

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG



Spécialité:

PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

Par

Ahmed NAITABDI

**Auto-assemblage et propriétés magnétiques des nano-aimants moléculaires
Mn₁₂ et des clusters organo-bimétalliques sur la surface Au(111)**

Soutenue le **10 décembre 2004** devant la commission d'examen:

D. GATTESCHI	Rapporteur externe
S. GAUTHIER	Rapporteur externe
P. BRAUNSTEIN	Rapporteur interne
Ph. GERBIER	Invité
M. DRILLON	Invité
J.-P. BUCHER	Directeur de thèse

Ce travail de thèse a été effectué sous la direction du Prof. Jean-Pierre Bucher, entre Octobre 2001 et Décembre 2004, au sein du Groupe des Surfaces et Interfaces à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Beaucoup de personnes ont activement soutenu ce projet ou participé à sa réalisation. D'autres ont contribué à ce que ce travail s'accomplisse dans des conditions favorables.

En effet, je tiens à exprimer toute ma gratitude au Prof. Jean-Pierre Bucher pour la confiance qu'il m'a témoignée et sa grande disponibilité tout au long de ma thèse. Je le remercie vivement pour l'encadrement actif et l'engagement constant dont il a fait preuve à mon égard. Je lui exprime donc ma reconnaissance d'avoir permis que ma thèse se déroule dans de bonnes conditions.

Ce travail a également bénéficié d'une collaboration active sans laquelle il n'aurait jamais pu aboutir. A ce titre, je remercie profondément Philippe Gerbier pour la synthèse des aimants moléculaires ainsi que pour ses nombreuses explications scientifiques. Je dois également remercier énormément Jacky Rosé pour sa sympathie et la synthèse des clusters organométalliques. Un grand merci également à Pierre Branstein pour les nombreux échanges qui ont permis de faire progresser ce travail de thèse. Toujours dans le cadre de cette collaboration, mes remerciements vont enfin à Marc Drillon et Pierre Rabu pour leur précieuse contribution.

Je remercie également Jean-Paul Kappler et Jean-Louis Gallani pour les nombreux essais en XMCD.

Je remercie énormément Olivier Toulemonde pour son aide précieuse et toutes les discussions scientifiques que nous avons eu durant ma thèse.

Je remercie chaleureusement les membres de jury de m'avoir fait l'honneur de rapporter ma thèse et pour leurs remarques très constructives.

Je tiens à remercier vivement Jean-Georges Faullumel pour sa sympathie et à lui témoigner ma reconnaissance pour le professionnalisme constant dont il a fait preuve et sans lequel la

partie instrumentale de ce travail n'aurait jamais pu être réalisée. Je remercie également Bernard Muller pour sa contribution.

Merci beaucoup à Alain Dorory de m'avoir aidé à effectuer les mesures magnétiques au SQUID.

Je tiens à remercier également Jean Hommet pour sa disponibilité et son implication dans les mesures en XPS.

Je remercie énormément Mme Laurence Oswald pour sa disponibilité et son aide précieuse.

Je remercie chaleureusement Mme Agnès Bouet pour sa gentillesse et pour l'ensemble des services qu'elle m'a rendus.

Je remercie profondément Madjid et Sébastien pour les nombreux moments agréables que nous avons partagés tout au long de ma thèse.

Grand merci à mon collègue Mircea pour nos nombreux échanges scientifiques et sa constante bonne humeur. Je remercie chaleureusement Matthieu pour sa gentillesse et les nombreuses explications en chimie.

Un grand merci aussi à toute l'équipe du football de l'IPCMS pour tous les moments amusants passés sur le terrain durant nos matchs hebdomadaires.

Enfin, je tiens à remercier du fond de cœur mes parents, mes frères et sœurs ainsi que Fatima, pour leur soutien et leur affection, sans lesquels je n'aurais jamais pu arriver jusqu'ici.

Introduction générale :	1
Chapitre I :	6
Systèmes moléculaires organométalliques étudiés.	6
I) Introduction :	6
II) Les aimants moléculaires $Mn_{12}Pivalates_{16}$	7
II – 1) Synthèse des <i>SMM</i> $Mn_{12}Piv_{16}$	7
II – 2) Les propriétés physiques des aimants moléculaires $Mn_{12}Piv_{16}$	10
III) Les clusters bimétalliques $[HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_2C_2H_4SH)]$:	10
Chapitre II	13
Techniques expérimentales et instrumentation.	13
I) Introduction :	13
II) La microscopie à effet tunnel STM :	14
II-1) Introduction :	14
II-2) Le principe de la microscopie à effet tunnel :	15
II-3) Théorie du courant tunnel en STM.	16
II-4) Spectroscopie	19
II-5) Instrumentation :	20
II-5-1) L'instrument STM	20
II-5-2) Traitement thermique des échantillons <i>in situ</i>	23
III) La Spectroscopie de photoélectrons XPS :	24
III- 1) Introduction :	24
III- 2) Principes fondamentaux :	25
III- 2- 1) Loi de conservation de l'énergie :	25
III – 2 – 2) Processus de photoémission :	26
III – 2 –3) Analyse quantitative en XPS :	27
III – 2 – 4) Analyse de l'environnement chimique d'un atome par XPS	29
III – 3) Instrumentation :	30
IV) Magnétomètre à SQUID :	31
IV – 1) Le principe de fonctionnement :	32
Chapitre III	34
Interactions entre une molécule et une surface solide :	34
I) Introduction :	34
II) Les forces d'interaction avec une surface :	35
II-1) Le potentiel d'interaction :	36
II-2) Les forces d'interaction entre les molécules et la surface d'adsorption :	38
II-3) Adsorption sur une surface métallique :	41
II-3) L'énergie de surface :	42
Chapitre IV :	44
Mécanismes de l'Auto-Assemblage des molécules sur la surface Au(111)	44
I) Introduction :	44
II) Elaboration des substrats d'or :	45
II-1) Introduction :	45
II-2) Le Mica :	46
II-3) Méthode d'évaporation pour la croissances des substrats Au(111)/Mica	47
II-4) Caractérisation des substrats d'or :	48
II-4-1) Caractérisation structurale par STM :	48
II-4-2) Caractérisation par XPS :	52
III) Fonctionnalisation de la surface Au(111) par un acide organosulfure	53
III-1) Motivation :	53

III-2) Introduction :	54
III-3) Principe de l'auto-assemblage de l'acide organosulfure	56
III-4) Méthode de préparation :	57
III-5) Le modèle de croissance :	58
III-6) Structure et stabilité de la surface fonctionnalisée :	59
III-6-1) Etude de la structure des chaînes organosulfures auto-assemblées sur Au(111) :	59
III-6-2) Evolution de la structure auto-organisée sous l'effet d'un traitement thermique <i>in-situ</i> :	62
IV) Auto-assemblage des aimants moléculaires Mn ₁₂ Pivalates ₁₆ :	66
IV-1) Le principe de l'auto-assemblage :	66
IV-2) Méthode de préparation :	67
IV-3) Mécanisme d'échanges de ligands lors du greffage des molécules Mn ₁₂ Pivalates ₁₆ :	68
V) Croissance des aimants moléculaires Mn ₁₂ PiV ₁₆ par dépôt direct sur la surface Au(111) :	69
VI) Greffage des molécules bimétalliques [HRuCo ₃ (CO) ₁₁ (PPh ₂ C ₂ H ₄ SH)], sur la surface Au(111) :	74
VI-1) Le Principe du greffage :	74
VI-2) Préparation de la monocouche :	75
VI-3) Premières caractérisations de la monocouche auto-assemblée [HRuCo ₃ (CO) ₁₁ (PPh ₂ C ₂ H ₄ SH)]/Au(111) par STM et XPS :	76
VII) Conclusion :	77
Bibliographie :	79
Chapitre V :	84
Magnetic properties and Quantum Tunneling of Magnetization in Mn₁₂Pivalates₁₆ single molecule magnets.	84
I) Introduction:	84
II) The magnetic core of Mn ₁₂ PiV ₁₆ .	85
III) The XMCD measurement of Mn ₁₂ PiV ₁₆ .	86
IV) The magnetic properties of Mn ₁₂ PiV ₁₆ .	87
V) The ac-magnetic susceptibility and the relaxation time in Mn ₁₂ PiV ₁₆ .	91
VI) References:	100
Chapitre VI :	102
X-ray photoelectron spectroscopy of self-assembled Mn₁₂Pivalates₁₆ single molecule magnets on Functionnalized gold surface.	102
I) Abstract:	102
II) Introduction:	102
III) The route of the grafting process of Mn ₁₂ PiV ₁₆ on 11-mercaptoundecanoïc acid...	103
IV) XPS characterization of the self-assembled 11-mercaptoundecanoïc acid and Mn ₁₂ PiV _(16-x) monolayers:	105
V) References:	110
Chapitre VII:	111
Self-assembling and magnetism of Mn₁₂ nanomagnets on native and functionalized gold surfaces.	111
Chapitre VIII:	123
Self-organization and thermal stripping of organobimetallic molecules on gold surface	123
I) Introduction:	123
II) The self-assembly of HRuCo ₃ (CO) ₁₁ (PPh ₂ C ₂ H ₄ SH) on Au(111).	124

III) STM characterization of the self-assembled Co_3Ru monolayer	126
IV) XPS analysis of Co in Co_3Ru /Au monolayer	127
V) XPS analysis of Ru in Co_3Ru /Au monolayer.....	129
VI) The conservation of the stoichiometry in Co_3Ru / Au monolayer.....	131
VII) References :	133
Conclusion générale:.....	134

Introduction générale :

L'essor spectaculaire des technologies de l'information et l'ampleur exponentielle des données numériques dans les années à venir, imposent de nouveaux défis pour la recherche sur les matériaux de l'enregistrement magnétique. La mise en œuvre de supports offrant des capacités d'enregistrement à haute densité, représente l'objectif principal de l'élaboration des matériaux ayant des propriétés magnétiques nouvelles. L'intégration de ces systèmes en tant que composants essentiels dans les dispositifs du stockage de l'information, passe par une connaissance approfondie des propriétés physiques des entités individuelles et de leur comportement collectif au sein de ces matériaux.. En effet, la caractérisation de ces systèmes doit mettre en évidence les caractéristiques essentielles d'un matériau destiné au stockage de l'information, tel que la rapidité d'accès à ses propriétés physiques et leur stabilité par rapport aux facteurs extérieurs (la température, le champ démagnétisant...).

Pour atteindre cet objectif, la dimension des structures constituants les matériaux potentiels de supports d'enregistrement, est appelée à se réduire d'une manière drastique, imposant du même coup des exigences nouvelles alliant mise en place des mécanismes d'élaboration précis et contrôle des propriétés physiques et structurales à l'échelle atomique ou moléculaire. La réduction de la taille conduit au confinement des molécules, à la base de nouvelles caractéristiques fondamentales qui peuvent être mises à profit dans la réalisation des matériaux à grande capacité d'intégration pour le stockage de l'information et les composants moléculaires [1-2]. Par conséquent, la mise en place d'une stratégie permettant de concevoir des structures ordonnées de molécules à forte anisotropie magnétique, peut contribuer à la fabrication de supports d'enregistrement disposant d'une capacité de stockage considérable. Parmi les méthodes pouvant être utilisées pour parvenir à ces structures ordonnées à large échelle, se distingue l'auto-assemblage sur des surfaces fonctionnalisées [3] par son efficacité et sa simplicité.

Suivant cette perspective, le travail de ma thèse a été dédié à l'auto-assemblage de clusters organométalliques[4-5] par coordination forte avec les atomes d'une surface d'or. L'arrangement de ces systèmes à l'échelle nanométrique vers une architecture moléculaire bien définie, est un enjeu majeur dans la physique des surfaces et la science des matériaux d'une manière générale. Cette voie de recherche est considérablement encouragée grâce aux applications potentielles et prometteuses de ces systèmes dans le domaine des nanotechnologies et plus particulièrement l'électronique de spin et l'enregistrement de l'information à l'échelle moléculaire. La maîtrise et le contrôle précis des structures auto-assemblées, de la molécule à la monocouche ordonnée, constituent un atout fondamental vers la réussite d'une telle approche. En effet, parvenir à une structure stable et ordonnée à partir d'une architecture organométallique sur une surface, conduit à la mise en place d'un matériaux constitué par des éléments fonctionnels largement submicronique, plus petits que les quantum dots [6]. De plus, ce développement ne requiert pas de mise en œuvre complexe, tel que la microfabrication, mais se réalise spontanément sur une surface par un séjour dans une solution. L'adsorption structurée d'éléments organométalliques sur une surface, permet également de rendre des unités moléculaires accessibles à des techniques de microscopie à champ proche tels que STM et AFM. Dans ce domaine, les résultats les plus spectaculaires concernent la manipulation des molécules au moyen d'un microscope à effet tunnel (STM)[1]. Cette approche a conduit à toute une série d'expériences innovantes, à commencer par la connexion électrique d'une seule molécule de 1,14 benzenedithiol puis au premier amplificateur moléculaire.

Dans cette thèse, deux systèmes organométalliques ayant des propriétés physiques différentes, ont été greffés sur la surface Au(111) pour former des couches auto-assemblées. En dépit de leurs caractéristiques intrinsèques différentes, l'étude de ces deux systèmes converge vers un objectif commun ; la mise en œuvre de systèmes susceptibles de contribuer à l'élaboration des matériaux pour l'enregistrement de l'information à l'échelle moléculaire et des composants pour les nanotechnologies d'une manière générale.

Le premier système organométallique que nous avons étudié, est un nanoaimant moléculaire à haut spin ou *Single Molecule Magnet*, $Mn_{12}Pivalates_{16}$ (noté $Mn_{12}Piv_{16}$). Ce dernier appartient à la même famille que le $Mn_{12}Acetate_{16}$, étudié en détail, qui a conduit à la première mise en évidence de relaxations quantiques [Gatteschi et al 7-10]. Ces systèmes sont caractérisés, dans leur état cristallin, par un spin élevé et une forte anisotropie magnétocristallines uniaxiale (z). Ces propriétés s'expriment par la découverte de la bistabilité [7] et l'observation du retournement de l'aimantation par effet tunnel (*Quantum*

Tunneling of Magnetization, QTM) [7-10] en dessous de la température de blocage de ces aimants moléculaires. Le mécanisme *QTM* se manifeste par un phénomène de résonance qui apparaît lorsque les états de spin situés de part et d'autre de la barrière d'anisotropie coïncident en énergie. Un aspect important affiché par ces systèmes en l'absence d'un fort champ magnétique transverse, est lié au fait que les interactions qui sont responsables de l'effet tunnel, sont faibles par rapport à la très grande énergie d'anisotropie qui conserve l'orientation du spin suivant la direction uniaxe z. Par conséquent et compte tenu de leur haut spin, l'effet tunnel entre les états de spin correspondants aux niveaux d'énergie les plus bas devrait être extrêmement faible, ce qui rend les aimants moléculaires d'excellents candidats pour l'enregistrement de l'information à l'échelle moléculaire[11]. Une autre application potentielle mais spectaculaire a été soulevée par Leuenberger et Loss [12] qui démontrent théoriquement la possibilité d'utiliser les aimants moléculaires comme ordinateur quantique dont le principe est basé sur l'algorithme de Grover[13-14]. Ils préconisent l'utilisation des pulses de résonance de spin pour décoder, lire ou enregistrer des nombres supérieurs à 10^5 avec un temps d'accès inférieure à 10^{-10} seconde.

Cependant, pour pouvoir utiliser réellement ces systèmes comme mémoires d'enregistrement à haute densité, il est indispensable de les assembler suivant des structures ordonnées à large échelle sur des surfaces conductrices. C'est la raison pour laquelle les études actuelles sur les aimants moléculaires se focalisent sur le greffage de ces systèmes sur des surfaces [15-18]. En réalité, l'objectif le plus ambitieux dans ce domaine, consiste en l'auto-assemblage par chimisorption de couches ordonnées ayant un comportement magnétique. C'est précisément l'objet du travail accompli à travers cette partie de ma thèse. L'approche que nous avons suivi pour parvenir à cet objectif, est basé sur un mécanisme de croissance purement chimique car il est induit par un échange de ligands entre les atomes du substrat et ceux des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$. La réalisation de ce processus de greffage, a été rendue possible grâce à la synthèse de molécules ayant des ligands appropriés et la fonctionnalisation de la surface d'or par un acide organosulfure.

Le deuxième système organométallique que nous avons étudié est constitué de clusters bimétalliques [$HRuCo_3(CO)_{11}(PPH_2C_2H_4SH)$] (notés $RuCo_3$) que nous avons greffé sur une surface d'or, Au(111). Bien que les unités moléculaires organo-métalliques soient utilisées dans la construction de systèmes de plus en plus complexes en chimie supramoléculaire [19-20], les études de physique de surface sur ces systèmes sont récentes et peu développées. Différentes stratégies ont été adoptées pour fixer des entités

organométalliques sur des surfaces. Parmi ces stratégies, figure l'ancrage des nanoparticules dans des matrices mésoporeuses [21-22] ou encore le greffage de l'or Au55 sur une grille de carbone [23]. L'enjeu principal de notre approche consiste à fixer par coordination forte sur la surface d'or, des clusters organométalliques constitués par deux métaux différents dont la stoechiométrie est parfaitement définie grâce à la chimie de coordination [24-25]. Il s'agit d'une stratégie permettant de stabiliser par chimisorption sur une surface cristalline, des clusters bimétalliques pouvant afficher des propriétés magnétiques nécessaires pour des applications potentielles dans l'enregistrement magnétique. En fait, les clusters bimétalliques RuCo₃ sont initialement diamagnétiques, compte tenu de la présence des carbonyles et des ligands autour de la structure métallique. De ce fait, un processus de déshabillage des ligands doit être effectué afin d'aboutir à un comportement magnétique qui sera exacerbé par la présence d'un atome Ru autour des trois atomes Co. Ceci pourrait donc conduire à une forte anisotropie magnétique perpendiculaire, laquelle permet de rendre ces systèmes des supports potentiels pour le stockage de l'information à l'échelle moléculaire. C'est l'approche que nous avons suivie, bien que les propriétés magnétiques n'aient pas encore été mesurées. Pour le déshabillage des ligands, un recuit progressif a été effectué sur les couches auto-assemblées afin provoquer la désorption des carbonyles. L'évolution de la structure chimique des clusters auto-assemblés, est suivie par XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

Plan de la thèse :

Cette thèse comporte deux parties :

- **La partie I** : du chapitre I au chapitre IV : Cette première partie traite principalement l'aspect expérimental de la thèse.
- **La partie II** : du chapitre V au chapitre VIII : Cette partie est rédigée en anglais sous forme de publications. Elle est consacrée à la discussion approfondie des résultats obtenus pour les systèmes organométalliques étudiés.

Partie I :

Chapitre I : Il est destiné à la présentation des caractéristiques intrinsèques des deux systèmes organométalliques ainsi que les grandes lignes de la méthode de synthèse suivie pour les préparer.

Chapitre II : Il porte sur l'aspect instrumental et les principes physiques de fonctionnement des techniques de caractérisation employées.

Chapitre III : C'est un chapitre théorique qui traite des interactions impliquées entre une surface et une molécule adsorbée.

Chapitre IV : Il expose les méthodes utilisées pour la préparation des couches auto-assemblées de molécules organométalliques sur la surface d'or. Il présente également la caractérisation de la surface d'or pré-fonctionnalisée par l'acide organosulfure.

Partie II :

Chapitre V : L'objectif de ce chapitre est de présenter les propriétés magnétiques des aimants moléculaires $Mn_{12}Piv_{16}$ dans leur état cristallin avant le greffage.

Chapitre VI : Le but de ce chapitre est de présenter les résultats XPS de la couche auto-assemblée de $Mn_{12}Piv_{16}$.

Chapitre VII : Il présente le magnétisme de la couche de molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ greffées sur la surface d'or.

Chapitre VIII : Cette dernière publication est consacrée à la caractérisation par STM et XPS de la structure auto-organisée des molécules organobimétalliques $RuCo_3$.

Chapitre I :

Systemes moléculaires organométalliques étudiés.

I) Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de présenter les caractéristiques essentielles des deux molécules organométalliques que nous avons étudiées, ainsi que les grandes lignes de la méthode de synthèse suivie pour produire ces deux systèmes. Le premier appartient à la famille des aimants moléculaires à haut spin anisotrope et il s'agit de $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{tert-BuCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**1**), $\text{Mn}_{12}\text{Pivalates}_{16}$, (notés $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$), et le deuxième est un cluster bimétallique, $[\text{HRuCO}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SH})]$ (noté RuCO_3). Ces deux systèmes ont été élaborés de manière à pouvoir les greffer et former ainsi des monocouches auto-assemblées sur une surface cristalline d'or. L'avantage de cette approche réside dans le fait que ces molécules sont rendues accessibles pour les techniques de caractérisation des surfaces. En effet, l'étude des propriétés physiques et de l'arrangement des structures auto-assemblées de ces systèmes, peut aboutir grâce à ces techniques, à la mise en évidence des caractéristiques spécifiques après le greffage.

Les aimants moléculaires à haut spin sont tous caractérisés par le même arrangement atomique au niveau du cœur $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$. Cependant ce sont les ligands périphériques, synthétisés suivant une grande diversité, qui conduisent à une gamme très étendue d'aimants moléculaires. Ainsi, en fonction de l'application souhaitée, ces systèmes peuvent être produits avec différents ligands susceptibles de réagir avec d'autres molécules. En fait, depuis la synthèse d'un système $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4].4\text{H}_2\text{O}.2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (**2**), fonctionnant comme un aimant moléculaire à l'échelle nanométrique, qui a donné le nom de

Single-Molecule Magnet (SMM) [7][26], les complexes Mn_{12} se sont diversifiés considérablement. De ce fait, différents complexes présentant des propriétés d'aimants moléculaires (*SMM*) ont été obtenus tel que le manganèse dodecanucléaire $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{(16-X)}L_X(H_2O)_4]$, où R représente des groupes organiques saturés ou pas et L un ligand diphenylphosphinate ou un anion nitrate [27-32]. Le comportement *SMM* n'est pas limité aux complexes à base de manganèse, mais d'autres systèmes comme le vanadium(III) [33-34] et les fer (III) $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ [35-36] et $[Fe_4(OMe)_6(dpm)_6]$ sont aussi des aimants moléculaires à haut spin, avec *tacn* et *dpm* correspondent respectivement à 1,4,7-triazacyclononane et à dipivaloylméthane.

Les complexes $RuCo_3$ font partie de la classe de clusters bimétalliques dotés de propriétés régiosélectives. Ainsi, la synthèse de ces molécules se fait en deux étapes, d'abord la préparation des clusters tétraédriques $HRuCo_3(CO)_{12}$ [37], ensuite un des ligands carbonyles est substitué par une phosphine-thiol, de type $PPh_2CH_2CH_2SH$ [38].

II) Les aimants moléculaires Mn_{12} Pivalates₁₆.

II – 1) Synthèse des *SMM* Mn_{12} Piv₁₆.

La synthèse des ces molécules a été effectuée par notre collaborateur Ph. Gerbier [5], et le but de cette partie est de présenter les points essentiels de cette préparation. D'une manière générale, la mise en oeuvre de nouveaux complexes *Single Molecule Magnets (SMM)* $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$, est basée sur deux procédures de synthèse. La première approche est obtenue par la mise en place d'une comproportionation entre les ions Mn^{II} et Mn^{VII} en présence de l'acide carboxylique recherché ($RCOOH$). Cette première procédure correspond à la méthode originale suivie par Lis [39] pour parvenir à la synthèse du complexe (2). Cette méthode reste très limitée:



Dans la deuxième approche, la synthèse d'une variété de complexes dérivés est obtenue par des réactions de substitution de ligands, qui sont dictées par la grande acidité de l'acide carboxylique (RCO_2H) ajouté et / ou le départ par distillation d'un azéotrope de l'acide acétique ou toluène :



Il est à souligner que plusieurs traitements avec l'acide carboxylique sont parfois nécessaires pour remplacer tous les groupes acétates. Contrairement à la première méthode (éq. I-1), cette deuxième approche a l'avantage de fournir une grande variété d'aimants moléculaires Mn_{12} .

En effet, le complexe (**1**) ($Mn_{12}Piv_{16}$) a été obtenu par synthèse suivant l'approche donnée par l'équation (éq. I-2). Ainsi, pour obtenir l'aimant moléculaire (**1**), un excès de l'acide pivaloïque (HO_2C^tBu) a été ajouté au complexe acétate (**2**) et la solution obtenue a été laissée sous agitation durant 12 heures. Le mélange est par la suite concentré sous vide pour éliminer l'acide acétique. Pour parvenir à la substitution complète de l'ensemble des ligands acétate, cette opération sous vide est répétée encore une fois. Le résultat est l'obtention de cristallites $Mn_{12}Piv_{16}$ caractérisées par une grande solubilité dans les solvants organiques non polaires tel que l'hexane ou le dichlorométhane. La solubilité de ces cristallites est un processus réversible, ainsi la recristallisation peut être retrouvée par l'utilisation d'un solvant polaire tel que l'acétonitrile. La solubilité des cristallites $Mn_{12}Piv_{16}$ est une propriété importante qui intervient dans le processus de greffage pour la préparation des couches auto-assemblées de ces aimants moléculaires.

Le complexe (**1**) obtenu, a été caractérisé par la spectroscopie RMN (1H) et dont le résultat est donnée par le spectre de la figure (I-1) :

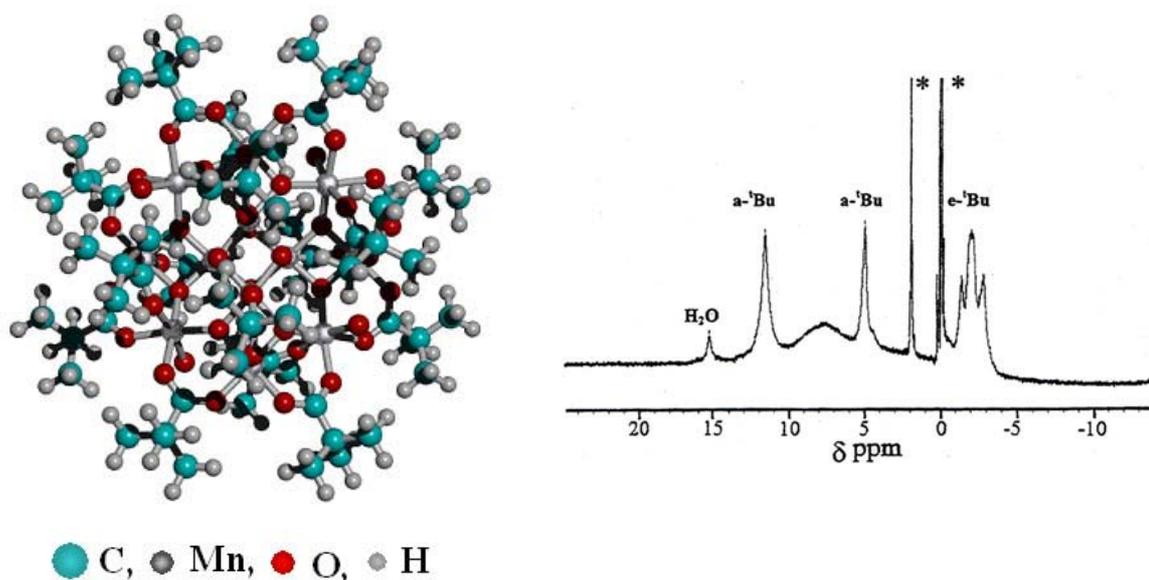


Figure I-1: Structure atomique et spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{tert-BuCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$: $a = \text{axial}$, $e = \text{équatorial}$.

En effet, le spectre de la solution du complexe (**1**) montre que la contribution des groupes *tert*-butyl apparaît suivant trois pics de résonance aux points $\delta = 11.6$, 5.0 et -2.0 ppm et dont le rapport d'aspect correspond à $1 : 1 : 2$. Il est à souligner que le pic à $\delta = -2.0$ ppm est distribué en triplets. La résonance supplémentaire à $\delta = 15.3$ ppm est attribuée aux molécules de coordination H_2O . Ce spectre est équivalent à une symétrie moléculaire effective D_{2d} en solution [30]. La distribution des groupes pivalates autour de la structure centrale du complexe (**1**), peut donc être déterminée. Ainsi, cette symétrie correspond au fait que les huit groupes équatoriaux $^t\text{BuCO}_2$ sont pratiquement équivalents, et les groupes axiaux sont de deux types. Par conséquent, les pics individuels situés aux points $\delta = 11.6$ et 5.0 ppm peuvent être attribués aux groupes *tert*-butyl axiaux tandis que le triplet du pic $\delta = -2.0$ ppm correspond aux groupes équatoriaux. La distribution en triplets de ce dernier est liée au fait que les groupes équatoriaux dans les complexes Mn_{12} forment deux diastéréotopes [30] produisant une distribution $1 : 2 : 1$ des groupes *tert*-butyl.

Dans la perspective de parvenir à des structure auto-assemblées d'aimants moléculaires, le complexe (**1**) possède des propriétés chimiques pouvant faciliter son greffage sur une surface pré-fonctionnée. Ces propriétés sont basées sur les trois avantages suivants :

1. La présence des groupes *tert*-butyl au lieu des groupes méthyles à la périphérie de la structure centrale Mn_{12} , augmente d'une manière significative sa solubilité dans les solvants organiques.
2. L'encombrement stérique lié à la présence de groupes volumineux *tert*-butyl, peut être à l'origine des réactions de substitution avec des groupes acides peu volumineux. Concrètement, en présence de groupes acides issus d'un autre système, le complexe (**1**) peut échanger un ou plusieurs de ses ligands *tert*-butyl avec les groupes carboxyliques de cet acide afin de diminuer son encombrement stérique. Cette propriété peut être exploitée pour modifier les ligands périphériques du complexe (**1**) en les remplaçant par des ligands issus d'une surface pré-fonctionnée par exemple. C'est effectivement cette propriété qui est utilisée pour greffer les aimants moléculaires $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ sur la surface $\text{Au}(111)$ fonctionnée grâce à un acide organosulfure.
3. Par rapport aux autres acides carboxyliques, la constante de dissociation de l'acide pivaloïque favorise le déplacement de la réaction vers l'équilibre de substitution.

II – 2) Les propriétés physiques des aimants moléculaires

$Mn_{12}Piv_{16}$.

Les propriétés magnétiques du complexe **(1)** sont étudiées d'une manière approfondie dans le chapitre V. Nous présentons dans cette partie les propriétés magnétiques générales de cet aimant moléculaire.

Les molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ ayant la formule chimique $[Mn_{12}O_{12}(tert-BuCO_2)_{16}(H_2O)_4]$ sont constituées par 12 ions Mn identiques fortement liés par des super-échanges magnétiques à travers des ponts d'oxygènes. Les cristaux $Mn_{12}Piv_{16}$ forment une structure quadratique. Chaque molécule $Mn_{12}Piv_{16}$ est formée par 4 ions Mn^{4+} ; de spin $s=3/2$ (spin down), entourés par 8 ions Mn^{3+} avec un spin $s=2$ (spin up). Les ions Mn^{4+} et Mn^{3+} occupent des sites octaédriques au sein de la molécule $Mn_{12}Piv_{16}$. Le spin effectif total pour un cluster dans son état fondamental est « grand » $S = 10$ grâce aux couplages antiferromagnétiques entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . Compte tenu d'une forte anisotropie magnétocristalline l'état fondamental est dégénéré

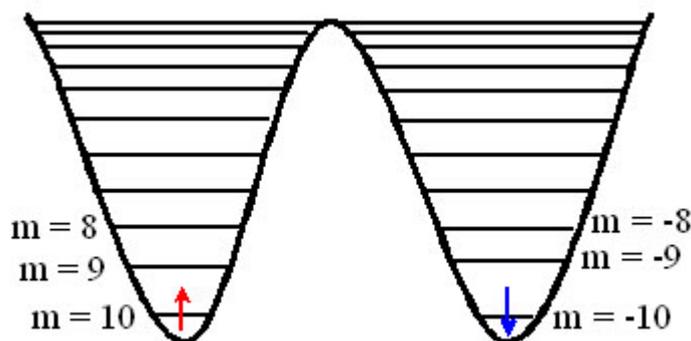


Figure I-2 : Niveaux d'énergie à l'état fondamental $S = 10$ et pour un champ $H=0$.

III) Les clusters bimétalliques $[HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_2C_2H_4SH)]$:

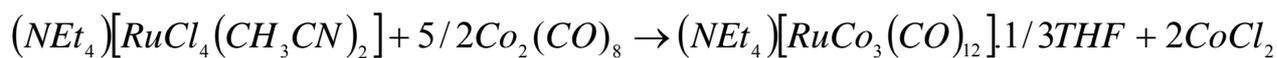
Grâce aux progrès de la chimie de coordination, des clusters organométalliques sont synthétisés avec une composition atomique parfaitement définie. Ainsi, des molécules

complexes peuvent être préparées « à la carte » en ajustant la stœchiométrie et la nature des espèces métalliques en fonction des propriétés physiques recherchées. Pour les clusters $RuCo_3$ en particulier, les propriétés magnétiques constituent la principale motivation dans l'étude de ces systèmes. Le développement actuel de la croissance des systèmes organométalliques sur des surfaces [40], s'appuie sur l'adsorption des entités moléculaires à stœchiométrie prédéfinie. En dehors des aimants moléculaires, la croissance des molécules organométalliques à stœchiométrie contrôlable sur une surface, portait ces dernières années sur la physisorption de complexes supramoléculaires [1][41-43] pour des applications dans le domaine des composants moléculaires. Cependant, la croissance de clusters bimétalliques à stœchiométrie fixe, est un domaine nouveau qui est amené à se développer. Des stratégies sont donc élaborées pour fixer ces systèmes sur des supports et étudier leurs propriétés physiques [21-22]. En effet, notre stratégie pour fixer les clusters bimétalliques $RuCo_3$ sur la surface d'or, est basée sur la synthèse de molécules $[HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_2C_2H_4SH)]$ contenant une fonctionnalité (phosphine-thiol) grâce à laquelle elles sont greffées sur cette surface.

Dans le but de fixer des clusters moléculaires Ru/Co substitués par une phosphine adaptée à un ancrage sur une surface d'or, la synthèse du cluster $[HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_2C_2H_4SH)]$ a été réalisée en deux étapes (par J. Rosé [4][44]). La première correspond à la synthèse du ligand phosphine-thiol ($PPh_2C_2H_4SH$). La deuxième étape consiste d'abord en la synthèse du cluster organobimétallique $HRuCo_3(CO)_{12}$ qui par la suite est coordonné au ligand précédent par une réaction de substitution.

1. Synthèse de la phosphine-thiol : elle est obtenue par la réaction de la phosphine PPh_2H avec un équivalent $MeLi$, suivie de l'addition, à température ambiante, d'une quantité stœchiométrique de sulfure d'éthylène, CH_2CH_2S .
2. Synthèse du cluster final $[HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_2C_2H_4SH)]$:

- i. Le cluster tétraédrique $[RuCo_3(CO)_{12}]$: l'optimisation de la synthèse de ce cluster est obtenue par déhalogénéation du complexe $[NEt_4][RuCl_4(CH_3CN)_2]$ dans le THF:



Les molécules bimétalliques obtenues sont de symétrie C_{3v} et les atomes les constituant sont ainsi répartis :

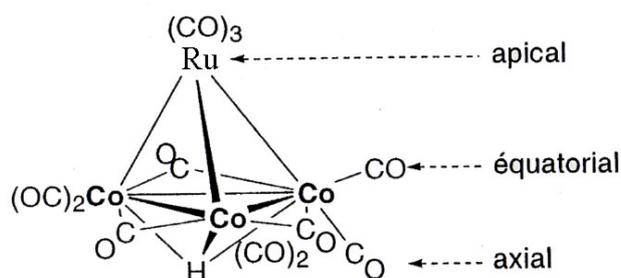


Figure I-3 : Structure atomique du tétraèdre bimétallique.

Les réactions de substitution des groupements carbonyles par les ligands donneur de deux électrons conduisent à la stabilisation de ces clusters. Ainsi, la réactivité de ces clusters tétraédriques vis-à-vis d'un ligand phosphine, qui se manifeste par une substitution nucléophile de un des trois carbonyles axiaux, est utilisée pour accrocher la phosphine-thiol.

- ii. Substitution d'un ligand carbonyle dans $HRuCo_3(CO)_{12}$ par l'atome de phosphore du ligand phosphine-thiol $PPh_2C_2H_4SH$. Elle est basée sur un phénomène de sélectivité [44] par laquelle la réaction de coordination entre la phosphine-thiol et le cluster tétraédrique est obtenue préférentiellement par substitution d'un carbonyle axial autour du Co par le ligand phosphine. Lorsque la phosphine est très bon accepteur π , elle a tendance à se coordonner préférentiellement au cobalt où la rétrodonation est plus favorable du fait d'un environnement électronique plus riche dans cette partie du tétraèdre.

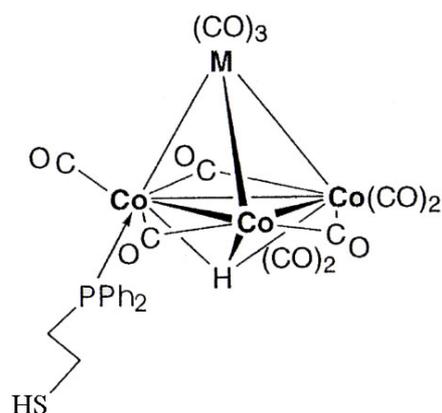


Figure I-4 : Structure complète du cluster organobimétallique
 $[HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_2C_2H_4SH)]$

Chapitre II

Techniques expérimentales et instrumentation.

I)Introduction :

Durant mon travail de thèse, un ensemble d'instruments a été utilisé, d'une part afin de mettre en place les conditions nécessaires à l'élaboration des échantillons et d'autre part, pour caractériser ces systèmes après leur préparation. Certains instruments tels que l'XPS et le SQUID, ont tout simplement été exploités et aucun travail d'installation n'a été entrepris avant la caractérisation des échantillons. En revanche, la microscopie à effet tunnel (STM) qui a été l'instrument principal sur lequel nous avons travaillé, a été installée et rendue opérationnelle. Les propriétés essentielles des systèmes que nous avons étudiés, ont été mises en évidence principalement par le biais de ces trois instruments.

L'objectif de ma thèse fut le greffage des molécules organométalliques à stoechiométrie bien définie sur une surface solide suivi de l'étude de leurs propriétés physiques après l'assemblage. En effet, la première caractérisation requise pour étudier la structure des surfaces obtenues, dépend de la technique STM (*Scanning Tunneling Microscopy*). Compte tenu de sa capacité à fournir la structure topographique d'une surface jusqu'à la résolution atomique, la STM est la technique la plus appropriée pour rendre compte de l'arrangement des molécules sur le substrat après leur adsorption. Ainsi, la détermination par STM de la structure des molécules auto-assemblées sur la surface d'or, est une étape fondamentale qui confirme l'achèvement du processus de greffage suivant un mécanisme déterminé. L'étude structurale du résultat de l'autoassemblage des molécules, constitue la

première étape d'un processus de validation du mécanisme de greffage mis en place pour parvenir à ce résultat. De ce fait, nous avons installé un instrument STM fonctionnant en ultravide à température ambiante mais aussi à très basse température (4K, 77K). Cet appareil a été intégré dans un environnement ultravide contenant un ensemble d'instruments nécessaire pour parachever la caractérisation des couches formées par greffage des molécules organométalliques sur la surface d'or.

La mise en évidence des propriétés physiques des systèmes autoassemblés est l'aboutissement du projet de greffage sur la surface Au(111) des molécules étudiées. Ainsi, la caractérisation de ces systèmes par XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est un moyen essentiel pour déterminer la nature chimique et la qualité des structures obtenues. La possibilité d'obtenir des spectres résolus en énergie par XPS est une propriété essentielle qui a été utilisée pour décrire précisément la structure chimique des molécules après le greffage et son évolution après les traitements thermiques progressifs.

Les propriétés magnétiques des aimants moléculaires $Mn_{12}Piv_{16}$ ont été étudiées dans leur état cristallin et puis après leur autoassemblage sur la surface Au(111), à partir des résultats obtenus par le SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Cet instrument fonctionnant sur un intervalle de températures de 1.8 K à 300K permet d'acquérir les propriétés magnétiques ; susceptibilités et aimantation de ces molécules superparamagnétiques.

II) La microscopie à effet tunnel STM :

II-1) Introduction :

Depuis son invention par Binnig et Rohrer [45-46], la microscopie à effet tunnel (STM) s'est développée considérablement, de l'étude des structures atomiques d'une surface métallique ou semiconducteur, l'étude de la morphologie et des structures électroniques des clusters et des molécules assemblées sur une surface et jusqu'à la manipulation des atomes individuels sur un substrat solide. Cette technique qui est basée sur un balayage local, utilise les densités électroniques des atomes sur la surface pour engendrer la structure topographique correspondante. Cette approche est donc exploitée pour

‘‘observer’’ l’arrangement atomique des surfaces solides mais aussi l’agencement des molécules ou des systèmes adsorbés sur un substrat conducteur. L’observation de la résolution atomique sur les surfaces métalliques et sur la plupart des systèmes organométalliques impose un traitement préalable en ultravide pour nettoyer la surface. Ceci implique l’intégration du STM dans un environnement ultravide. Le fonctionnement propre du STM n’est pas astreint à l’ultravide mais peut également s’effectuer à l’air ou dans divers liquides. Néanmoins, outre la capacité de caractériser les surfaces à l’abri des contaminants avec une grande résolution, le fonctionnement en ultravide offre la possibilité d’effectuer des mesures à basses températures (hélium et azote) permettant ainsi, en plus de la structure topographique, l’accès aux propriétés de spin au-dessous de la température de blocage ou à des caractéristiques phénoménologiques intéressantes tels que l’effet Kondo [47].

La performance de la microscopie STM réside dans sa grande capacité de résolution spatiale et énergétique des états électroniques de la surface. Pour la topographie, les résolutions latérale et verticale inférieure à 1Å et 0.05Å respectivement permettent d’acquérir la structure atomique d’une surface.

L’objectif de cette première section est de présenter le principe fondamental du fonctionnement d’un STM puis la description de l’instrument STM que nous avons utilisé pour obtenir les structures sur les systèmes complexes organométalliques greffés sur Au(111). L’intégration de cet instrument dans un environnement ultravide est associée à la mise en place d’éléments de transfert et d’autres instruments nécessaires à l’étude de ces systèmes auto-assemblés. Cet aspect important sera également abordé à travers cette partie.

II-2) Le principe de la microscopie à effet tunnel :

Le fonctionnement de la microscopie STM est basé sur la propriété de l’effet tunnel. C’est la capacité des électrons à quitter les états électroniques de la surface vers les états inoccupés de la pointe en franchissant une barrière de vide lorsque les deux systèmes sont suffisamment proches et sous l’effet d’une différence de potentiel. Dans ce cas, un recouvrement entre les fonctions d’onde électroniques des deux systèmes apparaît donnant naissance à un transfert électronique qui est à l’origine du courant tunnel entre la surface et la pointe. La distance entre la pointe et la surface, plus précisément entre les quelques atomes les

plus saillants de la pointe et ceux de la surface balayée, détermine véritablement le courant tunnel. Les deux grandeurs ; le courant tunnel qui peut prendre des valeurs entre 15pA et 10nA (généralement inférieures à 1.5 nA) et la distance entre la pointe et la surface constituent les paramètres fondamentaux du fonctionnement d'un STM.

Plus concrètement, lorsqu'une surface est balayée par une pointe STM pour obtenir sa structure topographique ou sa densité d'état électronique, le courant tunnel, qui est la valeur de consigne pour une boucle de contre-réaction est maintenu constant à l'aide de celle-ci. Ainsi, la boucle de contre-réaction applique des tensions appropriées sur les piézos pour maintenir le courant tunnel constant durant la durée du balayage de la surface caractérisée. Ceci revient à maintenir constante la distance entre la pointe et la surface. En effet, c'est précisément les tensions appliquées sur les piézos pour garder la hauteur constante, qui sont tracées en fonction de celles appliquées pour effectuer le balayage latérale sur la surface. Le résultat de ce mécanisme est l'obtention, à courant constant de l'image caractéristique de la structure topographique de la surface scannée.

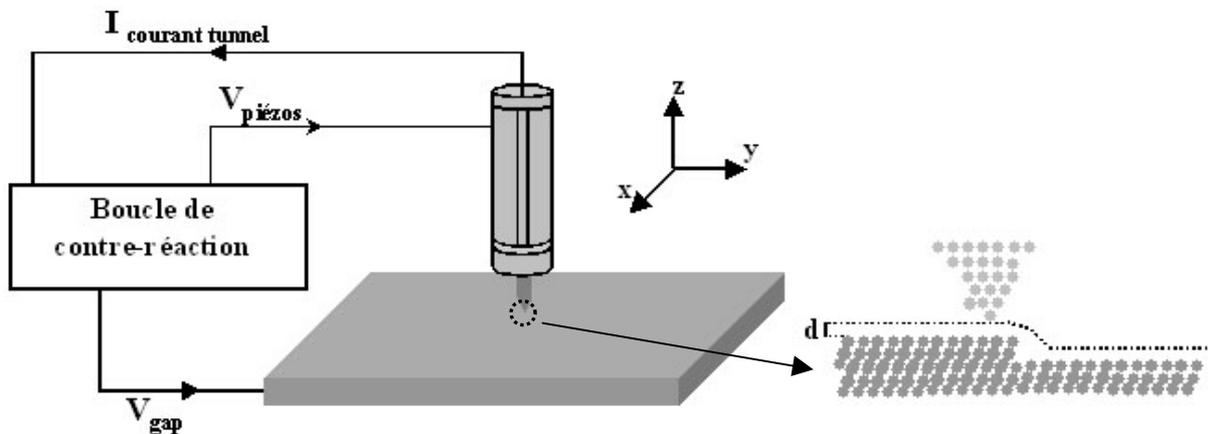


Figure II - 1 : schématisation du balayage d'une surface par une pointe STM à courant constant. : V_{Gap} correspond à la tension appliquée entre la pointe et le substrat, $V_{piézos}$ correspond aux tensions appliquées sur les segments du piézo. d est la distance entre la pointe et le substrat, elle est maintenue constante par la boucle de contre-réaction.

II-3) Théorie du courant tunnel en STM.

L'acquisition d'une image STM lors du balayage d'une surface par une pointe, se fait à courant constant. L'ajustement nécessaire au maintien de la distance entre la pointe et la surface à une valeur constante, correspond à un signal z en fonction du balayage latérale

(x,y). Le résolution du courant tunnel est déterminée par la configuration atomique des parties impliquées dans le transfert électronique entre la surface et la pointe. Plus cette structure est bien définie plus le traitement du courant tunnel distingue la structure atomique de la surface. Cette structure peut être modélisée par deux atomes individuels issus de deux électrodes métalliques différentes correspondant à la pointe et à la surface. Sous l'effet d'une différence de potentiel, lorsque la pointe et la surface sont suffisamment proches pour que le recouvrement des états électroniques des deux atomes se recouvrent, un courant tunnel apparaît entre les deux systèmes à travers ces deux atomes.

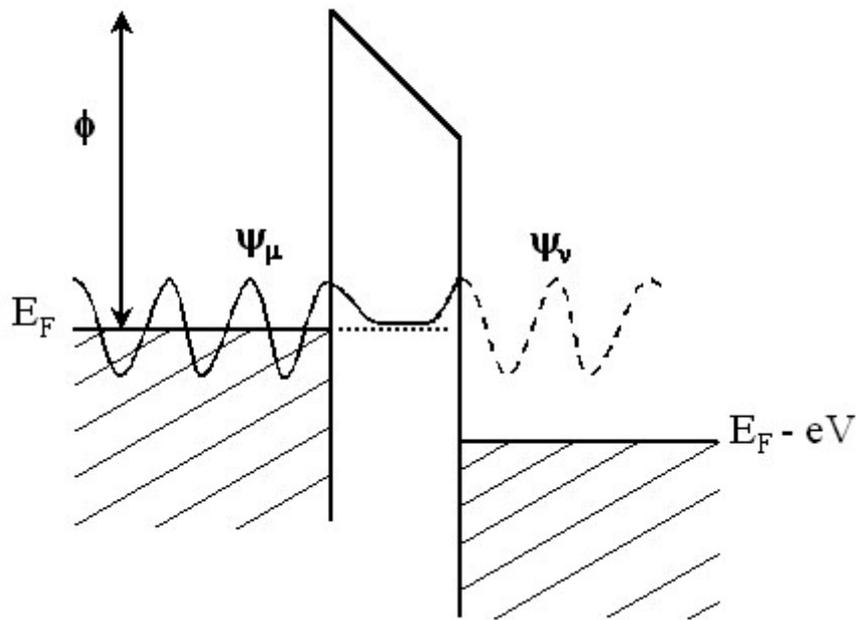


Figure II – 2 : Diagramme d'énergie illustrant l'effet tunnel entre la pointe et la surface.

En effet, par l'application d'une différence de potentiel V entre les deux systèmes à travers le gap, seuls les états de l'atome sur la surface, qui sont situés à une énergie $|e|V$ par rapport au niveau de Fermi de l'autre atome sur la pointe, participent au courant tunnel. Ce dernier est donc déterminé par le recouvrement des fonctions d'onde entre la pointe et la surface. Cette interprétation est donnée par le formalisme de Bardeen [48] pour l'effet tunnel suivant lequel le courant tunnel prend la forme suivante [49-50]:

$$I = \frac{2\pi |e|}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} [f(E_\nu) - f(E_\mu)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu + |e|V - E_\mu) \quad (\text{éq.II-1})$$

Avec $f(E_\nu)$ est la fonction de Fermi pour les états occupés au niveaux d'énergie E_ν , V la tension appliquée entre la pointe et la surface, $M_{\mu\nu}$ correspond à l'élément de la matrice tunnel entre les états ψ_μ et ψ_ν des électrodes gauche et droite respectivement. La pointe et la surface sont modélisées par ces deux électrodes. Le transfert des électrons lors du régime tunnel entre les deux systèmes, est fonction de la polarité et peut donc s'effectuer dans les deux sens.

L'élément de la matrice de transfert est donné par :

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int dS. (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad (\text{éq.II-2})$$

L'intégrale porte sur l'ensemble de la surface dont les états participent au régime tunnel.

Dans la limite des faibles tensions correspondant aux conditions normales ($kT \ll E_F$, $eV \ll E_F$), le courant tunnel peut se simplifier sous la forme [49]:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (\text{éq.II-3})$$

Dans ce cas où l'énergie principale des électrons impliqués dans le processus tunnel correspond à celle du niveau de Fermi, et dans le cas d'un modèle où le courant tunnel est établi entre la surface et un point défini à une position \mathbf{r}_0 sur la pointe l'expression du courant tunnel peut être écrite sous la forme :

$$I \propto \sum_\nu |\psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \equiv \rho(\mathbf{r}_0, E_F) \quad (\text{éq.II-4})$$

$\rho(\mathbf{r}_0, E_F)$ est la densité d'état locale de la surface du substrat au niveau de Fermi.

Ainsi, le courant tunnel est proportionnel à la densité d'état locale de la surface évaluée à une distance \mathbf{r}_0 de la pointe. Une image STM à courant constant correspond donc à une densité d'état constante en chaque point de la surface balayée. Dans le cas d'une surface métallique, la densité d'état locale mise en évidence par le courant tunnel, correspond effectivement à la structure morphologique de cette surface.

Le courant tunnel peut être exprimé plus explicitement en fonction de la distance entre la pointe et la surface en considérant les états de la surface telles que :

$$|\psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \propto \exp(-2\kappa(R + d)) \quad (\text{éq.II-5})$$

avec $\kappa = \sqrt{2m\phi/\hbar^2}$ l'inverse de la longueur d'écrantage minimum dans le vide de la fonction d'onde. ϕ représente le travail de sortie de la surface. Ceci permet d'écrire l'expression du courant tunnel sous la forme :

$$I \propto \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m\phi}.d\right) \quad (\text{éq.II-6})$$

En effet, cette expression est fondamentale dans le fonctionnement de la microscopie à effet tunnel. Elle traduit la dépendance exponentielle du courant tunnel en fonction de la distance entre la pointe et la surface. De ce fait, pour une valeur typique de $\kappa = 1.1\text{\AA}^{-1}$ correspondant à un travail de sortie $\phi = 4.5\text{ eV}$, la dépendance exponentielle implique une variation d'un ordre de magnitude du courant tunnel pour une variation de la distance entre la pointe et la surface d'une valeur de 1\AA . Par conséquent, l'élément permettant de maintenir cette distance constante lors du balayage d'une surface par STM doit être parfaitement efficace. Il s'agit de la boucle de contre réaction qui par l'application de tensions appropriées sur les segments du piézo permet un balayage à courant constant. Ainsi, les paramètres permettant de contrôler cette boucle de contre réaction doivent être parfaitement établis pour obtenir la résolution atomique de la structure analysée. Les perturbations tels que les bruits ou les vibrations influencent dramatiquement cet élément ce qui éloigne la possibilité d'obtenir une résolution atomique ou tout simplement un courant tunnel stable.

II-4) Spectroscopie

En plus de la structure topographique d'une surface, la microscopie à effet tunnel permet de décrire directement les spectres des états de surface. Cette mesure utilise la proportionnalité entre le courant tunnel et la densité d'état de la surface. Les mesures de spectroscopie par STM sont effectuées par la mesure du courant tunnel en fonction de la différence de potentiel entre la pointe et la surface. Les valeurs du courant tunnel peuvent être acquises en un seul point ou sur l'ensemble des points de la surface en fonction de la tension. Pour permettre le balayage d'un intervalle de tensions et enregistrer la valeur du courant tunnel $I(V)$ en chaque point de la surface, la boucle de contre réaction est neutralisée durant ce processus de spectroscopie.

En réalité les mesures de spectroscopie $I(V)$ ne représentent pas exclusivement les densités d'état de la surface, puisque le courant tunnel dépend à la fois de la tension appliquée et de la distance entre la surface et la pointe. L'inverse de la longueur d'écrantage κ de la fonction d'onde est fonction de l'amplitude de la barrière de vide qui dépend de la tension appliquée entre la pointe et la surface. Initialement, les états situés au niveau de Fermi sont maintenus à une barrière d'amplitude ϕ . Par l'application d'une tension V , les états supérieurs au niveau de Fermi se retrouvent soumis à une barrière sous la forme suivante :

$$\phi' = \phi - |eV|/2 \quad (\text{éq.II-7})$$

et l'inverse de la longueur d'écrantage devient :

$$\kappa = \sqrt{2m\phi'/\hbar^2} \quad (\text{éq.II-8})$$

Le courant tunnel peut être exprimé suivant la forme [51]:

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F + |e|V} dE \rho_S(r_T, E) \rho_T(E - |e|V) \quad (\text{éq.II-9})$$

avec ρ_T la densité totale de la pointe, et ρ_S la densité d'état locale de la surface qui peut être exprimée en fonction de a barrière de vide :

$$\rho_S(r_T, E) \sim \rho_S(E) \exp\left[-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m(\phi - E + \frac{1}{2}|e|V)}\right] \quad (\text{éq.II-10})$$

En effet, pour extraire la densité d'état de surface $\rho_S(E)$ du signal total du courant tunnel qui intègre aussi la barrière de vide et la distance d , il est commode de tracer (dI/dV) en fonction de V [52-53].

II-5) Instrumentation :

II-5-1) L'instrument STM

L'instrument STM que nous avons installé est un appareil Omicron[®] (2003) destiné à fonctionner en ultravide à trois températures : ambiante, température d'hélium (4K) et température d'azote (77K). Ce appareil a été intégré dans un environnement ultravide contenant une chambre de préparation équipée d'instruments de préparation et de traitement d'échantillons. L'ensemble de l'instrument STM est maintenu à la température de l'échantillon par un dispositif d'isolation thermique avancé permettant ainsi une grande stabilité thermique. En plus, le dispositif anti-vibrations incorporé dans cet instrument permet d'éliminer les perturbations extérieures. Ces deux propriétés contribuent à la grande stabilité du courant tunnel lors de l'acquisition des mesures STM.

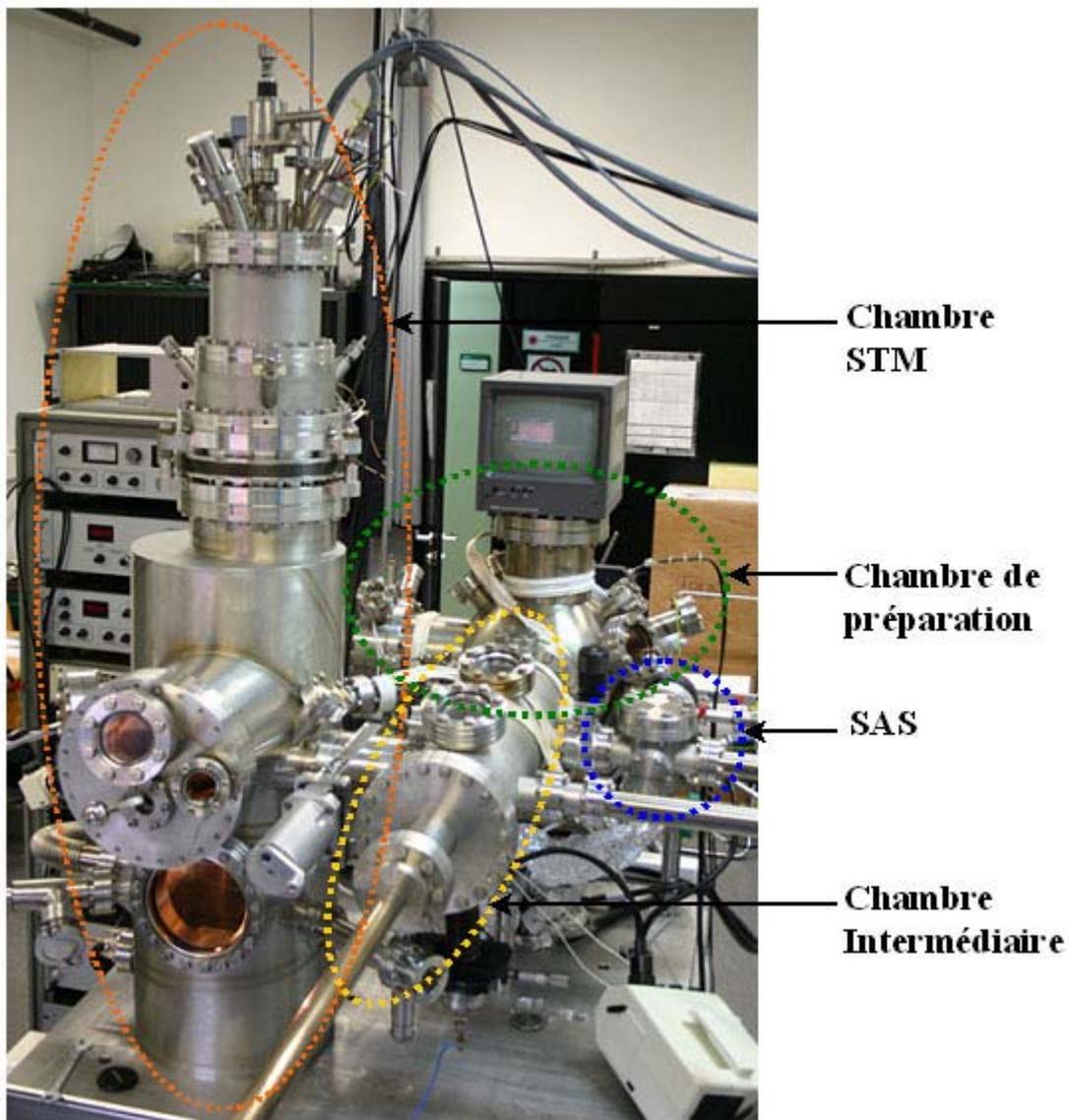


Figure II – 3 : L'ensemble de l'installation UHV.

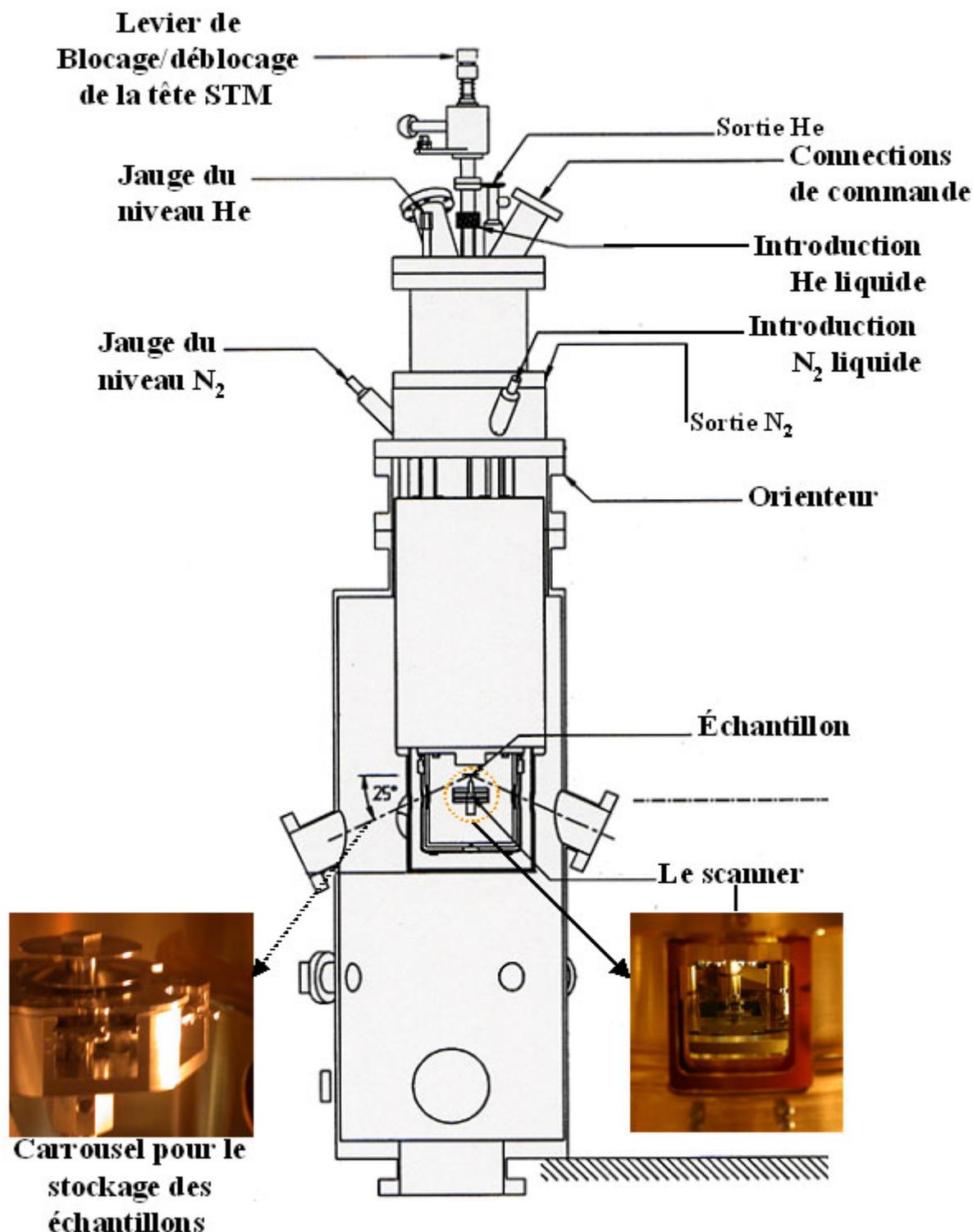


Figure II – 4 : Représentation schématique de l'aspect instrumental de la STM.

Sur le plan instrumental, l'obtention des images STM sur les systèmes métalliques et organométalliques étudiés, avec une grande résolution (jusqu'à la résolution atomique), est liée au dispositif permettant de découpler uniquement la socle STM de l'ensemble de l'instrument. Ce mécanisme est basé sur la suspension du socle STM par trois

ressorts souples dont la fréquence de résonance est de l'ordre de 2Hz. En plus les vibrations éventuelles de ce système de suspension sont éliminées par un autre dispositif d'isolation obtenu par un courant non périodique de Foucault. Ce procédé est produit par des plaquettes réparties parallèlement à des petits aimants permanents. Les plaquettes sont disposées d'une manière circulaire autour de la tête STM. En effet, juste avant de déclencher la procédure d'approche vers le régime tunnel, la tête STM est déblocquée et par conséquent le scanner ainsi que l'échantillon se retrouvent presque « flottants » puisqu'ils ne sont reliés au reste de l'instrument qu'à travers les trois ressorts.

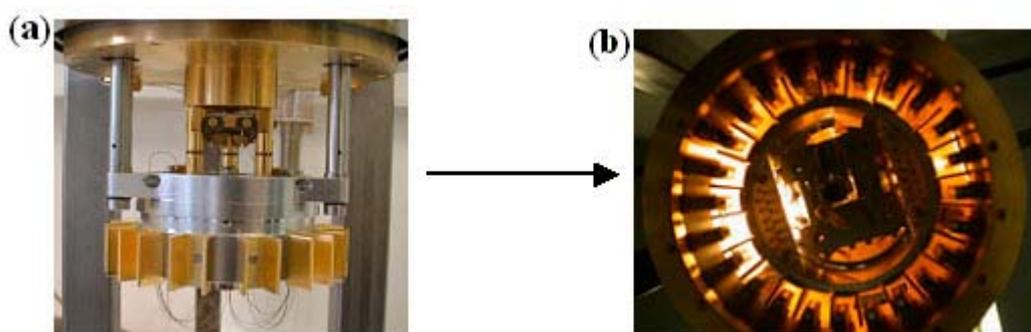


Figure II – 5 : (a) : Image de la tête STM avec les plaquettes d'isolation. (b) image de la tête STM après son introduction dans le cylindre contenant les aimants permanents.

Le vide au sein de la chambre STM est maintenu à une pression dans le domaine de 10^{-11} mbar. Le spectromètre de masse installé également au sein de cette chambre fournit les pressions partielles des espèces chimiques présentes, ce qui permet de contrôler efficacement le vide dans cette enceinte.

II-5-2) Traitement thermique des échantillons *in situ*.

La présence d'un dispositif de chauffage au sein de la chambre de préparation, permet de procéder à des traitements thermiques *in situ* et de pouvoir les caractériser par la suite à l'aide du STM. Les deux enceintes STM et de préparation communiquent à travers une chambre intermédiaire. Le système de chauffage *in situ* est un élément essentiel dans le processus de préparation des échantillons que nous avons étudiés. Ainsi, ce dispositif a été utilisé pour chauffer les échantillons d'acides organosulfures greffés sur l'or afin de déterminer leur stabilité thermique et la température de désorption. Il est

également utilisé pour effectuer le recuit des systèmes organométalliques et suivre par STM le résultat de ce processus.

Le bombardement électronique est le mode de chauffage appliqué dans ce dispositif. Il est obtenu par un filament en tungstène, situé à une distance de 0.5 mm en dessous du support de l'échantillon, et parcouru par un courant appliqué par une alimentation basse tension. Puis à l'aide d'une haute tension, 800V, appliquée entre le filament et le support, les électrons sont accélérés ce qui conduit au chauffage de l'échantillon. Ce dernier est parfaitement contrôlé à l'aide d'un thermocouple.

III) La Spectroscopie de photoélectrons XPS :

III- 1) Introduction :

La Spectroscopie de photoélectrons XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de la composition et de l'état électronique d'une surface sur une profondeur de quelques nm. Elle est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis à partir d'une profondeur de $\sim 30 \text{ \AA}$ sous l'effet d'une excitation par des photons X. En réalité, la profondeur à partir de laquelle sont extraits les photoélectrons, est fonction du libre parcours moyen. Ainsi, L'intensité des photoélectrons est atténuée exponentiellement suivant l'équation suivante :

$$I = I_0 \exp(-d / \lambda \cos \theta) \quad (\text{éq.II-11})$$

En effet, l'intensité des photoélectrons éjectés sur la surface peut être décrite pour un angle $\theta = 0^\circ$ suivant les valeurs suivantes :

- Pour $d = \lambda$, $-Ln(I/I_0) = 0.367$ ce qui montre que l'intensité détectée correspond à 63.3 % des photoélectrons qui proviennent d'une profondeur équivalente à une fois leur libre parcours moyen.
- Pour $d = 2\lambda$, $-Ln(I/I_0) = 0.136$, ce qui correspond 86.4% de l'intensité détectée.
- Pour $d = 3\lambda$, $-Ln(I/I_0) = 0.050$. Enfin, ceci traduit que 95% du signal obtenu en XPS provient des photoélectrons ayant parcouru une distance équivalente à trois fois leur libre parcours moyen.

La loi de décroissance exponentielle du signal de photoémission conduit à des épaisseurs analysées de l'ordre de trois fois le libre parcours moyen [54]. Ceci fait de la spectroscopie de photoélectrons XPS une technique de surface par excellence.

L'analyse d'une surface par la technique XPS aboutit à trois résultats essentiels :

- a) Une analyse élémentaire semi-quantitative des couches superficielles à partir des intensités des espèces chimiques présentes. Ceci conduit à la détermination de la concentration de ces éléments et par la suite à leur rapports stœchiométriques.
- b) La détermination de l'état chimique des espèces par l'interprétation des déplacements des énergies de liaison et par la description de la structure des spectres.
- c) La détermination de la qualité de la surface grâce à la possibilité de mettre en évidence la présence des impuretés.

III- 2) Principes fondamentaux :

III- 2- 1) Loi de conservation de l'énergie :

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons XPS est basé sur l'effet photoélectrique. Il s'agit de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau de photons X qui provoquent l'éjection d'électrons (photoélectrons) dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie des photons incidents. La méthode XPS consiste donc à mesurer l'énergie cinétique des électrons émis par cet échantillon au moyen d'un analyseur. L'énergie cinétique E_C de ce photoélectron est directement reliée à son énergie de liaison E_B et à un travail de sortie ϕ par la relation de conservation éq.II-12:

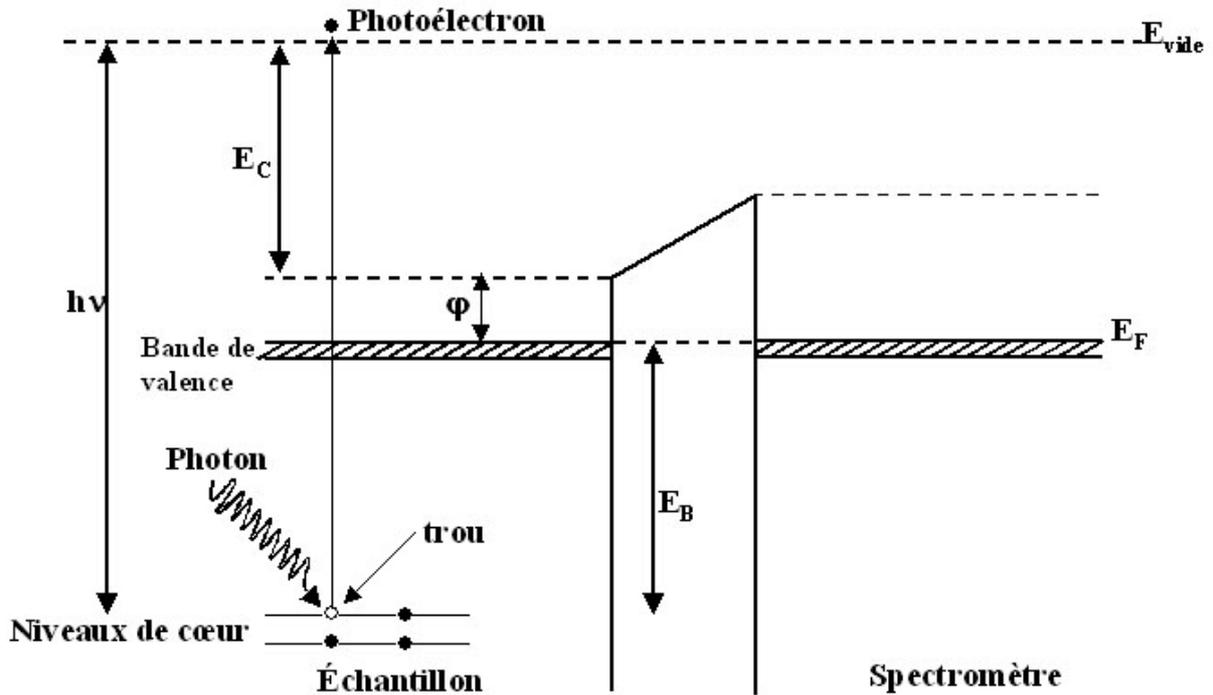


Figure II – 7 : Diagramme d'énergie XPS et schéma de principe du phénomène de photoémission

$$h\nu = E_c + E_B + \phi \quad (\text{éq.II-12})$$

L'absorption de photons par les niveaux de cœur entraîne un processus de ionisation des atomes. En effet, les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique. Le spectre de photoélectrons représente le nombre d'électrons en fonction de leur énergie de liaison.

III – 2 – 2) Processus de photoémission :

D'une façon phénoménologique, le processus de photoémission (figure II-7) pour un solide peut se décomposer en trois étapes successives [55]:

- a) Photoexcitation des électrons : c'est la photoionisation d'un électron qui est excité d'un niveau lié vers un état libre.
- b) Le transport de l'électron vers la surface de l'échantillon. Au cours de cette étape, il subit des interactions avec la matière sous la forme de collisions avec les électrons, les

plasmons,...[54][56] L'ensemble de ces interactions se traduit par l'existence d'un libre parcours moyen, qui est la distance moyenne au-delà de laquelle l'électron ne s'échappera pas du solide sans subir de pertes d'énergie. Ces interactions inélastiques contribuent à l'existence d'un fond continu au voisinage du pic principal de photoémission.

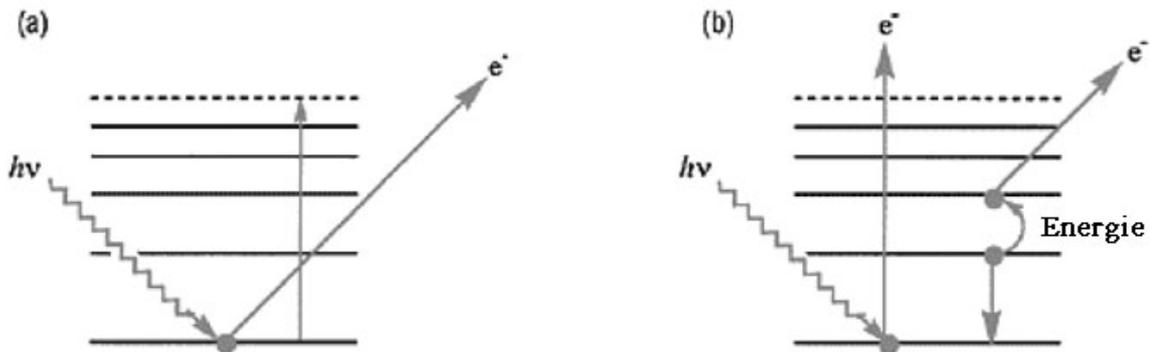


Figure II - 8 : interaction du photoélectron éjecté avec le milieu.

- c) Franchissement de la surface de l'échantillon par le photoélectron éjecté. Cette étape peut être accompagnée d'un mécanisme de réflexion ou de réfraction. L'impulsion de cet électron varie en fonction du travail de sortie. Des phénomènes de collisions inélastiques peuvent également apparaître en surface (plasmons de surface ...).

III – 2 –3) Analyse quantitative en XPS :

L'analyse quantitative d'une surface par XPS est basée sur le principe que la probabilité d'ionisation (section efficace) d'un niveau de cœur au sein d'un élément est pratiquement indépendante de l'état de valence correspondant. Ainsi, l'intensité est proportionnelle au nombre d'atomes dans le volume analysé. En fait, l'intensité est définie par l'intégrale sur l'ensemble de l'aire occupée par la distribution d'un pic de photoémission. L'analyse du spectre XPS d'un matériau donné permet d'identifier l'ensemble des éléments présents en sa surface car chaque espèce est caractérisée par un ensemble de niveaux de cœur et d'énergies de liaisons bien définis. En effet, l'analyse quantitative par XPS de la surface d'un échantillon solide peut être utilisée pour déterminer la concentration d'un élément chimique à la surface de cet échantillon. Cette analyse découle de l'analyse de l'intensité d'un

photoélectron émis avec une énergie cinétique E_C . De ce fait, pour un élément A donné, l'intensité d'un photoélectron éjecté à partir d'un niveau de cœur K peut s'écrire [54][57]:

$$I_A(K) = \sigma_A \cdot D(E_C) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \iiint_{x,y,z} L_A(\gamma) J_0(x,y) \cdot T(x,y,\gamma,\varphi, E_C) \cdot n_A(x,y,z) \exp\left[-\frac{z}{\lambda_M(E_C) \cos\theta}\right] dx dy dz d\gamma d\varphi$$

(éq.II-13)

σ_A est la section efficace de photoionisation du niveau de cœur K de l'élément A .

$D(E_C)$ est le facteur d'efficacité de la détection d'un électron d'énergie cinétique E_C .

$L_A(\gamma)$ est le terme de l'asymétrie angulaire de l'intensité émise par rapport à un angle γ entre la direction des photons incidents et celle de la détection par l'analyseur [58].

φ est l'angle azimutal.

θ est l'angle formé par la normale à la surface de l'échantillon et le spectromètre.

$J_0(x,y)$ correspond aux flux de photons incidents sur la surface (x,y) .

$n_A(x,y,z)$ est la densité des atomes de l'élément A à la position (x,y,z) .

$\lambda_M(E_C)$ est le libre parcours moyen de l'électron émis dans la matrice M contenant l'élément A .

En réalité l'intégration de l'intensité suivant l'ensemble de ces variables peut être simplifiée vers une bonne approximation. Le spectromètre a généralement une faible ouverture et la zone analysée sur l'échantillon est uniformément illuminée par les photons incidents. En plus la géométrie du spectromètre est bien définie ce qui permet de fixer les angles γ et θ . Ceci conduit à une forme plus simple de l'intensité :

$$I_A = \sigma_A \cdot D(E_C) L_A(\gamma) J_0 n_A \lambda_M(E_C) \cos\theta \cdot G(E_C)$$

(éq.II-14)

$G(E_C)$ est la transmission du spectromètre.

Le spectromètre fonctionne habituellement avec une énergie passante constante ce qui permet d'ignorer le facteur $D(E_C)$ dans le traitement.

En plus de ces aspects expérimentaux, l'utilisation des rapports d'intensités permet de s'affranchir de la contribution du flux J . Les valeurs des sections efficaces et des libres parcours moyens utilisées correspondent aux celles établies théoriquement dans les tables. Par

conséquent, l'exploitation de ces rapports d'intensité conduit à la détermination de la composition d'une surface et à la stœchiométrie des espèces présentes.

III – 2 – 4) Analyse de l'environnement chimique d'un atome par XPS

Les énergies de liaison des niveaux de cœur pour un atome donné, présentent souvent de faibles décalages ou shift (quelques eV) par rapport à leur valeurs de référence. Cette variation dépend de l'état chimique (état d'oxydation, environnement moléculaire ...) de l'atome. Ainsi, la modification de l'état d'un atome sur la surface est associée à une variation de sa structure électronique qui se traduit par un shift au niveau de son énergie de liaison. De la même manière, lorsque l'environnement de cet atome subit une variation donnée, son énergie de liaison présente un déplacement par rapport à sa valeur de référence.

Généralement les déplacements chimiques sont décrits par les variations des orbitales d'énergie de l'état initial. L'énergie de liaison E_B peut être alors exprimée en fonction d'une énergie d'orbitale ε et d'une contribution E_R appelée énergie de relaxation. Cette dernière correspond à la réorganisation des orbitales atomiques lors du processus de ionisation.

$$E_B = -\varepsilon - E_R \quad (\text{éq.II-15})$$

Alors, la variation de l'énergie de liaison d'un atome suivant deux environnements différents :

$$\Delta E_B = -\Delta\varepsilon - \Delta E_R \quad (\text{éq.II-16})$$

Le déplacement chimique $\Delta\varepsilon$ est une légère variation des énergies de niveaux de cœur d'un atome en fonction de son environnement chimique. Il exprime un changement dans la coordination d'un atome par rapport à son environnement chimique. L'origine de ce déplacement peut être simplement décrite dans le cadre d'un modèle faisant intervenir des charges électrostatiques [54]. L'énergie de relaxation ΔE_R du système lors de l'ionisation d'une orbitale dépend fortement de la structure électronique du composé. Elle décrit l'évolution des autres électrons du système due à l'apparition d'un trou positif créé lors du départ d'un électron. On distingue la relaxation intra-atomique qui concerne les orbitales qui ne participent pas à la liaison chimique, de la relaxation extra-atomique qui concerne les

électrons participant à la liaison chimique. Dans le processus de relaxation intra-atomique, le départ d'un électron à partir d'une orbitale interne revient à diminuer la charge d'écran pour les électrons externes. Ces derniers ressentent un potentiel plus attractif qui a pour effet de resserrer leur orbitale autour du noyau. La relaxation extra-atomique correspond à l'écrantage d'un trou par les électrons de valence impliqués dans les liaisons chimiques. Pour les métaux, ce dernier effet est de l'ordre de 5-10 eV. Il se manifeste par un flux de charges électroniques du milieu environnant vers l'atome ionisé.

III – 3) Instrumentation :

La pression de l'environnement ultravide de l'instrument XPS utilisé est maintenue dans le domaine de 10^{-10} mbar. Les caractéristiques essentielles de cet instrument que nous avons utilisé pour la caractérisation de nos échantillons sont les suivantes :

- L'analyseur :

Il s'agit d'un analyseur hémisphérique VSW de type HA ayant un rayon de 150 mm. Il fonctionne suivant un mode d'énergie passante constante, FAT (pour *Fixed Analyser Transmission*). Cette propriété se traduit par une résolution en énergie qui reste constante lors des mesures. Cet analyseur peut fonctionner sur un intervalle d'énergie de $0 \rightarrow 5$ eV.

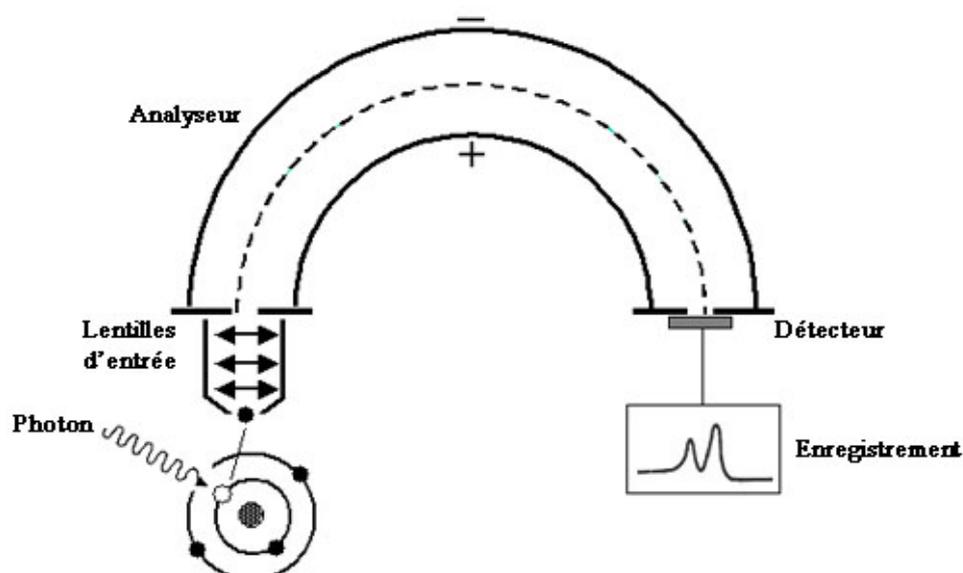


Figure II – 9 : l'analyseur XPS.

▪ Le détecteur :

Ce détecteur est multicanaux. Il est constitué de 16 canaux parallèles. De ce fait, lors de l'acquisition des photoélectrons, 16 valeurs d'énergies sont prises simultanément ce qui a pour effet l'augmentation de la sensibilité de mesure.

▪ La source des rayons X :

Il s'agit d'une source monochromatique avec la raie Al K α d'énergie 1486,6 eV. La largeur de cette raie est de 0.35 eV. L'avantage de cette raie monochromatique est l'absence d'émissions secondaires de plus faible intensité vers l'échantillon. Compte tenu de cette propriété, les structures satellites de faibles énergies liées à l'excitation des niveaux de cœur par les émissions secondaires, ne peuvent pas apparaître sur les spectres XPS obtenus. Ces structures secondaires quand elles existent, apparaissent à des valeurs d'énergie décalées de 10 eV par rapport au pic principal avec une amplitude d'intensité de 10% par rapport à celle de ce pic principal.

L'anode d'aluminium est utilisée avec une tension de 13 kV et un courant d'émission de 20 mA.

IV) Magnétomètre à SQUID :

L'ensemble des mesures d'aimantation que nous avons effectué sur les molécules Mn₁₂Piv₁₆ dans leur état cristallin puis après leur greffage sur la surface d'or Au(111), a été obtenu au moyen d'un SQUID MPMS-XL de Quantum Design[®]. Les molécules Mn₁₂Piv₁₆ sont des systèmes superparamagnétiques au dessus de leur température de blocage (3K). En effet, ce SQUID a été utilisé à très basse température (1.8K - 4K) pour la caractérisation des propriétés magnétiques de ces systèmes.

Le SQUID est un détecteur de champ magnétique d'une grande sensibilité fondé sur la conversion d'une petite variation de flux (bien inférieure au quantum de flux ($\Phi_0=h/2e$) difficile à détecter, en une variation de tension mesurable et donc au moment magnétique de

l'échantillon. Ce dispositif est basé sur deux phénomènes physiques, la quantification du flux dans un anneau supraconducteur et l'effet Josephson.

IV – 1) Le principe de fonctionnement :

Le fonctionnement de ce SQUID est fondé sur la contribution de quatre composants supraconducteurs :

- a. Le solénoïde supraconducteur : c'est l'élément qui assure la production du champ magnétique. Ce composant situé autour de l'échantillon, peut fournir des champs magnétiques très intenses ($-5 \text{ T} \rightarrow +5 \text{ T}$ pour notre SQUID). Cet aimant est construit comme une boucle supraconductrice complètement fermée qui permet de maintenir un courant permanent sans aucune alimentation durant toute la période de mesure.
- b. Le blindage magnétique ou écran : c'est un tube cylindrique supraconducteur qui entoure le composant SQUID pour l'isoler de tout champ magnétique extérieur et du champ appliqué par l'aimant supraconducteur. Il s'agit d'un élément indispensable, car le SQUID est extrêmement sensible à toute fluctuation de champ magnétique.
- c. L'anneaux de détection : C'est un filament supraconducteur placé à l'intérieur de l'écran. Il s'agit du gradientmètre de second ordre formé par la succession de trois bobines coaxiales tournant alternativement dans sens puis dans un autre. Ces boucles sont centrées par rapport à l'aimant et entourent la chambre où se trouve l'échantillon.
- d. Le SQUID : Il est constitué d'un anneau supraconducteur interrompu dans les deux branches par une mince couche d'isolant correspondant à une jonction Josephson. Ce filament couple le courant induit dans les boucles de détection au détecteur SQUID, qui agit en convertisseur courant-tension : il produit une tension de sortie strictement proportionnelle au courant d'entrée.

En effet, pour effectuer une mesure au SQUID, l'échantillon placé au centre de l'anneau de détection, subit un mouvement linéaire progressif à l'intérieur de ces boucles supraconductrices. Les anneaux de détection, le SQUID et les fils de connexion forment un circuit supraconducteur fermé. Ainsi, chacun de ces déplacements induit une variation de flux dans les boucles et modifie le courant qui parcourt le circuit supraconducteur. L'amplitude crête-à-crête de la variation de ce flux est directement proportionnelle au moment magnétique

de l'échantillon à mesurer. Puisque le SQUID fonctionne comme un convertisseur courant-tension, la mesure de sa tension de sortie qui est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon, fournit l'aimantation de cet échantillon.

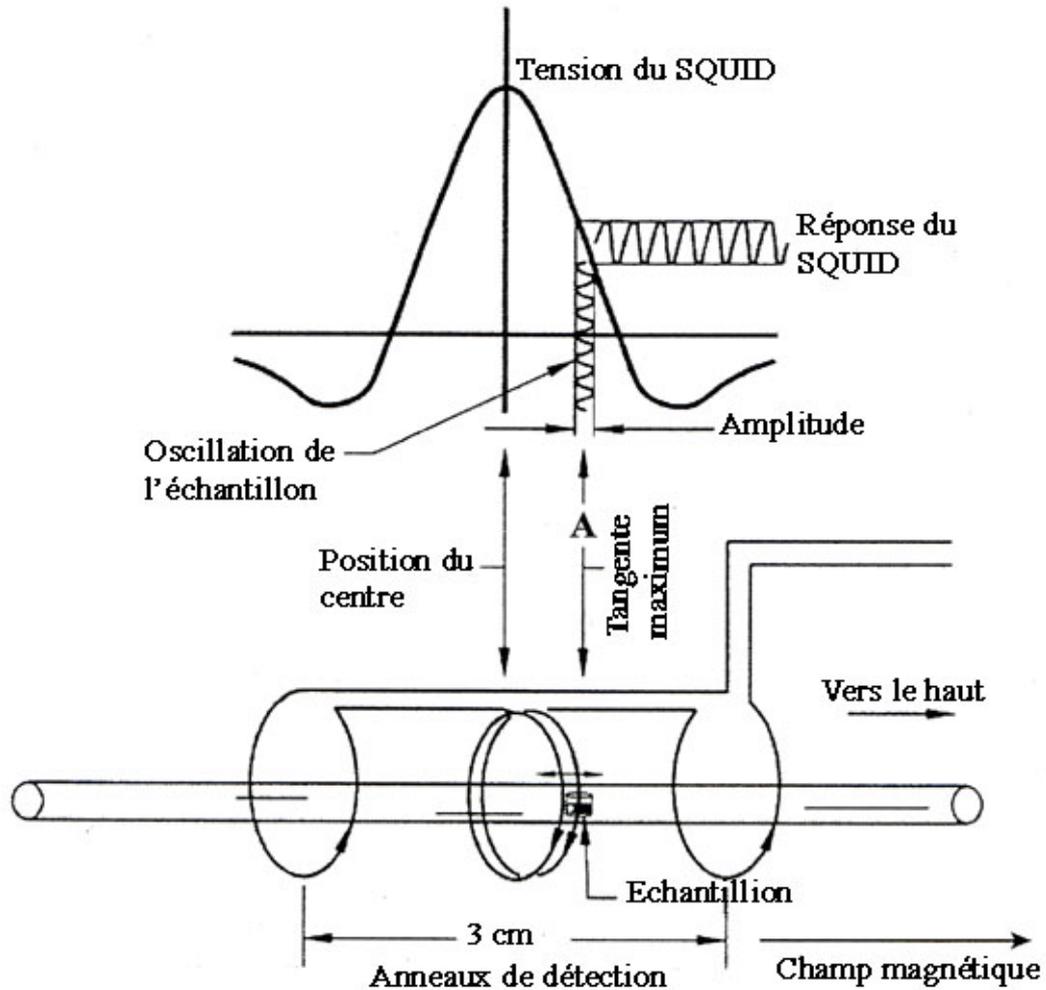


Figure II - 10 : principe de fonctionnement d'un magnétomètre à SQUID.

Chapitre III

Interactions entre une molécule et une surface solide :

I) Introduction :

La croissance d'un film homogène par adsorption d'un ensemble de molécules sur une surface solide, s'effectue par la mise en œuvre d'un processus d'interactions entre les atomes du substrat et ceux des molécules suffisamment proches de la surface. Le processus à travers lequel ces deux systèmes sont mis en contact puis liés par une liaison chimique, ne peut se réaliser que si les forces à l'origine de cette interaction sont suffisantes pour franchir une barrière d'énergie à la surface du substrat. La stabilité de la liaison entre les deux éléments et l'équilibre du système sont réellement établis lorsque les forces attractives et répulsives se compensent parfaitement. Les forces impliquées dans le processus d'interaction entre les molécules adsorbées et le substrat permettent de maintenir les liaisons établies et assurent la stabilité du système obtenue. L'amplitude et la nature de ces interactions définissent la solidité de la structure et contrôlent les propriétés mises en commun entre les deux systèmes. Ainsi, une molécule occupant une position d'équilibre ne peut être dissociée des atomes du substrat que par l'application d'une force extérieure ou d'une énergie thermique suffisante.

Cependant, l'obtention d'une structure ordonnée à partir de l'adsorption d'une assemblée de molécules sur le substrat, est conditionnée par la présence d'autres forces telles que les interactions intermoléculaires. Par conséquent, une architecture stable et organisée sur la surface peut être accomplie par l'action conjuguée des interactions molécules-substrat et

molécules-molécules. En fait, la structure atomique du substrat peut influencer la disposition des molécules adsorbées sur cette surface. Dans le cas d'une interaction forte entre les molécules et le substrat lors de l'adsorption, la structure obtenue adopte une combinaison des paramètres du substrat après un recouvrement maximale. Ce mécanisme permet l'assemblage des molécules suivant une structure organisée.

II) Les forces d'interaction avec une surface :

Les forces impliquées dans le processus d'adsorption sur une surface sont fondamentalement équivalentes à celles décrivant les interactions entre les atomes ou les molécules. Ces forces sont basées sur des éléments attractifs et répulsifs qui se compensent parfaitement lorsqu'une molécule occupe sa position d'équilibre sur un substrat. La structure électronique des molécules et de la surface déterminent la nature des interactions liées à la mise en place du processus d'adsorption. Ainsi, le rapprochement des deux systèmes implique une modification dans leur structure électronique. L'ampleur de cette réaction définit la nature de la liaison chimique établie entre les molécules et les atomes du substrat. En réalité, la portée de ces interactions dépend principalement du recouvrement entre le nuage électronique associé à la liaison chimique et la distribution électronique de la surface. En effet, les forces d'adsorption peuvent être classées en deux régimes.

Le premier groupe de ces interactions correspond à une adsorption faible ou physisorption. Il s'agit d'une interaction dans laquelle la structure électronique des molécules adsorbées, ne subit qu'une légère variation. Dans ce cas, le recouvrement de la distribution de la densité électronique est négligeable à la surface du substrat. Par conséquent, aucune liaison chimique forte ne peut être établie entre les molécules adsorbées et le substrat. La physisorption conserve donc la nature chimique des molécules adsorbées. Les interactions entre les deux systèmes sont accomplies essentiellement par des forces attractives de van der Waals. L'adsorption de molécules suivant cette catégorie d'interactions est soumise à des forces répulsives. Ces dernières sont principalement d'origine quantique. Elles sont basées sur les répulsions associées au début d'un recouvrement entre les fonctions d'onde lors du rapprochement entre les molécules et les atomes du substrat. L'énergie thermique associée à cette forme d'adsorption est typiquement inférieure à 1 eV.

Le deuxième type d'interactions correspond à la chimisorption qui est basée sur l'établissement des liaisons chimiques fortes entre les molécules et le substrat. Ces forces sont, d'une part, caractérisées par une variation substantielle dans la structure électronique des molécules adsorbées et d'autre part, par une distorsion significative dans la distribution de la

densité électronique dans la région adjacente entre les molécules et les atomes du substrat. Ainsi, le recouvrement entre les électrons moléculaire et les électrons issus de la bande valence ou du conduction de la surface, est très important. L'adsorption suivant ce mode d'interaction peut impliquer un changement dans l'identité des molécules reliées aux atomes du substrat. L'adsorption par chimisorption est caractérisée par une énergie thermique équivalente à celle impliquée dans le cas d'une réaction chimique. Cette énergie est supérieure ou égale à 1 eV.

La structure de la surface est un élément essentiel pour l'adsorption et la diffusion des molécules. Indépendamment de la nature chimique des atomes du substrat, la caractéristique structurelle définie par l'arrangement atomique cristallin et la présence des défauts, influence considérablement le processus d'adsorption. Le changement au niveau des propriétés de la surface n'est pas due uniquement à la modification naturelle de la structure atomique entre le massif et la surface mais surtout à l'apparition des structure défauts inhérentes à l'équilibre thermodynamique des atomes du substrat. En outre, l'adsorption des molécules peut induire des transformations importantes dans la structure périodique des atomes du substrat et induire ainsi des défauts plus au moins importants suivant la nature des liaisons établies avec la surface.

II-1) Le potentiel d'interaction :

L'énergie de liaison entre deux atomes isolés peut être généralisée sous forme d'un potentiel d'énergie $\phi(r)$ donné par [59]:

$$\phi(r_{ij}) = -\frac{\varepsilon}{(n-m)} \left[n \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^m - m \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \right] \quad (\text{éq.III-1})$$

C'est une équation semi-empirique où r_{ij} est la distance interatomique, r_0 donne la position d'équilibre de r_{ij} pour laquelle $d\phi/dr_{ij} = 0$. n et m sont des entiers et ε correspond à une valeur d'équilibre du potentiel ϕ pour $r_{ij} = r_0$. Cette position d'équilibre décrit la partie attractive du potentiel d'énergie entre les deux atomes. Elle est donc obtenue à une distance entre la molécule adsorbée et le substrat pour laquelle les forces attractives dominant ou composent les forces répulsives. Le terme attractif, par convention le terme négatif, dans le potentiel a pour origine des forces de dispersion basées sur des interactions électromagnétiques. Ces

forces apparaissent lorsque le moment dipolaire formé par les électrons induit des moments résonnants qui sont en phase avec les moments de l'atome adjacent. Ainsi, la formation d'un recouvrement locale entre les deux structures électroniques entraîne la mise en place des forces attractives entre les deux atomes.

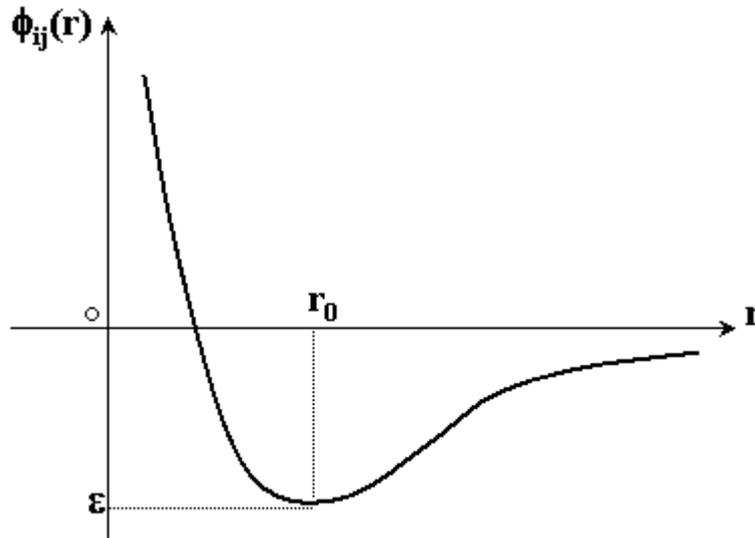


Figure III-1 : Potentiel d'interaction en fonction de la distance r entre un atome et une surface.

Le calcul de l'énergie de dispersion associée à ces interactions peut être obtenu en utilisant la théorie de la mécanique quantique en perturbation. En considérant des atomes individuels sans la contribution de la résultante du moment angulaire et dont la perturbation est donnée par les interactions entre les dipôles, l'énergie de dispersion E_d correspond au deuxième terme de la perturbation [60]:

$$E_d = -\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (\text{éq.III-2})$$

C_{ij} étant une constante qui est fonction des niveaux d'énergie atomique et des probabilités de transition des électrons entre ces niveaux. r_{ij} est la distance entre les deux atomes i et j . De ce fait, il existe une distance suffisamment large pour laquelle les moments résonnants des deux atomes sont en phase. Ce retard de phase conduit à l'apparition des forces attractives dites de van der Waals.

L'équilibre de l'atome adsorbé est également associé à la présence de forces répulsives. L'apparition de ces interactions est due au recouvrement des fonctions d'ondes entre deux

atomes adjacents. Lorsque ces atomes sont suffisamment proches, l'énergie répulsive associée à leurs interactions peut être écrite sous cette forme :

$$E_r = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \quad (\text{éq.III-3})$$

où A et ρ sont des constantes. Cette équation est généralement satisfaisante pour rendre compte des interactions répulsives dans le processus d'adsorption même s'il existe une autre équation qui donne l'énergie de répulsion entre deux atomes :

$$E_r = C_R \cdot r_{ij}^{-n} \quad (\text{éq.III-4})$$

Ce terme est celui qui apparaît dans le potentiel d'interaction de l'équation (III-1). n étant une constante qui peut prendre des valeurs entières suivant la nature des atomes impliqués dans l'adsorption. En effet, $n = 9$ est une valeur décrivant plus particulièrement les métaux. D'après les études de Lennard-Jones, la plupart des systèmes cristallins sont décrit par des valeurs de $n = 12$. En effet, dans le cas où $n = 12$ et $m = 6$, le potentiel d'interaction (III-1) est dit potentiel de Lennard-Jones [61].

Finalement, en utilisant l'expression de l'énergie de répulsion donnée par l'équation (III-3), le potentiel d'interaction devient :

$$\phi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - 6\rho} \left[\frac{6}{\rho} \exp\left(\frac{1}{\rho} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_0}\right)\right) - \left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^6 \right] \quad (\text{éq.III-5})$$

II-2) Les forces d'interaction entre les molécules et la surface d'adsorption :

Les forces impliquées dans un processus d'adsorption pour un ensemble d'atomes en interaction avec une surface solide, peuvent être décrites par le principe d'addition. Il s'agit d'estimer les forces d'interactions entre un atome adsorbé et la surface solide en effectuant une sommation sur tous les atomes et le substrat. De ce fait, l'énergie potentielle totale d'un atome adsorbé par rapport à une surface est donnée par :

$$\Phi_d = \sum_l \phi_l \quad (\text{éq.III-6})$$

Avec ϕ_l le potentiel d'interaction entre l'atome adsorbé et le lème atome situé sur la surface du substrat.

Pour donner une forme plus précise à cette énergie potentielle, on considère d'abord les forces de dispersion. Si la distance entre l'atome et le substrat est supérieure à l'espace interatomique entre les atomes adsorbés sur la surface du substrat. Le potentiel (III-6) devient :

$$\Phi_d = -\int C_{ij} r^{-6} N \cdot d\Omega \quad (\text{éq.III-7})$$

Avec N le nombre d'atomes du substrat par unité de volume et $d\Omega$ un élément de volume de la surface à une distance r de l'atome adsorbé. L'intégrale est calculée sur un volume du substrat qui est pris un demi-plan infini. En considérant le nombre d'atomes N comme fixe et z la distance perpendiculaire entre le substrat et l'atome, le calcul de l'intégrale donne :

$$\Phi_d = -\frac{N\pi C_{ij}}{6z^3} \quad (\text{éq.III-8})$$

En utilisant le même approche pour les forces répulsives et l'équation (III-4), l'énergie potentielle décrivant la partie répulsive entre l'atome adsorbé et le substrat peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Phi_r = (3 - n) \frac{2\pi N C_R}{(n - 3)(n - 2)^2} \quad (\text{éq.III-9})$$

Egalement à partir de l'équation (III-3) cette énergie peut être écrite :

$$\Phi_r = 2\pi N B \rho^3 \left(\frac{z}{\rho} + 2 \right) \exp\left(-\frac{z}{\rho}\right) \quad (\text{éq.III-10})$$

En effet, l'énergie d'adsorption totale d'un atome adsorbé sur la surface peut être écrite par combinaison des expressions attractive et répulsive (III-8) et (III-10) :

$$E_a = -\frac{N\pi C_{ij}}{6z^3} + \frac{\pi N C_R}{45z^9} \quad (\text{éq.III-11})$$

Pour déterminer les constantes C_{ij} et C_R , on considère la position d'équilibre r_0 de l'atome sur le substrat. Cette position doit correspondre à un potentiel minimum :

$$\left(\frac{\partial E_A}{\partial z} \right)_{z=r_0} = 0 = \frac{N\pi C_{ij}}{2r_0^4} - \frac{\pi N C_R}{5r_0^{10}} \quad (\text{éq.III-12})$$

Ainsi à l'équilibre,

$$\frac{C_{ij}}{2} = \frac{C_R}{5r_0^6} \quad (\text{éq.III-13})$$

et pour un atome individuel adsorbé sur la surface,

$$\varepsilon = -\frac{C_{ij}}{r_0^6} + \frac{C_R}{r_0^{12}} \quad (\text{éq.III-14})$$

où ε correspond à la valeur d'équilibre du potentiel ϕ ; $\varepsilon = -\phi(r_0)$. Par combinaison des équations (III-13) et (III-14) on obtient alors les valeurs des deux constantes en fonction de la position d'équilibre :

$$C_R = \frac{5}{3} \varepsilon \cdot r_0^{12} \quad (\text{éq.III-15})$$

$$C_{ij} = \frac{2}{3} \varepsilon \cdot r_0^6 \quad (\text{éq.III-16})$$

Enfin, en utilisant les expressions des deux constantes dans la formule (III-11), l'énergie d'adsorption par atome :

$$E_a = -\frac{N\pi\varepsilon r_0^3}{3} \left[\left(\frac{r_0}{z} \right)^3 - \frac{1}{9} \left(\frac{r_0}{z} \right)^9 \right] \quad (\text{éq.III-17})$$

A la position d'équilibre $z = r_0$, l'énergie d'adsorption par atome devient $E_0 = -\frac{2}{27} N\pi\varepsilon r_0^3$.

Cette équation est donc valable lorsque l'atome est réellement adsorbé sur la surface. Dans le raisonnement suivi pour déterminer cette énergie d'adsorption, le passage du calcul par sommation vers le calcul par intégral sur l'ensemble des atomes adsorbés, est basé sur la position de l'atome pour laquelle $z > r_0$. Cette position correspond à la situation où les forces

attractives et répulsives se compensent. Elle détermine la condition pour laquelle les atomes sont dans leur état énergétique le plus favorable.

II-3) Adsorption sur une surface métallique :

L'adsorption sur une surface métallique est caractérisée par une forte influence de la structure électronique sur les atomes adsorbés. Compte tenu des propriétés fondamentales des métaux, une surface métallique est caractérisée par une forte réactivité lors d'un processus d'interaction avec une molécule. En effet, l'absence du gap de Fermi et la quasi-continuité des spectres électroniques influence les forces impliquées entre les molécules et les atomes du substrat. Les fluctuations de charge au niveau des molécules adsorbés conduisent à une interaction avec les électrons de la surface métallique qui par conséquent induit des effets sur ces molécules. La présence des électrons de conduction sur le substrat métallique entraîne une modification sur les forces de dispersion (forces attractives). En fait, les électrons compte tenu de leur grande mobilité, sont influencés par les oscillations des moments dipolaires des atomes adsorbés. D'après Lennard-Jones [61], en considérant une molécule sphérique à une distance z du substrat, les forces de dispersion sont données par :

$$\phi_m = -\frac{\overline{\mu_d^2}}{12z^3} \quad (\text{éq.III-18})$$

où $\overline{\mu_d^2}$ est le moment dipolaire moyen de la molécule. Le comportement quantique des électrons n'est pas pris en compte dans ce calcul.

Un résultat équivalent faisant intervenir le nombre d'électron de conduction et l'énergie de la molécule adsorbée, a été obtenu par Margenau et pollard [61]:

$$\phi_m = -\frac{e^2 \alpha}{8z^3} \left[-\frac{h^2 n_0}{2\pi m h \nu_e} + \frac{C_0}{r_s} \right] \quad (\text{éq.III-19})$$

Dans cette expression, C_0 est une constante numérique environ égale à 2.5, r_s est le rayon de la sphère contenant un électron de conduction et $h\nu_e$ correspond à l'énergie de la molécule adsorbée qui est approximativement équivalente à l'énergie de ionisation. Le nombre d'électrons de conduction par unité de volume est donné par n_0 , et α est la polarisabilité de la molécule adsorbée. Ce calcul est basé sur une sommation par rapport à un élément de volume du substrat métallique suffisamment grand pour avoir les mêmes propriétés que dans le bulk.

Autrement dit, ce résultat n'est valable que dans la situation où la molécule est localisée à une distance z supérieure à la distance inter-atomique du substrat.

II-3) L'énergie de surface :

Les résultats obtenus précédemment concernent une surface uniforme où l'arrangement atomique conserve la structure régulière du bulk. Cette surface idéale est définie comme étant la coupure d'un cristal infini par un plan en deux parties. Les deux surfaces obtenues correspondent aux deux facettes du plan. Ceci implique une augmentation de l'énergie de surface. Ainsi, si on considère ϕ_{nm} comme étant l'énergie potentielle de deux atomes n et m dont la liaison a été brisée par le plan d'intersection avec le cristal, alors l'énergie par unité de surface est donnée par :

$$\gamma_0 = \sum_{n,m} \frac{\phi_{nm}^{(A)}}{2A} \quad (\text{éq.III-20})$$

Les atomes n et m sont situés chacun sur une facette du cristal séparé en deux. La somme s'effectue sur une aire A de chacune des deux surfaces créées.

En effet, en considérant une structure cubique simple, chaque atome à l'intérieur de ce cristal possède six premiers-proches voisins, douze seconds-proches voisins, huit troisièmes-proches voisins etc. En prenant aussi ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 comme étant les énergies de liaison entre les premier-, les second- et les troisième- proches voisins, l'énergie de liaison ϕ_0 d'un atome peut être donnée par cette équation :

$$\phi_0 = 6\phi_1 + 12\phi_2 + 8\phi_3 \quad (\text{éq.III-21})$$

c'est l'énergie nécessaire pour extraire un atome du cristal. Elle est relative à la chaleur de sublimation par atome $H(0)$:

$$H(0) = \frac{1}{2}\phi_0 \quad (\text{éq.III-22})$$

Ainsi si le cristal est clivé suivant un plan parallèle (001), un atome situé sur cette surface possède un, quatre, etc, premier-, second-, troisième- etc, proches voisins. Alors, l'énergie potentielle par unité de surface d'un substrat (001) est exprimée suivant cette équation :

$$\gamma_{(001)}(0) = (\phi_1 + 4\phi_2 + 4\phi_3 + \dots)/(2S) \quad (\text{éq.III-23})$$

avec $S = a_0^2$ est l'air occupé par un atome et a_0 la constante de réseau. En utilisant l'équation (III-22) alors :

$$\frac{S\gamma_{(001)}(0)}{H(0)} = \left(\frac{\phi_1 + 4\phi_2 + 4\phi_3 + \dots}{(3\phi_1 + 6\phi_2 + 4\phi_3 + \dots)} \right) \quad (\text{éq.III-24})$$

L'utilisation du potentiel de Lennard-Jones pour les ϕ_2 , ϕ_2 , ϕ_3 , etc, permet de calculer le potentiel de cette surface spécifique. Le rapport de l'équation précédente peut être calculé pour différente structure. Ainsi, les valeurs de ce rapport pour les surfaces (001), (110) et (111) d'un cristal f.c.c sont 0.224, 0.235 et 0.216. Ceci illustre les variations entre les valeurs énergétiques des différentes faces d'un cristal. En effet, cette variation peut être mise à profit pour obtenir une adsorption contrôlée et efficace.

Chapitre IV :

Mécanismes de l'Auto-Assemblage des molécules sur la surface Au(111).

I) Introduction :

Ce chapitre a pour objectif la présentation des méthodes expérimentales mises en œuvre pour effectuer la croissance des monocouches à étudier. Le substrat est un élément essentiel pour la mise en place de ce processus de croissance. Le choix du substrat est dicté par les propriétés intrinsèques de sa structure cristalline et par l'affinité de sa surface avec les ligands des molécules à adsorber. Ainsi, le substrat que nous avons adopté pour obtenir le système formé par assemblage des molécules étudiées, est donné par une surface Au(111). Il s'agit de la face possédant la plus faible énergie libre de l'or. Cette propriété favorise la mise en place des interactions entre les molécules adsorbées et les atomes d'or ce qui facilite le processus de croissance. Pour obtenir ce substrat, nous avons procédé à une évaporation de granules d'or sur un substrat de mica. Ce protocole avait permis de réaliser des terrasses d'or suffisamment larges pour assurer la diffusion des molécules sur la surface lors de la croissance.

Les molécules utilisées pour produire des monocouches assemblées sur la surface Au(111) sont des systèmes organométalliques possédant des ligands grâce auxquels ils sont accrochés fortement sur le substrat. L'approche que nous avons suivie pour parvenir à la croissance de ces molécules organométalliques est un processus basé sur le greffage. Il s'agit d'une méthode purement chimique mettant en œuvre des échanges entre les ligands et les atomes d'or. Ce mécanisme permet une croissance spontanée qui aboutit à l'auto-

assemblage des molécules organométalliques sur la surface d'or. Dans cette étude, les molécules adsorbées sont caractérisées par une structure métallique formée par un nombre d'atomes parfaitement défini et entourée par des ligands organiques. Deux types de molécules ont été utilisées pour obtenir des monocouches auto-assemblées sur le substrat Au(111).

La première catégorie organométallique étudiée est constituée par les molécules Mn_{12} Pivalates₁₆ qui sont des aimants moléculaires à haut spin anisotrope. Pour parvenir à l'auto-assemblage de ces molécules sur le substrat d'or, un processus de greffage en deux étapes a été suivi. L'absence d'affinité chimique entre les ligands pivalates et les atomes d'or, requiert la mise en place d'une monocouche intermédiaire entre les molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ et le substrat. En effet, la première étape consiste en la préfonctionnalisation de la surface d'or par des chaînes organosulfures. Cette partie du greffage est basée sur l'établissement des liaisons fortes entre les soufres et les atomes d'or. Il en résulte une monocouche auto-organisée dont la surface est constituée par des groupes fonctionnels. Ainsi, la deuxième étape du greffage est obtenue par échange de ligands entre les groupes fonctionnels issus de la surface intermédiaire et les molécules $Mn_{12}Piv_{16}$.

La deuxième catégorie de molécules auto-assemblées sur la surface d'or est constituée par les systèmes bimétalliques $RuCo_3$. Le noyau constitué par la structure métallique est entouré par des ligands contenant une fonctionnalité grâce à laquelle ces molécules sont greffées sur le substrat Au(111). La présence de cette fonctionnalité dans la structure de ces molécules, permet un greffage direct de ces systèmes sur la surface d'or.

II) Elaboration des substrats d'or :

II-1) Introduction :

Les substrats d'or sur mica sont à la base de notre travail sur les monocouches auto-assemblées de molécules organométalliques. Le choix d'un substrat Au/Mica a été dicté par la qualité des propriétés structurales de la surface Au(111) et fondamentalement par l'affinité des molécules d'or pour les groupes soufre (également appelé « thiol »). Le principe du greffage des molécules est basé sur une réaction chimique et l'établissement d'une liaison forte entre les atomes d'or et du soufre.

D'un point de vue expérimental, un substrat d'or est parmi les matériaux métalliques les plus fonctionnels et les plus faciles à utiliser. Mais, à l'inverse des autres métaux, l'or se distingue par sa grande capacité à résister à l'oxydation. Ainsi, l'exposition à l'air d'un substrat d'or ne provoque pas facilement la contamination de sa surface. L'utilisation d'un substrat d'or dans un processus de greffage, ne nécessite pas un traitement complexe préalable. En fait, c'est l'adsorption même de ces molécules qui entraîne la désorption des contaminant éventuels qui sont faiblement liés à la surface d'or. En effet, cette propriété est un atout considérable car les processus que nous avons mis en oeuvre pour l'auto-assemblage des molécules sur une surface d'or, sont réalisés *ex-situ*. La stabilité et la conservation des propriétés chimiques de la surface Au(111) à l'air permet de préparer efficacement une grande diversité de monocouches auto-assemblées.

II-2) Le Mica :

Pour obtenir les substrats Au(111), nous avons utilisé des substrats du mica sur lesquels nous avons fait croître par évaporation des couches d'or. Le mica est un substrat largement utilisé dans la préparation des couches minces par épitaxie. Le mica est un cristal formé par une structure complexe de groupes silicates. Il est constitué par la succession de couches silicates ayant des propriétés physiques intéressantes. Ces couches sont isolantes, chimiquement inertes et hydrophile. Chaque couche de ce cristal est constituée par deux feuillets parallèles en silicates (SiO_4) suivant un arrangement tétraédrique au sein d'une structure hexagonale où tous les quatrièmes ions Si^{4+} sont remplacés périodiquement par les ions Al^{3+} . Les deux feuillets formant chaque couche sont liés par les éléments OH^- et Al^{3+} qui sont situés dans des sites octaédriques. Les couches sont reliées par des ions K^+ suivant les centres des hexagones qui eux sont formés par des ions O^{2-} . Ces derniers sont suivant les plans (001) à travers lesquels le mica est clivé pour obtenir un nouveau substrat pour le dépôt. L'arrangement atomique d'un cristal de mica est donné par la figure IV-1.

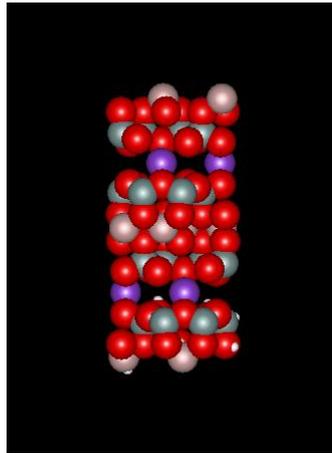


Figure IV-1 :Structure de Mica illustrant une succession de couches silicates.

II-3) Méthode d'évaporation pour la croissances des substrats Au(111)/Mica

La méthode utilisée pour préparer des substrats Au(111) est basée sur un processus d'évaporation d'or sur un substrat de mica [62]. Cette méthode très répandue, permet de produire des substrats d'or avec des épaisseurs typiques de l'ordre de 1000 Å à 2000 Å. Le protocole expérimental suivi pour parvenir à ces substrats fait appel à l'utilisation d'une chambre à vide (pression de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar).

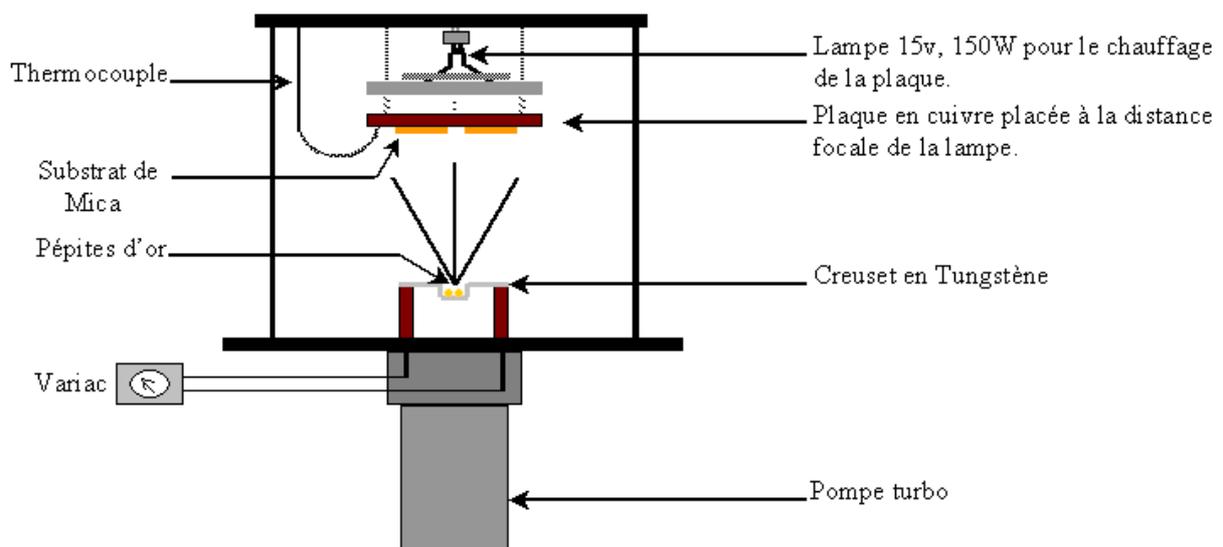


Figure IV-2 :Installation UHV de l'évaporateur utilisé pour les dépôts d'or sur mica.

Le pompage de cette chambre de préparation est assuré par un groupe turbo-moléculaire. La pression atteinte avec ce pompage est suffisante pour permettre l'évaporation de l'or et obtenir des substrats avec une grande pureté. Pour mettre en œuvre ce processus d'évaporation, la première étape de cette procédure est basée sur la préparation du substrat de mica. Ainsi, pour chaque dépôt d'or, un cristal de mica est soigneusement clivé puis introduit aussitôt sous vide dans la chambre de préparation. Ceci permet de limiter l'oxydation de la surface et d'établir l'épaisseur appropriée pour le substrat de mica. Après avoir atteint une pression suffisante (au voisinage de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar), ce substrat subit un traitement thermique à une température de 270°C durant plus de quatre heures. Ce chauffage est engendré par une lampe halogène adaptée à l'ultravide et dont le faisceau est suffisamment puissant pour porter le support de l'échantillon à cette température élevée.

Le but du traitement thermique est double : d'abord, provoquer la désorption des impuretés et des molécules d'eau piégées entre les couches de mica et ensuite favoriser la diffusion des atomes d'or durant le dépôt. Le chauffage du substrat de mica pendant plusieurs heures, est une étape nécessaire avant de lancer l'évaporation de l'or. Ce dernier processus est mis en place par le passage d'un courant à travers un creuset en tungstène contenant une petite quantité de granules d'or. Le courant appliqué sur le creuset est ajusté pour garder un taux d'évaporation de 1-5 Å/s et permettre ainsi une croissance progressive des couches d'or. Le chauffage du substrat est maintenu à 270°C durant toute la durée du dépôt afin de rendre les atomes d'or suffisamment mobiles et permettre ainsi une croissance épitaxiale de l'or Au(111).

En effet, la structure cristalline et la morphologie d'un film d'or obtenu par évaporation sur le mica, dépendent fortement de la température du substrat de mica pendant le dépôt [63]. En fait, La préparation des films d'or par évaporation à température ambiante, produit des structures polycristallines prédominées par la construction (111) [64]. Par conséquent, la surface de ces substrats est constituée par une assemblée de cristallites avec une faible homogénéité. La croissance et l'adhésion de l'or sur mica s'effectuent par la mise en place d'interactions de van der Waals entre les deux systèmes.

II-4) Caractérisation des substrats d'or :

II-4-1) Caractérisation structurale par STM :

L'avantage de cette technique d'évaporation à haute température, réside dans la possibilité de réaliser rapidement des couches d'or sur une large surface ($>100 \text{ cm}^2$) avec une forte adhésion sur le mica et une grande pureté. La structure et la topographie des films d'or Au(111) obtenus par cette méthode sont largement utilisés, sans traitements supplémentaires, dans l'industrie des composants et dans divers instruments de mesures. Cependant, après le dépôt, la largeur des terrasses sur les surfaces Au(111) demeure insuffisante pour que ce substrat soit utilisée dans notre processus d'auto-assemblage de molécules. De plus, à ce stade, la rugosité de la surface reste trop importante pour effectuer des images STM à haute résolution. Un traitement complémentaire de la surface obtenue est donc nécessaire pour parvenir à des substrats appropriés dans un processus de greffage. De ce fait, les substrats Au(111) subissent, *ex-situ*, un recuit à la flamme contrôlé avant de les utiliser pour l'auto-assemblage ou pour la caractérisation par STM. Cette dernière opération a pour objectif de provoquer la coalescence des terrasses d'or de manière à procéder efficacement à l'opération d'auto-organisation moléculaire. La largeur des terrasses obtenue après recuit du substrat est souvent de l'ordre de 100 nm à 300 nm.

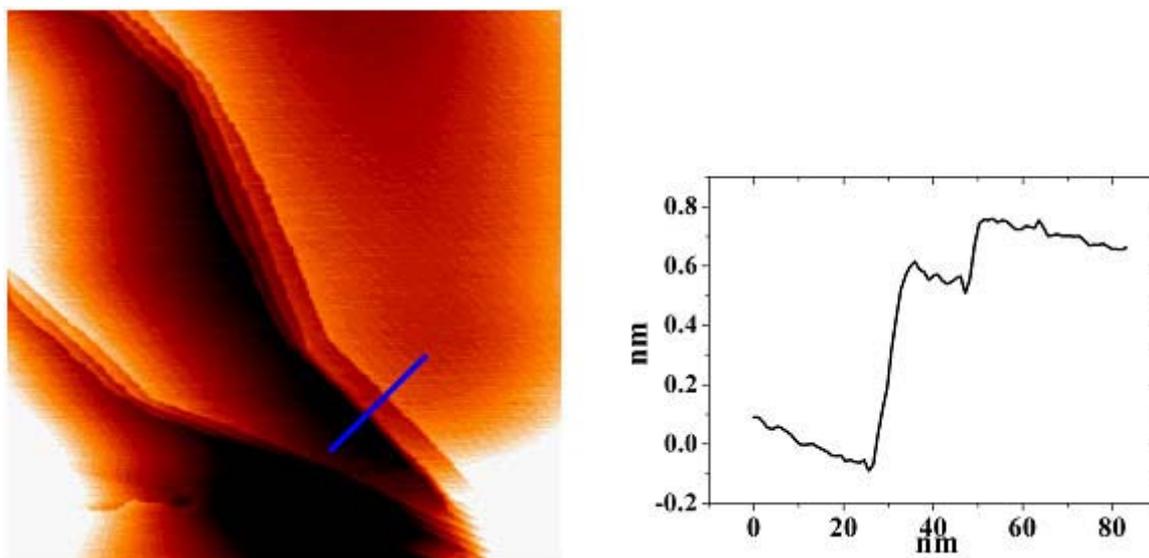


Figure IV-3 :Image STM ($400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$, $V = 0.1 \text{ v}$, $I = 0.5 \text{ nA}$) de la surface Au(111)/mica.

La morphologie de cette surface Au(111) est constituée d'une succession de larges terrasses séparées par des marches monoatomiques ($\sim 2.5 \text{ \AA}$). La structure des terrasses, avec des angles de 60° , est caractéristique de la croissance de l'or sur mica. L'orientation dominante de ces marches linéaires est suivant les directions de l'empilement

compact du réseau tel que $[\bar{1}\bar{1}0]$. En fait, l'or est le seul matériau métallique présentant une reconstruction de l'empilement compact de la surface (111) pour un réseau fcc. L'observation de cette reconstruction peut être faite de manière routinière par STM sur un monocristal d'or nettoyé par sputtering et recuit *in-situ*. Mais, cette opération peut s'avérer moins évidente quand il s'agit d'un substrat d'or sur mica. Ceci est dû à la qualité des couches d'or adsorbées sur le mica et principalement à la difficulté de contrôler la température de recuit. Néanmoins, la maîtrise de l'ensemble des paramètres liés, d'une part, au processus du dépôt et d'autre part au protocole du recuit, permet de préparer des substrats Au/mica avec une grande qualité.

L'image STM de la figure IV-4 illustre la structure en cheverons [65-66] qui est caractéristique d'une surface reconstruite Au(111). La reconstruction est liée à la contraction latérale uniaxiale de l'ordre de 4.3 % de la surface par rapport au massif. Cette contraction implique une modification dans la disposition atomique entre la surface et la couche atomique sous-jacente. Il en résulte, au niveau de la surface, une alternance entre un empilement compact cubique face centré (fcc) ABC et un empilement hexagonal compact (hcp) ABA. Les deux régions sont séparées par paire de lignes atomiques qui apparaît clairement sur l'image STM. Ces lignes atomiques sont révélatrices d'une structure $(\sqrt{3} \times 23)$ dans les directions [121] de la surface reconstruite. Pour réduire d'avantage l'énergie de la surface, les paires de lignes atomiques forment des hyper-domaines caractérisés par une alternance périodique avec des angles de 120° [67-68]. Ce comportement est donc à l'origine des structures en cheverons observées sur la surface Au(111).

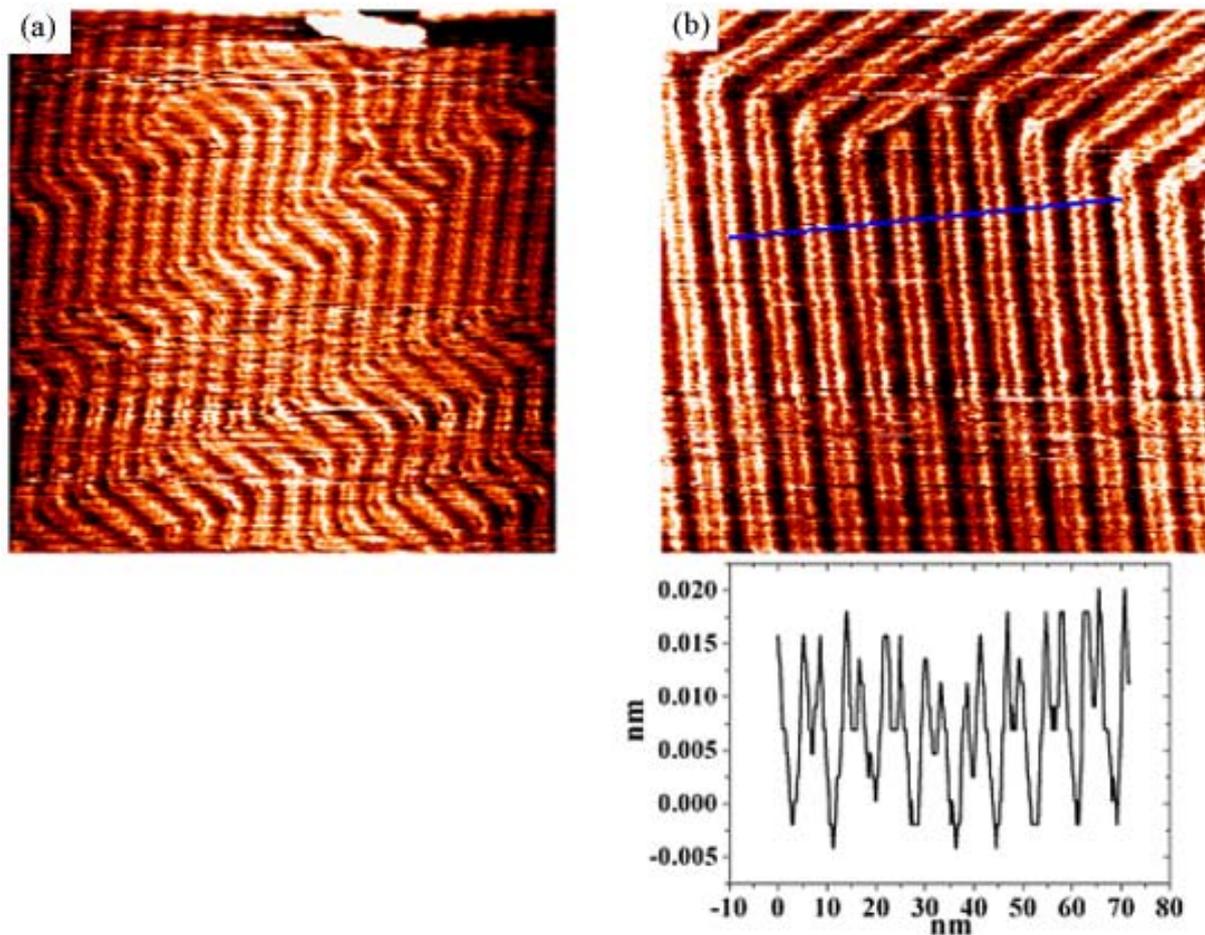


Figure IV-4 : Images STM de la reconstruction Au(111)/mica. (a) image ($150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$, $V = 0.1 \text{ v}$, 0.5 nA) avec la reconstruction en cheverons. (b) image ($100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, $U = 0.304 \text{ V}$, $I = 0.403 \text{ nA}$) illustrant la modification de la reconstruction en cheverons vers des lignes parallèles sous l'effet de la contamination à l'air.

L'observation de cette reconstruction sur un substrat d'or sur mica recuit à l'air, est une indication sur la qualité des échantillons préparés. La surface reconstruite est très sensible à la contamination et nous verrons plus loin dans la prochaine section comment l'adsorption des atomes de soufre entraîne sa disparition. Après le recuit du substrat, la reconstruction de l'or peut subsister à l'air pendant plusieurs minutes. Néanmoins, l'exposition de cette surface à l'air, peut conduire d'abord à une modification de la reconstruction avant une totale disparition. Un tel aspect est illustré par l'image STM de la figure 2. Ainsi, lorsque la reconstruction est perturbée, les paires de lignes atomiques de la reconstruction se transforment de la structure en cheverons vers des lignes parallèles suivant les directions $[1\bar{1}2]$. Comme il apparaît dans l'image STM, la distance entre deux paires de

lignes suivant la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ est de 64 \AA ; les lignes constituant chaque paires sont séparés d'une distance de 44 \AA . La hauteur atomique de ces lignes est de l'ordre de 0.2 \AA . Ces valeurs, obtenues pour un substrat Au(111) sur mica, sont équivalentes à celles trouvées dans le cas d'une surface Au(111) d'un monocristal.

La résolution atomique du substrat Au(111)/mica est donnée par l'image STM de la figure IV-5. La structure observée correspond à l'arrangement hexagonal compact des atomes d'or sur la surface Au(111). Cette arrangement apparaît formellement dans la structure de la transformée de Fourier illustrée dans la figure IV-5. Pour ce substrat, La distance inter-atomique mesurée est de 2.8 \AA ce qui correspond bien à la valeur habituelle obtenue dans le cas d'une surface d'or parfaitement propre.

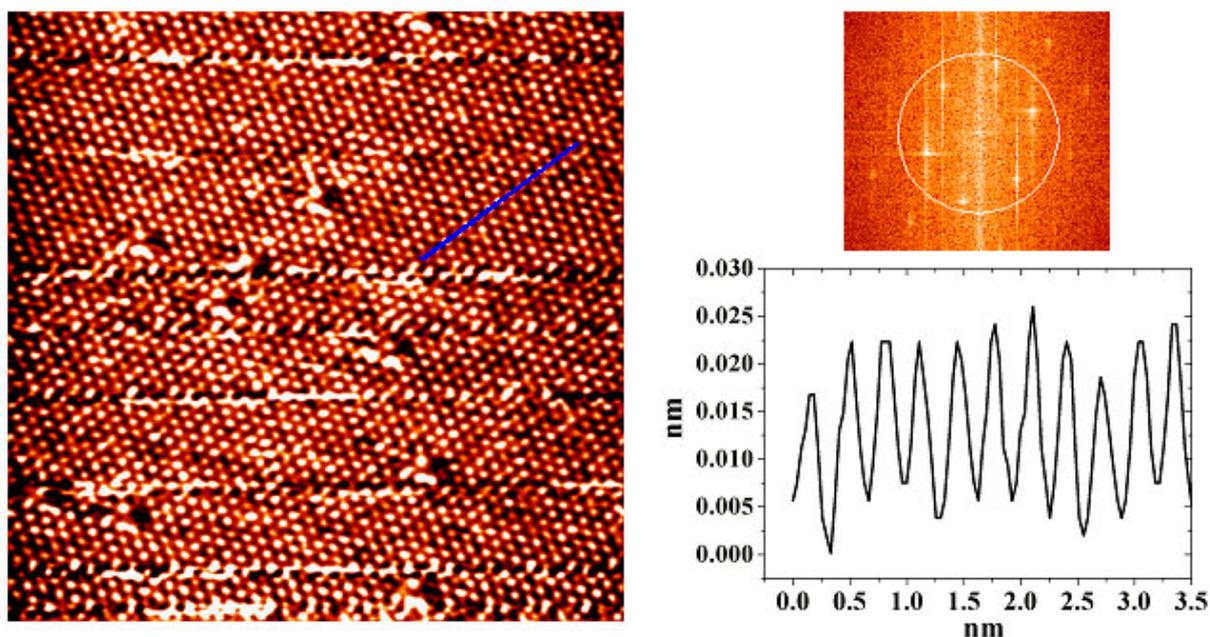


Figure IV-5 :Image STM de la résolution atomique de la surface Au(111)/mica ($15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$, $U = 0.1 \text{ V}$, $I = 0.5 \text{ nA}$) et la transformée de Fourier correspondant.

II-4-2) Caractérisation par XPS :

Jusqu'à présent, les résultats obtenus par STM concernent uniquement la structure topographique de la surface Au(111) des substrats préparés sur mica. Malgré le fait que les valeurs mesurées pour les différents paramètres (distance inter-atomique, marche atomique...), corroborent l'aspect atomique d'une surface d'or Au(111), une caractérisation de la nature chimique reste indispensable. Ceci afin de confirmer l'absence d'impuretés sur la

surface. La présence sur le substrat d'espèces autres que les atomes d'or, limite l'efficacité du greffage et induit des défauts dans la structure auto-assemblée. Ainsi, les substrats d'or utilisés dans le processus du greffage, sont caractérisés par XPS afin de déterminer la qualité de la composition chimique de la surface.

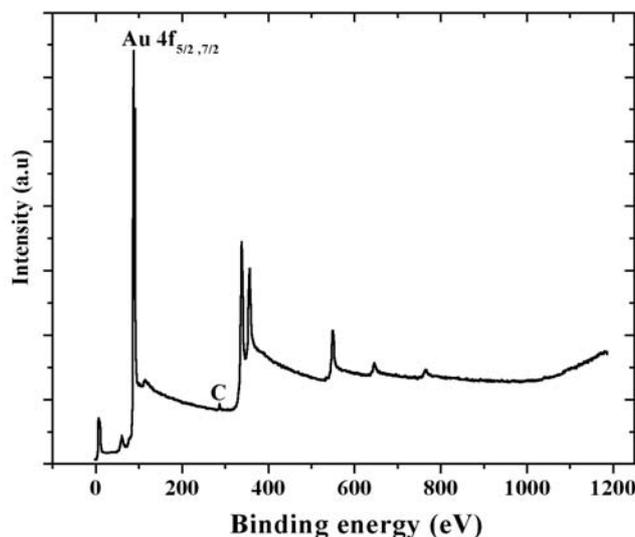


Figure IV-6 : Spectre XPS obtenu pour une surface Au(111)/mica après recuit à la flamme.

Les pics du spectre XPS de la figure IV-6, correspondent parfaitement à la contribution des atomes d'or. Ce résultat révèle l'absence d'espèces contaminant mais montre la présence d'une faible contribution de carbone. L'existence d'une faible quantité de carbone sur la surface n'est pas étonnant puisque le substrat a été recuit à la flamme à l'air avant de l'introduire dans la chambre ultravide XPS. De ce fait, La mise en place de ces substrats constitue un point essentiel pour assurer un greffage optimum des molécules.

III) Fonctionnalisation de la surface Au(111) par un acide organosulfure

III-1) Motivation :

L'objectif de cette section est de présenter les résultats de l'auto assemblage des chaînes d'acides organosulfures sur les substrats Au(111)/mica. Ces résultats constituent la première étape d'un processus de greffage mis en œuvre pour parvenir à des couches auto-assemblées d'aimants moléculaires de $Mn_{12}Piv_{16}$ sur les substrats d'or. Le principe de cette méthode est basé sur un processus en deux étapes. La première a pour but de

préfonctionnaliser la surface d'or par des chaînes organosulfures. A travers cette étape, les atomes de soufre issus de la première extrémité de ces chaînes, s'accrochent fortement aux atomes d'or par des liaisons covalentes. La deuxième étape de ce processus consiste à faire croître les molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ sur la première monocouche d'organosulfures auto assemblée sur l'or. Cette dernière étape est acquise grâce à une réaction d'échange de ligands entre les groupes carboxyliques issus de la deuxième extrémité des chaînes organosulfures, et des groupes pivalates des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$.

III-2) Introduction :

La spécificité de l'interaction or-soufre a ouvert la voie à une utilisation étendue de cette réaction dans les procédures de formation des films moléculaires par chimisorption [69-71]. Les éléments organosulfures dans leur diversité chimique et structurale, disposent d'une grande capacité à s'assembler sur les substrats d'or pour produire des monocouches auto-organisées [72-73]. Les raisons pour lesquelles ces systèmes ont été étudiés largement et continuent encore aujourd'hui à faire l'objet d'un grand intérêt, résident dans plusieurs points. D'abord dans la simplicité du processus d'auto-assemblage qui offre une architectures parfaitement ordonnée, la flexibilité des méthodes du greffage et finalement la stabilité des monocouches formées. Ces systèmes structurés sont également utilisés pour fonctionnaliser des surfaces dans le but de faire croître d'autres molécules [71][74-75]. Grâce à leur stabilité et à la densité de leurs structures ordonnées, ces systèmes possèdent un grand potentiel pour des applications dans des domaines aussi variés que l'électronique moléculaire [76-80], la corrosion [81], la passivation [82-85], l'adhésion et la nanolithographie [86-89]. En plus, la compatibilité biologique de la composition de ces films auto-organisés, constitue une propriété essentielle pour des applications dans les capteurs chimiques et biochimiques [90-91].

Le début des études sur les films auto-assemblés apparaît dans les recherches de Zisman *et al* [92-94], il y a plus d'un demi siècle. A travers ces premières études, des substrats de verre sont introduits dans une solution de longues chaînes d'alcools diluées dans un solvant d'hexadécane. Le résultat de ces expériences a été la formation de monocouches orientées caractérisées par des propriétés de mouillage similaires à celles observées dans les films de Langmuir-Blodgett [92]. Par la suite, ces expériences ont été étendues à différentes surfaces de métaux, oxydes de métaux mais aussi à une grande variété de surfactants

moléculaires contenant de longues chaînes amines, acides carboxyliques et les amides. La force conductrice à l'origine de la formation de ces couches, est dictée par la grande énergie libre présente à l'interface entre la surface métallique (ou oxyde) et les chaînes organiques. Dans ce cas, les espèces polaires sont adsorbées sur la surface solide tandis que les éléments alkyls non-polaires sont orientés en dehors du substrat pour former une surface de faible énergie à travers les groupes CH_3 . Malgré ces avancés, les systèmes développés par Zisman présentent une faible stabilité et des faibles énergies d'adsorption (5 – 15 Kcal/mol) [95]. Ils restent ainsi limités à des surfaces hydrophobes de faible énergie.

Le développement le plus remarquable dans le domaine de la formation des monocouches auto-assemblées, apparaît grâce aux travaux pionniers de Nuzzo et Allara [96] qui ont élargi considérablement l'approche d'assemblage suivie par Zisman. Ce développement est basé sur la force et la spécificité de l'interaction entre l'or et le soufre. Le résultat de cette approche est la formation de films organiques bien orientés qui présentent des surfaces à haute ou faible énergie, suivant la nature et la taille des groupes impliqués. D'une manière générale, la propriété inerte des atomes d'or vis à vis de la plupart des espèces chimiques, permet à l'adsorption des éléments organosulfures de s'effectuer exclusivement suivant la liaison Or-Soufre. Cette propriété exclu la possibilité d'avoir une adsorption parallèle des organosulfures à travers d'autres éléments non-soufre. La spécificité de l'interaction or-soufre ; une liaison chimique acide-base (soft-soft) entre un ligand soft (soufre) et un soft métal de transition (Au), autorise la présence d'une grande partie des groupes polaires « durs » appartenant à des espèces organiques ou biologiques. Cette tolérance conduit à la formation à l'assemblage de systèmes organisés à deux dimensions.

La formation des structures auto-organisées par adsorption des thiols, n'est pas limitée à un substrat d'or mais peut s'effectuer également sur les surfaces d'argent, cuivre [97], GaAs et InP [98-99]. La structure, la densité et la stabilité des monocouches d'organosulfures assemblés sur ces systèmes, peuvent être différentes par rapport à celles obtenues dans le cas d'une adsorption sur une surface d'or. Cette différence est due aux comportements spécifiques des structures et des propriétés électroniques de ces espèces. En outre, la formation spontanée d'une couche d'oxyde sur la surface des ces métaux et la difficulté à les maintenir sans impuretés par exposition à l'air, rendent ces systèmes difficiles à utiliser dans les processus d'auto-assemblage dans les conditions atmosphériques.

Néanmoins, l'adsorption des thiols sur ces systèmes peut fournir une protection importante contre l'oxydation de leurs surfaces.

Durant la décennie 90, l'intense activité de recherche dans le domaine des alkanethiols concernait principalement l'adsorption sur l'or des systèmes thiols standard (à terminaison CH_3). Un certain nombre d'études portaient également sur les structures des systèmes hétérogènes constitués par l'adsorption mélangée des chaînes courtes et longues d'organosulfures. Actuellement, l'intérêt croissant pour l'adsorption des systèmes alkanethiols réside dans l'utilisation des chaînes d'acides organosulfures (à terminaison COOH) pour fonctionnaliser la surface d'or et permettre par la suite le greffage d'autres molécules [74] [15] [17]. L'adsorption des systèmes acides organosulfures sont les moins étudiés d'où la nécessité de les caractériser afin de déterminer leur stabilité et leur structure avant de les utiliser pour fonctionnaliser un substrat d'or.

III-3) Principe de l'auto-assemblage de l'acide organosulfure

Le principe de l'adsorption des acides organosulfures sur une surface d'or repose sur la grande affinité du soufre pour les atomes d'or. La cinétique de l'adsorption de ces systèmes est équivalente à celle gouvernant les alkanethiols et peut être décomposée en deux étapes [73]: la première est un processus très rapide, qui se déroule en quelques minutes, à travers lequel les angles de contact sont proche de leur valeur limite et l'épaisseur de la couche atteint 80-90 % de son maximum. La deuxième étape est une évolution lente à la fin de laquelle les angles de contact et l'épaisseur atteignent leur valeur finale. La première étape est décrite principalement par le processus de diffusion et dépend fortement de la concentration des thiols. La deuxième correspond à un processus de cristallisation suivant lequel les chaînes alkyles se redressent pour passer d'un état désordonné vers une situation ordonnée et former un cristal à deux dimensions. En effet, la cinétique de la première étape est gouvernée par la réaction des groupes or-soufre et l'énergie d'activation peut dépendre de la densité électronique du soufre. La cinétique de la deuxième étape dépend des interactions entre les chaînes alkyles (principalement de type van der Waals) et de la mobilité des chaînes sur la surface d'or.

III-4) Méthode de préparation :

L'organosulfure que nous avons utilisé pour préfonctionnaliser la surface d'or est un acide alkanethiol à chaînes longues. Il s'agit de l'acide 1,16 mercaptohexadecanoïque ayant la formule chimique $[\text{SH}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}]$. Ce produit a été obtenu initialement de la firme *Aldrich Chemical Co* mais purifié par la suite au laboratoire. La concentration de la solution d'acide alkanethiol est un paramètre important dans le processus du greffage. Une concentration élevée d'acide alkanethiol peut provoquer une forte érosion de la surface d'or et induire ainsi un grand nombre de défauts dans la structure auto-assemblée. D'autre part, une faible concentration aura pour effet l'augmentation du temps d'assemblage et l'obtention de structures désordonnées. De plus, un séjour prolongé du substrat dans cette solution peut entraîner l'oxydation ou la désorption des alkanethiols. Par conséquent, la solution choisie pour parvenir à l'auto-assemblage de l'acide mercaptohexadecanoïque sur Au(111), est typiquement 1mM. Le solvant utilisé est l'éthanol pur (99.98 %) car la présence d'impuretés induit des défauts dans la monocouche formée et réduit l'efficacité de l'auto-assemblage. La solution préparée est utilisée aussitôt dans le processus du greffage afin d'éviter la polymérisation ou la dégradation des chaînes d'acides organosulfures.

Après avoir préparé la solution, le substrat d'or sur mica subit un dernier processus avant le greffage. Il s'agit d'un recuit à la flamme qui a pour but la coalescence des îlots d'or, ce qui aboutit à la formation de grandes terrasses (> 100 nm). La présence de terrasses étendues est un élément essentiel afin de favoriser la diffusion des chaînes organosulfures lors du processus d'autoassemblages sur la surface Au(111). Ce substrat est enfin introduit dans la solution 1mM de l'acide mercaptohexadecanoïque sous atmosphère d'azote durant 15 heures. Durant cette période les atomes du soufre réagissent avec les atomes d'or pour former des liaisons covalentes.

Le temps de l'assemblage qui dépend de nombre de sites disponibles sur la surface, est donc un processus auto-limitant. En effet, le greffage s'arrête lorsque tous les sites sur la surface Au(111) sont occupés par des atomes de soufre. Finalement, après cette durée, l'échantillon est rincé vigoureusement dans de l'éthanol afin d'enlever les chaînes qui se seraient déposées (physisorption) sur la couches autoassemblée. Enfin, il est séché sous un flux d'azote puis introduit immédiatement dans la chambre ultravide pour être caractérisée ou alors utiliser comme surface fonctionnalisée pour le greffage des molécules $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$.

III-5) Le modèle de croissance :

Au premier stade du processus de greffage, les chaînes d'acide mercaptohexadécanoïque s'attachent d'une manière aléatoire sur la surface d'or. A ce niveau, la croissance est dominée par les interactions entre les atomes d'or et de soufre. Dans ce cas seules les structures désordonnées occupent la surface du substrat. Cependant, au fur et à mesure que le recouvrement augmente, d'autres interactions apparaissent entre les chaînes et contribuent à l'émergence de structures ordonnées. Il s'agit des interactions de van der Waals (VDW) qui forcent les chaînes d'acide à se redresser et permettre ainsi la formation d'une structure dense et organisée. Néanmoins, lorsque le recouvrement augmente, l'encombrement stérique des chaînes devient important. Alors, les chaînes adsorbées doivent s'orienter pour compenser les interactions VDW. Ainsi, l'obtention d'une structure dense et ordonnée est liée à un tilt de $\sim 30^\circ$ des chaînes adsorbées par rapport à la direction normale à la surface.

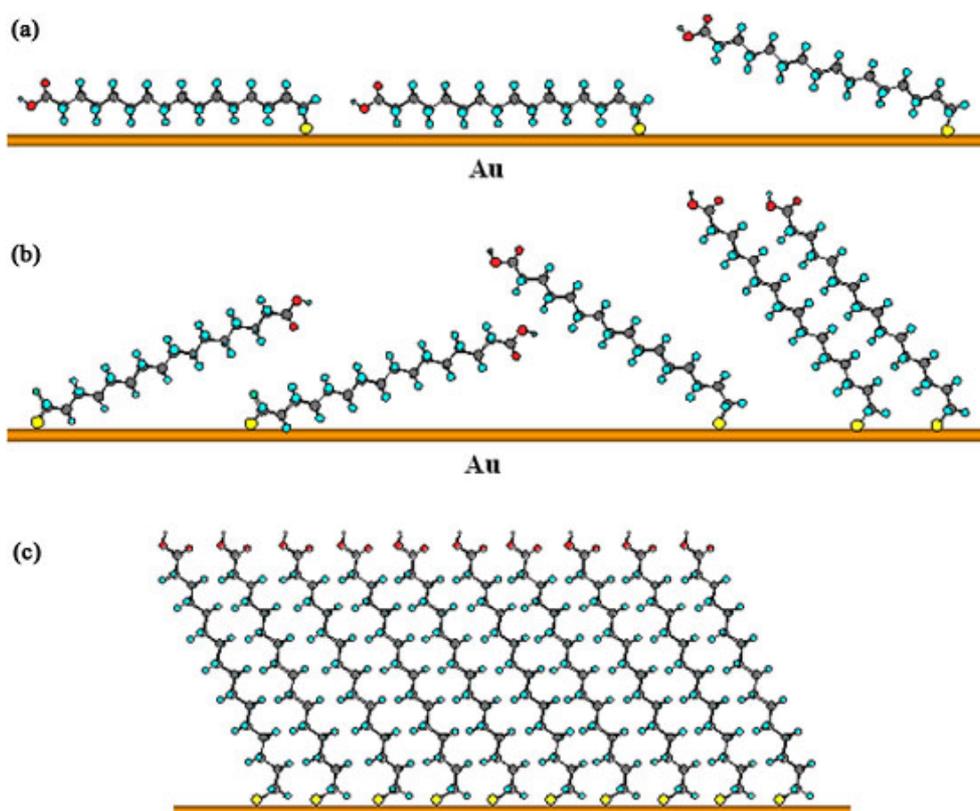
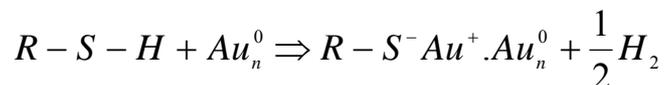


Figure IV-7 : les étapes du processus du greffage des chaînes organosulfures sur la surface d'or. (a) et (b) correspondent à des structures désordonnées sur une surface à faible recouvrement au début du mécanisme. (c) structure ordonnée pour un recouvrement maximale à la fin du processus de greffage.

La réaction à l'origine de l'adsorption des chaînes de l'acide [SH-(CH₂)₁₅-CO₂H] peut être considérée comme l'adjonction d'une réaction d'oxydation de la liaison S-H à la surface d'or suivie par l'élimination réductive de l'hydrogène associé au soufre. En l'absence complète d'oxygène, cette réaction peut être écrite sous cette forme :



La combinaison des atomes d'hydrogène à la surface de l'or pour donner les molécules H₂ peut être une étape exothermique. Cette réaction de chemisorption est basée sur une liaison forte entre les groupes thiol et la surface d'or. L'énergie d'adsorption de cette liaison est estimé à ~ 40 Kcal.mol⁻¹.

III-6) Structure et stabilité de la surface fonctionnalisée :

III-6-1) Etude de la structure des chaînes organosulfures auto-assemblées sur Au(111) :

L'étude de la structure obtenue par autoassemblage des chaînes d'acide 1,16 mercaptohexadecanoïque sur le substrat Au(111), a été effectuée à partir des résultats STM en ultravide. La caractérisation de cette monocouche par STM permet de mettre en évidence l'arrangement atomique des extrémités soufre après greffage des chaînes sur l'or. Les conséquences de l'adsorption des atomes de soufre sur la surface d'Au(111) peuvent être décrites à partir des images STM effectuées sur la surface auto assemblée.

La croissance des chaînes de l'acide organosulfure entraîne un changement important dans la structure de la surface d'or Au(111). La modification dans la structure d'or apparaît dès le début du processus du greffage et s'amplifie ensuite sous l'effet de l'augmentation des liaisons or-soufre. En effet, comme il apparaît dans l'image STM de la figure 8, un ensemble de dépressions est observé sur la surface du substrat d'or après greffage des chaînes de l'acide mercaptohexadecanoïc. D'après la courbe de la figure 8, la profondeur de ces trous est de l'ordre de 2,5 Å avec un diamètre de 3-5 nm. Cette valeur est équivalente à la hauteur d'une marche atomique d'or ce qui suggère donc que ces structures sont des trous dans la surface d'or et ne sont pas dues à des défauts dans la couche

autoassemblée. Ce comportement a été déjà largement observé pour l'adsorption des alkanethiols à terminaison CH_3 sur l'or.

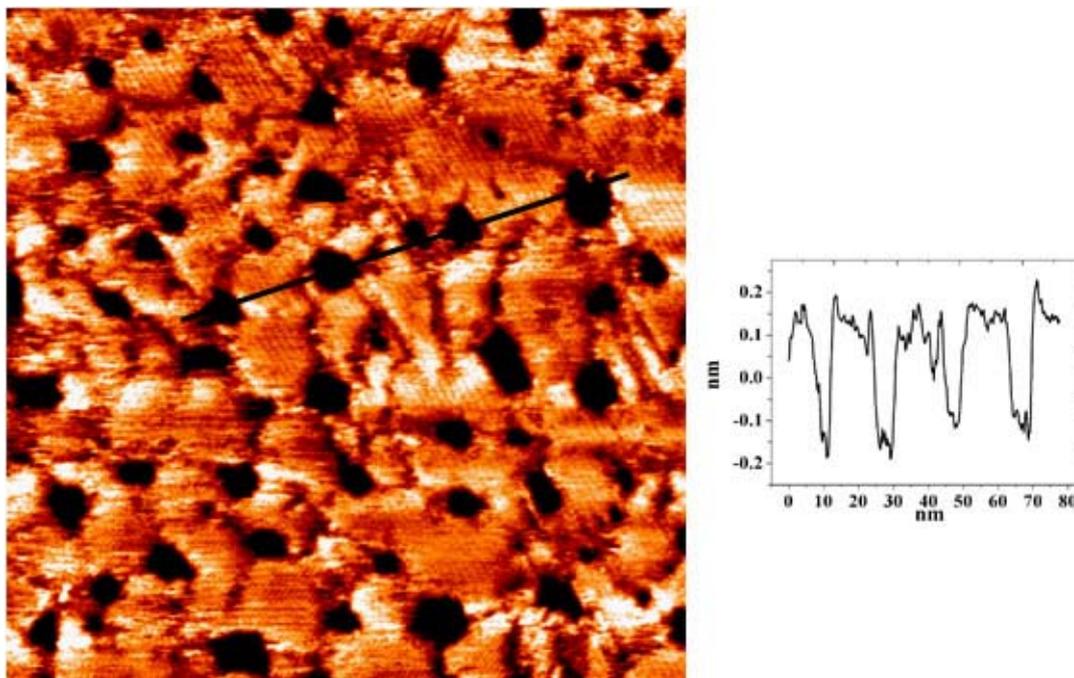


Figure IV-8 : Image STM ($100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, $U = 0.5 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$) de la surface de l'acide 1,16 mercaptohexadecanoïque/Au(111).

Le processus à l'origine de la formation de ces dépressions est décrit comme l'éjection d'une partie des atomes d'or durant la relaxation de la reconstruction de la surface Au(111) [100]. Ainsi, l'élimination de l'excès des atomes d'or sous l'effet de l'adsorption des atomes du soufre implique l'érosion de cette surface et la disparition de la structure reconstruite. Pour un recouvrement maximal, l'adsorption des chaînes s'effectue également à l'intérieur de ces trous.

En dépit de la présence des dépressions sur la surface d'or, la structure des chaînes greffées dans le cas d'un recouvrement totale de la surface, est constituée par un ensemble de domaines organisés de 10-40 nm. Ainsi, le résultat STM de la figure 8 présente une succession de domaines qui sont constitués par des chaînes denses et ordonnées. Ces domaines apparaissent entre les dépressions provoquées par la réorganisation de la surface d'or. Ce résultat illustre également l'aspect monocouche des chaînes assemblées, puisque la surface ne présente pas de structures supplémentaires ou des îlots isolés situées à une hauteur plus grande. En fait, la présence d'une structure supplémentaire qui correspondrait au début

d'une croissance bicouche, serait mis en évidence par le courant tunnel et serait visible dans l'image STM. Ainsi, l'autoassemblage des chaînes d'acide mercaptohexadecanoïque sur le substrat Au(111) s'achève par une monocouche dense et ordonnée en domaines sur de larges terrasses.

La croissance des ces chaînes organosulfures suivant une structure complexe ordonnée quasi 2D est le résultat d'une compétition équilibrée entre les différentes interactions impliquées dans ce processus : les interactions or-soufre, les interactions non-liantes entre les chaînes qui sont dominées par les interactions de VDW. La réorganisation de la surface contribue également à l'équilibre final de la structure autoassemblée. En effet, ce mécanisme d'interactions intra et intermolécules conduit à une croissance très ordonnée des chaînes à l'intérieur des domaines comme le montre l'image STM haute résolution de la figure9 :

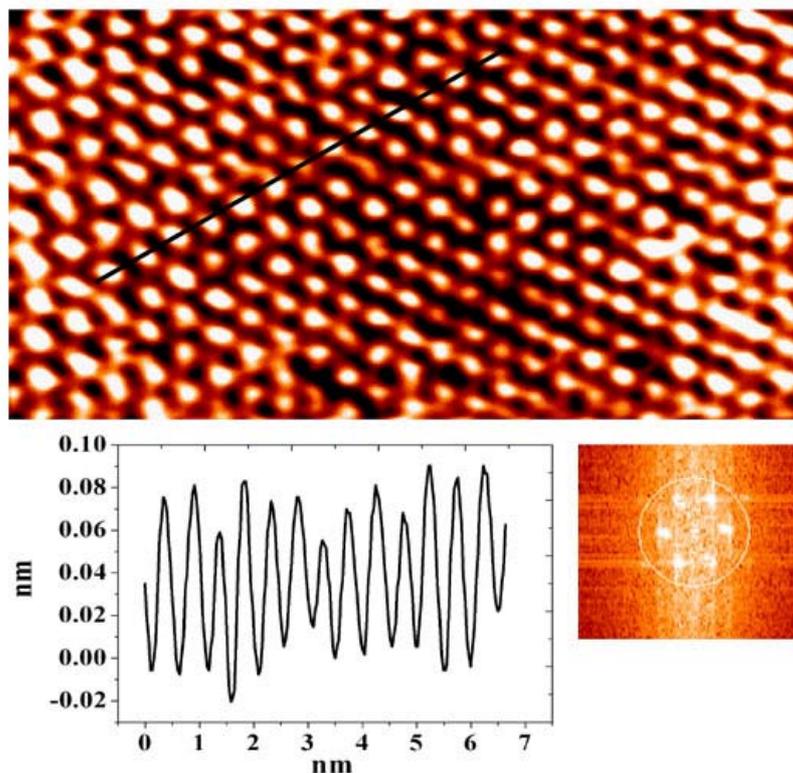


Figure IV-9 : image STM (10.8 nm × 5.6 nm, U = 0.191 V, I = 0.343nA) de la résolution atomique obtenue pour la structure auto-assemblée de 1,16 mercaptohexadecanoïque/Au(111).

La résolution atomique donnée par cette image STM correspond à la position des atomes de soufre attachés à ceux de la surface d'or. La structure de la monocouche autoassemblée de l'acide mercaptohexadecanoïque sur Au(111) correspond à la symétrie hexagonal des atomes du soufre avec une distance interatomique $S \cdots S$ d'une valeur $\sim 4.97 \text{ \AA}$. Cette valeur est largement supérieure à la distance habituelle entre deux atomes de soufre sans les chaînes organiques. Cet écart est lié à l'inclinaison des chaînes organosulfures pour maintenir la valeur d'équilibre des interactions VDW durant le processus du greffage. L'arrangement formé par ces groupes soufre est une structure commensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$ de la surface Au(111).

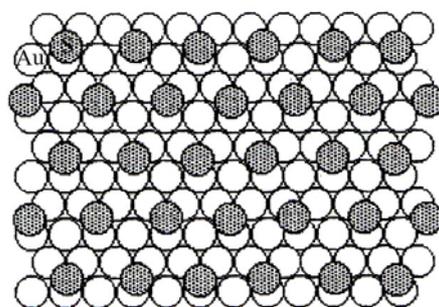


Figure IV-10 : recouvrement hexagonal correspondant à la structure des groupes soufre des chaînes d'acide organosulfures greffés sur Au(111).

La figure 10 montre une représentation schématique de la structure des éléments soufre des chaînes d'acides organosulfures greffées sur Au(111). L'adsorption de ces acides sur la substrat Au(111) s'effectue sur les sites interstitiels de la structure d'or suivant deux modes de liaison ; le premier avec un angle de 180° autour du soufre (sp) et le deuxième avec un angle de 104° (sp^3) [101]. La dernière orientation semble être la plus stable avec une énergie supérieure de $0.41 \text{ Kcal.mol}^{-1}$. Ainsi, Le recouvrement des chaînes $[\text{H}_2\text{OC}-\text{CH}_2]_{15}-\text{S}-$ sur Au(111) vers une structure dense et organisée dicte l'orientation finale de l'angle S-C. Une étude a néanmoins montré que l'adsorption des alkanethiols classiques (avec les extrémités CH_3) peut se faire d'abord sur les sites *on-top* des atomes d'or avant de diffuser vers les sites interstitielles laissant ainsi apparaître les trous sur la surface [102].

III-6-2) Evolution de la structure auto-organisée sous l'effet d'un traitement thermique *in-situ* :

L'utilisation des chaînes d'acide organosulfures pour la fonctionnalisation de la surface d'or, voire même pour des applications dans plusieurs domaines tels que la chimie des capteurs ou comme éléments pour les fils moléculaires dans les composants nanoélectroniques, requiert la stabilité thermique de ces chaînes après le greffage. Le recuit progressif et la caractérisation par STM de la structure de ces chaînes autoassemblées, permettent de mettre en évidence l'évolution de cette structure sous l'effet de la température. Ce processus induit des effets sur les liaisons chimiques de la couche autoassemblée ; les répercussions sur les liaisons S-Au impliqueraient la désorption des chaînes, les effets sur les liaisons S-C aurait pour conséquence la décomposition des chaînes à la surface. En effet, la mobilité et la désorption des chaînes sont les résultats les plus évidents de ce processus de recuit. En fait, la mobilité de ces chaînes dépend de leur capacité à passer d'un site d'adsorption vers un autre sur la surface d'or. Ainsi, la mobilité de ces chaînes est dictée par leur capacité à franchir la barrière d'énergie entre leurs sites d'adsorption interstitielles et les sites on-top de la surface Au(111). Or cette barrière d'énergie entre les deux sites sur Au(111) est faible $0.41 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, ce qui permet aux chaînes adsorbées de passer facilement d'un site à l'autre sous l'effet d'un chauffage modéré. La conséquence la plus intéressante de ce comportement réside dans la possibilité d'élargir les domaines ordonnés par diminution de nombre de trous sur la surface [103-104].

En effet, le chauffage modéré (325 K) que nous avons effectué *in-situ* n'a pas entraîné des modifications notables sur la structure de la couche autoassemblée de l'acide $[\text{H}_2\text{OC-CH}_2]_{15}\text{-S-}$ sur l'or mais permet simplement de guérir les dépressions sur la surface Au(111) en accord avec les résultats déjà obtenus pour les systèmes alkanethiols classiques. Cependant, le recuit à une température plus élevée (355K) entraîne la désorption de ces chaînes comme l'illustrent les résultats ci dessous.

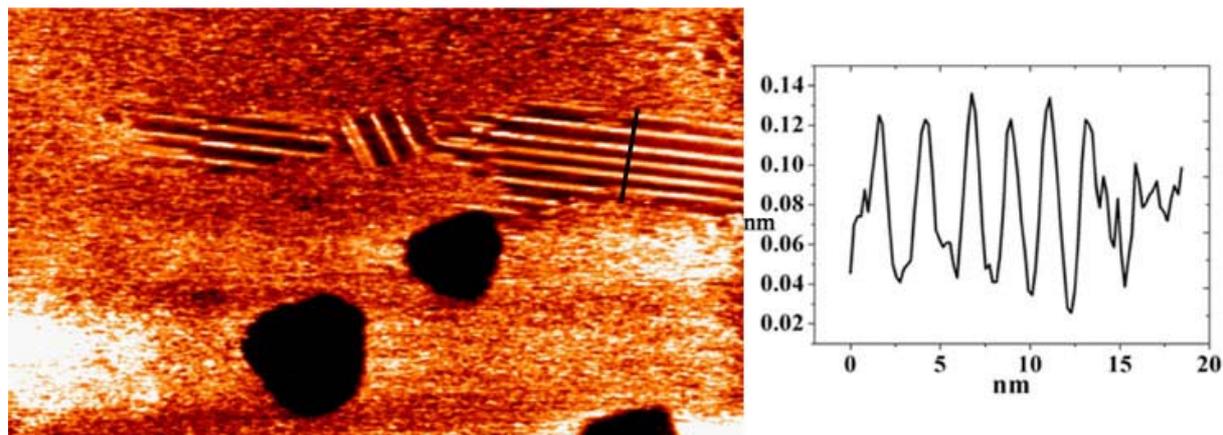


Figure IV-11 : image STM ($100 \text{ nm} \times 65 \text{ nm}$, $U = 0.10 \text{ V}$, $I = 0.504 \text{ nA}$) de la structure de l'acide 1,16 mercaptohexadecanoïc/Au(111).obtenue après un recuit à 355K.

A parti de cette image STM, des modifications visibles commencent à apparaître sur la monocouche autoassemblée à une température de recuit de l'ordre de $\sim 355 \text{ K}$. Les structures isolés présentes sur cette surface sous forme de lignes distantes de 26 \AA appartiennent aux domaines ordonnées ayant subis la désorption d'une partie de leurs chaînes d'acide organosulfure. Après cette faible désorption, la phase de ce domaine correspond à une structure faiblement dense $(5\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$. La résolution d'une ligne d'atomes donne une distance de $\sim 5 \text{ \AA}$ entre deux groupes soufre suivant la direction $[121]$. Ainsi, la stabilité de la distance interatomique des soufre après ce recuit, montre que les interactions de dispersions (WDW) existent encore à ce niveau entre les chaînes suivant cette direction. Ceci traduit la présence, sur l'ensemble de ces soufres, des chaînes organosulfures qui maintiennent encore ces interactions. Par conséquent, à ce stade de recuit, nous pouvons dire que la désorption d'une chaîne ne s'effectue pas suivant la décomposition ou la séparation entre le soufre et les groupes CH_3 et COOH de celle-ci. Cette image illustre également une très nette diminution des trous de la surface grâce à la grande mobilité des atomes d'or sous l'effet du recuit.

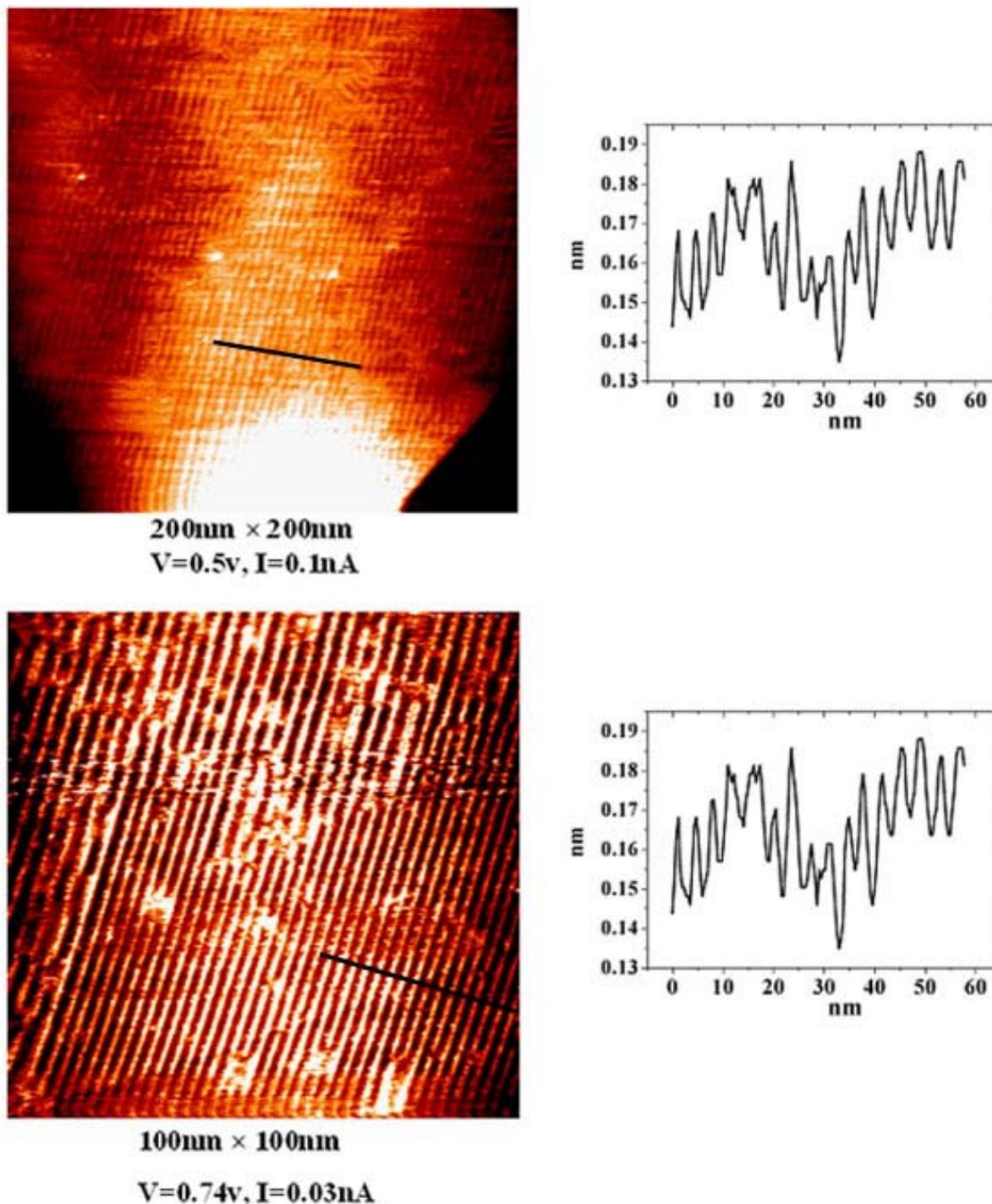


Figure IV-12 : désorption étendue des chaînes organosulfures après un recuit à 365K.

Ce phénomène de désorption s’amplifie pour s’étendre à l’ensemble de la monocouche autoassemblée dès lors que la température du recuit augmente (365K). Ainsi, comme le montre l’image STM de la figure 12, des domaines de lignes parallèles avec des orientations différentes, apparaissent sur l’ensemble de la surface. Cette modification importante de la surface a été obtenue après avoir porté la température de recuit à ~375 K. Ce

processus a donc provoqué la désorption des chaînes vers une structure d'une faible densité. Les lignes atomiques observés sur la surface sont séparés par une distance de 34 Å. Ainsi, la phase obtenue après ce recuit correspond donc à une structure $(7\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$.

La désorption des chaînes d'acide 1,16 mercaptohexadecanoïc autoassemblées sur Au(111), sous l'effet de ces recuits contrôlés en ultravide, s'opère suivant une succession de structures de moins en moins denses $(p \times \sqrt{3})R.30^\circ$.

IV) Auto-assemblage des aimants moléculaires $Mn_{12}Pivalates_{16}$:

IV-1) Le principe de l'auto-assemblage :

En raison de l'absence dans la composition des aimants moléculaires $Mn_{12}Piv_{16}$, de groupes susceptibles de réagir directement avec les atomes d'or pour établir des liaisons chimiques fortes, une étape intermédiaire est mise en place pour greffer ces molécules sur la surface Au(111). En effet, l'autoassemblage des chaînes de l'acide 1,16 mercaptohexadecanoïque suivant une structure dense et parfaitement ordonnée sur l'or, fournit une surface homogène contenant des sites réactifs pouvant être utilisés dans un mécanisme d'échange avec d'autres molécules. Cette première monocouche qui est caractérisée par un recouvrement élevé et organisé, constitue une surface fonctionnalisée pour le greffage des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$.

La première extrémité de chaque chaîne est formée par le groupe S qui est fortement lié à l'or tandis que la deuxième extrémité qui est constituée par un groupe carboxylique, reste libre. Ce dernier est un groupe réactif qui est utilisé pour accrocher une molécule $Mn_{12}Piv_{16}$. Ainsi, ce mécanisme, basé sur la mise en place des liaisons covalentes, permet de relier fermement les aimants moléculaires aux atomes d'or à travers les chaînes d'acide $[H_2OC-CH_2)_{15}-S-]$.

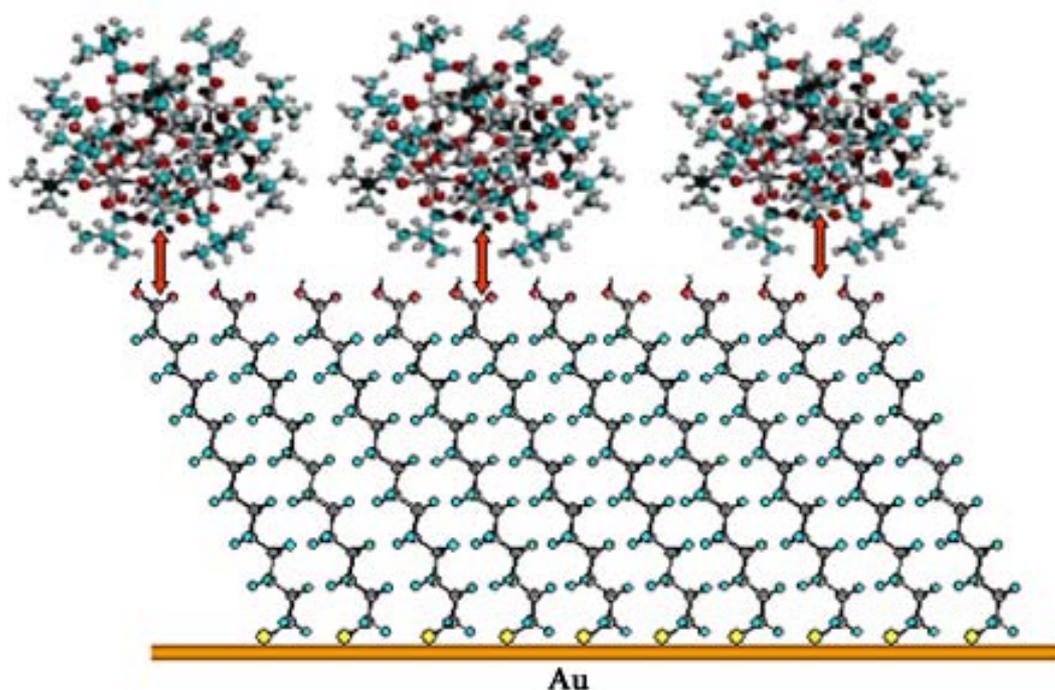


Figure IV-13 :représentation schématique du greffage des Mn₁₂Piv₁₆ sur la surface auto-organisées de l'acide 1,16 mercaptohexadécanoïque/Au(111).

IV-2) Méthode de préparation :

La première étape du processus de greffage avait pour objectif de fonctionnaliser la surface d'or à l'aide de l'acide 1,16 mercaptohexadécanoïque afin de permettre par la suite la croissance des molécules Mn₁₂Piv₁₆. Pour mettre en place la deuxième étape du processus de greffage, une solution de Mn₁₂Piv₁₆ d'une concentration 0.02 mM a été préparée dans le dichlorométhane. L'utilisation de ce solvant permet de dissoudre l'ensemble des cristaux de Mn₁₂Piv₁₆ et éviter ainsi la présence d'agrégats de cristaux sur la surface. Ensuite, le substrat constitué par la monocouche des chaînes d'acide organosulfure, est introduit dans cette solution immédiatement après la fin de l'autoassemblage sur Au(111). Avant d'introduire ce substrat dans cette solution, il est d'abord nettoyé vigoureusement dans de l'éthanol absolu puis séché sous un flux d'azote. Ce substrat est ensuite laissé dans la solution pendant au moins quelques heures pour permettre l'échange entre les ligands pivalates des molécules Mn₁₂Piv₁₆ et les groupes carboxyliques des chaînes autoassemblées. A travers cette deuxième étape, les aimants moléculaires Mn₁₂Piv₁₆ sont greffés par des liaisons covalentes, sur les chaînes autoassemblées d'acide 1,16 mercaptohexadécanoïque.

Enfin, le substrat obtenu est nettoyé vigoureusement afin d'éliminer les molécules qui se seraient adsorbées sur la couche autoassemblée $Mn_{12}Piv_{16}$.

IV-3) Mécanisme d'échanges de ligands lors du greffage des molécules $Mn_{12}Pivalates_{16}$:

Le mécanisme de croissance des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ sur la surface fonctionnalisée d'acide $[H_2OC-CH_2]_{15}-S-$, est basé sur un processus entropique suivant lequel l'encombrement stérique de ces molécules diminue d'une manière significative. Les modifications induites par ce mécanisme dans la structure des $Mn_{12}Piv_{16}$ ne concernent que les ligands pivalates. Le noyau formé par les 12 atomes Mn ainsi que les ponts intermédiaires ne participent pas à ce processus d'échange.

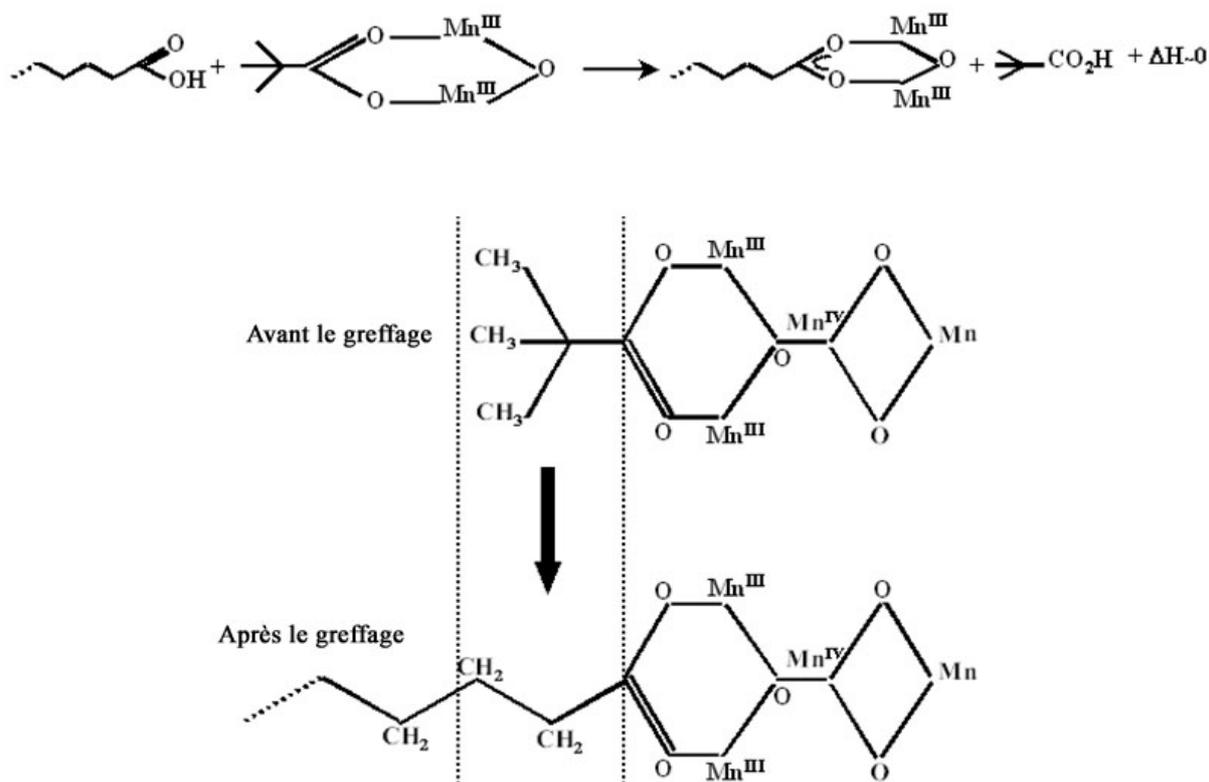


Figure IV-14 : mécanisme d'échange de ligands entre les aimants moléculaires $Mn_{12}Piv_{16}$ et les groupes carboxyliques issus des chaînes organosulfures.

Lors du greffage, chaque molécule $Mn_{12}Piv_{16}$ impliquée, se sépare d'un ou plusieurs groupes pivalates qui sont remplacés par les groupes carboxyliques issus des chaînes de la première monocouche. En fait, les groupes pivalates sont des éléments fondamentaux qui participent à la cohésion et à la stabilité des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$. Ainsi, la séparation de la molécule

$Mn_{12}Piv_{16}$ avec un seul des ses ligand pivalates entraînerait la désintégration de celle-ci. La perte d'un ligand est suivie de la recombinaison de la molécule $Mn_{12}Piv_{16}$ suivant une structure Mn_6Piv_{10} caractérisée par les ions Mn^{2+} et Mn^{3+} (Figure15). Cette modification aura donc pour conséquence la perte totale de comportement magnétique de ces molécules. De ce fait, le mécanisme d'échange entre un ligand pivalate et un groupe carboxylique devrait être instantané lors du greffage.

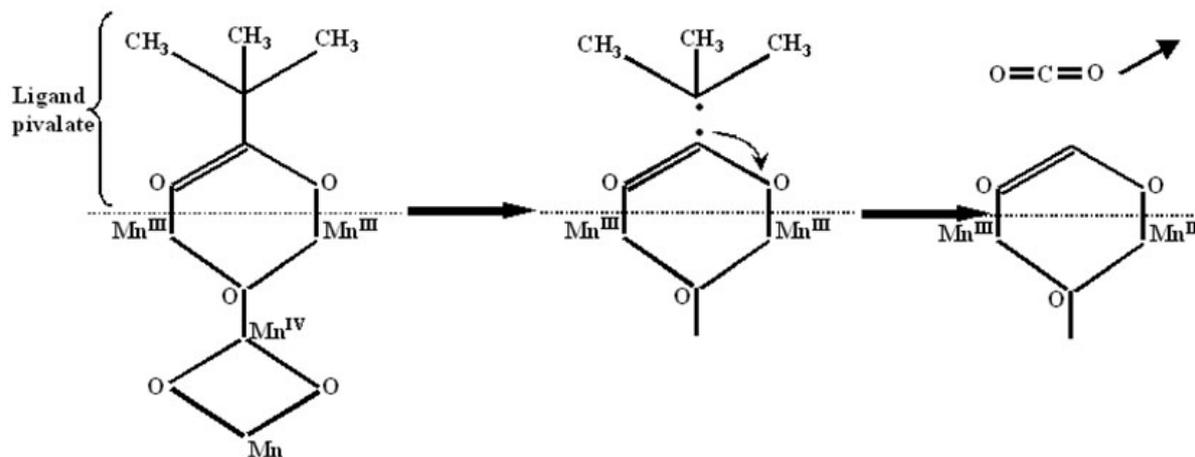


Figure IV-15 :représentation de la dislocation de la molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ par la perte d'un ligand pivalate.

L'observation d'un comportement magnétique pour les molécules $Mn_{12}Piv_{(16-x)}$ greffées sur les chaînes organosulfures permet de conclure que le greffage de ces aimants moléculaires s'effectue sans décomposition des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$.

V) Croissance des aimants moléculaires $Mn_{12}Piv_{16}$ par dépôt direct sur la surface Au(111) :

Une autre méthode basée sur le dépôt direct d'une solution de Mn_{12} sur la surface Au(111) a été effectuée. Elle n'avait pas pour objectif d'arriver à la formation d'une monocouche auto-organisée de Mn_{12} sur la surface d'or. L'absence d'une grande affinité chimique entre les ligands pivalates et les atomes d'or empêche l'ancrage par coordination forte des aimants moléculaires $Mn_{12}Piv_{16}$ sur la surface Au(111). Cette approche constitue en revanche une étape ultime dans la perspective d'étudier les propriétés de transport par STM

d'un aimant moléculaire individuel déposé sur une surface métallique : jonction métal-aimant moléculaire-métal.

Il s'agit de déposer sur la surface Au(111) une goutte contrôlée d'une solution concentrée 0.02mM de $Mn_{12}Piv_{16}$ à l'aide d'une seringue à dosage micro-litre. Ce dépôt est effectué immédiatement après avoir recuit le substrat d'or sur mica. Ensuite, cet échantillon est introduit aussitôt dans l'enceinte ultra-vide pour la caractérisation par STM. Ce mécanisme de dépôt ne conduit pas à un mouillage intégral de la surface mais à la formation d'une goutte à dimension réduite qui ne s'étale pas sur le substrat. En effet, L'évaporation rapide du solvant dichlorométhane entraîne une partie des molécules vers la périphérie de la goutte. Ceci est à l'origine de la formation d'un anneaux contenant une quantité importante de la matière. Cependant, aux premiers stades du dépôt ; avant l'évaporation intégral du solvant, les aimants moléculaires diffusent puis se déposent suivant des sites favorables sur la surface Au(111). Ils acquièrent ainsi une stabilité leur permettant de ne pas être entraînés par le mouvement induit par l'évaporation du solvant vers l'anneau d'accumulation. De ce fait, en dehors de cet anneau et à l'intérieur de la zone concentrique, la croissance des aimants moléculaires est obtenue par interaction entre les ligands pivalates et les atomes d'or suivie de l'adsorption stabilisée sur la surface Au(111). L'excès de la matière contenu dans la goutte est entraîné vers l'anneau.

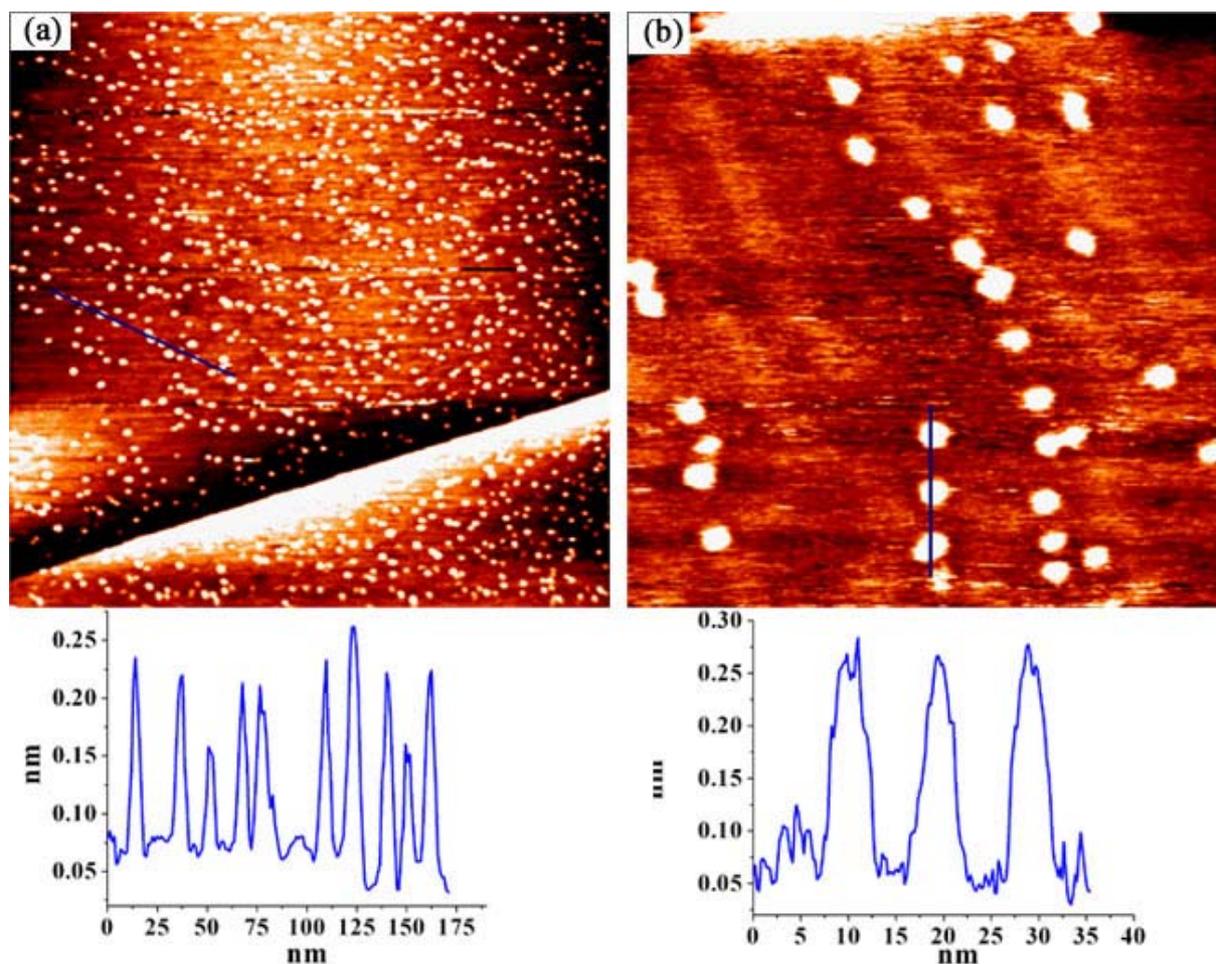


Figure V-16 : Images STM en ultravide (10^{-10} mbar) d'un dépôt direct d'une solution concentrée de $Mn_{12}Piv_{16}$ sur la surface $Au(111)$. (a) : image ($500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$) avec les paramètres $U = 0.3\text{V}$ et $I = 0.1\text{nA}$. (b) image ($100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$) avec les paramètres $U = 0.3\text{V}$ et $I = 0.4\text{nA}$.

Les images STM montrent l'arrangement moléculaire des aimants $Mn_{12}Piv_{16}$ après le dépôt direct sur la surface reconstruite $Au(111)$. Il apparaît à partir de la figure V-16a une distribution structurée généralement suivant des lignes rectilignes sur l'ensemble de la surface. Ce résultat illustre une distribution des aimants moléculaires très homogène en hauteur 2Å sur toute la terrasse. Cette valeur correspond à la configuration où les molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ sont adsorbées suivant les ligands pivalates axiaux en interaction avec la surface. En plus, la distribution individuelle et l'absence d'accumulation des aimants moléculaires sur le substrat illustrent une croissance dominante par interactions molécules-substrat. Elles

expriment également l'absence d'interactions entre les molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ lors de la croissance. Il s'agit ainsi d'une croissance suivant une structure monocouche.

L'image STM de la figure V-16b permet de comprendre l'origine de l'arrangement observée des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ sur la surface Au(111). Ce résultat montre une distribution des $Mn_{12}Piv_{16}$ suivant les lignes de la reconstruction de la surface Au(111). L'observation d'une reconstruction sous forme de lignes parallèles au lieu de la structure en chevrons est due à une modification de cette dernière sous l'effet du solvant et de l'adsorption des aimants moléculaires. L'adsorption des $Mn_{12}Piv_{16}$ s'effectue par la mise en place d'interactions suffisamment fortes pour ne pas être déplacés par le mouvement du solvant lors de son évaporation suivant le processus décrit précédemment. Il est à souligner également que ces molécules adsorbées ne sont pas balayées ni entraînées par la pointe STM lors des scans successifs. Les liaisons établies par cette auto-organisation à travers les groupes méthyles des ligands pivalates et les atomes d'or sont liées à un transfert électronique de la surface vers les molécules $Mn_{12}Piv_{16}$. Ce recouvrement électronique confère aux molécules adsorbées des interactions fortes.

L'absence d'interactions inter-molécules empêche la formation de structures auto-organisées à large échelle d'où l'intérêt de la méthode de greffage par préfonctionnalisation de la surface décrite dans le paragraphe précédent. Néanmoins, cette méthode de dépôt direct ouvre la voie à l'étude par spectroscopie à effet tunnel (STS) des aimants moléculaires.

Afin de mettre en évidence le comportement magnétique, une mesure au SQUID à 2K a été effectuée pour cet l'échantillon obtenu par dépôt direct de $Mn_{12}Piv_{16}$ sur Au(111). Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la surface du substrat.

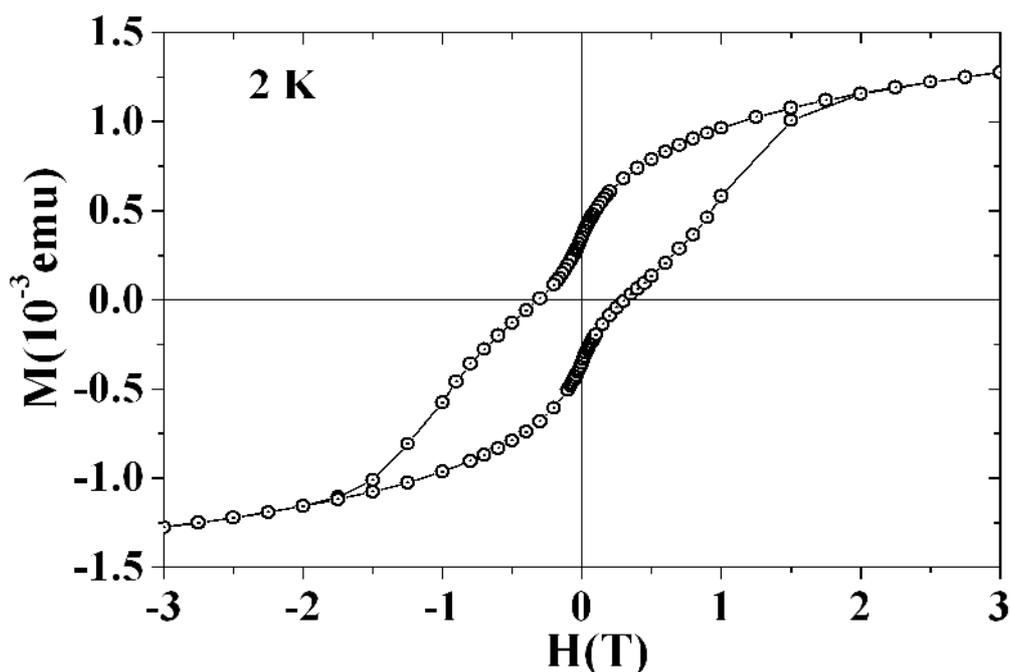


Figure V-17 :Cycle d'aimantation obtenu au SQUID pour le dépôt direct d'une solution de $Mn_{12}Piv_{16}$ sur la surface d'or.

Le figure V-17 montre un cycle d'hystérésis obtenu en dessous de la température de blocage des spins dans les aimants moléculaire $Mn_{12}Piv_{16}$. Ce résultat confirme la stabilité magnétique de ces aimants moléculaire après dissolution des cristallites dans le dichlorométhane. L'absence des paliers et des sauts; comportement caractéristique de la relaxation de l'aimantation par effet tunnel, sur le cycle d'hystérésis est expliquée par l'orientation aléatoire, par rapport à la direction du champ appliqué, des axes d'anisotropie magnétocristalline des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ après adsorption sur la surface Au(111). En réalité, les molécules obtenues suivant la reconstruction Au(111), (figure V-16), sont caractérisées par leurs axes d'anisotropie perpendiculaires à la surface compte tenu de leurs adsorption à travers les ligands pivalates axiaux. Cet arrangement correspond bien à la configuration où les axes d'anisotropie uniaxiale des molécules sont orientés suivant le champ magnétique longitudinal appliqué. La contribution de ces molécules orientées est illustrée par

les structures observées sur le cycle d'hystérésis et qui sont caractéristiques d'un ralentissement considérable de la relaxation de l'aimantation et de son retournement par effet tunnel. Mais, la contribution dans le cycle d'hystérésis par ces molécules bien orientées est très faible par rapport à celle associée aux molécules accumulées dans l'anneau formé par le processus d'adsorption. Pour ces dernières, l'orientation des axes d'anisotropie est évidemment aléatoire.

VI) Greffage des molécules bimétalliques [HRuCo₃(CO)₁₁(PPh₂C₂H₄SH)], sur la surface Au(111) :

VI-1) Le Principe du greffage :

A l'inverse des molécules Mn₁₂Piv₁₆ qu'il n'est pas possible de greffer directement sur l'or, les clusters bimétalliques [HRuCo₃(CO)₁₁(PPh₂C₂H₄SH)], (notée RuCo₃), comportent au sein de leur structure une fonctionnalité grâce à laquelle ils peuvent être fixés directement sur le substrat Au(111). Le principe de l'autoassemblage des molécules RuCo₃ sur Au(111) est basé sur la réaction entre les groupes SH et les atomes d'or. Cette réaction conduit à l'établissement de liaisons covalentes $S - Au$ entre les molécules RuCo₃ et les atomes d'or, suivi d'un dégagement de l'hydrogène. Ce mécanisme permet d'assurer la chimisorption de ces molécules sur la surface Au(111).

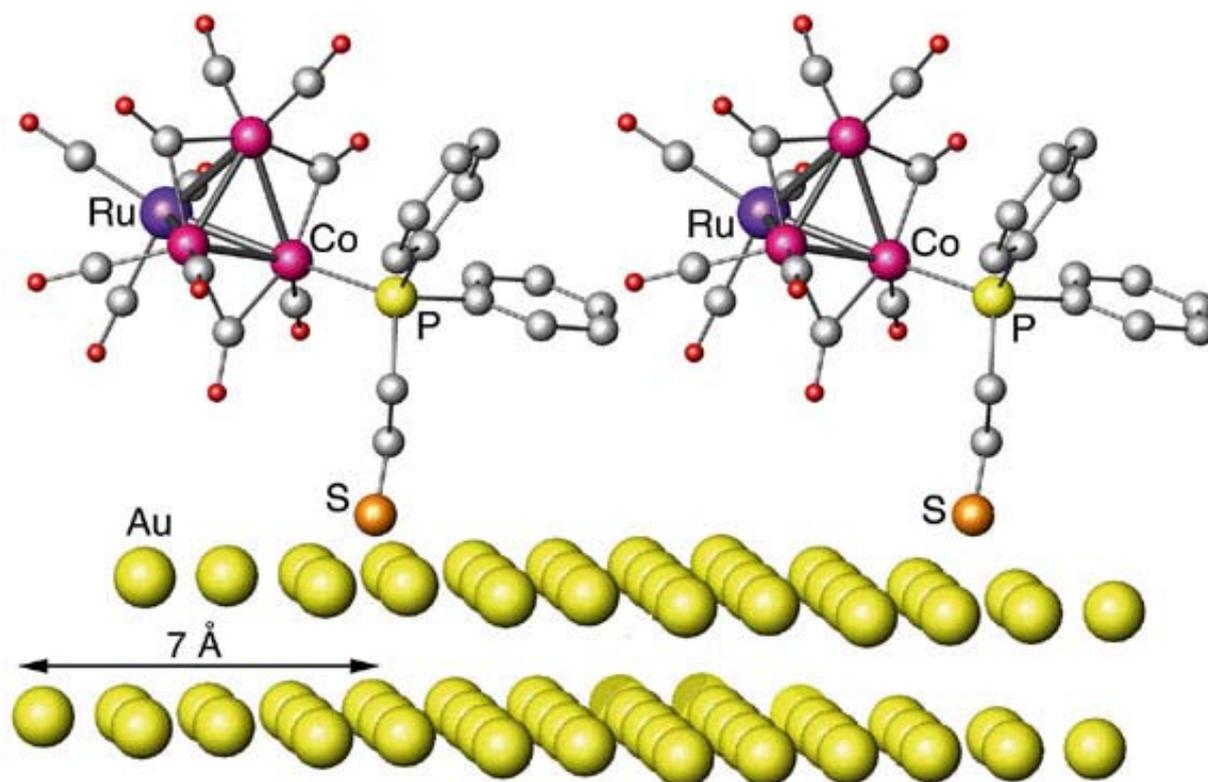


Figure VI-18 : greffage des clusters bimétalliques sur la surface d'or.

VI-2) Préparation de la monocouche :

D'un point de vue expérimental, la concentration de la solution RuCo_3 ainsi que le solvant utilisés sont deux éléments qui influencent fortement la structure de la couche autoassemblée. Ainsi, une concentration $17 \mu\text{M}$ de la solution des molécules RuCo_3 dans le dichlorométhane a été utilisée dans le processus de greffage. Cette concentration est suffisante pour permettre un grand recouvrement des molécules sur la surface, et elle est aussi appropriée pour éviter la formation d'amas de molécules sur le substrat. Pour rendre ce processus encore plus efficace, le substrat d'or est introduit dans cette solution immédiatement après avoir subi le protocole de préparation. Ce dernier consistait en un recuit à la flamme suivi d'une trempe dans l'éthanol. Le temps de l'assemblage de ces molécules est plus important que dans le cas des organosulfures, et dépassent 15 heures. Ce comportement peut être attribué à la faiblesse d'interactions latérales (molécule-molécule) lors du greffage des molécules RuCo_3 sur la surface $\text{Au}(111)$. Ce processus est donc dominé par les réactions fortes entre les groupes SH et les atomes de l'or.

VI-3) Premières caractérisations de la monocouche auto-assemblée $[\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SH})]/\text{Au}(111)$ par STM et XPS :

Le résultat de l'auto-assemblage de RuCo_3 sur la surface $\text{Au}(111)$ a été caractérisé en ultravide (10^{-10} mbar) et à température ambiante à la fois par STM et XPS. Ces mesures ont permis de vérifier le résultat du processus de greffage adopté et les phénomènes associés à cette méthode de croissance.

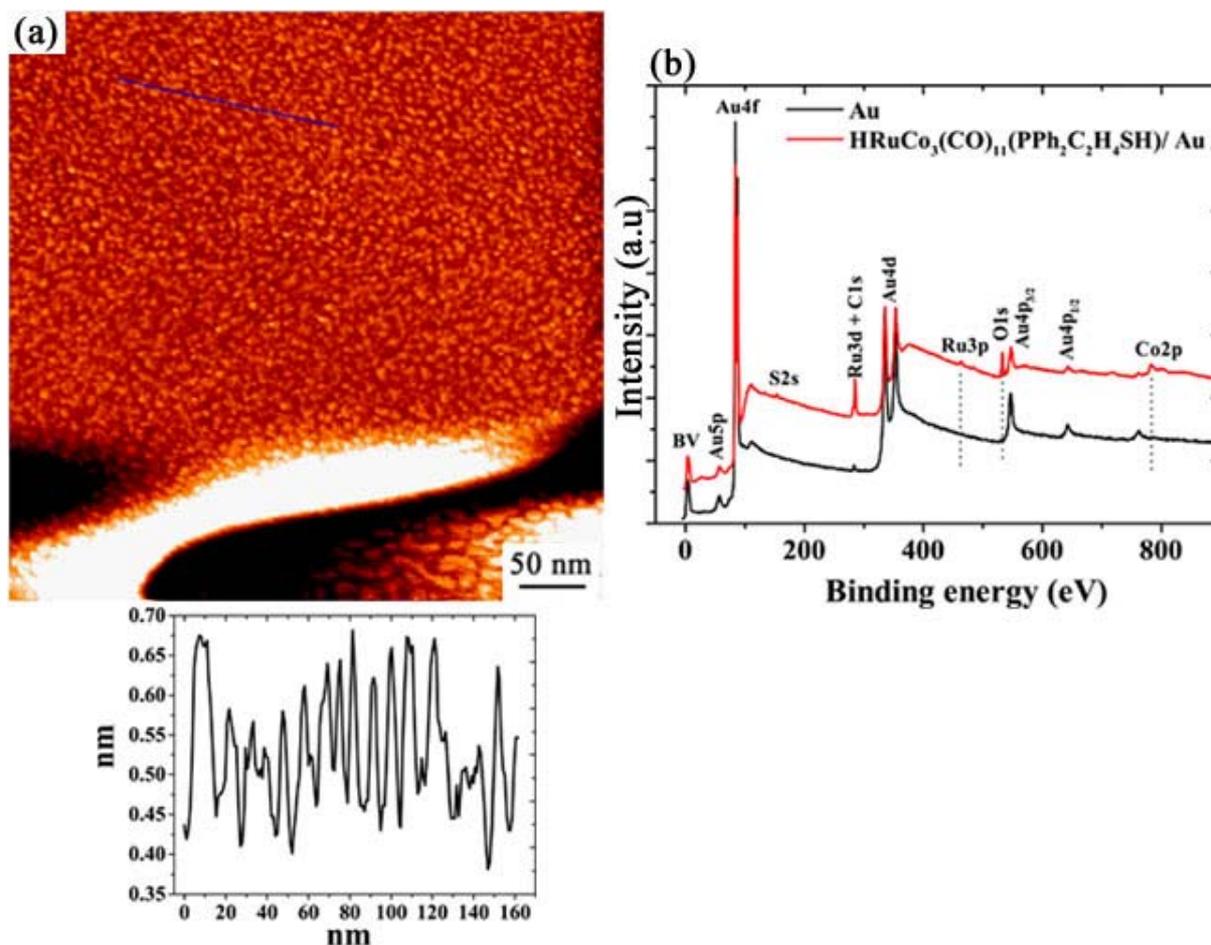


Figure VI-19 : (a) Image STM en ultravide, $U = 0.25$ V, $I = 0.55$ nA, de la monocouche auto-assemblée de $\text{RuCo}_3/\text{Au}(111)$. (b) Spectres XPS obtenus avant et après le greffage des des molécules $[\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SH})]$ sur la surface $\text{Au}(111)$.

La figure VI-19a montre une image STM obtenue après le greffage des molécules RuCo_3 sur la surface $\text{Au}(111)$. Ce résultat montre une grande densité de domaines formés par les molécules RuCo_3 auto-assemblées sur une large terrasse de la surface d'or. Ces domaines sont caractérisés par une distribution homogène en hauteur (..) et en superficie 25 nm^2 en

moyenne. La valeur obtenue pour la hauteur des domaines correspond à un recouvrement monocouche des molécules. La présence de zones inoccupées entre les domaines est liée aux dépressions induites par les réactions entre les groupes soufre et les atomes d'or lors du processus de greffage. Ce mécanisme empêche l'obtention d'un film moléculaire continu à travers toute la terrasse. L'uniformité de la hauteur des domaines et l'absence d'accumulations aléatoires des molécules sont dues à une croissance par greffage à travers la mise en place de liaisons covalentes entre les groupes soufre et les atomes d'or. Ces éléments traduisent également l'absence d'interactions fortes entre les molécules lors de l'adsorption.

Les spectres XPS de la figure VI-19b obtenus avant et après l'auto-assemblage des molécules RuCO_3 sur $\text{Au}(111)$,

VII) Conclusion :

Nous avons à travers ce chapitre présenté les méthodes et les mécanismes mis en œuvre pour parvenir à la formation de couches autoassemblées de deux types de molécules organométalliques sur la surface d'or $\text{Au}(111)$. La méthode employée pour atteindre notre objectif est basée sur un processus de greffage suivant lequel des liaisons covalentes sont mises en place entre les molécules et le substrat. D'un point de vue expérimental, l'avantage de ce mécanisme de croissance réside dans leur simplicité. Cet aspect est lié à la synthèse, par la chimie de coordination, de molécules dont la composition contient des ligands susceptibles de réagir avec des groupes spécifiques d'une surface fonctionnalisée. En effet, le défi principal de cette approche de greffage, est la mise en place d'une méthode menant à l'autoassemblages des molécules organométalliques sur la surface $\text{Au}(111)$, sans altérer leurs propriétés intrinsèques.

Le premier élément mis en place afin d'effectuer le processus d'assemblage, concernait la préparation des substrats d' $\text{Au}(111)$ dont la surface est constituée par de grandes terrasses. Ceci a permis la diffusion des molécules lors de l'assemblage pour permettre un recouvrement important sur l'ensemble des terrasses. Les propriétés chimiques et structurales de ces substrats ont été vérifiées par XPS et STM. A l'issue de la caractérisation par XPS, les substrats d'or préparés, présentaient une surface sans impuretés. Malgré le traitement thermique des substrats à l'air par recuit à la flamme, la surface d'or conserve la reconstruction en chevrons pendant plusieurs minutes. Étant donné que le substrat $\text{Au}(111)$ est

introduit dans la solution des molécules à greffer, l'autoassemblage s'effectue sur une surface d'or reconstruite.

La première catégorie des molécules organométalliques greffées sur la surface Au(111), concernait les aimants moléculaires $Mn_{12}Pivalates_{16}$. Le protocole suivi pour l'autoassemblage des ces molécules, consistait d'abord en la fonctionnalisation de la surface d'or par un acide organosulfure. Cette étape est suivie par le greffage des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ grâce à un échange de ligands avec les groupes carboxyliques de la surface fonctionnalisée et caractérisée par une grande énergie de surface. Ce mécanisme avait donc permis de greffer les molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ par coordination forte sur la surface Au(111) à travers une monocouche intermédiaire autoassemblée, sans modification dans leur structure.

Le greffage des clusters bimétalliques $RuCo_3$ a été effectué directement sur la surface Au(111). Le mécanisme à l'origine de l'autoassemblage des ces molécules est basé sur la réaction entre les groupes SH et les atomes d'or. La chemisorption de ces clusters est dominée par cette interaction forte.

Bibliographie :

- [1] J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science*, **283**, 1683 (1999).
- [2] C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram, *Nature*, **408**, 541 (2000).
- [3] A. Ulman, *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
- [4] A. Choualeb, J. Rosé, P. Braunstein, and R. Welter, *Organometallics*, **22**, 2688 (2003).
- [5] Ph. Gerbier, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, D.B. Amabilino, J. Vidal-Gancedo, J. Tejada, N. Hendrickson, J. Veciana, *Monatsh. Chem.* **134**, 265 (2003),
Ph. Gerbier, D. Ruiz-Molina, J. Gómez, K. Wurst, J. Veciana, *Polyhedron*, **22**, 1951 (2003)
- [6] R. C. Ashoori, *Nature*, **379**, 413 (1996).
- [7] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, **365**, 141 (1993).
- [8] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).
- [9] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara, *Nature*, **383**, 145 (1996).
- [10] C. Paulsen and J.-G. Park, in *Quantum Tunneling of Magnetization –QTM'94*, L. Gunther and B. Barbara (Kluwer, Dordrecht, 1995).
- [11] D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky, **56**, 11102 (1997).
- [12] Michael N. Leuenberger & Daniel Loss, *Nature*, **410**, 789 (2001).
- [13] L. K. Grover, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4709 (1997).
- [14] A. K. Ekert and R. Jozsa, *Rev. Mod. Phys.*, **68**, 733 (1996).
- [15] A. Cornia, A.C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zoppi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H.S.J. Van der Zant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1645 (2003).
- [16] J. Steckel et al. *Nano Letters*, **4**, 399 (2004)
- [17] A. Nait Abdi, J.P. Bucher, P. Rabu, O. Toulemonde, M. Drillon, Ph. Gerbier, *J. Appl. Phys.*, **95**, 7345 (2004).
- [18] G.G. Condorelli, A. Motta, I. L. Fragalà, F. Giannazzo, V. Raineri, A. Ganeschi, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4081 (2004)

- [19] J. –M. Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995;
- [20] A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell. D. Schulbert, C. H. Weidl, and U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2547 (1999).
- [21] F. Schweyer-Tihay, P. Braunstein, C. Estournès, L. Guille, B. Lebeau, J. –L. Paillaud M. Richard-Plouet, and J. Rosé, *Chem. Mater.*, **15**, 57 (2003).
- [22] P. Braunstein, H. –P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, and G. Schmid, *Chem. Eur. J.* **6**, 4637 (2000).
- [23] G. Schmid, M. Bäümle, and N. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 181 (2000).
- [24] S. Bouherour, P. Braunstein, J. Rosé, and L. Toupet, *Organometallics*, **18**, 4908 (1999).
- [25] *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, P. R. Raithby, L. A. Oro (Eds) Wiley-VCH, Vol. 1-3, (1999).
- [26] R. Sessoli, H-K. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1804 (1993).
- [27] S. M. J. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L.; Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **40**, 2127 (2001).
- [28] M. Soler, P. Artus, K. Folding, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **40**, 4902 (2001).
- [29] C. Boskovic, M. Pink, J.C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9914 (2001).
- [30] P. Artus, C. Boskovic, J. Yoo, W. E. Streib, L-C. Brunel, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **40**, 4199 (2001).
- [31] H. J. Eppley, H-L. Tsai, N. De Vries, K. Folding, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 301 (1995).
- [32] K. Takeda, K. Awaga, *Phys. Rev. B.* **56**, 14560 (1997).
- [33] Z. Sun, C. M. Grant, S. L. Castro, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* 721, (1998).
- [34] S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2365 (1998).
- [35] A-L. Barra, P. Debrunner, D. Getteschi, C. E. Schulz, R. Sessoli, *Europhys. Lett.* **35**, 133, (1996).
- [36] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Getteschi, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4645 (1997).

- [37] P. Braunstein, J. Rosé, *Inorg. Synth.* **26**, 356 (1989).
- [38] J. Chatt, J. R. Dilworth, J. A. Schmutz, J. A. Zubieta, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans. 1595 (1979).
- [39] T. Lis, *Acta. Cryst.* **B36**, 2042 (1980).
- [40] C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 156 (2003).
- [41] A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2547 (1999).
- [42] V. Balzani, A. Credit, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3348, (2000).
- [43] D. G. Kurth, N. Severin, J. P. Rabe. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 3681 (2002).
- [43] N. Lin, A. Dmitriev, J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **114**, 4973 (2002).
- [44] S. Boucherour, thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1998.
- [45] G. Binnig, H. Roher, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).
- [46] G. Binnig, H. Roher, *Surf. Sci.*, **152**, 17 (1985).
- [47] P. Wahl, L. Diekhöner, M. A. Schneider, L. Vitali, G. Wittich, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 176603 (2004).
- [48] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 57 (1961).
- [49] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1998 (1983).
- [50] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev B*, **31**, 805 (1985).
- [51] N. D. Lang, *Phys. Rev B*, **34**, 5947 (1986).
- [52] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2579 (1986).
- [53] R. M. Tromp, E. J. van, Loenen, J. E. Demuth, N. D. Lang, *Phys. Rev B*, **37**, 9042 (1988)
- [54] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray, Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley&Sons Ltd., (1983).
- [55] W. Spicer, *Phys. Rev.*, **114**, 112 (1958).
- [56] S. Tougaard, *Surf. Interf. Anal.*, **11**, 453 (1988).
- [57] M. P. Seah, *Surf. Interf. Anal.*, **20**, 243 (1993).
- [58] R. J. Reilman, A. Msezane, S. T. Manson, *J. Electron. Spect. Rel. Phen.*, **5**, 725 (1976).
- [59] B. Lewis, J. C. Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films*, Academic Press, London, LTD, 1978.
- [60] H. Margenau, W. G. Pollard, *Phys. Rev.* **60**, 128 (1941).
- [61] J.E. Lennard-Jones, *Physica* **4**, 941 (1937).

- [62] M. Hegner, P. Wagner, G. Semenza, *Surf. Sci.*, **291**, 39 (1993).
- [63] C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, T. Sleator, S. Nakahara, *Surf. Sci.* **200**, 45 (1988).
- [64] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2358 (1987).
- [65] Ch. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, P. H. Lippel, *Phys. Rev. B*, **39**, 7988 (1989).
- [66] A. R. Sandy, S. G. Mochrie, D. M. Zehner, K. G. Huang, D. Gibbs, *Phys. Rev. B*, **43**, 4667 (1991).
- [67] B. W. Dordson, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2288 (1988).
- [68] R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 53 (1987).
- [69] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28**, 506 (1989).
- [70] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 437 (1992).
- [71] E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber, *Adv. Mater.* **8**, 719 (1996).
- [72] A. Ulman, *Self-Assembled Monolayers of Thiols*, Volume **24**, Academic Press, Boston, (1998).
- [73] A; Ulman, *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
- [74] M. Wanunu, A. Vaskevich, I. Robinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5569 (2004).
- [75] Jungkyu. K. Lee, Y. Shik Chi, Insung S. Choi, *Langmuir*, **20**, 3844 (2004).
- [76] A. K. Kakkar, *Chem. Rev.* **102**, 3579 (2002).
- [77] N. I. Kovtyukhova, B. R. Martin, J. K. N. Mbindyo, P. A. Smith, T. S. Mayer, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8762 (2001).
- [78] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, *Chem. Eur. J.*, **8**, 4354 (2002).
- [79] S. Flink, F. C. Veggel, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **12**, 1161 (2000).
- [80] V. Chechik, S. Metragotri, T. N. tran, H. Kaide, J. Sundaram. I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai, R. Langer, *Science*, **299**, 371 (2003).
- [81] O. Chailapakul, L. Sun, C. Xu, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12459 (1993).
- [82] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. -T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 321 (1989).
- [83] Laibinis, P.E, G.M Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.***114**. (1990)
- [84] Dubois, L.H, Zegarski, B.R, Nuzzo, R.G, *J. Am. Chem. Soc.***112**, 570 (1990)
- [85] P.E. Laibinis, C. D. Bain, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides., *J.Phys.Chem.***99**,7663 (1995).
- [86] J. K. Schøer, R. M. Crooks, *Langmuir*, **13**, 2323 (1997).
- [87] Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28**, 153 (1998).
- [88] G. Y. Liu, S. Xu, Y. L. Qian, *Acc. Chem. Res.* **33**, 457 (2000).
- [89] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, C. A. Mirkin, *Science*, **283**, 661 (1999).

- [90] L. Haussling, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **46**, 145 (1991).
- [91] M. Mrksich, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **25**, 55 (1996).
- [92] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, *J. Colloid. Sci.*, **1**, 513 (1946).
- [93] E. G. Shafrin, W. A. Zisman, *J. Colloid. Sci.*, **4**, 571 (1949).
- [94] F. Schulman, W. A. Zisman, *J. Colloid. Sci.*, **7**, 465 (1952).
- [95] W. C. Bigelow, E. Glass, W. A. Zisman, *J. Colloid. Sci.* **2**, 563 (1947).
- [96] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481 (1983).
- [97] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A; N. Parikh, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7152 (1991).
- [98] C. W. Sheen, J.-X. Shi, J. Mårtensson, J. Parikh, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1514 (1992).
- [99] Y. Gu, Z. Lin, R. A. Butera, V. S. Smentkowski, D. H. Waldeck, *Langmuir*, **11**, 1849 (1992).
- [100] G. E. Poirier, *Chem, Rev.* **97**, 1117 (1997).
- [101] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Ann. Phys. Chem.*, **43**, 437 (1992).
- [102] C. Schönengerger, J. A. M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, L. G. J. Fokkink, *Langmuir*, **10**, 611 (1994).
- [103] R. L. McCarley, D. J. Dunaway, R. J. Willicut, *Langmuir*, **9**, 2775 (1993).
- [104] J.-B. Bucher, L. Santesson, K. Kern, *Langmuir*, **10**, 979 (1994).

Chapitre V :

Magnetic properties and Quantum Tunneling of Magnetization in $\text{Mn}_{12}\text{Pivalates}_{16}$ single molecule magnets.

I) Introduction:

In the field of molecular magnetism, recent advance in organometallic and coordination synthetic chemistry has allowed the assembly of well-characterized molecular clusters with identical objects well-ordered in a crystal system [1-4]. This approach leads to the emergence of a wide variety of molecule-based magnets with promising physical properties. In this topic, the high spin Single Molecule Magnets are much studied and attract continuous interest [5-7]. The outstanding advantage of such molecules lies in their nanoscopic magnetization which shows bi-stability and quantum tunneling effect [8]. The observation of the quantum tunnelling of magnetization below their blocking temperature T_B has provided an understanding of the quantum phenomena involved in these superparamagnetic molecules in the frontier of classical and quantum physics [6-9]. In such compounds, the magnetic bistability which is based on the appearance of a broadening magnetic hysteresis loop below T_B , is intrinsic to the molecules and not a property of the molecular assembly as a whole; it represents an important discovery.

In spite of the increasing number of the large and high spin molecular nanomagnets that are synthesized [10-11], the main interest for the Single Molecule Magnets tends currently towards the realization of systems that assemble a whole set of identical molecules into structured arrangement such as self-organized monolayer [12-15]. A considerable advantage of this approach is that entities are then accessible to a detailed study by local probes such as STM [16] and related spectroscopies. This approach has led to a whole series of innovating experiences such as the first molecular amplifier and the demonstration of electric bistability at the molecular level.

Coordination chemistry allows well defined modifications in the structure of high spin molecules [17-20]. It is now possible to synthesize systems with suitable ligands that can be used in various interaction and exchange processes with other systems. Throughout this approach, new systems with very interesting physical properties can be achieved [17]. Using this method in this work, the magnetic quantum properties of $\text{Mn}_{12}\text{Pivalates}_{16}$ ($\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$) single-molecule magnets (SMM) [17] are studied in their crystallized structure and grafted subsequently onto the crystalline Au(111) surface by means of a sulfur ligands in order to hold them firmly. This is facilitated in the case of Mn_{12} which is a neutral molecule stable in solution where a whole set of exchange reactions easily allow the modification of the peripheral ligands. It has been shown that direct grafting of Mn_{12} molecule functionalized with sulfur ligands necessitates an intermediary step where an acetyl protection is needed. In this work on the contrary, we first self-organize thio-undecanoic acid molecules on the Au(111) surface. This self-organized monolayer is then characterized by means of STM so as to provide the structure and the quality of this monolayer.

II) The magnetic core of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$.

The subject of this study will be devoted to the magnetization quantum phenomena in crystalline assemblies of $\text{Mn}_{12}\text{Pivalates}_{16}$ with the chemical formula $\text{Mn}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$. The twelve identical Mn ions, mediated by the oxygen and hydroxy groups, arrange in tetragonal symmetry. This structure is made up of four Mn^{4+} ions with the spin $S = 3/2$, ordered in octahedral structure and surrounded by eight Mn^{3+} ions with the spin $S = 2$. The magnetic interactions between Mn_{12} molecules are very weak since the distance between Mn atoms in neighboring molecules is at least 2.4 Å. However, the Mn^{4+} and Mn^{3+} ions are strongly bond magnetically by means of superexchange through oxygen

bridges. The superexchange arises from the overall magnetic wave function resulting from the overlap of the wave functions of the d electron of Mn^{4+} and Mn^{3+} , coupled antiferromagnetically, and the wave function of the p electron of the oxygen. This overlap takes place owing to the covalent binding between Mn atoms and oxygen ones. The resulting of this antiferromagnetic interaction is a large spin ground state $S = 10$.

III) The XMCD measurement of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$.

The internal magnetic structure of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ has been investigated by means of X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements (figure V-1). The result of XMCD investigation was previously reported for $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ by Moroni *et al* [21] where the contribution of the Mn(III) and Mn(IV) ions to the adsorption spectrum and the dichroic signal have been separated. The XMCD measurement performed at the $L_{2,3}$ threshold of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$. at 2K, confirms the antiferromagnetic coupling between Mn^{3+} and Mn^{4+} ions and the weak contribution of the orbital moment $\langle L_z \rangle \approx 0$ to the total moment as it is shown by the integral dichroic signal of the figure V-1. This result was confirmed by simulations using a model of atomic multiplets [21: in the structure of Mn_{12} molecules, the calculated XAS spectra provide direct evidence of the quenching of the orbital magnetic moment of Mn(III) and Mn(IV) ions in Mn_{12} .

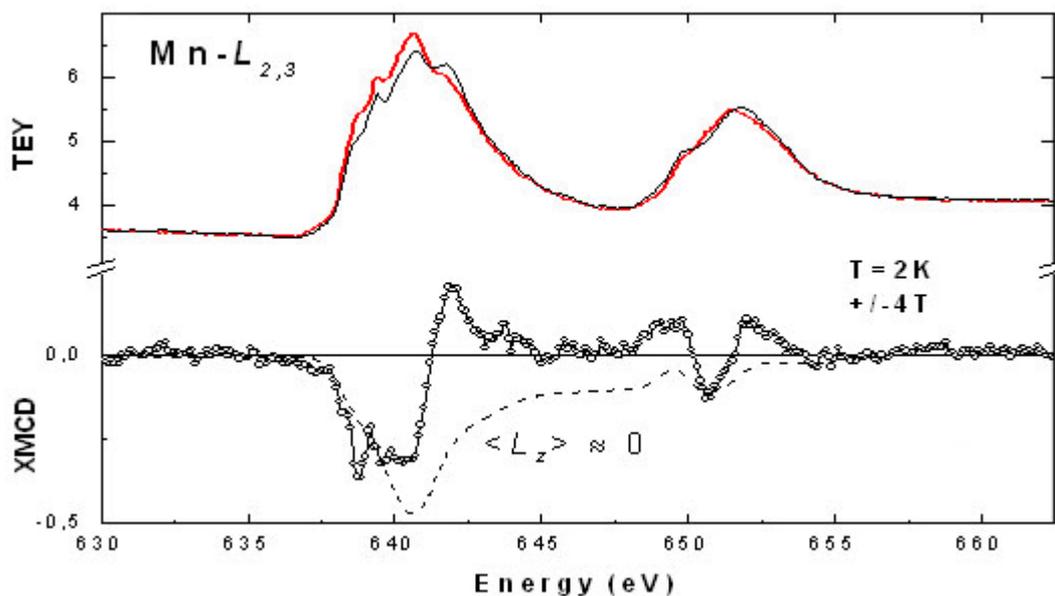


Figure V-1: XAS and XMCD spectra at $L_{2,3}$ edges of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ molecules.

IV) The magnetic properties of Mn₁₂Piv₁₆:

The crystals of Mn₁₂Piv₁₆ clusters are characterized with a large magnetocrystalline anisotropy which locks the direction of the magnetic moment along a crystallographic axis *c* that is common to all molecules in a single crystal. This anisotropy originating from the individual Mn ions and from the interactions between the spins, induces the splitting of the ground spin state multiplet *S* = 10. As a result of the large axial anisotropy, the spin of the molecule has two degenerate ground states |*S*,*m*> and |*S*,-*m*> corresponding to spin parallel (*m*=*S*) and antiparallel (*m*=-*S*) to the *c* axis and separated by an anisotropy barrier at zero applied field. Then, considering only the ground total spin *S*, taking into account the crystal imposed symmetry *S*₄ in Mn₁₂Piv₁₆ and on the basis of 2*S*+1 states corresponding to *S* = 10, this superparamagnetic system can be described by an effective spin Hamiltonian of an individual molecule in the axial symmetry [22]:

$$H_{sp} = -DS_z^2 - BS_z^4 - g\mu_B S_z H_z - C(S_+^4 + S_-^4) + H' \quad \text{Eq.V-1}$$

where the parameters have been determined by EPR [23] and inelastic neutron spectroscopy experiments [24]. The first term gives the second order uniaxial anisotropy where *D* = 0.6k is the energy anisotropy constant per molecule. This is the usually dominant energy. *BS*_{*Z*}⁴ is the 4th order axial anisotropy where the uniaxial anisotropy parameter *B* = 1.17 10⁻³K. This term prevents the coinciding of the spin-up and the spin-down as it commutes with the axial term *S*_{*Z*} [25]. The third term corresponds to the Zeeman energy which gives further splitting of the ground state. *C*(*S*₊⁴ + *S*₋⁴), *C*=2.2 10⁻⁵K is one higher-order transverse anisotropy which is the lowest-order term allowed by tetragonal symmetry of Mn₁₂ crystal. This term which does not commutes with the axial term *S*_{*Z*}, enhances the energy splitting and contribute to the tunneling. The lack of this term allows the dipolar fields to localize the energy eigenstates on each side of the energy barrier blocking thus the tunneling. *H*' consists of perturbation which does not commutes with *S*_{*Z*} such as higher-order transverse anisotropies dipole-dipole interaction and hyperfine interaction. This term contributes also to the tunneling; it modifies the eigenstates and eigenvalues of the Hamiltonian which induces quantum tunneling between states |*S*, *m*> that are degenerate.

In order to follow the quantum tunneling of magnetization in Mn₁₂Piv₁₆, at very low temperature, a quantity of Mn₁₂Piv₁₆ powder was mixed in Silicon grease. This material was introduced in SQUID magnetometer, where it stayed for several minute in a field of 5 T at

300K in order to orient all crystals with their easy axes c along the field direction. After that, this oriented sample was gradually quenched to 1.8 K to prevent the re-orientation of the crystallites during the measurement.

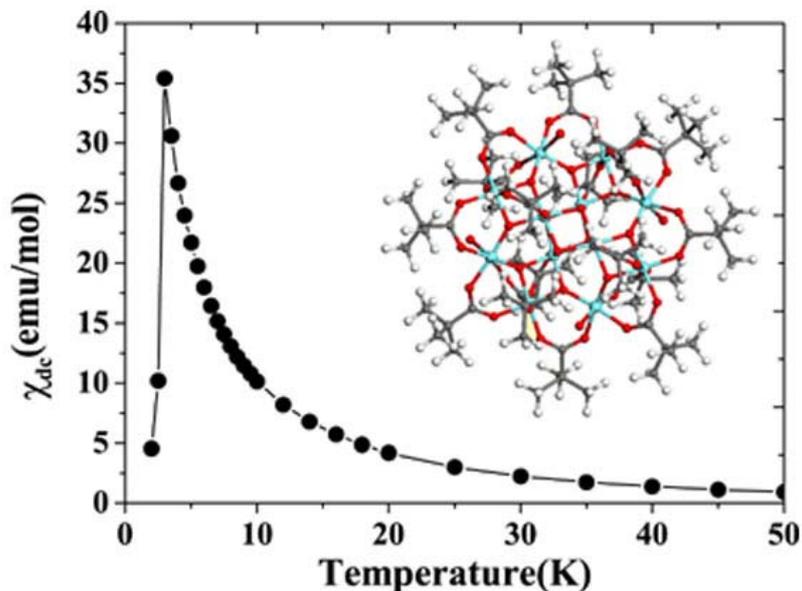


Figure V-2 : Zero-field-cooled magnetization curve of $Mn_{12}Piv_{16}$ crystals.

The figure V-2 shows the zero-field-cooled (ZFC) magnetization of $Mn_{12}Piv_{16}$. This measurement indicates the value of the blocking temperature $T_B = 3$ K which is nearly the same as that of $Mn_{12}Ac$ and $Mn_{12}PrCl$. Figure V-3 shows steps at regular interval ($\Delta H = 0.44$ T) of the applied magnetic field in the hysteresis loops at three temperatures below T_B . At these critical fields, the transverse terms in the Hamiltonian who do not commute with the axial anisotropy, reduce the energy barrier and then admix the states on the opposite side of the barrier giving rise to tunneling. The reason for the occurrence of this mechanism at regular interval is due to the fourth-order terms of the Hamiltonian that lift the degeneracy and bring into resonance the states differing in their magnetic moment m by $\pm 4n$, with n integer. Horizontal parts of the steps correspond to the state of slow relaxation just after the tunneling resonance. This stage takes place when the swiping applied longitudinal field reaches the value that removes the coincidence of the states that are in resonance and the tunneling mechanism of the magnetization takes away. As a result, the relaxation time of the magnetization is strongly reduced and the system changed more quickly from a metastable state to the equilibrium inside each parts of the barrier. The abrupt jump in the magnetization curve expresses the enhancement of the relaxation as the energy levels of the opposite states

$|S, m\rangle$ and $|S, -m+n\rangle$ are brought again to coincidence. In that case, the critical field at which the steps occur depends only on n and is given by $H_c = nD / g\mu_B$.

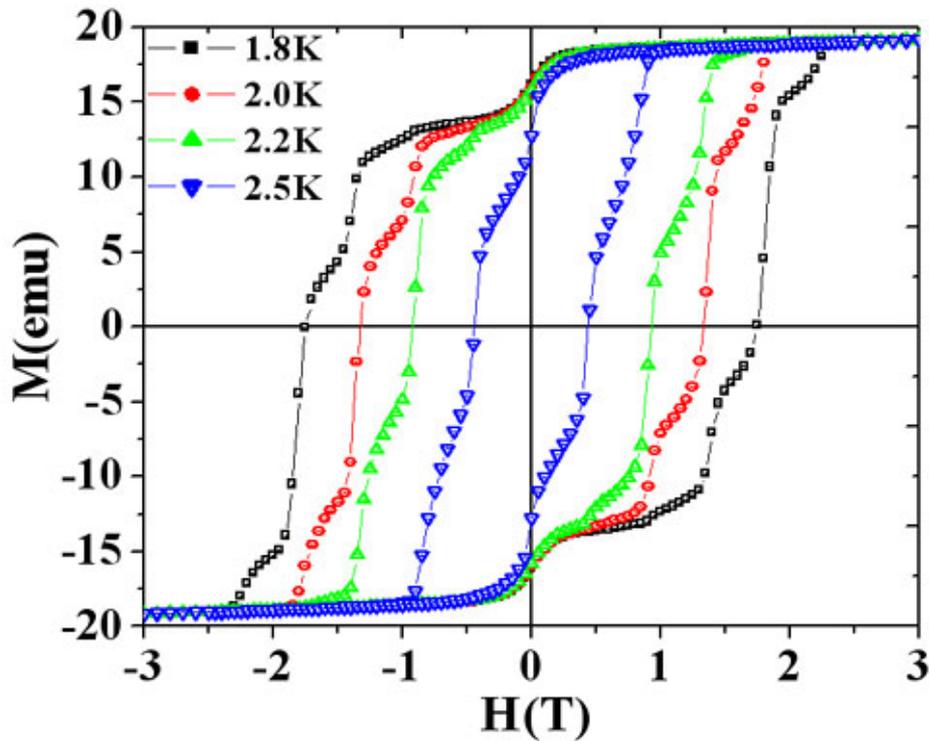


Figure V-3 : Magnetic hysteresis loops of oriented $Mn_{12}Piv_{16}$ crystals at four temperatures below T_B .

The amplitude of the steps depends strongly on the temperature and the broadening of the hysteresis loops increases as the temperature decreases indicating that larger magnetic field is necessary to bring lower spin states into resonance [25]. As the temperature is lowered, the population in the excited levels is reduced and contribute less and less to the tunneling. As a result, the steps shift to higher field. This gives an indication about the contribution of the thermal activation in the quantum tunneling process.

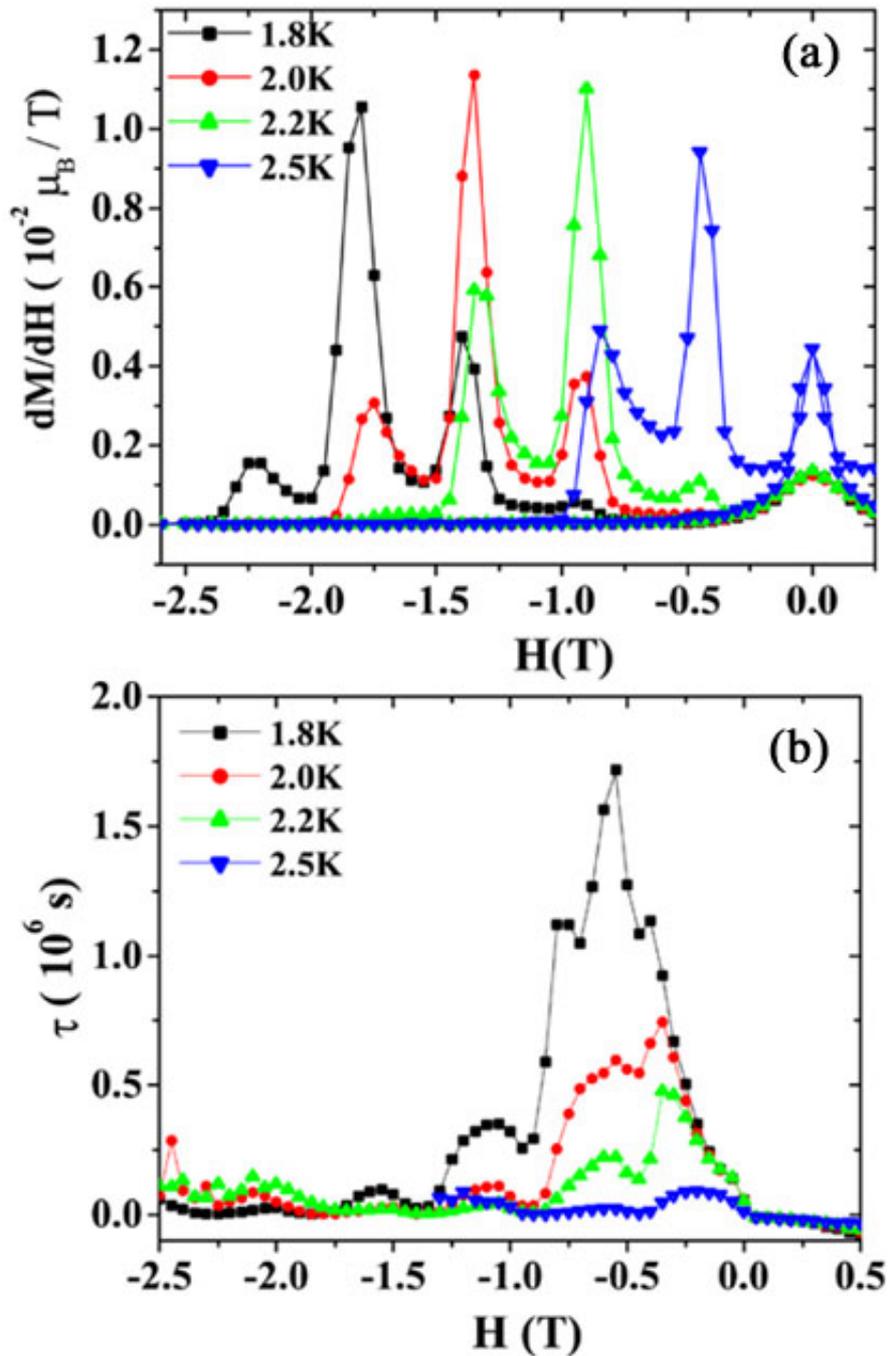


Figure V-4 : (a) the slope, dM/dH , of the magnetization curves of figure V-3 as a function of magnetic field H . (b): field dependence of the relaxation time calculated from the magnetization curves in figure V-3.

The figure V-4a provides the precise value of the interval of field at which the steps take place $\Delta H = 0.44T = D/g\mu_B$ which gives the value of the energy anisotropy $DS_z^2 = 56K$ with $g=2$. The population redistribution between energy levels, after the tunneling transition, occurs through relaxation with time τ following :

$$dM / dt = (M_{eq} - M) / \tau \quad \text{Eq.V-2}$$

where $M_{eq} = M_s \tanh(g\mu_B HS / k_B T)$ is the equilibrium magnetization, M_s the saturation magnetization and dM / dt the sweeping rate of the magnetization in the experiment (magnetic hysteresis loops). Therefore, it is easy to obtain the evolution of the relaxation time τ versus the applied field at giving temperature. Thus, using $g=1.9$ and $S=10$, the figure V-4b shows the field and the temperature dependence of the relaxation time. As it arises from the curves, the relaxation time of the magnetization is strongly reduced at the critical fields corresponding to the position of the steps ($1.7 \cdot 10^6$ s at 0.55 T, $0.3 \cdot 10^6$ s at 1.10 T and $0.09 \cdot 10^6$ at 1.55 T for $T=1.8$ K). These peaks can be interpreted as the appearance of the resonant thermally assisted tunneling between the levels near the barrier top, which decreased the effective barrier height. As it is shown, the amplitude of peaks depends on the temperature, giving further evidence about the contribution of thermal activation in the quantum tunneling of the magnetization. This indicates that lower-state magnetic sublevels dominate the tunneling relaxation as the temperature is reduced.

V) The ac-magnetic susceptibility and the relaxation time in $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$:

The superparamagnetic behavior of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ and the slow relaxation time in $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ molecules can be inferred from the ac magnetic susceptibility measurements. Then, a weak ac field (typically 3 Oe) oscillating at a particular frequencies (ν) up to 1500 Hz is applied to the previous sample in the temperature 1.8 K-30 K range. Figure (V-5) shows the temperature dependence of the real χ' (in-phase) and imaginary χ'' (out-of-phase) components of the complex ac magnetic susceptibility. The observed behavior is characteristic of a superparamagnetic system.

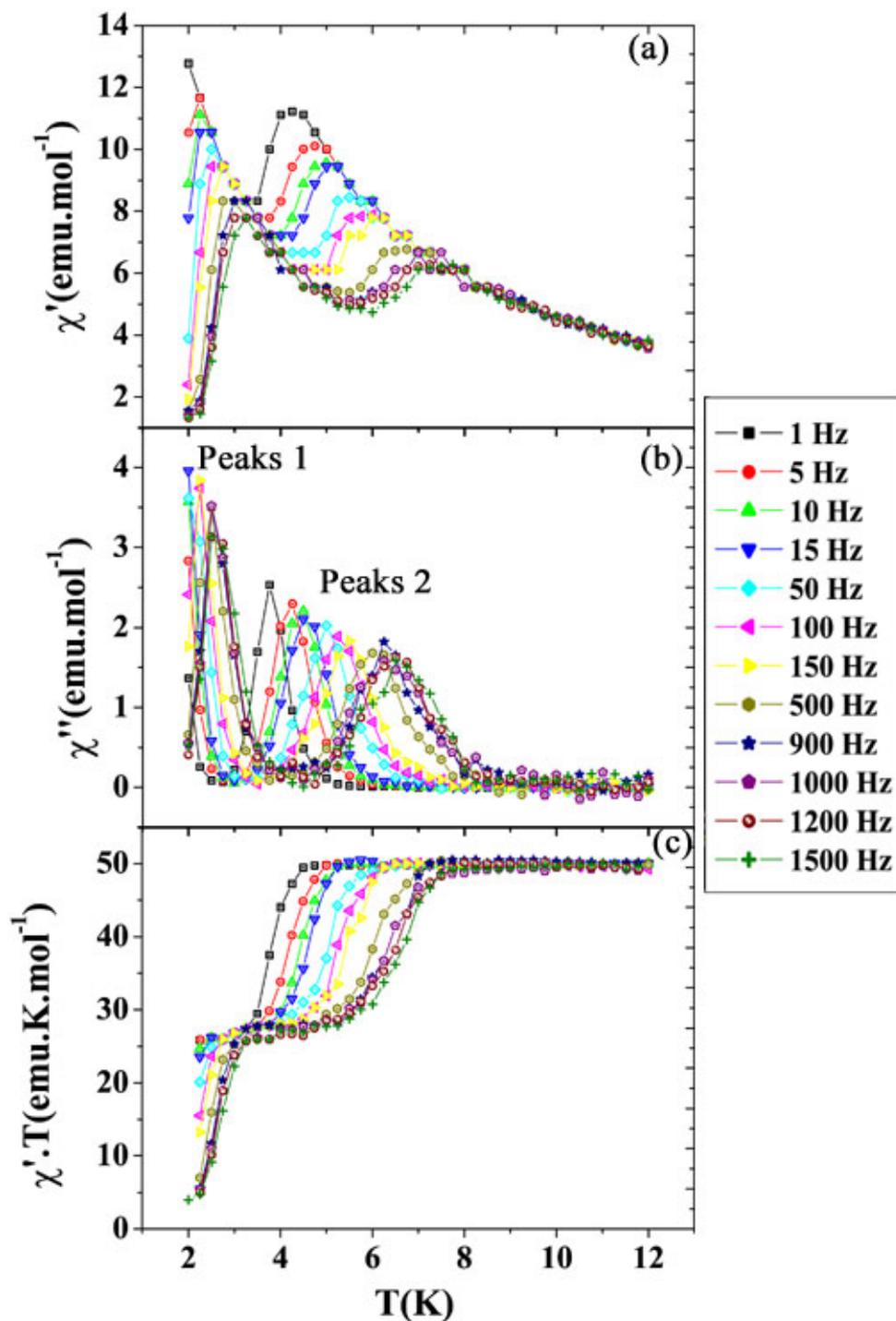


Figure V-5: (a), (b): real and imaginary components of the ac. Susceptibility vs. temperature for $Mn_{12}Piv_{16}$ in 3 Oe ac field oscillating at the indicated frequencies. (c): plots of $\chi' \cdot T$ vs T .

The shift of the maxima to higher value of the temperature for both, χ' and χ'' as the frequency increases, expresses the decrease of the interaction between the spin and the system. In the absence of the external static field, the out of phase ac susceptibility χ'' arises

from the spin lattice relaxation which is very slow. It arises when the relaxation rate of the magnetization of the molecule reaches the values close to the operating frequency of the ac field. At low enough temperature, where the thermal energy ($k_B T$) is lower than the barrier for the relaxation, the magnetization of the molecule cannot relax enough to keep in-phase with the oscillating field. As a result the molecule will exhibit a frequency-dependent χ'' contribution corresponding to the slow relaxation of the magnetization. In this case, the frequency dependence of the in-phase ($\chi'T$) signal decreases. Frequency-dependent χ'' signals are characteristic of the superparamagnetic-like properties of a SMM molecules. Then, as it appears from figure (V-5), the decrease of the frequency dependence of ($\chi'T$) at $T < 8$ K associated with the rise of the out-of-phase χ'' signal is clearly observed. This behavior expresses the fact that the magnetization rate becomes comparable with the ac frequency and makes obvious the SMM property of the $Mn_{12}Piv_{16}$.

The $\chi'T$ versus T figure(V-5c) plot can be used to calculate the ground state of the molecule $Mn_{12}Piv_{16}$. The expected value for an $S = 10$ with $g = 2$ is $50 \text{ emu k.mol}^{-1}$. Then, from the constant value of $\chi'T$ above 8 K where the χ'' vanishes, the ground state spin can be deduced using this equation:

$$\chi' = N \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \quad \text{Eq.V-3}$$

where N is Avogadro's number. With $g = 2$, and $\chi'T = 50 \text{ emu.K.mol}^{-1}$, the obtained value for the ground state spin $S = 10$, as expected. As is clear from the χ' and χ'' curves, at a given frequency, two peaks arise for each susceptibility versus the temperature. The two peaks reveal the presence of two isomers in the $Mn_{12}Piv_{16}$ molecules. The peaks that come out for higher temperatures ($T_B > 3K$) are related to the molecules at the basis of the quantum of the magnetization observed in the hysteresis loops. The magnetic contribution of these molecules is the most dominant. This behavior can be inferred also from the magnetization loops. In fact, in the hysteresis loops, the rapid decrease of the magnetization at saturation, just before the reverse of the applied field, can be attributed to the molecules with $T_B < 1.8$ K. Then, the magnetic contribution for these molecules remains paramagnetic at $T_B > 1.8$ K. Therefore, their contribution in the magnetic ac susceptibility curves comes out from the peaks at $T_B < 3K$ labeled (Peaks 1) in figure (V-5).

The slow relaxation of the magnetization can be described more precisely using the position of the peaks in the χ'' vs T plots. The peaks of $\chi''(T)$ yield the relaxation time at given temperature and frequency $2\pi\nu=1/\tau$. Then, at a given oscillation frequency ν , the position of the $\chi''(T)$ peak maximum is the temperature at which the angular frequency ω equals the relaxation rate $1/\tau$. Therefore, the values of the peaks maxima at several frequencies provide the temperature dependence of the magnetization relaxation time τ .

Using these values for 22 different frequencies, a plot of $\ln(\tau)$ versus $1/T$ is shown in figure (V-6) and a kinetic analysis can be performed using the Arrhenius relationships characteristic of a thermally activated Orbach process: $\tau = \tau_0 \cdot \exp(U_{eff} / k_B T)$, $\ln(\tau) = \ln \tau_0 + U_{eff} / k_B T$, where U_{eff} is the effective anisotropy energy barrier involved in the quantum tunneling processes.

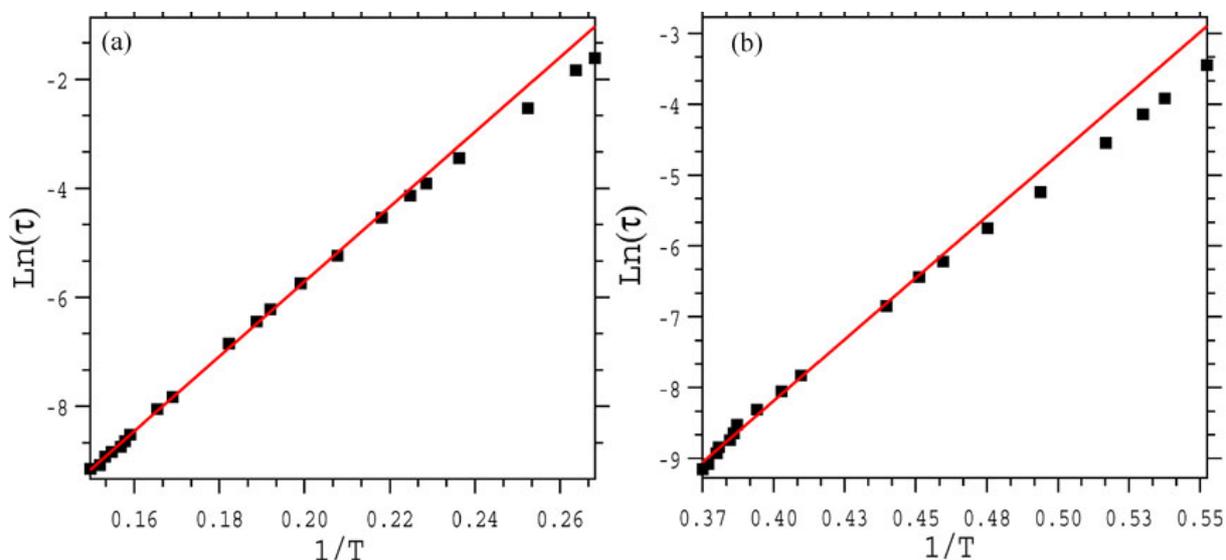


Figure V-6 : plot of the relaxation time vs. reciprocal temperature for $Mn_{12}Piv_{16}$ in the range from 0.8 Hz to 1500 Hz. The line corresponds to the fit to the Arrhenius equation. (a):shows the result for the relaxation time τ obtained from peaks 2. (b):corresponds to the relaxation time τ obtained from peaks 1.

Figure (V-6a) shows the result of the values of τ obtained from the peak 2. The fit to the Arrhenius law of the linear part was obtained for $U_{eff} = 68K$ and $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-9}s$. The value of U_{eff} is in the same range (60-70K) as the other $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ complexes. The value obtained for τ_0 seems to be somewhat smaller compared with the values in the ($2 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-8}s$) but comparable to the value obtained for Mn_{12} with mixed carboxylate-sulfonate

ligands and other complexes. In spite of that, the relaxation time of the $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ remains slow and is typical of a SMM. In fact, the $\ln(\tau)$ vs $1/T$ plot deviates from the linearity of the Arrhenius fit and tends towards saturation as the temperature is lowered (mainly below 5K). This behavior is related to the decreases of the thermally-activated relaxation rate and the relaxation via quantum tunneling through the anisotropy barrier turns out to be the most dominant one. Besides, at very low temperature, the relaxation processes become independent of the temperature which is known as pure quantum tunneling regime [26]. In figure V-6b, the $\ln(\tau)$ vs $1/T$ plot was obtained from the values of τ collected from peaks 1 in $\chi''(T)$. The obtained relaxation time followed the Arrhenius Law for temperatures above 2.5K and yield the values $U_{\text{eff}} = 35\text{K}$ and $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-10}\text{s}$. The energy barrier is almost two times lower and the relaxation time is an order of magnitude smaller than the one obtained for peaks 2. These molecules relax fast and they are at the basis of the decrease in the magnetization at saturation observed in the hysteresis loops. Besides, the deviation from the linearity observed below 2.5K is more marked than in the molecules with higher blocking temperature.

Using the ac magnetic susceptibility measurements, a more detailed study was carried out so as to describe the relaxation processes involved in the $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ molecules. Then, at fixed temperature, figure (V-7) shows the in-phase and the out-of-phase components of the ac susceptibility as the frequency (ν) of the ac field was varied from 0.8 to 1500 Hz.

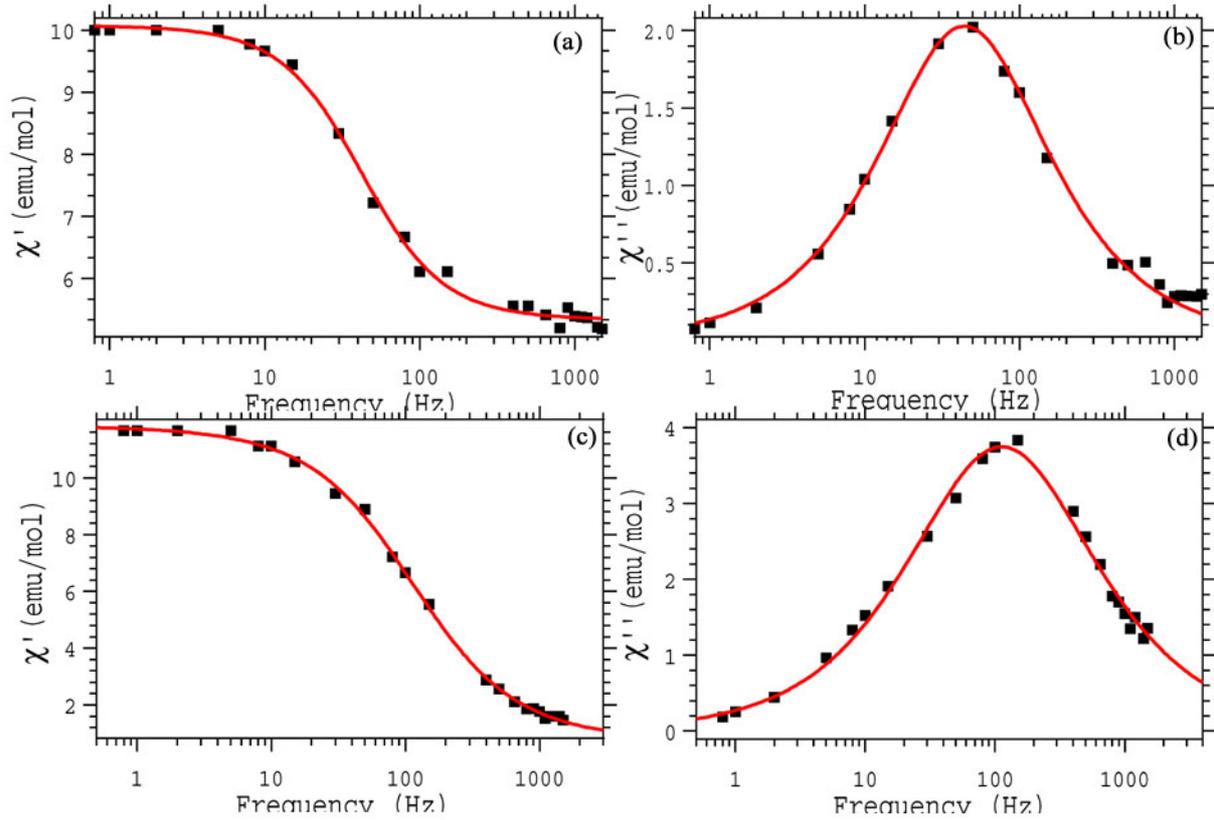


Figure V-7 : plot of χ' and χ'' versus frequency. The solid lines are least-squares fitting of the data to a distribution of single relaxation processes (Eq. V-4 and Eq. V-5). (a), (b): plots of χ' versus frequency and χ'' versus frequency at 5K obtained for peaks 2, respectively. (c), (d): plots for peaks 1 at 2.25K.

The obtained values for $\chi'_T(\nu)$ and $\chi''_T(\nu)$ at fixed temperature were fitted to a distribution of single relaxation processes described by the following equations [27-28]:

$$\chi'(\nu) = \chi_s + \frac{(\chi_T - \chi_s) \left\{ 1 + (2\pi\nu\tau)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) \right\}}{1 + 2(2\pi\nu\tau)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) + (2\pi\nu\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad \text{Eq.V-4}$$

$$\chi''(\nu) = \chi_s + \frac{(\chi_T - \chi_s)(2\pi\nu\tau)^{(1-\alpha)} \cos\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right)}{1 + 2(2\pi\nu\tau)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) + (2\pi\nu\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad \text{Eq.V-5}$$

where α determines the width of the distribution and takes the values in the 0-1 range. χ_s is the adiabatic susceptibility and χ_T is the isothermal susceptibility. At low frequencies, the susceptibility has its static value $\chi' = \chi_T$ and $\chi'' = 0$ since the spin temperature remained

essentially equal to the lattice temperature and the magnetization and the field are in-plane. At high frequencies, $\chi''=0$, the heat exchange between the spin and lattice system was irrelevant and the susceptibility has its adiabatic value $\chi'=\chi_s$. In fact, when an oscillating magnetic field of sufficiently high frequency is applied, the magnetization of the molecules is unable to follow the changes of the field and remains in-plane. For the molecules showing peaks 2 in the in-phase figure (V-7a) and the out-of-phase susceptibility figure (V-7b), the fitting of the data to a single relaxation processes at 5K provides the value of the parameters $\chi_s = 9.61$ emu.mol⁻¹, $\chi_T = 18$ emu.mol⁻¹, $\tau = 0.00368$ s and $\alpha = 0.06$. This measurement gives further evidence about the slow relaxation time of the magnetization. At 2.25K, for the molecules showing the peaks $\chi_s = 1.28$ emu.mol⁻¹, $\chi_T = 21.31$ emu.mol⁻¹, $\tau = 0.0014$ s and $\alpha = 0.24$. The magnitude of τ expresses the slow relaxation of the magnetization, mainly for the molecules described with peaks 2. The low value obtained for χ_s in the case of peaks1 describes the fast relaxation time of the corresponding molecules.

The same procedure was followed for temperatures other than 5K and 2.25K. Figure (V-8) gives the result obtained for $\chi'_T(\nu)$ vs frequency and $\chi''_T(\nu)$ vs frequency in the 2-2.75K and 4.25-5.75K ranges for the molecules Mn₁₂Piv₁₆ showing peaks 1 figure(V-8c,8d) and peaks 2 figureV-8a,8b respectively. These results are also well fitted to a distribution of single relaxation processes (EqV-4 and EqV-5) and the fitting parameters obtained are listed in the table 1 and 2:

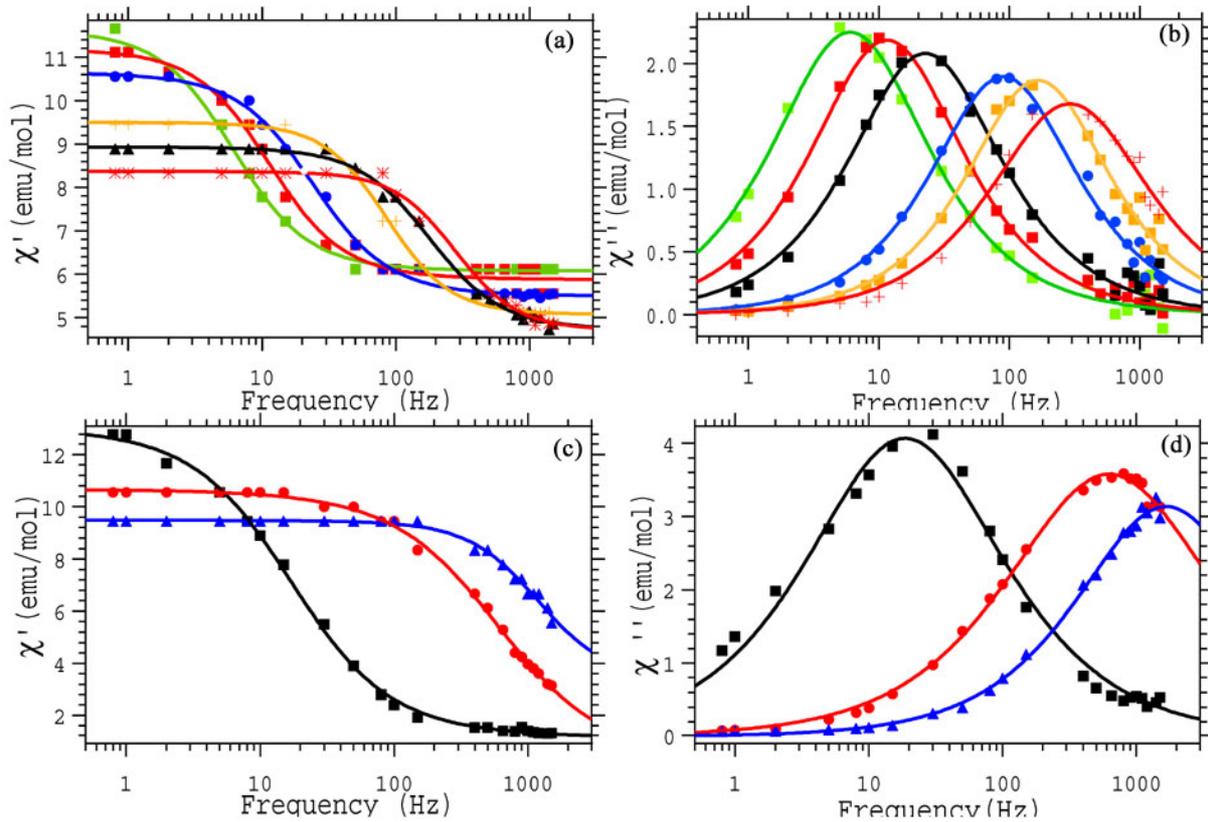


Figure V-8 : (a),(b) plots of χ' and χ'' versus frequency for peaks 2 at temperatures 4.25K, 4.5K, 4.75K, 5.25K, 5.5K and 5.75K. : (c),(d) plots of χ' and χ'' versus frequency for peaks 1 at temperatures 2K, 2.5K, 2.75K. The solid lines are least-squares fitting of the data to a distribution of single relaxation processes (Eq. V-4 and Eq. V-5).

T (K)	χ_S (emu.mol ⁻¹)	χ_T (emu.mol ⁻¹)	τ (s)	α
4.25	6.07	11.64	0.0258	0.103
4.5	5.85	11.19	0.0139	0.101
4.75	5.49	10.65	0.0066	0.113
5.25	5.06	9.49	0.0018	0.039
5.5	4.71	8.94	0.00089	0.09
5.75	4.66	8.37	0.00057	0.03

Peaks2

T (K)	χ_S (emu.mol ⁻¹)	χ_T (emu.mol ⁻¹)	τ (s)	α
2	1.15	13.07	0.00929	0.224
2.5	1.91	10.66	0.000266	0.253
2.75	3.29	9.48	0.000133	0.083

Peaks1

In the figure V-9, the plot of $\chi''_T(\nu)$ vs $\chi'_T(\nu)$ which is known as Argand plot is used to establish whether one or more relaxation processes describe the relaxation of the

magnetization. As the plot $\chi''_T(\nu)$ vs $\chi'_T(\nu)$ is symmetric, the molecules $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ are described by the single relaxation processes.

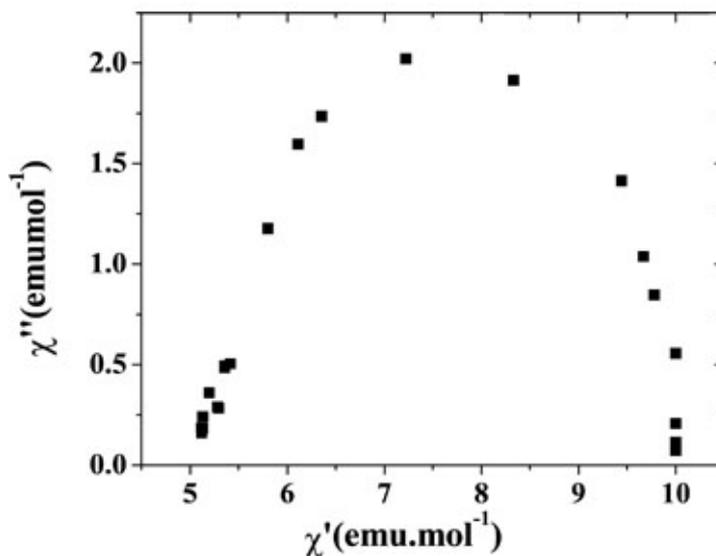


Figure V-9 : plot of χ'' versus χ' at 5K.

In summary, we studied the magnetic properties of the $\text{Mn}_{12}\text{Pivalates}_{16}$ Single Molecule Magnets where the very slow relaxation and the quantum tunnelling of magnetization were clearly evidenced. From the step positions in the hysteresis loops, a value of the total spin $S = 10$ was found and a significantly reduced relaxation time of the magnetization, $\tau = 10^6$ s, at off-resonance fields. Moreover, the temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility was described by the Arrhenius law where the effective anisotropy barrier height of 68 K was obtained.

VI) References:

- [1] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Gracia, V; Laukhin, *Nature*, **408**, 447 (2000).
- [2] M. Verdaguer, et al, *Coord. Chem. Rev.* **190**, 1023 (2000).
- [3] A. Cornia, M. Affronte, A. G. M. Jansen, G. L. Abbati. D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, (2264) (1999).
- [4] Z. M. Sun, D. Ruiz, E. Rumberger, C. D. Incarvito, K. Folting, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **37**, 4758 (1998).
- [5] D. Gatteschi, R; Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268 (2003).
- [6] J. R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3830(1996).
- [7] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, **383**, 145 (1996).
- [8] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **365**, 141 (1993).
- [9] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4645 (1997).
- [10] M. Soler, W. Wernsdorfer, K. Folting, M. Pink, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** 2156 (2004).
- [11] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem Soc.* **126**, 4766 (2004).
- [12] A. Cornia, A.C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H.S.J. Van der Zant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1645 (2003).
- [13] J. Steckel et al. *Nano Letters*, **4**, 399 (2004)
- [14] A. Nait Abdi, J.P. Bucher, P. Rabu, O. Toulemonde, M. Drillon, Ph. Gerbier, *J. Appl. Phys.*, **95**, 7345 (2004).
- [15] G.G. Condorelli, A. Motta, I. L. Fragalà, F. Giannazzo, V. Raineri, A. Ganeschi, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4081 (2004)
- [16] C. Joachim, J. K. Gimzewski and A. Aviram, *Nature*, **408**, 541 (2000).
- [17] Ph. Gerbier, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, D.B. Amabilino, J. Vidal-Gancedo, J. Tejada, N. Hendrickson, J. Veciana, *Monatsh. Chem.* **134**, 265 (2003),
- [18] Ph. Gerbier, D. Ruiz-Molina, J. Gómez, K. Wurst, J. Veciana, *Polyhedron*, **22**, 1951 (2003).
- [19] C. Boskovic, M. Pink, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem*

- Soc.*, **123**, 9914 (2001).
- [20] N. Chakov, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Dalton Trans.*, 2243-2248 (2003).
- [21] R. Moroni, Ch. Cartier dit Moulin, G. Champion, M. -A. Arrio, Ph. Sainctavit, M. Verdaguer, D. Gatteschi, *Phys. Rev. B*, **68**, 06447 (2003).
- [22] P. Politi, A. Rettori, F. Hartmann-Boutron, J. Villain, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 537 (1995).
- [23] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. B*, **56**, 8192 (1997).
- [24] I. Mirebeau *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 628 (1999).
- [25] I. Chiorescu, R. Giraud, A. G. M. Jansen, A. Caneschi, B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4807 (2000).
- [26] L. Bokacheva, A. Kent, M. A. Walters, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4803 (2000).
- [27] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
- [28] M. J. Sheila, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L. C. Brunel, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **38**, 5329 (1999).

Chapitre VI :

X-ray photoelectron spectroscopy of self-assembled $Mn_{12}Pivalates_{16}$ single molecule magnets on Functionnalized gold surface.

I) Abstract:

The aim of this work is to describe the method employed to achieve a self-assembled film of $Mn_{12}Pivalates_{16}$ ($Mn_{12}Piv_{16}$) single molecule and its characterization with both Scanning Tunneling Microscopy (STM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A process is described by which $Mn_{12}Pivalates_{16}$ clusters are grafted onto the crystalline Au(111) surface by means of organosulfur $SH-(CH_2)_{10}-COOH$ ligands in order to hold them firmly. This self-assembled monolayer was then characterized by STM and XPS so as to provide the topographic structure, the quality and the stability during the annealing to high temperature.

II) Introduction:

Progress in spin electronics and data storage strongly rely on properties of nanostructures with characteristic sizes of only a few atoms. Presently, developments in coordination chemistry allow to synthesize clusters with a metallic core of a few atoms whose number is perfectly defined. A large number of studies have been devoted to $Mn_{12}L$ and Fe_8L clusters[1]. While the magnetic properties of such molecules are reasonably well understood

in their crystallized form[2-6], only few studies have dealt with their properties on surfaces[7]. That the magnetic bistability in such compounds is intrinsic to the molecules and not a property of the molecular assembly as a whole, represents an important discovery[3]. Therefore, each molecule could in principle be used as an elementary unit for data storage in the binary form with a large implications for the design of a new generation of computers with a high level of integration[8].

In this work we address the issue of the molecular self-assembly of such entities on surfaces. A considerable advantage of this approach is that entities are then accessible to a detailed study by local probes such as STM and related spectroscopies[9]. This approach has led to a whole series of innovating experiences[10].

III) The route of the grafting process of $Mn_{12}Piv_{16}$ on 11-mercaptoundecanoic acid

The principle of the method used to achieve the self-assembling monolayer of a new synthesized Single Molecule Magnet $Mn_{12}Pivalates_{16}$ [11], is the adsorption and spontaneous organization of an active surfactant of functionalized long-chain molecules from solution on the gold surface. Then, so as to bond $Mn_{12}Piv_{16}$ ligands to Au(111) surface, an intermediate organosulfur compound which coordinate strongly to the gold were used.

Thus, the spontaneous synthesis at the interface organosulfur-gold took place owing to the strong affinity of sulfur compounds with transition metals surfaces mainly on Au(111) which is the lowest energy surface of gold. In fact, the construction of self-assembled monolayer (SAM) from organic chains of derivative alkanethiols, follows two main steps during chemical adsorption [12-13]. Then, the first step, which corresponds to diffusion and adsorption, is related to the time by the end of which the thickness and contact angles of the monolayer reach their final values. The kinetics of this first step is controlled by the surface-head group (HS-Au) reaction. The second step, during which the system approaches equilibrium, takes place in several hours where the surface crystallization process and the stability of the monolayer were achieved. The kinetics of the second step is governed by the organic chains interactions (such as Van Der Walls and dipole-dipole) and the surface mobility of chains. The intermediate organosulfur used in our experimental was a long-chain 10-alkanethiol acid 11-mercaptoundecanoic $HS-(CH_2)_{10}-COOH$. Then, the first alkanethiol acid SAMs was assembled during 12 hours immersion of the substrate Au(111) in 1mM

solution of HS-(CH₂)₁₀-COOH. This solution was obtained after diluting 11.2 mg of 11-mercaptoundecanoic powder in ethanol for analysis (high purity >99.8%). After this, they were washed with absolute ethanol so as to remove mechanically the physically adsorbed molecules. Next, the sample was dried under N₂ flow.

The processes involved in this self-assembly consists of a chemical reaction between the head-group S and gold followed by an exchange diffusion toward vacancy and nucleation sites. Additionally, the reaction at the basis of chemical adsorption of long-chains on Au, can be described as an oxidation addition of the S-H bond to the gold followed by a reductive elimination of the hydrogen. The possible equation can be symbolized as: COOH-RSH+Au⁰_n⇒COOH-RS⁻Au⁺_n+1/2H₂, where Au⁰_n and Au⁺_n stand for surface gold atoms in 0 and +1 oxidation states. Obviously, there was a strong preference for adsorption of the sulfur over the gold surface since in this reaction this sulfur acquired the most favorable position for its stability. As the self-assembling progresses, the WDV chains-chains interactions allow the molecules to get organized. Then, this reaction provides covalent bond between sulfur and Au surface and so a strongly chemisorbed dense monolayer of -S-(CH₂)₁₀-COOH.

Besides, this active surface provides terminal functional groups that will be exchanged with the ligands of Mn₁₂Piv₁₆ molecules which yields subsequently the monolayer of this SMM. Consequently, the self-organized -S-(CH₂)₁₀-COOH monolayer will be used as a functionalized surface for the growth of the Mn₁₂Piv₁₆ molecules.

The SMM monolayer takes place owing to an entropic favorable process involved in the exchange of peripheral ligands between the Mn₁₂Piv₁₆ molecules and the -S-(CH₂)₁₀-CO₂H chains. A pivalate ligand with 3 methyl groups from Mn₁₂Piv₁₆ molecule will be exchanged with a carboxylic group from the -S-(CH₂)₁₀-CO₂H chain. One or more ligands will be involved in the exchange process. Thus, the overall coverage of the molecules was considerably reduced. This entropic mechanism is at the basis of the realization of Mn₁₂Piv_(16-x) monolayer.

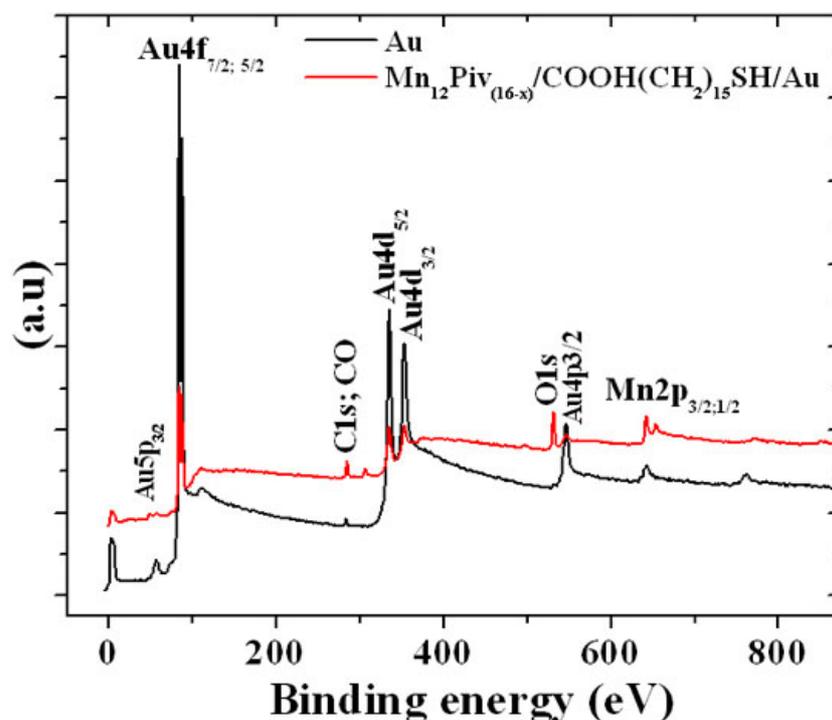


Figure VI-1: XPS spectra obtained before and after the self-assembly of $Mn_{12}Piv_{16}$ on $Au(111)$ surface.

The XPS measurements of the self-assembled film were carried out so as to follow the chemical properties of the Mn_{12} molecules after the grafting processes. The main objective is to ensure that the magnetic structure and the integrity of the Mn_{12} SMMs are preserved after their anchoring to the organosulfurs chains. Then, in the case of any alteration of the molecules after the self-assembly, the shift in the binding energy consecutive to this variation arises from the XPS measurements.

From the XPS wide scan the large attenuation of the gold signal and the arising of the Mn contribution illustrate the formation of a well-dense self-assembled film after the grafting of the SMMs on functionalized gold surface.

IV) XPS characterization of the self-assembled 11-mercaptoundecanoïc acid and $Mn_{12}Piv_{(16-x)}$ monolayers:

The second part of this work is devoted to the characterization of the surface self-assembly of nanomagnet clusters of the $Mn_{12}Piv_{16}$ type on the $Au(111)$ surface using STM and XPS measurements. To this purpose, the XPS measurements of the first monolayer of 11-mercaptoundecanoïc acid $SH-(CH_2)_{10}-COOH$, were performed immediately after its self-assembly on $Au(111)$ surface. This surface provides terminal $COOH$ functional groups for the

attachment to the ligands of $Mn_{12}Piv_{16}$ (Fig. 2). Then, these measurements aim to study the this functional surface and to follow the stability of the carboxylic groups that will be involved in the exchange process with the subsequent monolayer of $Mn_{12}Piv_{16}$ ligands.

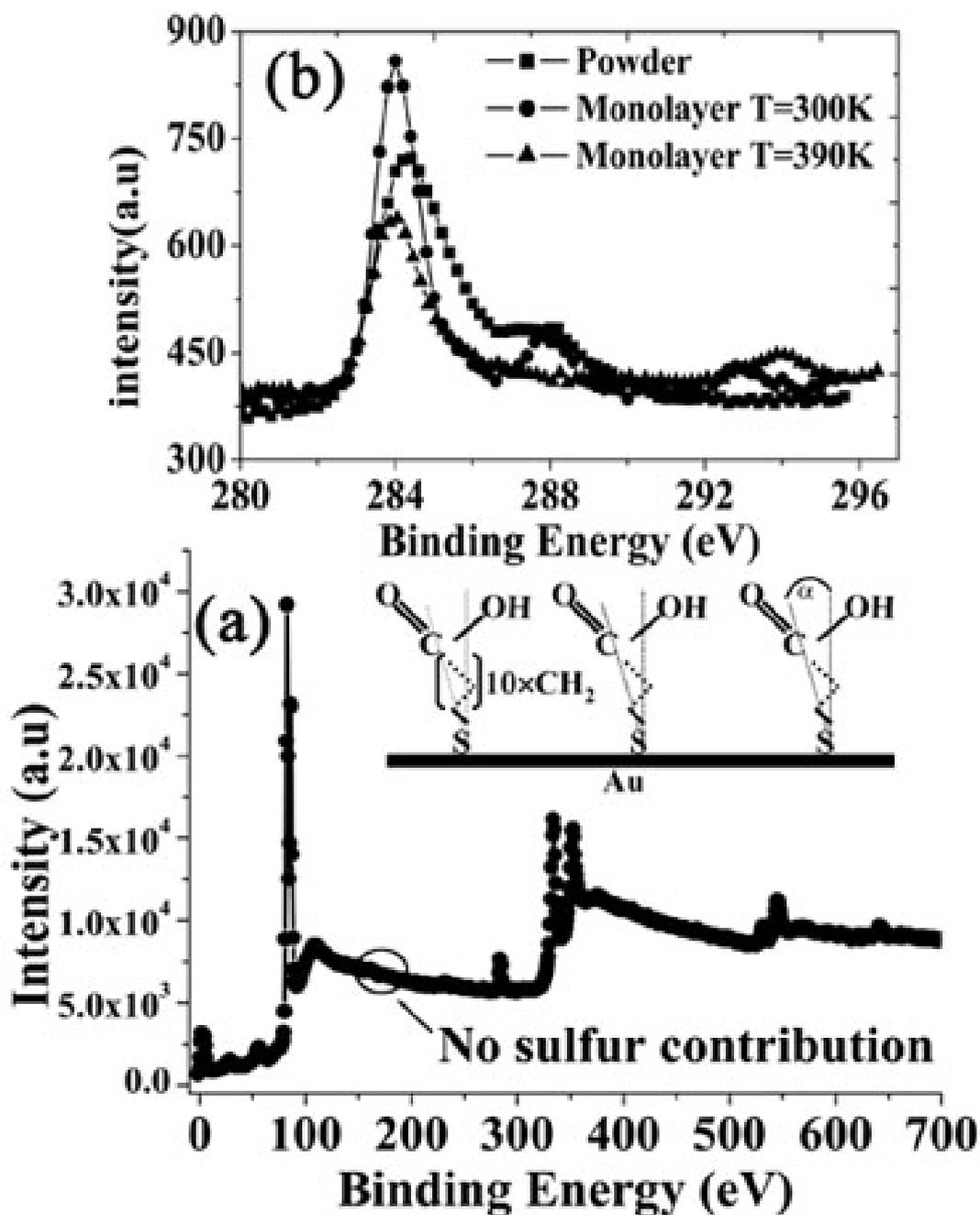


Figure VI-2: (a) shows the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of $-S-(CH_2)_{10}-CO_2H$ monolayer on Au(111). The inset illustrates the schematic structure of the $-S-(CH_2)_{10}-CO_2H$ monolayer, where the alkyl chains are tilted with an angle α . (b) shows the XPS spectra in the C1s energy range.

The XPS characterization provides information about the chemical composition after self assembly. As expected, the XPS spectra of Fig. 2 do not show any sulfur contribution which insures that all sulfurs are bound to the gold substrate. Actually free-SH groups would have produced a reduction of the Mn^{4+} and Mn^{3+} constitutive ions into Mn^{2+} species leading to the destruction of the Mn_{12} core. In fact, after the grafting of the first monolayer, the potential of the sulfur was hidden, as the covalent S-Au bond provides a stable state for the structure of the sulfur. Furthermore, the C1s (at 284 eV) peak shows a satellite (at 287.8 eV) which is attributed to a carbon atom linked to two oxygen atoms in *COOH*. This first monolayer of $-S-(CH_2)_{10}-COOH$, has a low surface free energy. Due to the entropy-favored replacement of the Mn_{12} axial pivalate ligands by the *COOH* terminal groups, the growth of $Mn_{12}Piv_{(16-x)}$ (x represents the number of linkages to the functionalized surface) monolayer spontaneously occurs on the surface. Figure 4a shows a STM image of the self-organized monolayer of $Mn_{12}Piv_{(16-x)}$.

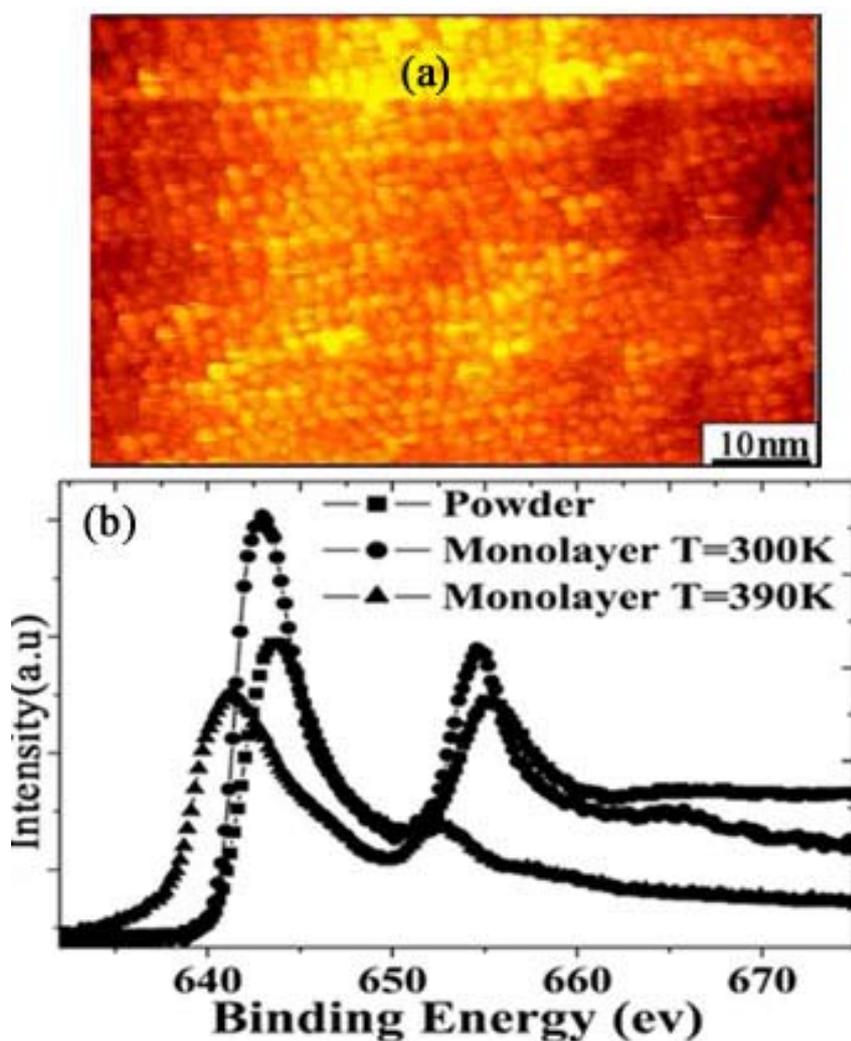


Figure VI-3: (a) Scanning Tunneling Microscopy (STM) picture of the self-assembled monolayer $Mn_{12}Piv_{(16-x)}$ on $-S-(CH_2)_{10}-CO_2H/Au(111)$. (b) XPS spectra for the Mn2p peak in the $Mn_{12}Piv_{16}$ powder and monolayer after the grafting.

The uniform structure of the assembled $Mn_{12}Piv_{(16-x)}$ monolayer and the absence of isolated cluster islands, is clear from the STM image. The high molecular coverage confirms the strong molecule-substrate interaction compared to the molecule-molecule interactions. Thus, as expected, the chemical links established during the assembling between $Mn_{12}Piv_{16}$ clusters are small. XPS spectra for both the $Mn_{12}Piv_{(16-x)}$ original powder and for the $Mn_{12}Piv_{16}$ monolayer are shown in Fig. 3b. The energy positions of Mn peaks ($2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$) for both, the powder and the monolayer, provide further evidence on the conservation of Mn molecules in their original state. The $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ peaks of Mn in the monolayer arise at the same energy than the $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ peaks for Mn from the powder. As a result, it appears that the successive grafting processes preserve the clusters integrity. No unwanted reactions between Mn molecules and the environment are noticed.

Additional information about the stability of the clusters was obtained from annealing experiments. As is shown from the XPS curves in Fig. 2 and Fig. 3b, the annealing of the monolayer to 390 K induces significant modification of the cluster assembly. The disappearance of the satellite in the C1s peak (Fig. 2a) implies that the breaking of a double-bond in COOH has occurred due to the annealing. Moreover, the large decrease of the Mn $2p_{1/2}$ intensity and the shift (from 654.52 eV to 652.53 eV) of this peak toward the lower energy, provides further evidence about the fragmentation of the clusters during the annealing as previously observed in the bulk[14].

As a conclusion, we have studied the magnetic properties of blocked powders of $Mn_{12}Piv_{16}$ crystals for which the thermally assisted quantum tunneling of magnetization was evidenced. Monolayers of $Mn_{12}Piv_{16}$ molecule magnets have been properly grafted on Au(111) surface as confirmed by STM. By taking the $Mn_{12}Piv_{16}$ powder as a reference, the XPS characterization has confirmed the correct chemical composition of the self-assembled monolayer. However, the integrity of the structure is altered during the annealing up to 390K

This work has been supported by the GROWTH project No G5RD-CT-2001-00478 from the European Community and the French Ministère de la Recherche et des Nouvelles Technologies.

V) References:

- [1] See for example R. Sessoli, D. Gatteschi and W. Wernsdorfer, in *Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures*, S.N. Khana and A.W. Castleman (Eds) Springer Series in Cluster Physics (Springer, Berlin, 2003).
- [2] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *NATURE*, **383**, (1996) 145. O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH ed., New York, (1993)
- [3] H.J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, (1995) 301
- [4] P. Politi, A. Rettori, F. Hartmann-Boutron, and J. Villain, *Phys. Rev. Lett.* **75**, (1995) 537
- [5] Jonathan R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, (1996) 3830
- [6] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Novak, *Nature*, **365** (1993) 141
- [7] A. Cornia et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, (2003) 1645
- [8] M.N. Leuenberger, D. Loss, *NATURE*, **410**, (2001) 789
- [9] J.K. Gimzewski and C. Joachim, *SCIENCE*, **283** (1999) 1683
- [10] H.J. Gao, K. Sohlberg, Z.Q. Xue, H.Y. Chen, S.M. Hou, L.P. Ma, X.W. Fang, S.J. Pang, and S.J. Pennycook, *Phys. Rev. Lett.* **84**, (2000) 1780.
- [11] Ph. Gerbier, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, D. B. Amabilino, J. Vidal-Gancedo, J. Tejada, N. Hendrickson, J. Veciana, *Monatsh. Chem.* **134** (2003) 1951.
- [12] A. Ulman, *Chem. Rev.* **67** (1996) 1533.
- [13] G. E. Poirier, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1117.
- [14] Ph. Gerbier, D. Ruiz-Molina, J. Gómez, K. Wurst, J. Veciana, *Polyhedron* **22** (2003) 1951.

Chapitre VII:

Self-assembling and magnetism of Mn₁₂ nanomagnets on native and functionalized gold surfaces

Progress in spin electronics and data storage strongly relies on properties of highly integrated nanostructures with characteristic sizes of only a few atoms. In this respect a particularly promising approach consists in exploiting advances in coordination chemistry which made it possible to synthesize small clusters with a well defined number of transition metal ions that behave like identical tiny magnets [1,2]. Various forms of such single molecule magnets (SMMs) exhibit magnetic bistability at low temperature which makes them very attractive as elementary units for high density data storage applications and in the design of quantum computers [3]. SMMs also exhibit fascinating features related to their borderline behaviour between classical and quantum physics: the magnetic hysteresis behaviour is superposed by field dependent features due to quantum relaxation of the magnetization between opposite spin states. These systems are characterized by their blocking temperature, the temperature below which the magnetization does not fluctuates in direction anymore but is blocked on the time scale of the experiment. The highest blocking temperature (T_B) reported so far, belongs to the Mn₁₂ family whose canonical structure is represented schematically in Figure 1 [4]. In these systems, $T_B \approx 3$ K as measured in SQUID (superconducting quantum interference device) experiments. Besides their comparatively slow relaxation times of the magnetization, SMMs also possess distinct advantages over nanoscale metal clusters, such as

perfect size calibration and good solubility in organic solvents. A tremendous challenge then consists in assembling monolayers of periodically arranged SMMs on a substrate where they can be addressed easily by near field techniques. Although a few remarkable strategies aiming at the deposition of Mn_{12} based molecules on surfaces have already been developed [8-11], detailed topographic information on molecular order is missing. Furthermore, while the magnetic properties of Mn_{12} SMMs are reasonably well understood in their crystallized form, only one example has addressed the issue of magnetism in reduced dimensionality namely by means of a Langmuir-Blodgett stacking of SMMs [12] and there is virtually no magnetic study of monolayers on surfaces.

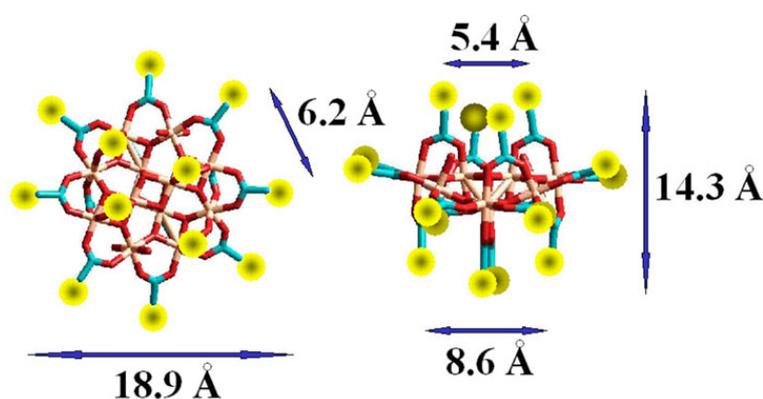


Figure VII-1: Top and side view of the Mn_{12} complexes. Characteristic dimensions for the position of organic groups are given [4]. The Mn_{12} complexes possess a $[Mn_{12}(\mu_3-O)_{12}]$ core comprising a central $[Mn^{IV}_4O_4]^{8+}$ cubane held within a non-planar ring of eight Mn^{III} ions by eight μ_3-O ions. Peripheral ligation is provided by sixteen carboxylate groups and three or four H_2O ligands that may be partially regioselectively replaced by either nitrate [5], phosphinate [6] or sulfonate [7] ligands.

The surface science approach adopted in our work encompasses STM studies in ultrahigh vacuum on well defined crystallographic surfaces. This route is very rewarding since it is meant to provide fundamental information on the organization of atomic [13] and supramolecular [14] clusters, on surfaces. A considerable advantage of this approach is to make entities accessible to a detailed study by local, near field probes, such as STM or AFM and related spectroscopy [15], leading to innovating experiences [16]. In this work, we present the first study of molecular ordering and magnetism of $[Mn_{12}O_{12}(tBuCO_2)_{16}(H_2O)_4]$, [17] $[Mn_{12}Piv_{16}]$ onto either a pristine or a functionalized crystalline Au(111) substrate, probed by STM and SQUID respectively. Single molecule observation of $Mn_{12}Piv_{16}$ on

Au(111) is achieved at any stage of the preparation by UHV scanning tunnelling microscopy (STM), opening interesting perspectives for the addressing of individual nanomagnets. Ordered domains of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ molecules with typical coherence lengths of 40 nm are observed. Additionally, the magnetic properties of the resulting molecular films have been examined in temperature dependant SQUID measurements. Although the magnetic features are still reminiscent of an assembly of SMMs, effects due to the reduced dimensionality are clearly visible.

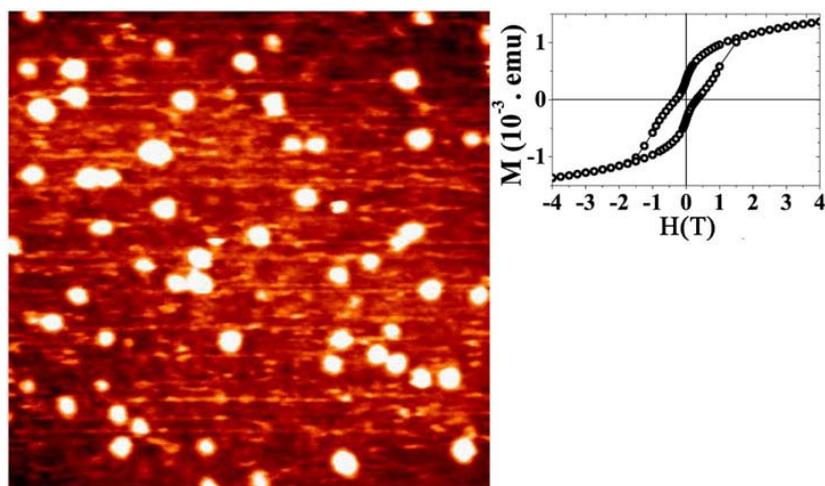


Figure VII-2: STM observation in ultrahigh vacuum of a direct deposit of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ on Au(111). $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ molecules are deposited ex-situ from the dichloromethane solution. Individual molecules are clearly visible, the smallest units are 2 nm in diameter, but no ordering is seen (image $100 \times 100 \text{ nm}^2$). STM parameters are $U=0.2 \text{ V}$ and $I=50 \text{ pA}$. The inset shows the hysteresis loop, recorded at 2.0 K, of a thick film deposit of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ from a dichloromethane solution.

As a first approach we performed a direct deposition of complexes from a dilute solution of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$. The choice of the $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ complex was motivated by its high solubility in volatile organic solvents such as pentane or dichloromethane. Extensive aggregation is avoided, due to the presence of the peripheral ^tBu groups that minimize intermolecular interaction. Once the solvent has evaporated, the sample is introduced into the UHV chamber for STM examination. Figure 2 shows an STM image of such a “direct deposit” on Au(111) where isolated, randomly distributed molecules are clearly visible for the first time. Since the direct deposition of Mn_{12} complexes from a solution is not a self-limiting process it easily allows the growth of several ten monolayers at once. This may be useful

when a large amount of molecules is necessary i.e. to make preliminary tests by SQUID magnetometry. For this purpose, calibrated drops with a known concentration of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ complexes have been deposited on a substrate and left to dry in air. It should be stressed however that this approach may lead locally to a 3D growth (partial crystallization). The inset of Fig. 2 shows the magnetization curve obtained when such a sample is measured in a SQUID magnetometer. As will be discussed later on, the hysteresis loop is representative of a sample with orientational disorder of the molecules.

Although the first approach is useful because it allows identifying individual molecules on surfaces, it suffers however from a lack of control of the long range spatial ordering (the angular coherence of the molecules still remains an open question). To overcome this disadvantage, recourse was made to the prefunctionalization approach to achieve both, self-organisation as well as a robust anchoring of SMMs on the surface. The most successful technique to date consists in covalent grafting of $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Mn}_{12}\text{Ac}_{16}$) complexes onto organically functionalized surfaces through a ligand-exchange reaction. This approach has shown to be practicable for gold [9,10] as well as for silicon surfaces [11]. For a joint STM and SQUID study, we found this solution to be the most appropriate. In particular, crystalline Au(111) surfaces modified by long-chains α,ω -mercaptocarboxylic acids are susceptible to lead to a better definition of molecular assemblies essentially free of defects [18].

We first treated a silicon supported gold film with 1,16-mercaptohexadecanoic acid to achieve a stable self-assembled monolayer functionalized with carboxylic groups. Figure 3a reveals the defect free ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $\text{R}30^\circ$ organization of the sulphur head groups on Au(111). Detailed XPS analysis confirms that no free SH groups are present on the surface after the treatment with the mercapto-acid, which is a prerequisite to avoid any reduction of the Mn^{4+} and Mn^{3+} ions responsible for the magnetic properties [18]. Covalent immobilization of the $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ complexes is then achieved by carboxylate exchange reactions as shown schematically in Fig. 3b, by contacting the gold substrate with a 0.02 mM solution of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ in dichloromethane for 6 hours. The choice of this complex instead of its acetate analogue $\text{Mn}_{12}\text{Ac}_{16}$ (see above) was motivated *i*) by the fact that the ^tBu groups instead of methyl groups at the periphery of the Mn_{12} core increase significantly the solubility in organic solvents, *ii*) by the easy substitution of the sterically demanding ^tBu groups by the less bulky acids during the exchange reaction, and *iii*) by the fact that when compared with most of the

other carboxylic acids, the relatively large dissociation exponent of the pivalic acid (${}^t\text{BuCO}_2\text{H}$: $\text{p}K_a = 5.1$; MeCO_2H : $\text{p}K_a = 4.75$) favours the displacement of the substitution equilibrium to completion [19]. Therefore, when the $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ clusters are in the presence of the carboxylated surface, they are expected to undergo ligand exchanges, leading on the average, to x linkages to the COOH terminal groups per cluster. In the case of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{(16-x)}$ monolayers, the ideal situation corresponds to $x = 4$, when the four axial ligands of the $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ tabular clusters have been replaced.

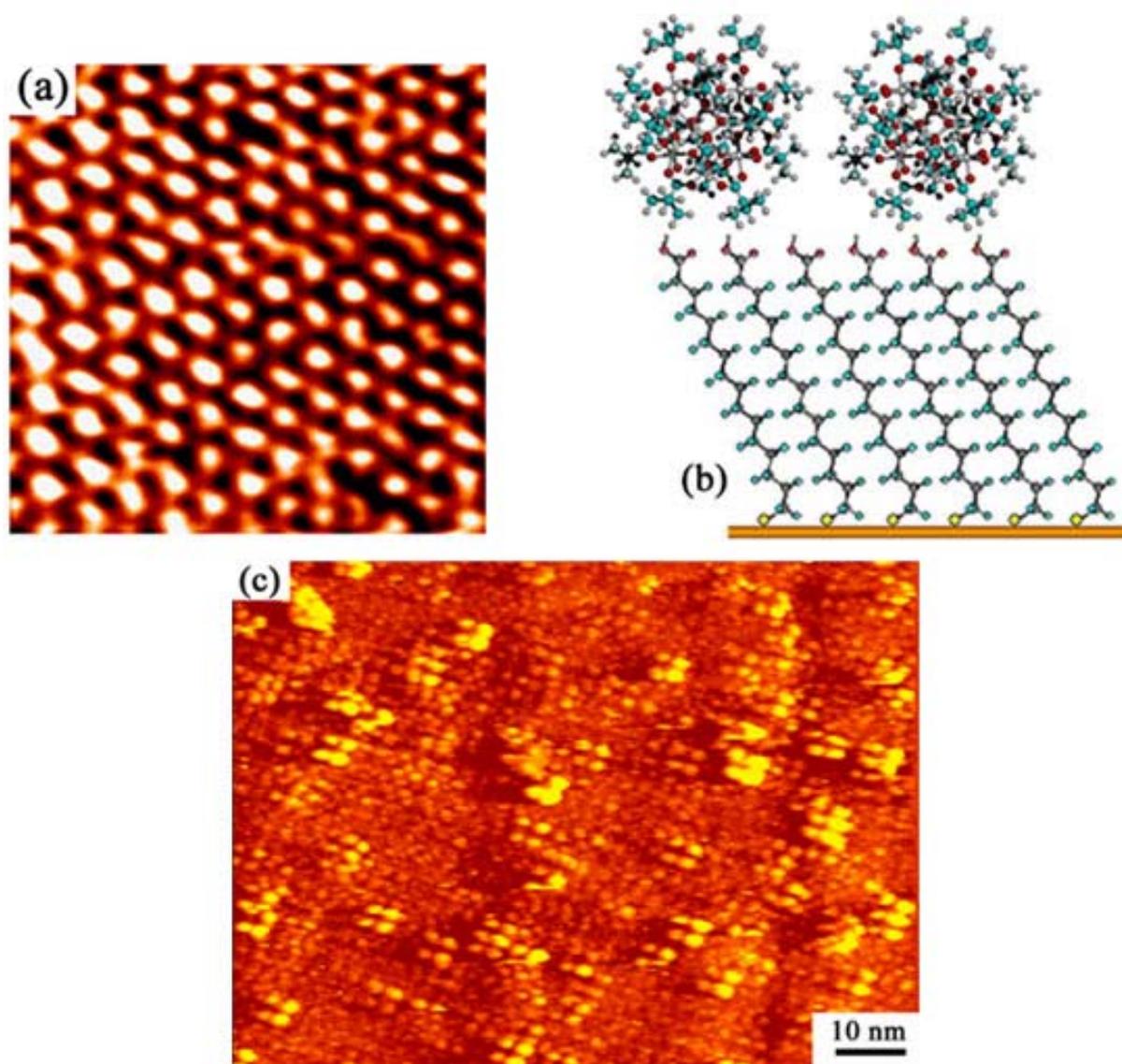


Figure VII-3: STM image of the $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ monolayer on $\text{Au}(111)$ taken in ultrahigh vacuum. a) STM image ($10.5 \times 5.5 \text{ nm}^2$) of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ superstructure of the sulfur head groups on $\text{Au}(111)$. STM parameters are $U=0.2 \text{ V}$ and $I=0.34 \text{ nA}$. b) Schematics of the self-assembling : a dense monolayer of $-\text{S}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}$ - molecules on $\text{Au}(111)$ is

used to graft the Mn₁₂Piv₁₆ molecules by ligand exchange on the Au(111) surface. c) STM image of the self-organized Mn₁₂Piv_(16-x) monolayer.

The STM image of Fig. 3c shows that Mn₁₂Piv₁₆ molecules arrange in domains of ordered monolayers with an intermolecular distance of about 2.0 nm. Coherence lengths up to 40 nm seen in several STM images are most probably induced by the commensuration of the Mn₁₂Piv_(16-x) monolayer with the underlying self-assembled 1,16-mercaptohexadecanoic acid layer. The separation of carboxylate ligands is then imposed by the separation between nearest neighbour sulphur atoms of the ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° superstructure on the gold (111) which is 4.98 Å. This value corresponds almost exactly to the separation of the four axial pivalate-legs of the tabular Mn₁₂Piv₁₆ molecule. In other words, the rhombus unit cell of sulphur atoms on gold matches quite well the surface (0.52 nm × 0.49 nm) spanned by the four axial ligands of the Mn₁₂Piv₁₆ molecule (see Fig. 1). The good matching, along with the steric congestion decrease caused by the exchange of the bulky ^tBu groups with the less demanding -(CH₂)_n-linear chains, are likely the driving forces that push the displacement of the substitution equilibrium in the right sense whereas the consideration of the pK_a values would have predict the opposite [20].

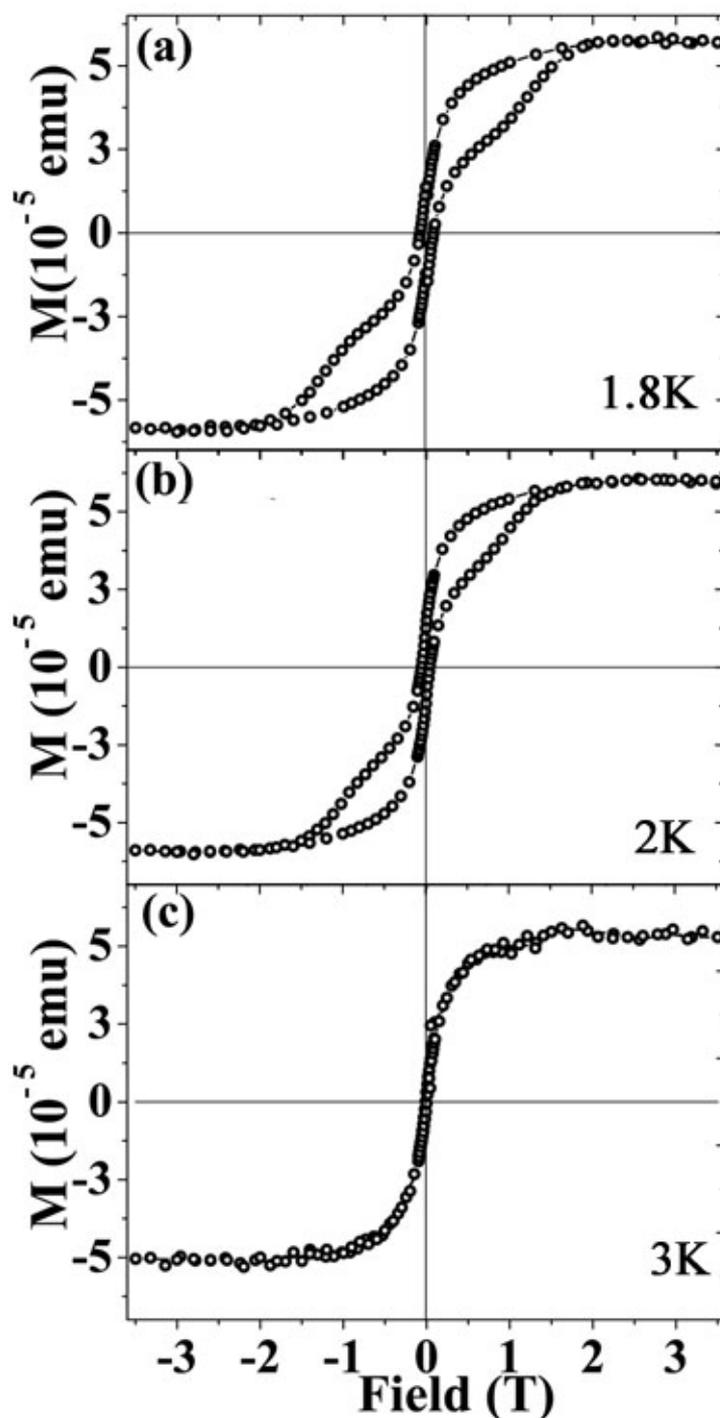


Figure VII-4: SQUID measurement at (a) 1.8 K, (b) 2.0 K and (c) 3.0 K, of a self assembled $Mn_{12}Piv_{16}$ films on Au(111).

Magnetization loops are shown in Figs. 4a, b for different temperatures and in Fig. 5a for two field configurations, parallel and perpendicular to the sample surface, after subtraction of the diamagnetic contribution of the Au/silicon substrates from the total signal. Features observed in Fig. 4 are reminiscent of the behaviour of molecules in the crystal (Fig. 5b), in particular the bump in the hysteresis loop at ± 0.9 T, clearly visible at 1.8 K, corresponds to a

coincidence of spin up and spin down electronic levels in the bulk. Another remarkable signature is the temperature dependence of both, the saturation field and the coercivity, which are increasing with decreasing temperature. For comparison, the loops of Fig. 5a recorded for a film assembled under the same condition but with a smaller amount of molecules, shows that the bump at ± 0.9 T has then disappeared. It turns out that this last sample comes much closer to the ideal monolayer (1 ML) film [21] than the case of Fig. 4a,b whose saturation corresponds to 5 ML. It should be stress that no trace of re-crystallization (crystallite formation) was found by AFM and scanning electron microscopy after self-assembling. While STM only probes the immediate vicinity of the surface, namely the molecules that are firmly attached to it, the SQUID measurement on the contrary, is sensitive to the whole assembly of molecules. In the future, local spin polarized measurements by STM may provide a way to retrieve on each individual molecule the original magnetic properties.

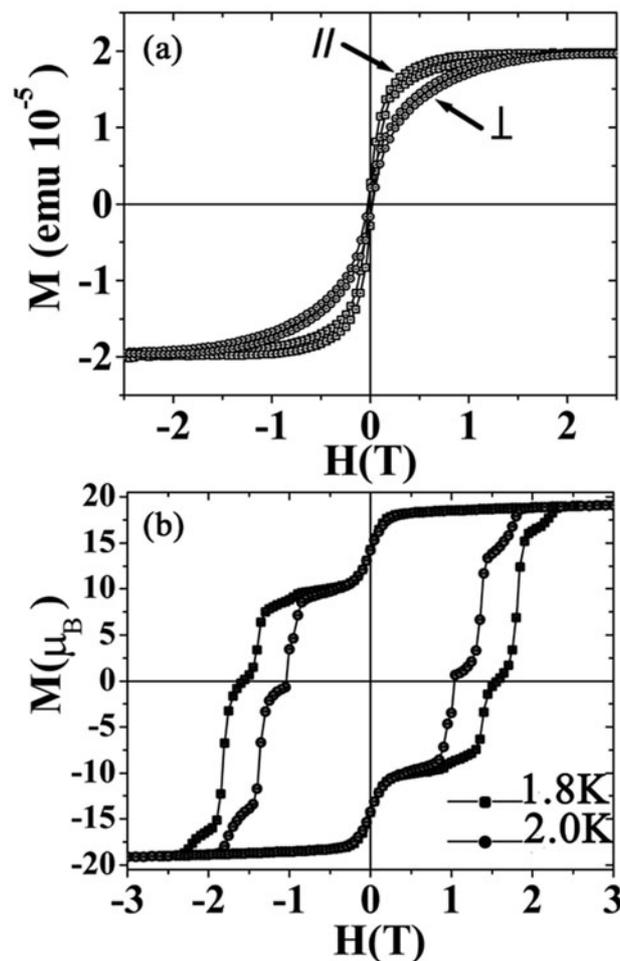


Figure VII-5: SQUID measurement at (a) 1.8 K in the perpendicular and in the parallel configuration of self-assembled $Mn_{12}Piv_{16}$ monolayers on Au(111). (b) For comparison, hysteresis loops for oriented $Mn_{12}Piv_{16}$ micro-crystals at $T=1.8$ and 2.0 K. In the later case,

the vertical scale is in Bohr magnetons (μ_B) per molecule. The steps are attributed to quantum tunnelling between spin-up and spin-down states.

Figure 5 for the thinnest film, shows that there is only a small difference between a perpendicular and a parallel configuration of the field. The higher saturation field in the perpendicular direction mainly reflects the effect of the demagnetizing field for flat samples. The features are in favour of a random orientation of the magnetic moments belonging to the $Mn_{12}Piv_{16}$ molecules.

While step broadening has been observed in the 3D crystal due to a change of ligands or solvent molecules used for crystallization [7], we expect the effect to be more severe in 2D systems where the coherence length of ordered molecule domains is less than 50 nm. The large distribution of molecular environment arising from ligand and orientational disorder may then also lead to inhomogeneous broadening of the steps due to an angular distribution of the magnetic easy axes. By comparison, the hysteresis loops of the thick film (inset of Fig. 2) which shows a relatively large coercive field of 0.55 T at 2.0 K, characteristic of a bulk sample, but no additional features, looks very different from the one of our self-organized system (Figs. 4a,b and 5a). Finally one should compare our results with the Langmuir-Blodgett experiment, ^[12] where a 300 lipid/SMMs layer sample on mylar has been measured. This sample shows neither bulk nor film behaviour. Instead, the small coercive field and the magnetic saturation well above 5 T refer to a significant paramagnetic contribution. The present self-organized system thus appears to be the most ordered SMM film reported so far.

In summary, we have reported the first magnetic study of Mn_{12} -SMM films in the monolayer range on a surface with a well defined crystallography. We show that some of the characteristics of the molecules in the 3D assembly are retained; in particular, the saturation fields are comparable, which speaks strongly in favour of the conservation of Mn^{3+} and Mn^{4+} entities. The findings are supported by the explicit identification of individual molecules by STM. In the grafted film, a self-organized assembly of molecules with coherence domains of the order of 40 nm is achieved. This work definitively validates the attachment protocol described earlier in the literature, opening new opportunities in the field of patternable, high density, molecular devices for data storage and spin electronics.

Experimental : The substrates were prepared by thermal evaporation of gold onto a silicon wafer. After flame annealing a textured Au(111) film is obtained. A first monolayer

with carboxylated molecules is self assembled on Au(111), by dipping the substrate into a 1 mM ethanolic solution of 1,16-mercaptohexadecanoic acid for 20 hours [22]. The sample is then rinsed in absolute ethanol, dried in a flux of nitrogen and immediately introduced into a 0.02 mM solution of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ in dichloromethane for 6 hours. After this final operation, the sample is rinsed thoroughly in dichloromethane for several minutes and dried in a flux of nitrogen. The samples were examined by STM in an ultra high vacuum, LT-STM from Omicron. Images have been taken with electrochemically etched tungsten tips except for the imaging of the reactive carboxylated layer where mechanically prepared Pt-Ir tips have been used. Both types of tips have been conditioned *in situ* for higher resolution. The SQUID measurements have been done on a Quantum Design MPMS XL apparatus. Two silicon platelets coated recto-verso, each one with its own gold film and $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{16}$ layer, are pressed together and introduced into a straw for the magnetization measurements. Extreme precautions were taken in the sample positioning within the SQUID magnetometer since signals in the 10^{-6} emu range are measured. This configuration gives the best results in terms of symmetry and therefore allows easy subtraction of the diamagnetic, negative slope contribution of the silicon substrate from the total signal.

References

- [1] see for example R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, in *Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures*, Springer Series in Cluster Physics (Eds: S.N. Khanna and A.W. Castleman), Springer, Berlin, 2003.
- [2] (a) L. Thomas, et al., *Nature* **1996**, 383, 145 (b) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [3] M.N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, 410, 789.
- [4] Cambridge Structural Database (CSD), version 5.25, 2003 (updates April 2004).
- [5] P. Artus, C. Boskovic, J. Yoo, W.E. Streib, G. Christou, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4199.
- [6] C. Boskovic, M. Pink, J.C. Huffman, D.N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9914.
- [7] N.E. Chacov, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, D.N. Hendrickson, G. Christou, *Dalton Trans.* **2003**, 11, 2243.
- [8] A. Cornia, A.C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H.S.J. Van der Zant, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1645.
- [9] J. Steckel et al. *Nano Letters* **2004**, 4, 399.
- [10] A. Nait Abdi, J.P. Bucher, P. Rabu, O. Toulemonde, M. Drillon, Ph. Gerbier, *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 7345.
- [11] G.G. Condorelli et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4081.
- [12] M. Clemente-Leon, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C.J. Gomez-Garcia, P. Delhaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2842.
- [13] H. Roeder, E. Hahn, H. Brune, J.P. Bucher, K. Kern, *Nature* **1993**, 366, 141.
- [14] M. Boeringer, et al. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 324.
- [15] J.K. Gimzewski, C. Joachim, *Science* **1999**, 283, 1683.
- [16] H.J. Gao, et al. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 1780.
- [17] Ph. Gerbier, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, D.B. Amabilino, J. Vidal-Gancedo, J. Tejada, N. Hendrickson, J. Veciana, *Monatsh. Chem.* **2003**, 134, 265.
- [18] V.M. Mirsky, M. Riepl, O.S. Wolfbeis, *Biosens. Bioelectron.* **1997**, 12, 977.
- [19] Though the pK_a values measured in solution for long chain carboxylic acids are very close to the one of pivalic acid (4.9-5.3), their grafting on surfaces leads to a dramatic decrease of their acidity and thereby to the weaker displacement of the ligand exchange

equilibrium. In our case, the surface pK_a value of 16-mercaptohexadecanoic acid monolayer on a gold surface is estimated to 7.3 ; see Z. Dai, H. Ju, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 3769.

[20] Entropic reasons should also be invoked: R. C. Major, X. -Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8454.

[21] The saturation magnetization provides information on the total amount of molecules present on the surface. Taking the contribution of each molecule to be $20 \mu_B$, a signal of 2×10^{-5} emu (Fig. 5a) corresponds to 1×10^{14} molecules ($1 \mu_B = 0.928 \times 10^{-20}$ emu). On the other hand, assuming that the molecules occupy an area of $\pi \times (0.9)^2 \text{ nm}^2$ (lying flat) our pillared-up samples with a total surface of 1.2 cm^2 , lead to 0.5×10^{14} molecules that is 2 ML. If we assume however that domains of standing up molecules (denser packing) are present on the surface, the saturation magnetization in Figs. 5a, leads to a total number of $\text{Mn}_{12}\text{Piv}_{(16-x)}$ molecules that is comprised between 1 ML and 2ML as expected.

[22] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533.

Chapitre VIII:

Self-organization and thermal stripping of organobimetallic molecules on gold surface

I) Introduction:

One of the main objectives in the field of high-density recording media is the development of microscopically-controlled nanoparticles and nanostructured magnetic materials involving hetero bimetallic aggregates or aggregates-substrate interfaces involving two metals [1-7]. These clusters with the highest possible intrinsic magnetic anisotropy and the extended nanostructures derived from them should allow storage of bits on an always smaller number of particles until the ultimate goal of bit storage on a single cluster with the smallest possible size is achieved at room temperature.

The basic innovations in recent years has been to combine *3d* and *4d* elements in order take advantage of the qualities of both, high moments of 3d elements such as Co, Ni and Fe and large spin-orbit coupling of the non magnetic 4d elements [5-7]. Bimetallic compounds are known for their large magnetic anisotropy energy which leads to an increase in the blocking temperature of small aggregates. The idea of using bimetallic aggregates opens a variety of perspectives. Besides the typical sample parameters of homogeneous clusters (size, structure, and shape) bimetallic aggregates offer many other choices like the pair of elements involved, the relative *3d/4d* concentration, as well as a number of possible distribution of the elements within the cluster. For example, different growth conditions can produce, segregated

aggregates with a *3d* core and a *4d* surface or vice versa, different degrees of intermixing at the interfaces including surface diffusion, ordered versus disordered alloys, etc... Controlling these parameters is a major experimental challenge.

One of the critical issues in alloy formation of thin films and clusters is to achieve a well defined stoichiometry of the constituents. This fact is well known in ultrahigh vacuum (UHV) surface physics where evaporator calibration is often a cumbersome task. Therefore, we developed a new strategy based on most recent knowledge in both, coordination chemistry and surface physics for the fabrication of self-organized bimetallic clusters on surfaces. The new approach exploits the ability of coordination chemistry to provide mixed-metal organometallic clusters with a well defined proportion of A and B transition metal atoms [8-9]. In order to generate metal nanoparticles based on the metal components of the clusters, the ligands are eliminated by pyrolysis.

For this purpose, we used the tetrahedral A_xB_y carbonyl clusters, where $x,y = 0, \dots, 4$. We focussed on the Co_3Ru clusters because of the potentially excellent magnetic anisotropy properties of this alloy. The Co_3Ru cluster was grafted onto a gold surface via sulphur ligands. Stripping-off of the carbonyl ligands is then achieved by thermal annealing in UHV. A careful XPS study during the decomposition process shows that Co as well as Ru features converge towards metallicity. The techniques can easily be implemented and guarantees perfect conservation of the stoichiometry. The study of the adsorption of organometallic molecules on a metal surface is further motivated by the increasing use of such systems in catalytic processes and in surface modification methods [10-12]. Furthermore, the self organization approach of organometallic molecules on surfaces is intrinsically important since the grafting approach is a promising ways to assemble a homogeneous system of molecules on metal surfaces [13-15].

II) The self-assembly of $HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_2C_2H_4SH)$ on Au(111)

In order to attach the Co_3Ru carbonyl cluster to a gold substrate, one of the carbonyl ligands in the precursor cluster is substituted by a sulphur containing ligand, which has then the ability to covalently bond to the surface. Using this approach, we have studied the self-assembly of $[HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_2C_2H_4SH)]$ (Co_3Ru) cluster molecules on a Au(111) surface. It is important to stress that the Co_3Ru clusters exhibit a diamagnetic behaviour at this stage.

Only after the decarbonylation process will the clusters become metallic and exhibit a ferromagnetic behaviour.

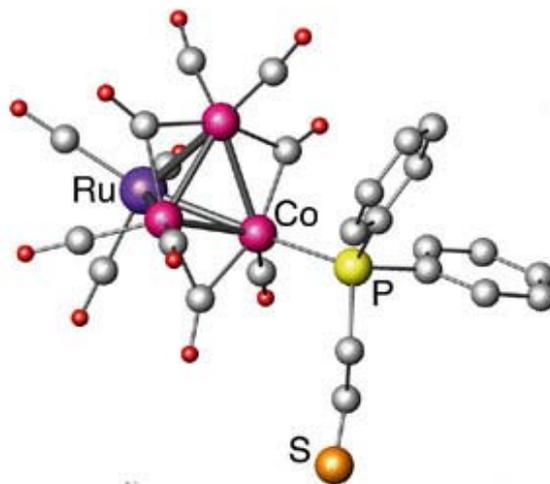


Figure VIII-1: View of the molecular structure of $[HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_2C_2H_4SH)]$.

The synthesis of the Co_3Ru molecules was carried out in two main steps. The first step consists in the synthesis of a thiolate-phosphine ligand, $PPh_2C_2H_4SH$, (figure 1). It was done by reacting PPh_2H with an equivalent of MeLi, followed by the addition of a stoichiometric amount of ethylene sulphide C_2H_4S at room temperature. In the second step, the synthesis of $[HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_2C_2H_4SH)]$ was performed by the substitution of one carbonyl ligand with the $PPh_2C_2H_4SH$ ligand. The sulphur headgroup is then located in the peripheral position with regard to the tetrahedral metallic structure. The grafting of the clusters is then possible owing to the strong affinity of the sulphur head group SH for the Au(111) surface. A freshly annealed gold substrate, free from organic impurity, was immersed into a $17\mu M$ solution of Co_3Ru clusters in dichloromethane for 24 h. During this time, a self-assembled monolayer of Co_3Ru is formed on Au(111). This process occurs owing to the breaking of the sulphur-hydrogen bond and its replacement by a covalent sulfur-gold link.

The sample was then rinsed thoroughly with dichloromethane and dried by exposure to a vigorous flow of pure nitrogen just before the characterization. This procedure was required in order to remove the weakly adsorbed (physisorbed) clusters.

III) STM characterization of the self-assembled Co_3Ru monolayer

A first characterization of the self-assembled layer was performed with a STM under ultrahigh vacuum (UHV) conditions at room temperature (pressure in the 10^{-11} mbar range).

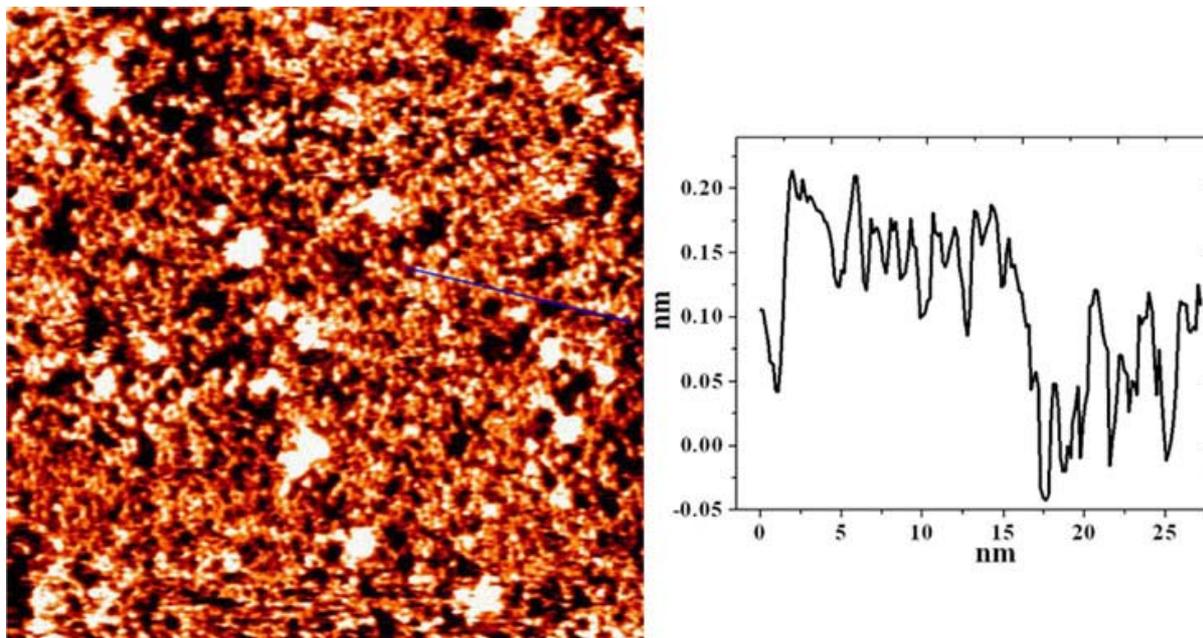


Figure VIII-2: STM image ($75 \text{ nm} \times 75 \text{ nm}$; $U = 0.106 \text{ V}$, $I = 43 \text{ pA}$)

The STM image of figure 2 shows that the grafting leads to a high coverage of Co_3Ru clusters on large Au(111) terraces. As expected, due to the privileged interaction of the clusters with the Au (111) surface, no second layer of clusters was observed. Furthermore, the clusters are found to assemble into organized islands of about 10 nm of lateral extension.

The absence of long range ordering is not surprising since the Co_3Ru clusters were not designed to interact laterally through intermolecular links. Moreover, figure 3 shows that the regions between the close-packed patches appear to be molecules-free. These unoccupied zones most probably coincide with the depressions in the gold surface induced by the self-assembly. Similar defects have been observed by STM after self-assembly of alkane-thiols on Au(111) [16].

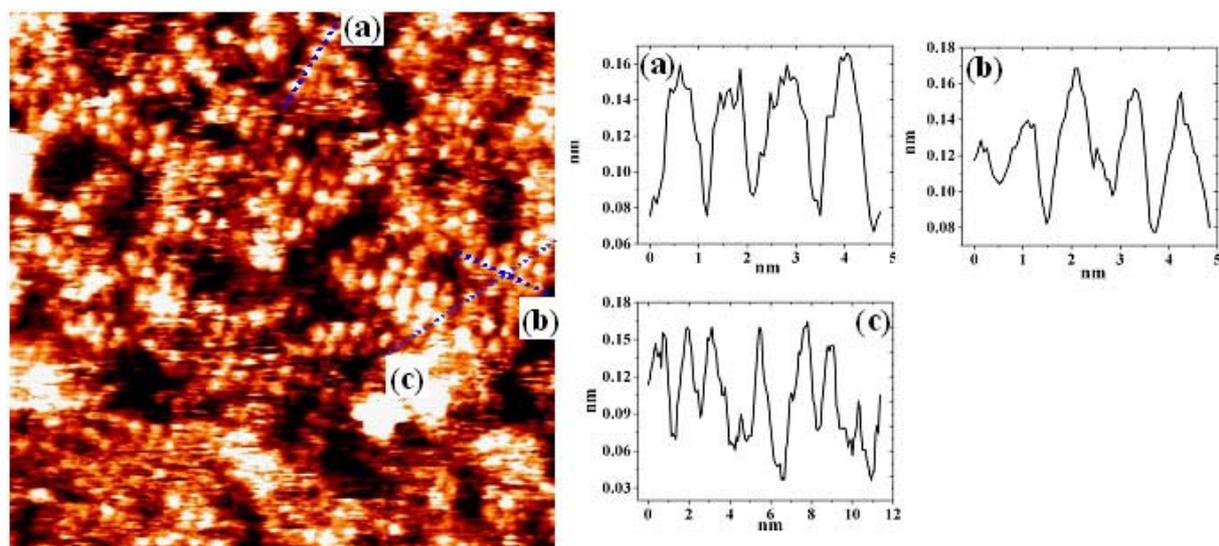


Figure VIII-3: STM image ($30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$; $U = 0.323 \text{ V}$, $I = 29 \text{ pA}$) of close-packed areas RuCo_3 .

The brightest features in the STM images express the contribution to the tunneling current coming from the overlap of the densities of states arising from the individual atoms (Co and Ru). Since the tetrahedral metallic structure is not in close contact with the $\text{Au}(111)$ surface, the current flows most probably from the gold atoms through the *phosphine-thiolate* ligand. Therefore, the line scan through the locally ordered molecules arrangement of figure 3 should provide an estimate of the dimension of an individual molecule. A typical value of their lateral extension obtained from the period of the molecular arrangement along direction (b) is about 1.1 nm.

IV) XPS analysis of Co in Co_3Ru /Au monolayer

Controlled thermal annealing of the self-assembled molecules was then performed. The main objective of this operation is the decarbonylation of the Co_3Ru molecules to obtain the metallic products of Co and Ru with the correct original proportion. This process was performed under UHV conditions and the evolution of the chemical state of the elements was followed with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The XPS spectra were collected using a VSW X-ray photoelectron spectrometer equipped with a monochromatic $\text{Al } K\alpha$ X-ray source ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) incident at 45° relative to the axis of the hemispherical analyzer. The base pressure in the chamber during measurements was in the low 3.10^{-10} torr. The binding

energies were referenced by setting the $Au4f_{7/2}$ binding energy to 84 eV. The first XPS measurements were performed at room temperature after the self-assembly and prior to the thermal annealing. Figure 4 shows the evolution of the XPS spectra of the $Co2p$ line in the Co_3Ru molecules just after the self-assembly, at 300 K and up to 560 K.

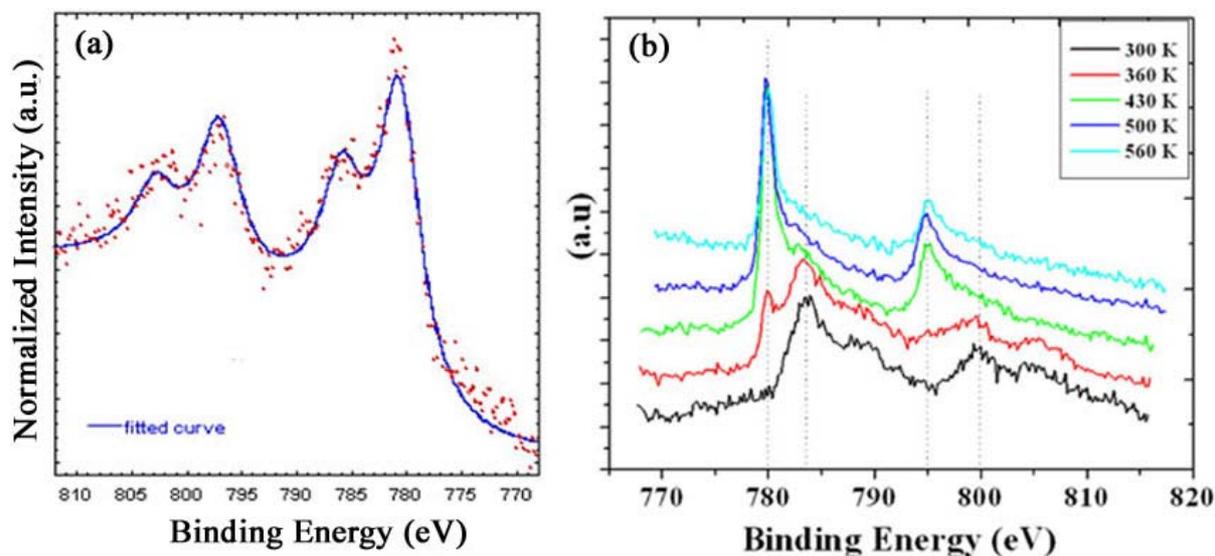


Figure VIII-4: XPS spectra of $Co2p$: (a) gives the fitted spectra of $Co2p$ after the self-assembly, (b) gives the evolution of the $Co2p$ peaks as a result of the successive annealing temperatures.

The evolution of the binding energy expresses the modifications in the chemical structure of the molecules due to the thermal annealing. The curve at 300 K provides the binding energies of the two peaks $Co2p_{1/2}$ and $Co2p_{3/2}$ at respectively 799.45 eV and 783.25 eV. The two values are at least 5 eV above those obtained for a pure metallic cobalt. Moreover, the appearance of two shake-up satellites near the main peaks expresses the non-metallic behavior of the Co in the monolayer after the self-assembly. This is expected since, at this stage, the Co atoms are still surrounded by the carbonyls and the cluster is molecularly adsorbed on $Au(111)$. The binding energy of $Co2p_{3/2}$ is also larger than the value obtained in the case of isolated CoO molecules (780.2 eV), which rules out the presence of naked Co atoms on the surface after the self-assembling. Then, the large value of the binding energy can be ascribed to the Co -carbonyls bonds and to the contribution from the Co - Ru bonds. These indications yield a first insight into the conservation of the molecular nature of the cluster after the grafting process.

In the fitting curve of $Co2p$ (figure 4a), at 300 K, the contribution from the two satellites has been introduced and a spin orbit coupling of 16.7 eV is deduced. This value is large compared to the one observed for CoO which indicates the large contribution from the Co -carbonyls. The shifts of the Co due to progressive annealing were then followed by XPS. The spectra were collected after the substrate was cooled down to 300 K. As shown in Figure 5, a new $Co2p_{3/2}$ peak appears at 779.8 eV as the result of the annealing to 360 K during 90 min. This process has also induced a noticeable decrease in the intensities of the two satellites, mainly for the one who is located at low binding energy. The $Co2p_{3/2}$ line at 779.8 eV corresponds to the binding energy of elemental Co . This behaviour expresses the evolution of the Co in the Co_3Ru molecule toward a metallic behaviour and points towards the beginning of the loss of the carbonyls ligands. Nevertheless, at this stage the contribution from the carbonyls is still significant and most of the Co remains in its initial state. The next heating step to 430 K during 60 min induces major changes in the cobalt. The important shift of the $Co2p_{1/2}$ peak towards lower binding energies and the fading of the contribution from the $Co2p_{3/2}$ at higher energy (783.25 eV, Co -carbonyls), provide clear evidence for the loss of the carbonyls and confirm the tendency towards formation of metallic Co .

Upon annealing to 500 K, the contribution from the $Co2p_{3/2}$ (at 783.25 eV) disappeared, confirming the evaporation of the carbonyls. The unchanged values of the binding energies of $Co2p_{3/2}$ and $Co2p_{1/2}$ at 779.8 eV and 794.7 eV respectively, after the annealing from 430 K to 560 K, are indicative of the stabilisation of the Co chemical state. However, a noticeable decrease in the Co intensity was observed after the last annealing to 560 K, there is only one Co left for one Ru . This behaviour can be attributed to the tendency of Co to sink into the gold substrate, as observed in the case of self organized Co aggregates on $Au(111)$ [17]. Consequently, the conservation of the Co_3Ru stoichiometry cannot be guaranteed above 560 K.

V) XPS analysis of Ru in Co_3Ru /Au monolayer

Further characterisation of the decarbonylation process in the self-assembled monolayer of Co_3Ru clusters may be achieved using the XPS curves of $Ru3d$. The evolution of the $Ru3d$ peaks is shown in Figure 5.

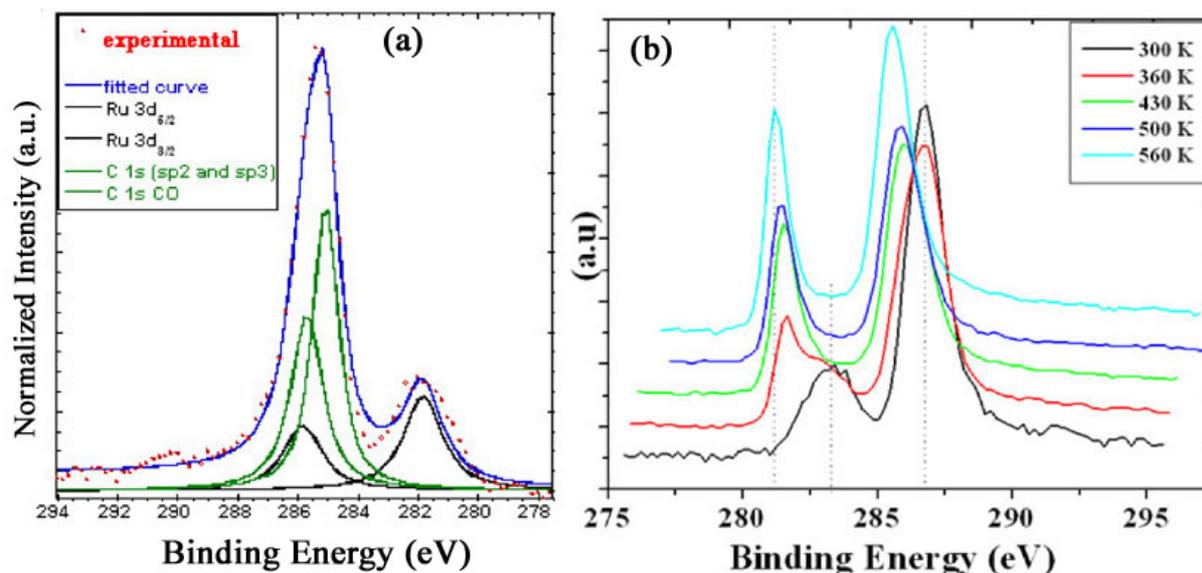


Figure VIII-5: XPS spectra of Ru3d: (a) corresponds to the fitted spectra of Ru3d after the self-assembly, (b) gives the evolution of the Ru3d peaks as a result of the successive annealing temperatures.

The XPS curves of Figure 5b provide information on the chemical state of *Ru* in the Co_3Ru molecules after their self-assembly on $Au(111)$ and as a function of annealing at increasing temperatures. After self-assembly of $RuCo_3$ molecules but before heating, the binding energies of $Ru3d_{5/2}$ and $Ru3d_{3/2}$ are found at 283.1 eV and 286.7 eV, respectively. Again, the large values of $Ru3d$ binding energies of + 4 eV compared to the pure metallic $Ru3d$, points to a large contribution from the *Ru-carbonyls*. The fitting of the $Ru3d$ signal (figure 5b) also provides the accurate contribution of CO and C . The significant amount of CO is attributed to the *carbonyls*. Although, the presence of 14 carbon atoms in the *phosphine-thiolate* part of the Co_3Ru molecule contributes to the XPS signal of C , it does not account for all the carbon present on the surface. The remaining quantity of C is mainly due to contamination since the sample was prepared *ex-situ* before its introduction in the UHV chamber. Using the fitting parameters, on the basis of the integral peak intensities and atomic sensitivities factors, the relative concentration of Ru , Co , CO and C provides $RuCo_{2.8}(CO)_{10}(Csp^3 \text{ and } Csp^2)_{13.5}$ which is very close to the expected stoichiometry of the molecules $RuCo_3(CO)_{11}(Csp^3 \text{ and } Csp^2)_{14}$ after their self-assembly. A first modification in the *Ru* chemical state is visible after annealing at 360 K. The rising $Ru3d$ peak at lower energy (281.5 eV) is the result of a partial loss of *carbonyls* and can be attributed to the *Ru* that is

bound to some residual *CO* ligands. The gradual shifts of the *Ru3d* peak toward lower binding energies, as a result of heating from 360 K to 560 K is an additional interesting feature. This behaviour corresponds to the progressive shift of *Ru* towards a metallic state, as a result of the gradual loss of the carbonyls.

VI) The conservation of the stoichiometry in $\text{Co}_3\text{Ru} / \text{Au}$ monolayer

The conservation of the stoichiometry of *Co* and *Ru*, was monitored after every annealing step. To get the correct value, the measured intensity of a given element X, measured from the XPS data must be corrected for the atomic sensitivity factor:

$$I_x = \frac{I_{\text{measured}}}{\sigma \cdot \lambda}$$

where I_{measured} corresponds to the integrated intensity calculated from the XPS peak area, σ is the cross-section and $\lambda = 0.54\sqrt{E_c}$ is the mean free path. The chemical composition of the deposit has then been calculated and represented in figure 6 as a function of annealing temperature.

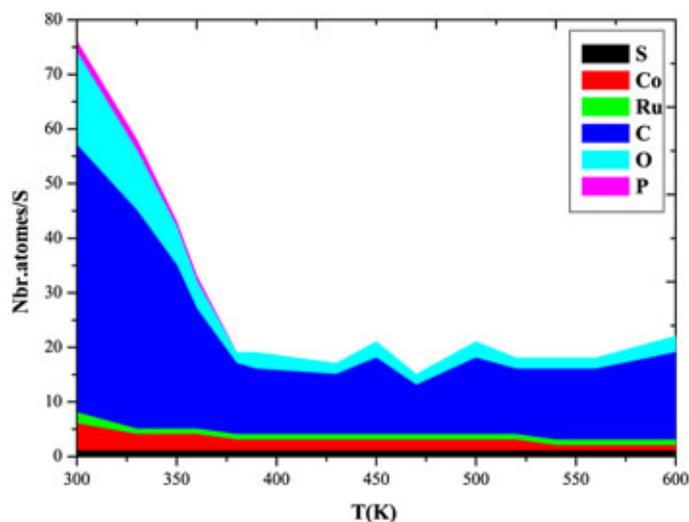


Figure VIII-6: The atomic composition of the self-assembled Co_3Ru molecules after the annealing temperatures from 300K to 600K.

As can be seen from figure 6, the chemical composition of the deposit stabilizes for annealing temperatures above 400 K. The calculation leads to $I_{Co}/I_{Ru} = 3$ which corresponds to the expected, unperturbed stoichiometry composition of the Co_3Ru cluster in the metallic state.

This study is not yet fulfilled; it should be continued with SQUID and XMCD measurements. The key result however, which is the complete reduction of the metal products is very encouraging.

VII) References :

- [1] M. Muñoz-Navia, J. Dorantes-Dávila, and G. M. Pastor, *J. Phys.:Condens. Matter* (2004), 16, S2251-S2256.
- [2] A. J. Cox, J. G. Louderback and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.*, (1993), 71, 923.
- [3] B. V. Reddy, S. N. Khanna, B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.*, (1993), 70, 3323.
- [4] D. Zitoun, M. Respaud, M.-C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, C. Amiens, and B. Chaudret, *Phys. Rev. Lett.*, (2002), 89, 037203.
- [5] J. Dorantes-Dávila, H. Dreyssé, and G. M. Pastor, *Phys. Rev. Lett.*, (2003), 91, 197206.
- [6] J-W Lee *et al*, *Phys. Rev. B.*, (2002), 66, 172409.
- [7] S-C Shin *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, (2002), 81, 91.
- [8] (a) P. Braunstein, J. Rosé, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, G. Wilkinson (Eds), vol. 10, Elsevier, Oxford, 1995.
- (b) A. Choualeb, J. Rosé, P. Braunstein, and R. Welter, *Organometallics*, (2003), 22, 2688-2693.
- (c) A. Choualeb, J. Rosé, P. Braunstein, and R. Welter, *Inorg. Chem.* (2004), 43, 57-71.
- (d) P. Braunstein, C. Graiff, C. Massera, G. Predieri, J. Rosé, and A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* (2002), 41, 1372-1383.
- [9] U. Simon in *Metal Clusters in Chemistry*, vol. 3 (Eds. P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, 1994.
- [10] R. Psaro, S. Recchia, *Catal. Today*, (1998), 41, 139.
- [11] A. M. Argo, J. F. Odzak, F. S. Lai, and B. C. Gates, *Nature*, (2002), 415, 623-626.
- [12] T. Cai, Z. Song, Z. Chang, G. Liu, J. A. Rodriguez, and J. Hrbek, *Surf. Sci.*, (2003), 538, 76-88.
- [13] G. Schmid, M. Bäumle, and N. Beyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2000), 39, 181-183.
- [14] S. Paschel, and G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1995), 34, 1442.
- [15] U. Simon, *Adv. Mater.*, (1998), 10, 1487.
- [16] J.P. Bucher, L. Santesson, and K. Kern, *Langmuir Lett.* (1994), 10, 979.
- [17] S. Padovani, F. Scheurer, and J.P. Bucher, *Europhys. Lett.*, (1999), 45, 327.

Conclusion générale:

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif la mise en place des stratégies nouvelles pour le greffage des molécules organométalliques : les clusters bimétalliques et les aimants moléculaires à haut spin. Ces mécanismes d'auto-assemblage sont basés sur l'utilisation des propriétés de la chimie de coordination grâce auxquelles des molécules à stoechiométrie parfaitement définie sont adsorbées sur une surface pour former des films denses et homogènes.

Le premier système organométallique que nous avons étudié fut un aimant moléculaire à haut spin anisotrope ou *Single Molecule Magnet*, $Mn_{12}Pivalates_{16}$. En effet, notre étude avait pour objectif le greffage des aimants moléculaires $Mn_{12}Piv_{16}$ sur une surface d'or après avoir effectué la caractérisation de leurs propriétés magnétiques à l'état cristallin. A travers cette première caractérisation, nous avons mis en évidence le retournement de l'aimantation par effet tunnel à très basse température. Par la suite, nous avons obtenu des monocouches auto-organisées par greffage de ces molécules sur une surface d'or. Ce mécanisme de croissance est purement chimique car il est induit par des échanges de ligands entre les atomes du substrat et ceux des molécules. La réalisation de ce processus de croissance a été rendu possible grâce à la synthèse de molécules possédant les ligands appropriés et la fonctionnalisation de la surface d'or. La caractérisation par le SQUID a montré l'aspect ferromagnétique de la monocouche auto-assemblée au-dessous de la température de blocage des molécules. En outre, la détermination de la structure auto-organisée ainsi que la validité de ce processus de greffage ont été mises en œuvre par STM.

Les cycles présentent des marches à intervalles réguliers du champ appliqué. Ce comportement est un phénomène quantique caractéristique d'un retournement de l'aimantation par effet tunnel. Il apparaît à des champs spécifiques qui mettent en résonance les états excités qui sont situés de part et d'autre de la barrière d'anisotropie. La largeur des cycles, l'amplitude et le nombre de sauts augmentent lorsque la température diminue. Ce comportement est lié aux états de spin ayant un moment orbital élevé et dont l'entrée en

résonance avec les états opposés requière des champs plus importants. Cette dépendance en température traduit la contribution de l'activation thermique dans le processus tunnel de retournement de l'aimantation.

Parmi les phénomènes essentiels caractérisant les aimants moléculaires, figure le temps de relaxation de l'aimantation. Cette grandeur peut être mise en évidence à partir des mesures de susceptibilité. De ce fait, nous avons effectué des mesures de susceptibilités magnétiques pour décrire d'avantage l'aspect *Single Molecule Magnet* des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$. En effet, Les pics de transition observés à travers la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique ac, correspondent au comportement d'un système aimant moléculaire. Les calculs effectués à partir de ces mesures ont permis la détermination expérimentale du temps de relaxation du spin ($\tau = 4 \cdot 10^{-9}$ s) en fonction de la température ainsi que la valeur de l'énergie d'anisotropie ($U_{\text{eff}} = 68$ K) impliquée dans le processus de tunneling. La valeur obtenue pour τ correspond à un temps de relaxation très lent comparé à celui obtenu pour les autres particules métalliques. La très faible relaxation de l'aimantation est une propriété fondamentale des aimants moléculaires.

L'objectif le plus audacieux dans l'étude des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ réside dans la préparation de monocouches magnétiques à partir de ces aimants moléculaires. Pour parvenir à l'auto-assemblage des molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ sur une surface d'or, nous avons procédé en deux étapes. En fait, l'absence d'affinité entre les ligands pivalates et les atomes d'or, exclue la possibilité d'un greffage direct entre les molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ et la surface $Au(111)$. Ainsi, nous avons d'abord effectué l'auto-organisation d'une monocouche intermédiaire à partir d'un acide organosulfure ; le 1,16 hexadecanoïque $HS-(CH_2)_{15}-COOH$. La cinétique de cette première étape est basée sur la grande affinité des atomes de soufre pour les métaux de transition. L'atome de soufre situé à l'extrémité de cette chaîne organosulfure, permet d'assurer une liaison covalente avec un atome d'or. Il en résulte une monocouche fortement liée à la surface d'or. En plus, les interactions de Van der Waals entre les chaînes organiques permettent d'obtenir une monocouche ordonnée suivant une structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Enfin, cette première monocouche auto-organisée est utilisée comme surface préfonctionnée pour la croissance de la monocouche $Mn_{12}Piv_{16}$. La deuxième étape de ce processus d'auto-assemblage est obtenue grâce à la présence de groupes réactifs aux extrémités des chaînes organiques constituant la première monocouche. Le processus mis en œuvre est un échange de ligands pivalates par des groupes carboxyliques issus des chaînes hexadecanoïques auto-assemblées sur l'or. Par conséquent, les molécules $Mn_{12}Piv_{16}$ sont liées fortement aux atomes

d'or à travers les chaînes intermédiaires d'organosulfure. La réaction chimique à l'origine de la croissance de cette deuxième monocouche est un processus entropique favorable. L'image STM de la figure donne la structure topographique de la surface auto-organisée de $Mn_{12}Piv_{16}$. La caractérisation par SQUID de cette monocouche à deux températures (1.8 K et 2 K) en dessous de la température de blocage, traduit le comportement magnétique des molécules auto-organisées.

Le deuxième système organométallique que nous avons étudié, concerne le greffage des molécules bimétalliques sur une surface d'or. L'enjeu principal consiste à déposer sur un substrat cristallin des clusters organométalliques constitués de deux métaux différents dont la composition est parfaitement définie. Ensuite, un processus thermique contrôlé permet de provoquer l'évaporation des carbonyles afin de récupérer sur la surface un film constitué par les entités métalliques ayant conservé la stœchiométrie initiale. Le choix des éléments constituant la structure métallique a été dicté par les propriétés physiques à étudier, en particulier magnétiques, compte tenu de l'intérêt que représentent ces structures pour l'industrie de l'enregistrement magnétiques et des capteurs.

Les molécules bimétalliques à stœchiométrie contrôlable que nous avons utilisé possèdent une fonctionnalité grâce à laquelle elles sont greffées sur une surface d'or. Afin d'incorporer un point d'ancrage autour de la structure métallique de la molécule permettant d'assurer la mise en place du processus de greffage, un mécanisme de substitution de ligands a été suivi. Il s'agit de la mise en place d'un ligand fonctionnel qui par la suite a été incorporé dans la molécule $HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_2C_2H_4SH)$ par une réaction de substitution avec un ligand issue de cette molécule. La présence de l'élément soufre autour de la structure métallique a conduit au greffage de ces molécules à travers les liaisons covalentes mises en place entre les sulfures et les atomes du substrat Au(111). Cette approche a permis d'obtenir deux monocouches à partir des molécules $RuCo_3$ auto-assemblées sur Au(111). Après le greffage, la caractérisation par STM de la monocouche auto-assemblée de $RuCo_3$ présente l'arrangement des molécules individuelles sur la surface d'or. L'absence d'une structure ordonnée à large échelle est liée, d'une part à la faiblesse des interactions attractives entre les molécules et d'autre part aux dépressions dans la surface d'or lors du processus de greffage. Pour obtenir la monocouche constituée par les tétraèdres stœchiométriques $RuCo_3$, nous avons effectué un traitement thermique progressif en ultravide sur les molécules $RuCo_3$ greffées sur Au(111). Le recuit avait pour objectif l'évaporation des carbonyles. Le suivi de la

Conclusion générale :

décomposition des carbonyles a été obtenu par des mesures XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). L'évolution de l'énergie de liaison de chaque élément durant le processus de recuit, a été utilisée pour suivre les modifications dans la structure chimique des molécules. En effet, d'après les résultats que nous avons obtenus, une évolution positive des niveaux d'énergie a été observée jusqu'à des températures relativement élevées pour les deux monocouches durant le processus de recuit. Cette évolution traduit la tendance progressive des molécules vers un comportement métallique après chaque recuit. Ainsi, dans le cas des molécules $RuCo_3$, la stœchiométrie du tétraèdre métallique est conservée jusqu'à 390 K. Enfin, cette étude démontre la possibilité d'utiliser une méthode chimique d'auto-assemblage de clusters organométalliques pour récupérer une entité purement métallique après évaporation des carbonyles.