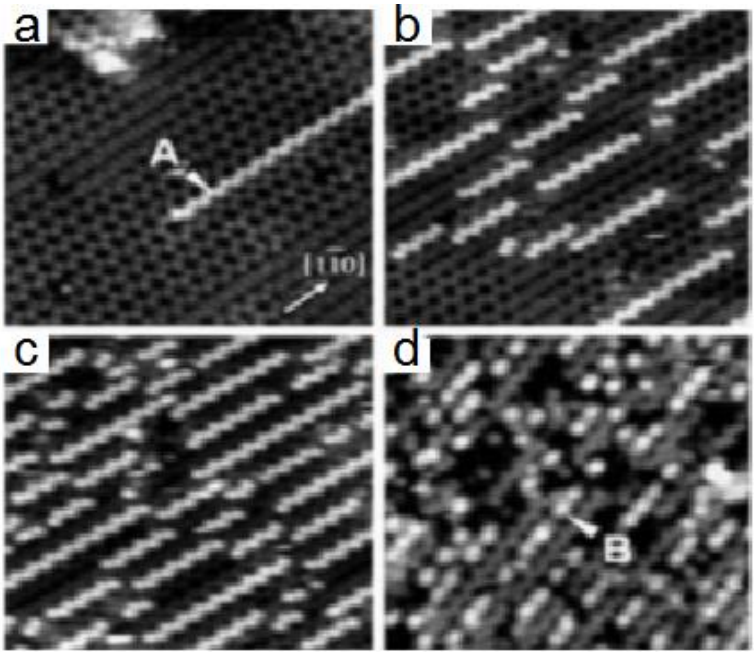

FIGURE 1.3 – *Images STM en polarité négative de la molécule de thiophène sur Ge(100) en fonction du taux de couverture : a) 0.1 L (0.02 MC), b) 2 L (0.13 MC), c) 10 L (0.21 MC), d) [10] L (0.26 MC). A : auto-assemblage unidimensionnel des molécules de thiophène. B : molécule de thiophène (issue de la référence [9]).*

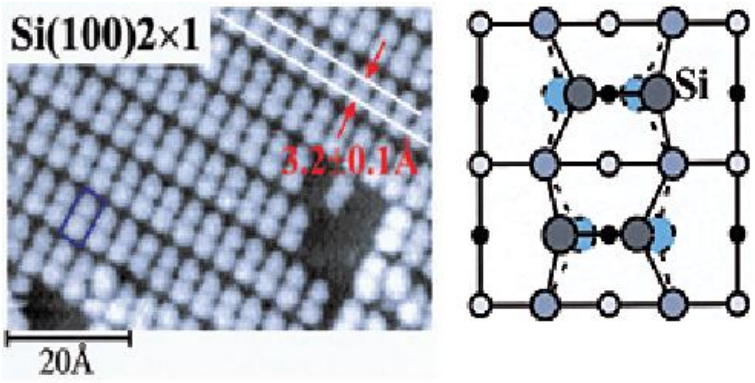

FIGURE 1.4 – *Image AFM en mode non contact (NC-AFM) montrant les dimères du Si(100)(à gauche). Vue de dessus du modèle proposé (à droite)(issue de la référence [12]).*

Par conséquent, à basse température (en absence d'agitation thermique) les dimères de Si(100)-2×1 sont inclinés [14]. En revanche, à température plus élevée (au delà de l'ambiante), l'énergie thermique induit des changements rapides dans la direction de l'inclinaison des dimères donnant ainsi une apparence symétrique aux dimères. La présence d'une liaison π entre les dimères, en plus de leur inclinaison seront deux éléments clef dans la compréhension de la réactivité de la surface Si(100)-2×1. Pour Kawai et al [15], l'auto-assemblage unidimensionnel (1D) des molécules 2-propene-1-thiol sur la 2×1 du silicium hydrogéné se fait sans diffusion, et il est le résultat d'interaction covalente entre un atome de carbone de la molécule et un atome de silicium de la 2×1. La longueur de la ligne formée par les molécules dépend du taux de couverture. Le point de nucléation est toujours une liaison pendante non saturée par l'hydrogène. Une autre série de travaux [16, 17], notamment de Wolkow et al [16, 18], a montré la faisabilité d'auto-assemblage (1D) sur le Si(100)-2×1 hydrogéné et non hydrogéné avec d'autres molécules chimisorbées sur la surface.

Les reconstructions en surface apparaissent de manière à minimiser l'énergie libre de surface ; ainsi, la surface 7×7 apporte une réduction du nombre de liaisons pendantes de 49 à 19 par rapport à la 1x1 du plan (111), ce qui est énergiquement plus favorable (12 liaisons pendantes sur les adatomes, 6 sur les rest atomes et 1 sur le corner-hole). De plus, cette reconstruction est dissymétrique : il existe deux demi-cellules inéquivalentes, notées fautée et non-fautée. De par sa reconstruction, chaque rest atome et corner atome ont une charge formelle de -1 tandis que chaque adatome à une charge effective de 5/12. La charge formelle portée par chaque adatome de la structure est approximativement de +7/12 [19]. La Fig.1.5, représente la répartition des charges formelles dans la 7×7.

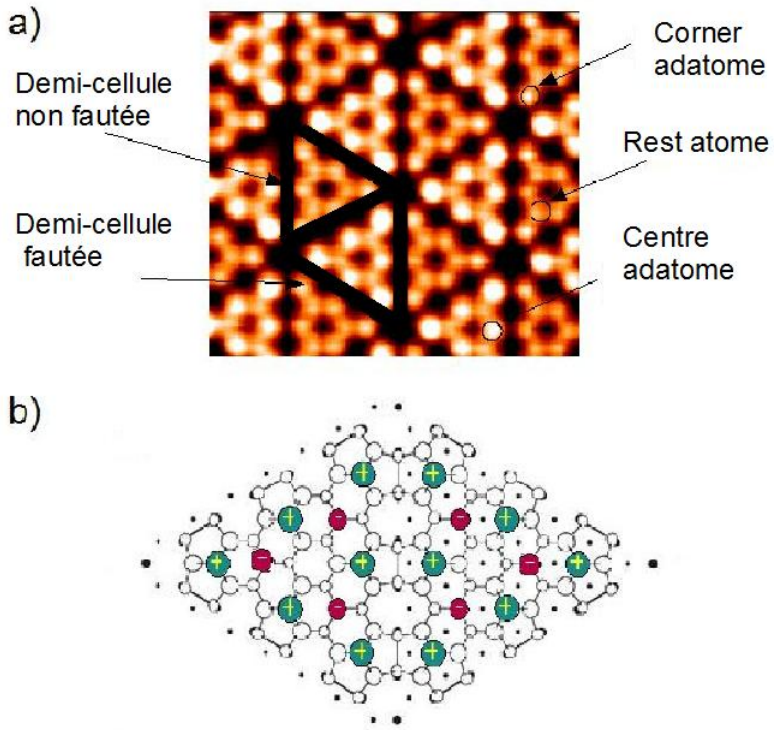

FIGURE 1.5 – *a) Image STM de la 7×7 en négatif (états pleins), b) Répartition des charges formelles sur une cellule de la 7×7.*

Nous constatons donc que cette surface offre des sites d'adsorption spatialement et électroniquement inéquivalents. Contrairement aux métaux, les surfaces semiconductrices présentent des liaisons pendantes localisées très réactives. En conséquence, les molécules peuvent réagir fortement avec ces surfaces et leur mobilité est réduite pour s'auto-assembler. Un certain nombre de molécules a été testé. Elles sont très majoritairement chimisorbées sur les semiconducteurs. Ainsi, différents types de processus ont été discutés dans la littérature en fonction de la composition atomique et la taille des molécules. Trois processus principaux ont été décrit : la complexation de la molécule sur substrat (liaison dative), la formation de plusieurs liaisons covalentes (cycloaddition) et la dissociation de la molécule.

Une liaison dative est formée lorsqu'un partenaire apporte les deux électrons qui formeront la liaison. C'est le cas par exemple de la pyridine sur Si(111)-7×7 [20], ou les spectres XPS montrent que l'atome d'azote de la molécule (possèdant un doublet non

liant) transfère une partie de ses électrons à l'adatome de silicium qui est déficitaire en électrons.

On appelle cycloaddition [p+q] (voir (Fig.1.6)), la réaction de cyclisation résultant de la création des deux liaisons simples C1-C1' et Cp-Cq, formation accompagnée de la disparition concomittante de deux doubles liaisons. Les cycloadditions les plus connues et les plus obtenues sur silicium sont [2+2] et [4+2]. Tao et al [21] ont montré, images

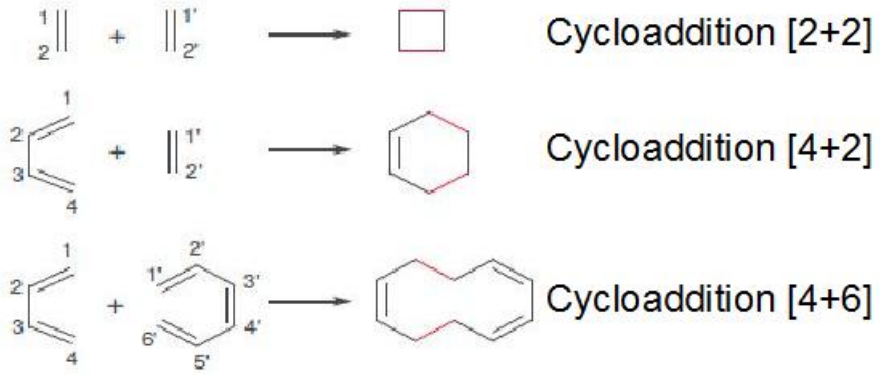

FIGURE 1.6 – *Illustration des réactions de cycloadditions.*

STM et calcul DFT à l'appui, que le benzonitrile interagit avec une paire "adatome-rest atomes" voisins de Si(111)-7×7 à l'aide de son groupement cyano, formant ainsi une cycloaddition [2+2]. Le groupement phenyl de la molécule quant à lui, reste intact et peut être utilisé par exemple pour attacher d'autres molécules (voir Fig.1.7). Cao et al [22] ont étudié l'interaction de thiophène avec le Si(111)-7×7, et affirment qu'il s'agit d'une cycloaddition [4+2] entre les carbones de la molécule et la paire "centre adatome-rest atomes" voisins de la surface. La disparition des adatomes sur l'image STM (Fig.1.8 a) montre une fois de plus qu'il s'agit d'une chimisorption. Quant aux signatures des atomes sur les spectres HREEL, ils prouvent que la molécule n'a pas subi de dissociation et que l'interaction est de type cycloaddition [4+2]. C'est également le cas pour d'autres molécules aromatiques comme le benzène [23], le styrène [24], le furane [25], et le toluène [26].

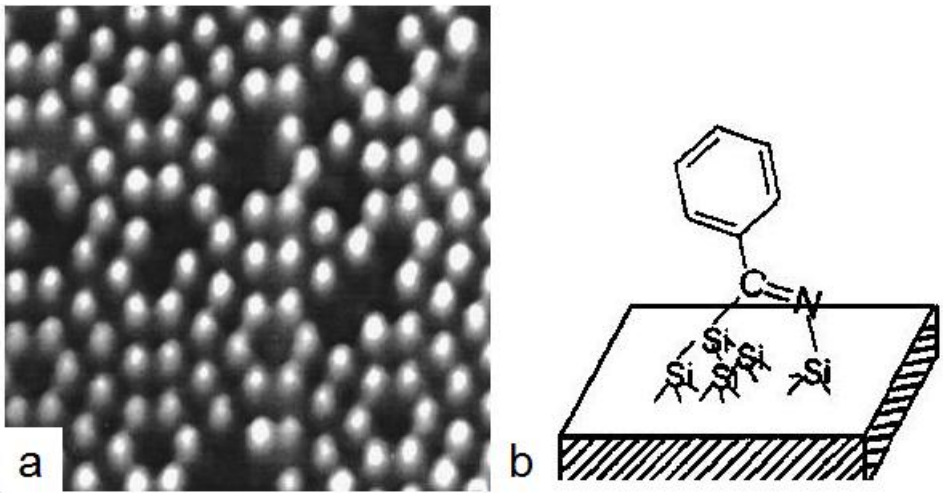

FIGURE 1.7 – *a) Image STM du benzonitrile sur 7×7, les sites d'adsorption correspondent aux adatomes sombres. b) Schéma d'interaction type cycloaddtion [2+2] de la molécule avec la surface (issue de la référence [21]).*

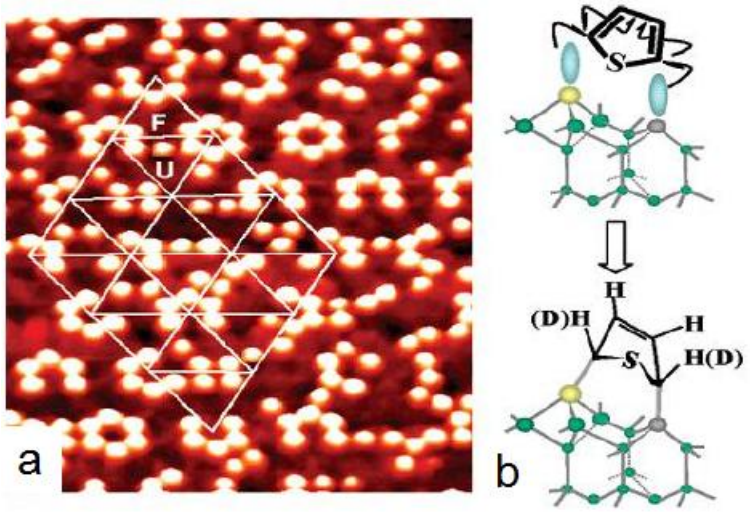

FIGURE 1.8 – *a) Image STM du tiophène sur 7×7, les adatomes sombres correspondent aux sites d'adsorption. b) Schéma d'interaction type cycloaddtion [4+2] de la molécule avec la surface (issue de la référence [22]).*

Enfin, le processus de dissociation, correspond à la cassure de la molécule en interaction avec la surface de silicium. Beaucoup d'exemples ont été rapportés dans la littérature sur les deux reconstructions de silicium. Le méthanol [27], par exemple, se dissocie sur le Si(111)-7×7 pour former deux liaisons avec l'adatome et le rest atome voisin. D'après le spectre STS, l'atome d'hydrogène de la molécule interagit avec le rest atome, tandis que le reste de la molécule (OCH) est lié par son atome d'oxygène au centre de l'adatome voisin. C'est également le cas du pyrrole [28] (voir image STM Fig.1.9), ou bien de l'éthanol [29]. En effet, le pyrrole perd un hydrogène qui va interagir avec le rest atome alors que le reste de la molécule forme une liaison avec l'adatome voisin. Ces trois types d'interactions saturent les liaisons pendantes des adatomes indui-

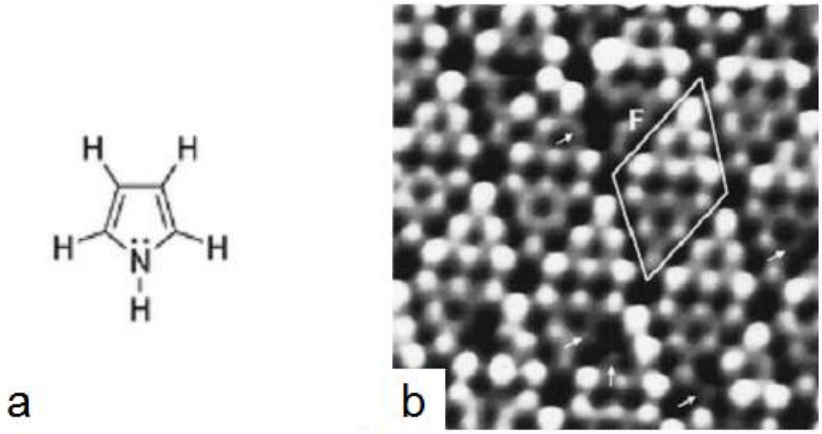

FIGURE 1.9 – *a) Structure moléculaire du pyrrole, b) Image STM du pyrrole sur 7×7, les sites d'adsorption indiqués par les flèches apparaissent moins intenses que le reste des adatomes (issue de la référence [28]).*

sant un changement de leur densité d'état. En effet, les adatomes deviennent sombres sur les images STM et il y a une dépendance en tension si la molécule et l'adatome en question, ont des orbitales proches du niveau de Fermi. En terme de réactivité de la 7×7, la demi-cellule fautée est connue comme étant plus réactive que la demi-cellule non fautée [30]. La forte délocalisation des liaisons pendantes des adatomes fait que les rest atomes sont plus réactifs que les adatomes vis-à-vis des électrophiles [30]. Le centre adatome possède deux rest atomes voisins tandis que le corner adatome n'en

possède qu'un. Par conséquent il transfert deux fois plus de charges aux rest atomes que son voisin corner adatome. Pour cette raison le centre adatome est plus réactif que le corner adatome [31, 32]. Les tableaux ci-dessous énumèrent les molécules qui ont été étudiées sur les deux reconstructions de silicium 2×1 et 7×7. Le type d'interaction et la partie de la molécule impliquée (notés T.I et P.I respectivement dans le tableau) sont rapportés ainsi que la référence bibliographique.

Molécules/Si(100)-2×1	Formule brute	T.I et P.I	Références
		Dissociative	
acétonitrile	CH_3CN	C-Ha,d	[10, 33, 34]
			[35, 36]
4-aminobenzoic acid	$C_7H_7NO_2$	O-Ha,c,d	[37]
aniline	$C_6H_5NH_2$	N-Ha,c,d	[38, 39]
benzenethiol	C_6H_5SH	S-Ha,c	[40]
acide benzoïque	C_6H_5COOH	O-Ha,c,d	[41, 42]
bromoethane	C_2H_5Br	C-Br	[43]
2,3-butanediol	$C_4H_{10}O_2$	O-Hd	[44]
chloromethane	CH_3Cl	C-Cl	[45], [46]
cyanogen bromine	$CNBr$	C-Bra,b,c,d	[47, 48]
cyanogen chlorine	$CNCl$	C-Cla,b,c,d	[47, 48]
cyanogen iodine	CNI	C-Ia,b,c,d	[47]
2-cylohexène-1-one	C_6H_8O	$\propto$-Ha	[49]
1,2-dibromobenzène	$C_6H_4Br_2$	C-Bra,b	[50]
1,2-dibromobenzène	$C_6H_4Br_2$	2 C-Bra,c	[50]
1,2-dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	C-Cla,b	[50, 51]
1,2-dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	2 C-Cla	[50, 51]
1,4-dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	C-Cla,b,c	[51, 52]
1,4-dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	2 C-Cla,c	[51, 52]
dibromoéthylène	$C_2H_2Br_2$	C-Bra,b,c	[53]
cis-dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$	C-Cla,b	[54]
cis-dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$	2 C-Cla	[54]
diméthyle amine	C_2H_7N	N-Hd	[55, 56]
N,N-dimethylbutylamine	$C_6H_{15}N$	N-Ca,d	[57]
diphenyl disulfide	$C_{12}H_{10}S_2$	S-Sa,c	[40]
dipivaloylmethane	$C_{11}H_{20}O_2$	O-Ha,b,c,d	[58]
éthanethiol	C_2H_5SH	S-H	[59]

éthanol	C_2H_6O	O-Hd	[60, 61]
éthyle vinyle ketone	C_5H_8O	-Ha	[49]
acide formique	CH_2O_2	O-Hd	[62, 63]
glycine	$C_2H_5O_2N$	O-Ha,c,d	[64, 65]
5-hexen-2-one	C_6H_9O	-Ha	[49]
hexylamine	$C_6H_{15}N$	N-Hd	[57]
iodoéthane	C_2H_5I	C-I	[66, 67]
iodométhane	CH_3I	C-I	[68, 69]
méthanethiol	CH_4S	S-H	[59]
méthanol	CH_4O	O-Hd	[60, 63, 70]
méthylamine	CH_5N	N-Hd	[56, 70, 71]
N-méthylpentylamine	$C_6H_{15}N$	N-Hd	[57]
N-méthylpyrrole	C_5H_7N	C-H (méthyle)a,d	[72]
phénol	C_6H_5OH	O-Ha,c,d	[73]
1,4-phénylène diamine	$C_4H_6N_2$	N-Ha,c,d	[74]
1-propanole	C_3H_7OH	O-Hd	[60, 75, 76]
2-propanole	C_3H_8O	O-Hd	[37, 77]
2-propène-1-ole	C_3H_5OH	O-H	[78]
pyrrole	C_4NH_5	N-Ha,b,c,d	[38, 72, 79]
pyrrolidine	C_4H_9N	N-Hd	[38, 72, 80, 81]
3-pyrroline	C_4H_6NH	N-Ha,b,c,d	[38, 79, 80, 82]]
1,1,2,2-tétrachloroéthylène	C_2Cl_4	C-Cla,b	[54]
1,1,2,2-tétrachloroéthylène	$2C_2Cl_4$	C-Cla,b	[54]
1,1,2,2-tétrachloroéthylène	$4C_2Cl_4$	C-Cla	[54]
m-xylène	C_8H_{10}	C-H (méthyle)a,b,c	[83]
o-xylène	C_8H_{10}	C-H (méthyle)a,b,c	[83]
p-xylène	C_8H_{10}	C-H (méthyle)a,b,c	[83, 84]
tert-butyle alcool	$C_4H_{10}O$	O-Hd	[37, 77]
toluène	C_7H_8	C-H (méthyle)a,b,c	[83, 85, 86]
uracile	$C_4H_4N_2O_2$	O-Ha,c,d	[87]

vinyle acetic acide	$C_4H_6O_2$	O-Ha,c	[88]
vinyle bromide	C_2H_3Br	C-Bra	[89]
biphényle	$C_{12}H_{10}$	C-H	[90, 91]
		Dative	
N,N-diméthylebutylamine	$C_6H_{15}N$	Na,b	[57]
N-méthylepyrrolidine	$C_5H_{11}N$	N	[72, 81]
triméthylamine	C_3H_9N	Nb,c	[39, 55, 57]
		[2+2]	
acénaphthalène	$C_{12}H_8$	1,2-cycloadditiona,c	[92]
acétaldéhyde	C_2H_4O	C=Oa,b,c	[93, 94]
acéthyle éthyne	C_4H_4O	C≡C ou C=Oa	[95]
acétonitrile	C_2H_3N	C≡Na,c,d	[33–36], [10, 96, 97]
acétone	C_3H_6O	C=Oa,b,c	[93, 94]
acétophénone	C_8H_8O	C=Oa,c	[98]
acétylène	C_2H_2	C≡Ca,b	[80, 99–128]
acrylonitrile	C_3H_3N	C≡Na,d	[97, 129], [128, 130–136]
allyl cyanide	C_4H_5N	C=N	[130]
1-amino-3-cyclopéntène	$C_4H_6NH_2$	C=Ca,c,d	[137]
azo-tert-butane	$C_8H_{18}N_2$	N=N	[138]
barrelène	C_8H_8	C=Ca,b	[139]
benzaldéhyde	C_7H_6O	C=Oa,c	[140]
benzonitrile	C_7H_5N	C≡Na,c	[141–143]
benzylazide	$C_7H_7N_3$	1,2-cycloadditiona,b,d	[144, 145]
1,3-butadiène	C_4H_6	C=Ca	[116, 146–148]
2,3-butanedione	$C_4H_6O_2$	C=Oa	[93, 149]
cis-2-buténe	C_4H_8	C=C (R,S et S,R)	[150, 151]
trans-2-butène	C_4H_8	C=C (R,R et S,S)	[150, 151]
3-butenenitrile	C_3H_5N	C=C ou C≡Na,c,d	[129, 130, 152]

tert-butyle isonitrile	C_5H_9N	isonitrile(N≡C)d	[153]
2-butyne	C_4H_6	C≡C	[154]
1S(+)-3-caréne	$C_{10}H_{16}$	C=Ca	[155]
cyanogène	C_2N_2	N=Ca,b,c,d	[156, 157]
1,3-cyclohéxadiène	C_6H_8	C=Ca	[116, 158–160]
1,4-cyclohéxadiéne	C_6H_8	C=C	[159]
cyclohéxéne	C_6H_{10}	C=C	[159]
2-cylohéxéne-1-one	C_6H_8O	C=Oa	[49]
1,5-cyclooctadiéne	C_8H_{12}	C=C	[161, 162]
1,3,5,7-cyclooctatetraene	C_8H_8	C=Ca	[161, 163, 164]
cis-cyclooctène	C_8H_{14}	C=C	[161]
cyclopentène	C_5H_8	C=C	[80, 137, 161], [165–169]
diacétylène	C_4H_2	C≡Ca,c	[170]
dicyclopentadiène	$C_{10}H_{12}$	C=Ca	[171]
1-diméthylamino-2-propyne	C_5H_9N	C=Ca,c,d	[172–174]
2,3-diméthyle-1,3-butadiène	C_6H_{10}	C=Ca	[116, 146] [147, 158]
1,1-diméthylhydrazine	C_2H_8N2	N=Na,c	[175]
éthylène	C_2H_4	C=C	[80, 105, 107], [111–114, 116], [119, 123, 128], [151, 176–183]
éthyle vinyle kétone	C_5H_8O	C=Oa	[49]
formaldéhyde	CH_2O	C=O	[63]
1,1,1,5,5,5hexafluoro-2,4pentanedione	$C_5H_2F_6O_2$	C=Oa,c	[184]
5-héxène-2-one	$C_6H_{10}O$	C=Oa	[49]
maleic anhydride	$C_4H_2O_3$	C=Ca	[185–188]
4-méthoxystyrène	$C_9H_{10}O$	vinyle groupea,c	[189]

norbornadiéne	C_7H_8	C=Ca	[190]- [191]
phényle acétylène	C_8H_6	C≡Ca	[192, 193]
phénylazide	C_8H_6	azido groupea,b,d	[194]
phényl isothiocyanate	C_6H_5NCS	N=Ca,c	[195]
1-phényl-1-propéne	C_9H_8	C≡Ca	[192]
propylène	C_3H_6	C=C	[196]- [197]
3-pyrroline	C_4H_6NH	C=Ca,b,c	[38, 79, 80, 82]
styréne (phényléthylène)	C_8H_8	vinyle groupea,c	[196], [198]- [199]
chlorure de vinyle	C_2H_3Cl	C=Ca,c	[196]
vinyle triméthyle silane	$C_5H_{12}Si$	C=Ca,c	[200]
5-vinyle-2,3 dihydrobenzofuran	$C_{10}H_{10}O$	1,2-cycloaddition (vinyle groupe)a, **[4+2]**	[189]
acétyle éthyne	C_4H_4O	C≡C C=Oa	[95]
acétyle cyanide	C_3H_3NO	C=O C≡Na	[201]
acrylonitrile	C_3H_3N	C=C C≡Na,c	[97, 129], [130]- [135]
benzène	C_6H_6	C=C C=Ca	[116, 123, 202], [203]- [204]
1,3-butadiéne	C_4H_6	C=C C=Ca	[116, 146, 148]
2,3-butanedione	$C_4H_6O_2$	O=C C=Oa	[93, 149]
3-butenenitrile	C_4H_5N	C=C C≡Na,c,d	49,137, [152]
chlorobenzène	C_6H_5Cl	C=C C=Ca,c	[51, 52, 205]
cyanogéne	C_2N_2	2 N=Ca,b,d	[156, 157]
1, 3-cyclohexadiène	C_6H_8	C=C C=Ca	[116, 158, 160]
2-cylohéxène-1-one	C_6H_8O	C=O C=Ca	[49]
1,3,5,7-cyclooctatetraene	$C_{23}H_{26}O_{11}$	C=C C=Ca	[164]
cyclopéntadiène	C_5H_6	C=C C=Ca,c	[171]
diacétylène	C_4H_2	2 C≡Ca	[170]
1,2-dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	C=C C=Ca,c	[50]- [51]

1,3-dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	C=C C=Ca	[51]
1,4-dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	C=C C=Ca	[51, 52]
1,2-difluorobenzène	$C_6H_4F_2$	C=C C=Ca	[50]
2,3-diméthyle-1,	C_6H_{10}	C=C C=Ca	[116, 146],
3-butadiène			[147, 158]
éthyle vinyle ketone	C_5H_8O	C=O C=Ca	[49]
furan	C_4H_4O	C=C C=Ca,b,c	[206]- [207]
5-hexène-2-one	$C_6H_{10}O$	C=O C=Ca	[49]
méthyle méthacrylate	$C_5H_8O_2$	C=C C=Oa,c	[208]
nitroéthylène	$C_2H_3NO_2$	C=C N=Oa,c	[209]
N-méthylpyrrole	C_5H_7N	C=C C=Ca,d	[72]
9,10-phenanthrenequione	$C_{14}H_8O_2$	1-4 addition	[209]- [210]
pyrazine	$C_4H_4N_2$	1,4 ou 2,5 addition a,d	[96, 207, 211, 212]
pyridine	C_5H_5N	N=C C=Ca,d	[96, 207, 213]
			[214–216]
s-triazine	$C_3H_3N_3$	N=C N=Ca,d	[207]
thiophène	C_4H_4S	C=C C=Ca,b,c	[217–219]
			[207, 220]

Molécules/Si(111)-7×7	Formule brute	T.I et P.I	Références
		Dissociative	
1,2-dibromobenzène	$C_6H_4Br_2$	C-Bra,b,c et 2 C-Bra	[221]
1,3-dibromobenzène	$C_6H_4Br_2$	C-Bra,b et 2 C-Bra	[221]
1,4-dibromobenzène	$C_6H_4Br_2$	C-Bra,b,c et 2 C-Bra	[221]
1,1-dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$	C-Cla,b,c	[222, 223]
trans-1,2-dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$	C-Cla,c	[222]
cis-1,2-dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$	C-Cla,b,c	[222]
1,1-difluoroéthylène	$C_2H_2F_2$	C-Fa	[224]
diméthylamine	C_2H_7N	N-H	[225]
éthanol	C_2H_6O	O-H	[29]
acide formique	CH_2O_2	O-Ha,c	[62, 226]
acide méthacrylique	$C_4H_6O_2$	O-Ha,c,d	[227]
méthanol	CH_4O	O-H	[228, 229], [230]
méthylhydrazine	CH_4N_2	N-Ha,c	[231]
monochloroéthylène	C_2H_3Cl	C-Cla	[222, 223]
phénole	C_6H_6O	O-Ha,c	[232]
2-propanole	C_3H_8O	O-H	[233]
pyrrole	C_4H_5N	N-Ha,c	[28]
tetrachloroéthylène	C_2Cl_4	C-Cla,b,c	[222, 223]
trichloroéthylène	C_2HCl_3	C-Cla,b,c	[222, 223]
triméthylamine	C_3H_9N	N-Ca,d	[55]
		Dative	
geranyl acétone	$C_{13}H_{22}O$	O (et C=C) a,c	[234]
pyridine	C_5H_5N	Na,b	[20]
triméthylamine	C_3H_9N	Na,b,c	[55]
		[2+2]	
acétaldéhyde	C_2H_4O	C=O	[235]
acétonitrile	C_2H_3N	C≡Na,c,d	[96, 236]

acétonitrile	C_2H_3N	C≡C	[102, 237] [238, 239]
benzonitrile	C_7H_5N	C≡Na,c	[21]
1, 3-cyclohéxadiène	C_6H_8	C=Ca	[240]
		[2+2]	
1, 4-cyclohéxadiène	C_6H_8	C=C	[240]
cyclohexène	C_6H_{10}	C=C	[240]
diacétylène	C_4H_2	C≡Ca,c	[241], [242]
1,1-dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$	C=Ca	[237,238]
cis-1,2-dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$	C=Ca	[237]
trans-1,2-dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$	C=Ca	[237]
1,1-difluoroéthylène	$C_2H_2F_2$	C=Ca,c	[239]
éthylène	C_2H_4	C=C	[239]- [243], [23]
ketene	C_2H_2O	C=O ou C=Ca	[244]
N-méthyle pyrrole	C_5H_7N	C=Ca	[245]
monochloroéthylène	C_2H_3Cl	C=Ca,c	[237,238]
phényle acétylène	C_8H_6	C≡Ca,c	[193]
tétrachloroéthylène	$C2Cl4$	C=Ca	[222], [223]
trichloroéthylène	C_2HCl_3	C=Ca	[222], [223]
		[4+2]	
acétylèthyne	C_4H_4O	C≡C C=Oa,c,d	[246]
acrylonitrile	C_3H_3N	C=Ca,c,d	[247]
aniline	C_6H_7N	C=C C=Ca,c	[248]
benzène	C_6H_6	C=C C=Ca,c	[23, 249–252]
1,3-butadiène	C_4H_6	C=C C=Ca,c	[23]
chlorobenzène	C_6H_5Cl	C=C C=Ca,c	[203], [250]- [253]
cyanaacétylène	C_3HN	C≡C C≡Na,c,d	[241]
1,3-cyclohéxadiène	C_6H_8	C=C C=Ca,c	[240]
furan	C_4H_4O	2,5-additiona,c,d	[25]
méthyle méthacrylate	$C_5H_8O_2$	C=O C=Ca,c,d	[227]

N-méthyle pyrrole	C_5H_7N	C=C C=Ca	[245]
pyrazine	$C_4H_4N_2$	C=N C=Na,c,d	[254]
pyridine	C_5H_5N	C=N C=Ca,c,d	[20]
styrène	C_8H_8	C=C C=Ca,c	[24]
thiophène	C_4H_4S	2,5-additiona,c,d	[22, 23]
toluène	C_7H_8	C=C C=Ca	[26, 255]

- *a : possibilité d'avoir plusieurs produits*
- *b : peut interagir après une réaction initiale*
- *c : produit majoritaire de composés multifonctionnels*
- *d : peut être précédé par une liaison dative*

Quelques exemples des systèmes physisorbés ont été tout de même réalisés sur la 7×7 et la 2×1 de silicium [256–260]. Il s'agit dans ces cas des molécules qui bougent sur la surface au cours de la mesure STM. En effet, le mouvement prouve que l'interaction molécule/surface est faible, de ce fait la molécule peut garder sa structure électronique intacte (ou légèrement modifiée) contrairement au cas de la chimisorption. En faisant le bon choix du couple molécule/substrat, Polanyi et al ont réussi récemment (depuis le début de ma thèse) à créer un des rare exemples d'auto-assemblage de molécules organiques sur semiconducteurs [256–258]. Leur démarche consiste à déposer des halogénoalcanes sur le Si(111)-7×7, pour former des dimères nommés nano-corrals (Fig.1.10). En effet, ces molécules diffusent sur la surface à l'aide de leur partie alkyle, interagissent par paires et se couchent sur la surface encerclant un adatome ou un "corner hole" (voir Fig.1.11). Le diamètre du corral dépend de la taille de la chaine alkyle. En effet, si la taille de la molécule est grande, alors le corral encerclera plus d'atomes de la surface (voir Fig.1.10 c). Les deux molécules formant le corral transfèrent une petite partie de leur charge à l'adatome encerclé, rendant celui-ci invisible sur l'image STM en tension positive. Le dimère est stable jusqu'à haute température (environ $150°C$), et au-delà il se désorbe sans laisser de résidu. La 7×7 restant intacte, celà prouve qu'il s'agit d'un système physisorbé. Bien que ce résultat (tout récent "2006")

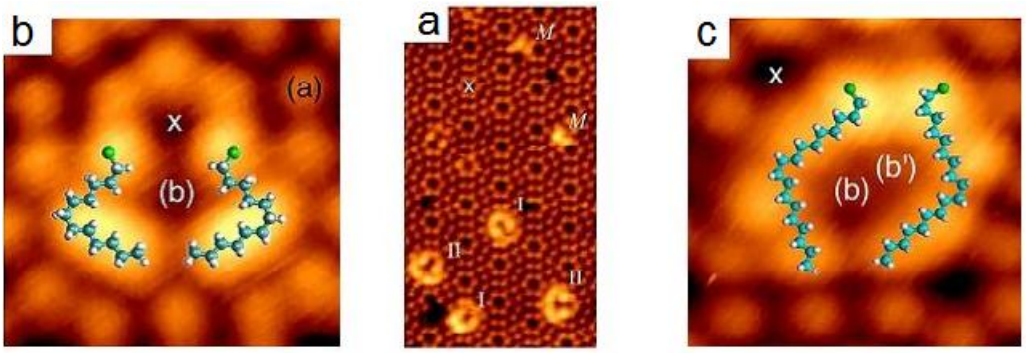

FIGURE 1.10 – *a) Image STM montrant des molécules isolées M et deux dimères encerclant : I (un adatome) et II (un corner hole). b) Zoom sur le dimère I, l'adatome encerclé est noté (b). c) En fonction de la taille de la chaine alkyle le dimère peut encercler deux adatomes notés (b) et (b') (issue de la référence [256]).*

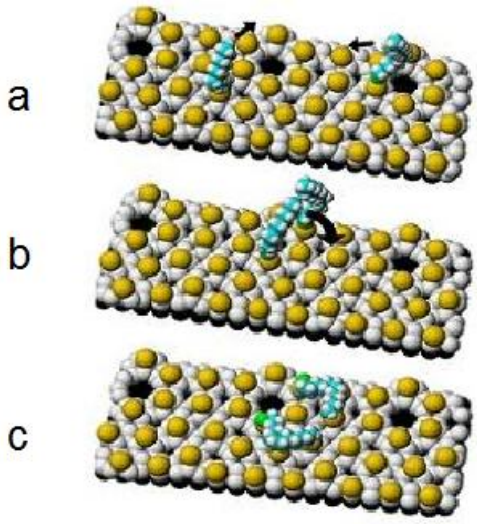

FIGURE 1.11 – *Mécanisme de formation des nano- corrals : a) diffusion, b) Interaction, c) Formation de nano corral encerclant un adatome (issue de la référence [256]).*

soit le premier exemple d'auto-assemblage de molécules organiques physisorbées sur la 7×7 à température ambiante ; les molécules utilisées à savoir les halogéno-alcanes sont des molécules aliphatiques non conjuguées, non aromatiques et donc non conductrices. Récemment (2008), la même famille de molécules (aliphatiques) a fait l'objet d'une étude sur la Si(100)-2×1 par Polanyi et al [258]. Il s'agit une fois de plus du premier exemple d'auto-assemblage unidimensionnel (1D) non covalent de molécules organiques sur Si(100)-2×1 à température ambiante. L'auto-assemblage est le résultat d'interactions dipolaires entre les molécules (voir (Fig.1.12)). En effet, sous l'effet de la surface,

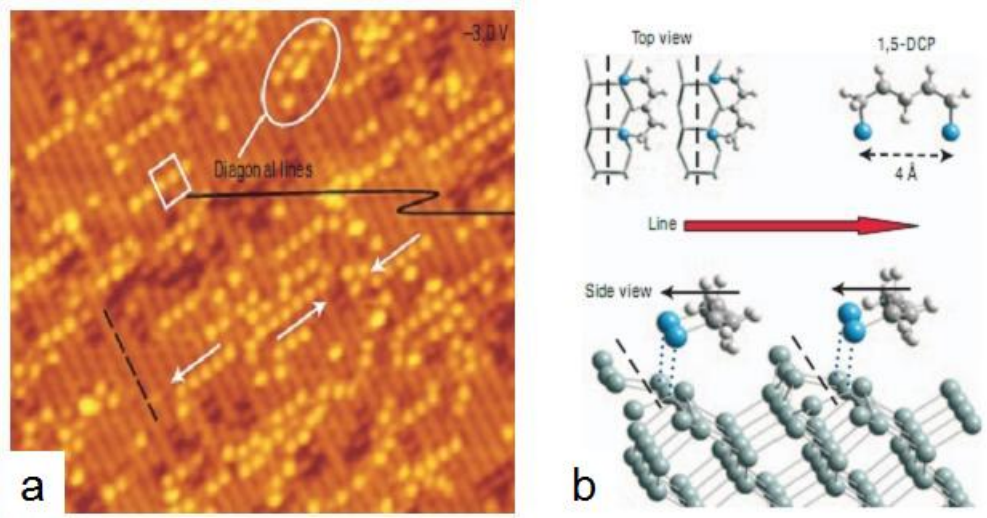

FIGURE 1.12 – *a) Image STM de l'auto-assemblage (1D) des molécules DCP sur le Si(100)-2×1 à température ambiante. b) Modèle d'adsorption et le sens de la croissance de l'auto-assemblage (issue de la référence [258]).*

la molécule 1,5-dichloropentane (DCP) adapte sa géométrie afin que les deux atomes de chlore coïncident avec les deux atomes du dimère. Cette molécule étant polaire, elle induit un changement vertical des positions des atomes du dimère voisin. Ainsi, la croissance se fait le long d'une rangée de dimères et dans le sens inverse du moment dipolaire de la molécule. Le système est stable jusqu'à une température de $200°C$, au delà les lignes moléculaires se désorbent sans laisser de résidu. Ce résultat est une preuve pour Polanyi et al. que les molécules DCP sont physisobées sur le Si(100)-2×1.

À travers ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux travaux concernant l'étude de molécules organiques sur des surfaces de manière générale et sur semiconducteurs (essentiellement la 2×1 et la 7×7 de silicium) de façon plus approfondie. Hormis les deux travaux de Polanyi sur les molécules aliphatiques aparus récemment (au cours de ma thèse), tous les autres travaux mettent en évidence des interactions fortes (chimisorption) entre les molécules organiques et les semiconducteurs. Cette chimisorption empêche la diffusion et donc toute formation d'auto-assemblage des molécules sur ces surfaces. Notre travail se situe dans le cadre de la réalisation de dépôt de molécules organiques aromatiques π-conjugées : isolées (0D), auto-assemblées uni-dimensionnellement (1D) et auto-assemblées bi-dimensionnellement (2D) sur semiconducteurs à température ambiante. Notre défi consiste à contourner le problème de la chimisorption des surfaces semiconductrices. Au delà de la caractérisation STM des dépôts, nous nous sommes intéressés à l'étude et la compréhension des interactions molécules/surfaces.

Cette étude s'organise donc de la manière suivante : le chapitre 2 décrira rapidement le principe physique de la technique de microscopie utilisée principalement au cours de cette thèse ; c'est-à-dire la microscopie à effet tunnel (STM). Dans ce même chapitre nous décrirons les principales propriétés des surfaces qui sont au cœur de ce travail.

Des exemples de dépôts de molécules organiques isolées intactes (0D) obtenues pour la première fois sur semiconducteurs à température ambiante, seront présentés dans le chapitre 3. Nous décrirons une méthode novatrice permettant de garder la structure électronique d'une molécule intacte après dépôt sur une surface semiconductrice à température ambiante.

Dans le chapitre 4, nous présenterons une étude d'auto-assemblage unidimensionnel (1D) d'une molécule organique sur les différentes reconstructions de samarium sur silicium. Nous montrerons que le comportement de la molécule varie d'une reconstruction à l'autre. Nous déterminerons celle qui favorise la formation des lignes moléculaires.

Cette étude se terminera par la présentation dans le chapitre 5 du premier exemple d'auto-assemblage physisorbé d'une molécule aromatique conjuguée sur Si(111)-7×7 à température ambiante. Nous développerons un nouveau concept, une nouvelle stratégie afin de contourner le problème de la chimisorption et nous validerons notre concept.

Nous montrerons ainsi que nous sommes capables de créer des architectures moléculaires stables sur semiconducteurs à température ambiante. Cette possibilité s'avère intéressante dans la réalisation dans l'avenir de systèmes plus complexes dédiés par exemple à l'ingénierie électronique, catalytique ou moléculaire.

Chapitre 2

La microscopie STM et les surfaces utilisées

Dans ce deuxième chapitre nous présentons succintement la microscopie à effet tunnel, les différentes surfaces et la méthode de dépôt de molécules que nous avons utilisées au cours de la thèse.

2.1 La microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel, inventée en 1982 par Binnig et Rohrer [261], est une technique consistant à mesurer un courant I_t traversant par effet tunnel une jonction formée de deux électrodes conductrices séparées par une barrière isolante. Généralement formée par du vide, cette barrière de faible épaisseur peut aussi être constituée d'un milieu isolant liquide, solide ou gazeux. Dans le cas de la microscopie à effet tunnel sous ultra-vide, une des électrodes est constituée d'une pointe placée à proximité de la surface d'un échantillon métallique ou semi-conducteur qui forme la seconde électrode. Les déplacements de cette pointe sont rendus possibles dans les 3 directions de l'espace, avec une précision de l'ordre de la dizaine de picomètres, grâce à des céramiques piézo-électriques. Pour mesurer un courant tunnel, la pointe doit être suffisamment près de la surface (de l'ordre de quelques angströms) pour assurer un recouvrement des fonctions d'ondes des états électroniques de la pointe (virtuellement mise à la masse) et des états

électroniques de la surface portée à un potentiel V_{bias}.

2.1.1 Rappels sur l'effet tunnel

Nous allons décrire ici la jonction pointe/surface d'un point de vue quantique à partir d'un modèle simple de transmission d'une onde plane à travers une barrière carrée ou trapézoïdale (Fig.2.1). Nous rappellons que le coefficient de transmission d'une onde électronique d'énergie E à travers une barrière carrée de hauteur U_0 et de largeur d (Fig.2.1 a) est donné par l'expression [262] :

$$T(E,d) = |\frac{J_t}{J_i}| = |\frac{\psi_t}{\psi_i}|^2 = \frac{4.E(U_0 - E)}{4.E(U_0 - E) + \phi^2.sh^2\frac{\sqrt{2m(U_0-E)}.d}{\hbar}} \tag{2.1}$$

Lorsque $d \gg \frac{1}{k}$ où $\frac{1}{k}$ correspond à la longueur d'atténuation de l'onde à l'intérieur de la barrière, cette expression se réduit à :

$$T(E,d) = T_0.e^{-2.d} \tag{2.2}$$

Cette expression permet ainsi de décrire l'atténuation exponentielle du coefficient de transmission en fonction de la distance pointe/échantillon, à l'origine de la très grande résolution verticale d'un microscope à effet tunnel. Ce modèle est toutefois trop sim-

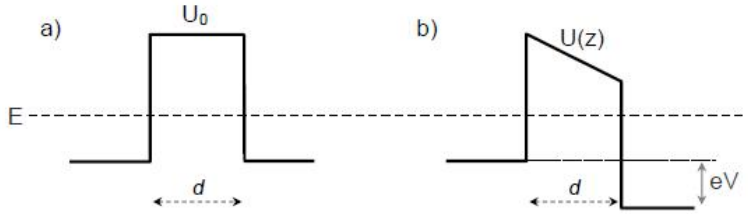

FIGURE 2.1 – *Représentation schématique d'une jonction tunnel à partir d'un modèle de transmission d'une onde plane d'énergie E à travers une barrière de potentiel carrée (a) ou trapézoïdale (b). Dans ce dernier cas, la forme de la barrière est liée au décalage des niveaux de Fermi des deux électrodes en raison de la tension V appliquée sur la jonction.*

pliste pour établir l'expression du courant tunnel et différentes approches ont été développées pour tenir compte de la complexité de la jonction tunnel. En particulier il faut

prendre en compte la tension appliquée entre la pointe et la surface, conduisant à une barrière trapézoïdale (Fig.2.1 b) et intégrer dans le courant tunnel les états compris entre les niveaux de Fermi des deux électrodes. La densité de courant J est alors donnée si l'on tient compte de l'occupation des états à température non nulle par [263, 264] :

$$J(E,z) = \frac{2e}{(2m)^2 h}.\int_0^\infty dE_z dEz.[f(e) - f(E+eV)].\iint dk_x dk_y.T(E,z,V) \qquad (2.3)$$

avec $E = \frac{\hbar^2(k_x^2+k_y^2)}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = E_{//} + E_z$. Cette expression tient compte du caractère tridimensionnel de la jonction et de la contribution des états ayant des composantes du vecteur d'onde non normales à la surface. Le coefficient de transmission $T(E)$ peut être généralisé pour une forme quelconque de barrière et s'écrit :

$$T(E,z) = \exp(\frac{-4\pi}{h}\int_0^d \sqrt{2m[U(z) - E_z]}dz) \qquad (2.4)$$

On peut remarquer qu'à énergie E fixée, la transmission est la plus importante pour Ez maximum, c'est à dire pour les états ayant un vecteur d'onde normal à la surface. Ce modèle simple de jonction tunnel montre donc qu'il y a une sélectivité angulaire de la conductance tunnel. Dans le cas de la microscopie et de la spectroscopie tunnel, cette sélectivité angulaire dépend fortement des propriétés structurales et électroniques de la pointe et peut avoir des conséquences importantes sur la forme des spectres mesurés.

2.1.2 Modèle de Tersoff Hammam

La description très générale présentée ci-dessus reste globalement valable pour des jonctions réelles, mais l'approche à partir d'ondes planes ne permet pas de tenir compte de la structure électronique réelle des deux électrodes. Afin de modéliser de façon plus réaliste la jonction, Tersoff et Hammam [265] ont proposé à partir du modèle de Bardeen [266] une description dans laquelle la pointe est considérée comme un puits de potentiel sphérique de hauteur de barrière ϕ, correspondant au travail de sortie du métal constituant la pointe. Pour une tension appliquée V entre la pointe et l'échantillon, le courant tunnel est donné par :

$$I_t = \frac{2\pi.e}{\hbar}\sum_{s,t} f(E_t)[1 - f(E_s + e.V)]|M_{t,s}|^2\delta(E_t - E_s) \qquad (2.5)$$

où $M_{t,s}$ est la matrice de transition tunnel entre les états t et s de la pointe et de la surface, et où f(E) représente la fonction de Fermi. Dans la limite des faibles tensions ($\approx$ qq mV) et à basse température cette expression se réduit à :

$$I_t = \frac{2\pi}{\hbar}.e^2.V\sum_{s,t}|M_{t,s}|^2\delta(E_t - E_F)\delta(E_s - E_F) \tag{2.6}$$

Dans ce cas le courant tunnel provient uniquement des états au niveau de Fermi. La matrice de transfert est donnée par [266] :

$$M_{s,t} = \frac{\hbar^2}{2m}.\int \vec{S}.(\psi_t^*\vec{\nabla}\psi_s - \psi_s\vec{\nabla}\psi_t^*) \tag{2.7}$$

et fait intervenir le recouvrement de la fonction d'onde d'une électrode avec le gradient de l'autre électrode. Cet élément de matrice est alors évalué en exprimant d'une part la fonction d'onde de la pointe ψ_t comme une fonction de Bessel sphérique d'indice l = 0 , correspondant à l'état fondamental du puit de potentiel sphérique, et d'autre part la fonction d'onde de la surface ψ_s comme une onde de Bloch pondérée par un préfacteur traduisant l'évanescence de l'onde vers le vide. On a ainsi :

$$\psi_s \propto \sum_G aG.e^{-(k^2+|\vec{k}_{//}+\vec{G}|^2)^{1/2}.z}.\exp(i(\vec{k}_{//}+\vec{G})) \tag{2.8}$$

où $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque de la surface et $1/k$, la longueur d'atténuation de l'onde dans le vide, et :

$$\psi_t \propto \frac{k.R.e^{k.R}}{\vec{r}-\vec{r_0}}.e^{-k.|\vec{r}-\vec{r_0}|} \tag{2.9}$$

avec les vecteurs $\vec{R}$, $\vec{r}$ et $\vec{r_0}$ définis sur la Fig.2.2. En injectant ces fonctions d'ondes dans l'expression de la matrice de transfert, il vient pour le courant tunnel :

$$I_t \propto R^2.V.e^{-2kR}(\vec{r_0}, E_F).\rho(\vec{r_0}, E_F) \tag{2.10}$$

Cette expression montre que dans les approximations du modèle, le courant est directement proportionnel à la densité d'états ρ au niveau de Fermi de l'échantillon, évaluée à la position $\vec{r_0}$, correspondant au centre du rayon de courbure de la pointe. Ce modèle traduit également la dépendance exponentielle du courant avec la distance

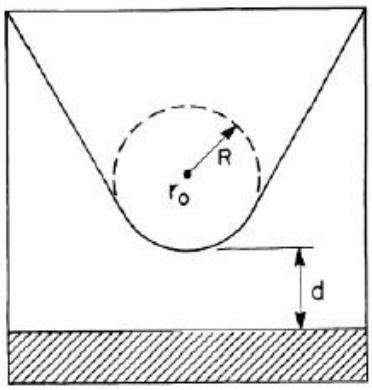

FIGURE 2.2 – *Représentation schématique de la géométrie de la pointe d'après [265]*

pointe/surface, montrant que seuls les quelques atomes formant l'apex de la pointe vont être déterminants dans le mécanisme de transport tunnel. Cette approche a toutefois ses limites puisqu'elle n'est valable qu'à très faible tension (qq mV) et prédit une variation linéaire du courant avec celle-ci, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Enfin, la structure électronique réelle de la pointe n'est absolument pas prise en compte. Les méthodes récentes de calculs ab-initio permettent maintenant de calculer la matrice de transfert à partir des fonctions d'ondes réelles de la surface et même de la pointe si celle ci peut être assimilée à un nano-cristal de topologie et de nature chimique connue.

2.1.3 Expression générale et dépendance en tension du courant tunnel

Pour des tensions allant de la centaine de mV à quelques volts, le courant tunnel doit être évalué en intégrant tous les états compris entre les niveaux de Fermi de la pointe et de la surface, décalés par la tension appliquée (Fig.2.3). Dans ce cas et si l'on tient compte de la température finie T, l'expression du courant prend la forme suivante [267, 268] :

$$I_t(V,z) \propto \frac{eV^2}{\hbar}.\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E)\rho_t(E \pm eV)T(E,z)g(E,T)dE \tag{2.11}$$

où ρ_s et ρ_t sont les densités d'états de la surface et de la pointe aux énergies respectives, $g(E,T) = f(E-eV,T) - f(E,T)$ et $T(E,z)$ est le coefficient de transmission donné

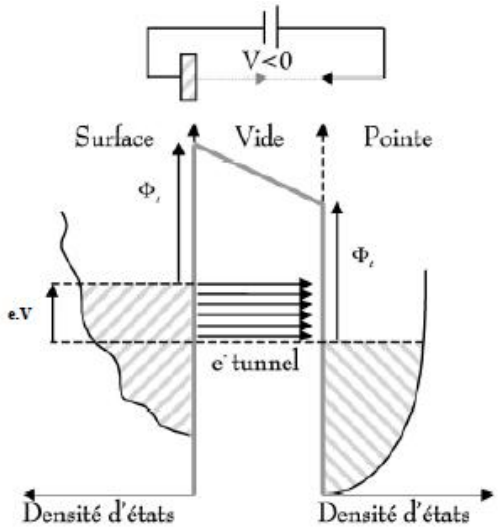

FIGURE 2.3 – *Schéma montrant la contribution au courant tunnel des états électroniques pour une tension négative V (états pleins) appliquée à la l'échantillon.*

par :

$$T(E,z) = \exp(-\frac{2}{\hbar}\sqrt{m.[2\bar{\phi} - 2E_z \pm eV]}.z) \tag{2.12}$$

Dans cette expression, dérivée de l'expression 2.4, $2\bar{\phi} = \phi_s + \phi_t$ et la barrière est considérée comme carrée, c'est à dire peu déformée par la tension ($eV \ll \bar{\phi}$). Il est commun de considérer, que sur la gamme de tension utilisée en microscopie ou spectroscopie tunnel, la densité d'états de la pointe est constante ou au moins monotone et que le facteur de transmission est indépendant de l'énergie. Le courant tunnel s'exprime alors simplement par :

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

2.1.4 Imager des molécules par STM

La question de savoir s'il est possible d'imager des molécules adsorbées sur une surface avec le STM, a été facilement résolue au milieux des années 80 notamment grâce aux travaux réalisés par Bar et al [269]. La crainte à l'époque, venait du fait que l'énergie séparant la LUMO et la HOMO d'une molécule (gap) pouvait être très

importante comparée à la tension (énergie) utilisée pour l'acquisition des images STM (Fig.2.4). Cet argument était tel, qu'il laissait planer le doute de la possibilité de voir

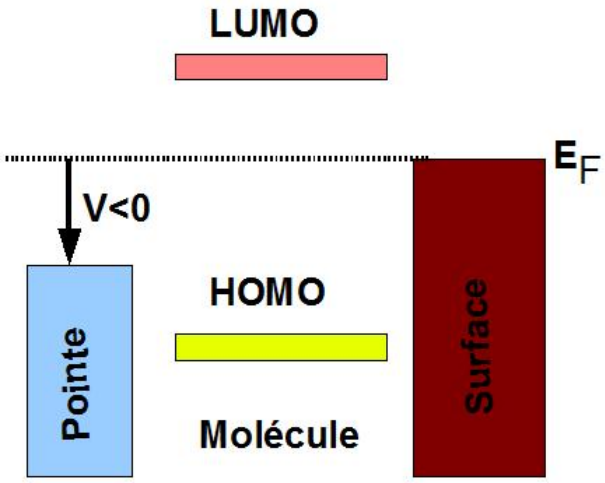

FIGURE 2.4 – *Schéma illustrant un gap d'une molécule sur une surface. Le gap est si élevé qu'il est impossible d'imager la molécule à des faibles tensions.*

des molécules en STM. Cependant, tant que les molécules interagissent avec une surface, leur orbitales moléculaires peuvent être plus ou moins affectées. Par conséquent, les molécules deviennent visibles sur les images STM. Cela veut dire également que la HOMO et la LUMO de la molécule adsorbée sur une surface diffèrent de celles de la molécule seule dans le vide. De nombreux effets peuvent influencer l'apparence, sur les images STM, des molécules adsorbées sur une surafce. En fonction de la tension appliquée entre la pointe STM et l'échantillon, différentes orbitales moléculaires peuvent contribuer au courant tunnel. Sur la surface du titane par exemple, la molécule de dioxygène O_2 peut apparaître comme une protrusion ou une dépression sur les images STM [270]. Le site d'adsorption d'une molécule sur une surface peut également avoir une influence majeure sur l'état d'adsorption. C'est le cas par exemple de la molécule CO, chimisorbée sur la surface du Pt(111). Elle apparaît comme une grosse bosse sur un site de la surface et comme une petite bosse entourée d'une dépression sur un autre site [271]. Concernant les molécules organiques, leurs apparences sur les images STM ne dépendent pas seulement de la tension pointe-échantillon appliquée [272], de leur site

d'adsorption sur la surface [273], mais également de la géométrie de la surface [274]. De plus, à cause des interactions intermoléculaires, une molécule au sein d'un assemblage peut avoir une apparence complètement différente du cas où elle est isolée sur une surface. Si la molécule diffusait ou tournait plus vite que la vitesse d'acquisition des images STM (environ une milliseconde par pixel, en fonction du mode de balayage), il pourrait être impossible d'identifier la molécule ou de résoudre sa structure interne sur l'image STM [275]. Malgré les prédictions du modèle de Tersoff et Hamann, le courant tunnel dépend des densité d'états (DOS) de la pointe si bien que celle-ci influence fortement les images STM. Toute contamination de la pointe STM (qui peut avoir lieu spontanément lors d'une expérience) peut fortement affecter les images STM obtenues.

2.2 Le Si(111)-7x7

Parmi les diverses reconstructions de la surface Si(111) telles la 5×5, la 9×9 ou la 2×1, la reconstruction 7×7 de la face (111) du silicium est la phase la plus stable à température ambiante. En étudiant cette surface sous ultra-vide en diffraction d'électrons par transmission, Takayanagi proposa un modèle atomique, le Dimer-Adatom-Stacking-fault (DAS), en accord avec les premières image STM de la 7×7 [276]. La Fig.2.5 présente la modèle atomique de la 7×7. Le modèle DAS de la 7x7 est caractérisé par 12 adatomes (atomes saturant les liaisons pendantes de la première couche) arrangés en deux demi-cellules, 6 rest-atomes (atomes de la premère couche non saturés par un adatome) et 1 corner-hole (lacune). Cette reconstruction complexe contient 102 atomes :

- 48 atomes au-dessus de la 1x1 du Si(111) (comprenant les dimères),
- 42 atomes (rest-atomes compris) dans la couche supérieure,
- et 12 adatomes.

Les reconstructions de surface apparaissent de manière à minimiser l'énergie libre de surface ; ainsi, la surface 7x7 apporte une réduction du nombre de liaisons pendantes de 49 à 19 ce qui est énergitiquement plus favorable (12 liaisons pendantes sur les adatomes, 6 sur les rest-atomes et 1 sur le corner-hole). De plus, cette reconstruction

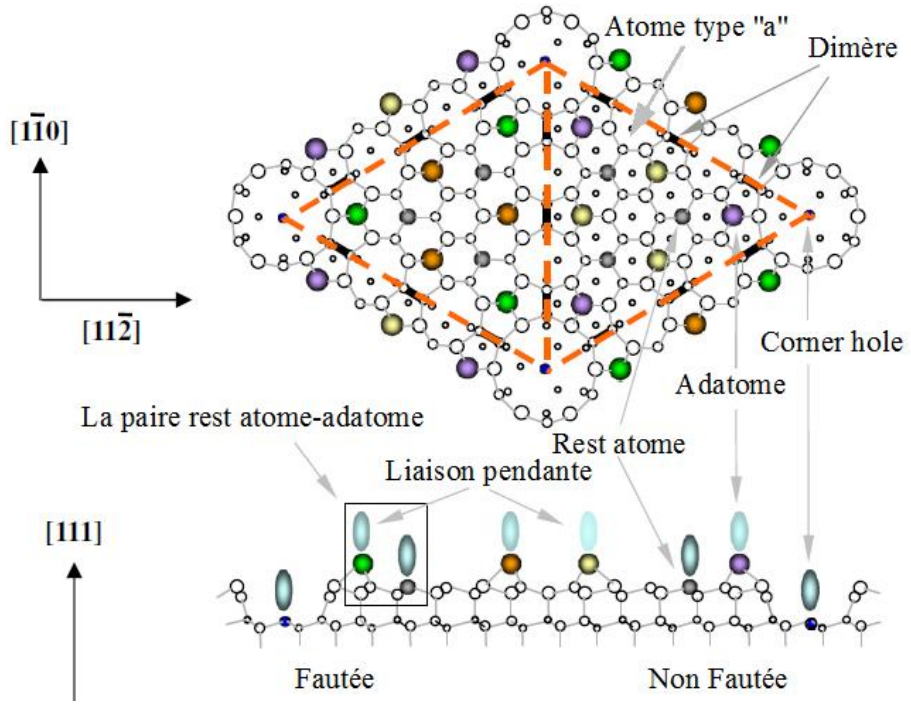

FIGURE 2.5 – *Modèle DAS de la 7×7.*

est dissymétrique. La couche d'atomes notée (a) (Fig.2.5 (haut)) n'est pas parfaite et présente une faute d'empilement. La Fig.2.5 (bas) décrit la séquence d'empilement dans les deux demi-cellules. les images STM de la 7x7 (Fig.2.6) dépendent fortement de la valeur de la différence de potentiel V et de la polarité. En particulier, l'image en polarité négative montre bien la dissymétrie de la cellule ainsi que des contrastes sur les différents adatomes. La demi-cellule contenant la faute d'empilement apparaît plus intense que l'autre, et le contraste des adatomes proches des corner-holes est plus intense que celui des trois autres adatomes. Ces contrastes sont absents sur l'image en polarité positive.

2.3 Le Si(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°

La reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30°$ de Si(111) a été découverte il y a 20 ans [277]. Elle est obtenue lorsqu'un silicium très dopé en bore, de résistivité de l'ordre de $10^{-3}\Omega$.cm,

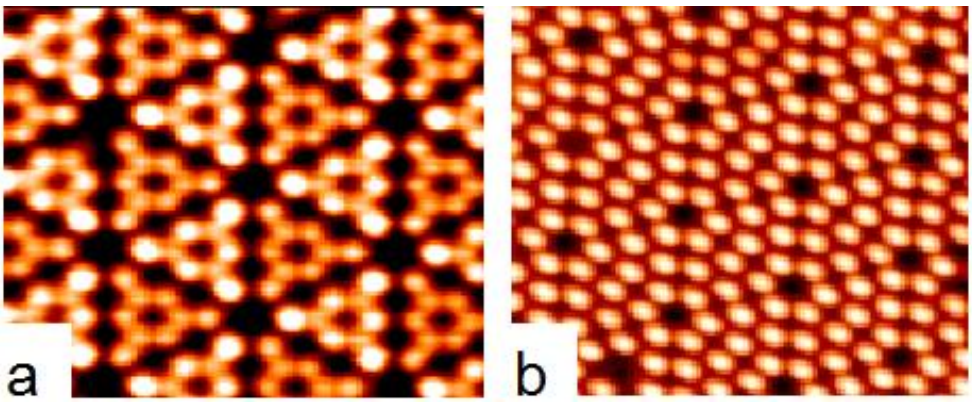

FIGURE 2.6 – *Images STM de la 7×7 dans les deux polarités : a) Négative,b) Positive.*

est chauffé sous vide durant quelques heures à 800˚C. Ce processus thermique provoque la diffusion des atomes bore du volume vers la surface afin d'y réduire la tension superficielle. La concentration en atomes de bore en surface dépend du taux de dopage en bore de l'échantillon, de la durée et de la température du recuit. On peut atteindre ainsi une très forte concentration en atomes de bore soit un maximum de 1/3 de monocouche. Le modèle structural admis de la Fig.2.7 décrit cette reconstruction. Sur

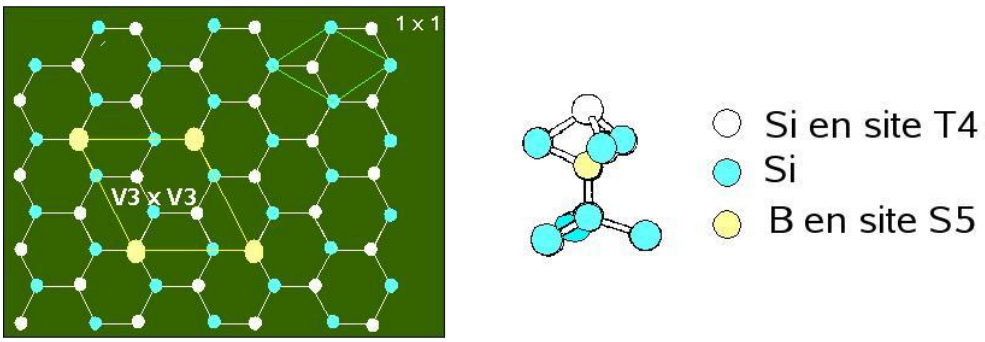

FIGURE 2.7 – *Modèle structural de la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° du SiB(111).*

le modèle atomique, les atomes de bore sont situés en deuxième couche (position S5), toutes les $\sqrt{3}$ fois le paramètre de maille. Cette structure est tournée de 30° par rapport à la (1×1). D'un point de vue électronique elle est également très particulière. Le bore, de structure électronique ($[He]\ 2s^2\ 2p$) forme 4 liaisons avec des atomes de silicium en proches voisins. Une de ses liaisons se fait avec l'adatome de silicium en position T4

par un transfert de charge qui complète sa couche de valence et qui est responsable de la grande stabilité de cette reconstruction. Alors que la 7×7 possède 19 liaisons pendantes, la $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ du SiB n'en possède aucune lorsque la concentration en atomes de bore est maximale, ce qui a pour effet d'abaisser l'énergie de surface. L'image STM d'une telle reconstruction est présentée Fig.2.8. Cette image montre la surface pour

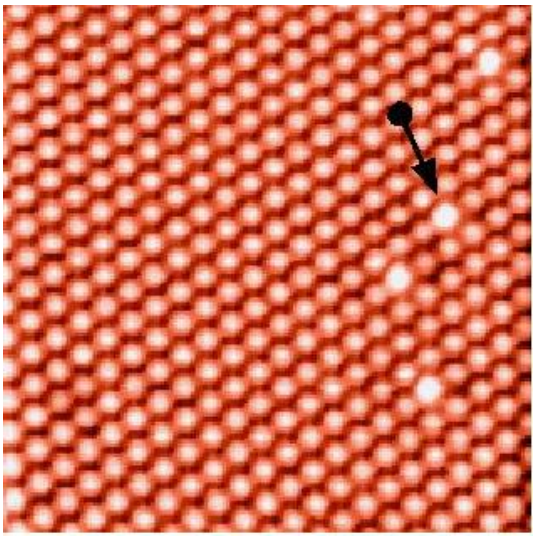

FIGURE 2.8 – *Image STM de la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° du SiB(111) (13×13 nm^2). V_s=1,7V.*

une concentration maximale en atomes de bore. Seuls quelques atomes de bore sont manquants (voir la flèche sur l'image STM). Cela se traduit par l'absence du transfert de charge de l'adatome de silicium vers le volume. Cet état électronique accroît la densité d'état et se traduit par une augmentation du courant tunnel. Un tel effet s'observe en STM en polarité positive par une protubérance plus intense montrée par la flèche. On peut ainsi aisément déterminer avec une très grande précision le nombre de sites S5 occupés par un atome de bore. A titre de comparaison, l'image STM de la Fig.2.9 montre la surface SiB pour une concentration en atomes de bore plus faible que celle observée pour la Fig.2.8, soit 0,23 monocouche.

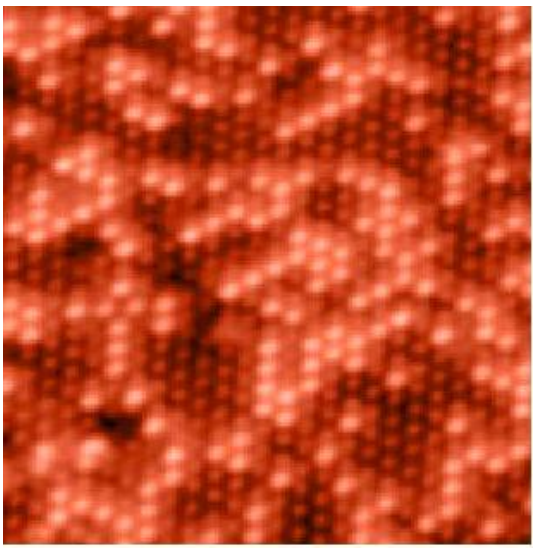

FIGURE 2.9 – *Image STM de la reconstruction* $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ *R30° du SiB(111) pour une concentration en atomes de bore de 0,23 monocouche (15×15 nm*^{2}*).*

2.4 L'interface Sm/Si(111)

En fonction de la température du substrat (Si(111)-7x7) et du taux de recouvrement θ en samarium exprimé en monocouche (MC), Palmino et al [278] ont établi le diagramme de phase complet de l'interface Sm/Si(111)-7x7 pour un taux de recouvrement inférieur à une monocouche (Fig.2.10). Peu de systèmes présentent autant de structures. Seules les phases unidimensionnelles (8x2, 5x1 et 7x1) nous intéressent pour notre étude.

2.4.1 La phase 8x2

La phase (8x2) est observée pour un taux de recouvrement inférieur à 0,4 MC et pour une température de recuit comprise entre 450°C et 650°C (Fig.2.10). L'image STM des états vides de la structure (8x2)(Fig.2.11 a) montre que la surface est constituée d'une succession de rangées atomiquement résolues et non résolues, toutes alignées dans la même direction $[1\bar{1}0]$. Le modèle structural de cette reconstruction (Fig.2.11 b) est

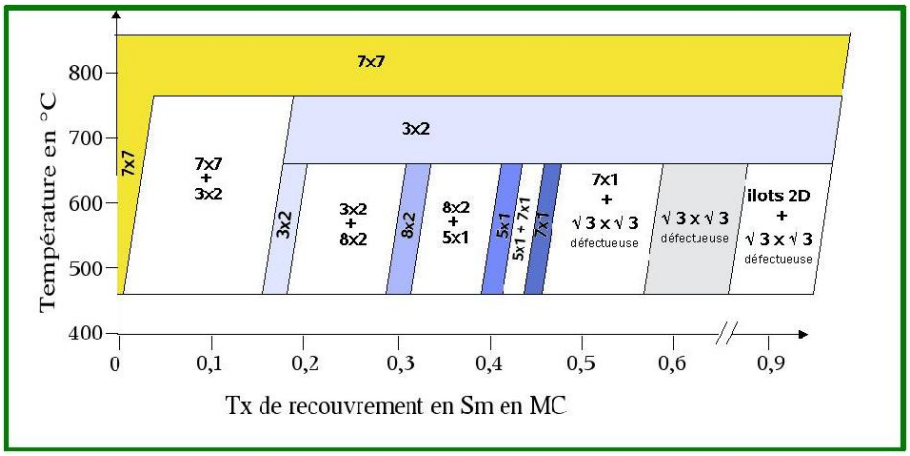

FIGURE 2.10 – *Diagramme de phase de l'interface Sm/Si(111)-7×7 en fonction de la température et du taux de recouvrement obtenu par STM et LEED. Chaque zone grisée représente une structure monophasée.*

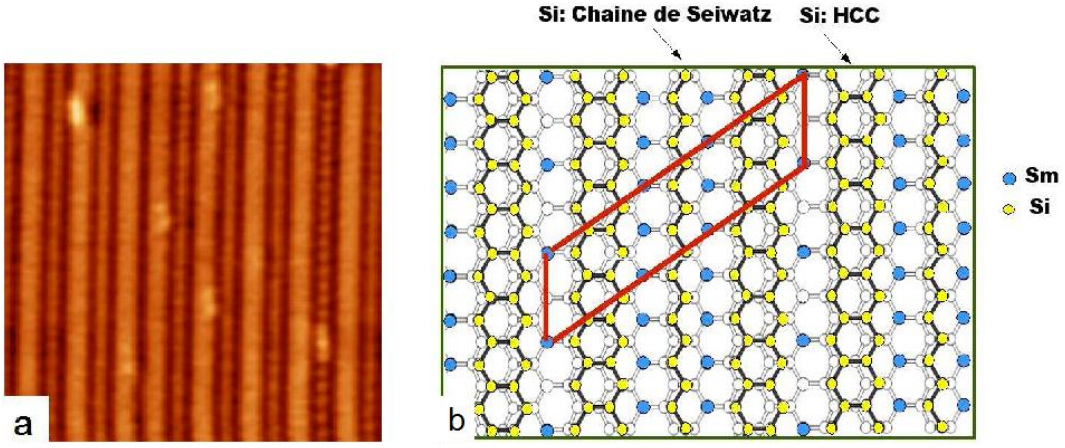

FIGURE 2.11 – *a) Image STM de la reconstruction (8×2) dans les états vides (20×20 nm^2), b) Modèle structural de la reconstruction (8×2) formée par 2 HCC et 1 chaîne de Seiwatz.*

constitué par une combinaison de deux chaînes de Si de type "HCC" et d'une chaîne de Seiwatz d'atomes de silicium. Les atomes de samarium se placent dans les canaux situés entre ces deux types de chaînes de silicium. La structure (8x2) est dessinée sur la même figure.

2.4.2 La phase 5x1

La phase (5x1) de l'interface Sm/Si(111) est observée pour un taux de recouvrement compris entre 0,3 MC et 0,43 MC (Fig.2.10). Elle peut coexister avec la structure (8x2) ou la structure (7x1). L'image STM en tension positive de la structure (5x1)(Fig.2.12 a) montre que la structure (5x1) est constituée de deux rangées claires (indiquées par des flèches) alignées suivant la direction $[1\bar{1}1]$. La périodicité de ces doubles rangées est (x5) suivant le direction $[11\bar{2}]$, et (x1) entre les protubérances le long des lignes. Des canaux sombres séparent les doubles rangées. Le modèle structural de cette reconstruction (Fig.2.12 b) est formé en combinant une chaîne HCC et une chaîne de Seiwatz. Le taux de recouvrement en samarium correspondant à ce modèle est égal à 0,4 MC, soit 2 atomes de samarium par cellule (5x1).

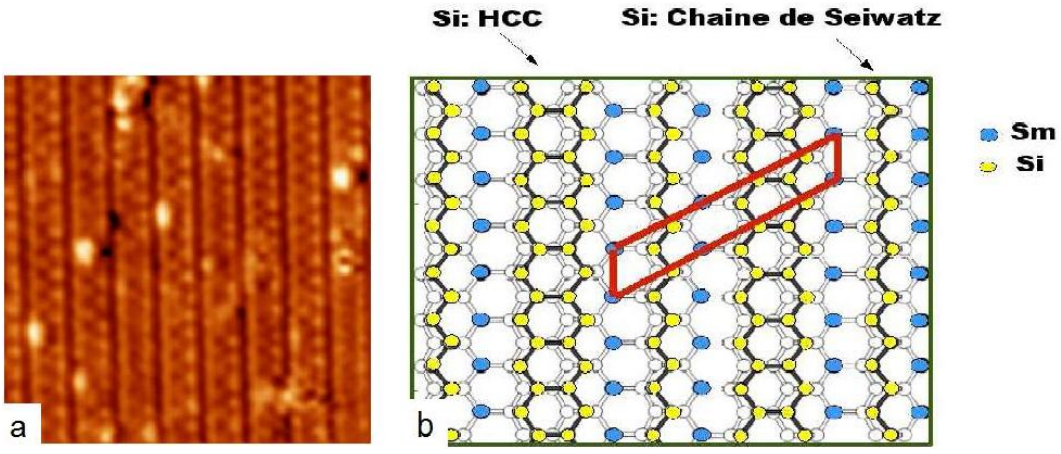

FIGURE 2.12 – *a) Image STM de la reconstruction (5×1) dans les états vides (20×20 nm^2), b) Modèle structural de la reconstruction (5×1) formé par 1 HCC et 1 chaîne de Seiwatz.*

2.4.3 La phase 7x1

Cette phase de la formation de l'interface Sm/Si(111) est observée pour un taux de recouvrement voisin de 0,43 MC, soit 3 atomes de samarium par cellule (7x1) (Fig.2.10). L'image STM en polarité positive (Fig.2.13 a) montre la structure (7x1) comme une série de triple rangées toujours alignées suivant la direction $[1\bar{1}1]$. La périodicité de ces séries est (x7) suivant la direction $[11\bar{2}]$ et (x1) entre les protubérances le long des rangées. Le modèle structural de cette reconstruction (Fig.2.13 b) est constitué d'une structure HCC et de deux chaînes de Seiwatz.

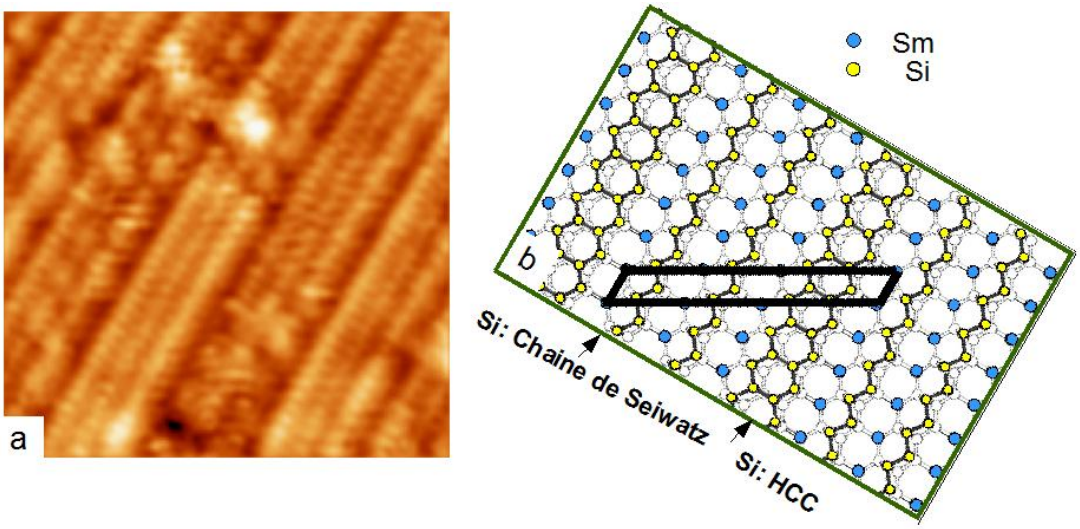

FIGURE 2.13 – *a) Image STM de la reconstruction (7×1) dans les états vides (12×12 nm^2), b) Modèle structural de la reconstruction (7×1) formé par 1 HCC et 2 chaînes de Seiwatz.*

2.5 Méthode de dépôt

La méthode de dépôt utilisée sous ultravide est basée sur le chauffage par rayonnement d'un creuset disposé à quelques centimètres de la surface (voir Fig.2.14). Lors des dépôts, les molécules sont sublimées à des températures différentes pendant quelques

secondes tandis que les surfaces sont laissées à température ambiante. Cette technique nécessite préalablement de dégazer le creuset pendant plusieurs heures juste en-dessous de la température de dépôt pour éliminer les impuretés.

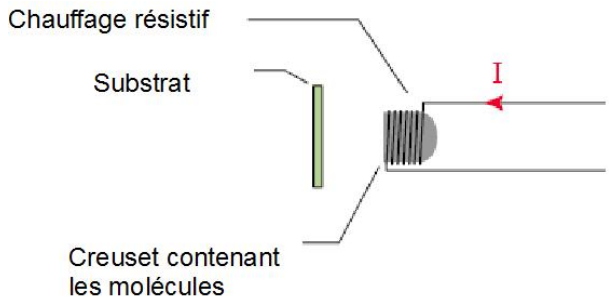

FIGURE 2.14 – *Principe de la méthode de dépôt de molécules sous ultravide. Les molécules sont sublimées en face de l'échantillon.*

Chapitre 3

Molécule isolée sur semiconducteur à température ambiante (0D)

3.1 Introduction

Afin de construire des nano-objets, deux approches ont vu le jour : d'abord une approche « descendante » (dite « top-down » en anglais) ; où l'on construit un composant par des réductions d'échelle successives d'un objet donné (un transistor par exemple) grâce au progrès technologiques des moyens de lithographie. Cette approche est utilisée en micro-électronique. L'autre approche dite « montante » (« bottom-up » en anglais) consiste à construire un composant par assemblage de nano-objets, d'atomes ou de molécules. Cette approche s'oppose à l'approche descendante et est à la base de l'électronique moléculaire. Ainsi, on peut choisir une molécule et exploiter ses propriétés électroniques et d'auto-organisation sur une surface pour fabriquer des systèmes électroniques (par exemple : fil moléculaire, diode moléculaire ou mémoire moléculaire). Ces systèmes peuvent être composés d'une ou plusieurs molécules et doivent être capables de traiter une information. Il est donc évident que pour fabriquer de tels systèmes, il faut comprendre et maîtriser les interactions mises en jeu afin d'obtenir un autoassemblage en surface. Plus précisément, il faut être capable de prévoir comment des molécules vont interagir entre elles et avec la surface une fois déposées sur celle-ci. Nous pensons donc que la première étape logique afin de réaliser ceci, est

d'étudier et de comprendre le comportement d'une molécule isolée sur une surface.

Les travaux réalisés sur les surfaces métalliques [279, 280] ont montré qu'il est possible de déposer des molécules isolées intactes ou auto-assemblées sur ces surfaces. On peut également former diverses architectures plus au moins complexes [5, 7, 281]. Cependant, utiliser les métaux nécessite souvent de travailler à basse température. Cet inconvénient majeur empêche l'intégration des métaux dans l'électronique moléculaire. Les semiconducteurs s'imposent alors comme alternative d'autant plus qu'ils sont la base de la microélectronique. Se pose alors le problème de conserver la structure électronique des molécules après dépôt sur ces surfaces semiconductrices. En effet, ces surfaces possèdent des liaisons pendantes et sont très réactives. Donc, après dépôt les molécules sont fortement liées à ces surfaces et leurs structures électroniques sont souvent modifiées [19, 282, 283].

Dans ce chapitre nous allons présenter une nouvelle stratégie afin de déposer des molécules aromatiques isolées intactes sur semiconducteurs à température ambiante. Nous allons démontrer que nous sommes capables de déterminer avec précision les sites d'adsorption de la molécule ainsi que les groupements responsables de la liaison molécule/surface. Un seul type de molécule va être étudié dans ce chapitre c'est la molécule 2,4,6 tri (2' - thiényle) - 1,3,5-triazine (appelée Fred3 dans la suite du chapitre).

3.2 Etude de la molécule Fred3 sur SiB à température ambiante

Notre objectif, rappelons le, est de déposer une molécule organique π-conjuguée isolée sur une surface semiconductrice à température ambiante sans modification de sa structure électronique. A cause des fortes interactions entre les molécules organiques et les surfaces semiconductrices (voir chapitre1), les molécules se retrouvent chimisorbées et leurs structures électroniques fortement modifiées après dépôt. Notre stratégie face à ce problème est la suivante : tout d'abord, choisir une surface semiconductrice peu réactive afin de réduire les interactions molécule/surface. Nous proposons donc la surface de silicium dopée bore. En effet, comme cela a été cité dans le chapitre précédent,

les atomes de bore exodiffusent en surface lors de la préparation et saturent les liaisons pendantes en surface, rendant celle-ci peu réactive (passivée). Ensuite, le choix de la molécule est déterminant. En effet, elle ne doit pas interagir fortement avec les autres molécules une fois déposée sur la reconstruction $\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$R30°de la surface de Si(111)-B. Cette reconstruction va être notée SiB dans la suite du chapitre.

3.2.1 Fred3 propriétés et synthèse

La molécule Fred3 a été choisie pour son système électronique π délocalisé sur l'ensemble de la molécule. Elle présente une symétrie C3 et les groupements aux extrémités sont conçus dans le but de limiter les interactions molécule-molécule afin d'étudier des molécules isolées (structure 0D). La synthèse de la molécule Fred3 est réalisée à température ambiante par la cyclotrimérisation du thiophène-2-carbonitrile dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2)avec une quantité équivalente d'acide trifluorosulfonique (Fig.3.1). La réaction produit uniquement des Fred3 à concurrence de quelques

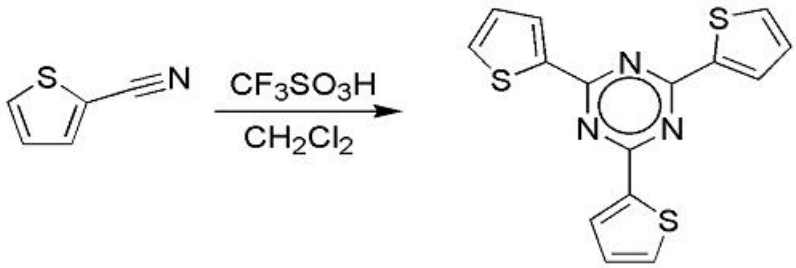

FIGURE 3.1 – *Synthèse de la molécule Fred3.*

grammes. Les études de diffraction des rayon X réalisées sur un monocristal de molécules, indiquent la présence de deux molécules indépendantes avec les groupes de thiényles non ordonnés. Le cristal est constitué d'un empilement de molécules selon l'axe b et la distance entre les systèmes π-π triazine est de 0.5075 nm (Fig.1.3). Lors du dépôt, les Fred3 sont sublimées à environ 70°C pendant quelques secondes tandis que la surface de SiB est laissée à température ambiante. À cause de leur température de sublimation

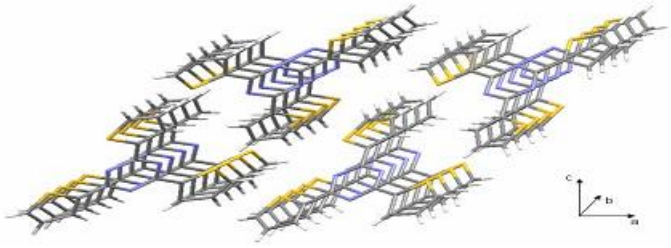

FIGURE 3.2 – *Empilement des molécules Fred3 dans un monocristal.*

relativement basse, les molécules ont été introduites dans l'évaporateur sous vide après étuvage de l'ensemble expérimental.

3.2.2 Résultats expérimentaux : caractérisation STM

Avant de déposer les molécules sur une surface nous procédons d'abord à la vérification de sa propreté et la qualité de sa reconstruction à l'aide de la microscopie tunnel. Pour la surface de SiB nous contrôllons en plus le taux de lacunes de bore. Afin de déterminer les sites d'adsorption de la molécule Fred3 sur la surface de SiB, nous avons couvert environ 33% de la surface (voir Fig.3.3). L'image STM (Fig.3.3 a) représente la surface SiB avant dépôt à température ambiante. Les flèches indiquent la présence d'une liaison pendante (spot lumineux) non dépeuplée en surface appellée lacune de bore. Après dépôt (Fig.3.3 b) et toujours à température ambiante nous constatons que la densité de ces spots est constante ce qui nous laisse penser que les molécules préfèrent s'adsorber sur les adatomes de silicium passivés. Dans le but de déterminer la nature de l'interaction molécule/substrat et d'éviter toute interaction possible entre molécules nous avons choisi de travailler à de faibles taux de couvertures (inférieurs à 10%). L'image STM obtenue (Fig.3.4) montre, en plus de trois lacunes de bore, deux molécules Fred3 isolées. Nous constatons que l'adsorption des molécules isolées sur la surface ne se fait pas avec une orientation aléatoire. En effet, elles sont toutes orientées de la même façon. Afin de déterminer la position exacte des molécules par rapport au substrat, nous avons réalisé un agrandissement (Fig.3.5). L'image montrée avec un autre code de couleur nous aide

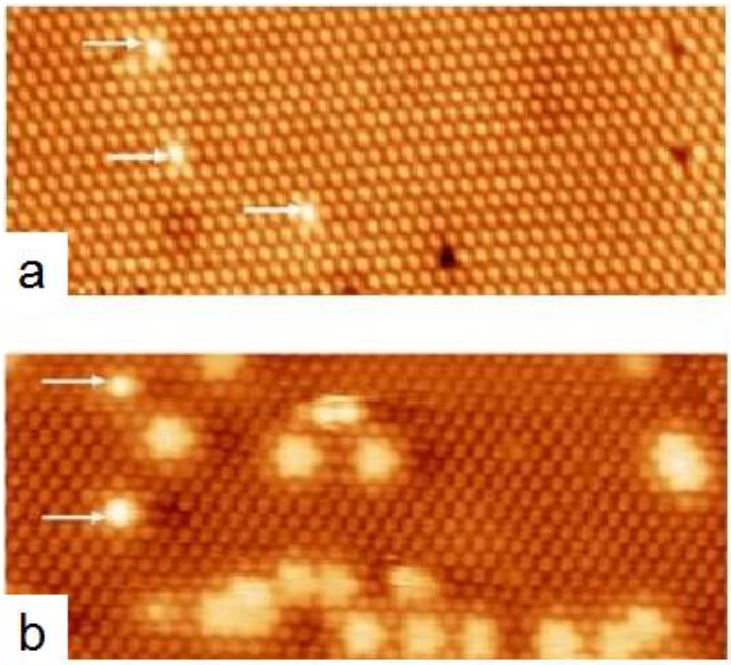

FIGURE 3.3 – *Images STM du SiB a) avant dépôt et b) après dépôt de Fred3 (V_s=+1.0 V, 20×10 nm^2)*

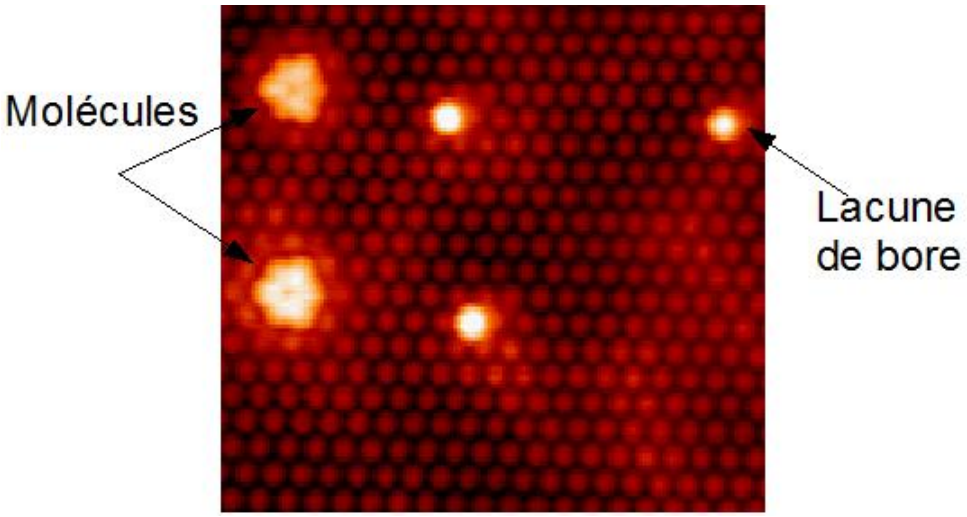

FIGURE 3.4 – *Image STM montrant deux molécules et trois lacunes de bore (V_s=+1.2 V, 14×9 nm^2 sur SiB.*

à mieux identifier la molécule sur le substrat. À partir de cette image nous voyons

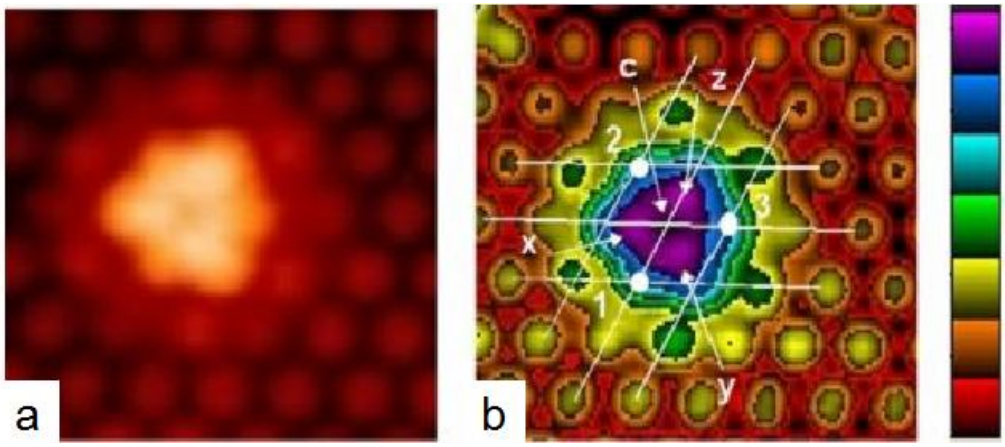

FIGURE 3.5 – *STM de Fred3 sur SiB (V_s=+1.2 V, 7×6 nm^2). A gauche avant traitement, à droite avec les couleurs.*

clairement que le centre de la molécule (triazine) est situé au dessus d'un adatome de silicium (point c). On distingue également six protubérances : les trois moins intenses (notées 1, 2, 3) sont attribuées aux atomes de silicium. Elles correspondent parfaitement à la position des atomes de silicium du substrat SiB. Les trois autres protubérances, plus intenses (notées x, y, z), sont attribuées aux groupes thiényle de la molécule. La distance mesurée entre deux lobes d'intensité équivalente est de 0.7 nm et coïncide avec la distance moyenne observée entre deux thiényles adjacents lors des mesures par rayon X (0.69 nm). De plus, la longueur de la molécule prise entre deux hydrogènes les plus éloignés (1.13 nm) correspond pratiquement à la longueur de la diagonale de SiB (1.16 nm). Dans le but d'appuyer nos hypothèses quant à l'attribution des lobes des images STM, nous avons modélisé la molécule toute seule dans le vide puis le système molécule/substrat avec le logiciel VASP. Ces calculs nous donneront également accès à la nature de l'interaction entre la molécule et le SiB.

3.2.3 Résultats théoriques

3.2.3.1 Modélisation de la molécule dans le vide

L'intérêt de cette étude est de déterminer la répartition de la densité électronique de la molécule relaxée toute seule dans le vide. Nous pourrons donc déterminer la position en énergie des niveaux HOMO (Highest Orbital Molecular Occupied) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la molécule en utilisant le code de calcul VASP [284, 285]. En effet, d'après la Fig.3.6, nous constatons que la HOMO est centrée sur -1.24 eV et la LUMO autour de 2.1 eV. La représentation 3D des niveaux HOMO et

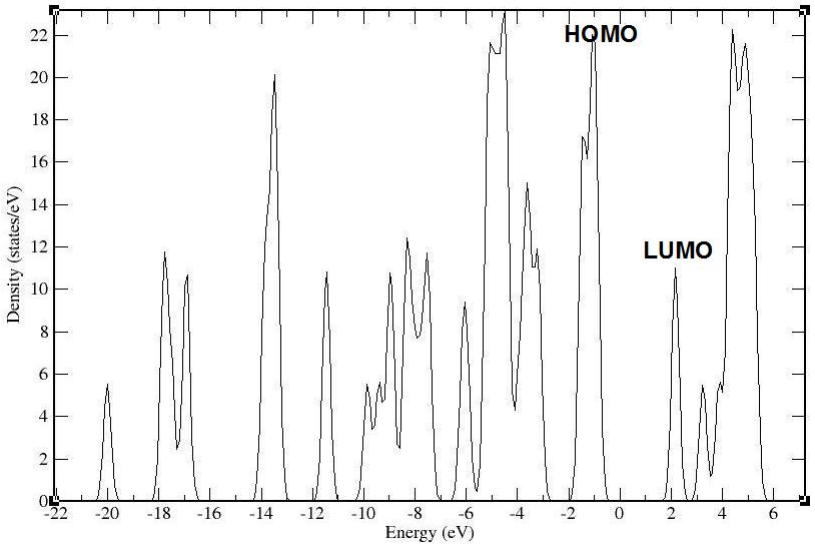

FIGURE 3.6 – *Les DOS en fonction de l'énergie pour Fred3 seule.*

LUMO (Fig.3.7) montre que les doubles liaisons C=C des groupements thiényles sont prépondérantes dans les états pleins (elles sont plus riches en électron) alors que dans les états vides, c'est le centre triazine qui prédomine (il a moins d'électrons). Le dépôt de cette molécule sur la surface SiB va induire une modification dans la répartition de sa structure électronique. La nature et la valeur de cette modification déterminera les parties de la molécule responsables de l'interaction avec le substrat ainsi que le type de liaison.

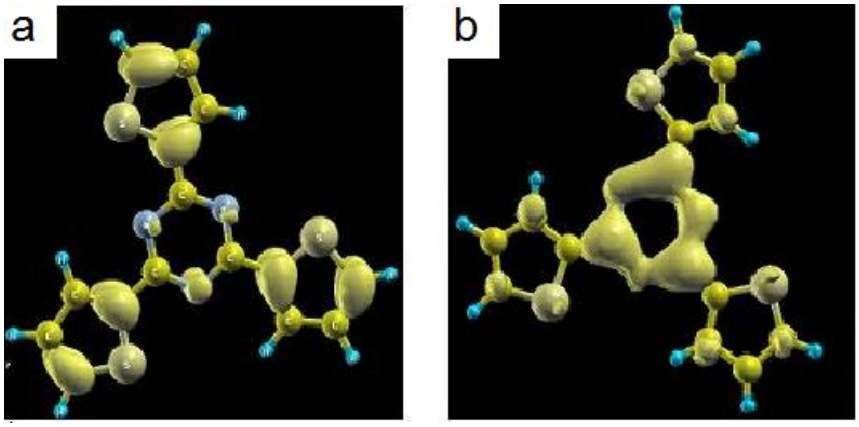

FIGURE 3.7 – *Représentation de la HOMO (gauche) et de la LUMO (droite) de la molécule.*

3.2.3.2 Modélisation de Fred3 adsorbée sur SiB

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'étude du système molécule plus substrat. Nous nous sommes basés sur les images STM obtenues en polarité positive afin de placer la molécule sur la surface. Nous avons donc constitué une cellule modèle (Fig.3.8), contenant 9 mailles de SiB et une molécule Fred3 positionnée au dessus d'un atome de silicium. La cellule englobe 201 atomes au total, dont 30 associés à la molécule. A l'aide du VASP, en utilisant les potentiels de Perdew [286], nous avons relaxé le

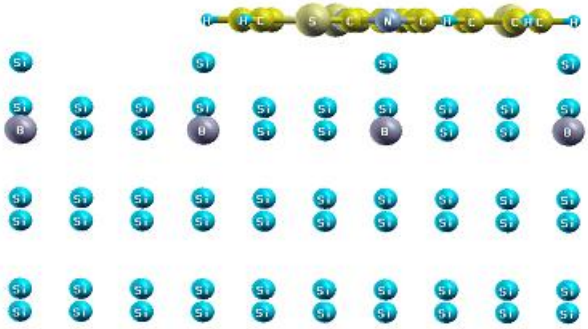

FIGURE 3.8 – *Représentation de la cellule modèle utilisée dans les calculs. La molécule est placée d'après les images STM en polarité positive.*

système molécule plus substrat dans les trois directions x, y et z et nous avons déterminé

la répartition de la densité électronique selon l'énergie et en fonction de la position dans la structure. L'utilisation du formalisme de Tersoff-Hamann, permet de calculer les LDOS (Local Density Of States) et de les comparer aux résultats expérimentaux à une énergie donnée (Fig.3.9). Nous constatons clairement, d'après la Fig.3.9, que les

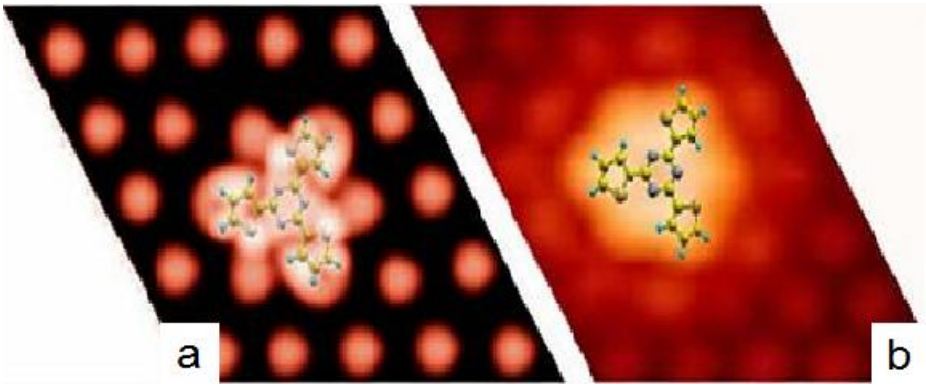

FIGURE 3.9 – *Comparaison d'une image simulée (LDOS gauche) et d'une image STM expérimentale (droite) de Fred3 pour une tension de V_s= +1.2 V.*

images STM expérimentales et simulées (sans tenir compte de la pointe) sont en bon accord. En effet, nous retrouvons par le calcul les 6 lobes observés expérimentalement. Ces lobes correspondent finalement aux groupement thiényles de la molécule (3 lobes intenses) et aux 3 adatomes de la surface (3 lobes moins intenses). La molécule Fred3 est superposée aux images STM comme nous l'avons supposé expérimentalement et confirmé théoriquement.

L'interaction molécule/substrat s'est traduite seulement par un décalage de -0,7 eV de la LUMO et la HOMO de la molécule vers les basses énergies (Fig.3.10). En effet, nous n'avons pas constaté l'apparition d'autres bandes d'énergies par contre la HOMO est centrée sur -2.0 eV et la LUMO autour de +1.3 eV par rapport au niveau de Fermi. Ce décalage est peut être dû au champ cristallin de substrat. La bande d'énergie interdite de 3.3 eV reste proche de la valeur obtenue pour la molécule isolée (3.1 eV). La position des niveaux p_z des atomes de silicium en surface respectivement à -2.3 eV et 1.2 eV sont proches de la position des bandes d'énergie LUMO et HOMO de la molécule.

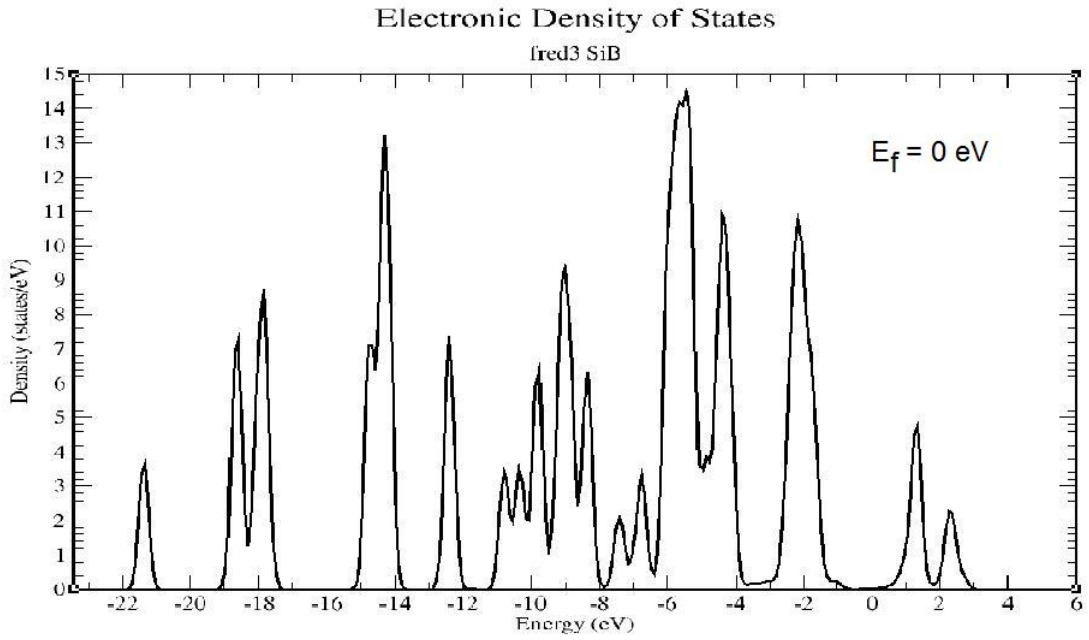

FIGURE 3.10 – *Les DOS de Fred3 en fonction de l'énergie pour le système (Fred3+SiB).*

Les calculs ont été poursuivis en étudiant les isodensités du système molécule plus substrat (Fig.3.11). Nous constatons que l'essentiel de l'interaction se produit entre le centre triazine de la molécule et l'atome de silicium juste en dessous. Nous remarquons également que le système π conjugué de la molécule n'est pas modifié par l'interaction. Tous ces résultats suggèrent une interaction faible (physisorption) entre la molécule et le substrat sans transfert important de charges et donc sans création de liaison covalente Si-C. Finalement, les calculs théoriques (DFT) nous ont permi de confirmer nos hypothèses quant à la disposition de la molécule sur la surface SiB. La triazine se positionne exactement au dessus d'un atome de silicium tandis que les groupements thiényles, correspondant aux protubérances les plus intenses sur images STM, sont orientés le long des diagonales de SiB.

En conclusion nous avons montré que les faibles interactions entre les électrons π de la molécule et les orbitales p_z dépeuplées de la surface SiB sont probablement à l'origine des sites spécifiques d'adsorption de la molécule Fred3 sur SiB. La structure obtenue est stable à température ambiante. La surface SiB apparaît donc comme une surface

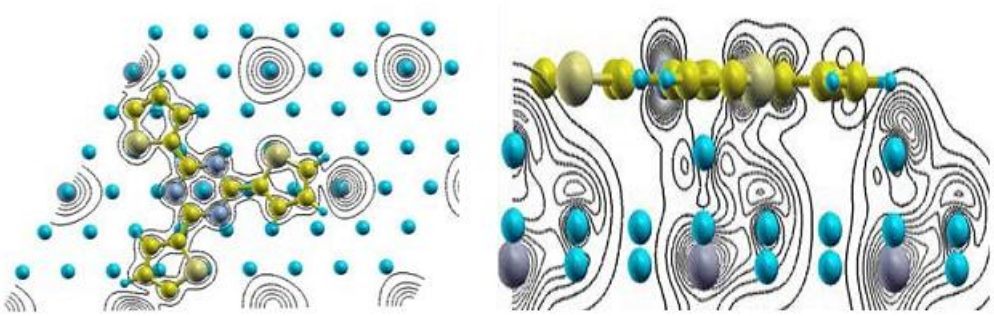

FIGURE 3.11 – *Coupe des courbes isodensités (LUMO du système) vue de dessus (gauche) et vue de coté (droite). Chaque ligne représente une variation de 0.008 de la densité.*

semi-conductrice particulièrement prometteuse pour étudier des molécules organiques à température ambiante sans pour autant détruire le squelette π de ces dernières, compte-tenu de la faible interaction entre le substrat et la molécule.

Chapitre 4

Auto-organisation unidimensionnelle des molécules organiques sur les interfaces de siliciure de samarium à température ambiante (1D)

4.1 Introduction

Après la réalisation de systèmes 0D à l'aide de molécules isolées, nous nous sommes intéressés à la réalisation et l'étude de l'auto-organisation unidimensionnelle (système 1D) de molécules organiques sur une interface de siliciure. En effet, la réalisation de nano-fils organiques sur une surface est particulièrement étudiée aujourd'hui [287]. La maîtrise de la croissance de ce type de nano-objet est importante si l'on veut pouvoir réaliser ultérieurement des nanocircuits en électronique. Afin de réaliser des croissances auto-orientées unidimensionnelles de lignes de molécules (1D) sur substrats, deux stratégies sont généralement utilisées :

La première est basée sur la chimie supramoléculaire qui contrôle le processus

d'auto-assemblage [288]. Les dimensions du réseau moléculaire obtenu dépendent de la géométrie de la molécule, du nombre d'interactions intermoléculaires non covalentes et de la compétition entre les interactions molécule/molécule et molécule/substrat. Par conséquent, la formation de lignes moléculaires (1D) à température ambiante est plus difficile à cause du nombre d'interactions molécule/molécule inférieur au cas de l'auto-assemblage 2D [289, 290]. Beaucoup de travaux publiés sont effectués sur des surfaces métalliques afin de favoriser les interactions molécule/molécule par rapport aux interactions molécule/surface.

La deuxième stratégie est basée sur l'effet template de la surface pour guider l'auto-assemblage des molécules. Dans ce cas les interactions molécules/surface sont prédominantes. Cette approche par exemple, a mené à la formation de lignes moléculaires, résultants d'interactions covalentes entre les molécules, le long [291–294] et à travers [15] les dimères du Si(100) passivé. Cependant, cette seconde approche est basée sur la formation de liaisons covalentes entre la molécule et le substrat ce qui peut induire une forte modification de la structure électronique de la molécule. Dans ce chapitre nous montrerons que l'auto-alignement des molécules peut être obtenu sur une interface de samarium/silicium à température ambiante sans liaisons covalentes entre les molécules et le substrat et avec des interactions molécules/molécules négligeables. Notre concept est basé sur l'effet template induit par la structure électronique du substrat, qui possède des lignes atomiques avec un caractère semi-métallique. Le compromis entre les interactions molécule/substrat, interactions molécules/molécules et la hauteur de la barrière d'énergie de migration préserve la structure électronique des molécules constituant le réseau 1D. Nous présenterons dans ce chapitre le dépôt de molécules sur les différentes reconstructions du siliciure de samarium et nous poursuivrons l'étude par un calcul théorique pour la reconstruction qui donnera le meilleur résultat.

4.2 La molécule utilisée

La molécule 1,4-di-(9-thinyltriptycène) benzène (DETB ou "essieu") est synthétisée par G. Rapenne du CEMES à Toulouse et est constituée de deux parties : une partie

centrale 1,4-diethynylbenzene représentant l'axe de la molécule et deux groupements triptycenyles à ses extrémités pouvant tourner autour de l'axe de la molécule (Fig.4.1). Elle constitue également une partie de la molécule dite "brouette moléculaire" [295]. Cette molécule est apolaire et ne possède pas de groupements susceptibles de former des

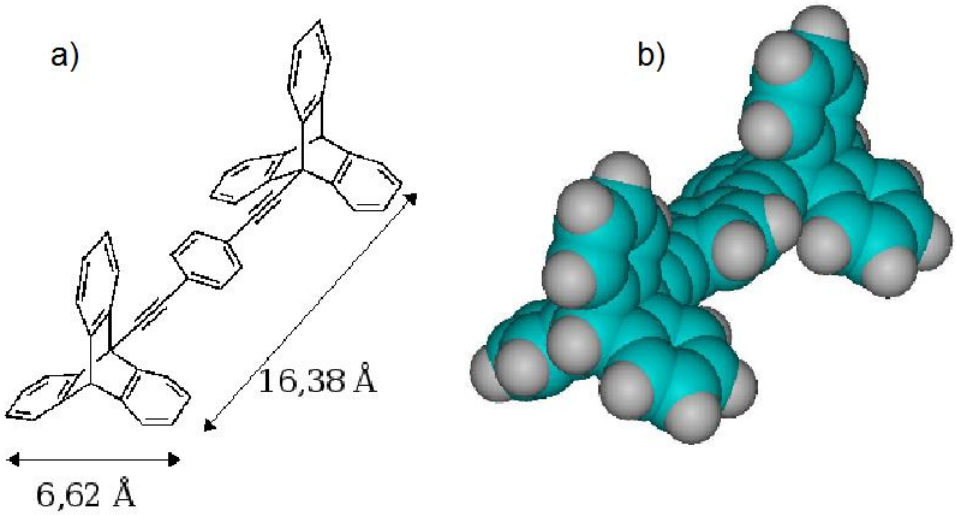

FIGURE 4.1 – *a) Structure chimique de la molécule DETB, b) Modèle CPK (Corey-Pauling-Koltun) de la conformation la plus stable.*

liaisons hydrogènes intermoléculaires. La longueur totale de la molécule est de 1.638 nm et la distance entre deux groupes phényle (largeur de la molécule) au sein d'un même groupement triptycenyle est de 0.66 nm. Des images STM d'une molécule similaire sur la surface du Cu(100) ont été rapportées dans la littérature [296] mais aucun auto-assemblage supramoléculaire n'a été observé (Fig.4.2). Cette molécule apparait comme deux protrusions d'égale intensité sur l'image STM. Cette étude montre également que cette molécule peut "rouler" sur la surface du cuivre grâce en utilisant la pointe STM.

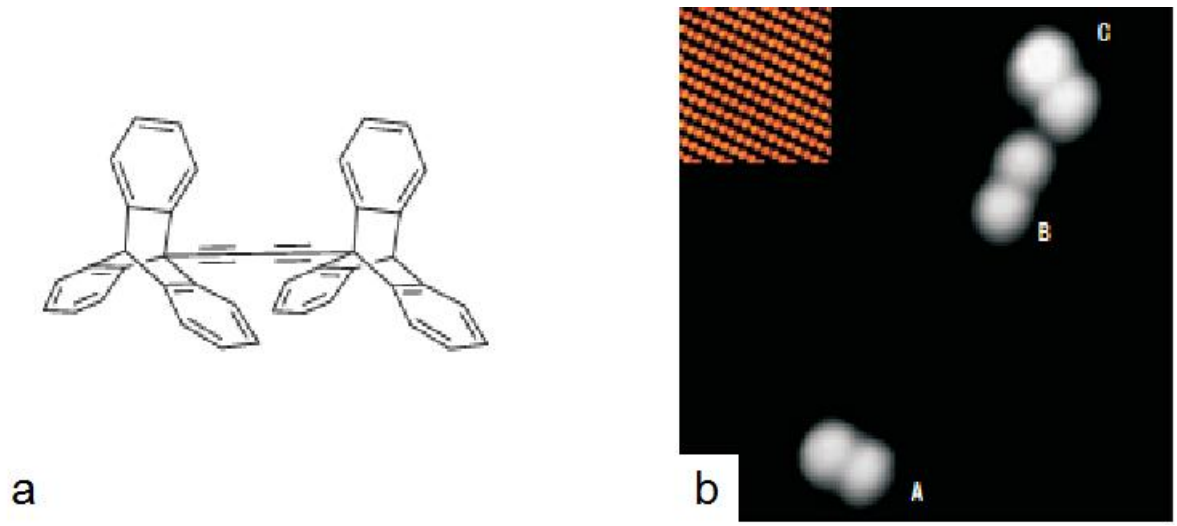

FIGURE 4.2 – *a) Structure de la molécule similaire à DETB, b) Image STM de la même molécule sur Cu(110) à 20 K d'après [297].*

4.3 Résultats sur semiconducteurs

Afin de déterminer la stabilité de ces molécules sur des surfaces semiconductrices, nous les avons déposées sur Si(111)-7x7 et SiB à température ambiante. Ces surfaces et notamment le Si(111)-7x7 (voir chapitre 1) sont connues pour être beaucoup plus réactives que les surfaces métalliques vis à vis des molécules organiques. Les images STM obtenues avec ces deux surfaces sont présentées dans la figure Fig.4.3. Nous constatons que les molécules présentent la même apparence sur les deux surfaces ; à savoir deux protubérances d'égale intensité. La distance séparant ces deux lobes est de 2.2 nm ce qui nous laisse penser qu'il s'agit des groupements triptycenyles de la molécule. Ces résultats sont en bon accord avec des images STM d'une molécule similaire obtenues sur les deux surfaces de cuivre (100) et (110) à très basse température (12 K) [296, 297]. Contrairement à ce qui a été observé sur le Cuivre à basse température, les molécules DETB ne diffusent pas sur semiconducteurs à température ambiante. Ce résultat indique que l'interaction molécule/semi-conducteurs est relativement forte. Cependant elle n'est pas assez forte pour pouvoir altérer la structure électronique de la molécule. Ce qui est déja un résultat remarquable.

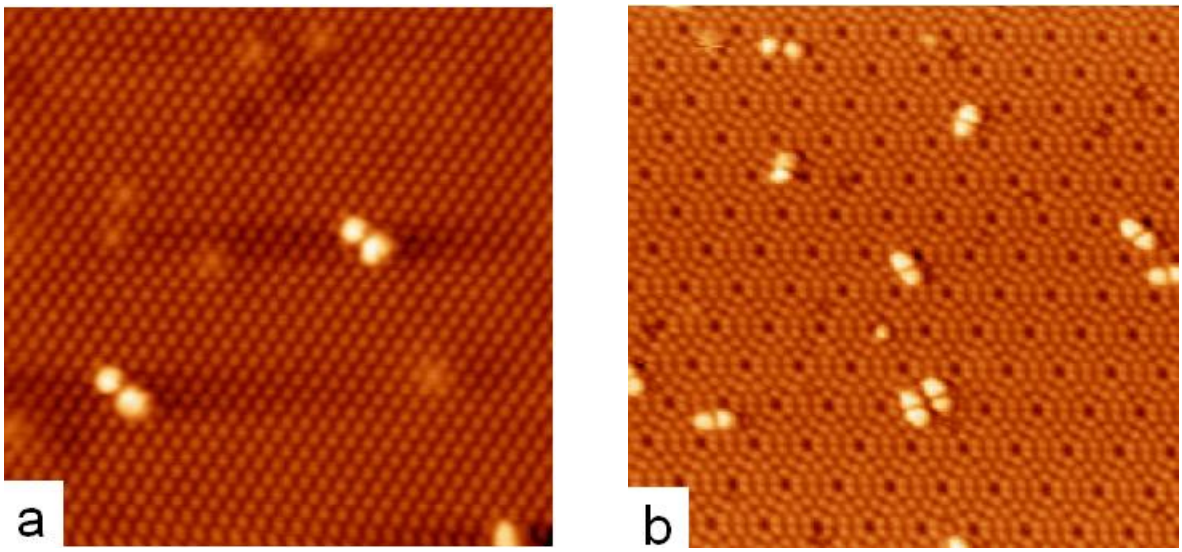

FIGURE 4.3 – *Images STM des molécules DETB sur : a) SiB (21×21 nm², V_s=2.3V), b) Si(111)-7×7 (30×30 nm², V_s=2.83V).*

Des dépôts de molécules à fort taux de recouvrement ont également été effectués sur ces deux surfaces semi-conductrices mais nous n'avons pas constaté un auto alignement ni même une auto-organisation. Nous nous sommes donc tournés vers un autre type d'interface.

4.4 Résultats sur les interfaces samarium/silicium

4.4.1 La reconstruction 8x2

4.4.1.1 Résultats expérimentaux

Lorsque le dépôt de molécules DETB est effectué sur la reconstruction (8x2) de SmSi (décrite au chapitre 1) à température ambiante, nous obtenons à faible taux de recouvrement le résultat de la Fig.4.4. Les images STM (a) et (b) représentent la reconstruction 8x2 avant et après dépôt. Nous constatons que les molécules apparaissent comme deux protubérances. Leur forme est similaire aux observations réalisées sur les surfaces de silicium précédentes à température ambiante et également aux travaux réalisés sur cuivre à basse température. Ceci prouve que la molécule DETB adoptent

une conformation identique ou proche sur cette surface [296]. Nous pouvons aussi voir

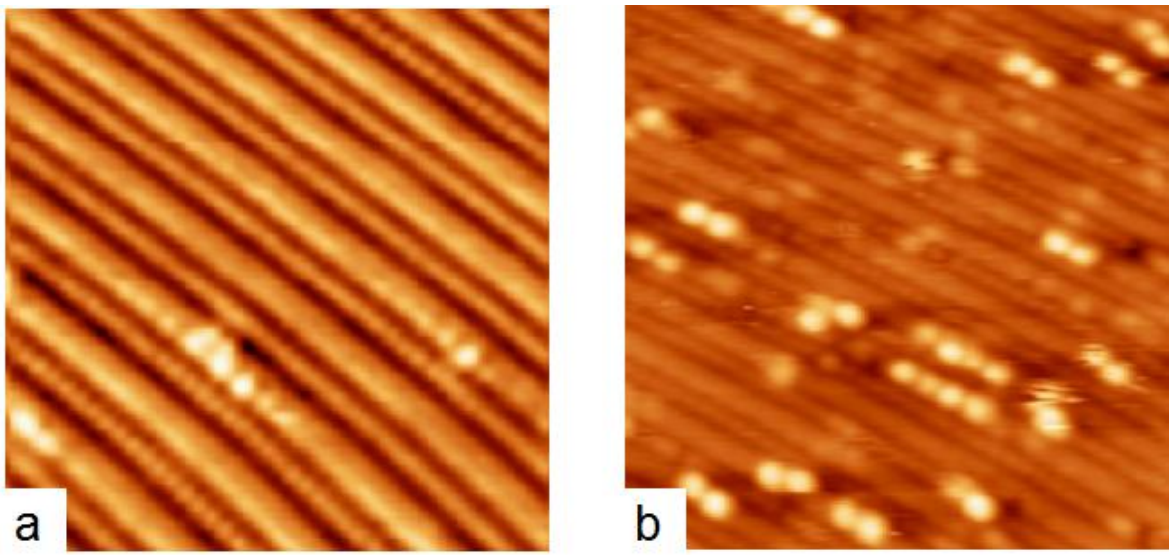

FIGURE 4.4 – *Images STM a) Interface de samarium reconstruite 8×2 avant dépôt (17×17 nm^2, V_s=2.1V), b) Même interface après dépôt (25×25 nm^2, V_s=2.3V).*

que les molécules ont tendance à s'auto-aligner sur les lignes de samarium au dessus des chaines de Seiwatz. Beaucoup de molécules apparaissent également isolées et peu d'entre elles ne sont pas alignées exactement sur les lignes de samarium. Des molécules qui bougent au cours des mesures STM sont également observées. Le fait de pouvoir observer clairement ces molécules isolées à température ambiante indique que leurs interactions avec le substrat sont plus importantes que dans le cas des surfaces métalliques où les molécules se déplacent continuellement seules ou sous l'effet de la pointe [296, 297]. La distance entre deux atomes de samarium dans la direction $[1\bar{1}0]$ est égale à 0.66 nm (voir Fig.4.1). Cette distance correspond exactement à la distance entre deux groupes phényle (largeur de la molécule) au sein d'un même groupement triptycenyle. Ce facteur impose probablement aux molécules de se positionner exactement au milieu des rangées non résolues du substrat (1 Seiwatz + 2 lignes de Sm), parallèlement aux lignes de Sm dans la direction $[1\bar{1}0]$ comme nous le proposons dans le modèle de la Fig.4.5. Ces résultats sont particulièrement importants et montrent que

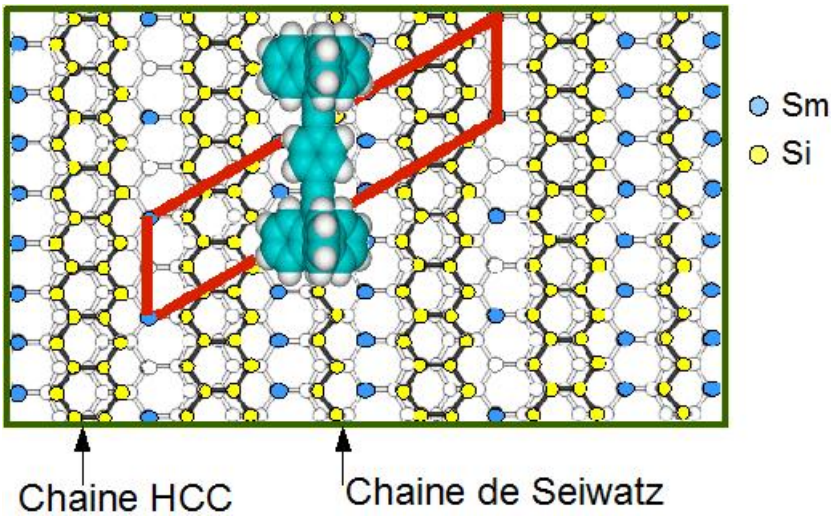

FIGURE 4.5 – *Modèle d'adsorption montrant la molécule DETB sur la 8×2.*

les dimensions des molécules jouent un rôle essentiel dans l'adsorption de la molécule. Ils impliquent que la surface agit comme un "moule" 1D structuré pour l'adsorption des molécules. A plus fort taux de recouvrement (inférieur à 1MC), nous constatons que plus de 90 % des molécules s'auto-alignent le long des lignes de samarium, alors que 10 % environ des molécules ne sont pas alignées exactement le long de ces lignes, probablement en raison des faibles interactions intermoléculaires ou des défauts de surface (Fig.4.6). On obtient ainsi un réseau assez bien ordonné de lignes moléculaires. Ces résultats montrent que les interactions molécules/substrat sont prépondérantes. Pour la formation de ces lignes moléculaires, nous proposons le scénario suivant : après sublimation, les molécules arrivent aléatoirement sur la surface et diffusent à température ambiante jusqu'à être piégées le long des lignes de samarium.

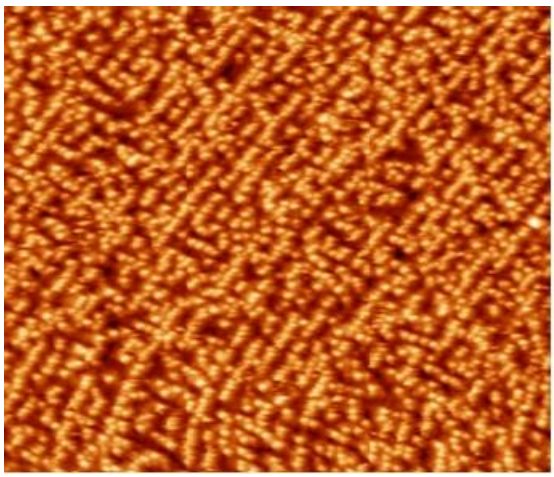

FIGURE 4.6 – *Images STM d'interface de samarium reconstruite 8×2 à fort taux de recouvrement (inférieur à 1MC) (80×68 nm^2, V_s=2.1V).*

4.4.1.2 Modélisation

– **Substrat nu**

Afin de valider le modèle structural de SmSi(111)-8x2 proposé dans la littérature [298] et d'étudier les sites d'adsorption de la molécule après dépôt, nous avons effectué une étude DFT du substrat. Les LDOS intégrées sont obtenues en utilisant l'approche de Tersoff-Hamann [299] où les images STM à courant constant représentent une mesure locale des courbes d'isodensités d'états intégrées entre le niveau de Fermi du système E_f et la tension de la pointe (E_f+ V_s). Les LDOS intégrées de l'interface SmSi(111)-8x2 pour une tension de +2.3V sans tenir compte de la pointe sont représentées sur la Fig.4.7 : L'image théorique obtenue est semblable à l'image expérimentale. Nous observons une bande large et intense et une seconde moins large et moins intense positionnée sur la deuxième ligne de samarium. Sur l'image STM expérimentale (Fig.4.4 a), nous n'observons qu'une seule raie large du fait de la résolution latérale de la pointe. Pour comprendre le manque de résolution atomique le long des chaines de Sm (x1), nous avons calculé la répartition des bandes d'énergies autour du niveau de Fermi dans la

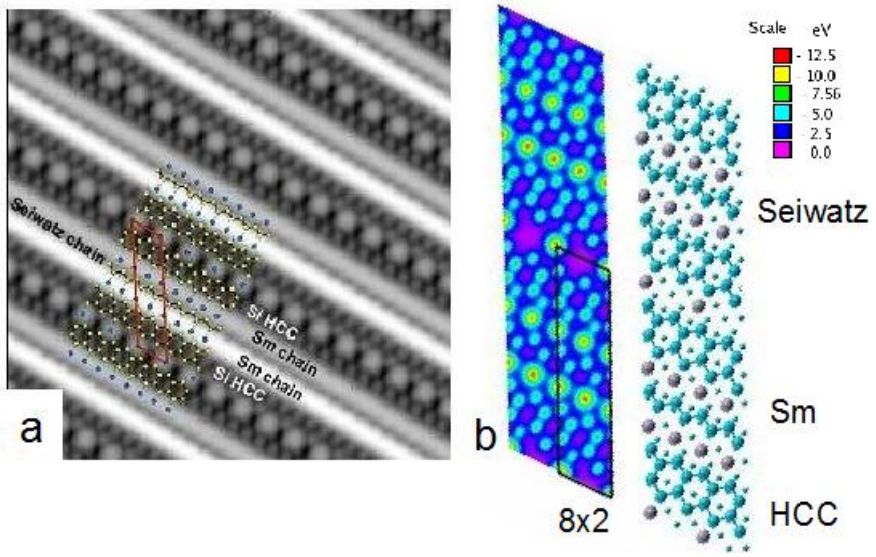

FIGURE 4.7 – *a) Image STM simulée de la (8×2) pour une tension de V_s=2.3V, b) Représentation de la surface (8×2) et du potentiel total de surface.*

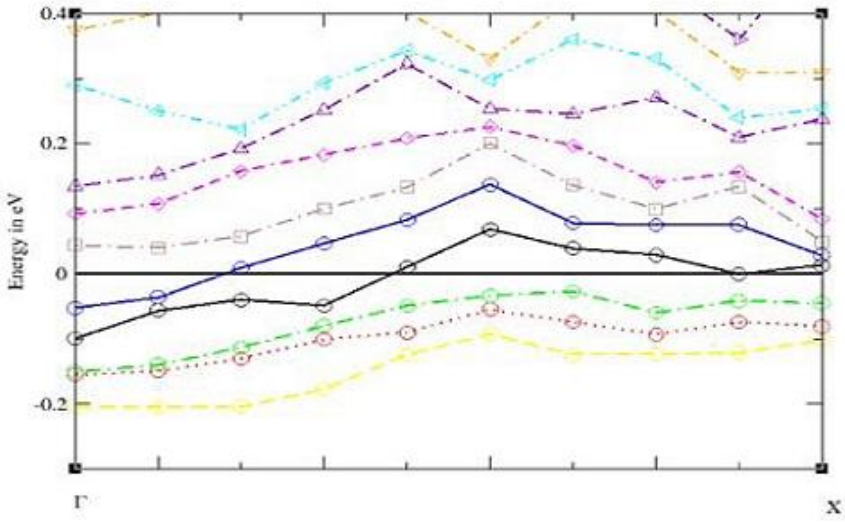

FIGURE 4.8 – *Structure de bande dans la zone irréductible de Brillouin parallèlement aux lignes de Sm.*

direction [1$\bar{1}$0] dans la zone irréductible de Brillouin (Fig.4.8). Cette direction contient deux points caractéristiques (Γ,X).

Nous constatons que deux bandes d'énergie traversent le niveau de Fermi selon cette direction. Ce caractère semi métallique peut justifier la perte de résolution parallèlement au lignes de Sm au niveau expérimental [300]. Le potentiel total en surface indique une direction privilégiée parallèlement aux lignes de Sm (x1) interne à la (8x2) de part et d'autre de la chaîne de Seiwatz. L'observation du potentiel total autour des atomes de Sm (x2) sur le bord de la structure présente une barrière de potentiel positive à côté du puit de potentiel du Sm positionné entre les deux HCC. L'effet "template" sur les lignes de samarium qui apparaît sur les images STM peut alors être expliqué par ces interactions électroniques entre les molécules et les atomes de samarium. En effet, dans le cas d'un effet "template" purement structural ou géométrique les molécules peuvent également s'adsorber sur les domaines HCC (plus larges) des atomes de silicium. Cependant, ce cas n'a jamais été observé sur les images STM. On a donc 2 effets de "moule" qui se complètent : un effet structural et un effet électronique.

– **Modélisation du système molécule/substrat**

La détermination des propriétés d'adsorption de la molécule sur le substrat avec le code VASP est particulièrement consommatrice de temps de calcul. En effet, le système DETB avec l'interface Sm-Si(8x2) contient 399 atomes dont 319 atomes décrivent le substrat Sm-Si(8x2). En collaboration avec le CEMES (X. Bouju), nous avons donc opté pour une approche semi empirique par utilisation du code atom superposition and electron delocalization molecular orbital (ASED-MO) afin de diminuer le temps des calculs. Grâce aux images STM, nous avons placé la molécule adsorbée sur les chaînes de Sm entre deux Seiwatz par l'intermédiaire des groupes phényle de chaque triptycenyle (Fig.4.5). La Fig.4.9 montre le résultat obtenu après calcul. Nous constatons que la molécule a subit une légère déformation le long des lignes de samarium. En effet, la distance entre les deux groupements triptycenyle est réduite de 0.3 Å et les groupements phényles pointant vers la surface ont un angle d'ouverture de 130° contre 120° pour la molécule sans substrat. La distance d'équilibre des groupements phényles est comprise entre 0.25-0.27 nm par rapport à la surface. La barrière de diffusion calculée grâce au

code ASED-MO le long des lignes de samarium est comprise entre 0.35 et 0.40 eV. Nous avons également pu déterminer que l'énergie de l'interaction de Van der Waals entre deux molécules voisines est de l'ordre de 10 meV et 20 meV. L'ensemble de ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux.

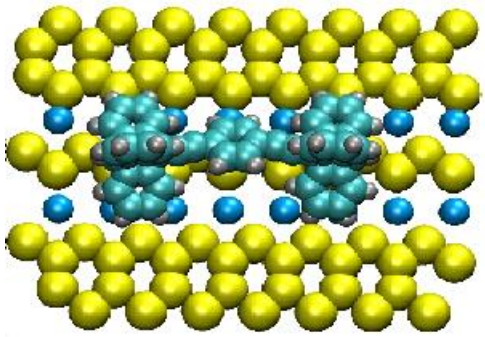

FIGURE 4.9 – *Géométrie d'adsorption de la molécule DETB sur la reconstruction SmSi(111)-8×2 calculée par ASED-MO.*

4.4.2 La reconstruction 5x1

L'image STM de la Fig.4.10 représente la reconstruction de samarium 5x1 après dépôt des molécules DETB pour un faible taux de recouvrement à température ambiante. Nous pouvons voir sur cette image différentes orientations des molécules par rapport aux lignes de samarium. Cependant, le cas où la molécule est parallèle à ces lignes est majoritaire (près de 1/3 des molécules). Certaines orientations peuvent être dues à la présence d'un défaut sur cette surface. À fort taux de recouvrement (Fig.4.11), nous observons la formation de lignes moléculaire comme sur la 8x2. Cependant, comme la periodicité de la 5x1 est plus petite que celle de la 8x2, on les observe moins bien dans le cas de 5x1. La formation de ces lignes moléculaires est le résultat de la diffusion des molécules à température ambiante et d'un effet template de la surface. La reconstruction 5x1 étant plus métallique que la 8x2 (car elle possède plus d'atomes de samarium) [301], la diffusion des "essieux" sur cette surface est plus importante. Les stries observées sur l'image STM (Fig.4.11) le confirment.

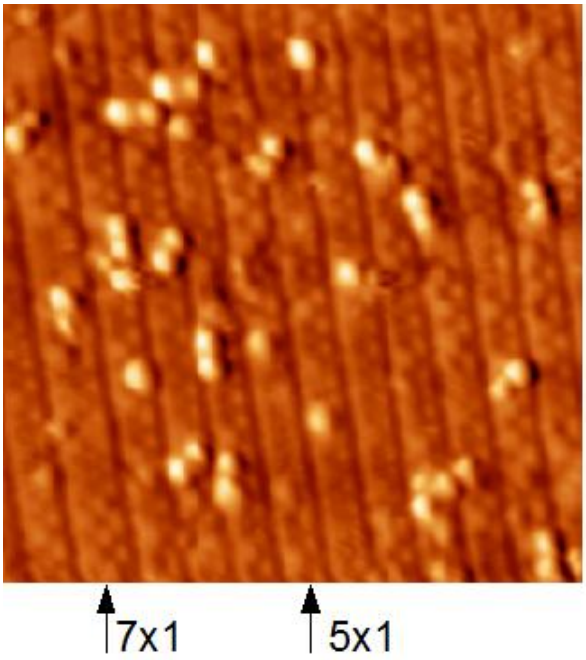

FIGURE 4.10 – *Image STM de la (5×1) à faible taux de couverture (30×30 nm², V_s=1.7V)*

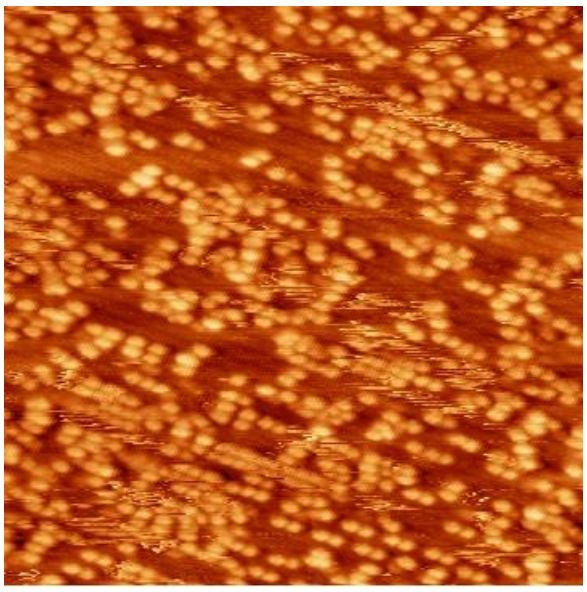

FIGURE 4.11 – *Image STM de la (5×1) à 0.7 MC (50×50 nm², V_s=2.5V)*

4.4.3 La reconstruction 7x1

Sur les images de la Fig.4.12 a, nous pouvons voir la coexistence des deux reconstructions 5x1 et 7x1. La 7x1 est visible grâce aux bandes de samarium plus larges. Comme sur les interfaces précédentes, on remarque que les molécules DETB ont éga-

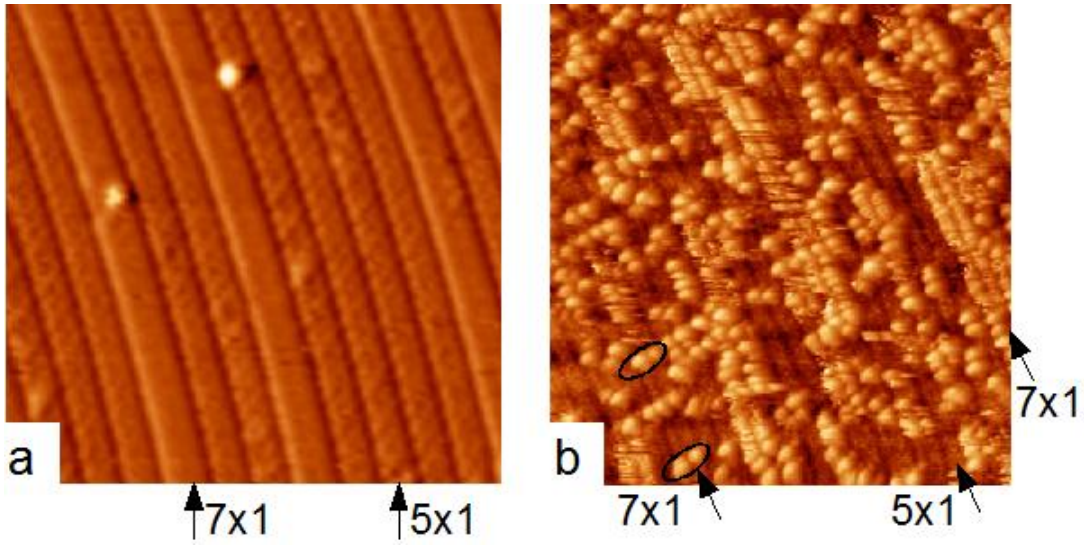

FIGURE 4.12 – *Images STM a) De la 7×1 avant dépot, b) De la même interface apès dépot. Le cercle indique l'orientation de la molécule par rapport à la 7×1.*

lement tendance à s'auto-aligner sur la 7x1. Leurs orientations vis-à-vis de la surface sont différentes comparées aux autres reconstructions. Elles sont majoritairement perpendiculaires aux lignes de samarium de la 7x1, c'est à dire, tournées de 90 dégrés par rapport à ce qui est observé sur la 8x2 (voir cercles Fig.4.12 b). En effet, pour la 7x1 la distance entre deux chaines de samarium, dans la direction $[11\bar{2}]$, correspond à la longueur de la molécule. Nous constatons également que les molécules diffusent plus fortement sur la 7x1 que sur les autres reconstructions (Fig.4.13). La reconstruction 7x1 étant plus métallique que la 8x2 et la 5x1 (car elle possède plus d'atomes de samarium) [301], la diffusion de molécules "essieux" sur cette surface est plus importante. En revanche, ces lignes sont moins stables à température ambiante, ce qui est probablement dû aux faibles interactions molécules/7x1 (saut de molécules entre rangées).

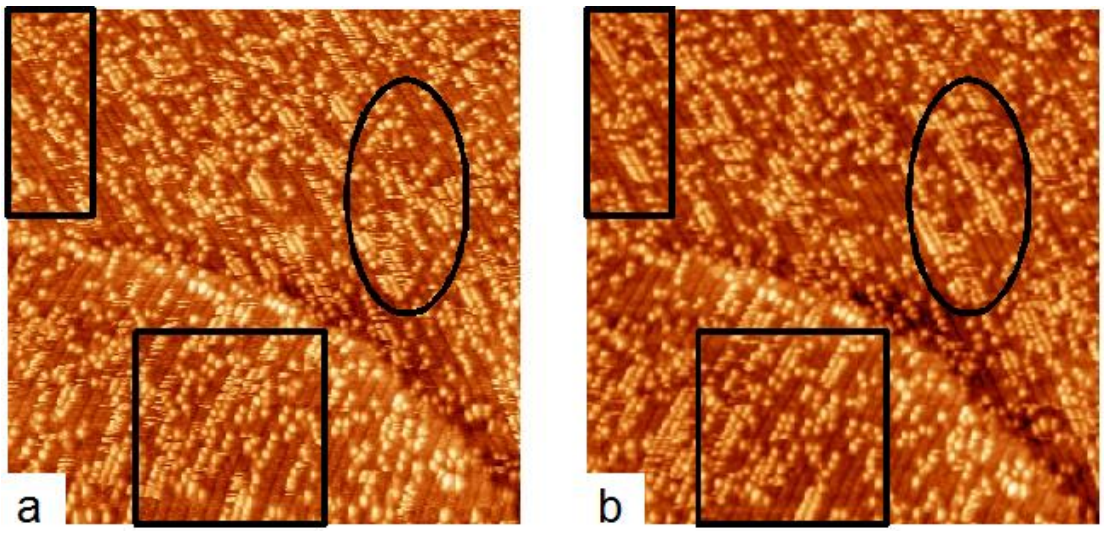

FIGURE 4.13 – *Images STM à grande échelle de la même zone prises à 3 minutes d'intervalle. a) (80×70 nm², V_s=2.2V), b) Après 3 minutes (80×70 nm², V_s=2.2V).*

Sur la Fig.4.14 nous avons représenté le modèle d'adsorption de la molécule sur la 7x1. Celui de la 8x2 est aussi rapporté à titre de comparaison. La flèche sur la figure indique la possibilité et le sens du mouvement de la molécule DETB sur 7x1.

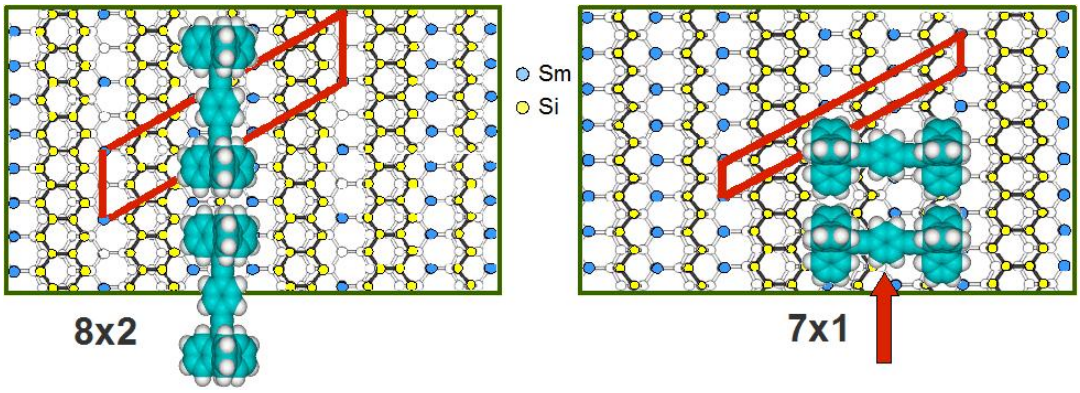

FIGURE 4.14 – *Modèle d'adsorption montrant la position de la molècule sur la 7×1 (àdroite). Celui sur la 8×2 (à gauche) est présenté à titre de comparaison*

4.5 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été consacré à l'étude des molécules DETB sur les reconstructions (1D) de siliciure de samarium. Nous avons étudié la relation entre la géométrie de la molécule et les propriétés électroniques et structurales de la surface. Nous avons montré que les triptycènes de la molécule s'adsorbent sur les lignes de samarium au dessus des chaines de Seiwatz. Sur la 8x2 nous avons observé que les molécules DETB s'alignent parallèlement aux chaines de Sm au dessus des Seiwatz. À fort taux de recouvrement nous avons constaté la formation de lignes moléculaires. Sur la 5x1 nous avons également observé la formation d'un réseau de lignes moléculaires plus dense avec le même alignement. La diffusion des molécules DETB sur la 5x1 est plus importante que dans le cas de la 8x2. Enfin, sur la 7x1 nous avons constaté un changement d'orientation des molécules. Des lignes moléculaire moins stables, se forment aussi sur cette reconstruction, plus métallique que les autres.

Chapitre 5

Auto-assemblage 2D de molécules zwitterioniques (MSPS) sur Si(111)-7x7 à température ambiante (2D)

5.1 Introduction

L'assemblage et le positionnement des molécules organiques sur les surfaces semiconductrices est une étape cruciale dans le développement de la nanoélectronique [302]. L'utilisation d'interfaces semiconductrices demeure l'un des meilleurs choix pour le développement de l'électronique post-CMOS dans l'avenir proche. C'est la raison pour laquelle les dépôts de molécules sur semiconducteurs à température ambiante et sans altération de leurs propriétés électroniques sont aujourd'hui un défi. Les difficultés proviennent essentiellement des fortes interactions molécules-substrat (formation de la liaison covalente Si-C), qui peuvent perturber la croissance de l'édifice moléculaire [283, 303]. Récemment, afin de réaliser des autoassemblages de molécules organiques sur des surfaces de silicium, deux stratégies ont vu le jour : La première est basée sur la passivation en dopant la surface réactive par des éléments tel que le bore, souffre,

hydrogène ou le carbone [304–306]. La seconde consiste à former des dimères supramoléculaires sur le Si(111)-7x7 en utilisant des molécules aliphatiques [307, 308]. Dans ce chapitre nous développerons une nouvelle stratégie afin de contourner le problème de chimisorption (formation de la liaison covalente Si-C) sur les semiconducteurs. Nous présenterons un autoassemblage local bidimensionnel de molécules zwitterioniques sur Si(111)-7x7 à température ambiante, sans altération de la structure électronique des molécules. Il s'agit d'un nouveau concept où nous avons tiré profit à la fois des propriétés des molécules zwitterioniques pour s'accrocher à la surface et celles de la surface Si(111)-7x7 pour guider l'autoassemblage.

5.2 Présentation du nouveau concept

Notre objectif était de réaliser un auto-assemblage bidimensionnel stable de molécules organiques sur semiconducteurs à température ambiante. Notre concept consiste à utiliser d'une part un substrat structuré bidimensionnellement contenant des charges, et d'autre part choisir une molécule zwitterionique afin de mieux contrôler les interactions molécule/substrat. Ce que nous proposons plus concrètement, c'est de créer un assemblage qui serra le résultat d'interactions électrostatiques faibles, et non pas covalentes, entre les molécules dites zwitterioniques et la reconstruction 7x7 de Si(111)(Fig.5.2).

5.2.1 Choix du substrat

La reconstruction 7x7 de Si(111) a la particularité de posséder deux charges formelles différentes (Fig.5.1). Une charge formelle positive sur les adatomes et une autre négative sur les rest atomes. En effet, l'adatome étant plus haut que le rest atome, cela entraine un transfert de charge de l'adatome vers son voisin rest atome.

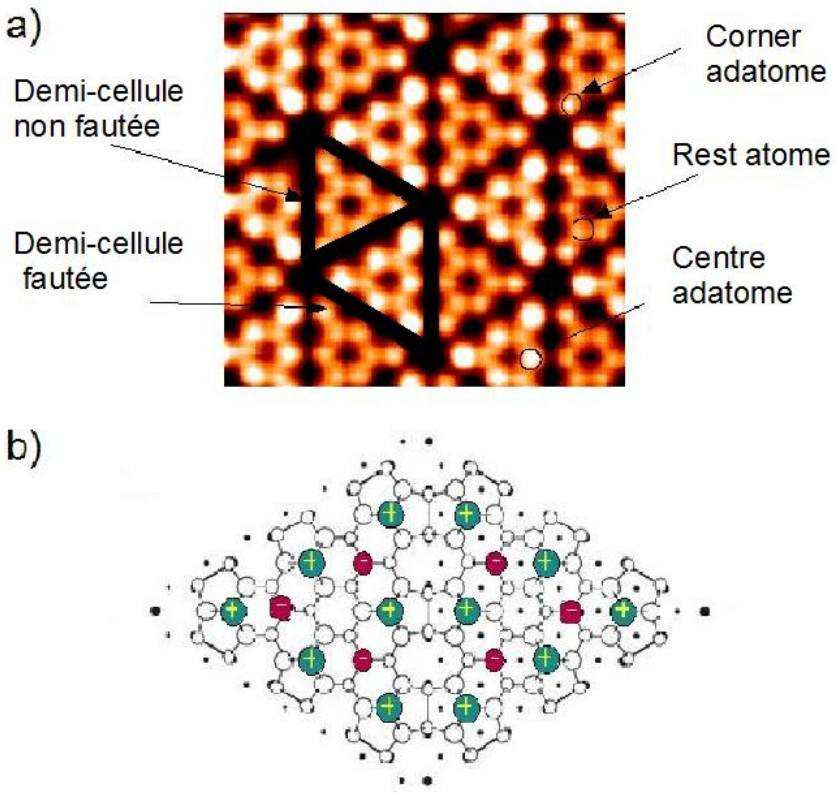

FIGURE 5.1 – *a) Image STM de Si(111)-7×7 en polarité négative, b) Modèle de la cellule 7×7 montrant la répartition des charges.*

En plus de sa structure électronique particulière, la 7x7 possède une symétrie trois. Tous les rest atomes et les corner atomes possèdent une charge formelle de -1 tandis que chaque adatome à une charge effective de 5/12. La charge formelle portée par chaque adatome de la structure est approximativement de +7/12 [19]. Du fait de cette différence de charge, le Si(111)-7x7 possède différents sites d'adsorption.

5.2.2 Choix de la molécule

Afin de permettre aux molécules de diffuser sur Si(111)-7x7 et espérer créer un auto-assemblage, l'idée est de choisir une molécule qui va interagir avec le substrat non pas chimiquement (liaison covalente forte), mais électrostatiquement. D'où le choix de la molécule zwitterionique 4-methoxy-4'-(3 sulfonatopropyl) stilbazolium (MSPS)(Fig.1.3), qui a la particularité de posséder deux charges différentes au sein du même édifice,

reliées par des liaisons covalente (Fig.5.2).

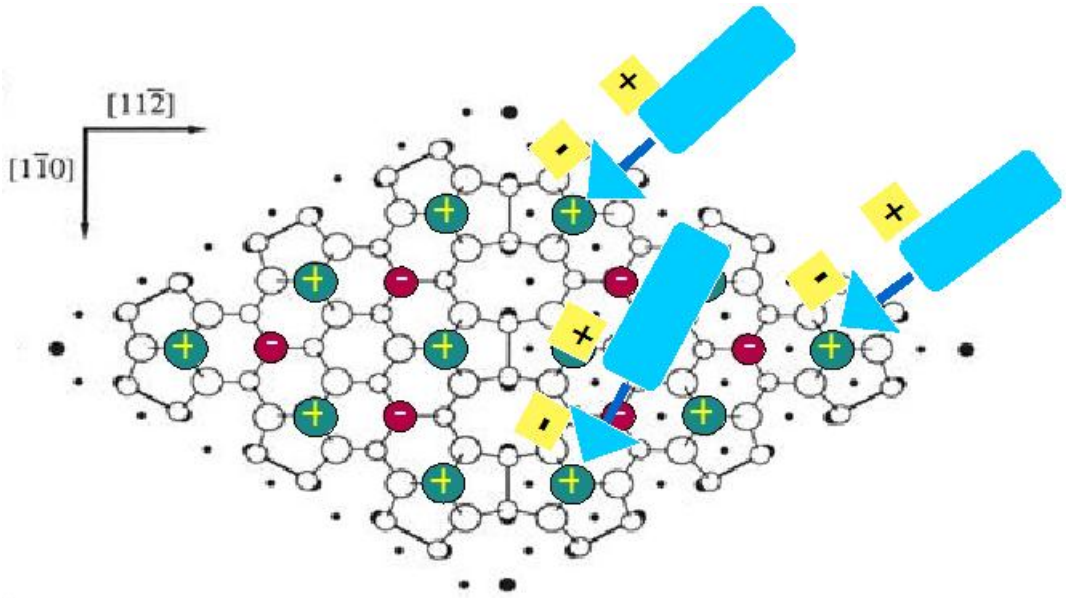

FIGURE 5.2 – *Schéma de principe du concept d'adsorption d'un zwitterion sur le Si(111)-7×7.*

5.3 La molécule MSPS

La molécule utilisée est la molécule 4-methoxy-4'-(3-sulfonatopropyl)stilbazolium (MSPS). Cette molécule est un exemple de molécules organiques zwitterioniques (Fig.5.3) qui présente un squelette électronique π-conjugué. Cette molécule a une charge totale nulle mais possède des charges positives et négatives portées par différents atomes de la molécule et reliées par des liaisons covalentes. Elle se termine par un groupement sulfato (SO_3^-) possédant une charge formelle négative associée à un système π donnant une charge formelle positive portée par N^+. La longueur totale de la molécule est de 1.3 nm pour une longueur de Debye de 16,8D.

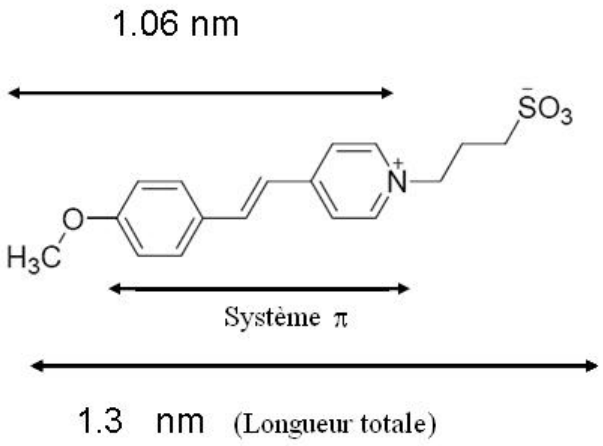

FIGURE 5.3 – *Structure électronique de la molécule zwitterionique MSPS.*

5.4 Images STM et hypothèses

5.4.1 Description

Plusieurs séries de dépôt ont été menées. La Fig.5.4 illustre le type d'image obtenu à température ambiante. Les molécules dénotent des géométries remarquablement structurées et très similaires entre elles, caractérisées par une forme en étoile. Nous supposons que chaque structure en étoile représente trois molécules autoassemblées sur une demi-cellule de Si (111)-7x7. Une molécule correspond à deux taches (bras de l'étoile) : une tache brillante située sur un corner adatome et une autre beaucoup moins intense qui semble être située entre un centre adatome et un rest atome. On observe également que l'autoassamblage s'effectue préférentiellement sur la demi-cellule fautée (plus de 90%) qui est connue pour être plus réactive que la demi-cellule non fautée [19]. Cette sélectivité suppose que la molécule diffuse sur la surface. En plus de ces structures en étoile observées, les images STM (surtout en positif) révèlent l'existence des spots lumineux mobiles sur la surface (Fig.5.5). Ces "lobes" lumineux ont la même taille (1.2 nm), ce qui nous laisse penser qu'il s'agit des molécules MSPS isolées. Dans la suite de ce chapitre seules les molécules auto-assemblées seront discutées.

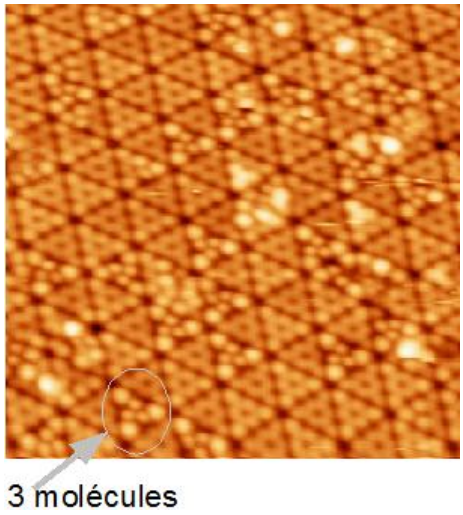

FIGURE 5.4 – *Image STM (20×20 nm^2, V_s=-1.8V) montrant trois molécules MSPS sous forme d'étoile.*

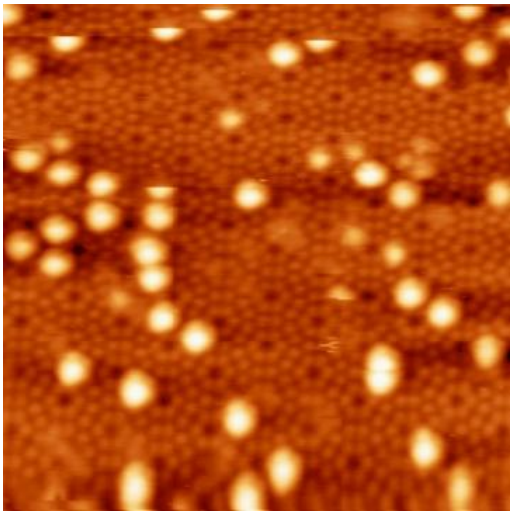

FIGURE 5.5 – *Image STM (25×25 nm^2, V_s=+2.1V) des molécules MSPS sur Si(111)-7×7. Un spot lumineux représenterait une molécule. Les molécules diffusent sur la surface.*

La Fig.5.6 présente deux images STM haute résolution de la même zone dans les deux polarités. En polarité négative (image de gauche), les taches les plus brillantes sont situées sur les corners adatomes, en revanche en polarité positive (image de droite) il y a une inversion de contraste et les taches les plus brillantes sont cette fois situées au centre de la demi-cellule. En mesurant la distance entre une tache brillante et une moins

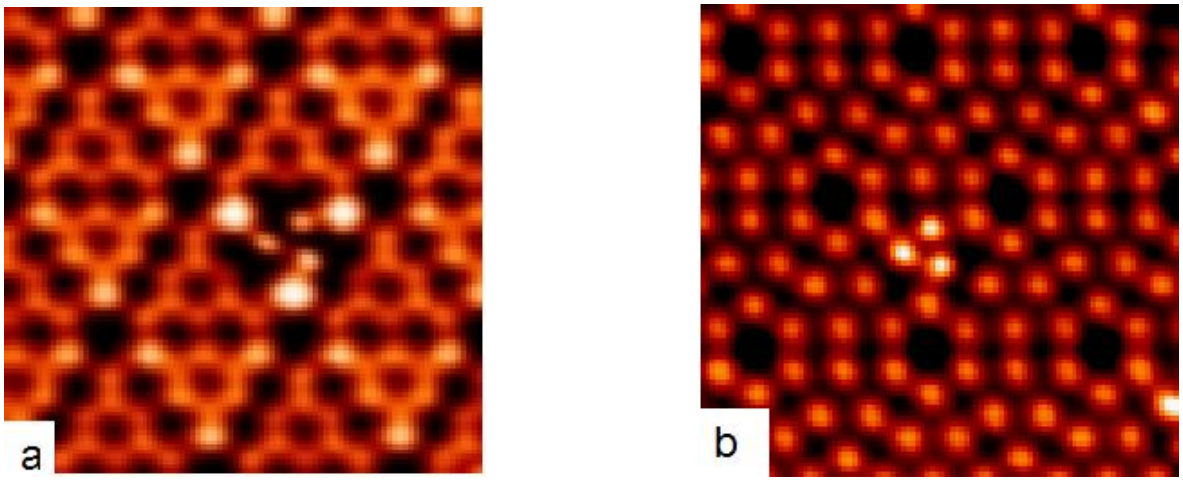

FIGURE 5.6 – *Images STM a) V_s=-1.3V, b) V_s=1.3V, montrant trois molécules MSPS sous forme d'étoile.*

brillante (supposée représenter une molécule) nous trouvons 0,67 nm. Cette distance est largement inférieure à la longueur de la molécule (1,23 nm). Nous supposons donc que la différence est le résultat d'une isomérisation trans-cis de la molécule. Cette isomérisation peut être induite par l'adsorption sur la surface. Ce type de changement de conformation a déja été observé par le groupe de G.Dujardin dans le cas du stilbène [309]. Nous remarquons également que la structure à une symétrie trois, ce que nous expliquons probablement par l'effet de la surface qui a également une symétrie trois.

5.4.2 Modèle empirique d'adsorption

En regardant plus attentivement les images STM obtenues dans les deux polarités (Fig.5.7), et grâce à la très bonne résolution de ces images où les rest atomes sont visibles, nous proposons un modèle d'adsorption et d'assemblage des molécules MSPS

sur le Si(111)-7x7. En effet, en travaillant en polarité négative, on sonde les états pleins

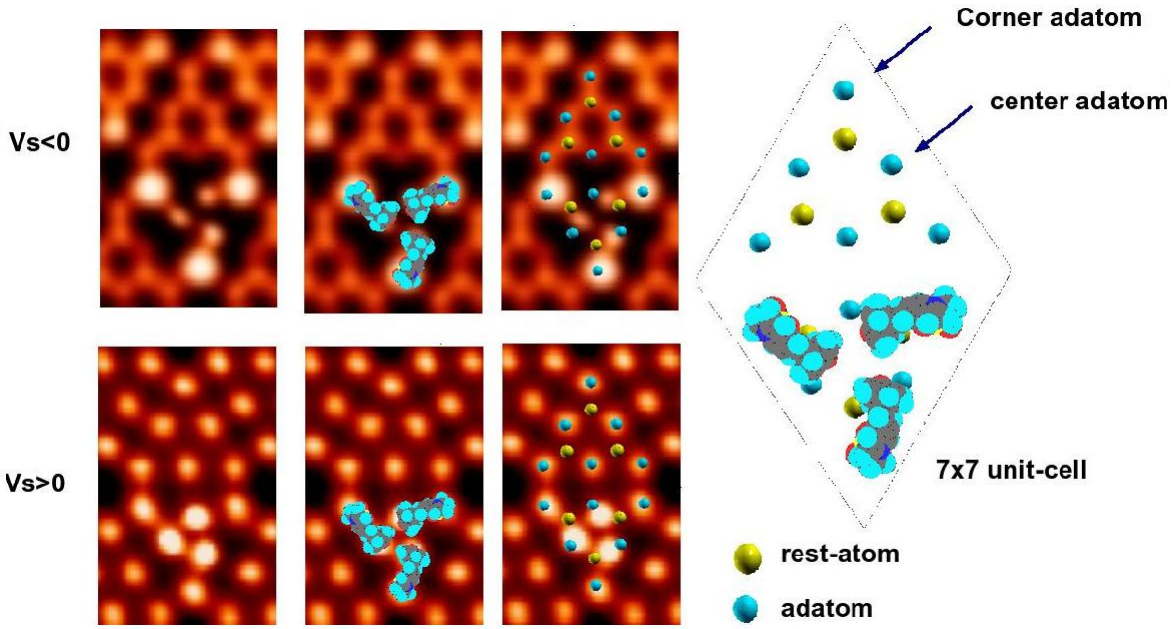

FIGURE 5.7 – *Image STM en polarité négative (en haut), celle en postive (en bas), modèle proposé (à droite).*

de la surface, donc les taches les plus brillantes représentent des zones de forte densité électronique. Nous pensons donc que le groupement sulfato (chargé négativement) de la molécule interagit électrostatiquement avec le corner adatome (chargé positivement) et apparait plus brillant en polarité négative. En revanche, en polarité positive on sonde les états vides de la surface et le groupement méthoxy de la molécule apparait beaucoup plus intense que le reste de la molécule car il est conjugué avec le cation pyridinium de la molécule. Ce que nous observons est probablement le résultat d'une isomérisation trans-cis de la molécule. Il s'agit probablement d'interactions électrostatiques, et non pas chimique, entre les molécules et les atomes de la reconstruction 7x7 de Si(111).

5.4.3 Chiralité

Une des propriétés remarquable de l'auto-assemblage obtenu est la chiralité (Fig.5.8). En effet, la position des groupements méthoxy entre le rest atome et le center adatome

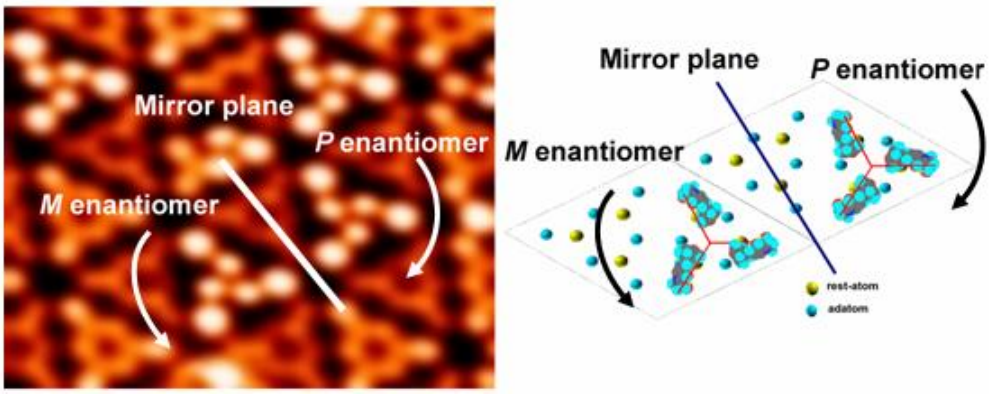

FIGURE 5.8 – *Image STM (7×9 nm², V_s=-2,1V) illustrant de la chiralité de l'autoassemblage obtenu.*

est à l'origine de cette propriété de chiralité. Ainsi, l'enantiomère M est l'image de P par un miroir plan entre les deux (voir Fig.5.8). La molécule MSPS seule est achirale. A notre connaissance ce résultat est le premier exemple d'une molécule non chirale qui donne un système chiral après adsorption sur semiconducteur à température ambiante. Cet effet avant été observé uniquement dans le cas de métaux [310].

Un cas particulier, où une cellule 7x7 est complètement occupée a été observé (Fig.5.9).

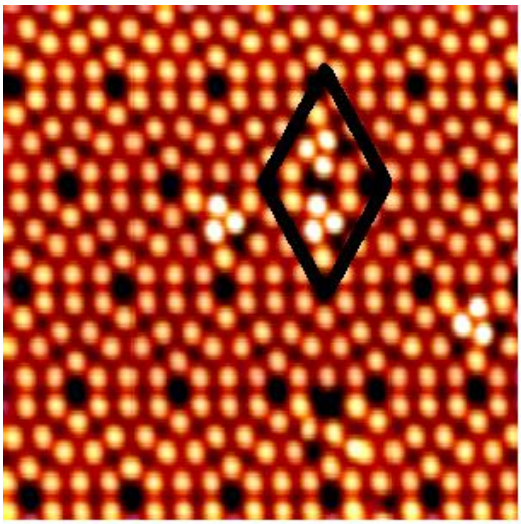

FIGURE 5.9 – *Image STM montrant une cellule complète, V_s=1.93V.*

5.5 Calculs théoriques (DFT)

Il s'agit dans ce paragraphe, de valider par le calcul notre nouveau concept de création d'auto-assemblage sur silicium à température ambiante. Le système à modéliser est constitué de trois molécules MSPS et une cellule 7x7 de Si(111). Nous avons utilisé le code de calcul VASP qui se base sur la méthode de la DFT (Density Functional Theory) et permet, par itérations successives et calculs d'énergie, de relaxer des édifices atomiques [284,311]. Les simulations ont été effectuées à l'aide d'une boîte dont le volume de 21.67 nm^3, qui contient une cellule Si(111)-7x7 (modèle de DAS avec quatre couches de silicium) et trois molécules MSPS (Fig.5.10) soit un total de 209 atomes. Nous

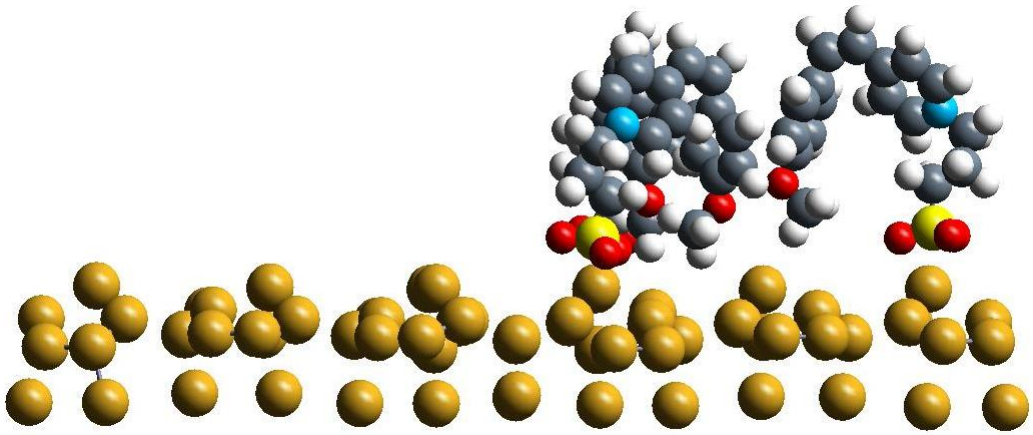

FIGURE 5.10 – *Représentation de la cellule utilisée dans les calculs théoriques.*

avons commencé par modéliser la molécule toute seule dans le vide, ensuite un calcul de l'énergie d'adsorption des molécules en fonction de la distance molécules/substrat a été effectué.

5.5.1 Modélisation de la molécule seule

Cette étude a été réalisée à l'aide de code de calcul Gaussian par F. Picaud (Institut UTINAM Besançon). L'objectif était de rechercher des minimums d'énergie de la molécule isolée dans le vide. Le calcul montre un minimum secondaire (voir Fig.5.11 a)

qui correspond à la conformation cis de la molécule MSPS. La distance entre les deux extrémités de la molécule (0,63 nm) est très proche de la distance qui sépare les deux lobes représentant une molécule sur les images STM obtenues. Ce résultat montre bien

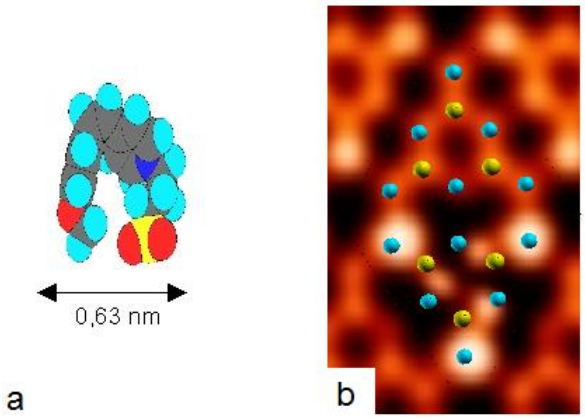

FIGURE 5.11 – *a) Géométrie de la molécule obtenue par simulations Gaussian : conformation cis de la molécule constituant un minimum secondaire. b) Image STM en polarité négative montrant un auto-assemblage de MSPS par isomérisation trans-cis.*

la possibilité d'un changement de conformation de la molécule observée après dépôt sur Si(111)-7x7. Nous avons par la suite modélisé les trois molécules dans le vide à l'aide de VASP. L'énergie de la cellule 7x7 seule a été également calculée.

5.5.2 Calcul d'énergie d'adsorption des trois molécules

L'énergie d'adsorption du système (trois molécules autoassemblées plus une cellule 7x7) a pour expression : $Ea = Et - Es - Em$ avec :

- Et : énergie totale des trois molécules plus la cellule 7x7
- Es : énergie de la surface (cellule 7x7) seule dans le vide
- Em : énergie des trois molécules dans le vide

Cette énergie d'adsorption dépend de la distance molécules-substrat. La courbe représentant la variation de cette énergie en fonction de la distance corner adatome-atome du soufre du groupement sulfato a été tracée (voir Fig.5.12). Nous constatons que cette courbe

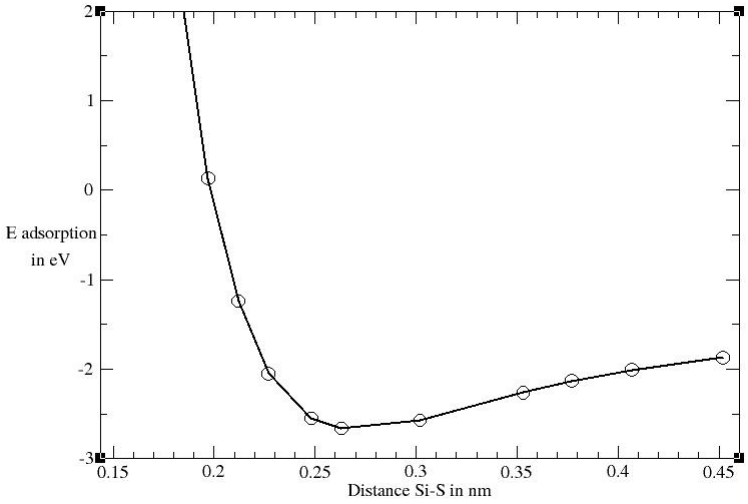

FIGURE 5.12 – *Courbe d'énergie d'adsorption des molécules MSPS sur Si(111)-7×7 en fonction de la distance molécule-substrat.*

présente un minimum correspondant à une distance molécule-substrat égale à 0,26 nm et une énergie $Ea = -2,66eV$. Ce résultat prouve que les interactions mises en jeux sont relativement faibles comparées à la liaison carbone-silicium (C-Si) qui a une longueur égale à 0,19 nm et qui est une liaison chimique forte.

5.5.3 Comparaison théorie-expérience

Le code de calcul VASP nous donne également accès aux densités d'état locales (LDOS). L'intégrale de ces états représente l'image STM simulée sans tenir compte de la pointe. Ainsi, nous avons calculé les LDOS intégrées dans les deux polarités afin de les comparer avec les images STM expérimentales. D'après ce résultat nous constatons que les images STM simulées (Fig.5.13 a) et b)) sont très similaires de celles obtenues expérimentalement (Fig.5.13 c) et d)). Le maximum de densité se situe sur le corner adatome en polarité négative, tandis qu'en positive il est situé au centre de la demi-cellule entre un centre adatome et un rest atome. Ces résultats confirment nos hypothèses.

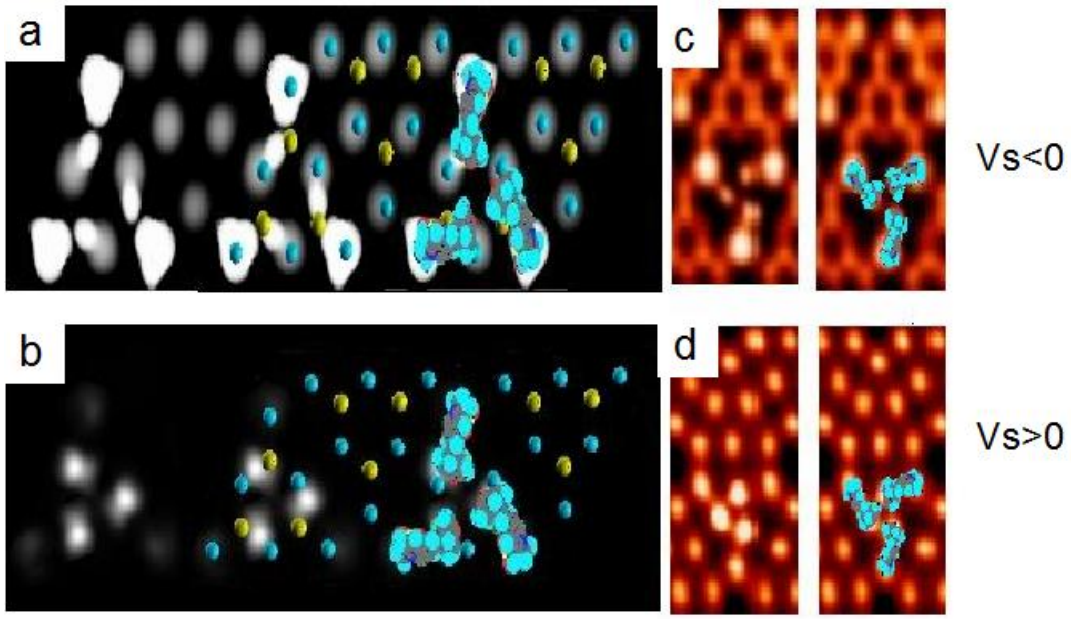

FIGURE 5.13 – *Images STM simulées : a) En négatif, b) En positif, et images STM expérimentales : c) En négatif, d) En positif.*

5.6 Nature de l'interaction MSPS/Si(111)-7x7

Les calculs DFT réalisés précédemment, notamment la courbe d'énergie d'adsorption en fonction de la distance molécules-substrat, montrent que l'interaction MSPS/Si(111)-7x7 est faible. Cependant, les valeurs de la distance et l'énergie à l'équilibre ne suffisent pas pour conclure précisément quant à la nature de cette interaction. En effet, tant que la courbe d'énergie d'adsorption ne présente pas deux états (un physisorbé et un autre chimisorbé) bien distinct, nous ne pouvons pas affirmer s'il s'agit de l'un ou de l'autre. Afin d'éclaircir ce dilemme, une approche qui consiste à analyser des densités d'états (DOS) de l'interaction des molécules MSPS et le Si(111)-7x7 a été retenue. Cette approche a été développée par R. Hoffmann afin d'expliquer l'interaction des petites molécules avec des surfaces métalliques [312–314]. Une vraie liaison chimique est souvent le résultat d'un transfert de charges d'un système à l'autre. Le sens du transfert des charges dépend de l'énergie des orbitales mises en jeux et de la qualité de leur chevauchement [315, 316]. Ce comportement classique peut être mis en évidence

par une étude des densités d'états partielles (PDOS) qui montre un déplacement et un éclatement (splitting) des bandes en fonction de l'énergie. Cependant, il existe des situations où les interactions molécule/surface sont différentes d'une simple liaison moléculaire comme, par exemple, le cas d'interactions "deux-orbitales quatre-électrons" ou bien "zéro-électron interactions" [312–314].

Les calculs des DOS du système entier effectués précédemment, montrent que les interactions entre les molécules MSPS et le Si(111)-7x7 ont lieu entre les corner adatomes et l'oxygène du groupement sulfato d'un coté, et le centre de la demi-cellule et l'oxygène du groupement méthoxy d'un autre coté (Fig.5.14). En effet, la PDOS du groupement méthoxy au sein de la molécule seule dans le vide est très similaire à la PDOS du groupement méthoxy du système MSPS/Si(111)-7x7. Seul un déplacement de -0.5 eV est observé, et qui correspond probablement à l'effet du champ cristallin de la surface [315,316]. Donc, cette interaction avec le méthoxy est très faible et ne mène pas à la formation d'une liaison covalente entre la molécule et la surface. Les interactions molécule/surface peuvent être réduites à l'interaction entre le groupement sulfato de la molécule et le corner adatome de Si(111)-7x7. La Fig.5.15 (a et b) montre les variations de la PDOS des atomes du groupement sulfato dans le vide, et après interaction avec Si(111)-7x7 à la distance d'équilibre (0,26 nm). Dans le cas de la molécule MSPS toute seule dans le vide (Fig.5.15 a), on distingue trois pics d'énergies : -2.5 eV, -1.5 eV et 0 eV correspondants respectivement aux HOMO-2, HOMO-1 et HOMO de la molécule. En revanche, dans le cas de la molécule adsorbée (Fig.5.15 b) nous observons quatre pics déplacés de -1.5 eV par rapport aux trois précédents. Nous attribuons ce déplacement au champ cristallin induit par le substrat. Le sulfato est plus proche de la surface contrairement au groupement méthoxy, donc il est plus sensible à ce champ [317]. Les quatre bandes observées peuvent être attribuées aux HOMO et HOMO-2 précédents, à un léger déplacement près, tandis que la HOMO-1 a subi, en plus du déplacement, un éclatement (Fig.5.15 b). L'intégrale des PDOS des quatre bandes, qui représente le nombre d'électrons, est égal à celui des trois niveaux calculés dans le cas des molécules seules dans le vide (28,5 e dans le cas des molécules seules contre 28,6 e pour les

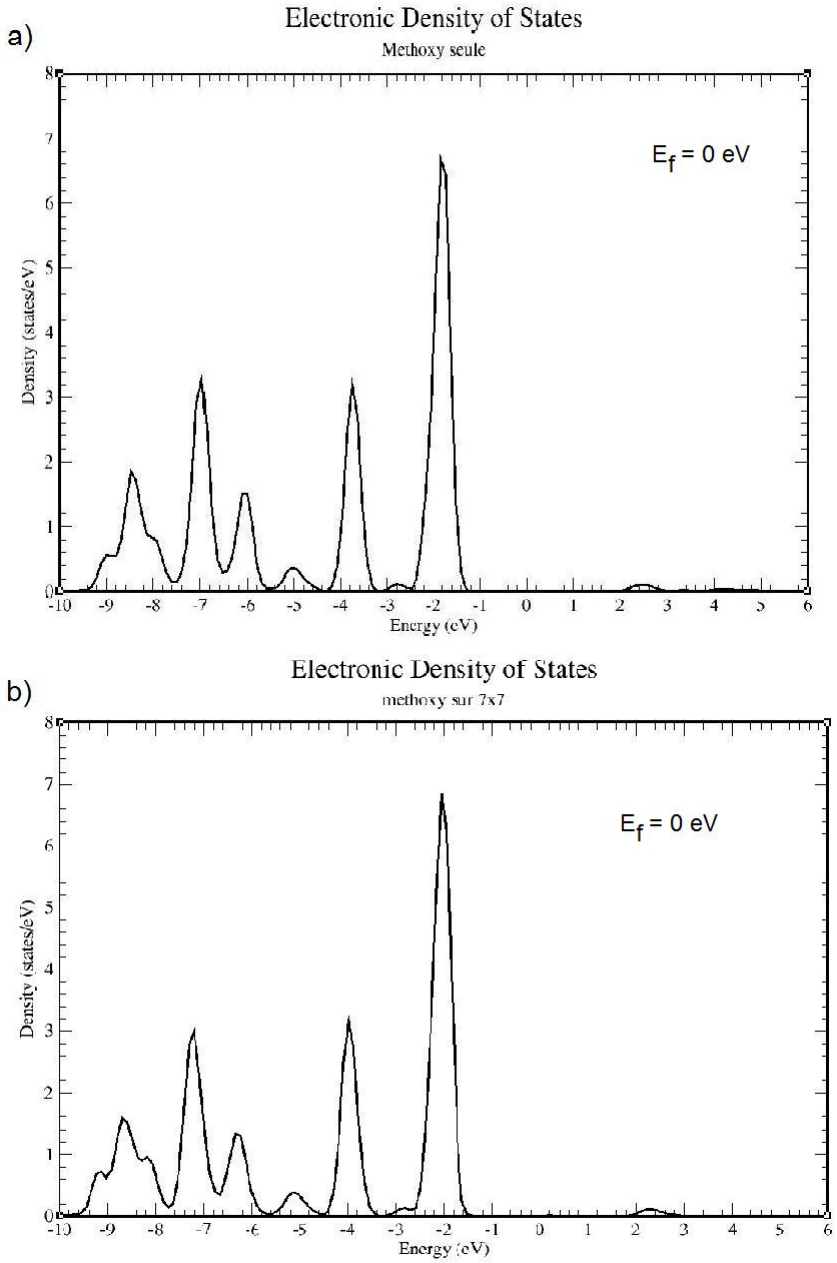

FIGURE 5.14 – *a) Les DOS des orbitales p de l'oxygène du groupement méthoxy pour la molécule MSPS seule, b) Les DOS des orbitales p de l'oxygène du groupement méthoxy pour le système MSPS/Si(111)-7×7.*

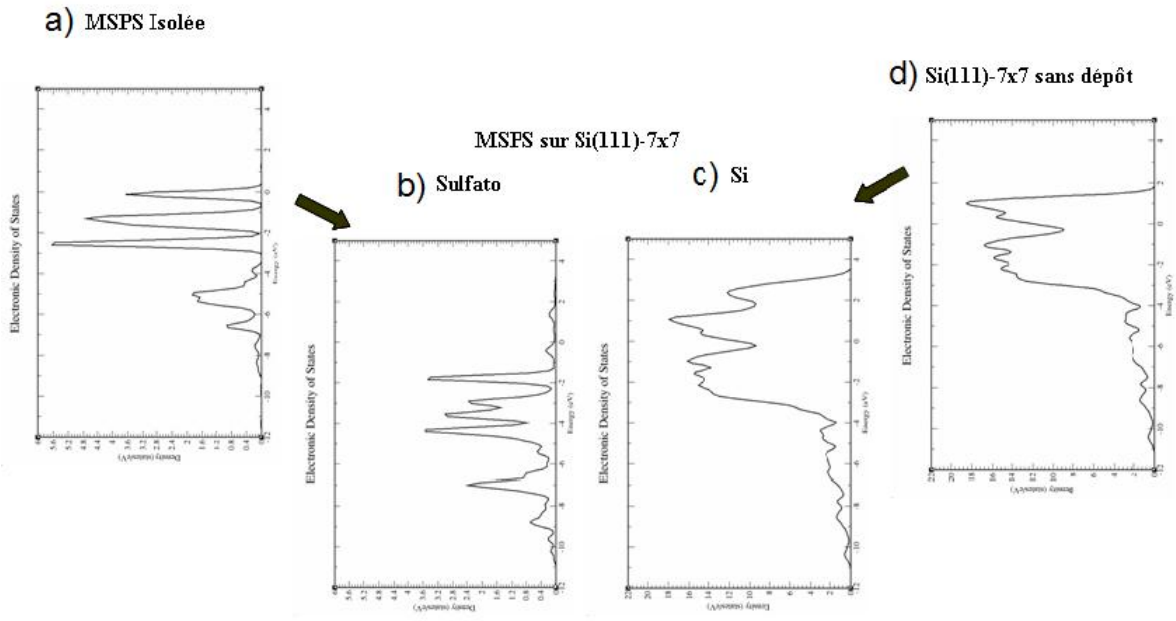

FIGURE 5.15 – *a) Les DOS des orbitales p des groupements sulfato pour 3 molécules MSPS isolées, b) les DOS des orbitales p des groupements sulfato pour 3 molécules MSPS adsorbées sur Si(111)-7×7, c) les DOS des orbitales p des atomes de Silicium de la surface Si(111)-7×7 avec trois MSPS à d = 0.26nm, d) les DOS des orbitales p des atomes de Silicium de la surface Si(111)-7×7 sans molécules MSPS.*

molécules adsorbées). On obtient le même résultat pour les adatomes de Si(111)-7x7, qui présentent les mêmes caractéristiques en termes de transfert électronique (20,4 e pour le substrat seul contre 20,3 e pour le substrat+MSPS). La réorganisation de la DOS est observée seulement quand le substrat entre en interaction avec la molécule. La bande de conduction du substrat apparait donc plus peuplée (bande centrée à 2,5 eV, Fig.5.15 d). Le nombre d'électrons de substrat est conservé après interaction. Hoffmann explique ce type de phénomène par un mouvement des électrons de volume, favorisé par la présence des molécules en surface [312–314].

Finalement, tant qu'il n'y a pas de transfert de charges au cours de l'interaction entre les molécules MSPS et le Si(111)-7x7 nous pouvons affirmer que les molécules sont physisorbées sur le substrat. En effet, le déplacement des pics induit par le champ cristallin de Si(111)-7x7 n'est pas suffisant pour abaisser la LUMO ou la HOMO de la molécule au niveau de Fermi de la surface. Ceci explique pourquoi ces orbitales moléculaires ne participent pas à la formation de la liaison. Cependant, l'éclatement de la HOMO-1 révèle une interaction relativement forte entre la molécule et le substrat. Cette interaction peut être interprétée comme étant une interaction répulsive de type "deux-orbitales quatre-électrons", suffisamment forte expliquant ainsi la stabilité de l'assemblage à température ambiante [312–314]. Donc au lieu d'avoir une interaction de type "deux-orbitales deux-électrons", où la HOMO (ou la LUMO) de la molécule sont impliquées ; l'interaction s'effectue entre la HOMO-1 de la molécule et une bande d'énergie du substrat située en dessous du niveau de Fermi (voir Fig.5.16). Cette interaction est déstabilisante et répulsive, à cause de la présence des liaisons liante et anti-liante saturées. Dans ce cas, la distance d'équilibre entre la molécule et le substrat doit être supérieure à la longueur d'une vraie liaison chimique. D'après nos calculs précédents cette distance d'équilibre est égale à 0,26 nm (Fig.5.12), une valeur supérieure à la longueur de la liaison Si-O (0,18 nm) habituelle. Ceci justifie l'hypothèse de l'interaction répulsive "deux-orbitales quatre-électrons" entre les atomes d'oxygène du groupement sulfato et le corner adatome de Si(111)-7x7.

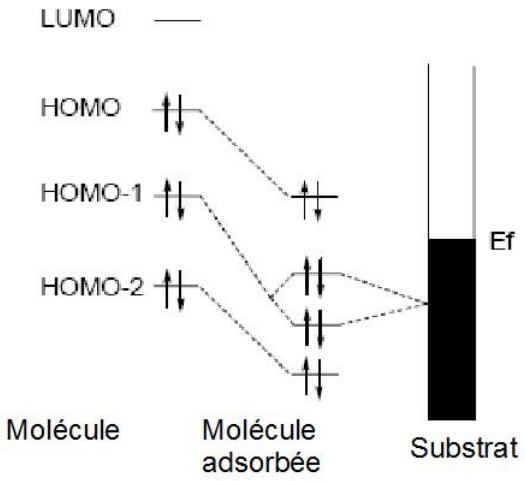

FIGURE 5.16 – *Diagramme schématisant les interactions entre les orbitales moléculaires de MSPS (à gauche) et les bandes électroniques de Si(111)-7×7 (à droite) comme il est décrit dans une interaction de type "deux orbitales quatre-électrons".*

5.7 Dépendance en tension des images STM

Afin d'apporter un soutien en plus à notre modèle d'adsorption proposé précédemment, une étude en tension a été effectuée dans une gamme de tension de -1.3 à -2V. Les images STM obtenues ont été comparées avec les PDOS des groupement méthoxy et sulfato en fonction de l'énergie. Les PDOS ont été calculées à l'état d'équilibre (la distance molécule/atome de Si est égale à 0.26 nm). En polarité négative, les images STM des molécules MSPS sur la 7x7 montrent une nette différence en fonction de la tension (voir figure Fig.5.17). En effet, les lobes situés entre les rest atomes et les corner adatomes, représentant le groupement méthoxy, changent d'intensité à une tension de -2V. En revanche, ceux situés sur les corner adatomes (groupement sulfato) gardent pratiquement la même intensité. Finalement, à une tension de -2V les deux lobes de la molécule ont la même intensité. Les PDOS calculées des atomes d'oxygène des groupements méthoxy et sulfato sont rapportées sur la figure ci-dessous. Le fait que l'intensité du groupement sulfato ne varie pas fortement avec la tension sur les images STM en polarité négative,

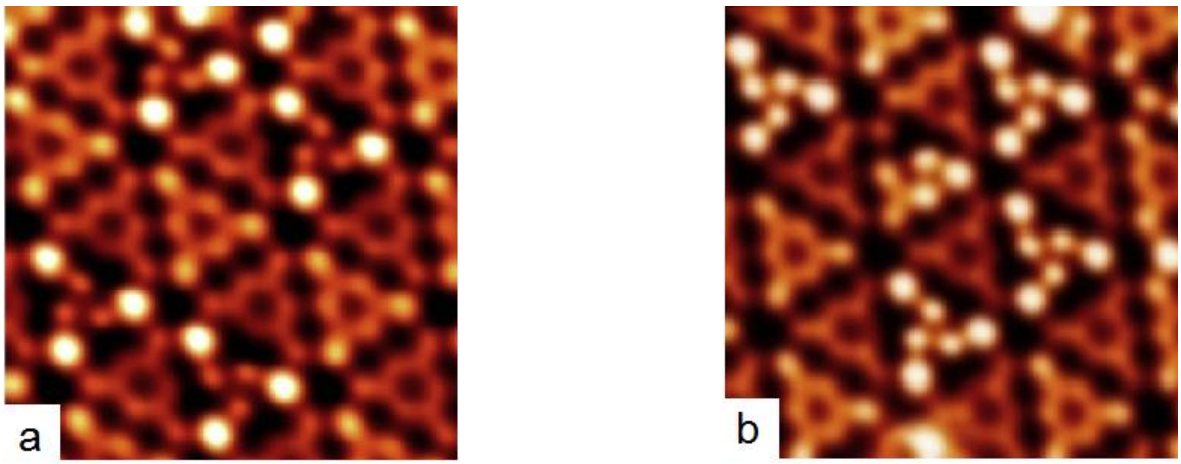

FIGURE 5.17 – *Images STM de deux zones différentes en fonction de la tension a) à V_s=-1.3V et b) à V_s=-2V.*

peut être expliqué en analysant les PDOS (Fig.5.18 a). En effet, la PDOS des oxygènes du groupement sulfato est centrée sur -0.3 eV et l'essentiel des électrons provient de cet état. Donc, varier la tension de -1.3V à -2V n'apporte pas beaucoup plus d'électrons à la pointe. En revanche, dans le cas du groupement méthoxy (Fig.5.18 b) la PDOS est vide jusqu'à -1.5 eV en dessous du niveau de Fermi. Ensuite elle présente une bande pleine intense centrée sur -2.1V. On peut donc comprendre que l'intensité des lobes représentant le groupement méthoxy sur les images STM reste faible jusqu'à -1.5V, et change fortement à -2V. En suivant notre modèle, les LDOS intégrées du système molécules/Si(111)-7x7 ont été calculées à la distance d'équilibre pour les deux tensions -1.3V et -2V. Ensuite, une comparaison avec les images STM expérimentales a été faite (Fig.5.19). Nous observons clairement que ces images calculées ressemblent beaucoup aux images STM expérimentales et ceci pour les deux tensions. Ces résultats confirment la validité de notre modèle d'adsorption des molécules MSPS sur Si(111)7x7.

5.8 Le couple molécule/substrat

Afin de valider définitivement notre nouveau concept, nous avons changé la nature du couple molécule/substrat.

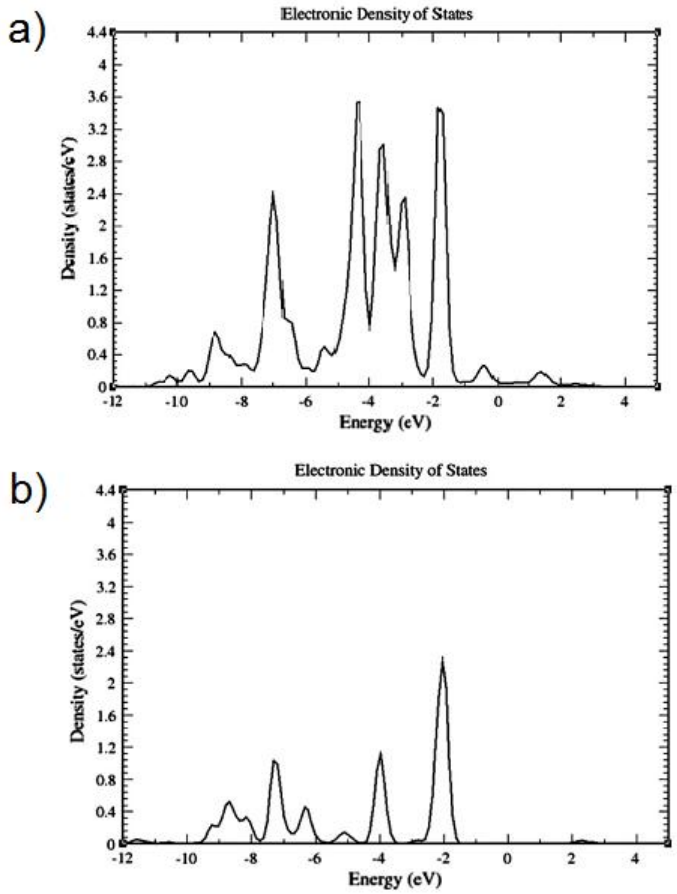

FIGURE 5.18 – *Les PDOS calculées des atomes d'oxygènes des groupements : a) Sulfato, b) Méthoxy.*

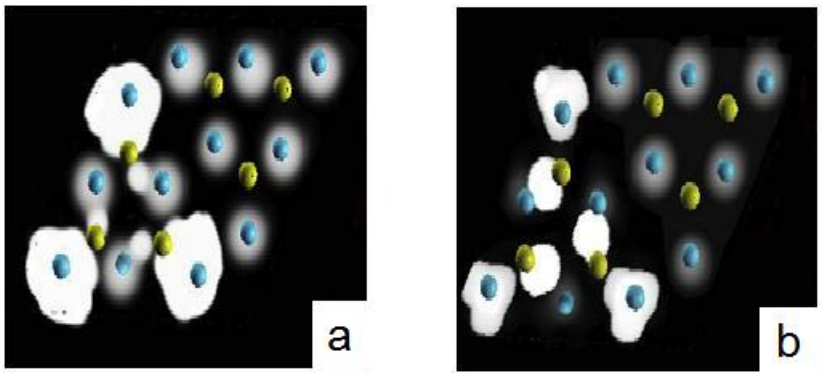

FIGURE 5.19 – *Les LDOS intégrées du système molécule/Si(111)-7×7. a) à V_s=-1.3V et b) à V_s=-2V.*

5.8.1 Changement de substrat : molécules MSPS sur l'Au vicinal

L'intérêt d'une telle démarche est de voir l'influence et le rôle joué par le Si(111)-7x7 dans la formation de l'auto-assemblage des molécules MSPS. Cette partie expérimentale a été réalisée au LPM (Institut Jean Lamour à Nancy) dans le cadre d'une collaboration avec B.KIERREN.

Il s'agit donc de déposer et de caractériser les molécules MSPS sur l'Au vicinal à basse température (130K). A cause de la forte mobilité de ces molécules sur une telle surface le dépôt a été effectué à froid et caractérisé par STM. Le résultat obtenu est illustré par les images STM Fig.5.20. Ces images montrent bien la formation d'un film

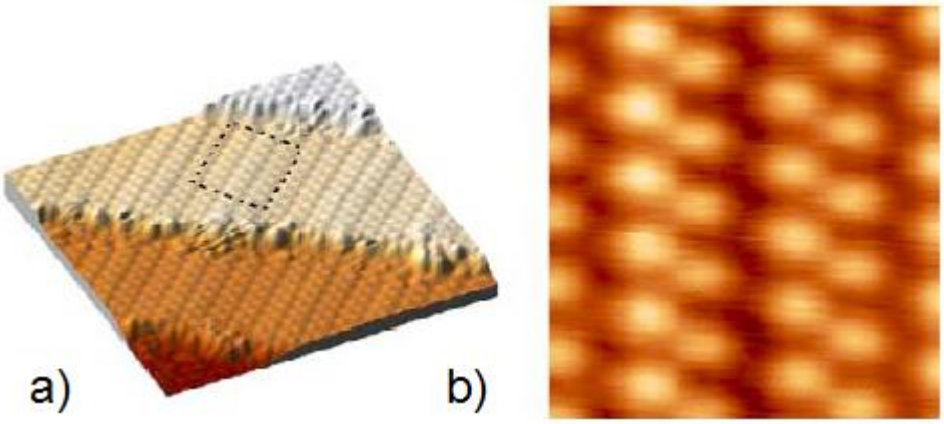

FIGURE 5.20 – *Images STM du film autoassemblé des molécules MSPS sur Au(23 23 21) à basse température 130K a) 12×12 nm², b) Zoom 2.0×2.8 nm², V_s=-0.28V.*

moléculaire auto-assemblé sur l'Au vicinal. Cet auto-assemblage est probablement le résultat d'interactions dipôle-dipôle. En effet, la molécule MSPS est fortement polaire et possède un moment dipolaire de 16.8 D d'après le calcul DFT. Les molécules forment des lignes régulièrement espacées et chaque molécule est représentée par deux lobes d'intensité inégales, separées de 1.01 nm. Une plus forte différence d'intensité entre les deux lobes de la molécule est observée à certains endroits, similaire à ce qui est observé par J. Barth et al en étudiant l'acide benzoïque sur Ag(111) [318]. D'après

J. Barth, cette modulation est le résultat d'un déplacement vertical de molécules afin de réduire les contraintes dues au manque d'espace. Ainsi, en changeant le substrat, on modifie la balance entre les interactions molécules/molécules et molécules/surfaces. Sur métal, l'interaction principale se situe entre les molécules, ce qui se traduit par la formation d'un réseau bidimensionnel. Les molécules restent dans leur conformation stable (trans).

5.8.2 Changement de la molécule : MSPI (sel) sur Si(111)-7x7

En changeant la nature de la molécule, ou du moins une partie de la molécule (partie chargée négativement) nous espérons mettre en évidence le rôle joué par le groupement sulfato dans la formation de l'autoassemblage des molécules MSPS sur Si(111)-7x7. Notre choix est porté sur un sel noté MSPI portant deux charges ; une charge négative portée par l'iode et une autre positive portée par un même cation que dans le cas de la molécule MSPS (voir Fig.5.21). Contrairement à la molécule zwitterionique MSPS où

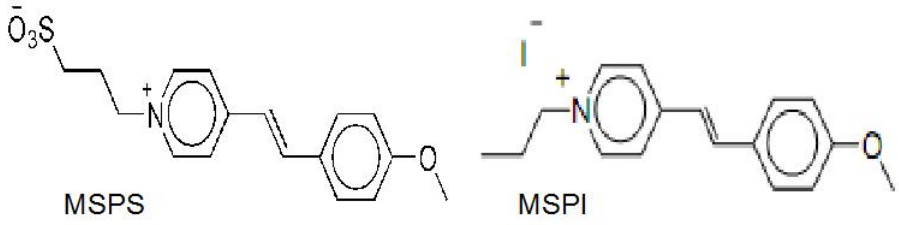

FIGURE 5.21 – *Molécule zwitterionique avec groupement sulfato à gauche et à droite molécule MSPI (sel) avec anion iodure comme partie anionique et une partie cationique semblable à celle de MSPS.*

les deux charges sont reliées par une vraie liaison chimique, la molécule MSPI est un sel où les deux charges sont reliées par une liaison ionique. La sublimation des molécules MSPI a été réalisée dans les mêmes conditions que les MSPS. Les résultats obtenus sont illustrés sur les images STM de la Fig.5.22 : Il s'agit ici de deux images STM de la même zone dans les deux polarités. Ce que nous observons n'est pas un assemblage de molécules MSPI sur Si(111)-7x7, mais probablement le résultat d'une dissociation de

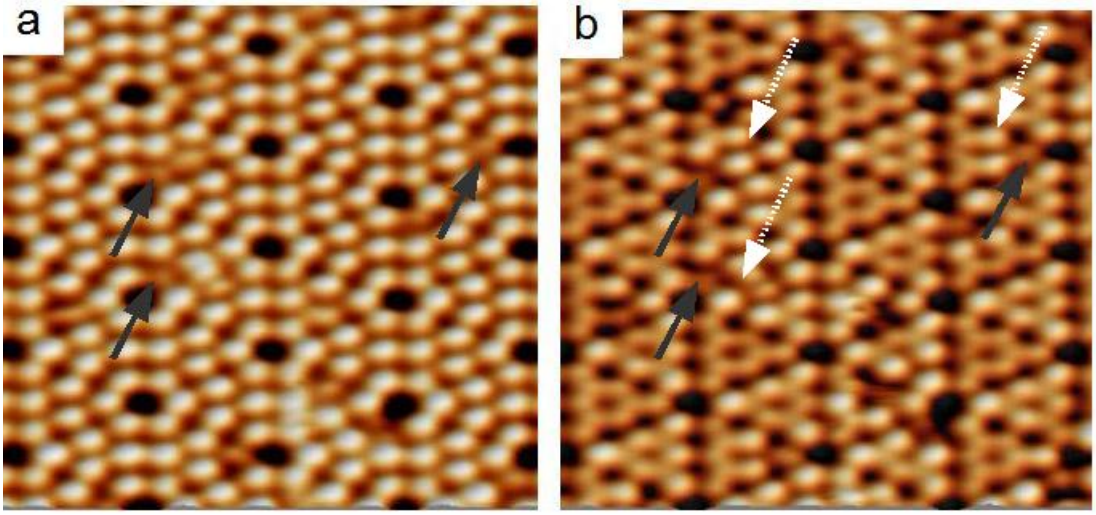

FIGURE 5.22 – *Images STM (20×20 nm²) à température ambiante des MSPI déposées sur Si(111)-7×7, a) V_s=+2.0 V, b) V_s=-1.6 V.*

la molécule sur cette surface. En effet, ces images sont très similaires à celles obtenues dans la littérature dans le cas des dépôts de ICl et IBr sur le Si(111)-7x7 [319].

En polarité positive (Fig.5.22 a) les spots lumineux correspondent aux liaisons pendantes des adatomes de la 7x7, tandis que les spots éteints correspondent aux sites d'adsorption des atomes de l'iode. Un spot éteint (indiqué par une flèche grise) est la conséquence de l'élimination d'une liaison pendante de l'atome de silicium par la formation d'une liaison chimique Si-I [319].

En polarité négative (Fig.5.22 b) les sites d'adsorption de l'iode restent éteints et on observe l'augmentation de l'intensité de certains adatomes de la demi-cellule de Si(111)-7x7 (indiqué par une flèche blanche). Cette forte intensité s'explique par la présence de la partie cationique de la molécule sur le rest atome avoisinant les adatomes en question . En effet, l'interaction de la partie cationique de la molécule avec le rest atome induit un transfert de charge de celui-ci vers les adatomes voisins [28,320–322]. Par conséquent ces adatomes apparaissent plus intenses.

Le remplacement du groupement sulfato de la molécule MSPS par un atome d'hydrogène, dans la molécule MSPI, change drastiquement la nature du processus physiquochimique d'adsorption sur le Si(111)-7x7. Dans le cas de la molécule MSPI, la partie

anionique (iode) de la molécule se dissocie de la partie cationique et interagit avec les adatomes chargés positivement, tandis que la partie cationique interagit avec le rest atome voisin chargé négativement. Ce résultat confirme et renforce le rôle vital du groupement sulfato dans la formation de l'autoassemblage de la molécule MSPS sur Si(111)-7x7.

Conclusion

Nous avons présenté dans cette thèse l'étude de 3 molécules organiques sur semiconducteurs à température ambiante. Les dépôts de molécules et la caractérisation STM ont été réalisés sous ulta-vide. Nous avons réussi à déposer des molécules organiques π conjuguées isolées (0D) sur le silicium dopé bore à température ambiante sans altération de leur comportement aromatique. Nous avons constaté que la molécule en question apparaît comme trois lobes d'égale intensité sur les images STM. Ces molécules préfèrent s'adsorber sur les adatome de SiB passivés plutôt que sur les lacunes de bore. Par le calcul DFT nous avons simulé le système molécule/SiB. L'image STM calculée (sans tenir compte de la pointe) est très similaire à l'image STM expérimentale. La molécule, parallèle à la surface est physisorbée.

Nous avons également montré un nouveau concept, basé sur l'effet template de l'interface samarium/silicium, pour le développement des systèmes moléculaire organisés. Nous avons utilisé le caractère unidimensionnel des reconstructions 8x2, 5x1 et 7x1 afin de guider l'auto-alignement (1D) des molécules organiques. Nous avons remarqué que les molécules de type "essieu" s'adsorbent préférentiellement sur les lignes de samarium. La reconstruction 8x2 est celle qui permet un meilleur auto-alignement des molécules. Les calculs théoriques qui ont été effectués en collaboration avec le CEMES confirment ces résultats. Les molécules s'auto-alignent parallèlement aux lignes de samarium de la 8x2 et 5x1. Ces même molécules s'adsorbent perpendiculaires aux lignes de 7x1 et deviennent mobiles.

Pour conclure, nous avons présenté un des rares exemples d'auto-assemblage (2D) locale de molécules organiques physisorbées sur Si(111)-7x7. Cet auto-assemblage est stable à température ambiante. Notre stratégie a consisté à utiliser une molécule zwit-

terionique possédant deux charges formelles liées par une liaison covalente et qui va interagir sur des sites spécifiques de la 7x7. Nous avons constaté que les molécules s'auto-assemblent par trois au sein d'une demi-cellule, fautée de préférence. Cet auto-assemblage a la particularité d'être chiral. Les interactions molécules/substrat sont de nature électrostatique. Les molécules ont subi une isomérisation trans-cis due aux interactions avec la surface. Nous avons également réalisé des calculs du système molécules/substrat et montré que la conformation cis de la molécule est un minimum secondaire. Les images STM simulées et expérimentales sont en bon accord. Nous avons prouvé que la molécule interagit essentiellement à l'aide de sa partie anionique avec la surface. Le caractère aromatique des molécules est conservé. Nous avons également changé la nature du couple molécule/substrat en ne changeant qu'un élément du couple à la fois et nous n'avons pas observé d'auto-assemblage.

Cette thèse est le fruit d'un travail pluridisciplinaire au sein du groupe entre physiciens, chimistes et numériciens. Elle m'a permis également de collaborer de manière fructueuse avec d'autres laboratoires tels que le CEMES de Toulouse, le LPN de Nancy, le LPSE de Mulhouse et le SPRAM du CEA. Suite aux résultats obtenus durant cette thèse nous pouvons envisager de poursuivre ces activités vers l'électronique moléculaire, le contrôle du déplacement de molécules ou la réalisation d'auto-assemblage à grande échelle sur 7×7.

- Concernant les molécules isolées sur SiB (Fred3) il est possible, par exemple, de les fonctionnaliser afin de réaliser une fonction mémoire. Cette fonction mémoire sera le résultat de changements réversibles de la conformation ou d'une isomérisation d'une partie de la molécule induit par la pointe STM ou un rayonnement UV. Des molécules de types pophyrine ou phthalocyanine ont déjà été testées avec succès.
- Récemment, le groupe s'est munit d'un nouveau STM à température variable. Il est donc possible de faire une étude en température et en temps réel des molécules "essieu" sur les interfaces 1D de siliciure de samarium. Le fait de chauffer le substrat va pouvoir favoriser la diffusion des molécules sur ces interfaces et peut être induire une meilleure organisation de ces molécules sur ces surfaces. La

collaboration avec le CEMES va se prolonger par l'étude de nouvelle molécule de type "essieu" afin de contrôler la marche et l'arrêt de la molécule sur la 7×1.

– Enfin, nous avons réussi récemment à confirmer le concept annoncé dans le chapitre 5 avec une autre molécule zwitterionique pour améliorer l'auto-assemblage moléculaire sur 7×7. A ce jour 50 % de la surface peut être recouverte de manière parfaitement organisée. Ce résultat non encore publié est de loin le meilleur jamais observé sur cette reconstruction. La suite consistera à trouver les bons paramètres expérimentaux (flux et température de recuit) afin de couvrir le maximum de surface, faire des études expérimentales complémentaires (XPS, STS) et fonctionnaliser la même molécule par la suite.

Il me parait aussi important de pouvoir compléter ces études par des techniques expérimentales telles que la STS à basse température, XPS, UPS pour des taux de recouvrement important et AFM en mode non contact (et dérivés) qui permettraient d'améliorer l'interprétation et la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans ces systèmes aussi complexes que sont les interfaces molécules organiques/semiconducteur. Des collaborations ont été prises dans ce sens par le groupe.

Bibliographie

Bibliographie

[1] J.R. Arthur. Molecular beam epitaxy. *Surf. Sci.*, 500 :189–217, 2002.

[2] M.K. Weldon, K.T. Queeney, J. Eng Jr, K. Raghavachari, and Y.J. Chabal. The surface science of semiconductor processing : gate oxides in the ever-shrinking transistor. *Surf. Sci.*, 500 :859–878, 2002.

[3] J.T. Yates Jr. Surface chemistry : a new opportunity in silicon-based microelectronics. *Science*, 279(5349) :335, 1998.

[4] J. Weckesser, A. De Vita, J.V. Barth, C. Cai, and K. Kern. Mesoscopic correlation of supramolecular chirality in one-dimensional hydrogen-bonded assemblies. *Phys. Rev. Lett.*, 87(9) :96101, 2001.

[5] U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, W. Auwärter, S. Neppl, K. Kern, H. Brune, and M. Ruben. Chiral kagome lattice from simple ditopic molecular bricks. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(35) :11778–11782, 2008.

[6] U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, M. Ruben, I. Silanes, A. Arnau, K. Kern, and H. Brune. Metal-organic honeycomb nanomeshes with tunable cavity size. *Nano Lett.*, 7(12) :3813–3817, 2007.

[7] B. Calmettes, S. Nagarajan, A. Gourdon, M. Abel, L. Porte, and R. Coratger. Bicomponent supramolecular packing in flexible phthalocyanine. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 :1–6, 2008.

[8] Y.E. Cho, J.Y. Maeng, S. Kim, and S. Hong. Formation of highly ordered organic monolayers by dative bonding : Pyridine on Ge(100). *J. Am. Chem. Soc.*, 125(25) :7514–7515, 2003.

[9] S.M. Jeon, S.J. Jung, H. Lee, and S. Kim. Self-induced 1-D molecular chain growth of thiophene on Ge(100). *J. Am. Chem. Soc.*, 128(19) :6296–6297, 2006.

[10] M.P. Schwartz and R.J. Hamers. Reaction of acetonitrile with the silicon (001) surface : a combined XPS and FTIR study. *Surf. Sci.*, 601 :945–953, 2007.

[11] R.J. Hamers, R.M. Tromp, and J.E. Demuth. Electronic and geometric structure of Si(111)-7×7 and Si(001)surfaces. *Surf. Sci.*, 181 :346–355, 1987.

[12] K. Yokoyama, T. Ochi, A. Yoshimoto, Y. Sugawara, and S. Morita. Atomic resolution imaging on Si(100)-2×1 and Si(100)-2×1-H surfaces with noncontact atomic force microscopy. *Japanese J. Appl. Phys.*, 39(2A Part 2) :L113–L115, 2000.

[13] S.F. Bent. Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces : principles, examples, applications, and prospects. *Surf. Sci.*, 500 :879, 2002.

[14] C.B. Duke. Semiconductor surface reconstruction : the structural chemistry of two-dimensional surface compounds. *Chem. Rev.*, 96 :1237, 1996.

[15] M.Z. Hossain, H.S. Kato, and M. Kawai. Controlled fabrication of 1 d molecular lines across the dimer rows on the Si(100)-2×1-H surface through the radical chain reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(43) :15030–15031, 2005.

[16] P.G. Piva, G.A. Dilabio, J.L. Pitters, J. Zikovsky, M. Rezeq, S. Dogel, W.A. Hofer, and R.A. Wolkow. Field regulation of single-molecule conductivity by a charged surface atom. *Nature*, 435(7042) :658–661, 2005.

[17] M.Z. Hossain, H.S. Kato, and M. Kawai. Self-directed chain reaction by small ketones with the dangling bond site on the Si(100)-2×1-H surface : Acetophenone, a unique example. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(34) :11518–11523, 2008.

[18] P.G. Piva, R.A. Wolkow, and G. Kirczenow. Nonlocal conductance modulation by molecules : scanning tunneling microscopy of substituted styrene heterostructures on H-terminated Si(100). *Phys. Rev. Lett.*, 101(10) :106801, 2008.

[19] F. Tao and G.Q. Xu. Attachment chemistry of organic molecules on Si(111)-7×7. *Acc. Chem. Res.*, 37(11) :882–893, 2004.

[20] F. Tao, Y.H. Lai, and G.Q. Xu. Si-C(N) linkages and N-Si dative bonding at pyridine/Si(111)-7×7. *Langmuir*, 20 :366–368, 2004.

[21] F. Tao, Z.H. Wang, X.F. Chen, and G.Q. Xu. Selective attachment of benzonitrile on Si(111)-7×7 : Configuration, selectivity, and mechanism. *Phys. Rev. B*, 65 :115311, 2002.

[22] S. Info, Y. Cao, K.S. Yong, Z.Q. Wang, W.S. Chin, Y.H. Lai, J.F. Deng, and G.Q. Xu. Dry thienylation of the silicon (111)-(7×7) surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(8) :1812–1813, 2000.

[23] X. Lu, X. Wang, Q. Yuan, and Q. Zhang. Diradical mechanisms for the cycloaddition reactions of 1, 3-butadiene, benzene, thiophene, ethylene, and acetylene on a Si(111)-7×7 surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(26) :7923–7929, 2003.

[24] F. Tao, Z.H. Wang, Y.H. Lai, and G.Q. Xu. Attachment of styrene and phenylacetylene on Si(111)-7×7 : The influence of substitution groups on the reaction mechanism and formation of π-conjugated skeletons. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(22) :6687–6696, 2003.

[25] Y. Cao, Z.H. Wang, J.F. Deng, and G.Q. Xu. Evidence for dangling bond mediated dimerization of furan on the silicon(111)-7×7 surface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 :2740–2743, 2000.

[26] M. Carbone, M.N. Piancastelli, M.P. Casaletto, R. Zanoni, G. Comtet, G. Dujardin, and L. Hellner. Toluene adsorption on Si(111)-7×7 studied by synchrotron radiation photoemission and photoadsorption. *Surf. Sci.*, 498 :186–192, 2002.

[27] Z.X. Xie, Y. Uematsu, X. Lu, and K. Tanaka. Dissociation mechanism of methanol on a Si(111)-7×7 surface studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 66(12) :125306, 2002.

[28] Z.L. Yuan, X.F. Chen, Z.H. Wang, K.S. Yong, Y. Cao, and G.Q. Xu. Dissociative adsorption of pyrrole on Si(111)-7×7. *J. Chem. Phys.*, 119(19) :10389–10395, 2003.

[29] Z. Ying and W. Ho. Thermal and photon induced reactions of CH_3CH_2OH on Si(111)-7×7. *Surf. Sci.*, 198 :473–490, 1988.

[30] R. Wolkow and P. Avouris. Atom-resolved surface chemistry using scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 60(11) :1049–1052, 1988.

[31] S. P. Elder N. P. Guisinger, N. L. Yoder and M. C. Hersam. Subnanometer imaging of adsorbate-induced electronic structure perturbation on silicon surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 112 :2116–2120, 2008.

[32] H. Tomimoto, T. Takehara, K. Fukawa, R. Sumii, T. Sekitani, and K. Tanaka. Study of benzene and toluene on Si(111)-7×7 surface by scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.*, 526 :341–350, 2003.

[33] F. Tao, Z.H. Wang, M.H. Qiao, Q. Liu, W.S. Sim, and G.Q. Xu. Covalent attachment of acetonitrile on Si(100) through Si-C and Si-N linkages. *J. Chem. Phys.*, 115 :8563–8569, 2001.

[34] J.H. Cho and L. Kleinman. Ab initio calculations of the adsorption and reaction of acetonitrile on Si(001). *J. Chem. Phys.*, 119 :6744, 2003.

[35] R. Miotto, M.C. Oliveira, M.M. Pinto, F. de León-Pérez, and A.C. Ferraz. Acetonitrile adsorption on Si(001). *Phys. Rev. B*, 69(23) :235331, 2004.

[36] S. Rangan, F. Bournel, J.J. Gallet, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, S. Carniato, and V. Ilakovac. Experimental and theoretical NEXAFS/XPS study of the room-temperature adsorption of acetonitrile on Si(100)-2×1. *Phys. Rev. B.*

[37] A. Lopez, T. Bitzer, T. Heller, and N.V. Richardson. Functional group selectivity in adsorption of 4-aminobenzoic acid on clean and Na modified Si(100)-2×1 surfaces. *Surf. Sci.*, 480 :65–72, 2001.

[38] X. Cao, S.K. Coulter, M.D. Ellison, H. Liu, J. Liu, and R.J. Hamers. Bonding of nitrogen-containing organic molecules to the silicon (001) surface : The role of aromaticity. *J. Phys. Chem. B*, 105(18) :3759–3768, 2001.

[39] R.M. Rummel and C. Ziegler. Room temperature adsorption of aniline ($C_6H_5NH_2$) on Si(100)-2×1 observed with scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.*, 418 :303–313, 1998.

[40] S.K. Coulter, M.P. Schwartz, and R.J. Hamers. Sulfur atoms as tethers for selective attachment of aromatic molecules to silicon (001) surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 105(15) :3079–3087, 2001.

[41] T. Bitzer, T. Alkunshalie, and N.V. Richardson. An HREELS investigation of the adsorption of benzoic acid and aniline on Si(100)-2×1. *Surf. Sci.*, 368 :202–207, 1996.

[42] T. Bitzer and N.V. Richardson. The influence of coadsorbed sodium atoms on the chemisorption of benzoic acid on Si(100)-2×1. *Surf. Sci.*, 427-428 :369–373, 1999.

[43] L.A. Keeling, L. Chen, C.M. Greenlief, A. Mahajan, and D. Bonser. Direct evidence for -hydride elimination on Si(100). *Chem. Phys. Lett.*, 217 :136–141, 1994.

[44] J.W. Kim, M. Carbone, M. Tallarida, J.H. Dil, K. Horn, M.P. Casaletto, R. Flammini, and M.N. Piancastelli. Adsorption of 2, 3-butanediol on Si(100). *Surf. Sci.*, 559 :179–185, 2004.

[45] A.H. Romero, C. Sbraccia, P.L. Silvestrelli, and F. Ancilotto. Adsorption of methylchloride on Si(100) from first principles. *J. Chem. Phys.*, 119 :1085–1092, 2003.

[46] P.L. Silvestrelli, C. Sbraccia, V. Romero, and F. Ancilotto. Dissociative chemisorption of methylsilane and methylchloride on the Si(100) surface from first principles. *Surf. Sci.*, 532 :957–962, 2003.

[47] E.B. Kadossov, P. Rajasekar, and N.F. Materer. Adsorption and decomposition pathways of cyanogen halides on Si(100)-2×1. *J. Phys. Chem. B*, 108(1) :303–309, 2004.

[48] P. Rajasekar, E.B. Kadossov, L. Ward, J.L. Baker, and N.F. Materer. Adsorption chemistry of cyanogen bromine and cyanogen chlorine on silicon (100). *J. Phys. Chem. B*, 107(31) :7726–7732, 2003.

[49] G.T. Wang, C. Mui, C.B. Musgrave, and S.F. Bent. Competition and selectivity of organic reactions on semiconductor surfaces : reaction of unsaturated ketones on Si(100)-2×1 and Ge(100)-2×1. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(30) :8990–9004, 2002.

[50] X.J. Zhou and K.T. Leung. Competition between associative and dissociative adsorption of 1, 2-dihalogenated benzenes on Si(100)-2×1 : Formation of dihalocyclohexadiene, halophenyl and phenylene adstructures. *Surf. Sci.*, 600 :3285–3296, 2006.

[51] X.J. Zhou and K.T. Leung. Surface chemistry of monochlorinated and dichlorinated benzenes on Si(100)-2×1 : comparison study of chlorine content and isomeric effects. *J. Phys. Chem. B*, 110(19) :9601–9607, 2006.

[52] F.Y. Naumkin, J.C. Polanyi, and D. Rogers. Reaction of chlorinated benzenes with Si(100)-2×1 : A theoretical study. *Surf. Sci.*, 547 :335–348, 2003.

[53] X.J. Zhou, Q. Li, Z.H. He, X. Yang, and K.T. Leung. Dissociative adsorption and thermal desorption of dibromoethylene on Si(100)-2×1 : surface mediated dehalogenation and recombinative evolution of HBr. *Surf. Sci.*, 542 :L668–L674, 2003.

[54] X.J. Zhou, Q. Li, and K.T. Leung. Formation of C=C and Si-Cl adstructures by insertion reactions of cis-dichloroethylene and perchloroethylene on Si(100)-2×1. *J. Phys. Chem. B*, 110(11) :5602–5610, 2006.

[55] X. Cao and R.J. Hamers. Silicon surfaces as electron acceptors : dative bonding of amines with Si(001) and Si(111) surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(44) :10988–10996, 2001.

[56] C. Mui, J.H. Han, G.T. Wang, C.B. Musgrave, and S.F. Bent. Proton transfer reactions on semiconductor surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(15) :4027–4038, 2002.

[57] X. Cao and R.J. Hamers. Papers from the 29th conference on the physics and chemistry of semiconductor interfaces-organic-inorganic interfaces-interactions of alkylamines with the silicon (001) surface. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20(4) :1614–1619, 2002.

[58] D.B. Skliar, C. Gelmi, T. Ogunnaike, and B.G. Willis. Interaction of 2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedione with the Si(100)-2×1 surface : Scanning tunneling microscopy and density functional theory study. *Surf. Sci.*, 601 :2887–2895, 2007.

[59] Y.H. Lai, C.T. Yeh, C.C. Yeh, and W.H. Hung. Thermal reactions of methanethiol and ethanethiol on Si(100). *J. Phys. Chem. B*, 107(35) :9351–9356, 2003.

[60] L. Zhang, A.J. Carman, and S.M. Casey. Adsorption and thermal decomposition chemistry of 1-propanol and other primary alcohols on the Si(100) surface. *J. Phys. Chem. B*, 107(33) :8424–8432, 2003.

[61] J. Eng Jr, K. Raghavachari, L.M. Struck, Y.J. Chabal, B.E. Bent, G.W. Flynn, S.B. Christman, E.E. Chaban, G.P. Williams, and K. Radermacher. A vibrational study of ethanol adsorption on Si(100). *J. Chem. Phys.*, 106 :9889, 1997.

[62] S. Tanaka, M. Onchi, and M. Nishijima. The adsorption and thermaldecomposition of formic-acid on Si(100) and Si(111) surfaces. *J. Chem. Phys.*, 91 :2712–2725, 1989.

[63] X. Lu, Q. Zhang, and M.C. Lin. Adsorption of methanol, formaldehyde and formic acid on the Si(100)-2×1 surface : A computational study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(11) :2156–2161, 2001.

[64] A. Lopez, T. Heller, T. Bitzer, and N.V. Richardson. A vibrational study of the adsorption of glycine on clean and Na modified Si(100)-2×1 surfaces. *Chem. Phys.*, 277 :1–8, 2002.

[65] Y.Q. Qu, Y. Wang, J. Li, and K.L. Han. Quantum chemical study of surface reactions of glycine on the Si(100)-2×1 surface. *Surf. Sci.*, 569 :12–22, 2004.

[66] K.M. Bulanin, A.G. Shah, and A.V. Teplyakov. Infrared spectroscopy studies of iodoethane on Si(100)-2×1 : adsorption and thermal decomposition leading to adsorbate ordering. *J. Chem. Phys.*, 115 :7178–7195, 2001.

[67] K.M. Bulanin, A.G. Shah, D.R. Fitzgerald, D.J. Doren, and A.V. Teplyakov. Kinetically favored adsorbate ordering : hydrogen and iodine on the Si(100)-2×1 surface. *J. Phys. Chem. B*, 106(29) :7286–7289, 2002.

[68] H. Gutleben, S.R. Lucas, C.C. Cheng, W.J. Choyke, and J.T. Yates. Thermal stability of the methyl group adsorbed on Si(100) : CH_3I surface chemistry. *Surf. Sci.*, 257 :146–156, 1991.

[69] M.J. Kong, S.S. Lee, J. Lyubovitsky, and S.F. Bent. Infrared spectroscopy of methyl groups on silicon. *Chem. Phys. Lett.*, 263(1-2) :1–7, 1996.

[70] T. Kato, S.Y. Kang, X. Xu, and T. Yamabe. Possible dissociative adsorption of CH_3OH and CH_3NH_2 on Si(100)- 2× 1 surface. *J. Phys. Chem. B*, 105(42) :10340–10347, 2001.

[71] A.J. Carman, L. Zhang, J.L. Liswood, and S.M. Casey. Methylamine adsorption on and desorption from Si(100). *J. Phys. Chem. B*, 107(23) :5491–5502, 2003.

[72] G.T. Wang, C. Mui, J.F. Tannaci, M.A. Filler, C.B. Musgrave, and S.F. Bent. Reactions of cyclic aliphatic and aromatic amines on Ge(100)-2× 1 and Si(100)-2×1. *J. Phys. Chem. B*, 107(21) :4982–4996, 2003.

[73] M.P. Casaletto, M. Carbone, M.N. Piancastelli, K. Horn, K. Weiss, and R. Zanoni. A high resolution photoemission study of phenol adsorption on Si(100)-2×1. *Surf. Sci.*, 582 :42–48, 2005.

[74] T. Bitzer and N.V. Richardson. Demonstration of an imide coupling reaction on a Si(100)-2×1 surface by molecular layer deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 71 :1890–1892, 1997.

[75] J. Zhou and F. Hagelberg. Adsorption of 1-propanol on the Si(100) Surface. *Inter. J. Quant. Chem.*, 105(4) :359, 2005.

[76] J.G. Zhou, F. Hagelberg, and C. Xiao. Coverage dependence of the 1-propanol adsorption on the Si(001) surface and fragmentation dynamics. *Phys. Rev. B*, 73(15) :155307, 2006.

[77] J. Kim, K. Kim, and K. Yong. Thermal decomposition pathway and desorption study of isopropanol and tert-butanol on Si(100). *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20 :1582–1586, 2002.

[78] J. Li, Y.Q. Qu, K.L. Han, and G.Z. He. Theoretical investigations on $CH_2 = CH - CH_2OH$ on the Si(100)-2×1 and Ge(100)-2×1 surfaces. *Surf. Sci.*, 586 :45–55, 2005.

[79] M.H. Qiao, Y. Cao, J.F. Deng, and G.Q. Xu. Formation of covalent Si-N linkages on pyrrole functionalized Si(100)-(2×1). *Chem. Phys. Lett*, 325(5-6) :508–512, 2000.

[80] H. Liu and R.J. Hamers. X-ray photoelectron spectroscopy study of the bonding of unsaturated organic molecules to the Si(001) surface. *Surf. Sci.*, 416 :354–362, 1998.

[81] G.T. Wang, C. Mui, C.B. Musgrave, and S.F. Bent. Effect of a methyl-protecting group on the adsorption of pyrrolidine on Si(100)-2×1. *J. Phys. Chem. B*, 105 :3295–3299, 2001.

[82] A.H. Romero, C. Sbraccia, and P.L. Silvestrelli. Adsorption of 3-pyrroline on Si(100) from first principles. *J. Chem. Phys.*, 120 :9745–9751, 2004.

[83] S.K. Coulter, J.S. Hovis, M.D. Ellison, and R.J. Hamers. Electronic materials and processing-reactions on semiconductors-reactions of substituted aromatic hydrocarbons with the Si(001) surface. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18(4) :1965–1970, 2000.

[84] Q. Li, Z.H. He, X.J. Zhou, X. Yang, and K.T. Leung. Effects of methyl substitution on room-temperature chemisorption of para-xylene on Si(100)-2×1 and modified surfaces : a thermal desorption and DFT study. *Surf. Sci.*, 560 :191–204, 2004.

[85] F. Costanzo, C. Sbraccia, P.L. Silvestrelli, and F. Ancilotto. Theoretical study of toluene chemisorption on Si(100). *J. Phys. Chem. B*, 107(37) :10209–10215, 2003.

[86] F. Costanzo, C. Sbraccia, L.P. Silvestrelli, and F. Ancilotto. Proton-transfer reaction of toluene on Si(100) surface. *Surf. Sci.*, 566 :971–976, 2004.

[87] A. Lopez, Q. Chen, and N.V. Richardson. Combined STM, HREELS and ab initio study of the adsorption of uracil on Si(100)-2×. *Surf. Interf. Anal*, 33 :441–446, 2002.

[88] H.N. Hwang, J.Y. Baik, K.S. An, S.S. Lee, Y. Kim, C.C. Hwang, and B. Kim. Selectivity of the chemisorption of vinylacetic acid on the Si(001)-2×1 surface. *J. Phys. Chem. B*, 108(24) :8379–8384, 2004.

[89] M. Nagao, K. Mukai, Y. Yamashita, and J. Yoshinobu. The precursor mediated chemisorption of vinyl bromide on Si(100)-c(4×2). *J. Phys. Chem. B*, 108(18) :5703–5708, 2004.

[90] M. Cranney, G. Comtet, G. Dujardin, J.W. Kim, T.U. Kampen, K. Horn, M. Mamatkulov, L. Stauffer, and P. Sonnet. Electronic structure of biphenyl on Si(100). *Phys. Rev. B*, 76 :075324, 2007.

[91] D. Riedel, M.L. Bocquet, H. Lesnard, M. Lastapis, N. Lorente, P. Sonnet, and G. Dujardin. Selective STM electron induced reactions of single biphenyl molecules on a Si(100) surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 :7344, 2009.

[92] M.P. Schwartz, R.J. Halter, R.J. McMahon, and R.J. Hamers. Formation of an atomically abrupt interface between a polycyclic aromatic molecule and the Silicon (001) surface via direct Si-C linkage. *J. Phys. Chem. B*, 107(1) :224–228, 2003.

[93] J.L. Armstrong, E.D. Pylant, and J.M. White. Thermal chemistry of biacetyl on Si(100). *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16 :123, 1998.

[94] J.L. Armstrong, J.M. White, and M. Langell. Thermal decomposition reactions of acetaldehyde and acetone on Si(100). *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 :1146–1154, 1997.

[95] H. Huang, Y. Cai, J. Huang, H. Tang, and G. Xu. Formation of a tetra-σ-bonded intermediate in acetylethyne binding on Si(100)-2×1. *Langmuir*, 21(8) :3384–3388, 2005.

[96] X. Lu, X. Xu, J. Wu, N. Wang, and Q. Zhang. Chemisorption of acetonitrile, pyridine and pyrazine on the Si(100)-2×1 surface : Theoretical predictions. *New J. Chem.*, 26 :160–164, 2002.

[97] F. Bournel, J. Gallet, S. Kubsky, G. Dufour, F. Rochet, M. Simeoni, and F. Sirotti. Adsorption of acetonitrile and acrylonitrile on Si(100)-2×1 at room temperature studied by synchrotron radiation photoemission and NEXAFS spectroscopies. *Surf. Sci.*, 513 :37–48, 2002.

[98] H.G. Huang, J.Y. Huang, Y.H. Cai, and G.Q. Xu. Vibrational studies of the reactions of acetophenone with Si(100)-2×1. *Chem. Phys. Lett.*, 414(1-3) :143–147, 2005.

[99] P.L. Silvestrelli, O. Pulci, M. Palummo, R. Del Sole, and F. Ancilotto. First-principles study of acetylene adsorption on Si(100) : The end-bridge structure. *Phys. Rev. B*, 68(23) :235306, 2003.

[100] F. Wang, D.C. Sorescu, and K.D. Jordan. Theoretical calculations of voltage-dependent STM images of acetylene on the Si(100) surface. *J. Phys. Chem. B*, 106(6) :1316–1321, 2002.

[101] D.C. Sorescu and K.D. Jordan. Theoretical study of the adsorption of acetylene on the Si(100) surface. *J. Phys. Chem. B*, 104(34) :8259–8267, 2000.

[102] R. Di Felice, C.A. Pignedoli, C.M. Bertoni, A. Catellani, P.L. Silvestrelli, C. Sbraccia, F. Ancilotto, M. Palummo, and O. Pulci. Ab initio investigation of the adsorption of organic molecules at Si(111) and Si(100) surfaces. *Surf. Sci.*, 532 :982–987, 2003.

[103] T. Mineva, R. Nathaniel, K.L. Kostov, and W. Widdra. Two bonding configurations of acetylene on Si(100)-2×1 : a combined high-resolution electron energy loss spectroscopy and density functional theory study. *J. Chem. Phys.*, 125(19) :194712, 2006.

[104] W. Kim, H. Kim, G. Lee, J. Chung, S.Y. You, Y.K. Hong, and J.Y. Koo. Acetylene molecules on the Si(001) surface : room-temperature adsorption and structural modification upon annealing. *Surf. Sci.*, 514 :376–382, 2002.

[105] S.H. Xu, M. Keeffe, Y. Yang, C. Chen, M. Yu, G.J. Lapeyre, E. Rotenberg, J. Denlinger, and J.T. Yates Jr. Condensed matter : structure, etc-photoelectron diffraction imaging for C_2H_2 and C_2H_4 chemisorbed on Si(100) reveals a new bonding configuration. *Phys. Rev. Lett.*, 84(5) :939–942, 2000.

[106] P.A. Taylor, R.M. Wallace, C.C. Cheng, W.H. Weinberg, M.J. Dresser, W.J. Choyke, and J.T. Yates Jr. Adsorption and decomposition of acetylene on silicon (100)-2×1. *J. Am. Chem. Soc.*, 114(17) :6754–6760, 1992.

[107] C.C. Cheng, P.A. Taylor, R.M. Wallace, H. Gutleben, L. Clemen, M.L. Colaianni, P.J. Chen, W.H. Weinberg, W.J. Choyke, and J.T. Yates Jr. Hydrocarbon surface-chemistry on Si(100). *Thin Solid Films*, 225 :196–202, 1993.

[108] C. Huang, W. Widdra, X.S. Wang, and W.H. Weinberg. dsorption of acetylene on the Si(100)-2×1 surface. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11 :2250–2254, 1993.

[109] S.I. Yi, W. Widdra, C. Yan, and W.H. Weinberg. Atomic hydrogen adsorption on Si(100)-(2×1) with preadsorbed acetylene : Structure, bonding, and chemical reactions. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14 :1822, 1996.

[110] S.I. Yi and W.H. Weinberg. Hydrogenation of acetylene on Si(100)-2×1 with atomic hydrogen : evidence for quasi eley-rideal chemistry. *Surf. Sci.*, 415 :274–284, 1998.

[111] W. Widdra, C. Huang, S.I. Yi, and W.H. Weinberg. Coadsorption of hydrogen with ethylene and acetylene on Si(100)-2×1. *J. Chem. Phys.*, 105 :5605, 1996.

[112] B.I. Craig and P.V. Smith. The structures of small hydrocarbons adsorbed on Si(001) and Si terminated β-SiC(001). *Surf. Sci.*, 285 :295, 1993.

[113] B.I. Craig and P.V. Smith. Structures of small hydrocarbons adsorbed on Si(001) and si terminated β-SiC(001). *Surf. Sci.*, 276 :174–183, 1992.

[114] G.A.D. Briggs, J. Knall, A.J. Mayne, T.S. Jones, W.H. Weinberg, and A.R. Avery. An STM study of the Si(100)-(2× 1)) and GaAs(001)-(2×4) surfaces. *Nanotechnology*, 3 :113–122, 1992.

[115] S. Mezhenny, I. Lyubinetsky, W.J. Choyke, R.A. Wolkow, and J.T. Yates. Multiple bonding structures of C_2H_2 chemisorbed on Si(100). *Chem. Phys. Lett.*, 344(1-2) :7–12, 2001.

[116] R. Konecny and D.J. Doren. Cycloaddition reactions of unsaturated hydrocarbons on the si(001)-(2×1) surface : theoretical predictions. *Surf. Sci.*, 417 :169–188, 1998.

[117] L. Li, C. Tindall, O. Takaoka, Y. Hasegawa, and T. Sakurai. STM study of C_2H_2 adsorption on Si(001). *Phys. Rev. B*, 56(8) :4648–4655, 1997.

[118] A.J. Dyson and P.V. Smith. A molecular dynamics study of the chemisorption of C_2H_2 and CH_3 on the Si(100)-(2×1) surface. *Surf. Sci.*, 375 :45–54, 1997.

[119] A.J. Fisher, P.E. Blöchl, and G.A.D Briggs. Hydrocarbon adsorption on Si(001) : when does the Si dimer bond break ? *Surf. Sci.*, 374 :298–305, 1997.

[120] Y. Imamura, Y. Morikawa, T. Yamasaki, and H. Nakatsuji. First-principles molecular dynamics study of acetylene adsorption on the Si(001) surface. *Surf. Sci.*, 341 :1091–1095, 1995.

[121] Q. Liu and R. Hoffmann. The bare and acetylene chemisorbed Si(001) surface, and the mechanism of acetylene chemisorption. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(14) :4082–4092, 1995.

[122] C.S. Carmer, B. Weiner, and M. Frenklach. Molecular-dynamics with combined quantum and empirical potentials - C_2H_2 adsorption on Si(100). *J. Chem. Phys.*, 99 :1356–1372, 1993.

[123] J.H. Cho, K.S. Kim, and Y. Morikawa. Structure and binding energies of unsaturated hydrocarbons on Si(001) and Ge(001). *J. Chem. Phys.*, 124 :024716, 2006.

[124] P.L. Silvestrelli, F. Toigo, and F. Ancilotto. Acetylene on Si(100) from first principles : adsorption geometries, equilibrium coverages, and thermal decomposition. *J. Chem. Phys.*, 114 :8539, 2001.

[125] Y. Morikawa. Adsorption geometries and vibrational modes of C_2H_2 on the Si (001) surface. *Phys. Rev. B*, 63(3) :33405, 2001.

[126] M. Nishijma, J. Yoshinobu, H. Tsuda, and M. Onchi. The adsorption and thermal-decomposition of acetylene on Si(100) and vicinal Si(100). *Surf. Sci.*, 192 :383–397, 1987.

[127] M.J. Bozack, P.A. Taylor, W.J. Choyke, and J.T. Yates. Chemical activity of the C=C double bond on silicon surfaces. *Surf. Sci.*, 177 :933–937, 1986.

[128] J.H. Cho and L. Kleinman. Adsorption kinetics of acetylene and ethylene on Si(001). *Phys. Rev. B*, 69(7) :75303, 2004.

[129] C. Mui, M.A. Filler, S.F. Bent, and C.B. Musgrave. Reactions of nitriles at semiconductor surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 107(44) :12256–12267, 2003.

[130] M.P. Schwartz and R.J. Hamers. The role of π-conjugation in attachment of organic molecules to the silicon (001) surface. *Surf. Sci.*, 515 :75–86, 2002.

[131] F. Tao, W.S. Sim, G.Q. Xu, and M.H. Qiao. Selective binding of the cyano group in acrylonitrile adsorption on Si(100)-2×1. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(38) :9397–9403, 2001.

[132] C.H. Choi and M.S. Gordon. Cycloaddition reactions of acrylonitrile on the Si(100)-2×1 surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(21) :6162–6167, 2002.

[133] S. Rangan, S. Kubsky, J.J. Gallet, F. Bournel, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, R. Funke, M. Kneppe, and G. Piaszenski. Dynamic and kinetic aspects of the adsorption of acrylonitrile on Si(001)-2×1. *Phys. Rev. B*, 71(12) :125320, 2005.

[134] M. Cobian, V. Ilakovac, S. Carniato, N. Capron, G. Boureau, R. Hirschl, and J. Hafner. Density-functional study of the cycloaddition of acrylonitrile on the Si(100) surface. *J. Chem. Phys.*, 120 :9793, 2004.

[135] M. Cobian, G. Boureau, J. Hafner, and G. Kresse. Ab initio density-functional study of the bridging addition of acrylonitrile on the Si(100) surface. *J. Chem. Phys.*, 123 :174705, 2005.

[136] J.H. Cho and L. Kleinman. Theoretical study of the reaction of acrylonitrile on Si(001). *J. Chem. Phys.*, 121 :1557, 2004.

[137] G. Cantele, F. Trani, D. Ninno, M. Cossi, and V. Barone. A theoretical study of ethylene, cyclopentene and 1-amino-3-cyclopentene adsorption on the silicon (100) surface. *J. Phys. Condens. Matter.*, 18(8) :2349, 2006.

[138] M.D. Ellison, J.S. Hovis, H. Liu, and R.J. Hamers. Cycloaddition chemistry on silicon (001) surfaces : The adsorption of azo-tert-butane. *J. Phys. Chem. B*, 102 :8510–8518, 1998.

[139] F. Costanzo, P.L. Silvestrelli, and F. Ancilotto. Chemisorption of barrelene on Si(100) from first principles calculations. *J. Phys. Chem. B*, 109(2) :819–824, 2005.

[140] H.G. Huang, Y.P. Zhang, Y.H. Cai, J.Y. Huang, K.S. Yong, and G.Q. Xu. Selective attachment of benzaldehyde on Si(100)-2×1 : Structure, selectivity, and mechanism. *J. Chem. Phys.*, 123 :1047021–1047026, 2005.

[141] S. Rangan, J.J. Gallet, F. Bournel, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, S. Carniato, and V. Ilakovac. Adsorption of benzonitrile on si(001)-2×1 at 300 K. *Phys. Rev. B*, 71(16) :165318, 2005.

[142] F. Tao, Z.H. Wang, and G.Q. Xu. Formation of a benzoimine-like conjugated structure through the adsorption of benzonitrile on Si(100). *J. Phys. Chem. B*, 106(14) :3557–3563, 2002.

[143] Y.Q. Qu and K.L. Han. Theoretical studies of benzonitrile at the Si(100)-2×1 surface. *J. Phys. Chem. B*, 108(24) :8305–8310, 2004.

[144] J.A. Barriocanal and D.J. Doren. 1, 3-dipolar cycloadditions on Si(100)-2×1 : Theoretical studies of novel attachment chemistry for organic monolayers. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18 :1959, 2000.

[145] S. Bocharov, O. Dmitrenko, L.P. Mendez De Leo, and A.V. Teplyakov. Azide reactions for controlling clean silicon surface chemistry : Benzylazide on Si(100)-2×1. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(29) :9300–9301, 2006.

[146] A.V. Teplyakov, M.J. Kong, and S.F. Bent. Vibrational spectroscopic studies of Diels-Alder reactions with the Si(100)-2×1 surface as a dienophile. *J. Am. Chem. Soc.*, 119 :11100–11101, 1997.

[147] A.V. Teplyakov, M.J. Kong, and S.F. Bent. Diels-Alder reactions of butadienes with the Si(100)-2×1 surface as a dienophile : vibrational spectroscopy, thermal desorption and near edge X-ray absorption fine structure studies. *J. Chem. Phys.*, 108 :4599, 1998.

[148] C. Mui, S.F. Bent, and C.B. Musgrave. A theoretical study of the structure and thermochemistry of 1, 3-butadiene on the Ge/Si(100)-2×1 surface. *J. Phys. Chem. A*, 104(11) :2457–2462, 2000.

[149] J.A. Barriocanal and D.J. Doren. Cycloaddition of carbonyl compounds on Si(100) : new mechanisms and approaches to selectivity for surface cycloaddition reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(30) :7340–7346, 2001.

[150] M. Kiskinova and J.T. Yates. Observation of steric conformational effects in hydrocarbon adsorption and decomposition : cis- and trans-butene-2 on Si(100)-2×1. *Surf. Sci.*, 325 :1–10, 1995.

[151] H. Liu and R.J. Hamers. Stereoselectivity in molecule-surface reactions : adsorption of ethylene on the silicon (001) surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 119 :7593–7594, 1997.

[152] S. Rangan, F. Bournel, J.J. Gallet, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, G. Piaszenski, and R. Funke. Surface reactions of 3-butenenitrile on the Si(001)-2×1 surface at room temperature. *J. Phys. Chem. B*, 109(26) :12899–12908, 2005.

[153] T. Kugler, C. Ziegler, and W. Gopel. Characterization and simulation of organic adsorbates on the Si(100)-2×1 surface using photoelectron spectroscopy and quantum mechanical calculations. *Mater. Sci. Eng. B*, 37 :112–115, 1996.

[154] K.Y. Kim, J.H. Kim, J.H. Cho, L. Kleinman, and H. Kang. Adsorption structure of 2-butyne on Si(100)-(2×1). *J. Chem. Phys.*, 118 :6083, 2003.

[155] G.P. Lopinski, D.J. Moffatt, D.M. Wayner, M.Z. Zgierski, and R.A. Wolkow. Asymmetric induction at a silicon surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 :4532–4533, 1999.

[156] C. Lim and C.H. Choi. Cycloaddition reactions of cyanogen (C_2N_2) on the Si(100)-(2×1) surface. *J. Chem. Phys.*, 121(11), 2004.

[157] Y. Bu, L. Ma, and M.C. Lin. Thermal decomposition of C_2N_2 on Si(100)-(2×1) and Si(111)-7×7. *J. Phys. Chem.*, 99(3) :1046–1051, 1995.

[158] J.S. Hovis, H. Liu, and R.J. Hamers. Cycloaddition chemistry of 1, 3-dienes on the silicon (001) surface : Competition between [4+ 2] and [2+ 2] reactions. *J. Phys. Chem. B*, 102 :6873–6879, 1998.

[159] M.J. Kong, A.V. Teplyakov, J. Jagmohan, J.G. Lyubovitsky, C. Mui, and S.F. Bent. Interaction of C_6 cyclic hydrocarbons with a Si(100)-2×1 Surface : adsorption and hydrogenation reactions. *J. Phys. Chem. B*, 104(14) :3000–3007, 2000.

[160] R. Konecny and D.J. Doren. Theoretical prediction of a facile Diels-Alder reaction on the Si(100)-2×1 surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 119(45) :11098–11099, 1997.

[161] D.F. Padowitz and R.J. Hamers. Voltage-dependent STM images of covalently bound molecules on Si(100). *J. Phys. Chem. B*, 102 :8541–8545, 1998.

[162] J.S. Hovis and R.J. Hamers. Structure and bonding of ordered organic monolayers of 1, 5-cyclooctadiene on the Silicon (001) Surface. *J. Phys. Chem. B*, 101 :9581–9585, 1997.

[163] J.S. Hovis and R.J. Hamers. Structure and bonding of ordered organic Monolayers of 1, 3, 5, 7-cyclooctatetraene on the Si(001) Surface : surface cycloaddition chemistry of an antiaromatic molecule. *J. Phys. Chem. B*, 102 :687–692, 1998.

[164] F. Rochet, F. Bournel, J.J Gallet, G. Dufour, L. Lozzi, and F. Sirotti. Electronic structure of 1, 3, 5, 7-cyclooctatetraene chemisorbed on Si(001)-2×1 at 300 K studied by PES, NEXAFS, and resonant valence band spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 106(19) :4967–4973, 2002.

[165] N.L. Yoder, N.P. Guisinger, M.C. Hersam, R. Jorn, C.C. Kaun, and T. Seideman. Quantifying desorption of saturated hydrocarbons from silicon with quantum calculations and Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 97(18) :187601, 2006.

[166] N.P. Guisinger, N.L. Yoder, and M.C. Hersam. Probing charge transport at the single-molecule level on silicon by using cryogenic ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy. *P. N. A. S.*, 102(25) :8838–8843, 2005.

[167] E.T. Foley, A.F. Kam, J.W. Lyding, and P. Avouris. Cryogenic UHV-STM study of hydrogen and deuterium desorption from Si(100). *Phys. Rev. Lett.*, 80(6) :1336–1339, 1998.

[168] N.P. Guisinger, R. Basu, M.E. Greene, A.S. Baluch, and M.C. Hersam. Observed suppression of room temperature NDR in organic monolayers on Si(100). *Nanotechnology*, 15 :S452–S458, 2004.

[169] N.P. Guisinger, M.E. Greene, R. Basu, A.S. Baluch, and M.C. Hersam. Room temperature negative differential resistance through individual organic molecules on Silicon Surfaces. *Nano Lett.*, 4(1) :55–60, 2004.

[170] H.G. Huang, X. Lu, C.L. Xiang, T.L. Teo, Y.H. Lai, and G.Q. Xu. The formation of an enynic-like intermediate in diacetylene binding on Si(100)-2×1. *Chem. Phys. Lett*, 398(1-3) :11–14, 2004.

[171] G.T. Wang, C. Mui, C.B. Musgrave, and S.F. Bent. Cycloaddition of cyclopentadiene and dicyclopentadiene on Si(100)-2×1 : Comparison of monomer and dimer adsorption. *J. Phys. Chem. B*, 103(32) :6803–6808, 1999.

[172] M.Z. Hossain, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu. Selective functionalization of the Si(100) surface by switching the adsorption linkage of a bifunctional organic molecule. *Chem. Phys. Lett.*, 388(1-3) :27–30, 2004.

[173] F. Nunzi, A. Sgamellotti, and N. Re. Selective functionalization of the Si(100) surface by a bifunctional alkynilamine molecule : A density functional study of the switching adsorption linkage. *Chem. Phys. Lett.*, 413(4-6) :473–478, 2005.

[174] F. Nunzi, A. Sgamellotti, and N. Re. Selective functionalization of the Si(100) surface by a bifunctional alkynilamine molecule : A density functional study of the switching adsorption linkage. *J. Phys. Chem. B*, 110 :7682–7687, 2006.

[175] J.L. Armstrong, Y.M. Sun, and J.M. White. Thermal decomposition of 1, 1-dimethylhydrazine on Si(100)-2×1. *Appl. Surf. Sci.*, 120(3-4) :299–305, 1997.

[176] A.J. Mayne, A.R. Avery, J. Knall, T.S. Jones, G.A.D. Briggs, and W.H. Weinberg. An STM study of the chemisorption of C_2H_4 on Si(001)-(2×1). *Surf. Sci.*, 284 :247–256, 1993.

[177] L. Clemen, R.M. Wallace, P.A. Taylor, M.J. Dresser, W.J. Choyke, W.H. Weinberg, and J.T. Yates. Adsorption and thermal behavior of ethylene on Si(100)-2×1. *Surf. Sci.*, 268 :205–216, 1992.

[178] W. Widdra, C. Huang, G.A.D. Briggs, and W.H. Weinberg. Ethylene and co-adsorbed hydrogen on Si(100)-2×1 : structure, bonding, and decomposition. *J. Electron. Spectrosco. Relat. Phenom.*, 64 :129–136, 1993.

[179] W. Widdra, C. Huang, and W.H. Weinberg. Reply to Comment on Adsorption of ethylene on the Si(100)-(2×1) surface by BI Craig. *Surf. Sci.*, 329 :295–296, 1995.

[180] C. Huang, W. Widdra, and W.H. Weinberg. Adsorption of ethylene on the Si(100)-(2×1) surface. *Surf. Sci.*, 315 :953–958, 1994.

[181] B.I. Craig. Adsorption of ethylene on the Si(100)-2×1 surface-comment. *Surf. Sci.*, 329 :293–294, 1995.

[182] A.J. Mayne, C.M. Goringe, C.W. Smith, and G.A.D. Briggs. Statistical analysis of adsorbates. *Surf. Sci.*, 348 :209–225, 1996.

[183] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima. The absorbed states of ethylene on Si(100)C(4×2), Si(100)-2×1, and vicinal Si(100). electron-energy loss spectroscopy and low-energy electron-diffraction studies. *J. Chem. Phys.*, 87 :7332–7340, 1987.

[184] L.P.M. De Leo, L. Pirolli, and A.V. Teplyakov. Chemistry of 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione on Si(100)-2×1. *J. Phys. Chem. B*, 110(29) :14337–14344, 2006.

[185] T. Bitzer, T. Dittrich, T. Rada, and N.V. Richardson. The electronic properties at the maleic anhydride/Si(100)-2×1 interface. *Chem. Phys. Lett.*, 331(5-6) :433–438, 2000.

[186] T. Bitzer, T. Rada, and N.V. Richardson. Inhibition of the [2+ 2] cycloaddition : maleic anhydride on Si(100)-2×1. *J. Phys. Chem. B*, 105 :4535–4537, 2001.

[187] W.A. Hofer, A.J. Fisher, T. Bitzer, T. Rada, and N.V. Richardson. Tuning in on single molecular states : adsorption sites and STM images of maleic anhydride on Si(100). *Chem. Phys. Lett.*, 355(3-4) :347–354, 2002.

[188] A. Lopez, T. Bitzer, T. Heller, and N.V. Richardson. Adsorption of maleic anhydride on Si(100)-2×1. *Surf. Sci.*, 477 :219–226, 2001.

[189] R. Basu, J.D. Tovar, and M.C. Hersam. Scanning tunneling microscopy study of single molecule motion on the Si(100)-2×1 surface. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 23(4) :1785–1789, 2005.

[190] J.S. Hovis, S. Lee, H. Liu, and R.J. Hamers. Controlled formation of organic layers on semiconductor surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15 :1153, 1997.

[191] A. Bilić, J.R. Reimers, and N.S. Hush. Modeling the adsorption of norbornadiene on the Si(001) surface : The predominance of non-[2+ 2]-cycloaddition products. *J. Chem. Phys.*, 119 :1115, 2003.

[192] K.Y. Kim, B.K. Song, S. Jeong, and H. Kang. Adsorption structures of phenylacetylene and 1-phenyl-1-propyne on a Si(100)-(2×1) Surface. *J. Phys. Chem. B*, 107(43) :11987–11995, 2003.

[193] F. Tao, M.H. Qiao, Z.H. Li, L. Yang, Y.J. Dai, H.G. Huang, and G.Q. Xu. Adsorption of phenylacetylene on Si(100)-2×1 : reaction mechanism and formation of a styrene-like π-conjugation system. *Phys. Rev. B*, 67(11) :115334, 2003.

[194] T.R. Leftwich and A.V. Teplyakov. Cycloaddition reactions of phenylazide and benzylazide on a Si(100)-2×1 surface. *J. Phys. Chem. C*, 112(11) :4297–4303, 2008.

[195] M.D. Ellison and R.J. Hamers. Adsorption of phenyl isothiocyanate on Si(001) : A 1, 2-dipolar surface addition reaction. *J. Phys. Chem. B*, 103 :6243–6251, 1999.

[196] Y. Wang, J. Ma, S. Inagaki, and Y. Pei. [2+2] cycloaddition reactions of ethylene derivatives with the Si(100)-2×1 surface : A theoretical study. *J. Phys. Chem. B*, 109 :5199–5206, 2005.

[197] M.J. Bozack, W.J. Choyke, L. Muehlhoff, and J.T. Yates. Defect-and electron-enhanced chemistry at silicon surfaces : Reactivity and thermal desorption of propylene on Si(100)-(2×1). *Surf. Sci.*, 176 :547–566, 1986.

[198] M.P. Schwartz, M.D. Ellison, S.K. Coulter, J.S. Hovis, and R.J. Hamers. Interaction of π-bonded semiconductor surfaces : structure, selectivity, and mechanistic implications. *J. Am. Chem. Soc.*, 122 :8529–8538, 2000.

[199] A. Calzolari, A. Ruini, E. Molinari, and M.J. Caldas. Surface nanopatterning through styrene adsorption on Si(100). *Phys. Rev. B*, 73(12) :125420, 2006.

[200] L. Pirolli and A.V. Teplyakov. Complex thermal chemistry of vinyltrimethylsilane on Si(100)-2×1. *J. Phys. Chem. B*, 109(17) :8462–8468, 2005.

[201] J.Y. Huang, H.G. Huang, Y.S. Ning, Q.P. Liu, S.F. Alshahateet, Y.M. Sun, and G.Q. Xu. Coexistence of ketenimine species and tetra-σ adduct at acetyl cyanide/Si(100)-2×1. *Chem. Phys. Lett.*, 411(1-3) :75–80, 2005.

[202] P.L. Silvestrelli, F. Ancilotto, and F. Toigo. Adsorption of benzene on Si(100) from first principles. *Phys. Rev. B*, 62(3) :1596–1599, 2000.

[203] R.A. Wolkow. Controlled molecular desorption on silicon : laying a foundation for molecular devices. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 50(1) :413–441, 1999.

[204] K.W. Self, R.I. Pelzel, J.H.G. Owen, C. Yan, W. Widdra, and W.H. Weinberg. Scanning tunneling microscopy study of benzene adsorption on Si(100)-(2×1). *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16 :1031, 1998.

[205] B.I. Craig. A theoretical examination of the chemisorption of benzene on Si(100)-(2×1). *Surf. Sci.*, 280 :279–284, 1993.

[206] M.H. Qiao, F. Tao, Y. Cao, Z.H. Li, W.L. Dai, J.F. Deng, and G.Q. Xu. Cycloaddition reaction of furan with Si(100)-2×1. *J. Chem. Phys.*, 114 :2766, 2001.

[207] X. Lu and M.C. Lin. Reactions of some [C, N, O]-containing molecules with Si surfaces : experimental and theoretical studies. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 21(1).

[208] J. Huang, H.A. Huang, Y. Ning, Q. Liu, S.F. Alshahateet, Y. Sun, and G. Xu. A [4+ 2]-like cycloaddition of methyl methacrylate on Si(100)-2×1. *Langmuir*, 21(25) :11722–11728, 2005.

[209] Y. Wang and J. Ma. Theoretical study on reactions of nitroethylene with the Si(100)-2×1 surface. *J. Phys. Chem. B*, 110(11) :5542–5546, 2006.

[210] M.P. Schwartz, D.E. Barlow, J.N. Russell Jr, K.P. Weidkamp, J.E. Butler, M.P. D'Evelyn, and R.J. Hamers. Semiconductor surface-induced 1, 3-hydrogen shift : The role of covalent vs zwitterionic character. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(34) :11054–11061, 2006.

[211] M. Shimomura, D. Ichikawa, Y. Fukuda, T. Abukawa, T. Aoyama, and S. Kono. Formation of one-dimensional molecular chains on a solid surface : Pyrazine/ Si(001). *Phys. Rev. B*, 72(3) :33303, 2005.

[212] H.G. Huang, J.Y. Huang, Y.S. Ning, and G.Q. Xu. Selective bonding of pyrazine to silicon (100)-2×1 surfaces : the role of nitrogen atoms. *J. Chem. Phys.*, 121 :4820, 2004.

[213] F. Tao, M.H. Qiao, Z.H. Wang, and G.Q. Xu. Dative and Di-binding states of pyridine on Si(100) and their thermal stability. *J. Phys. Chem. B*, 107(26) :6384–6390, 2003.

[214] H.J. Kim and J.H. Cho. Different adsorption structures of pyridine on Si(001) and Ge(001) surfaces. *J. Chem. Phys.*, 120 :8222, 2004.

[215] J.A. Miwa, B.J. Eves, F. Rosei, and G.P. Lopinski. Selective adsorption of pyridine at isolated reactive sites on Si(100). *J. Phys. Chem. B*, 109(43) :20055, 2005.

[216] Q. Li and K.T. Leung. Thermally induced chemistry and electron-mediated processes of pyridine on (2×1) and modified Si(100) surfaces : evidence of electron-induced condensation oligomerization. *Surf. Sci.*, 541 :113–127, 2003.

[217] X. Lu, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, and M.C. Lin. Chemisorption and decomposition of thiophene and furan on the Si(100)-2×1 surface : A quantum chemical study. *J. Phys. Chem. B*, 105(41) :10069–10075, 2001.

[218] X. Lu, M.C. Lin, X. Xu, N.Q. Wang, and Q. Zhang. Theoretical study of [4+2] cycloadditions of some 6-and 5-member ring aromatic compounds on the Si(100)-

(2×1) surface : Correlation between binding energy and resonance energy. *Phys. Chem. Comm.*, 4(13) :60–62, 2001.

[219] X. Lu, M.C. Lin, X. Xu, N.Q. Wang, and Q. Zhang. Diels-Alder addition of some 6-and 5-member ring aromatic compounds on the Si(100)-(2×1) surface : Dependence of the binding energy on the resonance energy of the aromatic compounds. *Sci. China Ser. B*, 44.

[220] M.H. Qiao, Y. Cao, F. Tao, Q. Liu, J.F. Deng, and G.Q. Xu. Electronic and vibrational properties of thiophene on Si(100). *J. Phys. Chem. B*, 104(47) :11211–11219, 2000.

[221] S. Dobrin, K. Harikumar, and J.C. Polanyi. An STM study of the localized atomic reaction of 1, 2-and 1, 4-dibromobenzene at Si(111)-7×7. *Surf. Sci.*, 561 :11–24, 2004.

[222] Z. He, X. Yang, X.J. Zhou, and K.T. Leung. Room-temperature chemisorption of chloroethylenes on Si(111)-7×7 : formation of surface vinyl, vinylidene and their chlorinated derivatives. *Surf. Sci.*, 547 :L840–L846, 2003.

[223] Z. He, Q. Li, and K.T. Leung. Room-temperature chemisorption and thermal evolution of 1, 1-dichloroethylene and monochloroethylene on Si(111)-7×7 : formation of vinylidene and vinylene adspecies. *J. Phys. Chem. B*, 109(31) :14908–14916, 2005.

[224] Z. He and K.T. Leung. Thermal and ion-induced surface reactions of 1, 1-difluoroethylene on Si(111)-7×7 and vitreous SiO_2. *J. Phys. Chem. B*, 109(31) :14971–14978, 2005.

[225] X. Cao and R.J. Hamers. Molecular and dissociative bonding of amines with the Si(111)-7×7 surface. *Surf. Sci.*, 523 :241–251, 2003.

[226] M. Carbone, M.N. Piancastelli, M.P. Casaletto, R. Zanoni, G. Comtet, G. Dujardin, and L. Hellner. Photon-stimulated desorption and fragmentation processes : formic acid on Si(111)-7×7. *Chem. Phys.*, 289(1) :93–106, 2003.

[227] J.Y. Huang, Y.X. Shao, H.G. Huang, Y.H. Cai, Y.S. Ning, H.H. Tang, Q.P. Liu, S.F. Alshahateet, Y.M. Sun, and G.Q. Xu. Binding mechanisms of methacrylic

acid and methyl methacrylate on Si(111)-7×7 : effect of substitution groups. *J. Phys. Chem. B*, 109(42) :19831–19838, 2005.

[228] M.N. Piancastelli, J.J. Paggel, C. Weindel, M. Hasselblatt, and K. Horn. Assignment of rest-atom surface core-level shift through adsorption-site selectivity of methoxy on Si(111)-7×7. *Phys. Rev. B*, 56(20) :12737–12740, 1997.

[229] M. Carbone, M.N. Piancastelli, R. Zanoni, G. Comtet, G. Dujardin, and L. Hellner. Methanol adsorption on Si(111)-7×7, investigated by core-line photoemission and mass spectrometry of photodesorbed ions. *Surf. Sci.*, 370(1) :L179–L184, 1997.

[230] Photon-stimulated desorption of methanol on $si(111)7times7$ and $si(100)2times1$ at the $c1_S$ and $o1_S$ thresholds.

[231] Y. Bu, D.W. Shinn, and M.C. Lin. Adsorption and thermal decomposition of N_2H_4 and $CH_3N_2H_3$ on Si(111)-7×7. *Surf. Sci.*, 276 :184–199, 1992.

[232] M. Carbone, M.N. Piancastelli, R. Zanoni, G. Comtet, G. Dujardin, and L. Hellner. Phenol adsorption on Si(111)-7×7 studied by synchrotron radiation photoemission and photodesorption. *Surf. Sci.*, 419 :114–119, 1999.

[233] K. Tanaka, Y. Nomoto, and Z.X. Xie. Dissociation mechanism of 2-propanol on a Si(111)-7×7 surface studied by scanning tunneling microscopy. *J. Chem. Phys.*, 120 :4486, 2004.

[234] M. Carbone, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner, and A.J. Mayne. Different role of filled and empty surface states in a polyfunctional molecule adsorption : geranyl acetone on Si(111)-7×7. *J. Chem. Phys.*, 117(10) :5012–5017, 2002.

[235] Y. Bu, J. Breslin, and M.C. Lin. Adsorption and thermal decomposition of acetaldehyde on Si(111)-7×7. *J. Phys. Chem. B*, 101(10) :1872–1877, 1997.

[236] F. Tao, X.F. Chen, Z.H. Wang, and G.Q. Xu. Binding and structure of acetonitrile on Si(111)-7×7. *J. Phys. Chem. B*, 106(15) :3890–3895, 2002.

[237] C. Sbraccia, C.A. Pignedoli, A. Catellani, R. Di Felice, PL. Silvestrelli, F. Toigo, F. Ancilotto, and C.M. Bertoni. Chemisorption sites and reaction pathways for acetylene on Si(111)-(7×7). *Surf. Sci.*, 557 :80–90, 2004.

[238] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima. Rehybridization of acetylene on the Si(111)-7×7 surface : a vibrational study. *Chem. Phys. Lett.*, 130(3) :170–174, 1986.

[239] F. Rochet, G. Dufour, P. Prieto, F. Sirotti, and F.C. Stedile. Electronic structure of acetylene on Si(111)-7×7 : X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 57(11) :6738–6748, 1998.

[240] F. Tao, Z.H. Wang, and G.Q. Xu. Covalent binding of cyclohexene, 1, 3-cyclohexadiene and 1, 4-cyclohexadiene on Si(111)-7×7. *Surf. Sci.*, 530 :203–215, 2003.

[241] H.G. Huang, C.L. Xiang, Y.S. Ning, J.Y. Huang, S.G. Ang, and G.Q. Xu. Dry synthesis of triple cumulative double bonds ($C = C = C = N$) on Si(111)-7×7 Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 109(41) :19296–19300, 2005.

[242] X. Lu, M. Zhu, X. Wang, and Q. Zhang. Producing reactive species on Si(100), Ge(100), and Si(111) surfaces by attachments of diacetylenes. *J. Phys. Chem. B*, 108(14) :4478–4484, 2004.

[243] M. Carbone, R. Zanoni, M.N. Piancastelli, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner, and A.J. Mayne. Adsorption of ethylene on Si(111)-7×7 by synchrotron radiation photoemission. *J. Electron. Spectrosco. Relat. Phenom.*, 76 :271–276, 1995.

[244] Y. Bu and M.C. Lin. The adsorption and thermal-decomposition of $CH_2CO(CD_2CO)$ on Si(111)-7×7. *J. Chinese Chem. Soc*, 42 :309–316, 1995.

[245] F. Tao, Z.L. Yuan, X.F. Chen, M.H. Qiao, Z.H. Wang, Y.J. Dai, H.G. Huang, Y. Cao, and G.Q. Xu. Multiple configurations of N-methylpyrrole binding on Si(111)-7×7. *Phys. Rev. B*, 67(24) :245406, 2003.

[246] H.G. Huang, J.Y. Huang, Y.P. Zhang, Y.S. Ning, K.S. Yong, and G.Q. Xu. Formation of molecular templates containing cumulative double bonds ($C = C = C$) at organic/silicon hybrid interfaces. *J. Phys. Chem. B*, 109(11) :4999–5004, 2005.

[247] F. Tao, X.F. Chen, Z.H. Wang, and G.Q. Xu. Selective formation of cumulative double bonds ($C = C = N$) in the attachment of multifunctional molecules on Si(111)-7×7. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(24) :7170–7180, 2002.

[248] H. Tomimoto, R. Sumii, N. Shirota, S. Yagi, M. Taniguchi, T. Sekitani, and K. Tanaka. Study of aniline on a Si(111)-7×7 surface by scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(5) :2335–2338, 2000.

[249] Y. Cao, X.M. Wei, W.S. Chin, Y.H. Lai, J.F. Deng, S.L. Bernasek, and G.Q. Xu. Formation of Di-σ Bond in Benzene Chemisorption on Si(111)-7×7. *J. Phys. Chem. B*, 103(27) :5698–5702, 1999.

[250] G.P. Jiang, J.C. Polanyi, and D. Rogers. Electron and photon irradiation of benzene and chlorobenzene on Si(111)-7×7. *Surf. Sci.*, 544 :147–161, 2003.

[251] M. Carbone, M.N. Piancastelli, R. Zanoni, G. Comtet, G. Dujardin, and L. Hellner. A low symmetry adsorption state of benzene on $Si(111)7times7$ studied by photoemission and photodesorption. *Surf. Sci.*, 407 :275, 1998.

[252] M. Carbone, M.N. Piancastelli, M.P. Casaletto, R. Zanoni, G. Comtet, G. Dujardin, and L. Hellner. Low-temperature adsorption states of benzene on $Si(111)7times7$ studied by synchrotron radiation photoemission. *Phys. Rev.B*, 61 :8531, 2000.

[253] P.A. Sloan and R.E. Palmer. Manipulation of polyatomic molecules with the scanning tunnelling microscope at room temperature : chlorobenzene adsorption and desorption from Si(111)-7×7. *J. Phys.*, 18(33) :S1873–S1885, 2006.

[254] H.G. Huang, Z.H. Wang, and G.Q. Xu. The selective formation of Di-σ N-Si Linkages in pyrazine binding on Si(111)-7×7. *J. Phys. Chem. B*, 108(33) :12560–12567, 2004.

[255] C.D. MacPherson and K.T. Leung. Toluene interactions with the 7×7 and sputtered Si(111) surfaces : evidence of methyl-induced and oxygen-enhanced dissociation pathways. *Surf. Sci.*, 326(1-2) :141–149, 1995.

[256] S. Dobrin, K.R. Harikumar, R.V. Jones, N. Li, I.R. McNab, J.C. Polanyi, P.A. Sloan, Z. Waqar, J.S.Y. Yang, S. Ayissi, and W.A. Hofer. Self-assembled molecular corrals on a semiconducteur surface. *Surf. Sci.*, 600 :43–47, 2006.

[257] X. Lu, J.C. Polanyi, and J.S.Y. Yang. A reversible molecular switch based on pattern-change in chlorobenzene and toluene on a Si(111)-7×7 surface. *Nano Lett.*, 6(4) :809–814, 2006.

[258] K. R. Harikumar, T. Lim, I.R. Mcnab, J.C. Polanyi, L. Zotti, S. Ayissi, and W. A. Hoffer. Dipole-directed assembly of lines of 1,5-dichloropentane on silicon substrates by displacement of surface charge. *Nature Nanotechnology*, 3 :222–228., 2008.

[259] S. Dobrin, K. R. Harikumar, and J.C. Polanyi. STM study of theconformation and reaction of long chain haloalkanes at Si(111)-7×7. *J. Phys. Chem. B*, 110 :8010–8018, 2006.

[260] S. Yagi. Structural study of C_5H_5N on Si(111)-7×7. *Surf. Sci.*, 454 :157–160, 2000.

[261] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49(1) :57–61, 1982.

[262] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. Quantum mechanics, volume 1. *Quantum Mechanics*, 1 :898, 1986.

[263] E.L. Wolf. Principles of Electron Tunneling Spectroscopy, 1985.

[264] J.G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.*, 34 :1793, 1963.

[265] J. Tersoff and D.R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B.*, 31 :805–813, 1985.

[266] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.*, 6(2) :57–59, 1961.

[267] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C.D. Chen. Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface : Graphite. *Phys. Rev. B.*, 31(4) :2602–2605, 1985.

[268] ND. Lang. Spectroscopy of single atoms in the scanning-tunneling microscope. *Phys. Rev. B.*, 34(8) :5947–5950, 1986.

[269] A. M. Bar, R. Miranda, J. Alaman, N. Garcia, G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and J. L. Carrascosa. Determination of surface-topography of biological specimens at high-resolution by scanning tunnelling microscopy. *Nature*, 315 :253–254, 1985.

[270] R. Berndt, J.K. Gimzewski, and R.R. Schlittler. Bias-dependent STM images of oxygen-induced structures on Ti (0001) facets. *Surf. Sci.*, 310 :85–88, 1994.

[271] M. L. Bocquet and P. Sautet. STM and chemistry : a qualitative molecular orbital understanding of the image of CO on a Pt surface. *Surf. Sci.*, 360 :128–136, 1996.

[272] N. Nicoara, E. Román, J.M. Gómez-Rodríguez, J.A. Martín-Gago, and J. Méndez. Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCDA/Au(111) interface. *Organic Electronics*, 7(5) :287–294, 2006.

[273] J. Kröger, H. Jensen, R. Berndt, R. Rurali, and N. Lorente. Molecular orbital shift of perylenetetracarboxylic-dianhydride on gold. *Chem. Phys. Lett.*, 438(4-6) :249–253, 2007.

[274] T. A. Jung, R. R. Schlittler, and J. K. Gimzewski. Conformational identification of individual adsorbed molecules with the STM. *Nature*, 386 :696–698, 1997.

[275] J.K. Gimzewski, C. Joachim, R.R. Schlittler, V. Langlais, H. Tang, and I. Johannsen. Rotation of a single molecule within a supramolecular bearing. *Science*, 281(5376) :531, 1998.

[276] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. Structure analysis of $Si(111)-7\times7$ reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surf. Sci.*, 164 :367–392, 1985.

[277] Ph. Mathiez, A. Humbert, D. Satti, and F. Salvan. Structure of boron enriched Si(111) surfaces investigated by Auger, LEED and scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.*, 211 :148, 1989.

[278] F. Palmino. Etudes d'interfaces terre rare/semiconducteur et réalisation de croissances nanostructurées : Er/Si, Sm/Si et Pb/Sm-Si. *HDR*, 2003.

[279] F. Rosei, M. Schunack, Y. Naitoh, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, and F. Besenbacher. Properties of large organic molecule on metal surfaces. *P. Surf. Sci.*, 71 :95–146, 2003.

[280] M.J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D.A. Strubbe, J.M.J. Frechet, D. Trauner, S.G. Louie, and M.F. Crommie. Reversible photomechanical switching of individual engineered molecules at a metallic surface. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :038301, 2007.

[281] S. Stepanow, N. Lin, D. Payer, U. Schlickum, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, M. Ruben, H. Brune, J. V. Barth, and K. Kern. Surface-assisted assembly of 2D metal organic networks that exhibit unusual threefold coordination symmetry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 :710–713, 2007.

[282] J.M. Buriak. Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces. *Chem. Rev.*, 102(5) :1271–1308, 2002.

[283] R.J. Hamers, S.K. Coulter, M.D. Ellison, J.S. Hovis, D.F. Padowitz, M.P. Schwartz, C.M. Greenlief, and J.N. Russell. Cycloaddition chemistry of organic molecules with semiconductor surfaces. *Acc. Chem. Res.*, 33(9) :617–624, 2000.

[284] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54(16) :11169–11186, 1996.

[285] P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24) :17953–17979, 1994.

[286] J.P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33(12) :8822–8824, 1986.

[287] A. Schiffrin, A. Riemann, W. Auwarter, Y. Pennec, A. Weber-Bargioni, D. Cvetko, A. Cossaro, A. Morgante, and J.V. Barth. Zwitterionic self-assembly of L-methionine nanogratings on the Ag(111) surface. *P. N. A. S.*, 104(13) :5279, 2007.

[288] J.M. Lehn. *Supramolecular chemistry :concepts and perspectives.* 1995.

[289] A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J.V. Barth, and K. Kern. Modular Assembly of Two-Dimensional Metal-Organic Coordination Networks at a Metal Surface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(23) :2670–2673, 2003.

[290] S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J.V. Barth, and K. Kern. Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems. *Nature Materials*, 3(4) :229–233, 2004.

[291] P. Kruse, E.R. Johnson, G.A. DiLabio, and R.A. Wolkow. Patterning of vinylferrocene on H-Si(100) via self-directed growth of molecular lines and STM induced decomposition. *Nano Lett.*, 2(8), 2002.

[292] G.A. DiLabio, P.G. Piva, P. Kruse, and R.A. Wolkow. Dispersion interactions enable the self-directed growth of linear alkane nanostructures covalently bound to silicon. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(49) :16048–16050, 2004.

[293] R. Basu, N.P. Guisinger, M.E. Greene, and M.C. Hersam. Room temperature nanofabrication of atomically registered heteromolecular organosilicon nanostructures using multistep feedback controlled lithography. *Appl. Phys. Lett.*, 85 :2619, 2004.

[294] M.Z. Hossain, H.S. Kato, and M. Kawai. Competing forward and reversed chain reactions in one-dimensional molecular line growth on the Si(100)-(2×1)-H surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(11) :3328–3332, 2007.

[295] G. Rapenne. Synthesis of technomimetic molecules : towards rotation control in single-molecular machines and motors. *Org. Biomol. Chem.*, 3 :1165–1169, 2005.

[296] C. Joachim, H. Tang, F. Moresco, G. Rapenne, and G. Meyer. The design of a nanoscale molecular barrow. *Nanotechnology*, 13(3) :330–335, 2002.

[297] L. Grill, K.H. Rieder, F. Moresco, G. Rapenne, S. Stojkovic, X. Bouju, and C. Joachim. Rolling a single molecular wheel at the atomic scale. *Nat. Nanotechnol*, 2 :95, 2007.

[298] E. Ehret, F. Palmino, L. Mansour, E. Duverger, and J.C. Labrune. Sm-induced reconstructions on Si(111) surface. *Surf. Sci.*, 569 :23–32, 2004.

[299] J. Tersoff and D.R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31(2) :805–813, 1985.

[300] W.A. Harrison and W. Ashley. *Electronic structure and the properties of solids : the physics of the chemical bond*. 1989.

[301] O. Sakho, M. Sacchi, F. Sirotti, and G. Rossi. Valency changeover in Sm layer on Si(111)-7×7 studied with soft-x-ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B.*, 47 :3797–3801, 1993.

[302] C. Joachim, J.K. Gimzewski, and A. Aviram. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 408 :541–548, 2000.

[303] P.A. Sloan and R.E. Palmer. Two-electron dissociation of single molecules by atomic manipulation at room temperature. *Nature*, 434 :367–371, 2005.

[304] G. Baffou, AJ. Mayne, G. Comtet, G. Dujardin, P. Sonnet, and L. Stauffer. Anchoring phthalocyanine molecules on the 6H-SiC(0001)3×3 surface. *Appl. Phys. Lett*, 91 :073101, 2007.

[305] Y. Makoudi, F. Palmino, E. Duverger, M. Arab, F. Chérioux, C. Ramseyer, B. Therrien, M.J.L. Tschan, and G. Süss-Fink. Nondestructive Room-Temperature Adsorption of 2, 4, 6-tri (2ˆ{'}-thienyl)-1, 3, 5-triazine on a Si-B Interface : High-Resolution STM Imaging and Molecular Modeling. *Phys. Rev. Lett.*, 100(7) :76405, 2008.

[306] F. Palmino, S. Pelletier, E. Ehret, B. Gautier, and J.C. Labrune. Er deposition in the submonolayer range on weakly boron-doped Si(111) surface. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18 :2239, 2000.

[307] K.R. Harikumar, J.C. Polanyi, P.A. Sloan, S. Ayissi, and W.A. Hofer. Electronic switching of single silicon atoms by molecular field effects. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(51) :16791–16797, 2006.

[308] S. Dobrin, K.R. Harikumar, R.V. Jones, N. Li, I.R. McNab, J.C. Polanyi, P.A. Sloan, Z. Waqar, J. Yang, and S. Ayissi. Self-assembled molecular corrals on a semiconductor surface. *Surf. Sci.*, 600 :43–47, 2006.

[309] D. Riedel, M. Cranney, M. Martin, R. Guillory, G. Dujardin, M. Dubois, and P. Sonnet. Surface-isomerization dynamics of trans-stilbene molecules adsorbed on Si(100)-2×1. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 :5414–5423, 2009.

[310] R. Raval. Chiral expression from molecular assemblies at metal surfaces : insights from surface science techniques. *Chem. Soc. Rev.*, 38 :707–721, 2009.

[311] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47(1) :558–561, 1993.

[312] R. Hoffmann. A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 60(3) :601–628, 1988.

[313] R. Hoffmann, S. Shaik, and P.C. Hiberty. A Conversation on VB vs MO Theory : a never-ending rivalry ? *Acc. Chem. Res.*, 36(10) :750–756, 2003.

[314] R. Hoffmann. How chemistry and physics meet in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 26(9) :846–878, 1987.

[315] G. Pacchioni. Physisorbed and chemisorbed CO_2 at surface and step sites of the MgO (100) surface. *Surf. Sci.*, 281 :207–219, 1993.

[316] A. Föhlisch, M. Nyberg, P. Bennich, L. Triguero, J. Hasselström, O. Karis, L.G.M. Pettersson, and A. Nilsson. The bonding of CO to metal surfaces. *J. Chem. Phys.*, 112 :1946, 2000.

[317] M.C. Desjonquères and D. Spanjaard. Concepts in physics surfaces, 1996.

[318] J.V. Barth, J. Weckesser, G. Trimarchi, M. Vladimirova, A. De Vita, C. Cai, H. Brune, P. Gunter, and K. Kern. Stereochemical effects in supramolecular self-assembly at surfaces : 1-D versus 2-D enantiomorphic ordering for PVBA and PEBA on Ag (111). *J. Am. Chem. Soc.*, 124(27) :7991–8000, 2002.

[319] Y. Lui, A.J. Komrowski, D.P. Masson, and A.C. Kummel. Atomic selectivity in the chemisorption of ICl (iodochloride) on silicon surfaces. *Science*, 276 :1681–1684, 1997.

[320] H.F. Hsu, L.J. Chen, H.L. Hsiao, and T.W. Pi. Adsorption and switching behavior of individual Ti atoms on the Si(111)-7×7 surface. *Phys. Rev. B*, 68 :165403, 2003.

[321] K.S. Yong, Y.P. Zhang, S.W. Yang, P. Wu, and G.Q. Xu. Studies of Chemisorbed Tetracene on Si(111)-7×7. *J. Phys. Chem. A*, 111(49) :12266–12274, 2007.

[322] K. Tanaka and Z.X. Xie. Adsorption kinetics and patterning of a Si(111)-7×7 surface by dissociation of methanol. *J. Chem. Phys.*, 122 :054706, 2005.