



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG



ÉCOLE DOCTORALE Physique Chimie-Physique (ED 182)
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE présentée par :

Gaël REECHT

soutenue le : **21 Novembre 2014**

pour obtenir le grade de : Docteur de l'université **de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique

**Propriétés optoélectroniques de fils
moléculaires uniques**

THÈSE dirigée par :

Mr SCHULL Guillaume

Chargé de recherche, IPCMS, Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mr DUJARDIN Gérald

Directeur de Recherche, ISMO, Orsay

Mr KIERREN Bertrand

Professeur, Institut Jean Lamour, Nancy

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mr CHARRA Fabrice

Directeur de Recherche, CEA, Saclay

Mr DE WILDE Yannick

Directeur de Recherche, Institut Langevin ESPCI, Paris

Mr EBBESEN Thomas

Professeur, ISIS, Strasbourg

Remerciements

Il y a trois ans, lorsque j'ai commencé mon doctorat, une question m'était souvent posée : pourquoi fais-tu une thèse ? Ma réponse de l'époque ne devait pas être très convaincante : mon intuition me dit que c'est une bonne idée ! Au final, j'ai agi comme je le fais souvent ; je me suis laissé porter par la vague, et comme souvent, je ne l'ai pas regretté. Pendant trois ans, je me suis levé chaque matin en me disant que ce que j'allais faire pendant la journée serait passionnant, et ça, c'est sans aucun doute la meilleure motivation qui soit. Pour ces trois superbes années passées à Strasbourg au sein de l'IPCMS, je voudrais remercier un certain nombre de personnes.

Tout d'abord, je souhaiterais remercier chaleureusement Gérald Dujardin et Bertrand Kierren d'avoir accepté de rapporter cette thèse, ainsi que Fabrice Charra, Yannick De Wilde et Thomas Ebbesen pour leur participation au Jury

Un très grand merci à Guillaume Schull qui a su me convaincre de venir passer ces trois années à Strasbourg. Outre sa qualité de scientifique, et l'abondance de ses idées, j'ai eu la chance de bénéficier de sa part d'un encadrement aux petits oignons. Je ne doute pas un seul instant que les très nombreux conseils qu'il m'a donnés sur les méthodes de travail ou les choix de carrière me seront très utiles pour la suite de mon activité scientifique. Enfin je lui suis reconnaissant de m'avoir fait stresser par moments afin que je m'active sur des tâches moins motivantes, mais pourtant nécessaires.

Merci également à Bernard Carrière, qui a accepté de prendre la direction de cette thèse au cours de la première année en attendant que Guillaume passe son HDR.

Je voudrais également remercier profondément l'ensemble des permanents du groupe STM : Fabrice Scheurer, Virgine Speisser, Michelangelo Roméo et Laurent Limot. En plus de la contribution scientifique et technique importante qu'ils ont apportée à cette thèse, travailler avec eux

IV

fut un véritable plaisir. Il est certain que toute cette bonne humeur, les moments de taquineries ou les dégustations culinaires collectives me manqueront.

J'ai débuté ma thèse en étant le seul étudiant du groupe, avant que celui-ci ne s'agrandisse au cours de ces trois ans. Je souhaite bonne continuation à Nicolas, Maider et Michael pour la suite de leur passage dans cette équipe. Je voudrais particulièrement saluer Michael. Avant qu'il arrive, je n'aurais pu imaginer que le courant passe aussi bien avec un collègue. J'espère sincèrement que la suite de sa thèse se déroulera aussi bien que la mienne. Bonne continuation aussi aux différents stagiaires que j'ai eus l'occasion d'encadrer, et tout particulièrement Sam.

Merci également aux théoriciens qui ont participé à ces travaux, Hervé Bulou et Yannick Dappe, ainsi qu'aux différents techniciens qui ont réalisé un travail de grande qualité sur le STM : Jean-Georges, Bernard, Manu ...

Je voudrais saluer et remercier tous les doctorants et postdocs de la "Place du Café" : Manu, Silvia, Céline, Vina, Christian, Tindara, Ondrej, Guillaume, François, Dominik, Florian ... (j'en oublie sûrement encore). Entre les parties de tarot (pas toujours appréciées par les chefs), les soirées, et toutes les autres activités, j'ai découvert en vous plus que des collègues, de véritables amis !

Enfin, merci à toute ma famille et ainsi qu'à mes amis de Rennes qui n'ont cessé de m'encourager durant ces trois années.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Microscopie à effet tunnel et dispositif expérimental	5
1.1 Théorie de la microscopie à effet tunnel	5
1.1.1 Principe de base du STM	5
1.1.2 Mesures de spectroscopie tunnel	9
1.2 Système expérimental	11
1.2.1 STM basse température sous ultra-vide	11
1.2.2 Préparation des pointes et échantillons	13
1.2.3 Dispositif de détection de photons	14
2 Emission de photons induite par STM	19
2.1 Principes physiques	20
2.1.1 Rôle des électrons tunnels inélastiques	20
2.1.2 Plasmons de surface et plasmons de surface localisés	20
2.1.3 Amplification de l'émission par les plasmons de surfaces localisés	24
2.2 Etat de l'art des expériences d'émission de photons induite par STM	26
2.2.1 Emission à partir de surfaces métalliques	26
2.2.2 Emission sur couche(s) moléculaire(s)	29
2.2.3 Luminescence de molécules uniques	34
2.2.4 Luminescence de molécules uniques en contact direct avec les deux électrodes	36
2.3 Résumé et conclusions	36

3	Polymères conjugués sur surface métallique	39
3.1	Molécule de polythiophène	39
3.2	Polymérisation sur surface	42
3.2.1	Principe	42
3.2.2	Polymérisation du polythiophène sur Au(111)	42
3.2.3	Polymérisation sur Ag(111)	46
3.2.4	Observation de configurations particulières du polythiophène	48
3.3	Confinement électronique dans des oligomères conjugués de polythiophène	51
3.3.1	Confinement électronique dans un oligothiophène linéaire : Boite quantique 1D avec bornes fixes	51
3.3.2	Confinement électronique dans un oligothiophène cyclique : Boite quantique 1D avec bornes periodiques	54
3.3.3	Confinement électronique dans un oligothiophène cyclique : modèle du ruban 2D et effet Galerie des murmures	58
3.4	Résumé et conclusions	63
4	Transport électronique d'un fil moléculaire suspendu dans une jonction STM	65
4.1	Manipulation des fils moléculaires par STM	66
4.2	Capacité du fil moléculaire à conduire le courant	67
4.2.1	Dépendance exponentielle de la conductance	67
4.2.2	Evolution de β avec la tension	68
4.3	Spectroscopie dI/dV en contact	69
4.3.1	Modèle	69
4.3.2	Interprétation des spectres dI/dV	72
4.4	Evolution des propriétés de conductance sous l'effet de contraintes mécaniques	73
4.5	Résumé et conclusions	80
5	Electroluminescence de la jonction moléculaire	81
5.1	Description des mesures	81
5.2	Observations expérimentales	82
5.2.1	Premières expériences et dépendance avec la polarité	82
5.2.2	Dépendance en énergie	84
5.3	Modèle analytique	87

5.3.1	Description du modèle	87
5.3.2	Simulations de l'émission de photons	89
5.3.3	Accord du modèle à l'expérience	92
5.3.4	Accord du modèle d'émission de photons et des mesures de transport	94
5.4	Discussion	96
5.4.1	Fluorescence du Polythiophène	96
5.4.2	Effets de la distance pointe-surface	97
5.4.3	Effet des contraintes sur l'émission	100
5.4.4	Couplage fort entre les plasmons et l'émetteur ?	102
5.5	Résumé et conclusions	104
6	Conclusions et Perspectives	105
	Bibliographie	109
	A Correction des plasmons de surface	121
	Liste des figures	125
	Liste de publication	129

Introduction générale

La découverte des polymères semi-conducteurs dans les années 1970, a ouvert la voie à la conception de systèmes électroniques (optoélectroniques, spintroniques ...) organiques. L'utilisation de ces matériaux pour réaliser des composants électroniques présente plusieurs avantages par rapport à la technologie silicium : leur fabrication est moins coûteuse et est présentée comme écologiquement plus responsable. Par ailleurs, de nouvelles fonctionnalités peuvent être envisagées qui découlent directement de la nature de ces composants. Par exemple, la réalisation à partir de matériaux organiques d'écrans souples, transparents et peu gourmands en énergie est très attendue.

Comme pour l'électronique inorganique, la miniaturisation des composants organiques est un moyen d'améliorer les performances et d'augmenter les capacités des dispositifs électroniques. Dans cette perspective, l'étude des propriétés de transport dans des systèmes organiques de faibles dimensions est devenue un domaine de recherche important. L'étape ultime en terme de miniaturisation consisterait à associer une fonction précise à une seule molécule ou, en d'autres termes, à réaliser des composants de taille moléculaire. On peut, par exemple, concevoir des systèmes moléculaires capables de reproduire le fonctionnement de composants électroniques macroscopiques (ex : fils, résistances, diodes, transistors...), ou imaginer de nouvelles propriétés en utilisant ingénieusement la nature quantique de ces objets. Si des travaux récents attestent de la réalisation de composants moléculaires [1–5] (dont certains ont été développés au cours de cette thèse [6, 7]), l'intégration de ces composants au sein de circuits électroniques meso- ou nanoscopiques fonctionnels demeure un problème majeur. Dans ce cadre, une étape clé consiste à mieux cerner les paramètres contrôlant l'interaction d'un composant moléculaire avec son environnement.

Dans l'état actuel, un paramètre essentiel est lié aux électrodes métalliques permettant d'acheminer et d'extraire le courant électrique au travers d'une structure moléculaire ; le contact avec une électrode est en effet connu pour avoir une influence cruciale sur la structure électro-

nique d'une molécule, notamment en modifiant ses capacités de transport, et sa réponse à des stimuli optiques, mécaniques ou magnétiques. Contrôler la géométrie à l'échelle atomique de tels contacts est dès lors essentiel. Le microscope à effet tunnel (STM), inventé en 1981 [8–10], est un outil aux capacités uniques permettant d'imager, de manipuler et d'étudier les propriétés électroniques de la matière à l'échelle atomique. Il permet notamment la formation contrôlée de jonctions moléculaires, c'est-à-dire des systèmes formés de molécules uniques directement connectées à deux électrodes [11], et d'en étudier les propriétés de transport électronique. De telles études ont permis de mieux comprendre l'effet de la nature chimique ou de la longueur d'une molécule [12, 13], ainsi que celle d'interfaces molécules-électrodes [14–16], sur la capacité d'une telle jonction à conduire le courant. Avec le temps, et l'adaptation du STM à d'autres types de mesures (Microscope à force atomique (AFM), pointe polarisée en spin, système de détection de photons), il est devenu possible de sonder d'autres fonctionnalités des jonctions moléculaires. On notera notamment celles relevant de propriétés mécaniques [17, 18], magnétiques [19], thermoélectriques [20] et, champ d'investigation qui va nous intéresser tout particulièrement dans ce travail, optoélectroniques.

L'optoélectronique moléculaire peut être définie comme le domaine relevant de l'interaction entre des photons et le transport électronique au sein d'une jonction moléculaire. La lumière est un outil potentiel permettant de contrôler les propriétés de conductance d'une jonction. On pense notamment à des processus photo-physiques ou photo-chimiques modifiant la structure électronique ou la conformation de la jonction [21, 22]. Inversement, en enregistrant la lumière émise par une molécule unique lors du passage de courant, il est possible d'avoir accès à des informations sur les processus de conduction impliqués dans l'émission de photons, comme par exemple le transport inélastique, et de sonder les états excités de la jonction moléculaire [23–25]. Enfin, une jonction STM peut agir comme une cavité plasmonique très localisée au sein de laquelle les phénomènes d'émission sont amplifiés. On peut donc étudier les interactions entre les propriétés optoélectroniques d'une jonction moléculaire et son environnement électromagnétique. Par ailleurs, la présence d'une molécule optiquement active dans la jonction devrait permettre la réalisation d'une source de lumière très ponctuelle dont les propriétés d'émission seraient contrôlées par la nature de la molécule. De telles jonctions moléculaires constitueraient alors un outil intéressant pour des applications en nanoplasmoniques.

Contrôler la luminescence d'une molécule unique directement connectée à deux électrodes est dès lors une étape importante pour le développement de l'optoélectronique moléculaire [22]. Dans cette perspective, cette thèse présente une étude réalisée à l'aide d'un STM basse tem-

pérature, sur les propriétés optoélectroniques d'un fil moléculaire unique directement suspendu entre la pointe d'un STM et une surface.

Le chapitre 1 introduit le principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel (STM), ainsi que les différentes techniques d'imagerie et de spectroscopie qui s'y rapportent. Les techniques de préparations de pointes et d'échantillons seront ensuite brièvement décrites. Enfin, nous détaillerons les différents paramètres du dispositif de détection de photons qui nous a permis de réaliser les expériences d'émission de lumière induite par STM.

Le chapitre 2 est axé sur le principe de l'émission de photons induite par STM. Dans un premier temps, les différents concepts physiques fondamentaux régissant l'émission de lumière seront détaillés : électrons inélastiques dans une jonction tunnel, plasmons de surface, phénomène d'amplification de l'émission. Dans un deuxième temps, un état de l'art concernant des expériences d'émission de photons induite par STM sera présenté.

Le chapitre 3 présente la synthèse par polymérisation de surface du polymère conjugué que nous avons choisi d'étudier : le polythiophène, et nous verrons le rôle important joué par le substrat et la température de polymérisation sur la conformation du polythiophène. Nous comparerons ensuite les propriétés électroniques mesurées par spectroscopie tunnel (STS) de molécules linéaires et de macro-cycles, et nous montrerons qu'elles peuvent se décrire à l'aide de modèles de boîtes quantiques uni et bi-dimensionnelles.

Le chapitre 4 s'intéresse aux propriétés de transport électronique du fil moléculaire lorsqu'il est suspendu entre la pointe du STM et la surface. La technique de manipulation permettant de suspendre les fils moléculaires sera détaillée. Ensuite, l'évolution de la conductance de la jonction en fonction de différents paramètres (longueur de la molécule suspendue, tension électrique) sera étudiée. Nous montrerons l'influence des états moléculaires dans le transport électronique à travers la jonction. Enfin, nous discuterons de l'influence de contraintes mécaniques subies par le fil lors de son décrochement de la surface sur la conductance de la jonction.

Le chapitre 5 est consacré aux propriétés d'électroluminescence du fil moléculaire suspendu entre la surface et la pointe du STM. Cette expérience inédite, permettra de mettre en évidence l'effet des états électroniques du fil moléculaire sur la luminescence de la jonction. A l'aide d'un modèle analytique permettant de simuler les spectres d'émissions, nous montrerons que seul un processus d'émission intra-moléculaire permet d'expliquer nos résultats expérimentaux. Ce modèle, nous permettra de mieux comprendre les expériences de transport du chapitre précédent, et d'identifier les signatures spectrales en mode contact des états moléculaires.

CHAPITRE 1

Microscopie à effet tunnel et dispositif expérimental

En 1981, Gerber, Binnig et Rohrer développent un nouvel instrument de mesure pour lequel les deux derniers reçoivent le prix Nobel de physique en 1986. Cet instrument est le microscope à effet tunnel (STM) [8–10]. Cette invention représente une grande avancée pour les nanosciences et les nanotechnologies en permettant notamment d'étudier la topographie et les propriétés électroniques de surfaces et de nanostructures avec une précision inférieure à l'angström. Ce chapitre présente dans un premier temps le principe du STM qui est le principal instrument de mesure utilisé dans le cadre de cette thèse. Les différents modes de mesure employés par la suite sont exposés : topographie à courant constant, conductance différentielle (dI/dV) et cartes de conductance. Dans un second temps, nous décrivons quelques aspects du dispositif expérimental notamment, le système de détection de photons qui fait sa spécificité.

1.1 Théorie de la microscopie à effet tunnel

1.1.1 Principe de base du STM

Courant tunnel

Quand deux électrodes métalliques sont approchées suffisamment près l'une de l'autre, à une distance de quelques Å, et qu'une différence de potentiel est appliquée entre ces deux électrodes, des électrons de faible énergie (quelques eV) peuvent passer d'une électrode vers

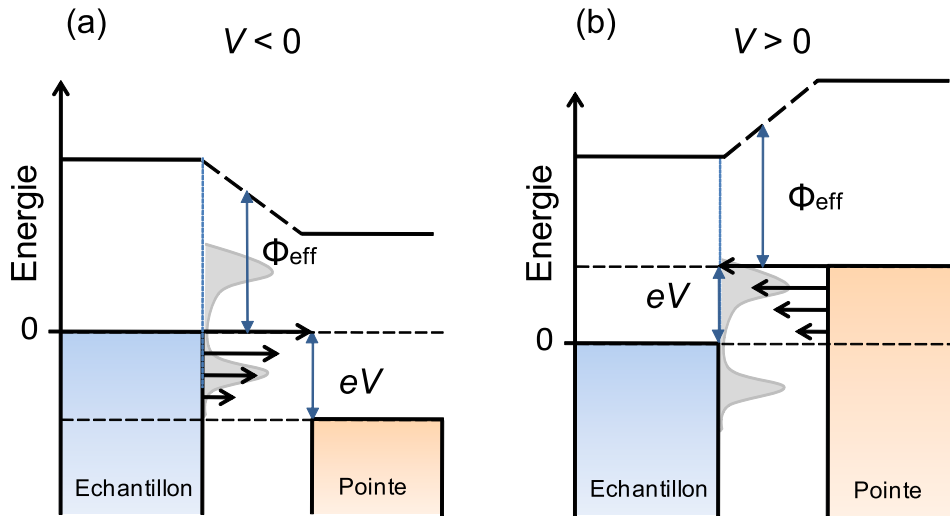


FIGURE 1.1 – Diagramme en énergie de la jonction STM lors de l'application d'une différence de potentiel. Pour une différence de potentiel $V < 0$ (a) et $V > 0$ (b) appliquée à l'échantillon. Sur le diagramme, le niveau de Fermi de l'échantillon est pris pour référence ($E_{F_s} = 0$). La densité d'état de la surface $\rho_s(E)$ est représentée en gris. A tension négative (positive) les électrons (flèches noires) traversent la jonction de l'échantillon (pointe) vers la pointe (échantillon) et permettent de sonder la densité d'état inoccupée (occupée) de la surface.

l'autre à travers la barrière de potentiel que constitue le vide, par effet tunnel. Dans le cas du STM, un échantillon (surface) et une pointe jouent le rôle de ces deux électrodes. La Fig. 1.1 représente le diagramme en énergie d'une jonction STM lors de l'application d'une différence de potentiel négative (a) ou positive (b) à l'échantillon (pointe à la masse). Pour $V < 0$ (respectivement $V > 0$), les électrons traversent la barrière tunnel à partir des états occupés de l'échantillon (pointe) vers les états inoccupés de la pointe (échantillon). D'après le modèle de Tersoff et Hamann, le courant tunnel est donné par [26,27] :

$$I(z, V) \propto \int_0^{eV} \rho_p(E - eV) \rho_s(E) [f_p(E - eV) - f_s(E - eV)] T(E, eV, z) dE \quad , \quad (1.1)$$

où V est la tension électrique appliquée entre la pointe et l'échantillon, ρ_p (ρ_s) est la densité locale d'état électronique de la pointe (de la surface) à une énergie E , f_p (f_s) est la distribution de Fermi-Dirac des électrons de la pointe (des électrons de la surface), z la distance pointe-surface, et $T(E, eV, z)$ la probabilité de transmission des électrons, qui se définit dans l'approximation WBK (Wentzel-Brillouin-Kramer) dans le cas d'une barrière trapézoïdale par :

$$T(E, eV, z) \propto \exp\left(-2z \sqrt{\frac{m}{\hbar^2}(2\Phi_{eff} + eV - 2E)}\right), \quad (1.2)$$

où Φ_{eff} est le travail de sortie moyen de la pointe et de l'échantillon tel que $\Phi_{eff} = (\Phi_s + \Phi_p)/2$, également appelé hauteur de barrière (voir Fig. 1.1). Notons que la probabilité de transmission varie avec l'énergie des électrons. Plus les électrons ont une énergie importante, plus leur probabilité de transmission est grande (représentation par des flèches noires sur la Fig. 1.1).

Quand la température de travail est suffisamment faible ($k_B T \ll eV$), les distributions de Fermi-Dirac peuvent être approximées par des marches, de sorte que $f_p - f_s \simeq 1$. De plus, dans le cas d'une pointe en or (cas de nos expériences), nous pouvons considérer la densité d'état locale de la pointe comme constante (pointe métallique avec seulement des orbitales de type s [27]). On obtient une expression simplifiée du courant tunnel :

$$I(z, V) \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) T(E, eV, z) dE \quad . \quad (1.3)$$

Le courant tunnel ne dépend alors plus que de la probabilité de transmission T et de la densité d'état locale de la surface ρ_s (schématisée par la surface grise sur la Fig. 1.1). A partir des Eq.(1.2) et Eq.(1.3), on voit que le courant varie exponentiellement avec la distance z [8, 28] :

$$I(z) \propto \exp(-Az \sqrt{\Phi_{eff}}) \quad , \quad (1.4)$$

avec $A = 2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} = 1.025 (eV)^{-1/2} \text{\AA}^{-1}$. Dans le cas d'une hauteur de barrière de 5 eV (travail de sortie de l'or), une différence de hauteur de 1 Å correspond environ à un facteur 10 en courant. Le STM exploite cette forte dépendance du courant avec la distance pointe-surface pour obtenir des images topographiques de surface avec une précision (sub)atomique.

Application au STM et mode imagerie

La Fig. 1.2.a présente le schéma du principe de fonctionnement d'un STM. Une jonction tunnel polarisée (par une différence de potentiel V) est formée par une surface et une pointe (toutes les deux conductrices). La pointe est montée sur un tube piézoélectrique permettant le déplacement de celle-ci par rapport à la surface suivant 3 directions : x et y par rapport au plan de la surface et z par rapport à la normale de la surface. Pour le mode d'imagerie le plus commun, dit à courant constant (Fig. 1.2.b), la pointe balaye la surface grâce au déplacement en

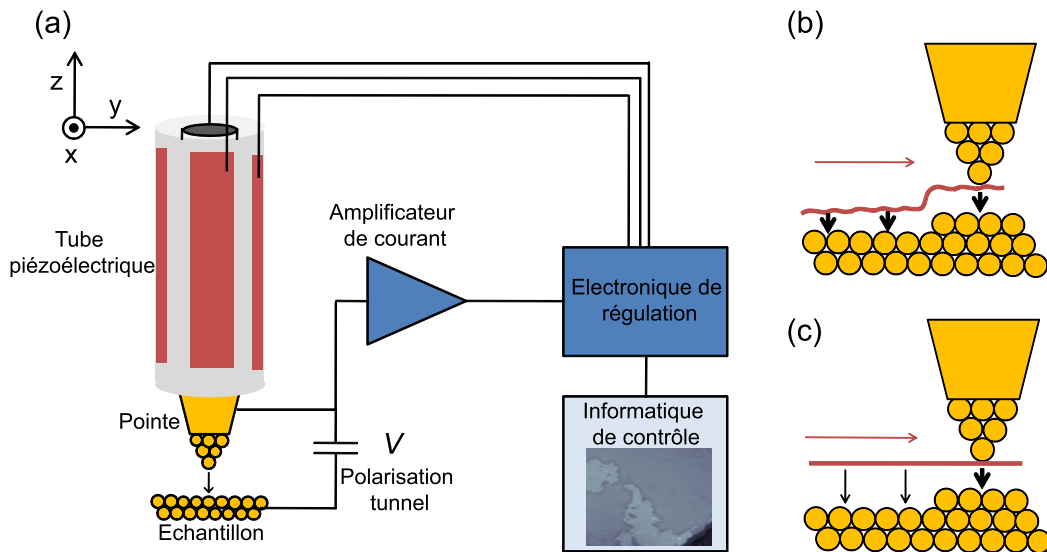


FIGURE 1.2 – **Principe de fonctionnement du STM.** (a) Schéma du montage expérimental d'un STM montrant le système de régulation du courant tunnel par le contrôle de la position d'un tube piézoélectrique. (b) et (c) Schémas représentant les modes de mesure à courant constant (b) et hauteur constante (c). Le trait rouge représente la trajectoire de la pointe et les flèches noires le courant tunnel (plus la flèche est épaisse plus le courant est grand).

x et y du tube piézoélectrique. En chaque point du balayage, le courant mesuré est envoyé vers l'électronique de régulation via un amplificateur de courant. Cette électronique de régulation ajuste la hauteur de la pointe (direction z du tube piézoélectrique) afin de conserver le courant constant à une valeur de consigne donnée par l'informatique de contrôle. Les variations de la hauteur de la pointe z sont enregistrées et donnent une image topographique de la surface sondée. Notons que cette topographie est influencée par la densité d'état locale de la surface (cf. Eq.(1.3)). Pour le second mode d'imagerie, dit de mesure à hauteur constante (Fig. 1.2.c), le système de régulation suivant z est coupé. L'image correspond alors à des variations de courant, résultant des variations de topographie et de densité d'état locale. Ce second mode de mesure est moins utilisé à cause du risque de contact entre la pointe et la surface, si celle-ci est trop rugueuse, ou si la dérive thermique est trop grande. Toutes les images topographiques présentées dans ce manuscrit sont réalisées à courant constant.

1.1.2 Mesures de spectroscopie tunnel

Spectres dI/dV

Le STM permet également des études dites de spectroscopie tunnel (STS). Nous avons vu que l'expression du courant tunnel (Eq.(1.3)) contenait un terme de densité d'état locale de la surface ρ_s . Pour extraire celui-ci, on dérive le signal du courant tunnel par rapport à la tension V . La dérivée du courant par rapport à V à partir de l'Eq.(1.3) prend la forme suivante [29, 30] :

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV}(V) &\propto \rho_s(eV) T(E_F + eV, eV, z) \\ &+ \int_0^{eV} \rho_s(E) \frac{dT(E, eV, z)}{dV} dE \quad . \end{aligned} \quad (1.5)$$

Dans cette équation, le second terme est généralement négligé, car pour de faibles valeurs de V la probabilité de transmission des électrons varie faiblement. Avec cette approximation, nous obtenons :

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto \rho_s(eV) T(E_F + eV, eV, z) \quad . \quad (1.6)$$

Dans cette expression, T varie de façon monotone avec V . Dans un spectre $dI/dV(V)$ à z constant, l'observation de pics (ou résonances) est ainsi directement reliée à la densité locale d'état $\rho_s(E)$ (surface grisée sur la Fig. 1.1). Nous pouvons alors associer l'énergie de ces pics à celle d'états électroniques (états de surface, orbitales moléculaires,...). Pour des tensions négatives (respectivement positives), les états inoccupés (occupés) de la surface sont sondés. Expérimentalement, nous réalisons un spectre $I(V)$ en enregistrant l'évolution du courant lors de l'application d'une rampe de tension, en maintenant la pointe à hauteur constante. Le signal dI/dV est alors obtenu électroniquement en modulant la tension tunnel V avec un signal $\Delta V(t) = V_m \cos(\omega_m t)$. L'expression du courant tunnel avec cette modulation $I(V + \Delta V)$ peut être exprimée par la formule de Taylor (avec $\Delta V \ll V$) :

$$\begin{aligned} I(V + \Delta V) &= I(V) + \frac{dI}{dV} \Delta V + \frac{1}{2} \frac{d^2I}{dV^2} \Delta V^2 + \dots \\ &= I(V) + \frac{dI}{dV} V_m \cos(\omega_m t) + \frac{1}{2} \frac{d^2I}{dV^2} (V_m \cos(\omega_m t))^2 + \dots \quad . \end{aligned} \quad (1.7)$$

Le signal $I(V + \Delta V)$ est injecté dans un amplificateur à détection synchrone qui nous permet d'extraire uniquement le signal à la fréquence ω_m , proportionnel à dI/dV .

Carte de dI/dV

Les spectres dI/dV sont réalisés en un point, en fixant la position de la pointe. Il est également possible de réaliser, des mesures dI/dV en chaque pixel au cours d'un balayage pour réaliser une image. On obtient ainsi une carte dI/dV (ou carte de conductance) qui donne des informations sur la distribution spatiale de la densité d'état locale à une tension V donnée. Pour ces cartes dI/dV , un mode de mesure fréquemment utilisé est la mesure à courant constant, la hauteur de la pointe étant ajustée à chaque pixel.

Avec cette procédure, les variations du signal dI/dV entre deux pixels peuvent résulter de variations de la densité d'état locale ρ_S , mais également des variations de $T(E, eV, z)$ (cf. Eq.(1.6)). Cette dernière contribution est généralement négligée, à tort. Il en résulte des erreurs d'interprétation. Pour contourner ce problème, une déconvolution numérique peut être utilisée (projection du signal dI/dV sur la topographie), et ainsi obtenir des informations sur la densité d'états locale seule [29, 31]. Cette méthode donne de bons résultats [32], mais est lourde à mettre en oeuvre.

Dans le cas où la topographie de l'objet étudié varie peu (typiquement des molécules adsorbées à plat sur une surface métallique), réaliser ces cartes de conductances à hauteur constante est une alternative intéressante. Pour ce mode, le système de régulation est coupé, éliminant ainsi le problème de variation de la distance pointe surface. Cette méthode nécessite une surface plane, ou une correction minutieuse par rapport au plan de la surface, ainsi qu'une dérive thermique très faible.

La Fig. 1.3 présente la différence entre les deux modes de mesure sur une molécule plane, un macrocycle formé de thiophènes adsorbés à plat sur la surface (Fig. 1.3.a). A courant constant (Fig. 1.3.b), le maximum de signal est mesuré au centre du macro-cycle, alors qu'à hauteur constante (Fig. 1.3.c), le maximum de signal dI/dV forme un anneau. Le signal à courant constant est fortement influencé par la trajectoire de la pointe (variations de $T(E, eV, z)$). Dans notre cas, les molécules étudiées étant planes, le mode le plus adapté pour la réalisation des cartes dI/dV est donc le mode à hauteur constante.

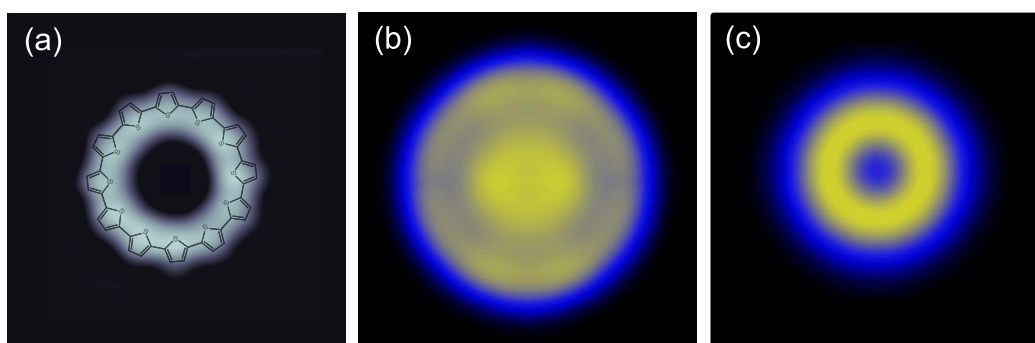


FIGURE 1.3 – **Carte dI/dV à hauteur constante versus courant constant** (a) Topographie STM d'un cyclo-12-thiophène avec la structure chimique superposée ($4 \times 4 \text{ nm}^2$, $V = 0.1 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). Carte dI/dV à courant constant (b) et hauteur constante (c) sur la molécule présentée en (a) avec $V = 1.6 \text{ V}$ ($4 \times 4 \text{ nm}^2$)

Spectres $I(z)$

Un dernier mode de spectroscopie est utilisé dans les travaux présentés par la suite, la mesure $I(z)$. On enregistre l'évolution du courant lors de la variation de la distance pointe-surface z pour une tension V donnée. D'après l'Eq.(1.4), cette mesure nous donne accès à la hauteur de barrière Φ_{eff} . Ce type de mesure permet également la réalisation de contacts atomiques ou moléculaires avec la pointe du STM, et cela de façon contrôlée [11, 33, 34].

1.2 Système expérimental

1.2.1 STM basse température sous ultra-vide

Le STM que nous utilisons est un instrument commercial vendu par Omicron (schéma du constructeur en Fig. 1.4). Le système cryogénique est constitué de deux cryostats (interne et externe). Pour les mesures à basse température, le cryostat externe est rempli d'azote liquide (N_{liq}) et le cryostat interne d'hélium liquide (He_{liq}). La tête STM (pointe et échantillon) peut alors atteindre une température de travail de 4.6 K. Avec le pompage cryogénique en supplément de la pompe ionique, les pressions de travail sont de l'ordre de 5.10^{-11} mbar. A ces pressions la contamination est faible et permet de travailler sur le même échantillon durant plusieurs semaines. En plus des systèmes anti-vibrations in situ, le STM est placé sur un système de pieds à air-comprimé assurant un découplage vibrationnel du sol. Le niveau minimal de bruit résultant

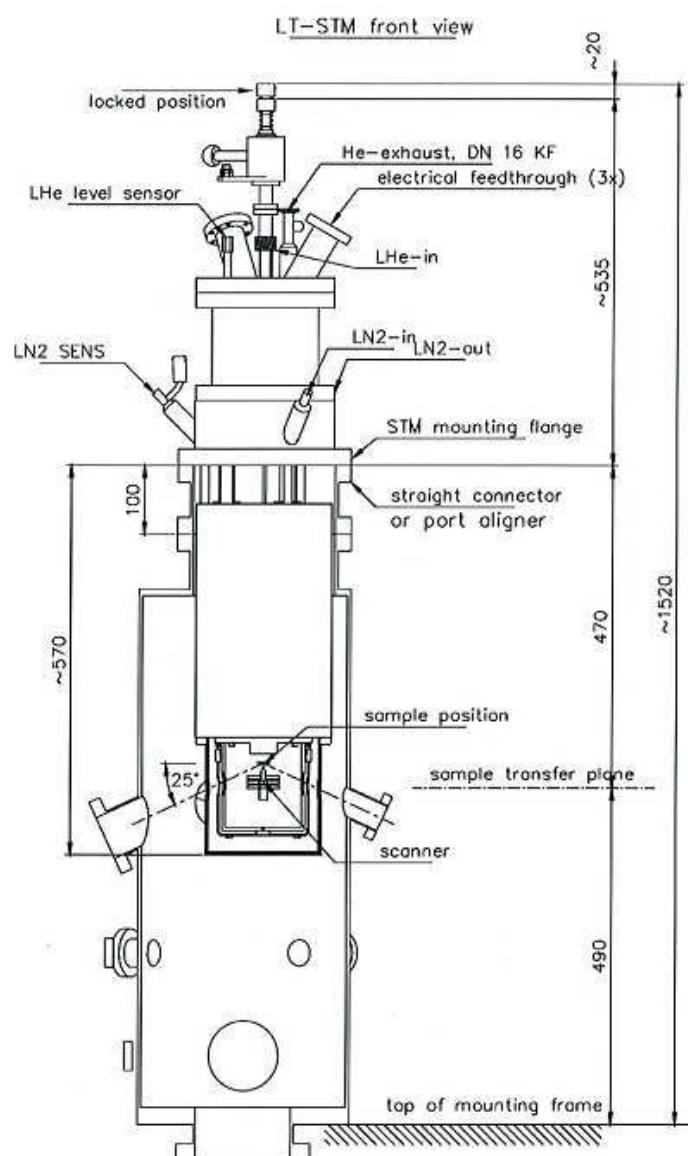


FIGURE 1.4 – Schéma du STM basse température Source : Omicron GmbH.

des vibrations que nous pouvons obtenir se situe aux alentours de 3 pm (pic à pic) mesuré avec la pointe en condition tunnel et à position fixe.

1.2.2 Préparation des pointes et échantillons

Pour la préparation des pointes et des échantillons, nous utilisons une chambre de préparation séparée de la chambre STM. La pression de base de cette chambre est d'environ 10^{-10} mbar. Un sas d'introduction est relié à la chambre de préparation. Ce sas nous permet d'insérer des pointes, des échantillons, et des creusets contenant des molécules sans casser le vide dans la chambre de préparation.

Préparation de pointe

Toutes les pointes utilisées pour les travaux présentés dans ce manuscrit sont préparées à partir de fils de tungstène (W) de 0.25 mm de diamètre. Avant d'être insérée sous vide, une attaque chimique (par NaOH) est réalisée afin d'affiner l'apex de la pointe ($< 1 \mu m$) [35, 36]. Dans la chambre de préparation, les pointes subissent un recuit et un bombardement ionique (Ar^+). Ce processus permet de nettoyer la pointe des impuretés et de la couche d'oxyde. Après insertion sur la tête STM, la pointe est indentée dans la surface de l'échantillon (Au, Ag) sur plusieurs dizaines de nanomètres. Cette indentation permet de recouvrir l'apex de la pointe de plusieurs couches atomiques du métal de l'échantillon. Pour les expériences d'émission de photons, ce type d'indentation peut être répété de nombreuses fois dans le but de modifier la forme de l'apex et d'optimiser l'émission de lumière [37, 38]. Pour l'imagerie et les mesures spectroscopiques, la qualité de la pointe est optimisée avec de petites indentations (de l'ordre du nm) et des pulses de tension.

Préparation du cristal

Pour les substrats, nous utilisons des monocristaux Au(111) et Ag(111). La surface de ces échantillons est nettoyée par des cycles successifs de bombardements ioniques et de recuits à des températures de l'ordre de 700 K. Pour le bombardement ionique, nous utilisons un canon à ions argon. Le faisceau est obtenu par ionisation d'un gaz d'argon (pression du gaz d'argon $\approx 10^{-6}$ mbar) sur un filament chaud de tungstène. Les ions sont accélérés à 1.5 keV vers l'échantillon où ils arrachent les atomes des couches superficielles. Après le bombardement,

un recuit est nécessaire pour réarranger la surface du cristal et obtenir de larges terrasses ($\approx 100 \times 100 \text{ nm}^2$).

1.2.3 Dispositif de détection de photons

Comme nous le verrons par la suite, de la lumière est émise par la jonction tunnel lors du passage d'un courant. Pour mesurer cette lumière, nous avons installé sur le STM un système permettant de collecter et de détecter les photons émis. Les différentes caractéristiques de ce système de détection, à savoir, rendement de collection, gamme d'énergie accessible, résolution de détection, sont détaillés ci-dessous.

Angle solide et rendement de collection

Pour collecter la lumière émise par la jonction tunnel, nous utilisons le système de collection développé par Keizer *et al.* [39], puis commercialisé par Omicron. Une lentille convexe de 9 mm de diamètre et de 15 mm de distance focale est fixée directement sur la tête STM (Fig. 1.5). Notons que ce système permet d'accéder à la jonction de deux cotés, mais un seul a été utilisé dans le cadre de ces travaux. L'angle entre le plan de l'échantillon et l'axe optique de la lentille est de 25° , soit légèrement plus grand que pour Keizer *et al.* (20°). L'épaisseur des échantillons est adaptée pour pouvoir positionner la pointe au point focal de la lentille.

Nous souhaitons déterminer quel ratio des photons émis à la jonction sont collectés par la lentille. Dans une première approximation, nous considérons une émission isotrope dans l'hémisphère supérieur au plan de l'échantillon. Le pourcentage de collection correspond dans ce cas à l'angle solide que couvre la lentille de collection par rapport à l'hémisphère d'émission de la jonction. Cet angle solide Ω est défini par la formule :

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos(\theta)) \text{ avec } \theta = \text{Arctan}(r/f) \text{ soit } \Omega \approx 0.27 \text{ sr} \quad , \quad (1.8)$$

avec r le rayon de la lentille et f la distance focale. Avec ces paramètres, l'angle solide de collection correspond à environ 4% de l'hémisphère. Ce ratio de collection est une estimation basse. Comme nous le verrons par la suite, la distribution des photons émis en fonction de l'angle entre le plan de l'échantillon et la normale à ce plan n'est pas homogène. Cette distribution angulaire calculée et mesurée est présentée en (Fig. 1.5.c). Un maximum d'intensité d'émission est obtenu pour un angle par rapport au plan de l'échantillon d'environ 30° . Afin de prendre

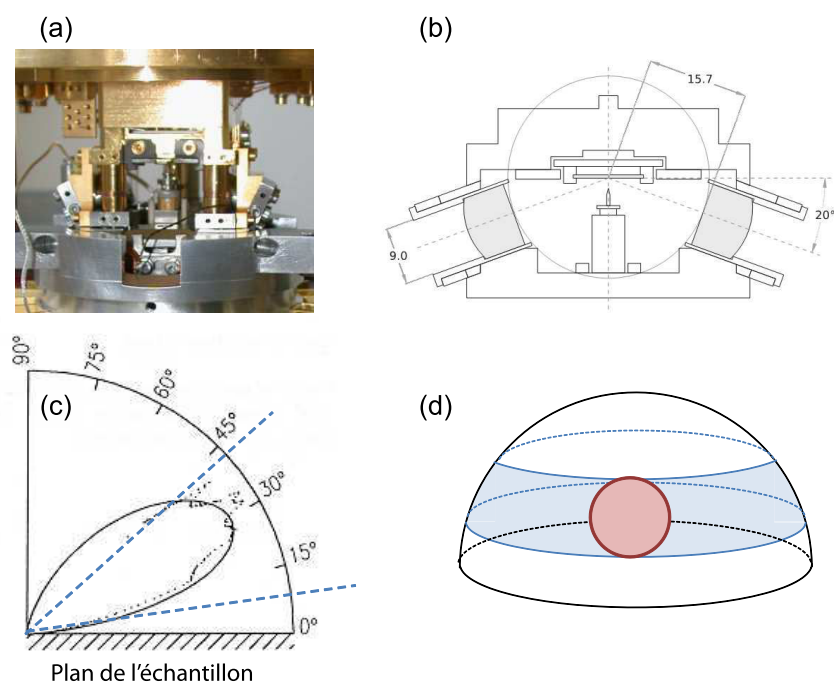


FIGURE 1.5 – **Système de collection de photons Omicron.** Photo (a) et schéma (b) du système de collection de photons commercial d'Omicron. Source : Adapté de [39]. (c) Distribution angulaire calculée (trait noir plein) et mesurée (pointillés noirs) de l'émission de photons induite par STM par rapport au plan de l'échantillon. Les pointillés bleus délimitent l'angle couvert par la lentille de collection. Source : Adapté de [40]. (d) Schéma représentant l'hémisphère supérieure de l'échantillon avec la surface de lentille (rouge) par rapport à la surface d'émission de photons (bleue) dans le cas d'une émission non isotrope comme présentée en (c).

en compte ce paramètre dans nos estimations, nous faisons l'hypothèse que tous les photons sont émis suivant une bande de l'hémisphère (bande bleue sur la Fig. 1.5.d). En supposant que l'angle de la lentille est optimisé par rapport à la distribution angulaire de l'émission (lentille représentée par un cercle rouge sur la Fig. 1.5.d), nous obtenons une estimation haute de la collection de photons émis de l'ordre de 10%. Ces deux estimations seront par la suite utilisées pour déterminer des barres d'erreurs sur le calcul des rendements d'émission.

Lentille de focalisation et fibre optique

La Fig. 1.6.a présente une vue générale du système de détection de photons. Entre la jonction tunnel et le détecteur, le faisceau rencontre plusieurs éléments qui peuvent influencer l'intensité du signal. Pour sortir du bâti UHV, les photons traversent trois fenêtres. Les deux premières

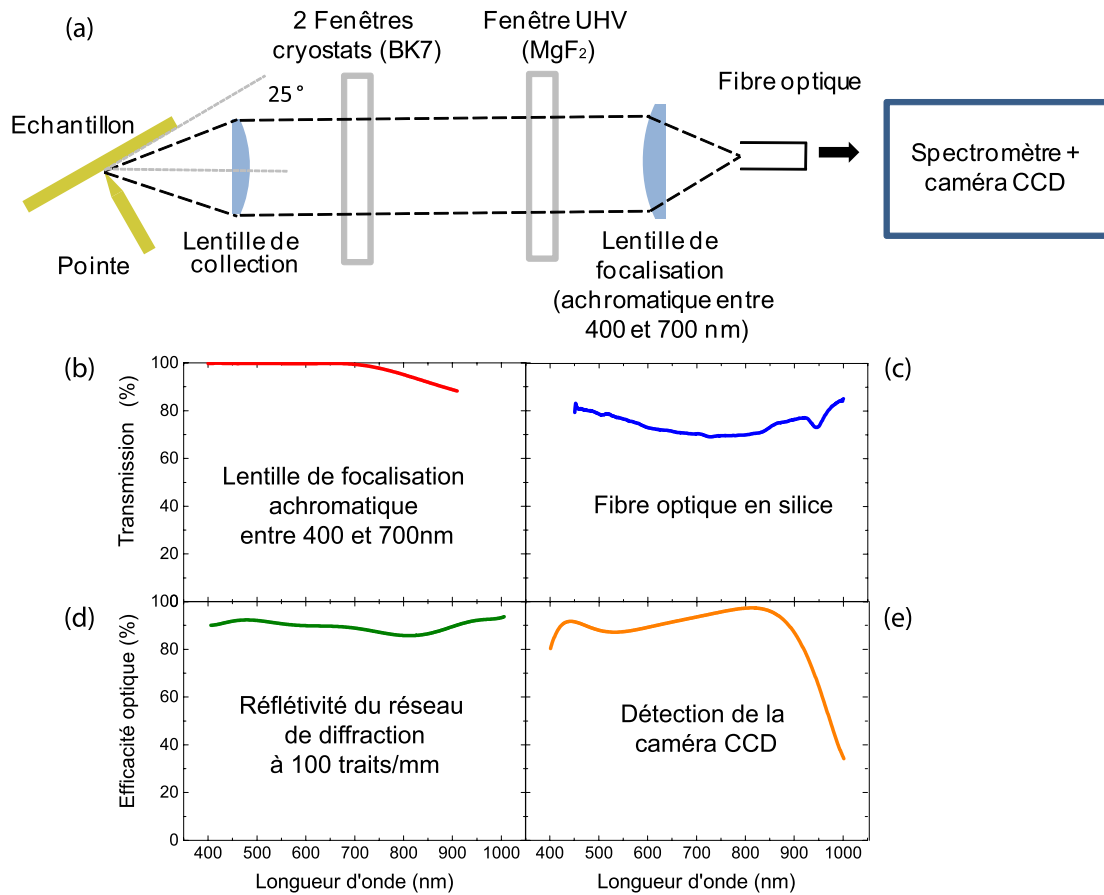


FIGURE 1.6 – **Efficacité du système de détection de photons** (a) Schéma du système de détection de photons. Les éléments optiques pouvant influencer l'intensité du signal détecté y sont représentés. (b-e) Spectres de transmission de la lentille de focalisation (b), de la fibre optique (c), de réflexion du réseau de diffraction dans le spectromètre (d) et de détection de la caméra CCD (e). Source : données constructeurs

sont fixées sur les boucliers des cryostats. Elles sont en verre BK7 non-traité anti-reflet. La troisième fenêtre est le hublot du bâti UHV en MgF_2 non-traité également. La transmission de chacun de ces matériaux dans le visible et le proche infra-rouge est de l'ordre de 90 %.

Le faisceau est refocalisé vers l'entrée d'une fibre optique. Pour cela, nous utilisons un doublet achromatique (Thorlabs) de focale de 50 mm. Cette lentille permet d'éviter les aberrations chromatiques entre 400 et 700 nm. Ses propriétés de transmission sont représentées en Fig. 1.6.b. Les photons sont ensuite dirigés vers le spectromètre à l'aide d'une fibre optique, composée d'un paquet de 19 fibres de silicate de $200 \mu m$ de diamètre. A l'entrée, ces fibres sont disposées en cercle pour coupler la plus grande partie du faisceau incident. A la sortie, ces fibres sont disposées en ligne pour s'adapter à l'entrée du spectromètre en forme de fente. La Fig. 1.6.c montre la courbe de transmission (mesurée) de la fibre. On observe un creux dans la courbe vers 950 nm. Ce phénomène bien connu pour les fibres en silicate, est le résultat de l'absorption par les ions hydroxydes (OH^-). La transmission peut varier de 60 à 90 % suivant la qualité du couplage du faisceau avec l'entrée de la fibre [41]. Pour optimiser au maximum ce paramètre de couplage, la lentille de focalisation et l'entrée de la fibre sont installées sur un montage dont la position (suivant les 3 directions) et l'angle (suivant les 2 axes complémentaires à l'axe optique) peuvent être réglés. Un réglage plus fin sur l'entrée de la fibre (dans le plan perpendiculaire à l'axe optique) est aussi disponible. En utilisant la caméra CCD en mode image, nous observons qu'avec des réglages adéquats, la quasi-totalité de la lumière collectée peut être focalisée sur une seule fibre du paquet. Nous pouvons ainsi supposer que notre système permet un assez bon couplage avec la fibre et donc une perte de signal minimisée.

Spectromètre et caméra CCD

A la sortie de la fibre, la lumière est redirigée dans un spectromètre utilisant un réseau de diffraction à 100 traits/mm. Ses propriétés de réflectivité sont présentées en Fig. 1.6.d. Le spectromètre (Spi 2300 de Princeton Instrument) à une longueur focale de $f_s = 300$ mm. A la sortie du spectromètre est installée une caméra CCD refroidie à l'azote liquide (Pylon 100Br-excelon de Princeton Instrument). Il s'agit d'une barrette CCD de 1340 pixels en largeur et 100 pixels en hauteur. Son efficacité de détection est présentée en Fig. 1.6.e. En considérant toutes les pertes dans notre système de détection, on estime qu'environ 50 % des photons collectés par la lentille de collection entre 500 et 850 nm sont détectés par la caméra CCD. Avec le ratio de collection calculé précédemment (entre 4 et 10 %), on arrive à une efficacité de détection

totale allant de 2% à 5%. Ces valeurs sont proches de ce qui existe pour d'autres dispositifs expérimentaux [39, 42, 43].

Il est également possible de déterminer la résolution $\delta\lambda$ du détecteur. Elle dépend de la largeur du faisceau à l'entrée, l (diamètre d'une fibre optique du paquet si la fente est totalement ouverte) et de la dispersion du spectromètre, d . Cette dispersion peut se calculer à partir de la longueur focale du spectromètre f_s et du réseau de diffraction $r_d = 100$ traits/mm :

$$d = \frac{1}{f_s \times r_d} = 33 \text{ nm/mm}$$

La résolution du spectromètre se définit alors par :

$$\delta\lambda \cong l \times d \approx 7 \text{ nm}$$

La gamme de longueur d'onde $\Delta\lambda$ qui pourra être détectée par la caméra lors d'une mesure se définit par :

$$\Delta\lambda = W_{CCD} \cdot d$$

où W_{CCD} est la largeur de la barrette CCD (26.8 mm). Cela donne une gamme de longueur d'onde $\Delta\lambda \approx 900$ nm. Il nous sera donc possible lors d'une seule mesure d'observer toute la gamme d'énergie qui nous intéresse (400-1100 nm). En d'autres termes, nous avons sacrifié la résolution spectrale au profit d'une large plage de détection.

CHAPITRE 2

Emission de photons induite par STM

En 1976, Lambe et McCarthy montrent que de la lumière est émise lors du passage d'un courant électrique dans une jonction tunnel macroscopique (couche d'oxyde de l'ordre du nanomètre en "sandwich" entre deux électrodes métalliques) [44]. Ils observent que l'énergie des photons émis dépend de la tension appliquée entre les électrodes de la jonction. De plus, la forme des spectres en énergie des photons varie fortement avec la nature des électrodes. Cette lumière émise est alors interprétée en termes d'excitation des modes de plasmons de surface liés aux interfaces oxyde-métal, par les électrons tunnels inélastiques. En 1988, quelques années après l'invention du STM, Gimzewski *et al.* démontrent qu'il est possible d'utiliser la pointe d'un STM pour obtenir une source de lumière localisée sous cette pointe [45]. Le mécanisme est similaire à celui des jonctions tunnels macroscopiques. La grande différence est l'origine très localisée l'excitation des photons (courant tunnel) qui rend possible des mesures optiques avec une résolution sub-moléculaire.

Dans la première partie de ce chapitre, les différents concepts physiques fondamentaux pour les expériences d'émission de photons induite par STM sont détaillés. Dans la deuxième partie, un état de l'art des expériences d'émission de photons induite par STM sur différent système est réalisé. A l'issue de ce chapitre, nous serons en mesure d'expliquer l'intérêt d'étudier les propriétés optoélectroniques d'un fil moléculaire suspendu dans une jonction STM.

2.1 Principes physiques

2.1.1 Rôle des électrons tunnels inélastiques

La nature électronique de l'excitation des photons émis à la jonction d'un STM peut être mise en évidence à partir d'une expérience très simple : la pointe STM en condition tunnel (Fig. 2.1.a) permet d'obtenir une émission lumineuse. La Fig. 2.1.b montre deux spectres d'émission que nous pouvons obtenir. Ces spectres ont été enregistrés avec une pointe en or et une surface Au(111). Seule la tension V appliquée entre la pointe et l'échantillon varie entre les deux spectres ($V = 1.6$ et 1.9 V). Nous observons que l'énergie des photons émis est directement reliée à la tension appliquée V telle que : $h\nu < eV$. Cela veut dire que les photons émis ne peuvent avoir une énergie ($h\nu$) supérieure à celle des électrons (eV) qui traversent la jonction tunnel. Cet effet de seuil permet de déduire que l'émission d'un photon résulte d'un transfert d'énergie d'un électron. Pour expliquer ces observations, deux modèles d'émission ont été développés et longtemps discutés. Le premier modèle présenté, en Fig. 2.1.c, est le modèle dit "d'électron inélastique". Dans ce cas, une faible proportion (1/1000) des électrons tunnels subissent une transition inélastique au coeur de la jonction tunnel ; l'énergie perdue par l'électron est alors transmise à un photon (ou un plasmon de surface comme nous le verrons par la suite). Pour le second modèle, dit "d'électron chaud", les électrons passent balistiquement la barrière tunnel et se désexcitent radiativement dans l'électrode collectrice (Fig. 2.1.d). Grâce à différentes études théoriques [46, 47] et expérimentales [48, 49], il est maintenant admis que c'est le mécanisme des électrons inélastiques qui est à l'origine de l'émission de photons.

Cependant, les propriétés de la lumière émise (longueur d'onde, intensité) ne peuvent s'expliquer uniquement à partir de ce modèle d'électrons inélastiques. En effet, la présence d'un champ électromagnétique local (plasmon) amplifie et modifie l'émission.

2.1.2 Plasmons de surface et plasmons de surface localisés

Plasmons de surface

A l'interface d'un métal et d'un matériau diélectrique, le couplage entre des charges de surface (gaz d'électrons) et un champ électromagnétique permet la propagation, dans le plan de cette interface, d'une onde électromagnétique, appelée plasmon de surface (Fig. 2.2.a). Dans la direction perpendiculaire à la surface, l'intensité des plasmons de surface décroît exponentiel-

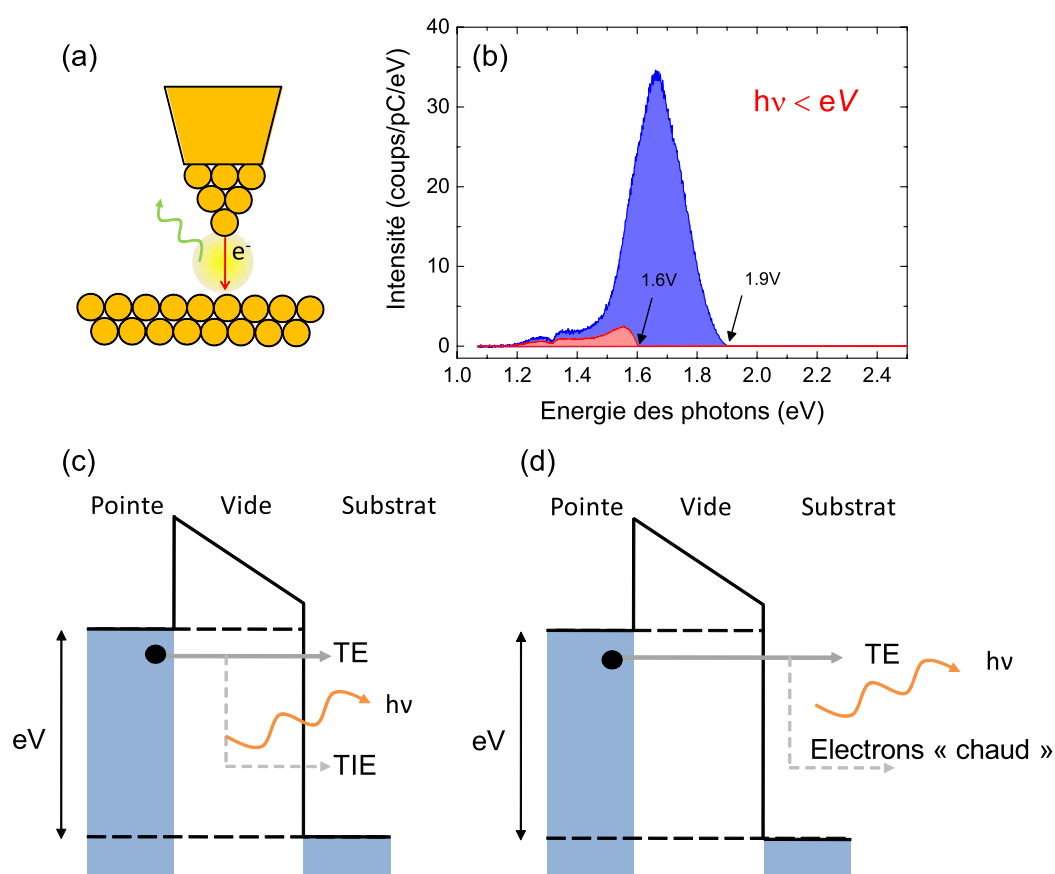


FIGURE 2.1 – **Spectres et mécanismes d'émission de photons.** (a) Schéma de la jonction tunnel (b) Spectres d'émission obtenus pour une pointe en Au et une surface Au(111) en condition tunnel, enregistrés pour des différences de potentiel de 1.6V (spectre rouge) et 1.9V (spectre bleu). Nous observons un effet de seuil pour l'énergie des photons lié à la tension appliquée (flèches noires). (c) et (d) Représentation des deux mécanismes initialement proposés pour expliquer l'émission de photons dans une jonction tunnel. Les électrons (points noirs) peuvent se désexciter dans la barrière tunnel formée par le vide (c) ou dans l'électrode collectrice après avoir traversé balistiquement la barrière (d).

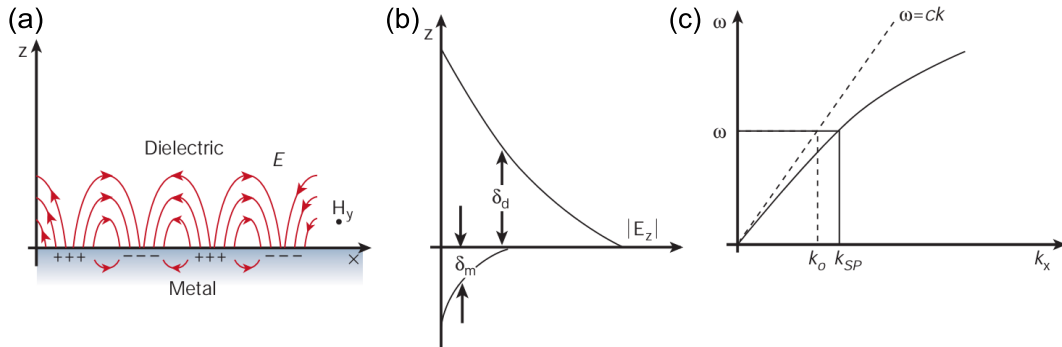


FIGURE 2.2 – **Principe des plasmons de surface.** (a) Représentation schématique de plasmons de surface se propageant le long d’une interface métal-diélectrique. (b) Dans la direction perpendiculaire, le champ électrique décroît exponentiellement avec la distance de l’interface (champ évanescents); δ_d (δ_m) est la longueur de décroissance dans le diélectrique (métal). (c) Courbe de dispersion d’un mode de plasmon de surface ne pouvant être couplé avec de la lumière. Source : adapté de [50].

lement avec la distance à la surface (champ évanescents : Fig. 2.2.b). Les plasmons de surface sont ainsi confinés le long de cette interface métal-diélectrique. La Fig. 2.2.c montre la courbe de dispersion des plasmons de surface. Pour obtenir cette relation de dispersion, il faut résoudre les équations de Maxwell avec la continuité des conditions aux limites. Nous obtenons alors le vecteur d’onde du plasmon de surface k_{SP} :

$$k_{SP} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad , \quad (2.1)$$

où ϵ_d et ϵ_m sont les permittivités du diélectrique et du métal dépendant de la fréquence ω . Cette courbe de dispersion nous montre que les plasmons de surface ont toujours une quantité de mouvement $\hbar k_{SP}$ plus grande que celle de photons dans le vide à la même énergie $\hbar k_0$ ($k_0 = \omega/c$). Pour espérer coupler ces plasmons de surface avec des ondes lumineuses (excitation par une onde incidente ou désexcitation avec une émission de photons), cette différence dans la courbe de dispersion doit être compensée. Pour cela, plusieurs solutions existent : utilisation d’un prisme, d’un réseau de diffraction métallique ou la présence d’un défaut topologique (protrusion, trou, nanostructure à proximité de la surface). La possibilité de coupler ces plasmons de surface avec des ondes lumineuses présente alors un grand intérêt pour des applications de nano-optique [50]. Dans le cas du STM, c’est la présence de la pointe qui permet aux plasmons de surface d’être radiatifs.

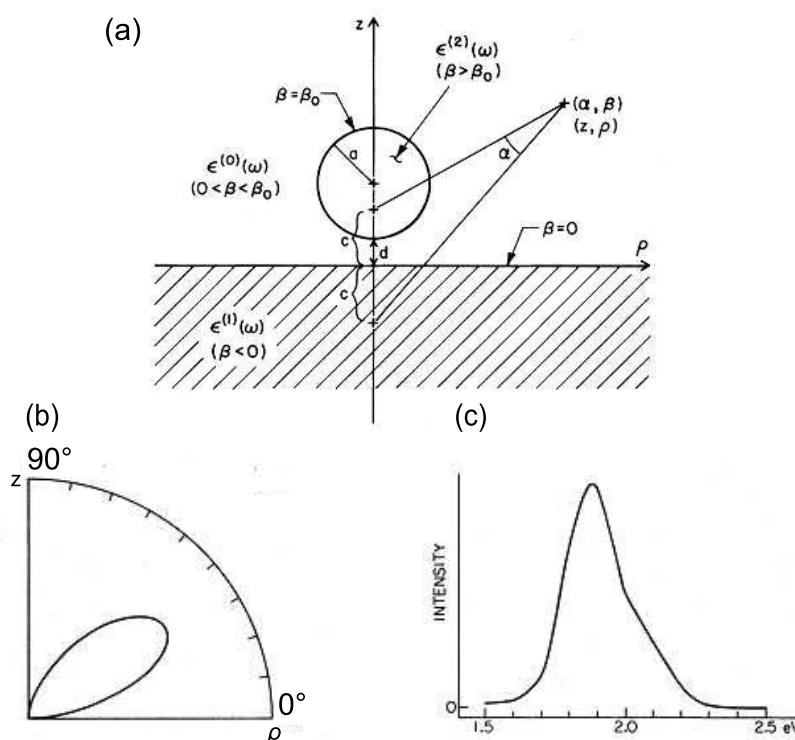


FIGURE 2.3 – **Modèle pour les plasmons de surface localisés** (a) Géométrie de la particule métallique utilisée pour les calculs des modes plasmons localisés par Rendell *et al.* (b) Courbe de la distribution angulaire de l'intensité des modes plasmons localisés calculés. (c) Spectre d'émission calculé pour une particule d'or et une tension V appliquée de 2.7V. Source : adapté de [51].

Plasmons de surface localisés

Dans le cas d'une interaction entre les plasmons de surface et une pointe de STM, les modes plasmons sont alors localisés et leurs propriétés sont influencées par la géométrie et la nature de la pointe¹. Rendell *et al.* ont modélisé ce phénomène avec une particule disposée au-dessus d'un film (tous deux métalliques)(Fig. 2.3.a) [51]. Dans ces travaux, ils étudient les propriétés des modes de plasmons localisés (MPL) excités par les électrons tunnels. Ils montrent, que les MPL peuvent s'exprimer à partir de la fréquence plasmon dans le métal ω_P . En considérant que les électrons de la bande de valence du métal se comportent comme un gaz d'électrons libres, les fréquences des modes plasmons pour une particule parfaitement conductrice de rayon a , à

1. Notons que la génération de plasmons propagatifs (dit plasmon-polariton) à la jonction d'un STM a également été mise en évidence récemment [52, 53].

une distance d de la surface métallique sont :

$$\omega_{MPL} = \omega_P \sqrt{\frac{\tanh(n + 1/2)\beta_0}{\epsilon_0 + \tanh(n + 1/2)\beta_0}}. \quad (2.2)$$

$$\text{avec } \beta_0 = \cosh^{-1}(1 + d/a) \cong \sqrt{\frac{2d}{a}} \text{ si } a \text{ est très grand devant } d. \quad (2.3)$$

où n est l'ordre du mode plasmon et ϵ_0 est la constante diélectrique de l'isolant ($\epsilon_0 = 1$ pour le vide). Cela met en évidence l'importance de la géométrie de la jonction sur la fréquence des modes plasmons. Ces travaux montrent également que l'intensité de la radiation dipolaire des plasmons de surface localisés varie avec l'angle à la surface, comme cela a été évoqué dans le chapitre précédent. Dans le cas de la particule d'or (Fig. 2.3.b), un maximum d'émission est calculé pour un angle de 35° par rapport au plan de la surface. Enfin la Fig. 2.3.c montre un spectre d'émission calculé résultant de l'excitation des plasmons de surface localisés. Dans ce cas (particule d'or, $V = 2.7\text{V}$), un maximum d'émission est observé vers 1.9eV . Ces calculs décrivent bien le comportement d'une jonction formée d'une pointe STM où les électrons tunnels inélastiques excitent des plasmons de surface localisés. Nous allons maintenant détailler comment ces plasmons influencent les phénomènes électroniques au sein de la jonction tunnel.

2.1.3 Amplification de l'émission par les plasmons de surfaces localisés

Nous avons montré plus haut comment les électrons inélastiques excitent la luminescence au sein de la jonction tunnel. Cependant, certaines observations expérimentales montrent que d'autres mécanismes interviennent dans le processus d'émission : (i) la forme des spectres (Fig. 2.1.b) qui présentent un ou plusieurs pics dont la position peut varier suivant la géométrie de la pointe [38] ou la nature des matériaux [54]. (ii) Les rendements d'émission mesurés ($\approx 10^{-4}$ photon/électron) trop grands pour ce qui est prédit pour le seul mécanisme d'excitation par des électrons inélastiques [46]. (iii) Pour une surface Au(111), aucun photon n'est observé au-dessus d'une énergie $\approx 2.5\text{eV}$, même pour des tensions V supérieures à 2.5V . Ce seuil varie en fonction du métal ($\approx 3.1\text{eV}$ pour Ag).

Pour expliquer ces comportements, il faut considérer l'influence des modes électromagnétiques discutés précédemment. Les travaux de Rendell *et al.* ont en effet montré que les modes plasmons excités localement par les électrons tunnels peuvent être radiatif grâce à la présence de

la pointe STM (2.1.2). Par la suite, Johansson *et al.* ont calculé le taux d'émission de photons pour des jonctions similaires à celles de Rendell *et al.* [46]. Ils suggèrent, que le taux d'émission spontanée due aux électrons tunnels inélastiques est fortement amplifié par les résonances plasmons localisés, par rapport au taux d'émission observé en photo-émission inverse²), par les résonances de plasmons localisés. Dans la jonction tunnel, il se forme un couplage entre les états électroniques du système et les plasmons de surface localisés. La jonction STM agit alors comme une antenne optique qui amplifie les phénomènes d'émission. Une antenne optique est un système capable de convertir une source d'énergie localisée en une radiation optique qui se propage [55]. La forme et le matériau de la pointe jouent un rôle important dans les propriétés d'amplification, et donc dans les propriétés d'émission de la jonction. Il est possible de décrire ce phénomène à partir d'une formule simple dérivée de la règle d'or de Fermi [56], où le taux d'émission à une fréquence donnée $\Upsilon(\omega)$ se définit par :

$$\Upsilon(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle i | \hat{p} | f \rangle|^2 \Gamma(\omega) E_Z(M)^2 \quad , \quad (2.4)$$

où $\langle i | \hat{p} | f \rangle$ est le moment de transition dipolaire entre l'état initial (avant la transition) du système et l'état final (après la transition). Ce terme définit la contribution électronique de l'émission de photons. ω est la fréquence de la transition, $\Gamma(\omega)$ et $E_Z(M)^2$ sont les densités spectrale (à la fréquence ω) et locale (au point M du système) du champ électromagnétique. Ce sont ces termes qui définissent la contribution plasmonique de l'émission en amplifiant les transitions électroniques.

Pour résumer, l'émission de photons induite par STM pour une jonction métallique est le résultat du couplage de deux phénomènes physiques : électronique via les transitions inélastiques, et plasmonique avec l'amplification de ces transitions inélastiques. Nous allons maintenant présenter les principaux résultats qui ont été obtenus jusqu'à maintenant par émission de photons induite par STM.

2. Technique de spectroscopie qui permet d'étudier la structure des états électroniques inoccupés d'une surface. Cette technique consiste à collecter les photons émis par la surface résultant du bombardement de cette surface par un faisceau d'électrons collimatés ayant une énergie bien définie

2.2 Etat de l'art des expériences d'émission de photons induite par STM

2.2.1 Emission à partir de surfaces métalliques

Les premières observations expérimentales d'émission de photons induite par STM ont été rapportées en 1988 par Gimzewski *et al.* pour des surfaces polycristallines de tantale et de Si(111)-(7 × 7) [45]. Dans ces travaux, l'évolution du nombre de photons émis avec une énergie de 9.5 eV (énergie de détection du compteur de photons) en fonction de la tension appliquée V entre la pointe et l'échantillon, est mesurée. Les auteurs montrent que ces spectres contiennent des informations sur la structure électronique de la surface (Si et Ta), comparables à des mesures de spectroscopie de photoémission inverse, mais avec une très haute résolution spatiale.

Dans la foulée, des expériences similaires pour une surface polycristalline d'argent ont été réalisées [57]. Des spectres en fonction de l'énergie des photons pour différentes tensions ont également été enregistrés. Sur ces spectres (Fig. 2.4.b), l'énergie des photons détectés dépend de la tension V appliquée telle que : $h\nu < eV$. Cet effet de seuil dans l'émission que nous avons déjà évoqué, résulte donc de la contribution des électrons inélastiques dans l'émission.

Dans la continuité de ces travaux, Berndt *et al.* rapportent en 1991 et 1992 l'émission de photons induite par STM pour plusieurs mono-cristaux de métaux nobles (Ag(111), Au(110) et Cu(111)) [40,54,58]. Suivant la surface, les spectres d'émission enregistrés changent (Fig. 2.4.c) : pour l'argent, des photons sont détectés jusqu'à 400 nm contre environ 500 nm pour l'or et le cuivre. Ces différences selon la nature des matériaux, sont expliqués à l'aide du modèle théorique de Johansson évoqué précédemment, qui considère l'amplification de l'émission par des plasmons de surface localisés (spectres du bas de la Fig. 2.4.c) [46,47].

Par la suite, l'émission de photons sur des surfaces autres que des métaux nobles a également été étudiée (Fe, Ti, NiAl ...) [59,60], et l'effet combiné des électrons inélastiques et des plasmons de surface dans l'émission est également observé. Néanmoins, dans le cas du NiAl, un rendement d'émission plus 50 fois faible que pour les métaux nobles est mesuré.

L'influence de la pointe du STM sur l'émission de photons est également un élément important. Comme nous l'avons vu dans la partie 2.1.2, la fréquence des modes plasmons localisés dépend de la nature chimique et de la géométrie de la jonction (pointe et surface). Dans les travaux de Berndt *et al.* [40, 61], des mesures d'émission de photons avec des combinaisons

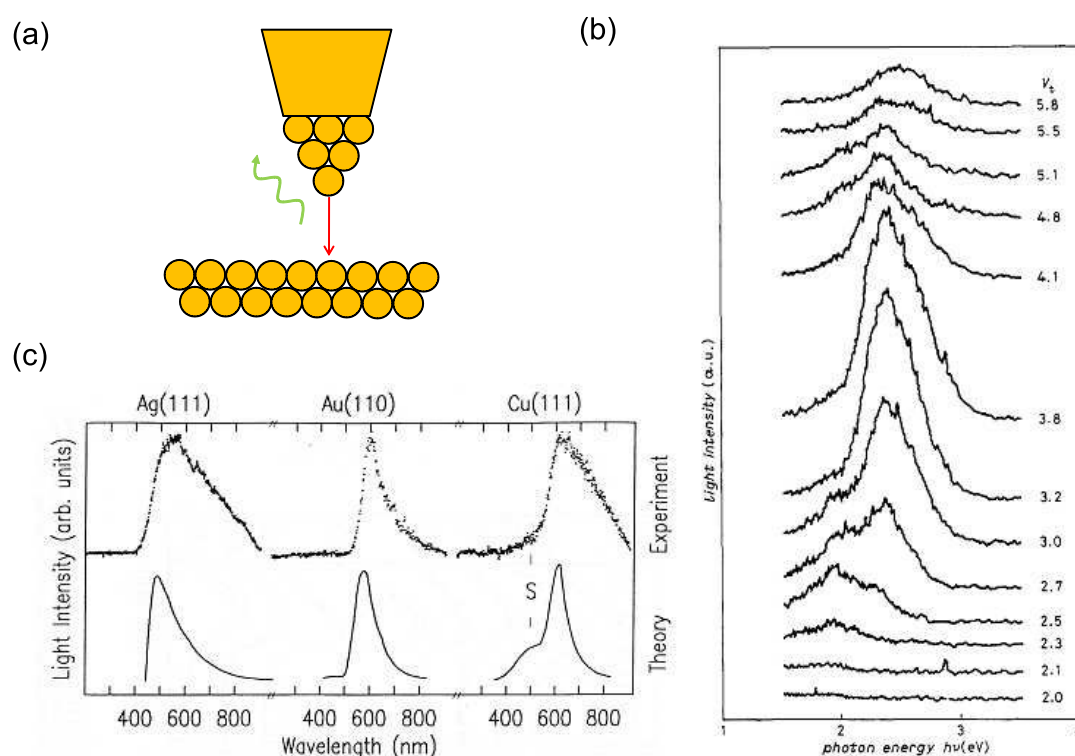


FIGURE 2.4 – **Premières expériences d'émission de photons induites par STM.** (a) Schéma de la jonction tunnel utilisée pour les expériences suivantes : (b) Spectres optiques enregistrés sur une surface d'argent polycristalline avec une pointe en Ir pour un courant tunnel constant et une série de tensions électriques indiquées sur le graphe. Source : Adapté de [57]. (c) Spectres optiques (en haut) enregistrés sur des surfaces Ag(111), Au(110) et Cu(111) avec une pointe W (tensions respectives $V = 2.8\text{ V}$, 3 V et 3.5 V). Spectres simulés (en bas) à partir du modèle de Johansson *et al.* [46]. Source : Adapté de [40].

de pointe (W, Ag, Au) et de surface (Ag, Au) différentes ont été réalisées. Les meilleurs rendements d'émission sont observés pour les pointes formées de métaux nobles (Au, Ag) : le facteur d'amplification peut être jusqu'à 10 fois plus grand que pour une pointe tungstène. Les différences dans les propriétés diélectriques de ces métaux en sont la cause.

L'impact de la géométrie de la pointe a également été étudié théoriquement [38] et expérimentalement [37]. La Fig. 2.5.a-b est tirée des travaux d'Aizpurua *et al.* [38]. Pour cette étude, Aizpurua étend le modèle de Johansson à une géométrie de pointe plus réaliste (forme hyperbolique présentée en Fig. 2.5.a plutôt que sphérique). Les effets de différents paramètres de la géométrie de la pointe y sont analysés, comme l'angle d'ouverture ou la finesse de l'apex (pa-

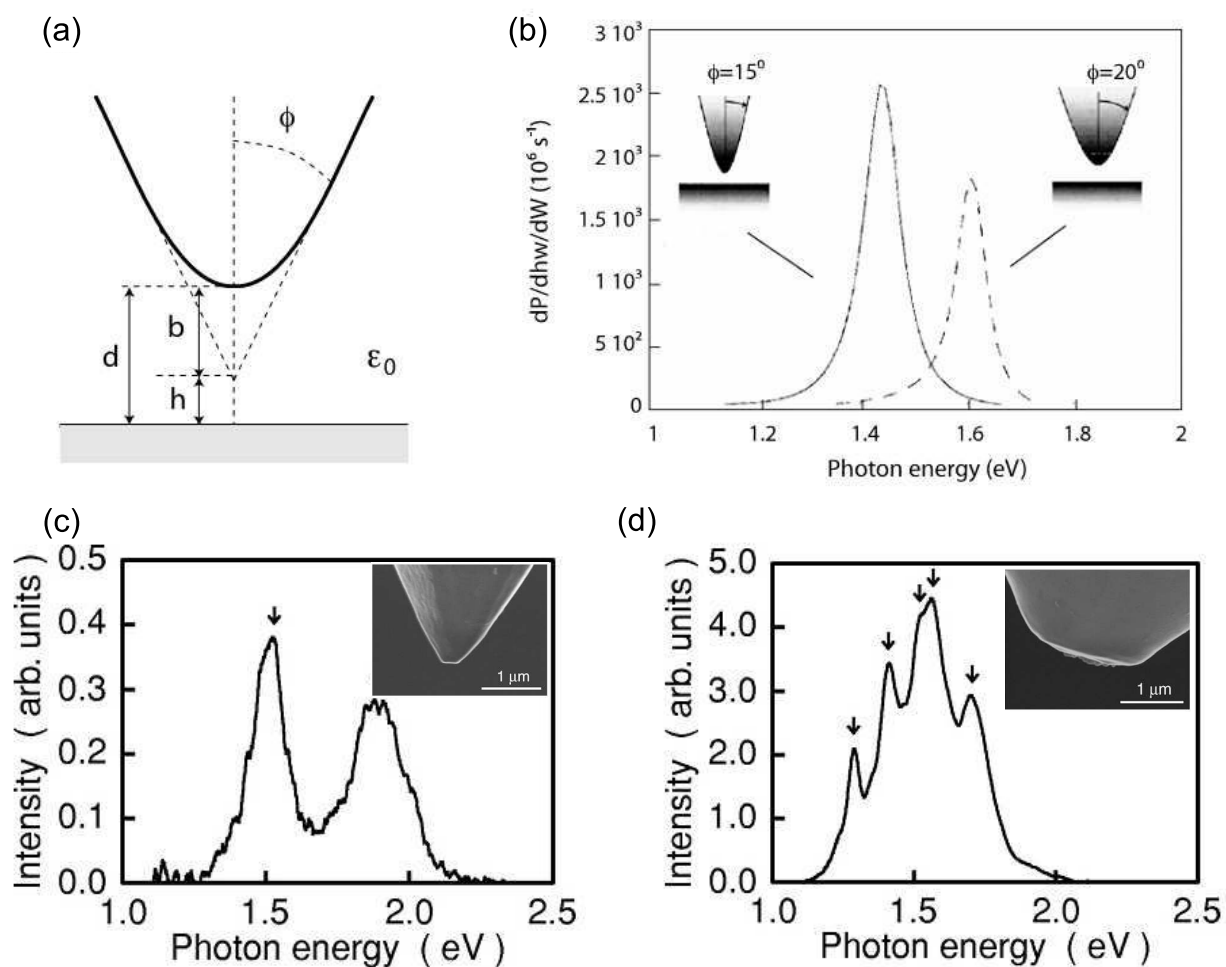


FIGURE 2.5 – **Effet de la géométrie de la pointe sur l'émission.** (a) Géométrie de la pointe STM utilisée pour les calculs d'Aizpurua *et al.*. L'angle de l'apex est donné par Φ et la finesse par le ratio b/d . (b) Comparaison de spectres d'émission calculés pour différents angles d'apex Φ . Source : Adapté de [38]. (c-d) Spectres d'émission de photons induit par STM pour deux pointes différentes (mais même matériau) dont les images obtenues par microscopie électronique sont présentées en encart. Source : Adapté de [37]

ramètres Φ et b/d sur la Fig. 2.5.a). Il est démontré que l'augmentation de l'angle d'ouverture de l'apex provoque un déplacement des modes plasmons vers les hautes énergies (Fig. 2.5.b) et qu'une pointe plus fine augmente le rendement d'émission et la résolution spatiale de l'émission.

Expérimentalement, la forme de la pointe peut être beaucoup plus complexe. Meguro *et al.* (Fig. 2.5.c-d) ont étudié l'impact de la forme de leurs pointes (observées par microscopie électronique) sur le nombre de pics plasmoniques dans les spectres d'émission [37]. Ils déduisent qu'une pointe tronquée avec de nombreuses sous-structures autour de l'apex augmente le nombre de pics dans les spectres d'émission, chaque sous-structure ayant des modes plasmons localisés avec des énergies différentes.

Pour les mesures d'émission de photons induite par STM, la pointe joue donc un rôle crucial. Pour les expériences que nous avons réalisées, le "travail" sur la pointe (par indentation dans la surface et pulse de tension) est primordial afin d'optimiser l'intensité et l'énergie de l'amplification des plasmons.

2.2.2 Emission sur couche(s) moléculaire(s)

Emission sur monocouche moléculaire

Peu de temps après leurs travaux sur des surfaces métalliques, Berndt *et al.* ont commencé à étudier l'effet sur l'émission de photons de molécules adsorbées sur une surface. De premiers résultats présentent des cartes de photons réalisées sur une monocouche de C_{60} déposée sur une surface d'Au(110) [62]. Une telle carte, exposée en Fig. 2.6, est enregistrée en parallèle d'une mesure topographique à courant constant. Les auteurs observent une corrélation entre la topographie et la carte de photons. Des maxima d'intensité d'émission sont mesurés au centre des molécules de C_{60} .

Ces travaux apportent deux informations importantes : (i) une très grande résolution spatiale de l'émission de photons peut être obtenue, (ii) les molécules ont un effet sur l'intensité de l'émission de photons. Il est suggéré que les états électroniques des molécules interviennent dans le processus d'émission. Ces expériences ont ouvert la voie à de nombreux autres travaux de ce type. Pour les systèmes formés de monocouches de molécules, il y a des études sur le C_{60} [63–65], sur différentes porphyrines [66–70], ou d'autres molécules [71–73].

Dans l'ensemble, ces travaux montrent que la couche moléculaire modifie les propriétés électromagnétiques de la jonction (distance pointe-surface, constante diélectrique) et donc les plasmons de surface localisés. Cela se traduit par des variations de l'intensité de l'émission de

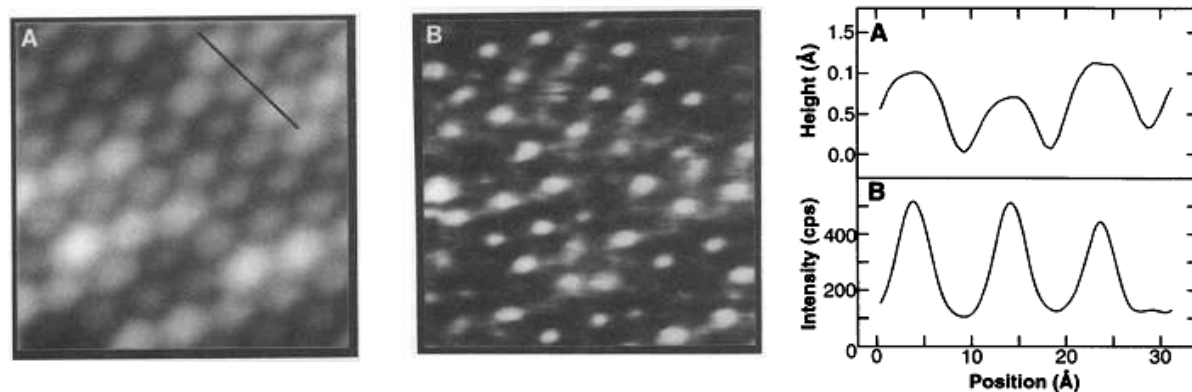


FIGURE 2.6 – **Carte de photons sur couche moléculaire de C_{60} .** Topographie (A) et carte de photons (B) d'une monocouche de C_{60} sur une surface d'Au(110) pour une tension $V = 2.8V$. Profils (à droite) de la topographie (A) et de la carte de photons (B) pour une même section. Source : Adapté de [62]

photons [62, 64, 70, 71] et/ou un léger déplacement de la position du pic plasmon [64, 68, 69, 71]. Certains de ces travaux montrent également une influence des états électroniques des molécules sur l'émission [65, 73].

Les résultats obtenus par Schneider *et al.*, exposés en Fig. 2.7, montrent l'émission de photons induite par STM pour une monocouche d'une molécule de naphthalenediimide cyclophanes déposés sur une surface Ag(111)(Fig. 2.7.a). Les spectres d'émission obtenus sur la molécule présentent un maximum à plus basse énergie ($\approx 1.5 eV$) que ceux obtenus sur la surface d'argent ($\approx 2.5 eV$)(Fig. 2.7.b). Pour expliquer ce comportement, un mécanisme d'émission faisant intervenir les états moléculaires est considéré (Fig. 2.7.c). Des photons sont émis par la jonction lorsque des électrons subissent des transitions inélastiques entre les états occupés de la pointe et les états moléculaires. Ce mécanisme favorise les transitions de plus basse énergie par rapport aux transitions entre les électrodes Ag-Ag (mécanisme schématisé en Fig. 2.7.d) et explique très bien les observations expérimentales. Cependant, dans ce cas, aucune transition intra-moléculaire n'est observée.

L'absence de phénomène intra-moléculaire est une constante pour l'ensemble des expériences d'émission de photons par STM avec des molécules directement adsorbées sur un métal. Dans cette configuration, le fort couplage électronique entre les molécules et la surface a pour conséquence que les transferts de charges non-radiatifs sont plus rapides que les processus de désexcitation radiatives comme la fluorescence. C'est un processus similaire à des transferts

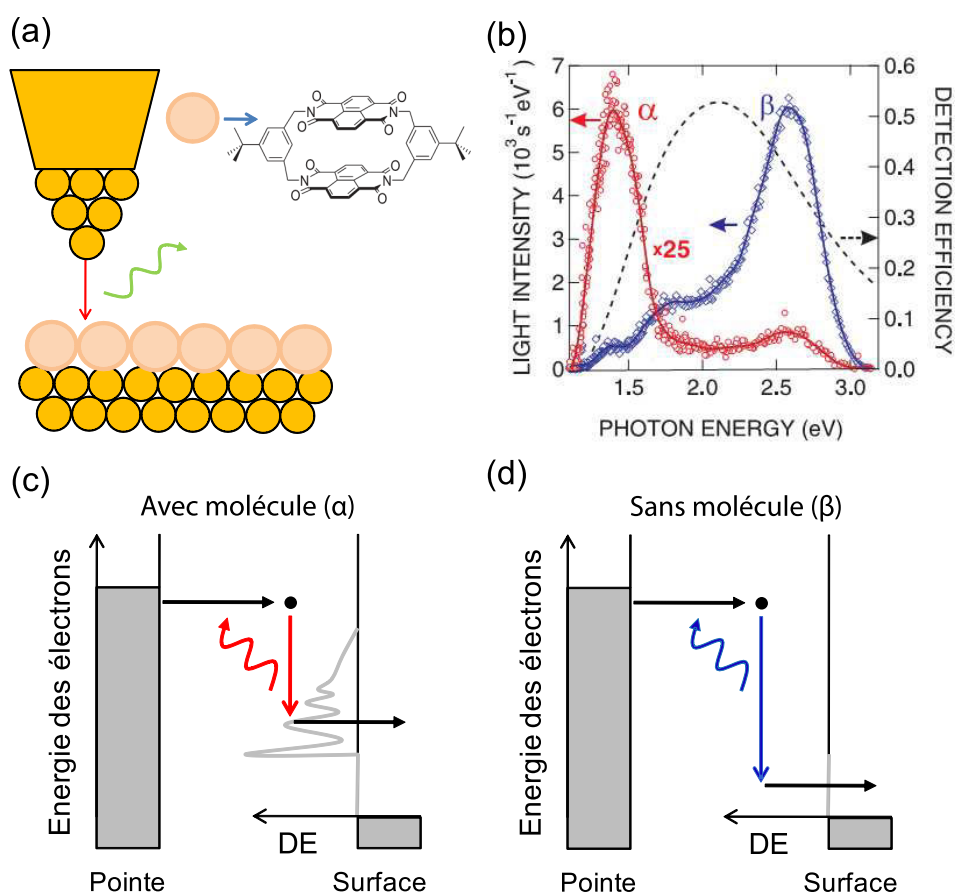


FIGURE 2.7 – **Emission de photons avec une couche moléculaire.** (a) Schéma de la jonction tunnel utilisée pour l'expérience suivante : (b) Spectres d'émission enregistrés avec la pointe au-dessus d'une couche moléculaire de naphtalenediimide cyclophanes (représentée en(a)) déposés sur une surface Ag(111) (courbe rouge) et sur la surface d'Ag(111) seule (courbe bleue). Les spectres sont enregistrés à $V = 2.9 \text{ V}$. (c) Schéma représentant le principal mécanisme d'émission intervenant dans la jonction : les électrons tunnels issus des états occupés de la pointe se désexcitent vers les états moléculaires (densité d'états inoccupée (DE) représentée en trait plein gris).(d) Schéma représentant le mécanisme d'émission intervenant dans la jonction en l'absence de molécule. Source : Adapté de [73].

d'énergie de type Dexter³ [76, 77]. Ces phénomènes de fluorescence sont ainsi inhibés (quenching). Pour observer une fluorescence intrinsèque, il faut découpler la molécule du substrat.

Emission sur multicouche moléculaire

Des travaux de Dong *et al.* mettent en avant l'effet du découplage des molécules sur l'émission de photons [78]. Pour cela, des molécules de Meso-tetrakis-porphyrin (H_2 TBP) sont déposées en quantité croissante de 1 et 6 monocouches (MC) sur une surface Au(100) (Fig. 2.8.a). L'évolution de l'émission de photons induite par STM en fonction du nombre de couches moléculaires est ainsi étudiée. Les spectres d'émission obtenus sont présentés en Fig. 2.8.b. Pour 1 MC, le spectre n'est pas très différent de celui sur l'Au(100). En augmentant le nombre de monocouches, le spectre change. Pour 6 MC, deux pics d'émission à 658 nm et 723 nm sont observés. Une très bonne corrélation est obtenue entre ce spectre d'émission de photons par STM et des spectres de photoluminescence mesurés pour la même molécule en solution (Fig. 2.8.c). Les auteurs expliquent alors l'émission de photons par deux processus (Fig. 2.8.d.). Le processus I se réfère aux électrons qui subissent des transitions inélastiques dans la barrière tunnel (entre la pointe et les molécules). Le processus II est de la fluorescence moléculaire générée par les électrons injectés dans l'état LUMO des molécules, et qui se désexcitent dans les différents niveaux vibrationnels de l'état HOMO (Fig. 2.8.e).

Le processus de fluorescence est rendu possible par l'augmentation du nombre de couches de molécule, qui permet de découpler les molécules des couches supérieures par rapport à la surface. Il y a alors deux conséquences à ce découplage : (i) les transferts d'énergie de type Dexter sont réduits permettant au taux de transition des processus radiatifs intra-moléculaire d'augmenter, (ii) les couches inférieures de molécules jouent un rôle de seconde barrière tunnel. Lors de l'application d'une différence de potentiel, l'état HOMO n'est plus fixe par rapport au niveau de Fermi de la surface (répartition de la chute de potentiel entre les deux barrières). L'état HOMO peut ainsi passer au-dessus du niveau de Fermi de la surface (Représentation inclinée du niveau HOMO sur la Fig. 2.8.d.). Dans ce cas, des trous peuvent être injectés dans cet état et ainsi se recombiner avec les électrons injectés dans l'état LUMO.

D'autres travaux utilisant des multicouches de molécules ont été réalisés [65, 69, 72, 79, 80], permettant également l'observation de phénomènes de fluorescence. Il est aussi possible d'insérer

3. Les transferts d'énergie de type Dexter [74] sont des processus non-radiatifs d'échanges d'électrons entre un donneur et un accepteur résultant du chevauchement de leurs orbitales. Ces processus à courte portée (≈ 1 nm) diffèrent des transferts d'énergie de type Förster (ou FRET) [75] qui résultent d'interactions coulombiennes.

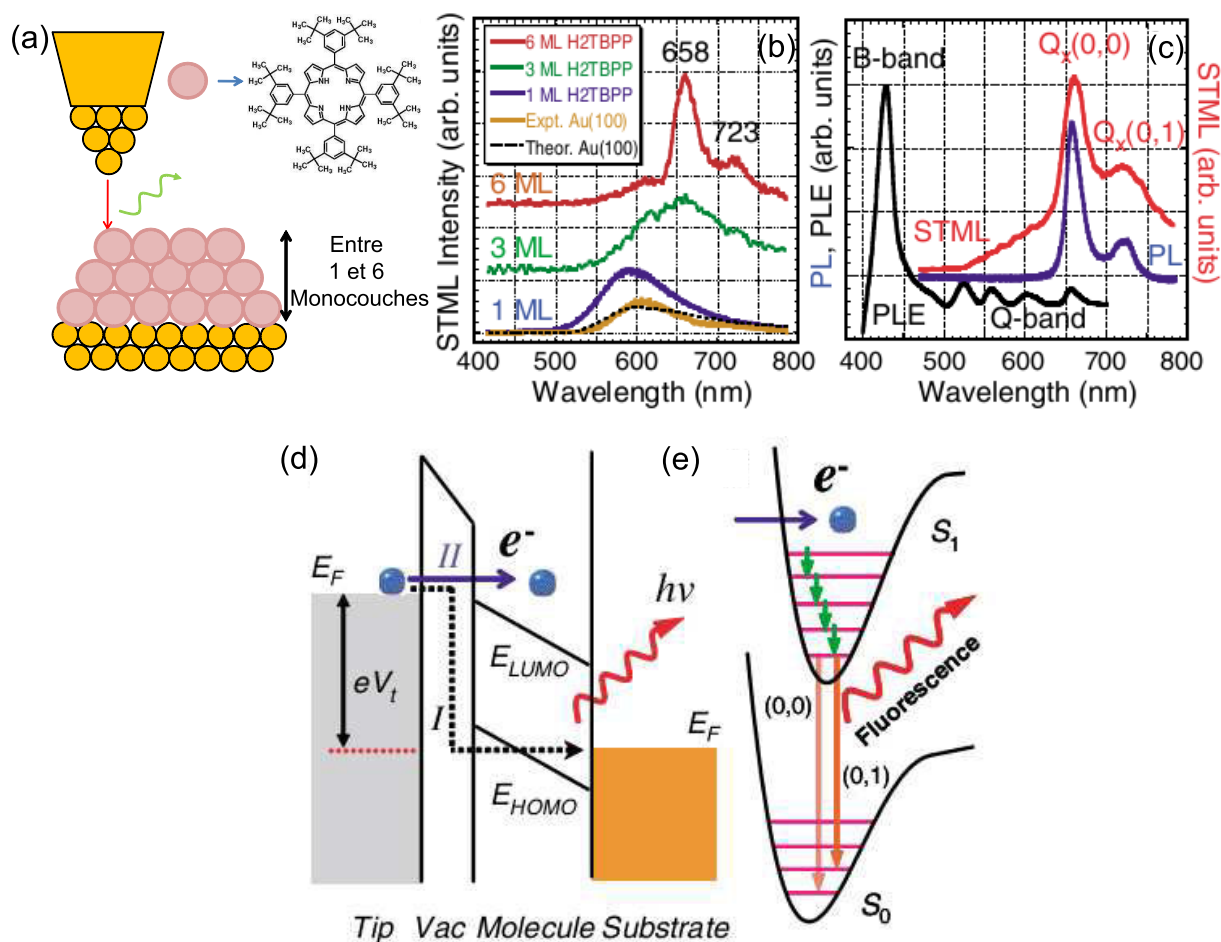


FIGURE 2.8 – **Emission de photons avec des multi-couches moléculaires.**(a) Schéma de la jonction tunnel utilisée pour l'expérience suivante : (b) Spectres d'émission de photons sur une surface Au(100) (spectre jaune) et pour différentes épaisseurs de molécules de H₂ TBP (représentée en(a)) déposées sur cette surface d'Au(100). (c) Comparaison entre un spectre d'émission induite par STM sur 6 MC de molécule de H₂ TBP (spectre rouge) et des spectres de photoluminescence (spectre bleu) et d'excitation de photoluminescence (spectre noir). (d) Schémas montrant les mécanismes d'émission avec le modèle de la jonction tunnel. (I) transition inélastique des électrons (II) Fluorescence. (e) Représentation du mécanisme de fluorescence (II) par les transitions de Frank-Condon entre l'état excité et l'état fondamental . Source : Adapté de [78].

une couche isolante (couches de NaCl par exemple) pour augmenter le découplage des couches moléculaires de la surface [81, 82]. Dans certains cas, des pics vibrationnels, signe de bon découplage, sont observés [78, 81, 82]. Notons que pour l'émission de photons à partir de couches moléculaires, les phénomènes de luminescence ne sont pas localisés à la seule molécule située sous la pointe [43, 83]. La délocalisation de l'émission dans la couche moléculaire peut limiter la résolution spatiale (sub-moléculaire) du STM. Des études de luminescence sur des molécules uniques sont alors intéressantes.

2.2.3 Luminescence de molécules uniques

En 2003, le groupe de Wilson Ho présente les premiers résultats de fluorescence de molécules uniques [23]. Notons que ces travaux sont antérieurs à ceux sur des multi-couches moléculaires, présentés dans la partie précédente. Dans ces travaux, les auteurs déposent des molécules de porphyrine avec un atome de zinc (ZnEtiol) sur une surface de NiAl partiellement oxydée sur quelques angström (Fig. 2.9.a). Les spectres d'émission de photons présentent des pics fins qui n'existent pas pour les spectres enregistrés directement sur l'oxyde nu (Fig. 2.9.b). Notons que l'énergie de l'émission varie en fonction de la conformation de la molécule (images des deux conformations en encart de la Fig. 2.9.b). Remarquons également que les intensités relatives de ces pics varient en fonction du lobe de la molécule étudié, mettant en avant la résolution sub-moléculaire de la technique. Finalement, ces pics d'émissions sont attribués aux transitions électroniques entre l'état fondamental chargé de la LUMO+1 et les différents états vibrationnels de la LUMO de la molécule de ZnEtiol (mécanisme B en Fig. 2.9.c). Ces travaux confirment une fois encore l'influence des plasmons sur l'amplification du phénomène de fluorescence.

La même équipe a publié d'autres travaux similaires avec une molécule légèrement différente de la ZnEtiol, des MgP (Mg-Porphyrine) [24, 25]. Ils obtiennent de très bonnes résolutions spectrales [24] et spatiales [25] de la fluorescence. Ceci leur permet d'observer des pics d'émission d'une largeur de 3 meV, une finesse jamais atteinte jusqu'à là. Les mécanismes d'émission proposés font successivement intervenir deux mécanismes d'émission différents : LUMO+1 \rightarrow LUMO [24] et LUMO \rightarrow HOMO [25] sans que l'on puisse distinguer l'un de l'autre. Plus récemment, Zhu *et al.* [84] ont observé la fluorescence de molécules auto-découplées. La molécule est composée de deux parties : (i) une partie qui s'attache à la surface d'Au(111) avec des fonctions thiols (ii) un fluorophore à base de porphyrine. La première partie permet ainsi de découpler le fluorophore de la surface.

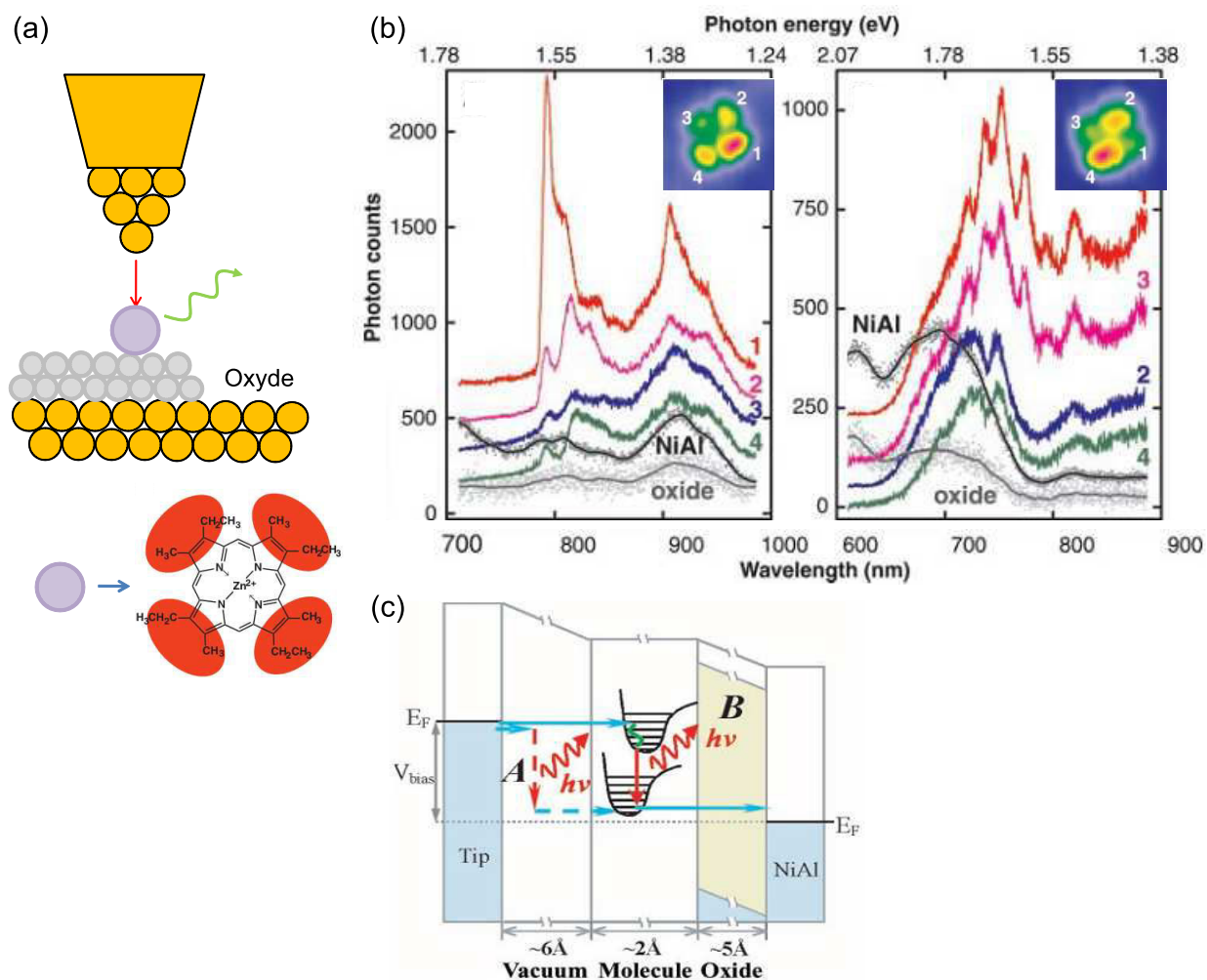


FIGURE 2.9 – **Luminescence de molécules uniques isolées.** (a) Schéma de la jonction tunnel utilisée pour l'expérience suivante : une molécule de ZnEtiol est déposée sur une surface de NiAl partiellement oxydée (oxyde en gris). (b) Spectres d'émission de photons obtenus sur les différents lobes de la molécule de ZnEtiol pour deux conformations de la molécule ($V = 2.35\text{ V}$ (à gauche) et 2.2 V (à droite)). Les images STM de ces deux conformations (avec la numérotation des différents lobes) sont présentées en encart des graphes. Les spectres enregistrés sur la surface NiAl (en noir) et sur l'oxyde (en gris) sont également présentés. (c) Diagramme présentant les deux processus qui contribuent à l'émission de photons de la jonction. Dans le processus A, les électrons inélastiques traversent la barrière tunnel à partir des états occupés de la pointe vers les états inoccupés de la molécule. Le processus B correspond à la fluorescence de la molécule. Source : Adapté de [23].

2.2.4 Luminescence de molécules uniques en contact direct avec les deux électrodes

En 2012, Schneider *et al.* réalisent une étude de la luminescence d'une jonction moléculaire surface-C₆₀-pointe, où la molécule est en contact direct avec la surface et la pointe du STM [73]. Au cours de la création du contact pointe-molécule (approche de la pointe), la lumière émise par la jonction est enregistrée. Ils constatent alors la corrélation entre les variations d'intensité lumineuse et le bruit de grenaille, résultant des forts courants traversant la jonction. Mais la molécule étant fortement couplée aux électrodes, aucun phénomène intrinsèque à la molécule n'est détecté.

Découpler la molécule des électrodes métalliques est donc une condition nécessaire pour pouvoir observer la fluorescence de molécules uniques. Pourtant, contrôler la luminescence d'une molécule directement reliée à des électrodes serait une avancée importante pour le développement de l'optoélectronique moléculaire [22]. En 2010, Marquardt *et al.* observent la fluorescence d'une molécule complexe connectée à des électrodes formées de nanotubes de carbone [85]. Cette molécule est formée d'une partie centrale (chromophore) séparée des électrodes par deux chaînes conjuguées, qui permettent de limiter les transferts de charges directs entre le chromophore et les électrodes. Dans cette expérience basée sur une méthode de contact aléatoire (molécule dans une solution aqueuse), le contrôle des interfaces entre la molécule et les électrodes (géométrie, nature chimique) est très faible. Or, ces interfaces peuvent fortement influencer les propriétés d'émission de la jonction. Avec le STM, il est possible d'avoir un contrôle suffisant sur ces interfaces, mais il faut alors trouver un système où une partie de la molécule est suffisamment découplée de la surface pour luminescer.

2.3 Résumé et conclusions

Dans une jonction tunnel formée par une pointe STM et une surface, les interactions entre les phénomènes électroniques inélastiques et les plasmons de surface localisés permettent de sonder localement les propriétés optoélectroniques de nanostructures, en particulier de molécule. Cependant, un couplage trop fort entre la molécule et les électrodes provoque l'inhibition des phénomènes radiatifs intrinsèques à la molécule. Pourtant, observer la luminescence intrinsèque d'une molécule unique directement reliée à deux électrodes (jonction moléculaire), constituerait une étape importante en vue de réaliser des composants optoélectroniques de taille moléculaire.

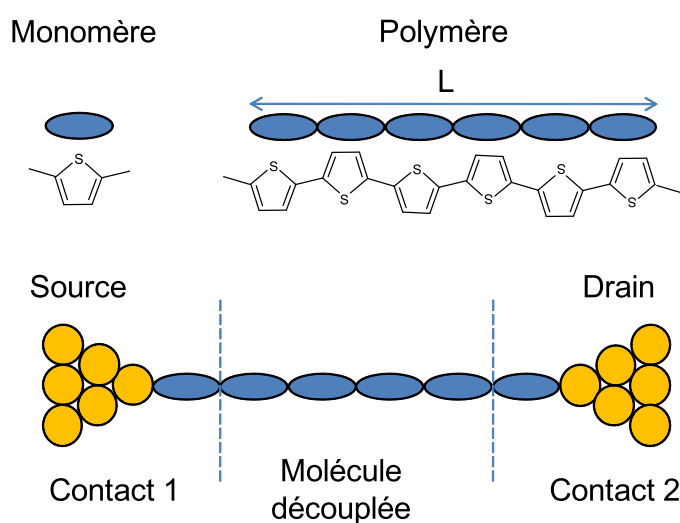


FIGURE 2.10 – **Fil moléculaire connecté à deux électrodes.** Un fil moléculaire peut être réalisé à partir d'un assemblage de monomère (par exemple un cycle de thiophène) formant ainsi un polymère. Un polymère connecté entre deux électrodes, la source et le drain (en bas) peut se décomposer en trois parties : (i) le contact entre la source et le polymère (ii), le contact entre le drain et le polymère, (iii) et le reste du polymère qui est découplé des deux électrodes.

Pour surmonter cet obstacle, il est nécessaire de trouver un système permettant un compromis sur ce couplage molécule-électrode.

La solution que nous proposons consiste à utiliser des fils moléculaires avec une géométrie 1D au lieu de molécules "compactes" habituellement étudiées (C_{60} , porphyrine, ...). Les polymères conjugués représentent des exemples de fils moléculaires. Notre hypothèse de travail est qu'une jonction moléculaire formée d'un fil suffisamment long connecté à deux électrodes, puisse se diviser en trois parties comme présenté en Fig. 2.10, avec deux interfaces molécule-électrode où le couplage est fort, (inhibition de la fluorescence de la molécule), et la partie centrale qui serait suffisamment découplée des électrodes, permettant les processus radiatifs intrinsèques. C'est à peu près le même principe que les études d'électroluminescence sur des multicouches de molécules [65, 69, 72, 78, 79], mais pour une molécule unique. De plus, les propriétés d'émission de la jonction pourrait potentiellement être contrôlées en jouant sur la longueur du fil découplé. Quelques travaux théoriques considérant une telle géométrie [86, 87] prédisent que pour des contacts molécule-électrode et une structure électronique du fil moléculaire adéquats, des phénomènes d'émission de photons intrinsèques à la molécule devraient pouvoir être observés expérimentalement. Il reste à voir si cette configuration de fil moléculaire connecté à deux

électrodes peut être adaptée à des mesures STM.

Les 3 prochains chapitres sont dédiés à cette étude. Dans un premier temps, nous synthétiserons et caractériserons des fils moléculaires de polythiophène qui pourraient être utilisés dans une jonction moléculaire (Chapitre 3). Ensuite, nous étudierons les propriétés électroniques (Chapitre 4) et optoélectroniques (Chapitre 5) d'une jonction formée par un fil moléculaire suspendu entre la pointe et la surface du STM.

CHAPITRE 3

Polymères conjugués sur surface métallique

Ces dernières décennies ont vu le développement de l'électronique et optoélectronique organique avec à la clé certaines applications comme par exemple, les diodes électroluminescentes organiques (OLED), des cellules photovoltaïques ou encore des transistors à effet de champ. Les polymères semi-conducteurs sont une classe de molécules intéressante pour ces applications. Ils sont formés de chaînes moléculaires organiques ayant de bonnes capacités de conduction, dues à la présence de liaisons π délocalisées le long du polymère ; ce sont des polymères conjugués. Ces molécules sont de parfaits candidats pour l'obtention de fil moléculaire conducteur.

Ce chapitre présente la synthèse sur surface sur Au(111) et Ag(111) d'un polymère conjugué : le polythiophène. Nous verrons que cette synthèse génère des fils moléculaires de tailles et de conformations différentes . Parmi ces conformations, l'une d'entre-elle est étudiée pour la première fois par STM : un macro-cycle conjugué formé uniquement de thiophène. Notre étude du confinement électronique par spectroscopie tunnel (STS) dans cette structure révèle un phénomène connu pour d'autres types d'ondes (acoustiques, optiques ...) mais inédit pour les ondes électroniques : l'effet Galerie des Murmures.

3.1 Molécule de polythiophène

Nous avons choisi de travailler avec un polymère déjà très largement étudié pour ses propriétés électroniques et optiques, le polythiophène. Sa structure chimique est présentée en Fig. 3.1.a

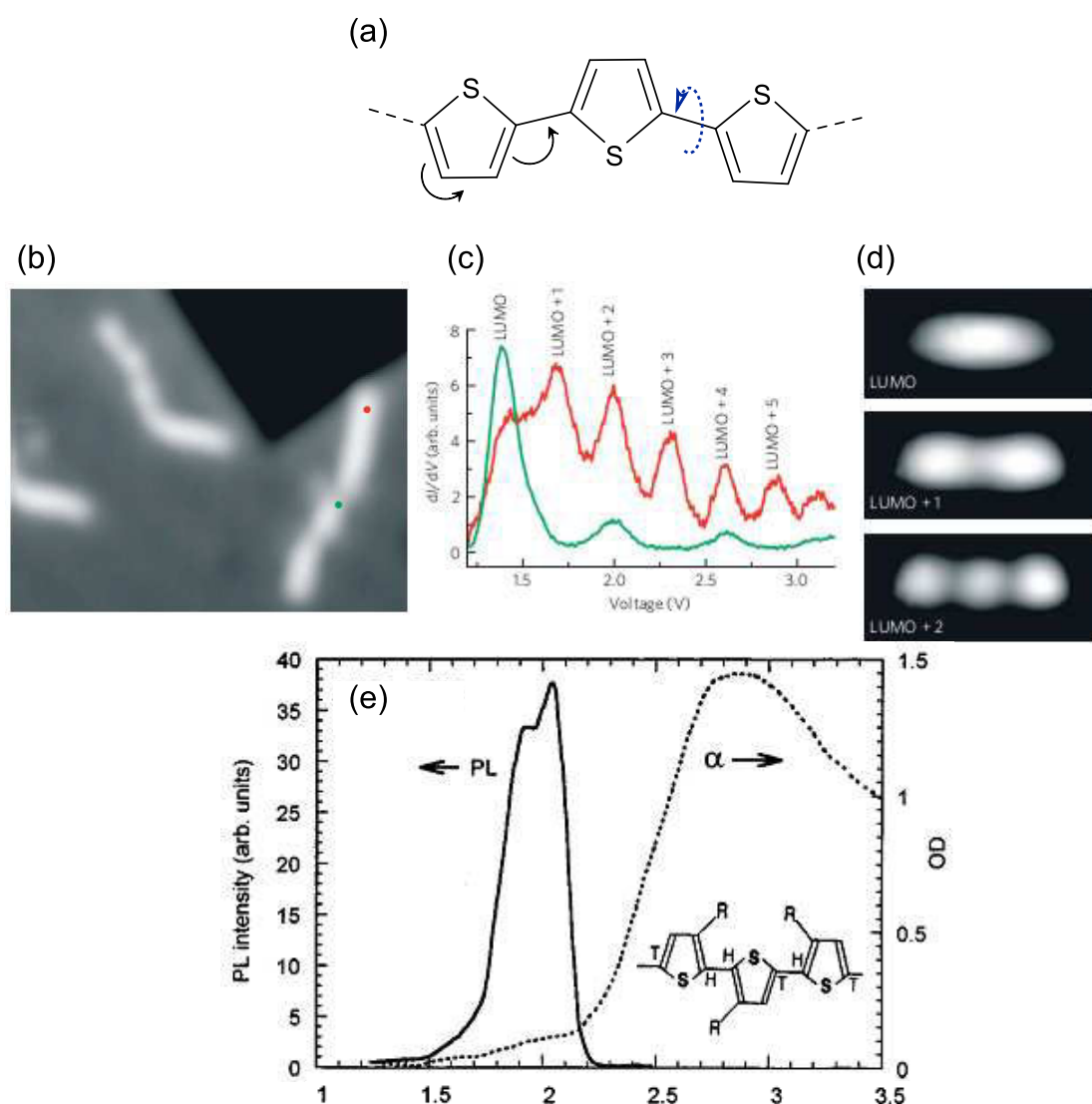


FIGURE 3.1 – **Propriétés électroniques et optiques du polythiophène** (a) Structure chimique du polymère de polythiophène. Le polythiophène est un polymère conjugué résultant de la délocalisation des électrons π portés par les liaisons C-C (flèches noires). Une rotation de 180° est possible entre chaque base de thiophène (flèche bleue pointillée). (b) Image STM de $10 \times 8 \text{ nm}^2$ à $V = 1.3 \text{ V}$ (dans le gap) montrant trois molécules de polythiophène de 4 à 5 nm (oligothiophènes) déposées sur une fine couche isolante de NaCl sur Cu(111). (c) Spectres dI/dV mesurés en deux points différents d'un oligothiophène présenté en (b) (points vert et rouge). (d) Images STM d'un oligothiophène de 4.4 nm de longueur pour les tensions correspondant aux trois premières orbitales moléculaires observées sur le spectre dI/dV en (c) (V respectives 1.5, 1.9, 2.3 V). (b),(c) et (d) adaptés de [88]. (e) Spectres d'absorption (pointillés) et de photoluminescence (trait plein) d'un dérivé du polythiophène en couche mince. Source : adapté de [89].

. Le cycle de thiophène est un cycle aromatique formé d'un soufre et 4 carbones avec des liaisons π délocalisées. La structure du polymère permet une délocalisation des orbitales π d'une base à l'autre; le polythiophène est dès lors un polymère conjugué. Repp *et al.* ont mis en évidence par STM le comportement de délocalisation des électrons à l'échelle d'un fil unique de polythiophène [88] : la Fig. 3.1.b montre une image STM avec de courtes molécules de polythiophènes, ou plus exactement oligothiophènes (molécules formées d'un faible nombre de monomères) en forme de fil, déposées sur une fine couche isolante de NaCl sur Cu(111). Des spectres dI/dV mesurés en différents points d'une molécule d'oligothiophène sont présentés en Fig. 3.1.c. Nous y observons plusieurs pics qui sont associés aux états inoccupés de la molécule (LUMO, LUMO+1, ...). Des images STM présentées en Fig. 3.1.d, sont réalisées aux tensions qui correspondent à ces différentes orbitales inoccupées, et révèlent leur distribution spatiale (généralement des cartes dI/dV sont préférées pour ce type de mesures). Pour la LUMO, nous observons un seul lobe au centre de la molécule. Pour la LUMO+1, deux lobes sont visibles, puis trois pour la LUMO+2 etc. Un modèle d'électron libre confiné dans une boîte quantique 1D permet d'expliquer cette observation. Ce modèle, détaillé par la suite, implique que les états électroniques sont délocalisés sur l'ensemble de la molécule, et attestent de la nature conjuguée du polymère.

Une autre caractéristique de ce polymère est la rotation possible autour de la liaison C-C entre les bases de thiophène (flèche en pointillés bleus sur la Fig. 3.1.a). Comme nous le verrons par la suite, cette rotation donne une flexibilité intrinsèque au polymère, qui influence la conformation des molécules sur la surface.

Le polythiophène est aussi connu pour ses propriétés optiques. La Fig. 3.1.e présente un spectre de photoluminescence pour un dérivé du polythiophène en couche mince. Des pics de luminescence sont observés entre 1.7 et 2 eV (longueurs d'ondes \approx 600 - 700 nm). Les photons avec ces énergies sont détectables par le système optique que nous avons installé (*cf.* Chapitre 1).

Le polythiophène présente donc des propriétés appropriées (électroniques et optiques) pour les études que nous souhaitons réaliser (mesures optoélectroniques de fils moléculaires connectés à deux électrodes). De plus, les travaux de Repp *et al.* nous montrent qu'il est possible d'obtenir sur des surfaces métalliques des molécules de polythiophènes uniques qui conservent leurs propriétés de conjugaison. Dans ces travaux cependant, la molécule est directement évaporée, ce qui limite la longueur des molécules déposées (5 nm maximum). Pour obtenir des fils moléculaires plus longs, nous utilisons une technique dite de polymérisation sur surface.

3.2 Polymérisation sur surface

3.2.1 Principe

En 2007, Grill *et al.* montrent qu'il est possible de synthétiser sur des surfaces métalliques, des assemblages covalents de forme contrôlée (dimère, fil moléculaire, assemblage 2D), à partir de molécules individuelles [90]. Le principe de cette synthèse est schématisé en Fig. 3.2.a. La première étape est le dépôt par évaporation sur un substrat métallique (Au(111)), de briques élémentaires moléculaires dont certaines liaisons sont neutralisées par un substituant halogéné (brome, iode). Après dépôt en chauffant le substrat, les atomes substituants se dissocient et permettent aux briques élémentaires moléculaires d'avoir des radicaux libres, et ainsi de réagir entre eux pour former des assemblages covalents. Dans cette réaction, la surface métallique joue le rôle de catalyseur. C'est le principe du couplage d'Ullmann bien connu en chimie pour la création de liaisons C-C [91].

Dans un premier temps, Grill *et al.* ont utilisé cette technique avec une molécule de dibromo-tétraphénylporphyrine Br₂TPP (Fig. 3.2.b et c), qui comporte des atomes de brome à deux extrémités de la molécule. Après le recuit de l'échantillon, ils observent sur la surface des fils moléculaires covalents formés de TPP (Fig. 3.2.d). En modifiant le nombre ou la position des atomes de brome sur la molécule de départ, ils obtiennent des structures covalentes 0D, 1D ou 2D. Un choix judicieux de la brique élémentaire permet d'obtenir des assemblages covalents de dimension et de forme contrôlés.

En utilisant le même principe, d'autres assemblages moléculaires ont été réalisés sur Au(111) [12, 92, 93], sur Cu(111) [93–96], sur Ag(111) [93, 95, 97] ou Cu(110) [98]. Dans certains de ces travaux, des fils moléculaires à base de polymères conjugués ont été obtenus (polyfluorène [12, 92] et polyphénylène [96, 98]). Nous allons maintenant chercher à réaliser des fils de polythiophène grâce à cette méthode.

3.2.2 Polymérisation du polythiophène sur Au(111)

Pour la polymérisation sur surface du polythiophène, nous avons choisi d'utiliser comme brique élémentaire du 5,5''-Dibromo-2,2' :5',2''-terthiophène (DBrTT), dont la structure chimique est présentée en Fig. 3.3.a. Cette molécule commerciale (disponible chez Sigma-Aldrich) est formée de 3 bases de thiophène et de deux atomes de brome à ses extrémités. Dans la chambre de préparation ($\approx 10^{-10}$ mbar), cette molécule s'évapore à température ambiante

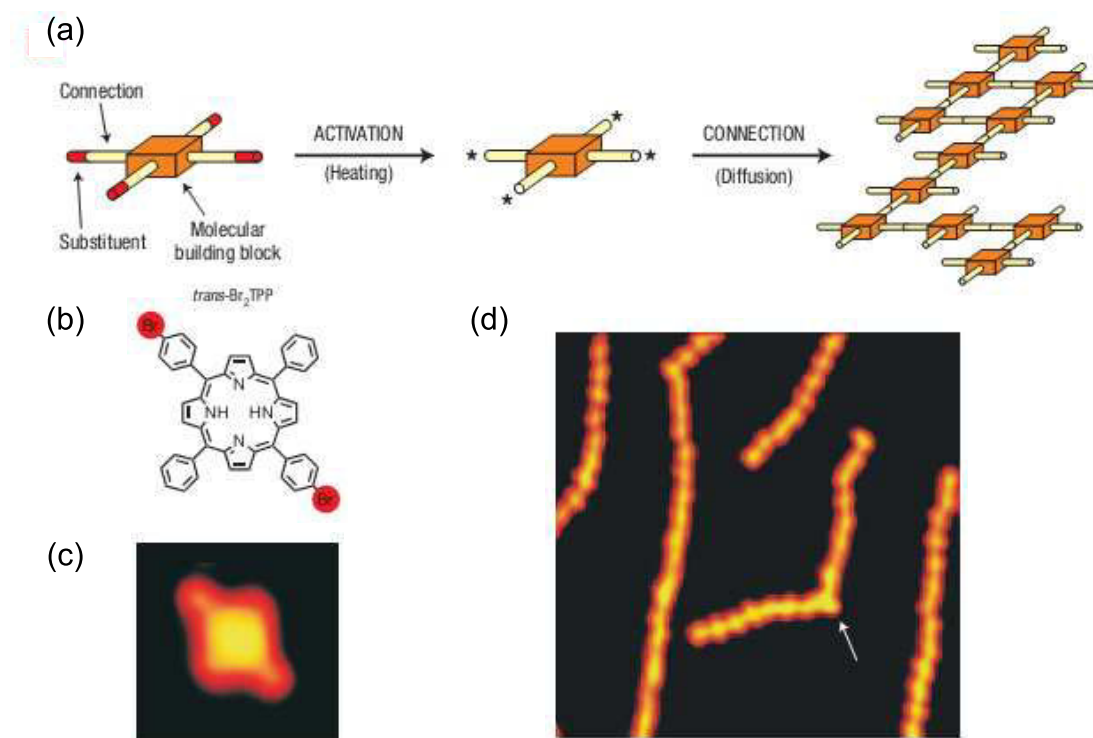


FIGURE 3.2 – **Assemblages covalents de briques élémentaires moléculaires par polymérisation sur surface** (a) Schéma de la polymérisation sur surface réalisée par Grill *et al.*. Des briques élémentaires moléculaires sont évaporées sur une surface. Sur ces briques, certaines liaisons sont neutralisées par des substituants halogènes qui se dissocient de la briques élémentaires par chauffage de l'échantillon. Les molécules présentant des liaisons activées après dissociation des halogènes, peuvent alors se lier entre elles pour former un assemblage covalent. (b-c) Structure chimique (b) et image STM (c) d'une molécule de Br₂TPP ayant des atomes de brome comme substituants. (d) Image STM de l'assemblage covalent de TPP formant des fils moléculaires après le chauffage de l'échantillon. Source : adapté de [90].

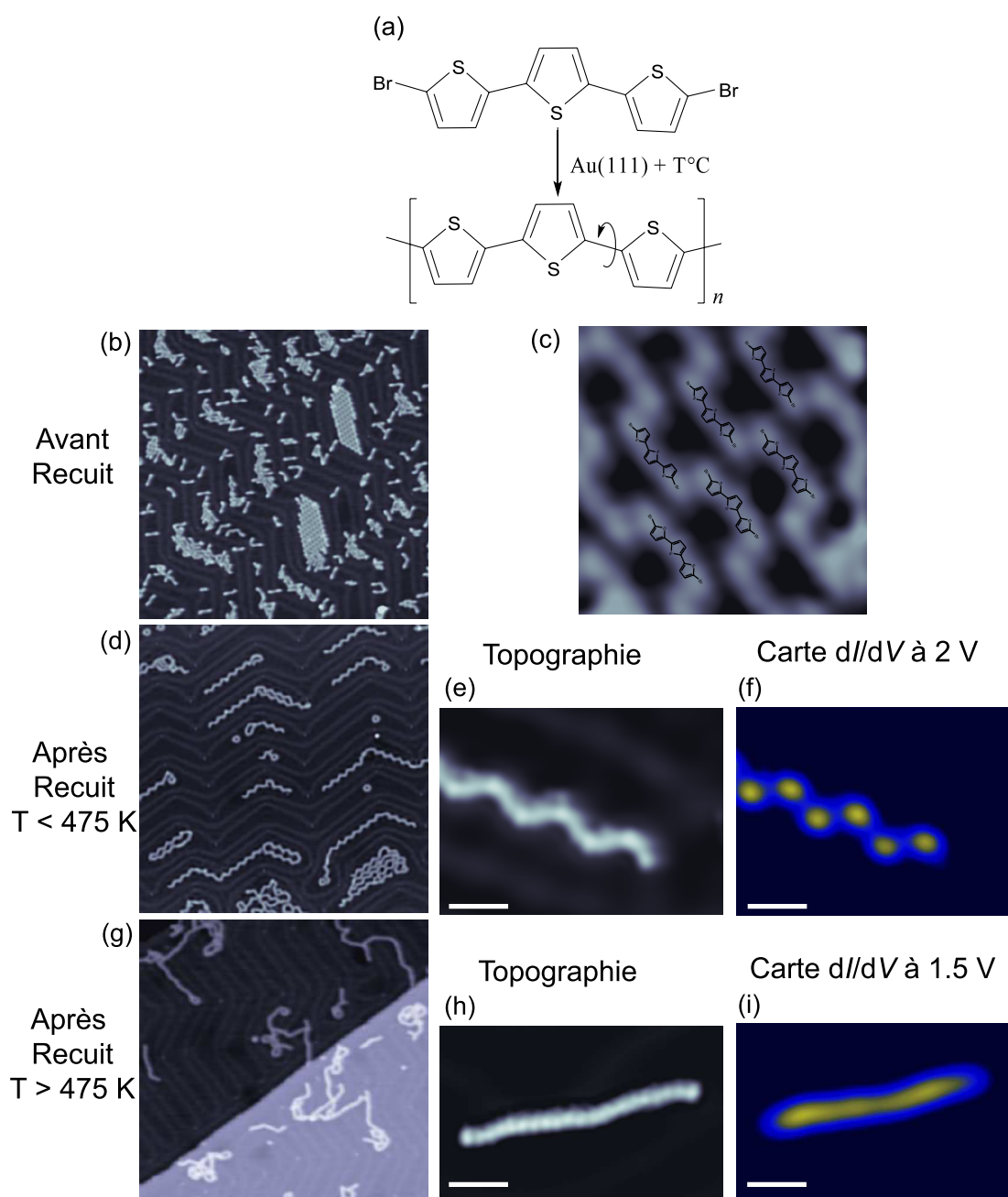


FIGURE 3.3 – Les étapes de la polymérisation du polythiophène sur Au(111) (a) Schéma de la réaction de polymérisation du DBrTT sur Au(111). (b) Image topographique STM ($75 \times 75 \text{ nm}^2$) de l'échantillon après le dépôt (sans recuit). (c) Image topographique ($4 \times 4 \text{ nm}^2$) sur un des assemblages 2D de l'image (b). La disposition des molécules de DBrTT dans ces assemblages est superposée (à l'échelle). (d) et (g) Images topographiques STM ($75 \times 75 \text{ nm}^2$) de l'échantillon après un recuit à une température inférieure (b) et supérieure (e) à 475 K . (e) et (h) Topographies STM d'un fil moléculaire pour les conditions respectives de (d) et (g). Les topographies STM sont mesurées à $V = 0.1 \text{ V}$ et $I \approx 0.1 \text{ nA}$. (f) et (i) Cartes dI/dV à hauteur constante à $V = 1.5 \text{ V}$ (f) et 2 V (i) sur les molécules présentées respectivement en (e) et (h). Sur les images (e, f, h et i), les barres d'échelle blanches représentent une longueur de 2 nm .

avec un flux très faible. Le dépôt est alors très simple à réaliser : un creuset de tantale contenant les molécules est positionné en face de l'échantillon (à quelques mm) sur des durées de 5 à 10 minutes. Nous obtenons des taux de couverture de l'ordre de 0.1 monocouche. Pendant l'évaporation, la température de l'échantillon se situe entre 350 et 400 K.

La Fig. 3.3.b montre une image STM de l'échantillon après une telle évaporation. Les molécules forment majoritairement des assemblages 2D plus ou moins ordonnés. L'ordre de ces assemblages diminue avec la température. L'image à haute résolution en Fig. 3.3.c montre l'arrangement des molécules de DBrTT, attestant que la plupart des molécules n'ont pas polymérisé. La longueur apparente de ces molécules ($\approx 1.1 \text{ nm}$ entre les maxima de hauteur) est trop grande pour du terthiophène "débromé" (distance entre les bases de thiophène de 0.38 nm soit environ 0.8 nm entre les bases aux deux extrémités), ce qui montre qu'il n'y a pas dissociation du Br pour ces conditions de dépôt.

L'échantillon est ensuite recuit pendant 15 à 20 minutes afin de permettre la réaction de polymérisation. Suivant la température de recuit, les résultats diffèrent : Pour une température de recuit inférieure à 475 K, nous observons sur la surface de nombreux fils isolés dont les longueurs peuvent être supérieures à 20 nm (voir Fig. 3.3.d). Sur l'image à plus haute résolution d'un fil (Fig. 3.3.e), nous remarquons une forme particulière en "zigzag". Notons également que les fils moléculaires suivent les reconstructions de surface d'Au(111). Ces reconstructions semblent ainsi participer à l'organisation de ces fils.

Pour une température de recuit supérieure à 475 K, nous observons des modifications de la structure des fils polymérisés. A grande échelle (Fig. 3.3.g), nous distinguons encore quelques fils isolés (sans forme en zigzag *cf.* Fig. 3.3.h), ne suivant plus systématiquement les reconstructions de surface, mais la majorité des fils moléculaires ont diffusé pour former des assemblages désordonnés (amas de molécule). Plus la température de recuit est haute, plus on observe d'amas, au point de ne plus observer de fils isolés pour des températures supérieures à 600 K. Pour expliquer ce phénomène, nous proposons le mécanisme suivant : en augmentant la température, on augmente la probabilité de casser les liaisons C-H de la molécule. Les polythiophènes présentent alors des radicaux libres, en plus de ceux créés par la dissociation des Br. Ils peuvent alors former des liaisons covalentes en plusieurs points et ainsi former des assemblages désordonnés.

Afin de vérifier la conjugaison au sein des fils moléculaires de ces différents dépôts, nous réalisons des cartes dI/dV à la tension de la première orbitale moléculaire inoccupée (LUMO). Pour les molécules en zigzag, la LUMO est observée à une tension de 2 V sur nos spectres dI/dV , contre 1.5 V pour les fils polymérisés à plus haute température (les mesures spectroscopiques

seront détaillées plus loin). La Fig. 3.3.f montre une carte dI/dV à hauteur constante à 2 V sur un fil moléculaire en zigzag. Cette carte dI/dV révèle que le signal n'est pas homogène sur l'ensemble de la molécule, chaque minimum de signal le long de la molécule traduisant une coupure de la conjugaison [96]¹. Les cartes dI/dV réalisées sur les fils moléculaires obtenus à plus haute température de recuit ne montrent pas de telles coupures de la conjugaison (Fig. 3.3.i). Nous en déduisons que, pour obtenir des fils de polythiophène conjugués, il est nécessaire de chauffer l'échantillon après dépôt à une température supérieure à 475 K. Néanmoins, la température ne doit pas être trop élevée (< 550 K), afin de favoriser la formation de fils isolés plutôt que des amas de fils.

3.2.3 Polymérisation sur Ag(111)

L'amplification plasmon sur Ag étant plus importante que sur Au [40], nous avons tenté de polymériser le polythiophène sur Ag(111). Nous avons suivi la même démarche que sur Au(111) : évaporation de DBrTT puis recuit de l'échantillon à une température de l'ordre de 525 K. La Fig. 3.4.a montre une image topographique de la surface d'Ag(111) après la polymérisation. Le résultat est très différent de Au(111). Nous observons des assemblages 2D ordonnés formés par des fils de polythiophène parallèles les uns aux autres. Les fils sont orientés suivant trois directions à 120°. (flèches blanches sur la Fig. 3.4.a). Ces directions correspondent aux rangées denses de l'organisation fcc de Ag(111). La Fig. 3.4.b montre un agrandissement de deux fils moléculaires dans l'un de ces assemblages. Autour des fils nous distinguons une zone plus claire que la surface. En traitant cette image (à partir de la dérivée de celle-ci), nous discernons alors des formes régulières et rondes autour des molécules (Fig. 3.4.c). Nous pensons qu'il s'agit d'atomes de Br issus de la dissociation du DBrTT [99]. En comparaison, sur Au(111) les atomes de Br sont rarement observés. Nous supposons que ceux-ci désorbent quasi-totalement de la surface après leur dissociation avec le terthiophène.

Sur la Fig. 3.4.c, est superposée la structure chimique du polythiophène à l'échelle de l'image ainsi que la position des Br. Nous remarquons une corrélation entre la position des Br et des bases de thiophène, ce qui laisse penser que le brome participe à cette auto-organisation des

1. L'énergie des états, mesurée par spectre dI/dV (LUMO à 2 V, LUMO+1 à 3 V), les coupures de conjugaison observées dans les cartes de conductance et la périodicité des structures en zigzag laissent supposer que ces fils moléculaires sont formés de terthiophènes séparés entre eux par un élément additionnel, probablement un atome d'Au. Ces fils moléculaires seraient alors des structures organo-métalliques déjà observées lors de polymérisations similaires sur Ag [99], Cu [100] et Au [101].

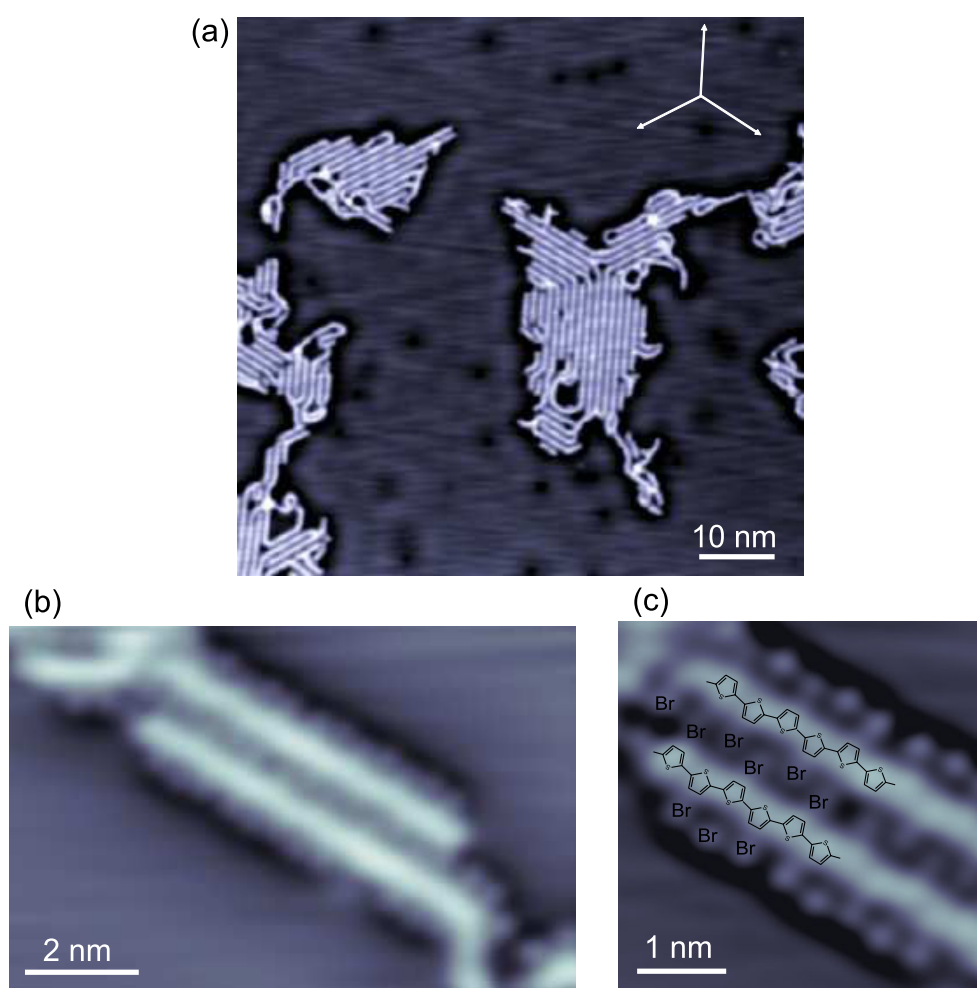


FIGURE 3.4 – **Polymérisation du polythiophène sur Ag(111)** (a) Topographie STM ($75 \times 75 \text{ nm}^2$) d'une surface Ag(111) après l'étape de polymérisation du polythiophène. (b) Topographie STM ($10 \times 6.6 \text{ nm}^2$) de deux fils de polythiophène adsorbés sur une surface Ag(111). (c) Image traitée ($4 \times 4 \text{ nm}^2$) obtenue à partir de la topographie en (b). La structure chimique du polythiophène ainsi que la position des atomes de brome sont superposées à l'image. Les paramètres d'enregistrement de ces images sont $V = 0.1 \text{ V}$ et $I = 0.1 \text{ nA}$.

films de polythiophène. Une organisation similaire a été rapportée pour des films de polythiophène substitués avec des chaînes alkyles, celles-ci stabilisant l'auto-assemblage [102,103]. Dans notre cas, il n'y a pas de liaison covalente entre les bromes et le polythiophène. Nous sommes en effet en mesure de déplacer ces atomes de Br et les films de polythiophène avec la pointe du STM indépendamment les uns des autres.

Pour les expériences que nous souhaitons réaliser par la suite, la présence des bromes autour des films de polythiophène est problématique. En effet, la manipulation des films moléculaires est rendue très difficile. Nous avons essayé de faciliter la désorption de ces atomes avec une température de recuit plus haute, mais la température de dégradation du polythiophène est plus basse que celle de désorption du brome. Pour ces raisons, nous avons privilégié la surface Au(111) pour la suite des expériences.

3.2.4 Observation de configurations particulières du polythiophène

Comme nous l'avons évoqué plus haut (voir Fig. 3.1.a), une rotation est possible autour des liaisons C-C entre les bases de thiophène. Avec cette rotation chaque monomère au sein du polythiophène a deux conformations, "trans" et "cis", pour lesquelles les bases de thiophène s'adsorbent à plat sur la surface. Du fait de la géométrie pentagonale du monomère de thiophène, la nature "cis" ou "trans" joue un rôle important sur la structure du fil moléculaire. La conformation "trans" (voir Fig. 3.5.a) conduit à une portion de polymère linéaire, alors que pour la conformation "cis", la portion de polymère est courbe (voir Fig. 3.5.b). Notons que la conjugaison est à priori conservée pour les deux conformations. Cette propriété sera vérifiée par la suite. Cela donne au polythiophène une capacité intrinsèque à se plier².

La Fig. 3.5 montre quelques exemples de molécules, dont les formes variées résultent de cette propriété du polythiophène à se courber. Sur ces images, il est possible d'observer des sous-structures dans la molécule avec un écart régulier ≈ 0.38 nm, qui correspond à la distance entre deux bases de thiophène [102,103]. Dans certains cas, la flexibilité intrinsèque du polythiophène permet même à la molécule de "polymériser avec elle-même" et ainsi de former des macrocycles (cyclothiophènes) comme celui présenté en Fig. 3.5.e (cycle formé de 18 bases de thiophène).

L'utilisation de la polymérisation de surface permet ainsi d'observer pour la première fois

2. Dans le cas d'un polymère conjugué avec un cycle aromatique de géométrie hexagonale (poly-(para)-phénylène), il n'y a qu'une seule conformation d'adsorption et seule la formation de structures linéaires est possible [96,98].

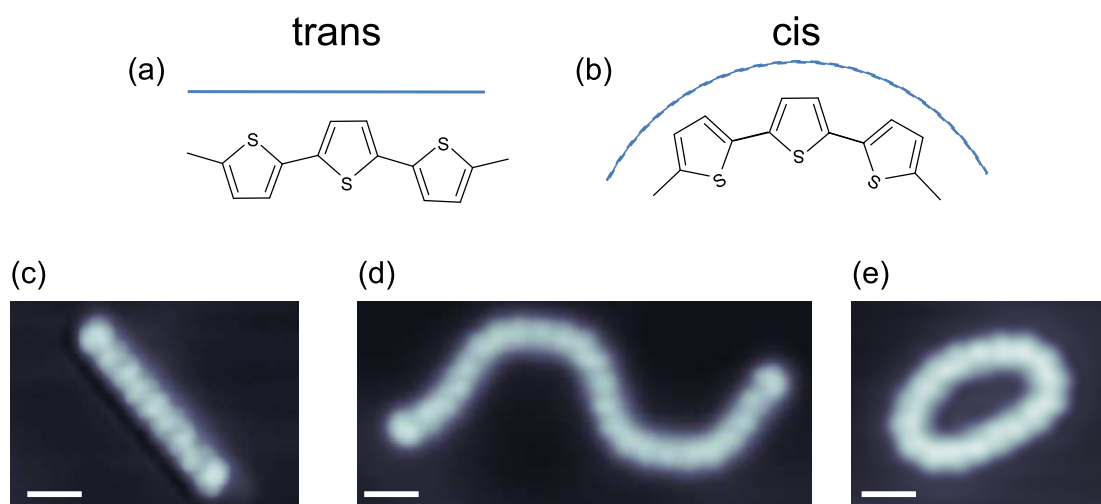


FIGURE 3.5 – **Observation d'oligothiophènes avec différentes conformations** (a) et (b) Représentation de la structure chimique du polythiophène en conformation "trans" (a) et "cis" (b), permettant une géométrie respectivement linéaire et courbe pour le polymère. (c)-(e) Topographies STM ($I = 0.1 \text{ nA}$, $V = 0.1 \text{ V}$) de molécules de polythiophène sur Au(111) avec une configuration linéaire (c), en forme de S (d) et cyclique (e). Les barres d'échelle blanches représentent 1 nm.

des macrocycles formés de polythiophène non-substitué. En effet avec les techniques de synthèse chimique en solution, les problèmes de solubilité de ces molécules contraignent à l'ajout de chaînes latérales, qui modifient la conformation et les propriétés électroniques [104]. Avec la méthode de polymérisation de surface (DBrTT), des cyclothiophènes de tailles et formes différentes sont obtenus. La Fig. 3.6 montre quelques exemples de macrocycles. Avec l'utilisation d'un bloc moléculaire de terthiophène, les fils et cycles observés ont toujours un nombre de $3 \times n$ ($n=1,2,3,\dots$) bases de thiophènes. Les plus petits cycles sont formés de 9 bases (Fig. 3.6.a) puis 12, 15 ... Comme nous le verrons par la suite, ces macrocycles conservent les propriétés de conjugaison du polythiophène. Le même type de distribution de taille est obtenu pour les molécules linéaires (Fig. 3.7). Par molécules linéaires, nous entendons les molécules non-cyclisées. Avec cette grande variété de molécules différentes, nous avons réalisé une étude de spectroscopie tunnel afin de déterminer l'influence de la longueur et de la conformation (cyclique ou linéaire) sur les propriétés électroniques du polythiophène. Nous allons maintenant présenter les résultats de cette étude.

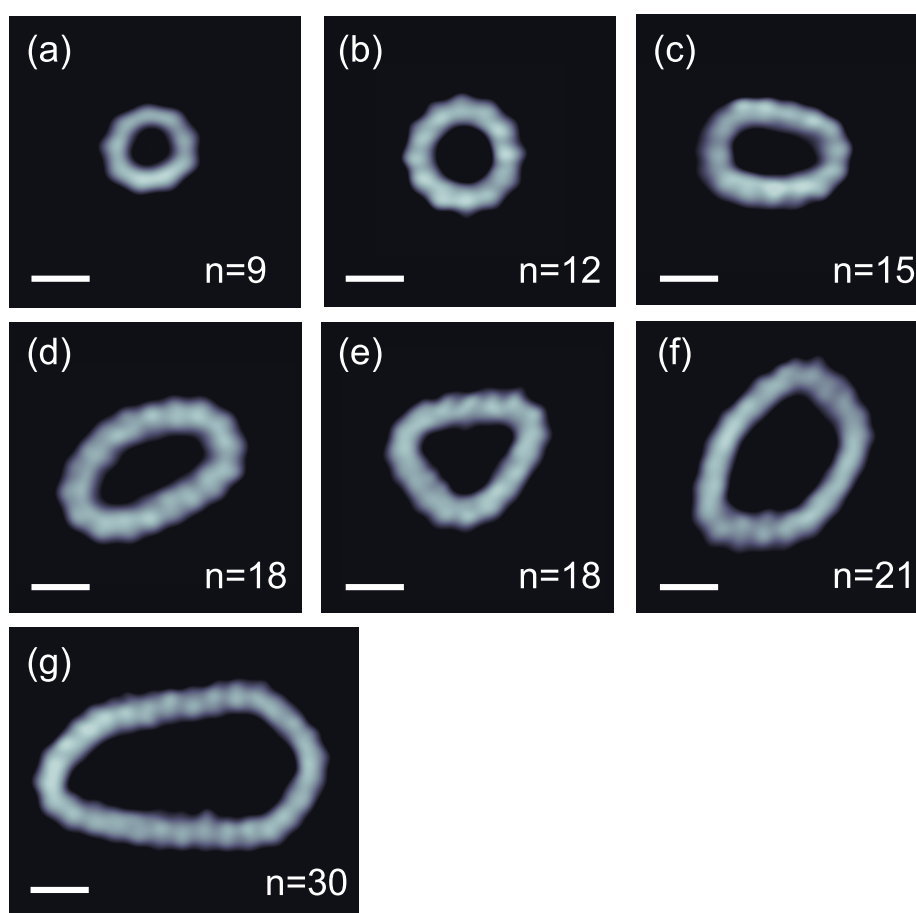


FIGURE 3.6 – **Exemples de macrocycles d’oligothiophène.** Topographies STM de cyclo-thiophènes de longueurs différentes ($n = 9$ à 30) ($I = 0.1$ à 1 nA , $V = 0.1$ V). Les barres d’échelle blanches représentent 1 nm.

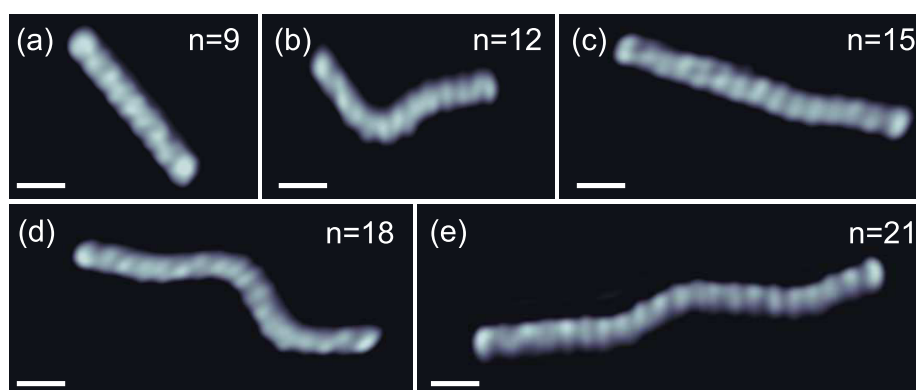


FIGURE 3.7 – **Exemples de molécules linéaires d'oligothiophène.** Topographies STM d'oligothiophènes linéaires de longueurs différentes ($n = 9$ à 21) avec une conformation linéaire ($I = 0.1$ à 1 nA , $V = 0.1$ V). Les barres d'échelle blanches représentent 1 nm.

3.3 Confinement électronique dans des oligomères conjugués de polythiophène

En 1993, Crommie *et al.* mettent en évidence par STM un phénomène de confinement des électrons de l'état de surface du Cu(111) dans un corral quantique (adatoms de Fe disposés artificiellement en cercle) [105]. Ces phénomènes de confinement électronique résultant directement de la nature ondulatoire des électrons, ont été par la suite étudiés pour des corrals quantiques et des amas métalliques nanométriques de formes et tailles différentes [106–111], mais également dans des structures organiques [112]. Plus récemment, il a été montré que les chaînes atomiques et les fils moléculaires conjugués se comportent comme des boîtes quantiques 1D permettant le confinement des électrons [88,96,113]. Les cyclo-thiophènes conjugués, constituent une structure nouvelle dont les propriétés de confinement électronique n'ont pas encore été étudiées. Afin de comprendre les résultats obtenus avec le cyclo-thiophène, nous étudions d'abord le confinement dans les oligothiophènes linéaires .

3.3.1 Confinement électronique dans un oligothiophène linéaire : Boîte quantique 1D avec bornes fixes

La Fig. 3.8.a montre une topographie STM d'un oligothiophène linéaire formé de 12 bases de thiophène (12T). Des spectres dI/dV sont enregistrés ($V > 0$) en deux points de cette mo-

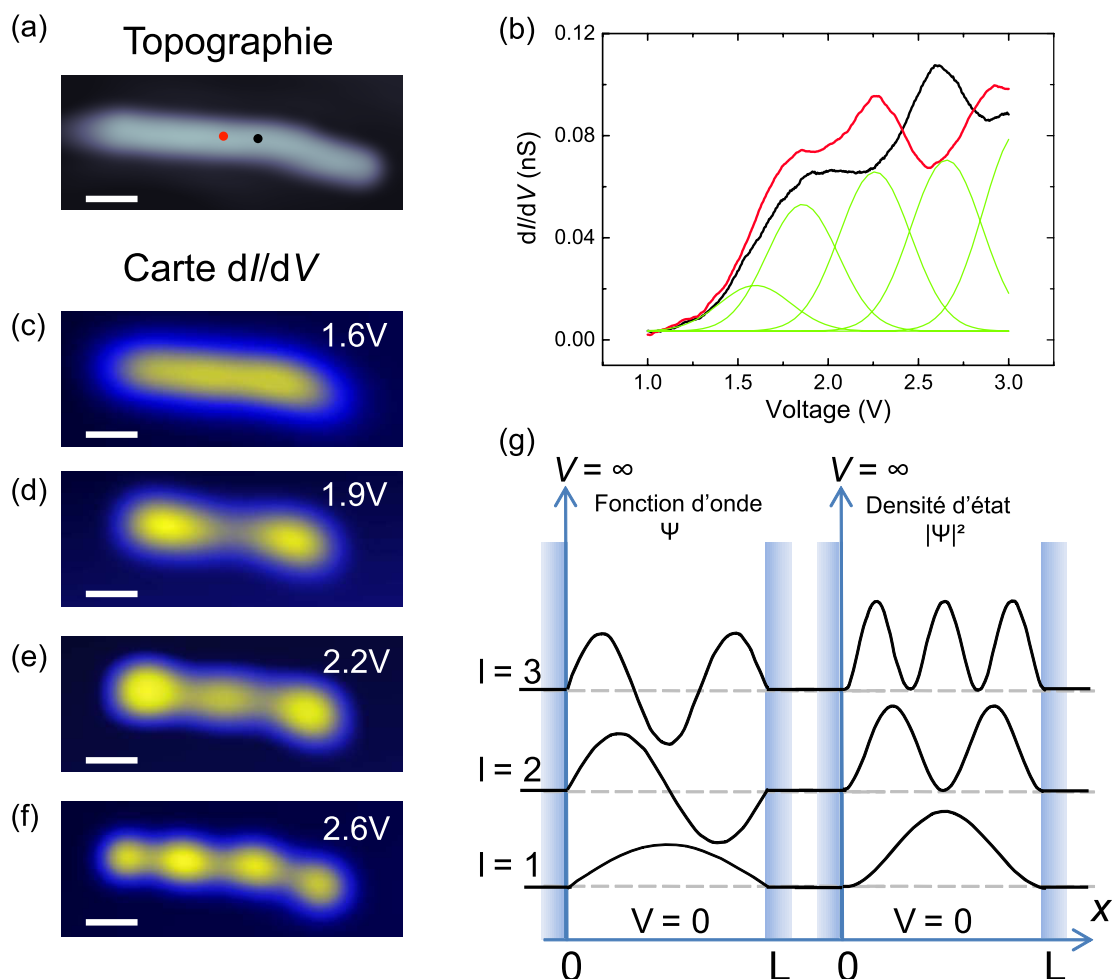


FIGURE 3.8 – **Mesures spectroscopiques sur un oligothiophène linéaire** (a) Topographie STM ($I = 0.1 \text{ nA}$, $V = 0.1 \text{ V}$) d'un oligothiophène linéaire formé de 12 bases de thiophène. (b) Spectres dI/dV (courbes noire et rouge) à hauteur constante (point de consigne : $I = 5 \text{ pA}$, $V = 1 \text{ V}$) réalisés en deux points différents de la molécule présentée en (a) (voir les points noir et rouge correspondants). Les lignes vertes sont des fonctions gaussiennes utilisées pour ajuster les spectres. (c)-(f) Cartes dI/dV à hauteur constante réalisées à l'énergie des maxima des fonctions d'ajustement (ligne verte) présenté en (b). Les barres d'échelle blanches sur la topographie et les cartes dI/dV représentent 1 nm. (g) Représentation des 3 premières fonctions d'ondes (à gauche) et la densité d'états correspondante (à droite), solutions de l'équation de Schrödinger pour le modèle d'une particule dans une boîte quantique 1D à potentiel infini avec limites fixes.

lécule afin d'identifier les états moléculaires inoccupés (LUMO) (voir Fig. 3.8.b). En ajustant les spectres de conductance avec des fonctions gaussiennes (courbes vertes), nous déterminons à partir des maxima de ces fonctions d'ajustement l'énergie des 4 premiers états inoccupés (LUMO+n, n=0,1,2,3). Pour des spectres enregistrés en deux points différents de la molécule (courbes noire et rouge de la Fig. 3.8.b), seules les intensités relatives de ces fonctions d'ajustements varient. Leurs énergies ($V = 1.6, 1.9, 2.2, 2.6$ V) et leurs largeurs ($W \approx 0.4$ eV) restent en effet inchangées, ce qui suggère que les états moléculaires associés sont délocalisés sur l'ensemble de la molécule. Pour vérifier cela, nous réalisons des cartes dI/dV à hauteur constante aux énergies correspondant à ces maxima. Ces cartes présentées en Fig. 3.8.(c-f) révèlent une évolution avec l'énergie caractéristique : pour l'orbitale LUMO+n ($n = 0,1,2,3$), $n+1$ lobes (maxima de conductance) sont observés le long du fil moléculaire. Ce phénomène a déjà été observé pour des oligothiophènes et des oligophényles [88,96], et se comprend très bien à partir d'un modèle d'électron libre confiné dans une boîte quantique 1D avec des bornes fixes. En effet, si on considère la molécule de 12T comme un puits quantique unidimensionnel de profondeur infinie et de longueur L (correspondant à la longueur de la molécule), les fonctions d'ondes électroniques ψ_l solutions de l'équation de Schrödinger ont alors la forme suivante :

$$\psi_l(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(kx) \text{ avec } k = \frac{l\pi}{L} \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1)$$

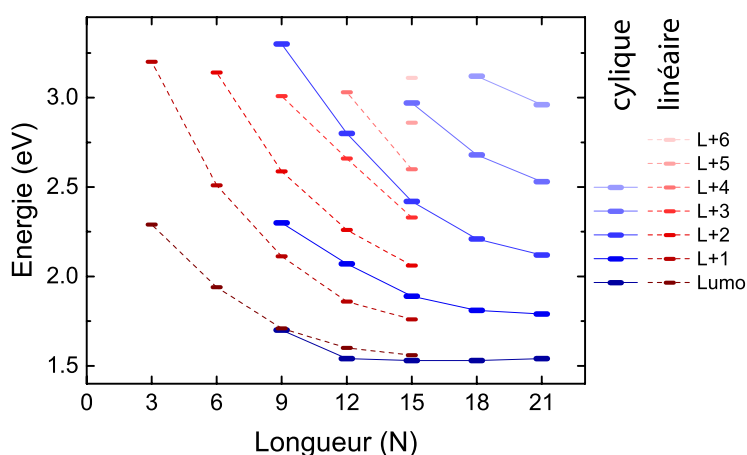


FIGURE 3.9 – **Energies des états inoccupés du polythiophène linéaire et cyclique.** Position en énergies des états inoccupés (LUMO+n, $n = 0,1,\dots$) en fonction de la longueur (en nombre de bases) du polythiophène linéaire (en bleu) et cyclique (en rouge).

Les fonctions d'ondes solutions de ce système sont donc des multiples de demi-périodes de sinusoïde qui s'annulent aux limites du puits (Fig. 3.8.g). Pour comparer le résultat de ce modèle avec nos expériences, il faut regarder l'allure de $|\psi_l|^2$ qui correspond à la probabilité de présence des électrons ou densité d'états. L'allure de cette densité d'états pour les trois premières valeurs de l autorisées est représentée en Fig. 3.8.g. Pour $l = 1$ (équivalent à la LUMO), $|\psi_1|^2$ présente un seul maximum, puis deux pour $|\psi_2|^2$ (LUMO+1)... Cette évolution de la distribution spatiale de la densité d'état avec l'énergie est similaire à celle observée dans les cartes de conductance le long du fil moléculaire. On obtient ainsi une très bonne corrélation entre ce modèle et nos observations expérimentales. Ce phénomène de confinement électronique via des états moléculaires délocalisés dans le polythiophène, confirme les bonnes propriétés conductrices que nous pouvions attendre d'un polymère conjugué. Ce phénomène a été observé pour des oligothiophènes de longueurs différentes (entre 3 et 15 bases) avec pour principales différences l'énergie des orbitales moléculaires (Fig. 3.9). Pour les molécules plus courtes, nous observons une augmentation de l'énergie qui sépare les orbitales successives, qui s'explique par une diminution de la longueur de conjugaison (diminution de la longueur L dans la boîte 1D) [114]. Pour les oligomères plus longs ($N > 15$), l'écart entre les états moléculaires devient trop petit par rapport à la largeur de ces états, ce qui rend impossible l'identification de ces états. Nous allons maintenant comparer ces résultats avec ceux obtenus sur les cyclo-thiophènes.

3.3.2 Confinement électronique dans un oligothiophène cyclique : Boîte quantique 1D avec bornes périodiques

La Fig. 3.10.a montre une topographie STM d'un oligothiophène cyclique formé, comme pour le cas linéaire, de 12 bases de thiophène (Cyclo-12T). Un spectre dI/dV (Fig. 3.10.b), ainsi que des cartes dI/dV pour les énergies correspondant aux premières orbitales inoccupées sont réalisés sur ce Cyclo-12T (Fig. 3.10.c-e). Plusieurs différences par rapport au cas linéaire sont observées : (i) pour une même plage de mesure (1 - 3 V), le nombre et l'énergie des orbitales moléculaires ne sont pas les mêmes. Sur la Fig. 3.9, nous remarquons que cette discordance existe quelle que soit la taille du cycle. Nous voyons environ deux fois plus de résonances pour le cas linéaire que pour le cyclique. (ii) Les cartes dI/dV (Fig. 3.10.c-e) révèlent des anneaux uniformes pour les trois premières orbitales considérées. Cette observation diffère du cas linéaire où des maxima et des minima de conductance sont observés. Ces différences entre les fils linéaires et cycliques de mêmes longueurs peuvent paraître étonnantes, les propriétés électroniques d'un

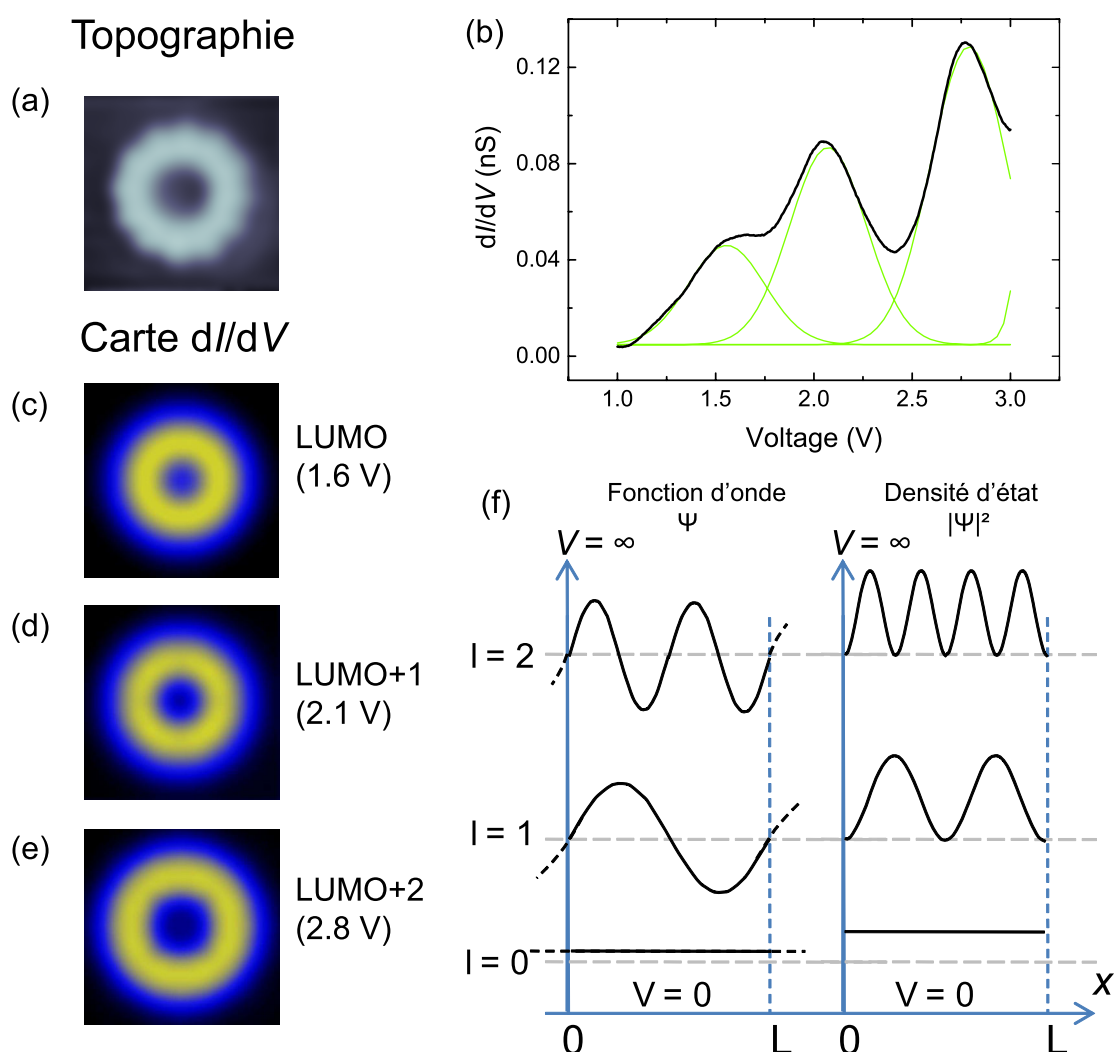


FIGURE 3.10 – Mesures spectroscopiques sur un oligothiophène cyclique. (a) Topographie STM ($3 \times 3 \text{ nm}^2$, $I = 0.1 \text{ nA}$, $V = 0.1 \text{ V}$) d'un oligothiophène cyclique formé de 12 bases de thiophène. (b) Spectre dI/dV à hauteur constante (point de consigne : $I = 5 \text{ pA}$, $V = 1 \text{ V}$) réalisé sur la molécule présentée en (a). Les lignes vertes sont des fonctions gaussiennes utilisées pour ajuster le spectre. (c)-(e) Cartes dI/dV ($3 \times 3 \text{ nm}^2$) à hauteur constante réalisées à l'énergie des maxima des fonctions d'ajustement (ligne verte (b)). (f) Représentation des 3 premières fonctions d'ondes (à gauche) et densité d'états correspondantes (à droite), solutions de l'équation de Schrödinger pour le modèle d'une particule dans une boîte quantique 1D à potentiel infini avec limites périodiques.

fil moléculaire conjugué dérivant principalement de sa longueur.

Ces différences ont pour origine la nature "fermée" du cyclo-thiophène qui, pour le modèle d'une particule dans une boîte quantique 1D, impose des conditions aux limites périodiques. Les fonctions d'ondes solutions du système ont alors la forme suivante :

$$\psi_l(x) = a \exp(i\bar{k}x) + b \exp(-i\bar{k}x) \text{ avec } \bar{k} = \frac{2l\pi}{L} \quad l = 0, 1, 2, 3... \quad , \quad (3.2)$$

Et satisfont aux conditions périodiques :

$$\psi_l(x + L) = \psi_l(x) \quad , \quad (3.3)$$

La Fig. 3.10.f montre une représentation de ces fonctions d'ondes pour les premières valeurs de l (couple de valeur (a,b) arbitraire) . Par rapport au cas linéaire nous notons plusieurs différences : (i) les fonctions d'ondes ne devant plus s'annuler aux limites, une solution pour $l = 0$ avec une fonction d'onde constante existe. L'énergie de cet état est invariante ($E = 1.5 \text{ eV}$) avec la longueur, ce qu'on observe effectivement expérimentalement (Fig. 3.9). (ii) Avec la périodicité du modèle, les autres fonctions d'ondes solutions du système sont des multiples de périodes entières de sinusoides (demi-périodes pour le cas linéaire). En effet, le nombre d'onde du Cyclo-12T est donné par $\bar{k}_l = \frac{2l\pi}{L}$ (cas linéaire : $k_l = \frac{l\pi}{L} = \frac{\bar{k}_l}{2}$). Sachant que les énergies de ces états dans ce modèle sont données par $E_l = \frac{\bar{k}_l^2 \hbar^2}{2m}$, nous comprenons dès lors pourquoi nous observons pour la même plage d'énergie, deux fois moins d'orbitales moléculaires avec le Cyclo-12T par rapport au 12T linéaire. Notons qu'avec l'absence de référence de phase dans la boîte 1D périodique, toutes les combinaisons linéaires de couples (a,b) dans Eq.(3.2) ont une égale probabilité d'être solution du système. Cela conduit à observer dans les cartes de conductance un anneau uniforme.

Après avoir défini les nombres d'onde pour les deux cas, nous pouvons en déduire les courbes de dispersion qui sont présentées en Fig. 3.11.a. Nous remarquons que l'allure des courbes de dispersion est similaire pour les deux conformations. En d'autres termes, si la longueur ou la conformation (cyclique ou linéaire) des fils a une forte influence sur le nombre et la position des orbitales, la dispersion en énergie, propriété intrinsèque du polythiophène reste inchangée.

La dispersion observée n'est pas linéaire (ajustement avec une expression de type liaison forte), contrairement à ce que rapportent Repp *et al.* [88] aux faibles valeurs de k . N'ayant sondé que des oligothiophènes linaires, les auteurs sont limités à des nombres d'ondes supérieurs

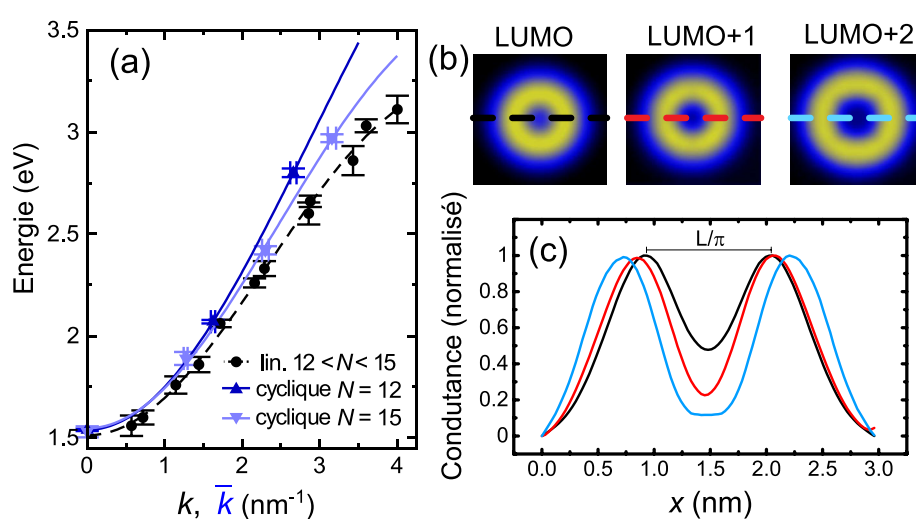


FIGURE 3.11 – **Limites du modèle 1D** (a) Courbes de dispersion expérimentales pour des oligothiophènes linéaires et cycliques. Pour le calcul de \bar{k} , la valeur de L (longueur de délocalisation) est obtenue à partir du diamètre des anneaux de conductance dans les cartes de conductance (voir (b) et (c)). Les traits pleins sont obtenus à partir d'un ajustement des courbes de dispersion avec une expression de type liaisons-fortes 1D ($\epsilon - 2t\cos(ak)$). (b) Carte dI/dV à hauteur constante sur un Cyclo-12T pour les 3 premiers états LUMO+n. (c) Coupes de ces cartes dI/dV suivant les lignes de couleurs tracées en (b) Les couleurs des courbes correspondent à celles des lignes de coupe.

à 0.55 nm^{-1} . Avec les cyclo-thiophènes, nous avons accès à la valeur de l'énergie à $\bar{k} = 0$ (grâce à la solution $l = 0$). Or pour les \bar{k} petits, nos résultats montrent que la dispersion n'est pas linéaire.

Si nous notons un bon accord entre le modèle 1D et nos résultats expérimentaux, il y a toutefois deux observations qui ne peuvent s'interpréter dans le cadre de ce modèle : (i) sur les courbes de dispersion (Fig. 3.11.a), nous observons pour les nombres d'ondes plus grands, une légère déviation de la dispersion des cyclo-thiophènes par rapport au cas linéaire. Cette déviation s'accroît pour les cyclo-thiophènes plus courts ($N = 12$). (ii) En réalisant une coupe à travers les cartes dI/dV (voir Fig. 3.11.b et c), une augmentation du diamètre de l'anneau de conductance avec l'énergie est mise en évidence. Les rayons mesurés de ces anneaux sont de $r = 5.7 \text{ \AA}$ (LUMO), $r = 6.2 \text{ \AA}$ (LUMO+1), $r = 7.5 \text{ \AA}$ (LUMO+2). Nous allons voir qu'un modèle de ruban (2D) permet d'expliquer ces observations.

3.3.3 Confinement électronique dans un oligothiophène cyclique : modèle du ruban 2D et effet Galerie des murmures

Modèle du ruban (2D)

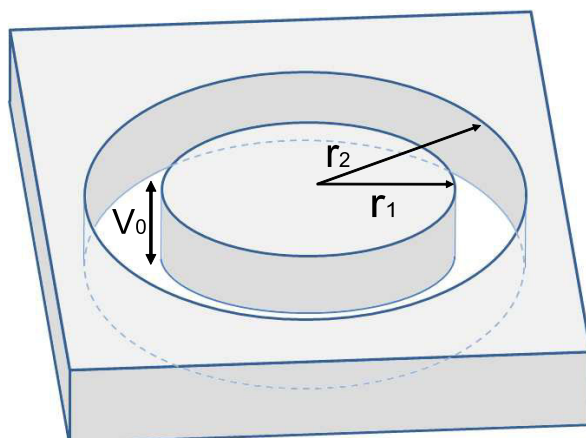


FIGURE 3.12 – Représentation schématique du potentiel 2D

Pour ce modèle 2D, nous considérons un puits de potentiel en anneau présenté en Fig. 3.12. Les paramètres qui définissent ce potentiel sont les rayons intérieur (r_1) et extérieur (r_2) ainsi que la profondeur du puits V_0 . Le potentiel $V(r)$ est donc nul entre r_1 et r_2 , et égal à V_0 pour

$r < r_1$ et $r > r_2$. L'Hamiltonien du système s'écrit en coordonnées polaires par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\partial^2 \psi(\vec{r})}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi(\vec{r})}{\partial \theta^2} \right) + V(r) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad , \quad (3.4)$$

où E est l'énergie et m^* est la masse effective de l'électron. Le potentiel ne dépendant que de r , il est possible de séparer les parties radiale et angulaire de la fonction d'onde en écrivant $\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta)$. A partir de (3.4), nous obtenons alors :

$$\frac{r^2}{R(r)} \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{r}{R(r)} \frac{\partial R(r)}{\partial r} + \frac{2m^*}{\hbar^2} r^2 (V(r) - E) = -\frac{1}{Y(\theta)} \frac{\partial^2 Y(\theta)}{\partial \theta^2} \quad . \quad (3.5)$$

Dans cette équation, la partie de gauche ne dépend que de r alors que la partie de droite ne dépend que de θ . Les deux parties de l'équation doivent donc être égale à une constante positive (Y devant être de carré sommable) commune que nous définissons comme l^2 :

$$-\frac{1}{Y(\theta)} \frac{\partial^2 Y(\theta)}{\partial \theta^2} = l^2 \quad (3.6)$$

$$\frac{r^2}{R(r)} \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{r}{R(r)} \frac{\partial R(r)}{\partial r} + \frac{2m^*}{\hbar^2} r^2 (V(r) - E) = l^2 \quad . \quad (3.7)$$

L'équation angulaire (3.6) est similaire à celle de la boîte quantique 1D avec bornes périodiques. Les solutions générales de cette équation sont de la forme :

$$Y_l(\theta) = a \exp(il\theta) + b \exp(-il\theta) \quad , \quad (3.8)$$

où l doit être un entier pour satisfaire les conditions périodiques $Y_l(\theta) = Y_l(\theta + 2\pi)$, et a, b sont des nombres complexes qui satisfont les règles de normalisation $|a|^2 + |b|^2 = \frac{1}{2\pi}$. Avec cette équation angulaire, nous introduisons un premier nombre quantique l qui peut être comparé au moment orbital dans le modèle de l'atome. Pour l'équation radiale (3.7), en posant $u(r) = \sqrt{r}R(r)$, nous obtenons alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{r^2} \left(l^2 - \frac{1}{4} \right) \right] u(r) = E u(r) \quad . \quad (3.9)$$

Cette équation a maintenant la forme d'une équation de Schrödinger indépendante du temps avec un potentiel effectif V_{eff} défini par le potentiel $V(r)$ et un potentiel additionnel dépendant de l et proportionnel à $\frac{1}{r^2}$:

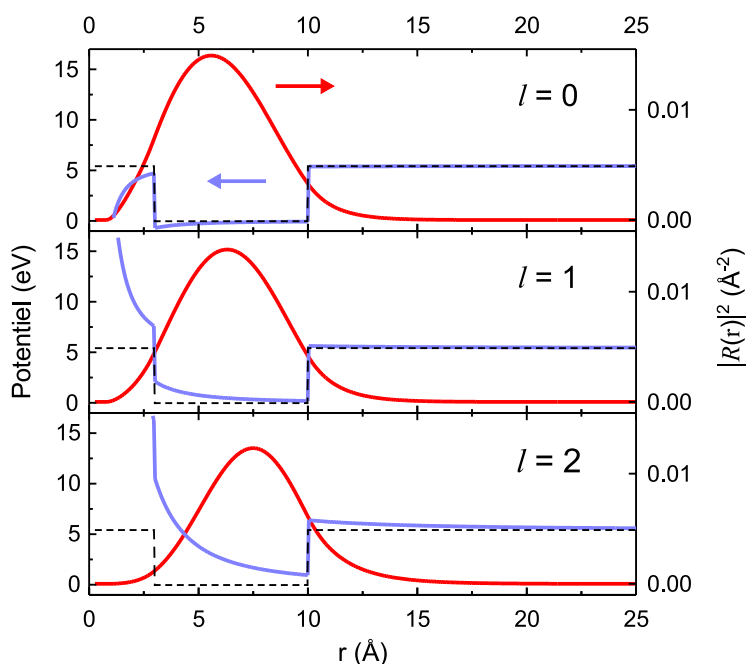


FIGURE 3.13 – **Effet du potentiel effectif sur la densité d'état.** Potentiel fini $V(r)$ (traits pointillés noirs), potentiel effectif $V_{eff}(r)$ (traits pleins bleus) et densité d'états $|R(r)|^2$ calculée numériquement (traits pleins rouges) pour les trois premières valeurs de l ($l = 0, 1, 2$).

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{r^2} \left(l^2 - \frac{1}{4} \right) \quad . \quad (3.10)$$

La Fig. 3.13 montre l'allure de ce potentiel effectif pour $l = 0, 1$ et 2 (traits bleus). Pour $l \neq 0$, le potentiel additionnel augmente le potentiel effectif au centre de l'anneau par rapport au potentiel $V(r)$ (traits pointillés noirs), alors que pour $l = 0$, c'est l'effet inverse avec la diminution de $V_{eff}(r)$ par rapport à $V(r)$. Cette évolution de $V_{eff}(r)$ avec l a un effet sur les fonctions d'ondes solutions du système $R(r)$. Celles-ci peuvent être calculées numériquement (par une méthode de Numerov). La densité d'état $|R(r)|^2$ en fonction de l résultant de ces calculs est présentée sur la Fig. 3.13 (rouge). Nous observons qu'avec l'augmentation de $V_{eff}(r)$ au centre de l'anneau, les fonctions d'ondes du système (et donc la densité d'états) sont déplacées vers l'extérieur de l'anneau. Cela reproduit très bien l'augmentation du diamètre des orbitales moléculaires avec l'énergie, observée expérimentalement (Fig. 3.11.b et c). Le potentiel additionnel agit de manière similaire à une force centrifuge appliquée aux électrons en repoussant les orbitales moléculaires vers l'extérieur de l'anneau.

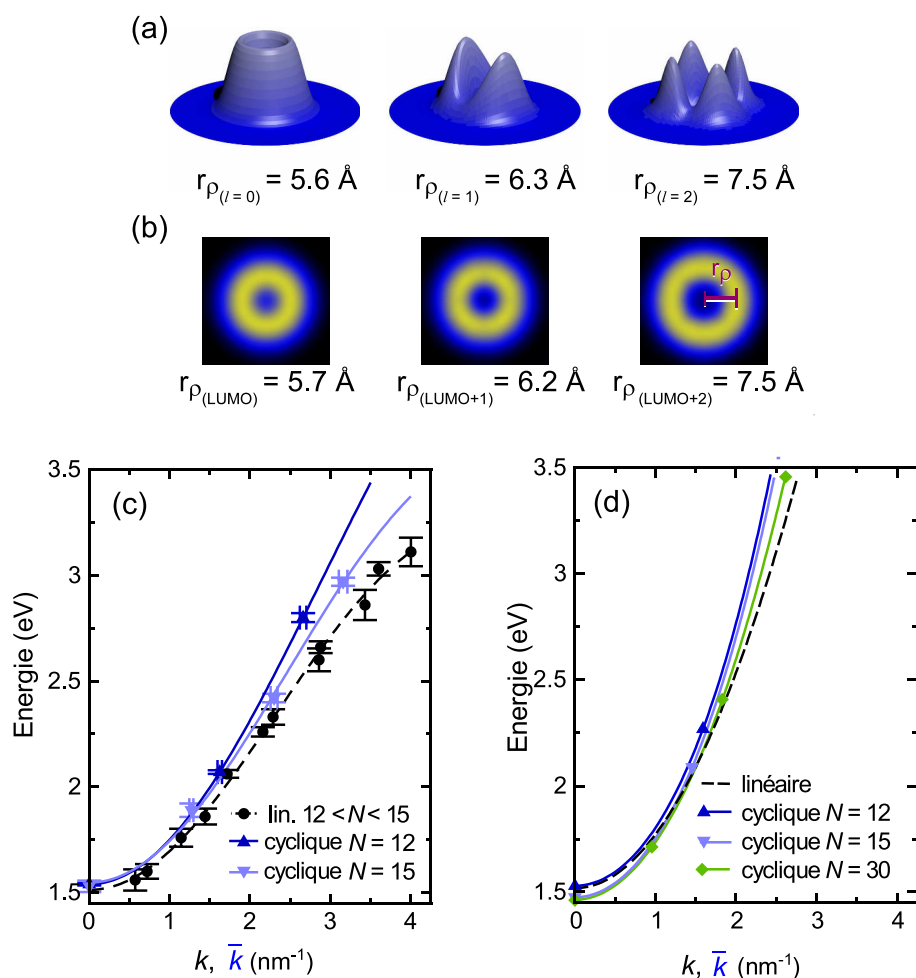


FIGURE 3.14 – **Résultats des calculs du modèle 2D** (a) Représentation 3D de la densité d'états calculée pour $l = 0, 1, 2$. Les paramètres du puits de potentiel utilisés pour les calculs sont : $V_0 = 5.2 \text{ eV}$, $m^* = 0.15 m_e$ (m_e : masse de l'électron), $r_1 = 3 \text{ \AA}$, $r_2 = 10 \text{ \AA}$, $(a, b) = (0.25, 0.75)$. (b) Cartes dI/dV à hauteur constante pour les trois premières orbitales inoccupées du Cyclo-12T. En (a) et (b) la valeur r_ρ est le rayon défini entre le centre et le maximum des résonances. (c)-(d) Courbes de dispersions expérimentales (c) et calculées à partir du modèle 2D (d) des oligothiophènes cycliques (pour différentes longueurs) et linéaires. Pour le cas linéaire calculé (trait pointillé en (d)), la dispersion d'un fil de longueur infinie est considérée.

Pour les simulations de la Fig. 3.13, les valeurs de V_0 (5.2 eV) et m^* ($0.15 m_e$) sont déduites des résultats expérimentaux. Pour V_0 , nous considérons la hauteur de barrière locale, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour extraire un électron du polythiophène adsorbé sur Au(111). Cette hauteur de barrière est déterminée à partir de l'évolution du courant avec la distance entre la pointe et la surface (Courbe $I(z)$). Pour la masse effective de l'électron m^* , sa valeur est déterminée à partir de l'ajustement des courbes de dispersion par une expression de liaison forte 1D (voir Fig. 3.14.c)³. La valeur de $0.15m_e$ est proche de celle déterminée pour d'autres polymères conjugués [96]. Les rayons intérieur (r_1) et extérieur (r_2) sont utilisés comme paramètres d'ajustement. La Fig. 3.14.a montre le résultat des calculs de la densité d'états pour des valeurs de $r_1 = 3 \text{ \AA}$ et $r_2 = 10 \text{ \AA}$, soit une largeur de puits de 7 \AA . Pour les trois premières valeurs de l , nous observons un très bon accord entre le rayon de l'anneau calculé et les cartes de conductances expérimentales. Ces calculs sont réalisés pour un couple $(a,b)=(0.25,0.75)$, une phase donnée parmi l'infinité de solutions existantes. La définition de cette phase permet l'observation de lobes pour $l \neq 0$ alors que les cartes dI/dV (Fig. 3.14.b) sont un mélange de toutes les solutions, d'où l'observation d'un anneau uniforme.

La Fig. 3.14.d présente les courbes de dispersion obtenues avec ce modèle (et ces paramètres) pour des cas cyclique ($N= 12, 15, 30$) et linéaire (cas pour un fil de longueur infinie). Nous retrouvons la même allure parabolique que pour les courbes de dispersion expérimentales ainsi que la déviation des cas cycliques par rapport à la dispersion du fil linéaire pour les nombres d'ondes k grands (Fig. 3.14.c). Notons que cette déviation diminue avec la longueur de la molécule cyclique, laissant supposer qu'un cycle de longueur infinie aurait la même dispersion qu'un fil linéaire. Quantitativement, ce modèle surestime la dispersion. L'utilisation d'un potentiel plus réaliste pourrait corriger ce problème.

Analogie avec l'effet acoustique de Galerie des Murmures

Ce modèle utilisant un potentiel fini 2D en anneau permet donc d'expliquer nos observations expérimentales du confinement électronique dans les cyclo-thiophènes, et tout particulièrement l'augmentation du rayon de délocalisation des électrons avec l'énergie. Ce effet est similaire à une "force centrifuge" appliquée aux électrons et résulte de la géométrie courbe du système. Les fonctions d'ondes électroniques sont alors déportées vers la paroi extérieure de la molécule

3. Une expression de liaison forte est de la forme $E(k) = \epsilon - 2t\cos(ka)$ permet de définir une masse effective $m^* = \frac{\hbar^2}{2ta^2}$

cyclique lorsque l'énergie augmente. Or ce phénomène n'est pas réservé aux seules ondes électroniques. Dans certains bâtiments ayant une forme concave comme le dôme de la Cathédrale Saint-Paul à Londres, un effet de confinement des ondes acoustiques permet une propagation très efficace de ces ondes le long de la paroi du bâtiment. Ce phénomène permet à quelqu'un qui murmure à proximité des parois de ce bâtiment d'être entendu sur une grande distance; d'où le nom de ce phénomène : Galerie des murmures (Whispering Gallery en anglais). Une explication de l'effet de galerie des murmures a été donnée il y a plus de 100 ans par Lord Rayleigh [115]. Dans ces galeries, lorsque la longueur d'onde du son coïncide avec le périmètre du bâtiment, apparaissent des modes acoustiques particuliers, confinés le long de la paroi incurvée (whispering Gallery modes : WGM).

Ces modes existent dans de nombreux cas de propagation d'ondes sur des surfaces courbes, comme pour les ondes radio dans l'ionosphère [116, 117] ou pour des microrésonateurs optiques [118, 119]. Plus récemment, des WGM ont été réalisés pour des plasmons [120], pour des neutrons [121] et prédits pour des atomes d'antihydrogène [122]. Le formalisme que nous utilisons pour décrire le confinement électronique dans les cyclo-thiophènes est le penchant quantique du formalisme décrivant cet effet pour les ondes classiques à celui dérivant des effets de WGM. Les macro-cycles de thiophène peuvent ainsi être définis comme des résonateurs pour WGM électroniques.

3.4 Résumé et conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation de fils moléculaires de polythiophène. Pour la synthèse, une technique de polymérisation de surface sur Au(111) et Ag(111) est utilisée. Cette polymérisation se fait par un couplage de Ullmann entre des briques élémentaires moléculaires. Avec des résultats plus satisfaisants pour Au(111) que pour Ag(111) (problème de résidus de la réaction), des fils moléculaires de différentes tailles et différentes conformations sont obtenus sans perte de conjugaison. Résultant de la capacité intrinsèque du polythiophène à se plier, des molécules formant des macro-cycles sont observées.

Une étude de spectroscopie tunnel (STS) est menée sur ces structures inédites en anneau, et sur des structures linéaires pour comparaison. Pour les fils moléculaires linéaires, un phénomène connu de confinement électronique est observé; ce phénomène s'explique très bien à partir d'un modèle d'électron libre dans une boîte quantique 1D aux bornes fixes. En revanche,

la nature fermée de la structure cyclique impose des conditions aux bornes périodiques pour les fonctions d'ondes, ce qui modifie la répartition en énergie des états moléculaires. Spatialement, une augmentation du diamètre des orbitales moléculaires avec l'énergie est mise en évidence. Pour expliquer cela, un modèle de boîte quantique 2D où nous modélisons la molécule de polythiophène comme un fin ruban (ayant une largeur effective) plutôt que comme un fil purement 1D est utilisé. Le formalisme quantique développé fait apparaître un phénomène connu pour les ondes acoustiques dit de mode à galerie des murmures (WGM), montrant pour la première fois que le concept peut être appliqué à des ondes électroniques. Ce phénomène pourrait avoir des applications intéressantes à l'échelle nanométrique. Les modes de plus hautes énergies localisés à l'extérieur des cycles ont une probabilité plus grande que ceux localisés au centre de se coupler avec les modes d'un autre cycle placé à proximité. Un assemblage de plusieurs cycles pourrait alors jouer le rôle de filtre favorisant le passage des électrons de plus haute énergie.

De façon plus immédiate, ces fils de polythiophène semblent être de bons candidats pour les expériences de transport électronique et d'électroluminescence que nous souhaitons réaliser.

CHAPITRE 4

Transport électronique d'un fil moléculaire suspendu dans une jonction STM

Les jonctions moléculaires, *c.à.d* des molécules uniques connectées à deux électrodes, sont perçues comme l'étape ultime de miniaturisation des composants électroniques organiques [123, 124]. L'intégration de systèmes à molécule unique au sein de circuits électroniques nanoscopiques est un objectif à long terme qui nécessite de comprendre les paramètres qui influencent le transport de charges à travers une jonction moléculaire. Dans ce cadre, le STM représente un outil puissant qui permet la réalisation de contacts molécule-électrodes avec une grande précision [125]. Par exemple, l'effet sur la conductance de petites variations des interfaces molécule-électrode peut être étudié [14–16]. En réalisant avec un STM des jonctions formées d'un fil moléculaire, il devient également possible d'étudier avec précision l'évolution de la conductance avec la longueur du fil suspendu entre la pointe et la surface [12, 13].

Ce chapitre présente l'étude du transport électronique à travers une molécule de polythiophène suspendue dans une jonction STM. Après avoir décrit la procédure qui permet de suspendre le fil, nous discuterons de l'évolution de la conductance de la jonction avec la distance pointe-surface z , et avec la différence de potentiel entre les deux électrodes V . Enfin, nous montrerons que, nos expériences associées à des calculs *ab-initio*, caractérisent l'influence de contraintes mécaniques sur la conductance de la jonction.

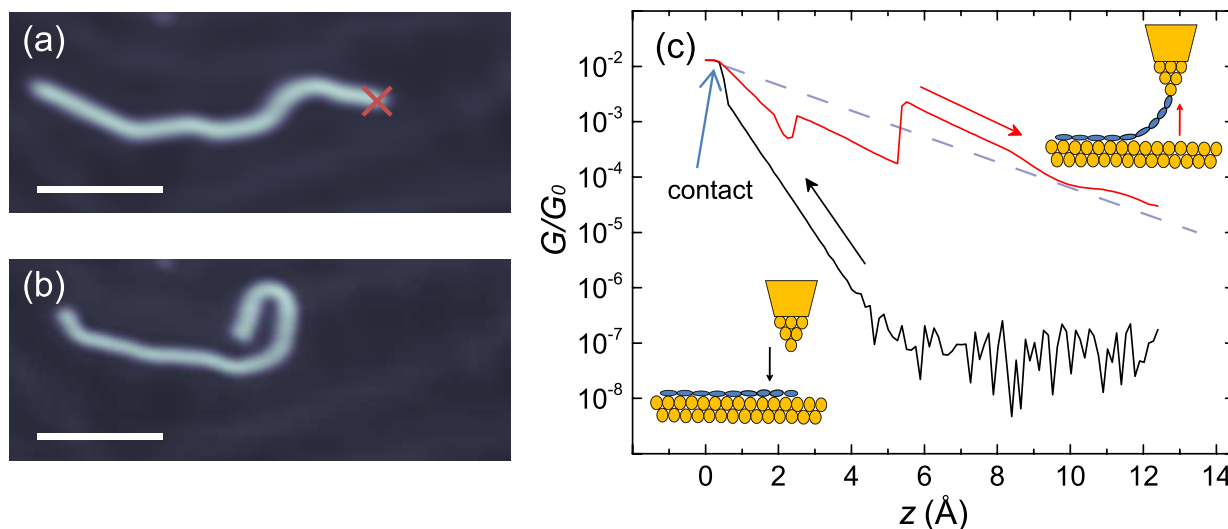


FIGURE 4.1 – **Technique d'accroche du fil moléculaire à la pointe STM** (a)-(b) Images topographique STM d'un fil moléculaire avant (a) et après (b) avoir été manipulé par la pointe STM ($V = 0.1\text{ V}$, $I = 0.1\text{ nA}$, les barres d'échelle blanches représentent 5 nm). La croix rouge représente le point où a été attrapé la molécule. (c) Spectres $G(z)$ enregistrés au cours de la procédure d'approche (spectre noir) et de rétraction (spectre rouge) permettant de suspendre un fil moléculaire entre la pointe et la surface ($V = 0.1\text{ V}$). La ligne pointillée est un ajustement du type $G = G_C \exp(-\beta z)$ de la courbe $G(z)$ rouge (rétraction).

4.1 Manipulation des fils moléculaires par STM

Afin d'étudier un fil moléculaire suspendu entre la pointe et la surface du STM, il est tout d'abord nécessaire d'accrocher l'extrémité du fil, initialement adsorbé sur la surface, à la pointe du STM. La technique de polymérisation utilisée (voir Chapitre 3.2), entraîne la présence de radicaux libres à l'extrémité des fils moléculaires (dissociation des liaisons C-Br). Ces radicaux libres offrent une possibilité de liaison covalente entre l'extrémité de la molécule et les derniers atomes de la pointe (liaison C-Au) [12]. Pour former cette liaison avec la molécule, nous utilisons la même technique que Lafferentz *et al.* pour des fils de polyfluorène [12] : la pointe du STM est positionnée au-dessus de l'une des extrémités d'un fil (croix rouge sur la Fig. 4.1.a), puis approchée jusqu'à la formation d'un contact. Lors de cette procédure, le courant traversant la jonction est mesuré (tension lors de l'approche $V = 0.1\text{ V}$). Cette mesure est présentée sur la Fig. 4.1.c par la courbe noire (spectre de conductance G/G_0 où $G = I/V$ et $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ est le quantum de conductance). Lorsque la pointe est trop éloignée de la surface ($z > 5\text{ \AA}$), le courant est trop faible et nous ne mesurons que du bruit. En dessous de 5 \AA , la conductance

varie exponentiellement avec la distance, comme attendu dans le régime tunnel [8,126]. L'origine des abscisses ($z = 0$) correspond au point de contact entre le dernier atome de la pointe et l'extrémité de la molécule. Sur la courbe, nous observons en ce point une brusque augmentation de la conductance suivie d'un court plateau. Ce comportement est caractéristique de la formation d'un contact entre la pointe STM et une molécule [11, 33, 34]. Au contact, nous mesurons, une conductance G_C comprise entre 0.01 et 0.05 G_0 suivant les cas.

Après avoir atteint ce contact, la pointe est rétractée à sa position d'origine. Au cours de cette rétraction, l'évolution de la conductance est également enregistrée (courbe rouge sur la Fig. 4.1.c). Nous remarquons que celle-ci est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la conductance mesurée lors de l'approche, indiquant que le fil moléculaire est accroché à la pointe du STM. Une fois la molécule suspendue, nous travaillons avec la régulation coupée, ce qui nous permet d'avoir un contrôle précis sur la distance de rétraction z . Dans certains cas, la liaison pointe-molécule peut casser durant la rétraction, et la molécule se réadsorbe sur la surface. La Fig. 4.1.b montre la même molécule qu'en (a) après un tel événement. Celle-ci a été déplacée mais pas détériorée ; la procédure de manipulation n'est donc pas destructive pour la molécule.

4.2 Capacité du fil moléculaire à conduire le courant

4.2.1 Dépendance exponentielle de la conductance

Nous allons maintenant étudier les propriétés de transport du fil moléculaire de polythiophène suspendu. Pour cela, deux paramètres sont ajustables : la distance pointe-surface z et la tension électrique V . Sur la Fig. 4.1.c, nous remarquons que, lorsque la molécule est accrochée, la conductance du fil décroît avec la distance pointe-surface z . La décroissance globale est interrompue par de brusques augmentations de conductance dont l'origine sera discutée plus tard. La décroissance globale peut être ajustée par une fonction du type $G = G_C \exp(-\beta z)$ (ligne pointillée). Le paramètre G_C correspond à la conductance au contact et dépend principalement de la nature des interfaces molécule-électrode [14,127]. Le second paramètre β est la constante de décroissance exponentielle qui traduit la capacité du fil moléculaire à conduire le courant.

Différents travaux théoriques ont prédit cette décroissance exponentielle de la conductance [128–130]. Ce phénomène est également observé expérimentalement par des méthodes de "break junction" [131, 132], et par STM sur des fils moléculaires de natures différentes [12, 13]. Pour le polythiophène, nous mesurons $\beta = 0.40 \pm 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ à $V = 0.1 \text{ V}$. Cette valeur est proche

de celle calculée par Magoga *et al.* pour le même système (0.33 \AA^{-1}) [130]. Ce comportement du courant avec la distance peut être comparé à un régime tunnel [128]. Cependant, pour une jonction tunnel sans molécule (courbe noire de la Fig. 4.1.c), le coefficient β est beaucoup plus grand ($\approx 2.4 \text{ \AA}^{-1}$). En première approximation, on peut finalement considérer la jonction moléculaire comme une jonction tunnel, avec une hauteur de barrière Φ fortement abaissée par la présence des états moléculaires, par rapport à la même jonction sans molécule.

4.2.2 Evolution de β avec la tension

Les expériences présentées dans la partie précédente sont réalisées avec une tension faible ($V = 0.1 \text{ V}$) *c.à.d.* dans le gap ou hors résonance avec les orbitales moléculaires. La Fig. 4.2.a présente des courbes $G(z)$ avec une même molécule de polythiophène suspendue dans la jonction, pour différentes tensions $0.1 \text{ V} < V < 1.9 \text{ V}$. Les courbes d'approche et de rétraction de la Fig. 4.1.c y sont également présentées (courbes noire et rouge). Nous observons que, quelle que soit la valeur de V , les courbes de conductance peuvent être ajustées par des fonctions du type $G = G_c \exp(-\beta z)$ (ligne pointillée). Nous observons que la pente (β) de ces droites d'ajustement (G/G_0 est en échelle logarithmique) diminue quand la différence de potentiel augmente. L'évolution de β avec V (points verts en Fig. 4.2.b) confirme cette observation pour les deux polarités (β décroît de 0.4 à 0.1 \AA^{-1}).

Sur la même figure, des spectres dI/dV enregistrés avec un fil suspendu sont présentés pour différentes hauteurs z . Sur ces spectres, nous observons plusieurs résonances : pour $V < 0$, le signal dI/dV augmente fortement vers -1 V ; pour $V > 0$, une première résonance apparaît vers $+1.4 \text{ V}$ qui s'atténue quand z augmente, puis une seconde vers $+2 \text{ V}$. Nous notons une corrélation entre ces spectres dI/dV et l'évolution de β : ce dernier diminue quand le signal dI/dV augmente. Ce phénomène observé récemment pour des nanorubans de graphène [13], s'explique par le passage progressif d'un régime de transport non-résonant à résonant *c.à.d.* faisant intervenir les orbitales moléculaires du fil [128]. En condition de résonance, la capacité du fil moléculaire à conduire le courant augmente et se rapproche d'un fil idéal ($\beta \rightarrow 0$ *c.à.d.* résistance invariante avec la longueur du fil) [13, 130]. Dans un tel cas, c'est alors le couplage entre la molécule et les électrodes qui limite la conductance de la jonction ($G_c \approx 0.01 G_0$). Nous allons maintenant discuter de la nature de ces résonances qui jouent un rôle important dans la capacité du fil à conduire le courant.

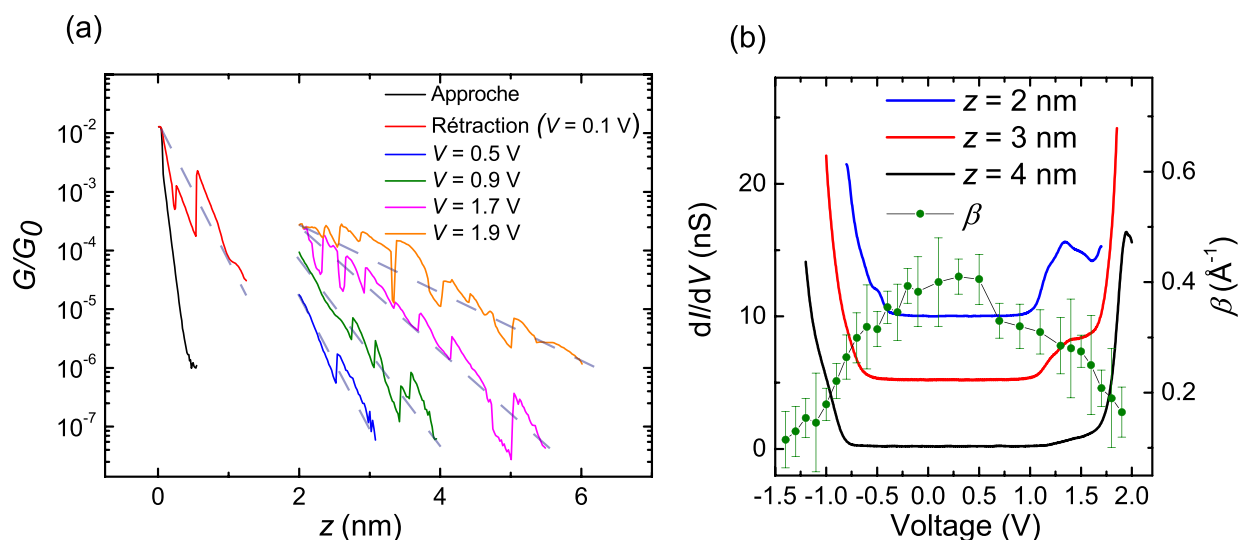


FIGURE 4.2 – **Effet de V sur les propriétés de conductance de la jonction** (a) Courbes $G(z)$ pour différentes tensions V avec un fil de polythiophène suspendu entre la pointe et la surface. La courbe noire est enregistrée avant l'accroche du fil (sans molécule). La référence des abscisses ($z = 0$) correspond au contact entre la pointe et la molécule lors de l'accroche. Les lignes pointillées sont des ajustements des courbes $G(z)$ par fonctions de types $G = G_C \exp(-\beta z)$. (b) Spectres dI/dV avec un fil suspendu pour différentes valeurs de z (traits) et coefficient β en fonction de V obtenu par les ajustements présentés en (a). Les barres d'erreurs sur β prennent en compte l'écart type entre les mesures sur différents fils et l'incertitude sur la fonction d'ajustement. Les spectres dI/dV sont décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

4.3 Spectroscopie dI/dV en contact

4.3.1 Modèle

Nous souhaitons associer à chaque résonance dans les spectres dI/dV de la Fig. 4.2.b à une orbitale moléculaire (occupée, inoccupée). L'interprétation des spectres dI/dV avec une molécule suspendue entre la pointe et la surface est différente du cas d'une jonction tunnel sans contact (*cf.* étude spectroscopique du chapitre 3). La Fig. 4.3 compare ces deux conditions de mesure pour un fil moléculaire modélisé par un seul état électronique inoccupé Π ayant une énergie ϵ_0 à tension nulle .

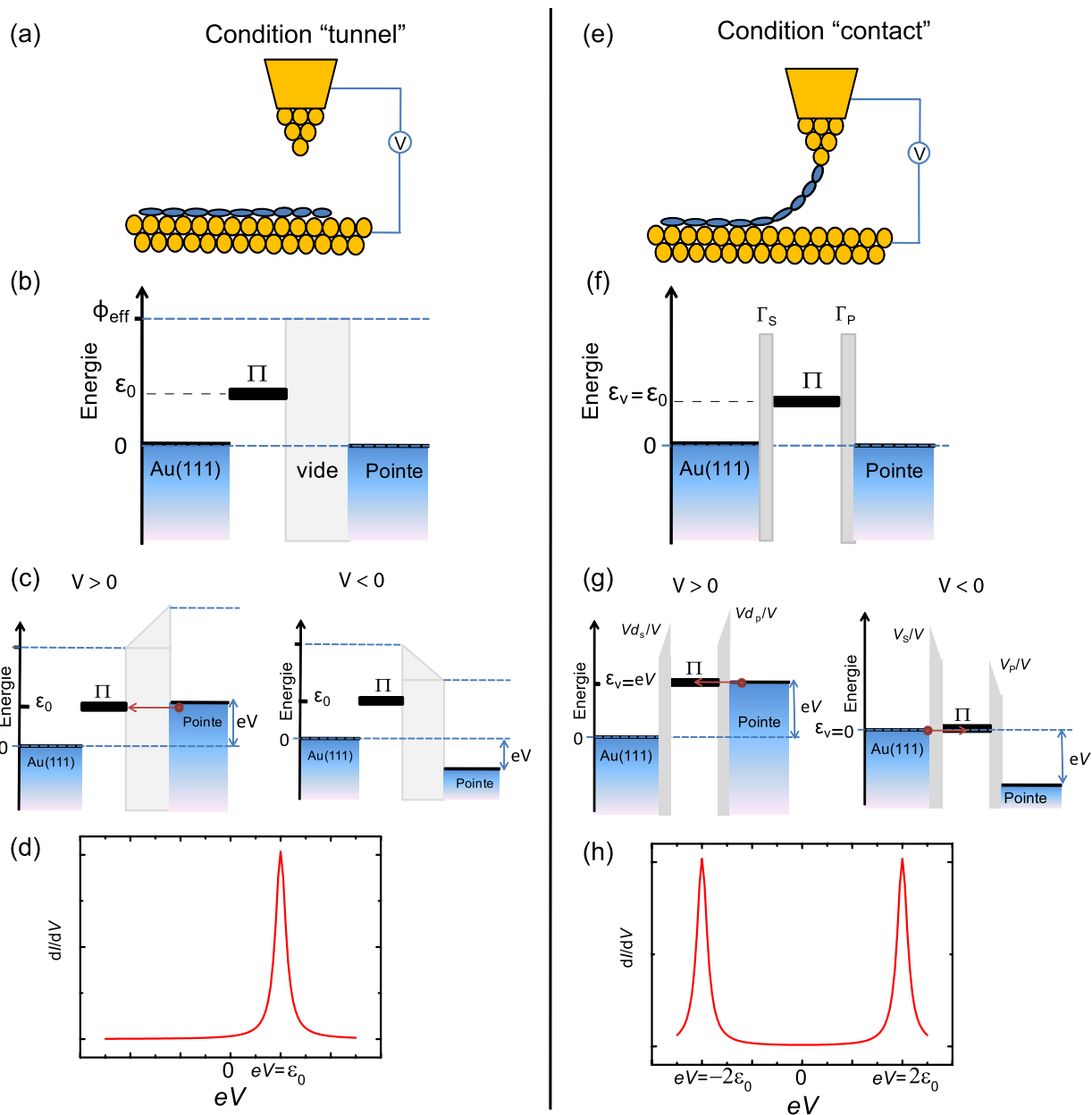


FIGURE 4.3 – **Comparaison entre spectroscopie tunnel et en contact.** (a) Schéma pour un modèle de jonction en condition tunnel. Diagrammes en énergie à $V = 0$ (b) et $V \neq 0$ (c) pour la jonction tunnel modèle présentée en (a). Le fil moléculaire adsorbé sur la surface est représenté par un seul état électronique Π (état inoccupé) avec une énergie ϵ_0 . (d) Allure du spectre dI/dV associé au modèle présenté en (b). (e) Schéma pour un modèle de jonction en condition contact. Diagrammes en énergie à $V = 0$ (f) et $V \neq 0$ (g) pour la jonction modèle présentée en (e). Le fil moléculaire suspendu est représenté par un seul état électronique Π (état inoccupé) avec une énergie ϵ_v dépendant de V . (h) Allure du spectre dI/dV associé au modèle présenté en (f) pour une répartition de chute de potentiel symétrique aux interfaces.

Cas d'une jonction tunnel

La Fig. 4.3b présente le diagramme en énergie à tension nulle pour le cas d'une jonction tunnel avec une molécule adsorbée sur la surface (Fig. 4.3a). Sur ce diagramme, la molécule est modélisée par un état électronique Π d'énergie ϵ_0 . Nous considérons le niveau de Fermi de la surface comme référence ($E_F = 0$). La barrière tunnel de hauteur Φ_{eff} résultant du vide entre la pointe et la molécule est représentée par un rectangle gris. Lors de l'application d'une différence de potentiel entre la pointe et la surface (Fig. 4.3.c), toute la chute de potentiel se produit dans la barrière tunnel. Par conséquent, le niveau électronique Π est fixe par rapport au niveau de Fermi la surface (chute de potentiel négligeable entre les deux) et seule l'application d'une tension $V \geq \epsilon_0$ permettra le passage d'électron par cet état. Dans le spectre dI/dV , cet état électronique sera caractérisé par un pic à une énergie $eV = \epsilon_0$ (Fig. 4.3.d). Pour les mesures spectroscopiques de molécules sur surface comme celles présentées dans le chapitre 3, il est ainsi aisé d'associer un pic de spectre dI/dV à un état moléculaire (occupé ou inoccupé) et de déterminer son énergie.

Cas d'une jonction contact

Pour le cas d'une molécule directement connectée à deux électrodes (Fig. 4.3e-h), la situation est différente : il n'y a plus de barrière tunnel résultant du vide entre la pointe et la molécule. Il n'est dès lors plus trivial de déterminer où se répartit la chute de potentiel. Pour modéliser ce système, nous considérons des paramètres Γ_S et Γ_P qui définissent la force du couplage entre la molécule et les électrodes (respectivement la surface et la pointe). Ces paramètres sont des grandeurs énergétiques qui déterminent la durée de vie de l'état résonant [133]. En faisant l'approximation d'un fil idéal ($\beta \rightarrow 0$), toute la chute de potentiel se produit alors aux interfaces qui se comportent comme de petites barrières tunnels (Fig. 4.3f) [2, 130, 134, 135]. Lors de l'application d'une différence de potentiel entre la pointe et la surface, la répartition de la chute de potentiel entre les deux interfaces Vd_s et Vd_p (respectivement surface et pointe) dépend du ratio entre les deux paramètres de couplage Γ_S et Γ_P tel que :

$$Vd_s = V \frac{\Gamma_P}{\Gamma_S + \Gamma_P} \quad \text{et} \quad Vd_p = V - Vd_s = \frac{\Gamma_S}{\Gamma_S + \Gamma_P} V. \quad (4.1)$$

La conséquence principale de cette répartition de la chute de potentiel entre les deux interfaces ¹

1. Notons que ce modèle est très similaire à celui de double barrière tunnel utilisé pour des molécules

est que l'énergie de l'état II (ϵ_v) varie avec la tension V :

$$\epsilon_v(V) = \epsilon_0 + Vd_s(V) \quad , \quad (4.2)$$

Cet état II participe alors au transport électronique à tension négative (lorsque $\epsilon_v \leq 0$) et à tension positive (lorsque $\epsilon_v \leq eV$) (voir les deux cas sur la Fig. 4.3.g). Dans un spectre dI/dV , deux résonances résultant de II seront alors mesurées. La Fig. 4.3.h présente l'allure du spectre dI/dV pour ce modèle à un état, avec un couplage symétrique ($Vd_s = Vd_p = \frac{V}{2}$). Ce spectre présente deux pics à des énergies de $eV \pm 2\epsilon_0$ résultant du même état électronique. Dans le cas d'un système moléculaire, l'état discret II est remplacé par une densité d'état $\rho(E, V)$ composée d'orbitales occupées et inoccupées dont la distribution en énergie est, a priori, inconnue. Par ailleurs, la position de ces orbitales dans le spectre dI/dV est fortement influencée par le rapport de la chute de potentiel, pas nécessairement symétrique, aux interfaces. Nous comprenons alors que déterminer la nature d'une résonance (occupée ou inoccupée) n'est pas immédiat.

4.3.2 Interprétation des spectres dI/dV

La Fig. 4.4.a présente des spectres dI/dV obtenus avec différentes molécules pour une même distance pointe-molécule $z \approx 4$ nm. Pour ces spectres, trois résonances principales peuvent être observées à $V \approx -1$ V, $V \approx +1.4$ V et $V \approx +2$ V (similaires à celles de la Fig. 4.2.b). Seules les intensités relatives de ces résonances varient sensiblement.

La Fig. 4.4.b présente une série de spectres dI/dV enregistrés avec une même molécule suspendue dans la jonction, mais pour différentes hauteurs z . Nous observons que la résonance vers $+1.4$ V s'atténue quand z augmente, au point de ne plus être visible pour $z = 5.9$ nm, le courant devenant trop faible pour que l'orbitale puisse être résolue dans le spectre. Nous observons également un léger déplacement (± 0.1 V) non monotone avec z du pic vers $+1.9$ V. Hormis cela, très peu de différences sont à noter.

Nous avons donc 3 résonances dont les intensités relatives varient d'une molécule à l'autre et avec la distance pointe-surface. La position en énergie de ces résonances est beaucoup plus reproductible et ne varie que légèrement d'un cas à l'autre. Avec ces seules informations, il n'est pas possible de conclure quant à la nature (HOMO, LUMO ...) de ces états. Néanmoins, l'asymétrie des spectres par rapport au niveau de Fermi nous permet déjà de déduire que la

découplées par de fines couches isolantes [136]

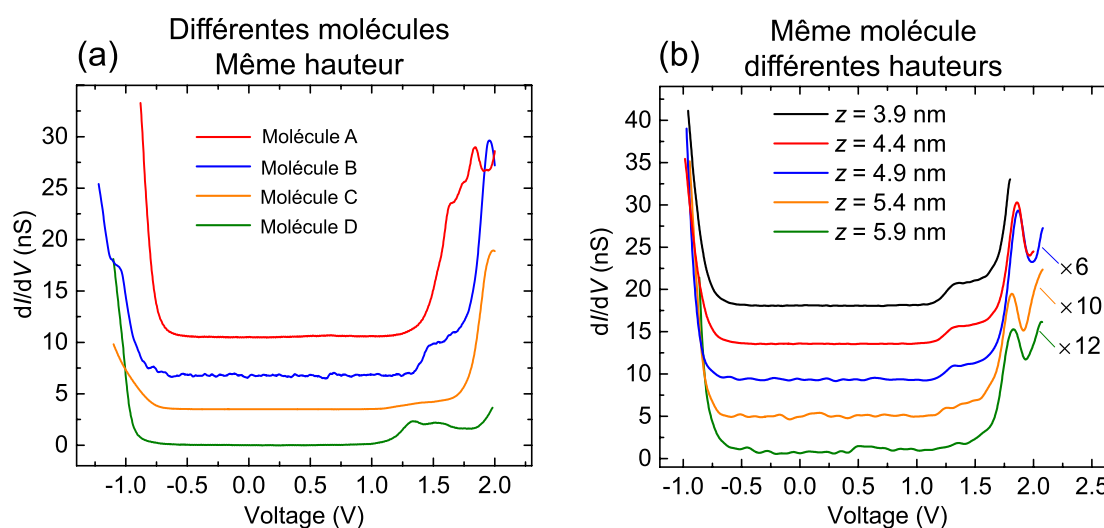


FIGURE 4.4 – Influence de la molécule et de z sur les spectres dI/dV . (a) Spectres dI/dV pour différents fils moléculaires suspendus pour une hauteur $z \approx 4$ nm. (b) Spectres dI/dV pour différentes hauteurs z enregistrés avec un même fil moléculaire suspendu. En (a) et (b) les spectres sont décalés en verticalement pour une meilleure lisibilité.

répartition de la chute de potentiel doit être asymétrique [2]. Cette discussion sera approfondie dans le chapitre suivant, où les mesures d'électroluminescence nous apporteront des informations supplémentaires permettant de déterminer l'origine des résonances mesurées dans les spectres dI/dV .

4.4 Evolution des propriétés de conductance sous l'effet de contraintes mécaniques

Sur la Fig. 4.1.c, nous remarquons que lorsqu'un fil de thiophène est suspendu entre la pointe et la surface du STM, la courbe $G(z)$ présente de brusques augmentations de conductance ("sauts de conductance"). Ce phénomène est identifiable sur toutes les courbes $G(z)$ de la Fig. 4.2.a, quelle que soit la distance z ou la tension V appliquée. Afin de mieux comprendre l'origine de ce phénomène, nous avons tenté de déterminer la distance moyenne Δz séparant deux sauts successifs. La Fig. 4.5.b présente un histogramme des valeurs de Δz pour 418 événements enregistrés sur plus de 50 fils moléculaires différents. En ajustant cet histogramme avec des fonctions gaussiennes, nous observons deux maxima pour $z \approx 3 \text{ \AA}$ et $z \approx 6 \text{ \AA}$.

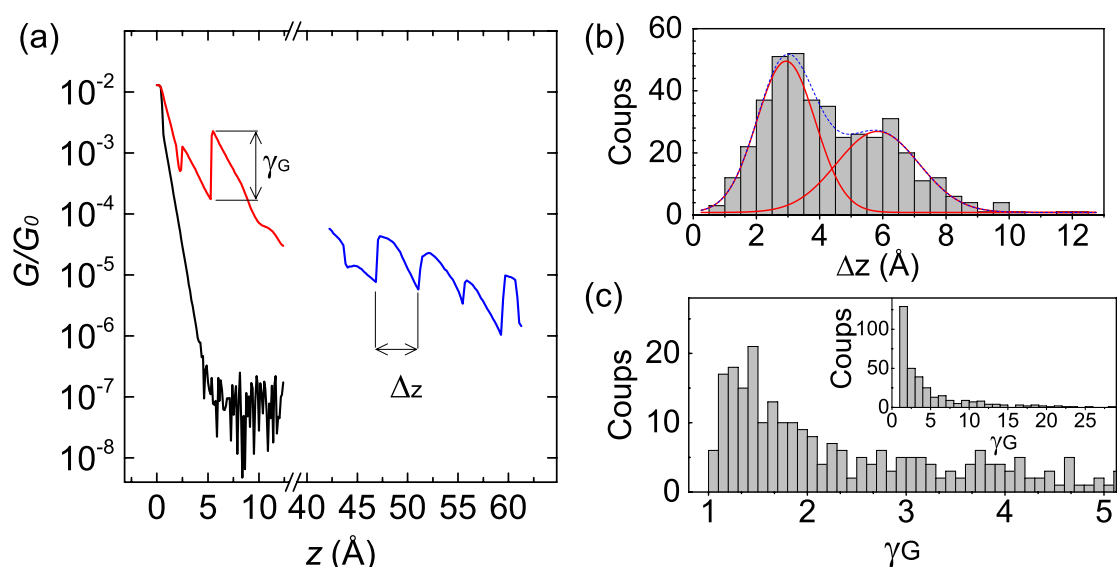


FIGURE 4.5 – **Statistique sur les sauts de conductance dans les courbes $G(z)$.** (a) Courbes $G(z)$ sans molécule suspendue (courbe noire) et avec une molécule suspendue (courbe rouge : $V = 0.1$ V et courbe bleue $V = -1$ V). (b) Histogramme de la distance entre deux sauts de conductance successifs (Δz en (a)). Les courbes rouges sont des ajustements de l'histogramme avec des fonctions gaussiennes. (c) Histogramme du ratio entre la conductance avant et après les sauts de conductances (γ_G en (a)). L'encart présente un histogramme similaire pour une plus grande plage de valeurs.

Ces valeurs sont très proches de la distance séparant deux (3.8 \AA) ou trois (7.6 \AA) bases de thiophène dans le polymère [102, 103]. Cela suggère que ces sauts de conductance résultent du détachement des bases de thiophène de la surface. Par conséquent, lors du détachement d'une base de thiophène, la longueur du fil suspendu augmente, et ceci est corrélé à une brusque augmentation de la conductance. Ce phénomène est en contradiction avec le modèle (vérifié précédemment) qui associe une dépendance exponentielle du courant avec la longueur du fil suspendu dans la jonction. Notons que l'accroissement de la conductance est variable d'un saut à l'autre. La Fig. 4.5.c présente l'histogramme du ratio de la conductance mesurée après et avant le saut (γ_G). Nous remarquons que les occurrences les plus importantes sont pour $1 \leq \gamma_G \leq 2$ (40 % des sauts), mais que des valeurs de γ_G plus importantes (jusqu'à 30) sont également fréquemment mesurées.

Afin de comprendre ce qui influence la conductance lors du détachement du fil moléculaire de la surface, des calculs *ab initio*² reproduisant l'expérience ont été réalisés. Pour cela, un octothiophène connecté à une surface et une pointe en or est considéré. Dans la configuration initiale, quatre bases de thiophène sont adsorbées sur la surface, les quatre autres sont suspendues entre la pointe et la surface, et une liaison covalente Au-C fixe l'extrémité du fil à la pointe (Fig. 4.6.a). La jonction est relaxée pour obtenir son état d'équilibre, puis la transmission $T(E)$ est calculée en utilisant le formalisme des fonctions de Keldysh-Green hors équilibre prenant en compte des diffusions multiples [15, 143]. Après ce calcul, la pointe est relevée de 0.4 \AA puis le système est à nouveau relaxé et la transmission calculée. Cette procédure est effectuée pour 14 configurations différentes correspondant à une rétraction totale de 5.2 \AA par rapport à la configuration initiale.

Les Fig. 4.6.b et c présentent respectivement la valeur de la transmission à $E = E_F$ et la différence d'énergie par rapport à la configuration la plus stable calculée pour les différentes configurations durant la rétraction de la pointe. En trois occasions, une augmentation de la transmission est observée lors d'un changement de configuration ($1 \rightarrow 2$; $5 \rightarrow 6$ et $13 \rightarrow 14$). Pour ces sauts de conductance calculés, les valeurs de Δz (0.16 \AA : $2 \rightarrow 6$, et 0.32 \AA : $6 \rightarrow 14$) et de γ_G (respectivement de 1.35, 1.19 et 1.34 pour les sauts $1 \rightarrow 2$; $5 \rightarrow 6$ et $13 \rightarrow 14$) sont dans

2. Les calculs ont été réalisés avec Yannick Dappe en collaboration avec Cesar Gonzalez et Hervé Bulou à l'aide du code de calcul Fireball. Fireball est un code de dynamique moléculaire *ab initio* en liaisons fortes développé en 1989 par Sankey et Niklewski [137]. Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) formulée dans le cadre de l'approximation locale de la densité (LDA) [138]. Les équations de Kohn-Sham, permettant de déterminer la distribution des électrons dans les systèmes considérés, sont résolues dans le cadre de l'approximation de Harris-Foulkes [139, 140]. Ceci permet de réaliser des simulations des matériaux à l'échelle mésoscopique tout en gardant des temps de calculs raisonnables. [141, 142]

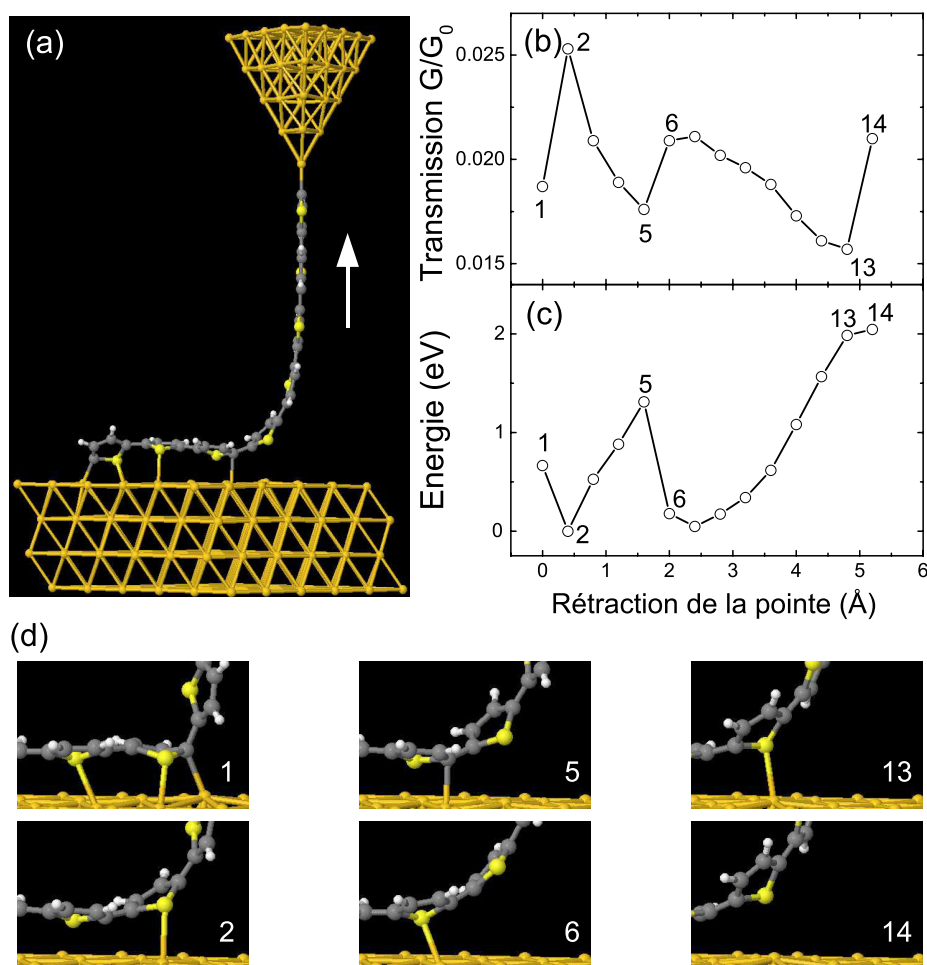


FIGURE 4.6 – Calculs DFT : Evolution de la transmission et de l'énergie lors du tirage (a) Représentation graphique de la jonction considérée pour les simulations. Transmission à $E = E_F$ (b) et énergie calculées pour 14 configurations (distances pointe-surface) différentes. (d) Vues élargies de l'interface surface-molécule pour les configurations avant et après les sauts de conductance observés en(c).

la gamme des valeurs mesurées expérimentalement (distributions des Fig. 4.5.b et c). Notons qu'en parallèle de ces augmentations de conductance, l'énergie totale de la jonction diminue ($1 \rightarrow 2$ et $5 \rightarrow 6$) ou se stabilise ($13 \rightarrow 14$). Entre deux sauts de conductance, la transmission diminue et l'énergie augmente continuellement. En Fig. 4.6.d, nous présentons des vues élargies de l'interface surface-molécule pour chaque configuration, avant et après une augmentation de transmission. Dans chacun de ces cas, nous observons un changement important de la géométrie de l'interface, qui correspond à la rupture d'une liaison entre un atome de la surface Au(111) et un atome de carbone ($1 \rightarrow 2$; $5 \rightarrow 6$) ou de soufre ($13 \rightarrow 14$).

Ces calculs confirment que ces sauts de conductance sont corrélés au détachement successif de sous-structures de la molécule de la surface (pas nécessairement par unité de thiophène entière ce qui peut expliquer la distribution assez large sur l'histogramme des Δz). Intuitivement, on comprend que durant le processus de tirage de la molécule, celle-ci subit des contraintes mécaniques qui réduisent sa capacité à conduire le courant. Lorsque les contraintes deviennent trop importantes, une partie de la molécule se détache, ce qui relâche les contraintes dans le fil [18], qui récupère une meilleure capacité à conduire le courant. Nos résultats montrent que cet effet compense largement la perte de conductance liée à l'augmentation de la longueur du fil dans la jonction. Il y a donc clairement une corrélation entre contraintes mécaniques et conductance. Cependant, la manière dont ces contraintes affectent la conductance, reste à éclaircir.

La Fig. 4.7.a présente les spectres de transmission en fonction de l'énergie ($T(E)$) calculés pour les configurations juste avant et après les trois sauts de conductance observés en Fig. 4.6.b. Sur ces courbes, les états HOMO (≈ -0.5 eV) et LUMO (≈ 1.7 eV) sont facilement identifiables. A l'exception d'un déplacement vers les basses énergies, les orbitales occupées (HOMO) évoluent très peu. Par contre, pour les trois sauts de conductance, les spectres $T(E)$ révèlent d'importants changements dans la forme, le nombre et l'intensité des résonances associées aux LUMO, avec pour conséquence une modification de la transmission dans le gap.

De telles variations peuvent résulter de la modification des interfaces entre la molécule et les électrodes qui contrôlent l'injection de charges dans la jonction, ou de la réduction de la conjugaison le long du fil avec l'élongation des liaisons atomiques. Pour examiner ces hypothèses, nous comparons les distances inter-atomiques de différentes liaisons du fil moléculaire avant (5) et après (6) un saut de conductance (tableau en Fig. 4.7.b). Toutes les distances inter-atomiques diminuent. Les baisses les plus importantes sont calculées pour la liaison Au-C entre la pointe et la première base de thiophène avec $\approx 4.4\%$ de différence, et pour les liaisons C-C

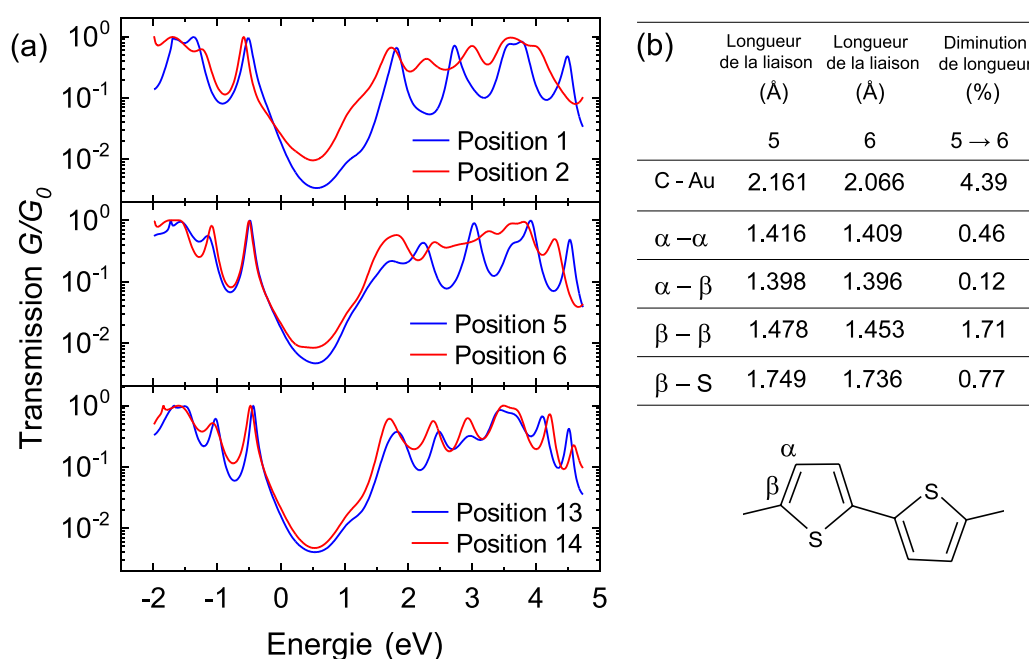


FIGURE 4.7 – **Contraintes mécaniques et sauts de conductance** (a) Spectres $T(E)$ calculés pour les différentes configurations avant (bleus) et après (rouges) les sauts de conductances observés pour $T(E = E_F)$ (b) Tableau présentant les distances inter-atomiques de la molécule suspendue pour les configurations, 5 (avant un saut) et 6 (après un saut) et la diminution (en %) de ces liaisons entre les configurations 5 et 6.

entre les bases de thiophène ($\beta - \beta$) de $\approx 1.7\%$. Avec plusieurs liaisons impliquées, il est plus difficile de quantifier les changements de l'interface surface-molécule. L'angle entre les parties de la molécule suspendue et adsorbée sur la surface peut également modifier le transport de la jonction. Afin de quantifier le rôle de l'élongation de chacune des liaisons sur les sauts de conductance, des calculs complémentaires de la transmission ont été réalisés lors de l'étirement de sous-parties de la molécule (liaisons Au-C, $\beta - \beta$). Ces simulations nous montrent que l'élongation de chacune de ces liaisons modifie notablement la conductance, mais que l'impact d'une seule ne suffit pas à reproduire l'intensité des sauts de conductance.

Nous en concluons que les sauts de conductance dans les spectres $G(z)$ expérimentaux sont le résultat de l'ensemble des contraintes mécaniques subies par la molécule lors de son détachement de la surface. Lorsque une sous-partie de cette molécule se détache, le relâchement des contraintes mécaniques accroît la conjugaison du système et le couplage entre la molécule et les électrodes, améliorant ainsi les propriétés de conduction de la jonction. Les simulations réalisées montrent des sauts de conductance relativement modérés ($1 < \gamma_G < 2$), correspondant au cas le plus souvent mesuré expérimentalement (40 % sur l'histogramme en Fig. 4.5.c). Pour expliquer les valeurs de γ_G plus élevées (jusqu'à 30) nous supposons que des modifications géométriques plus complexes, comme par exemple des phénomènes de torsion entre les bases de thiophène, entraînent une forte réduction de la conjugaison le long du fil [144]. Ces effets ne sont pas observés dans nos simulations, probablement parce que nous considérons une molécule assez courte (8 bases de thiophène) avec une géométrie d'adsorption linéaire sur la surface. Lors de nos expériences, les molécules sont beaucoup plus longues (plusieurs dizaines de bases) et avec une adsorption sur la surface plus complexe (voir Chapitre 3 et Fig. 4.1.b). Dans ces conditions, les contraintes mécaniques sont susceptibles de modifier la transmission des fils de manière plus drastique que ne le montrent les simulations de notre cas simple.

Ces variations de contraintes mécaniques peuvent également expliquer les légers changements dans les spectres dI/dV expérimentaux (Fig. 4.4). En effet, des changements dans le rapport des chutes de potentiel (rapport du couplage entre les électrodes) et dans les propriétés de conjugaison (augmentation ou diminution du gap [114]) peuvent modifier l'allure de ces spectres dI/dV .

4.5 Résumé et conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté notre étude des propriétés électroniques d'un fil de polythiophène suspendu entre la pointe et la surface d'un STM. A l'instar de travaux similaires avec du polyfluorène [12] et des nanorubans de graphène [13], une décroissance exponentielle du courant avec la distance pointe-surface est observée. Ce comportement peut être quantifié par un coefficient de décroissance exponentielle β , qui détermine la capacité intrinsèque du fil à conduire le courant. Nous montrons que la capacité du fil à conduire le courant s'améliore lorsque la tension V appliquée permet d'atteindre un régime de transport résonant (participation des orbitales moléculaires au transport). A ce stade, il n'est pas possible de déterminer l'origine de ces résonances, car avec la molécule directement en contact avec la pointe et la surface, la répartition de la chute de potentiel dans la jonction n'est pas connue.

Les courbes $G(z)$ montrent de brusques augmentations de conductance, en contradiction avec la décroissance attendue de la conductance avec z . Grâce à des calculs abinitio, nous déduisons que ces sauts de conductance sont la conséquence du relâchement des contraintes lorsqu'une sous-partie de la molécule se détache de la surface. On a montré que les paramètres de couplages aux électrodes et de conjugaison de la molécule, dont dépend la conductance de la jonction, sont fortement influencés par ces variations de contraintes.

Dans le cas des travaux similaires avec du polyfluorène [12] et des nanorubans de graphène [13], les courbes de conductance $G(z)$, ne présentent pas de tel saut de conductance. Cependant, ces systèmes sont plus rigides que le polythiophène, et donc moins susceptibles de s'étirer sous l'effet des contraintes. Dès lors, le polythiophène peut se présenter comme un composant électronique dont les propriétés de conductance peuvent être contrôlées mécaniquement.

Enfin, pour les travaux présentés dans ce chapitre, nous considérons la jonction moléculaire comme un système stable (une distance z , une tension V , une valeur de conductance). Or, expérimentalement cette stabilité n'existe pas toujours. En effet, nous pouvons parfois observer des oscillations de la conductance (effet de "switch" entre deux valeurs de G) alors même que la position de la pointe et la tension ne varient pas. Cet effet de "switch" parfois très reproductible, suggère plusieurs états métastables pour la molécule, avec modification des propriétés électroniques entre ces états. Ce phénomène certainement relié à des variations de contraintes mécaniques mériterait une étude approfondie, en combinant ces mesures de transport avec des mesures de force par AFM.

CHAPITRE 5

Electroluminescence de la jonction moléculaire

Contrôler la luminescence d'une molécule unique directement connectée à deux électrodes représente une étape importante pour le développement de l'optoélectronique moléculaire [22]. Un obstacle important à la réalisation de cet objectif est le fort couplage entre la molécule et les électrodes, avec pour conséquence une inhibition ("quenching") des phénomènes d'émission intrinsèques à la molécule [71, 76, 77]. Pour contourner ce problème, nous proposons d'utiliser les fils moléculaires de polythiophène que nous avons décrits dans le précédent chapitre. Nous faisons ici l'hypothèse que, si les extrémités de ce fil sont en contact direct avec les électrodes, la partie suspendue du fil est, quant à elle, suffisamment découplée pour que des propriétés de luminescence intrinsèques à la molécule (fluorescence) puissent être observées. L'objectif de ce chapitre est donc d'observer et de contrôler les phénomènes d'électroluminescence de fils moléculaires de polythiophène suspendus entre la pointe et la surface du STM (Fig. 5.1).

5.1 Description des mesures

Nous présentons dans ce chapitre les spectres en énergie des photons émis par une jonction tunnel, avec ou sans fil moléculaire suspendu, dans une gamme en énergie de photons entre 1 et 3 eV. Ces spectres sont enregistrés avec le dispositif décrit précédemment.

Lorsque le fil moléculaire est suspendu entre la pointe et la surface, les spectres optiques sont enregistrés avec le système de régulation désactivé (distance pointe-surface z fixe) et à

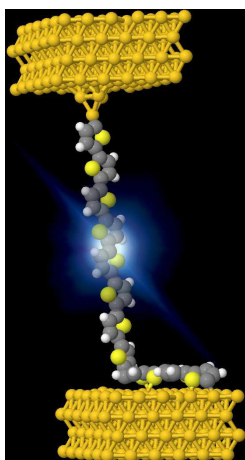


FIGURE 5.1 – **Vue artistique de la jonction moléculaire.**

une tension V donnée. Considérant un taux de détection de l'ordre de 2 à 5 %, un rendement d'émission inférieur à 10^{-4} photon/électron, un courant I passant dans la jonction compris entre 0.5 et 10 nA, les durées d'acquisition nécessaires pour obtenir des spectres avec un rapport signal/bruit suffisant varient entre 1 et 10 minutes. Pour une **même jonction moléculaire**, des spectres de photons sont réalisés pour différentes tensions V et différentes distances pointe-surface z . Entre chaque spectre optique, des spectres dI/dV comme ceux présentés dans le chapitre précédent sont enregistrés.

5.2 Observations expérimentales

5.2.1 Premières expériences et dépendance avec la polarité

Le spectre d'électroluminescence présenté en Fig. 5.2.a a été enregistré avec une molécule suspendue dans la jonction. Ce spectre brut, sans normalisation par le courant ou le temps d'acquisition, est obtenu pour une tension $V = +1.6$ V, un courant de $I = 0.6$ nA, une hauteur $z = 2.3$ nm avec un temps d'acquisition de 5 minutes. Ce spectre nous montre que l'électroluminescence d'une jonction formée d'un fil moléculaire suspendu entre la pointe STM et la surface est mesurable. Nous observons qu'en dessous de 770 nm, il n'y a pas d'émission (flèche noire). Cette longueur d'onde équivaut à une énergie de photon de 1.6 eV, correspondant justement à la tension appliquée. Les photons ne peuvent en effet avoir une énergie supérieure à celle des électrons traversant la jonction ($h\nu < eV$) (cf. chapitre 2).

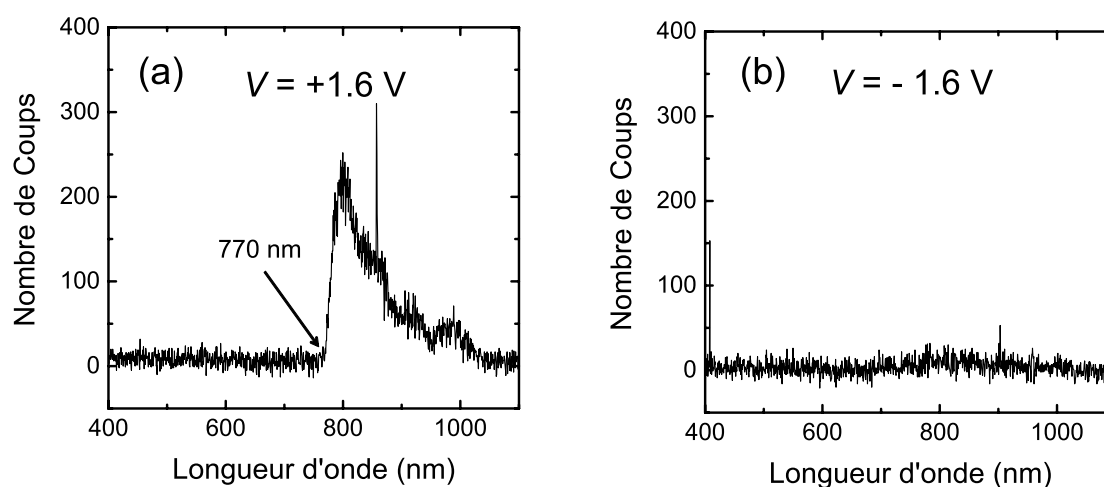


FIGURE 5.2 – **Spectres d'émission bruts pour des polarités différentes.** Spectres d'émission de photons enregistrés pour une même molécule, une même distance pointe-surface ($z = 2.3$ nm) et pour une même durée d'acquisition $t = 5$ min. (a) Spectre réalisé avec une polarité positive $V = +1.6$ V (surface comme référence) et un courant de $I = 0.6$ nA. (b) Spectre réalisé pour une tension négative $V = -1.6$ V et un courant de $I = 30$ nA.

Le spectre présenté en Fig. 5.2.b est obtenu avec la même molécule qu'en (a), la même distance pointe-surface z , pour une même durée mais avec une polarité opposée ($V = -1.6$ V). Nous observons que le nombre de photons émis est quasiment nul. Notons que le courant mesuré lors de cette acquisition est de $I = 30$ nA (contre 0.6 nA à tension positive). Le rendement d'émission de la jonction (nombre de photons émis par rapport au nombre d'électrons traversant la jonction) est donc fortement dépendant de la polarité. Il est possible de quantifier ces rendements d'émission (η_e) à partir de la formule suivante :

$$\eta_e = \frac{N_{coups} * \eta_d}{I/e} \quad , \quad (5.1)$$

où N_{coups} est la somme de tous les photons détectés par la caméra CCD dans la gamme 400-1000 nm, η_d l'efficacité de détection du système calculée dans le chapitre 1 (comprise entre 2 et 5%), I le courant, et e la valeur absolue de la charge de l'électron. La Fig. 5.3 présente l'évolution de ce rendement d'émission avec la tension. Pour les tensions positives, ce rendement d'émission est de l'ordre de 10^{-7} photon/électron à 1.4 V, puis augmente progressivement avec la tension pour atteindre environ 10^{-5} à 2.2 V. Pour la polarité opposée, il est de l'ordre de 10^{-9} photon/électron.

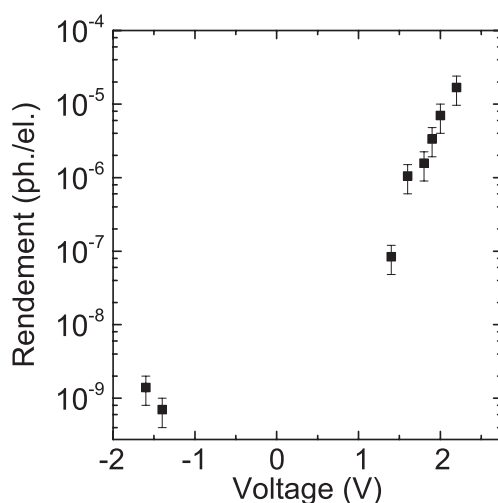


FIGURE 5.3 – **Rendement d’émission en fonction de V** . Evolution du rendement d’émission de la jonction moléculaire en fonction de V dans la gamme de photons 400-1000 nm. Les barres d’erreur sont obtenues à partir des estimations basse et haute de détection calculées dans le Chapitre 1.

Cette forte dépendance de l’émission avec la polarité nous apporte une information importante. L’émission de photons induite par STM étant le résultat de deux contributions, électronique et plasmonique (*cf.* chapitre 2, Eq.(2.4)), et la contribution plasmonique étant indépendante de la polarité [54], cette forte variation du rendement d’émission avec la polarité nous indique que les états électroniques du fil moléculaire interviennent dans le processus d’émission. Pour la suite des expériences, nous nous concentrons sur les résultats obtenus avec une polarité positive, pour laquelle le rendement d’émission est significatif.

5.2.2 Dépendance en énergie

Pour mieux comprendre le rôle des états électroniques de la jonction dans le processus d’émission, nous allons étudier la dépendance en énergie des spectres d’émission et son évolution avec la tension. La Fig. 5.4.a présente une série de spectres normalisés par le temps et le courant, enregistrés avec **la même molécule suspendue dans la jonction**, pour des tensions V entre 1.4 V et 2.2 V. Entre chaque spectre, la distance z est ajustée (entre 3 et 5 nm)¹, afin de

1. Comme nous l’avons vu dans le chapitre précédent, l’effet de z sur la structure électronique de la jonction (dI/dV) est faible. On peut supposer, que l’effet de z sur la contribution électronique de l’émission de photons sera lui aussi assez faible. Ce sujet sera discuté en détail par la suite.

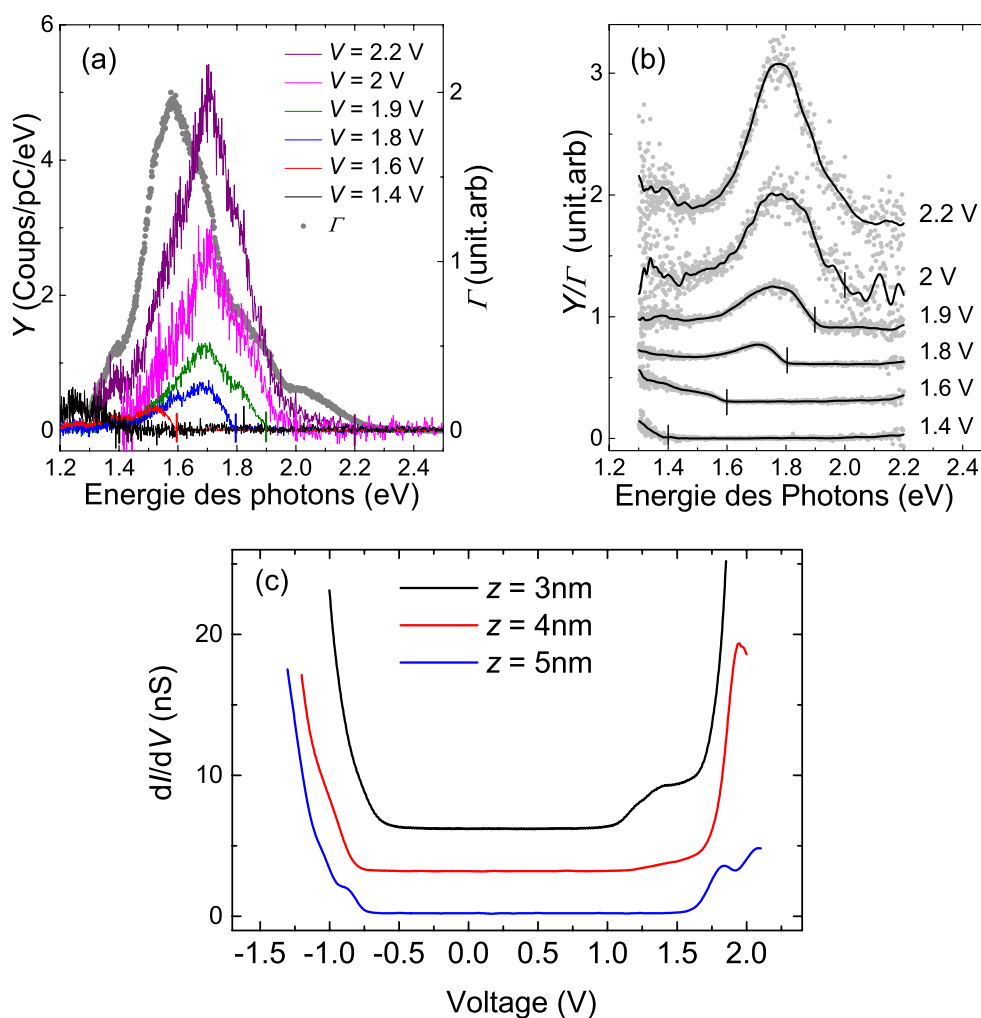


FIGURE 5.4 – **Electroluminescence d'un fil moléculaire suspendu.** Spectres d'émission bruts (a) et corrigés des plasmons (b) d'un fil de polythiophène suspendu entre la pointe et la surface du STM pour différentes tensions électriques V . Les spectres sont acquis avec des courants $1 \text{ nA} < I < 5 \text{ nA}$. La distance z varie entre les spectres ($z = 3 \text{ nm}$ pour $V = 1.4 \text{ V}$ et 1.6 V , $z = 4 \text{ nm}$ pour $V = 1.8 \text{ V}$ et 1.9 V , $z = 5 \text{ nm}$ pour $V = 2 \text{ V}$ et 2.2 V). Le spectre à 1.4 V est multiplié par un facteur 5. Sur la figure (a), le spectre en points gris représente le facteur d'amplification plasmon $\Gamma(h\nu)$ obtenu à partir d'un spectre sans molécule enregistré à 3 V . (c) Spectres dI/dV de la même jonction moléculaire pour les différentes hauteurs z associées aux spectres d'émission. Les spectres en (b) et (c) sont décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

contrôler la valeur du courant (entre 1 et 5 nA). En effet, un courant trop faible (tensions faibles) réduit le nombre de photons émis alors qu'un courant trop grand (tensions plus élevées) augmente le risque d'endommager la molécule. Les traits verticaux à $h\nu = eV$ (traits de couleur sur les spectres) confirment que l'énergie des photons émis n'excède pas celle des électrons tunnels.

Rappelons que la lumière émise par la jonction est issue des électrons inélastiques, et que l'émission est amplifiée par les plasmons de surface localisés sous la pointe (*cf.* Chapitre 2, Eq.(2.4)). Il nous faut déterminer l'impact de la seule contribution électronique au spectre d'émission. Une correction des spectres d'émission par le facteur d'amplification plasmon associé à la jonction $\Gamma(h\nu)$ (points gris sur Fig. 5.4.a) est donc nécessaire. La méthode de correction par les plasmons est détaillée en Annexe A.

La Fig. 5.4.b présente la même série de spectres qu'en (a) après division par le facteur d'amplification plasmon $\Gamma(h\nu)$. Ces spectres reflètent la contribution des transitions électroniques à l'émission ($\langle i | \hat{p} | f \rangle$ dans l'Eq.(2.4)). Nous y observons l'apparition progressive avec l'augmentation de V d'un pic large ($W \approx 0.3 eV$) centré à 1.8 eV. Il est intéressant de remarquer que pour des tensions $V > 2 V$, la position en énergie de ce pic ne varie plus.

Enfin, la Fig. 5.4.c, montre les spectres dI/dV enregistrés au cours de cette même série de mesures pour les trois hauteurs correspondant aux spectres d'émission ($z = 3, 4$ et 5 nm). Ces spectres dI/dV sont similaires à ceux présentés dans le chapitre précédent avec 3 résonances principales : une résonance vers $-1V$, une résonance vers $1.4V$, qui s'atténue avec z au point de ne plus être visible à $z = 5$ nm, et une dernière vers $2V$.

Cette expérience a été reproduite avec différents fils, et a donné, à l'exception de quelques cas particuliers qui seront discutés plus tard, des résultats similaires tels qu'illustrés en Fig. 5.5.a. Nous observons que suivant les jonctions, la position du pic varie légèrement (entre 1.7 et 1.9 eV). Ces variations sont indépendantes de l'amplification plasmon, puisque pour ces trois cas, $\Gamma(h\nu)$ présente un maximum à la même énergie ($\approx 1.6 eV$) (Fig. 5.5.b). Cela confirme également que la présence de ce pic résulte bien d'un effet électronique et non plasmonique.

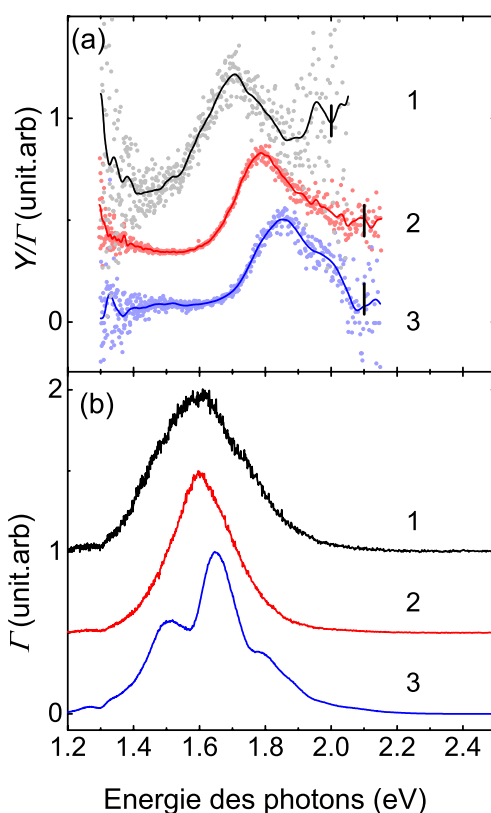


FIGURE 5.5 – **Spectres d'émission pour différentes jonctions moléculaires.** (a) Spectres corrigés des plasmons pour trois fils moléculaires différents. Les spectres sont acquis avec les paramètres suivants 1) $V = 2\text{V}$, $I = 1\text{ nA}$ et $z = 3.4\text{ nm}$; 2) $V = 2.1\text{V}$, $I = 0.5\text{ nA}$ et $z = 4.7\text{ nm}$; et 3) $V = 2.1\text{V}$, $I = 1.5\text{ nA}$ et $z = 4.6\text{ nm}$. (b) Facteurs d'amplification des plasmons $\Gamma(h\nu)$ pour les 3 cas respectifs de (a). Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

5.3 Modèle analytique

5.3.1 Description du modèle

Nous avons déterminé que les états électroniques de la jonction occupent un rôle majeur dans l'émission de photons de la jonction. Nous voulons maintenant comprendre quels sont les mécanismes précis qui régissent cette émission. Pour cela, nous avons construit un modèle analytique permettant de simuler les spectres d'émission de photons pour les différents processus d'émission possible.

Ce modèle s'appuie sur celui utilisé dans le chapitre précédent pour l'interprétation des

spectres dI/dV en condition contact (*cf.* chapitre 4.3). La Fig. 5.6.a présente le diagramme en énergie de la jonction considérée dans ce modèle. Le fil est représenté par deux orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) dont la distribution en énergie (E) est définie par des fonctions gaussiennes :

$$f_i(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp -\frac{(E - (E_i + eVd_s))^2}{2\sigma^2}, \quad i = H \text{ or } L, \quad (5.2)$$

où $\sigma = \frac{W}{2\sqrt{2\ln 2}}$, W est associé à la largeur de l'orbitale moléculaire, E_i est la position de l'état i à tension nulle, et Vd_s est la chute de potentiel à l'interface surface-molécule. Rappelons que (*cf.* chapitre 4) la position en énergie des états électroniques de la molécule varie avec la tension V appliquée entre la pointe et la surface en fonction de la répartition de la chute de potentiel. Nous supposons que cette chute de potentiel se répartit entre les deux interfaces surface-molécule et pointe-molécule (Vd_s et Vd_p).

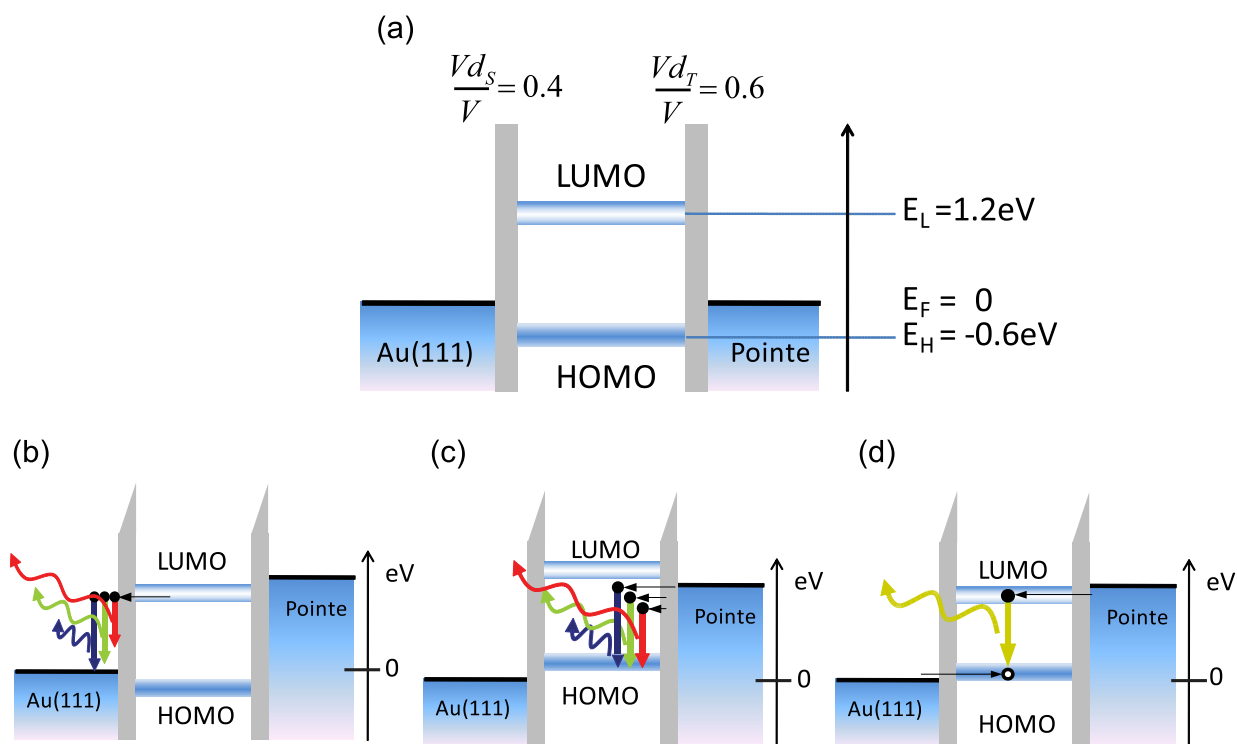


FIGURE 5.6 – **Diagramme en énergie et processus d'émission de la jonction moléculaire.** (a) Schéma de la représentation en énergie de la jonction moléculaire à tension nulle. (b), (c) et (d) Processus envisagés pour l'émission de photons par la jonction moléculaire à $V > 0$.

Les schémas en Fig. 5.6.b-d présentent les différents processus d'émission envisagés. Les deux premiers décrivent l'émission de photons résultant de transitions électroniques, soit depuis un état moléculaire LUMO où des électrons sont injectés depuis la pointe vers les états inoccupés de la surface (Fig. 5.6.b), soit depuis les états occupés de la pointe vers un état moléculaire (HOMO *c.f* Fig. 5.6.c) [65,73]. Le troisième processus implique des transitions inélastiques entre deux états moléculaires (Fig. 5.6.d) [23]. Ce dernier processus est possible lorsqu'au moins deux états électroniques ont des énergies comprises entre les niveaux de Fermi de la surface et de la pointe. Ces deux états participent alors au transport électronique et sont accessibles aux électrons et aux trous. Un électron de l'orbitale de plus haute énergie peut ainsi se recombiner avec un trou de l'orbitale de plus basse énergie en émettant un photon. Nous allons maintenant discuter des résultats des simulations effectuées avec ces modèles.

5.3.2 Simulations de l'émission de photons

Transitions électroniques entre états moléculaires et les états des électrodes

Les deux premiers processus (Fig. 5.6.b et Fig. 5.6.c) ont été mis en évidence, à plusieurs reprises, dans le cas de molécules directement absorbées sur une surface métallique [65, 145]. Pour ces mécanismes, les spectres d'émission (corrigés des plasmons) peuvent être simulés facilement [145]. Pour cela, il est fait l'hypothèse que le nombre de photons émis $N(h\nu, eV)$ est directement proportionnel au nombre de transitions inélastiques accessibles entre un état moléculaire (distribution en énergie définie par les fonctions gaussiennes $f_H(E)$ et $f_L(E)$ (Eq.(5.2))) et le continuum d'état de l'électrode (distribution de Fermi-Dirac à $T = 0$ K).

Pour le cas où l'état moléculaire (état LUMO) joue le rôle d'état de départ des électrons, et les états inoccupés de la surface sont les états d'arrivée possibles (Fig. 5.6.b), cela donne :

$$N(h\nu, eV) \propto \int_{h\nu}^{eV} f_L(E) dE, \quad \text{pour } V > 0. \quad (5.3)$$

Et pour le cas où les électrons ont une transition des états occupés de la pointe vers l'état moléculaire (état HOMO, Fig. 5.6.c), on a :

$$N(h\nu, eV) \propto \int_{h\nu}^{eV} f_H(E - h\nu) dE, \quad \text{pour } V > 0. \quad (5.4)$$

La Fig. 5.7 présente deux séries de simulations pour ces deux processus dit "à un état moléculaire" (les paramètres sont ceux de la Fig. 5.6.a) pour différentes valeurs de tension V

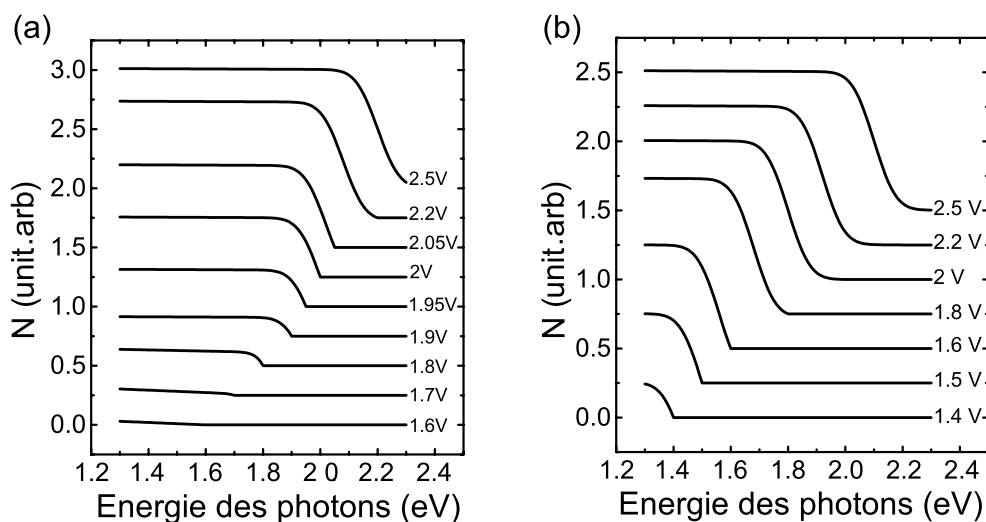


FIGURE 5.7 – **Simulation de l'émission de photons pour un processus à 1 état moléculaire.** Spectres d'émission simulés dans le cas d'un processus à 1 état moléculaire qui est (a) l'état de départ (b) l'état d'arrivée. Les spectres sont simulés pour des tensions comprises entre 1.4 et 2.5 V. Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

entre la pointe et la surface. La Fig. 5.7.a (Fig. 5.7.b) représente le cas où l'état moléculaire est l'état de départ (arrivée) des électrons inélastiques.

Pour ces deux séries de spectres, quelle que soit la tension choisie, la constatation est la même : à basse énergie, les spectres forment un plateau, puis, quand l'énergie des photons augmente, on observe une transition décroissante, avec un nombre de photons tendant vers 0. L'énergie de cette transition se déplace vers les plus hautes énergies avec V croissant. Ce comportement est qualitativement le même quels que soient les paramètres (E_L , E_H , W , Vd_S et Vd_T) utilisés. Cette forme de marche pour l'émission de photons corrigée des plasmons est caractéristique d'un processus d'émission impliquant un état moléculaire discret et un continuum d'états d'une électrode métallique [145]. En aucun cas, ces deux processus ne peuvent expliquer l'apparition d'un pic dans les spectres, et doivent donc être écartés dans notre cas.

Processus des électrons inélastiques entre deux états moléculaires

Dans le cas d'un processus d'émission entre deux états moléculaires (Fig. 5.6.d), nous faisons l'hypothèse que le nombre de photons émis $N(h\nu, eV)$ est proportionnel aux transitions inélastiques accessibles entre deux états électroniques moléculaires entre les niveaux de Fermi de

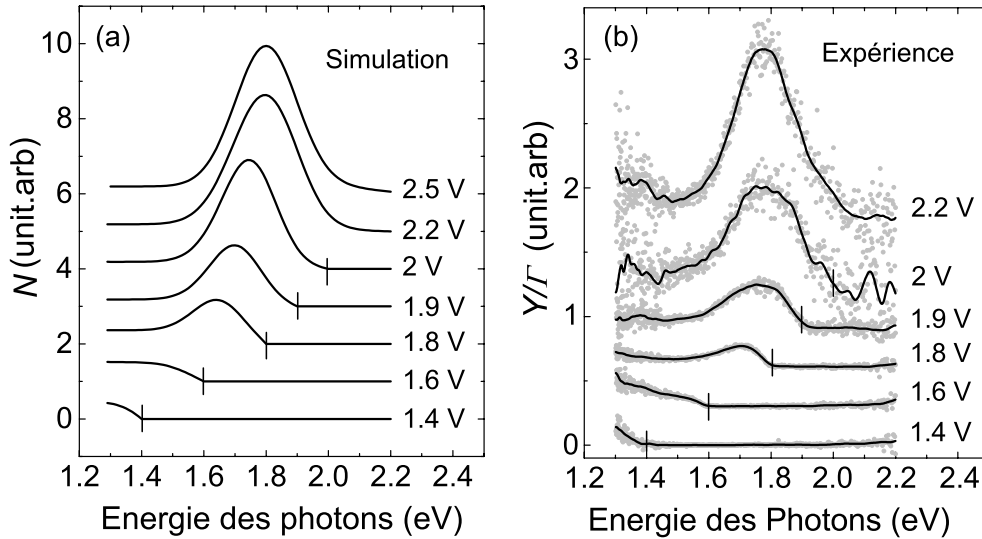


FIGURE 5.8 – **Simulation de l'émission de photons avec un processus à 2 états moléculaires versus expérience** (a) Spectres d'émission simulés pour un processus à 2 états moléculaires pour des tensions V comprises entre 1.4 et 2.5 V. (b) Spectres corrigés des plasmons expérimentaux. Les spectres en sont décalés verticalement pour une meilleure lisibilité

la surface ($E=0$) et de la pointe ($E=eV$). Pour une transition entre un état LUMO et HOMO (définis par f_L et f_H), la dépendance en énergie et en tension de l'émission prend la forme suivante :

$$N(h\nu, eV) \propto \int_{h\nu}^{eV} f_L(E) f_H(E - h\nu) dE, \quad \text{pour } V > 0 \quad . \quad (5.5)$$

Cette équation traduit le nombre de transitions d'énergie $h\nu$ accessibles entre les états LUMO et HOMO, pour un électron ayant une énergie initiale E comprise entre $h\nu$ et eV . Les bornes d'intégration sont choisies pour ne considérer que les transitions physiquement possibles, sachant que E correspond à l'énergie des électrons avant la transition. Pour la borne supérieure eV , l'explication est immédiate, il ne peut y avoir d'électron avec une énergie supérieure à celle induite par une différence de potentiel V entre la pointe et la surface. Pour la borne inférieure, les électrons ne pouvant se désexciter vers des états occupés (sous le niveau de Fermi, référence du modèle), leur énergie de départ doit être supérieure à $h\nu$.

La Fig. 5.8.a présente les spectres de photons simulés pour ce processus à deux états, avec les paramètres définis sur la Fig. 5.6.a ($E_H = -0.6 \text{ eV}$, $E_L = 1.2 \text{ eV}$, $\frac{V_{ds}}{V} = (1 - \frac{V_{dp}}{V}) = 0.4$, et $W = 0.15 \text{ eV}$), pour une gamme de tension comprise entre 1.4 et 2.5 V. Pour ces spectres

simulés, on observe l'apparition progressive avec V d'un pic à 1.8 eV et de largeur $W \approx 0.3$ eV. L'apparition d'un pic plutôt qu'une marche dans les spectres simulés est une indication claire d'une transition entre 2 états moléculaires. Le choix des paramètres ne fait qu'influencer l'énergie du pic ($E_L - E_H$), sa largeur (W), ou la tension V nécessaire pour l'observer (Vd_s et Vd_p). Pour les paramètres choisis, nous observons un très bon accord avec les spectres expérimentaux (Fig. 5.8.b). Le processus d'ajustement des paramètres est discuté ci-dessous.

5.3.3 Accord du modèle à l'expérience

Choix des paramètres du modèle

Les résultats des simulations présentées ci-dessus ont été obtenus avec des paramètres bien précis permettant de reproduire les résultats expérimentaux. Ces paramètres ne sont évidemment pas pris au hasard. Premièrement, discutons de la position en énergie des états HOMO et LUMO. Les calculs DFT présentés dans le chapitre précédent, montrent que l'état HOMO est plus proche du niveau de Fermi que l'état LUMO et un gap ≈ 2 eV est calculé. D'autres travaux théoriques pour des jonctions formées de polythiophène trouvent des résultats similaires [146]. Enfin, pour le polythiophène adsorbé sur la surface, nous avons mesuré l'énergie de la LUMO à ≈ 1.5 eV (*cf.* Chapitre 3). Le meilleur ajustement que nous avons trouvé pour ces paramètres donne $E_H = -0.6$ eV et $E_L = 1.2$ eV c'est-à-dire un gap HOMO-LUMO de 1.8 eV avec une asymétrie par rapport au niveau de Fermi.

La largeur des états que nous considérons ($W = 0.15$ eV) est directement issue des spectres dI/dV expérimentaux (largeur des pics observés). Sa valeur est plus proche de celle obtenue pour des polythiophènes adsorbés sur une couche isolante de NaCl ($W \approx 0.2$ eV) [88] que directement sur une surface Au(111) ($W \approx 0.4$ eV *cf.* Chapitre 3), ce qui suggère un découplage partiel de la molécule suspendue.

Le paramètre le plus difficile à quantifier est la répartition de la chute de potentiel aux interfaces. La valeur utilisée nous indique qu'une majorité de la chute de potentiel (60%) se produit entre la pointe et la molécule contre 40% entre surface et la molécule. L'interface pointe-molécule serait donc légèrement plus résistive. Ceci est tout à fait raisonnable au regard de la géométrie du système. L'interface pointe-molécule est en effet constituée d'une seule liaison Au-C alors que l'interface molécule-surface est formée de plusieurs bases de thiophène adsorbées sur la surface formant donc une surface de contact plus importante.

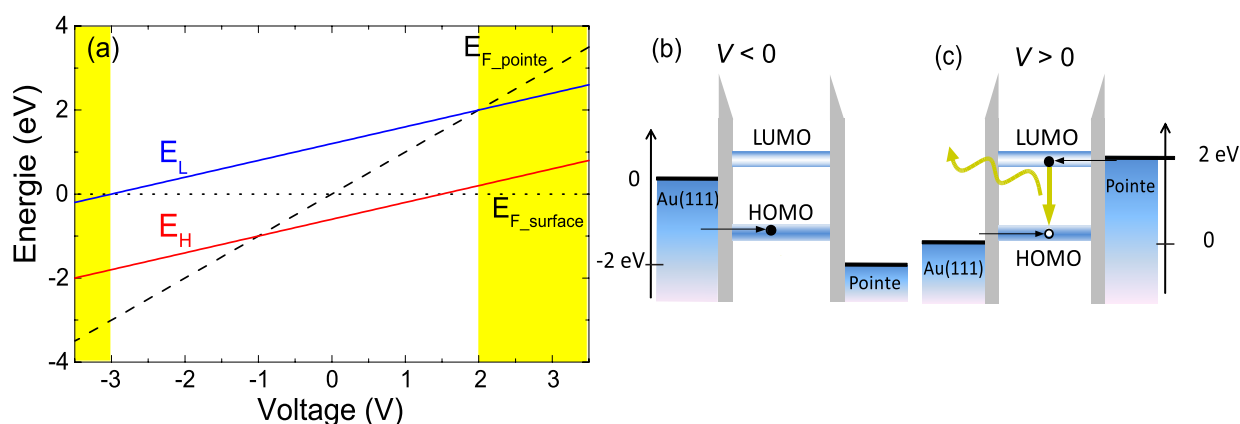


FIGURE 5.9 – **Evolution de la position des états moléculaires avec la tension.** (a) Positions en énergie simulées en fonction la tension appliquée V du niveau de Fermi de la surface $E_{F_{surface}}$ qui sert de référence au système (points noirs), du niveau de Fermi de la pointe $E_{F_{pointe}}$ (pointillés noirs), de la LUMO E_L (trait bleu) et de la HOMO E_H (trait rouge). Les zones en jaunes représentent les tensions pour lesquelles les niveaux HOMO et LUMO sont situés entre les niveaux $E_{F_{surface}}$ et $E_{F_{pointe}}$ permettant la luminescence. (b) A $V = -2V$, seule la HOMO à une énergie comprise entre $E_{F_{surface}}$ et $E_{F_{pointe}}$. Aucun phénomène de luminescence intra-moléculaire ne peut être observé alors que pour (c) $V = +2V$, la position en énergie des états HOMO et LUMO permet à la jonction de luminescer.

Processus à deux états moléculaires et dépendance avec la polarité

Outre une bonne description des spectres d'émission expérimentaux à $V > 0$, notre modèle permet de comprendre la dépendance de l'émission avec la polarité, notamment la quasi-absence d'émission à $V < 0$. (Fig. 5.2). L'asymétrie de la répartition de la chute de potentiel aux interfaces et l'asymétrie du gap HOMO-LUMO par rapport au niveau de Fermi, impliquent une forte dépendance des propriétés de luminescence de la jonction avec la polarité. La Fig. 5.9.a présente l'évolution simulée (mêmes paramètres que précédemment) de l'énergie des différents niveaux (HOMO, LUMO, $E_{F_{pointe}}$ et $E_{F_{surface}}$) en fonction de la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon. Les deux zones marquées en jaune correspondent aux tensions pour lesquelles les niveaux HOMO et LUMO se situent entre les niveaux de Fermi de la pointe et de la surface, condition nécessaire au processus de luminescence intramoléculaire. Les valeurs limites de ces deux zones peuvent être déterminées ($V = 2V$ et $-3V$)².

2. Notons que la représentation des orbitales HOMO et LUMO ne tient pas compte de l'élargissement des états observés expérimentalement. La prise en compte de cet élargissement ($W = 0.15$ eV) explique l'observation expérimentale des transitions LUMO \rightarrow HOMO dès $V = +1.8V$.

Ainsi pour $V = +2\text{ V}$, les transitions HOMO -LUMO sont possibles (Fig. 5.9.c) alors qu'elles ne le sont pas pour $V = -2\text{ V}$ (Fig. 5.9.b). Une tension de $V = -3\text{ V}$ permettrait la fluorescence aux tensions négatives. Cependant, le seuil d'endommagement de la molécule se situe vers -1.6 V , ce qui ne permet pas de vérifier ce point.

Comme prédit théoriquement [86,87], ces résultats montrent que l'asymétrie du gap HOMO-LUMO par rapport au niveau de Fermi E_F à $V = 0$, ainsi que l'asymétrie dans le couplage du fil aux interfaces sont décisives pour les propriétés d'émission de la jonction.

5.3.4 Accord du modèle d'émission de photons et des mesures de transport

Les simulations présentées montrent que le modèle analytique que nous avons construit est en accord avec nos résultats expérimentaux d'émission de photons. Pour ce modèle nous avons choisi des paramètres définissant la structure électronique de la jonction et la répartition de la chute de potentiel aux interfaces : $E_H = -0.6\text{ eV}$, $E_L = 1.2\text{ eV}$, $\frac{V_{ds}}{V} = (1 - \frac{V_{dp}}{V}) = 0.4$ et $W = 0.15\text{ eV}$. Ces paramètres peuvent également être utilisés pour simuler un spectre dI/dV (cf. chapitre 4), qui pourra être comparé aux spectres expérimentaux. Pour cela nous considérons que le courant qui traverse la jonction est directement proportionnel à la densité d'états de la jonction moléculaire comprise entre les niveaux de Fermi de la surface de la pointe. La densité d'états étant représentée par les états moléculaires HOMO et LUMO, définis par f_L et f_H , la dérivée du courant par rapport à V peut être approximée par :

$$\frac{dI(V)}{dV} \propto \frac{d}{dV} \int_0^{eV} (f_L(E) + f_H(E)) dE, \quad (5.6)$$

La Fig. 5.10.a présente le spectre dI/dV simulé pour les paramètres ci-dessus (courbe noire) et un spectre dI/dV expérimental (courbe rouge) enregistré avec le même fil moléculaire suspendu que pour les résultats d'émission de photons de la Fig. 5.4. Nous remarquons que le spectre simulé présente les 3 mêmes résonances que celles du spectre expérimental. A partir de ce modèle, nous pouvons maintenant attribuer l'origine de chacune de ces résonances. Le pic à $V = -1\text{ V}$ résulte de la première orbitale occupée (HOMO) (Fig. 5.10.b), tout comme le pic à $V = +1.4\text{ V}$ (Fig. 5.10.c). Enfin la résonance vers $V = +2\text{ V}$ est la trace de la première orbitale inoccupée (LUMO) (Fig. 5.10.d). Enfin, le très bon accord entre les spectres dI/dV expérimentaux et simulé conforte le choix des paramètres du modèle (E_L , E_H , W , V_{ds} et

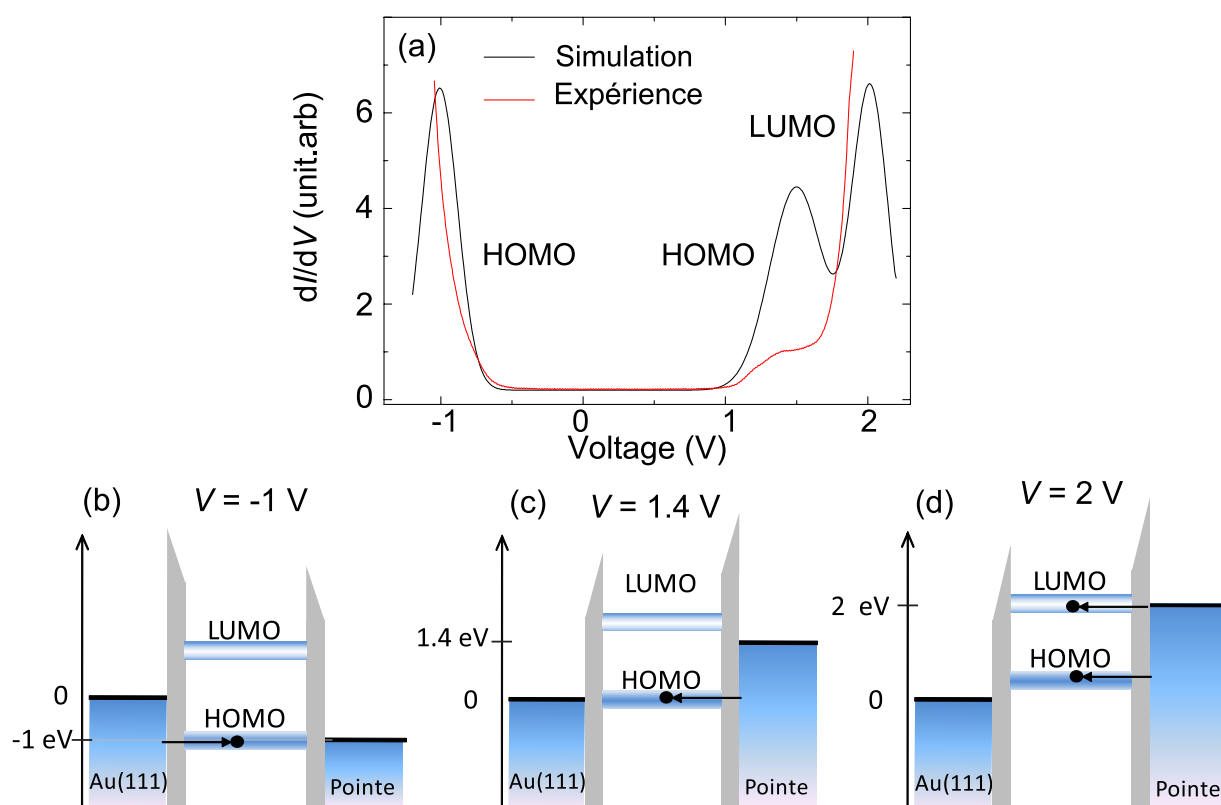


FIGURE 5.10 – **Simulation des spectres dI/dV** (a) Spectres dI/dV simulé (courbe noire) et expérimentale (courbe rouge) d'un fil moléculaire suspendu entre la pointe et la surface du STM pour une distance $z = 3nm$. Les paramètres utilisés pour la simulation sont les mêmes que pour les simulations de spectres optiques. (b-d) Schémas en énergie de la jonction pour des tensions V de -1 V (b), +1.4 V (c) et +2 V (d).

$Vd_T)$

5.4 Discussion

Notre modèle analytique permet d'expliquer nos expériences d'émission de photons et de transport pour un fil de polythiophène suspendu entre la pointe et la surface du STM. Ce modèle considère un processus d'émission de photons résultant de transitions électroniques inélastiques entre deux états moléculaires, qui peut être associé à un phénomène de fluorescence. Nous allons comparer les caractéristiques d'émission de la jonction (longueur d'onde, rendement, durée de vie) avec celle des expériences de fluorescence sur du polythiophène en couche mince et en solution. Ensuite, nous verrons que de légères modifications dans l'émission peuvent être observées pour certains cas particuliers. Nous examinerons alors l'influence de la longueur de la molécule suspendue, de sa conformation ou celle des plasmons sur la fluorescence, afin d'interpréter ces variations dans l'émission.

5.4.1 Fluorescence du Polythiophène

Les propriétés optiques du polythiophène et de ses dérivés sont bien connues pour des molécules en couche mince ou en solution. L'énergie du pic de fluorescence de nos expériences est comprise entre 1.7 et 1.9 eV selon les fils tirés. Ces valeurs sont dans la fenêtre de ce qui est rapporté dans différentes expériences de fluorescence de polythiophène en couche mince ou en solution (entre 1.6 et 2.2 eV) [89,147–149], ou par calcul *ab initio* (gap optique de 1.73 eV) [150].

Nous mesurons pour le pic d'émission une largeur de $W_e \approx 0.3 \text{ eV}$, qui nous permet de déterminer la durée de vie de l'état excité $\tau_{ex} \approx 2.2 \text{ fs}$ ($\tau_{ex} \cdot W_e = \hbar$). Cette durée de vie dépend de tous les canaux de désexcitation (radiative et non-radiative) :

$$\frac{1}{\tau_{ex}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{non-rad}}. \quad (5.7)$$

Le rendement d'émission Q relativement faible dans notre système ($Q \approx 10^{-5}$ photon/électron) suggère que la grande majorité des transitions sont non-radiatives (électrons qui traversent ballistiquement la jonction). Cela veut dire que la durée de vie des transitions non-radiatives est très petite devant celle des transitions radiatives et donc $\tau_{ex} \approx \tau_{non-rad}$. Le rendement Q se définit alors par :

$$Q \approx \frac{1/\tau_{rad}}{1/\tau_{non-rad}}. \quad (5.8)$$

On obtient alors la durée de vie d'émission de la jonction $\tau_{rad} \approx 200$ ps. Cette valeur est environ un ordre de grandeur plus faible que celle mesurée pour la durée de vie de fluorescence du polythiophène en solution [147]. Rappelons que les plasmons de surface localisés sous la pointe augmentent le taux de transitions électroniques radiatives et donc diminuent la valeur de τ_{rad} . Il est ainsi raisonnable de penser que la différence entre la valeur de τ_{rad} que nous déterminons et la durée de vie de fluorescence mesurée pour du polythiophène en solution résulte de cette amplification par les plasmons (par environ un facteur 10).

Enfin, dans le cas des expériences de fluorescence sur molécule unique réalisées par STM [23,24], des pics plus fins sont mesurés (jusqu'à 5 meV) et des effets vibrationnels sont observés. Dans ces travaux, la molécule est découplée des électrodes par une fine couche isolante. Dans notre cas, le couplage avec les électrodes métalliques a pour effet de diminuer la durée de vie de l'état excité et ainsi d'élargir le pic de fluorescence observé. On comprend dès lors que l'émission que l'on observe dans notre expérience est caractéristique de l'ensemble de la jonction moléculaire (molécule + électrodes) et pas seulement de la molécule isolée.

5.4.2 Effets de la distance pointe-surface

Jusqu'à maintenant, nous n'avons pas discuté de l'effet de la distance z dans les différents résultats et simulations présentés. Or, ce paramètre peut avoir des conséquences, et sur les propriétés d'émission des plasmons, et sur celles du fil.

Effet sur les plasmons

D'après le modèle d'émission de photons induite par STM décrit par Johansson *et al.* [46], le facteur d'amplification plasmon varie avec la distance en $1/z$. Ceci est la conséquence directe de l'évolution avec z du champ électrique nécessaire à l'excitation des plasmons de surface. Précédemment, nous avons estimé une amplification d'un facteur 10 environ dans notre cas. D'autres travaux sur des métaux nobles situent ces facteurs entre 10^2 et 10^4 [46,54]. Ces travaux sont réalisés avec une pointe séparée de quelques angströms seulement de la surface, alors que la séparation est de 4 à 5 nm pour nos mesures. Avec la dépendance en $1/z$ de l'amplification, ces différences de hauteurs peuvent expliquer la faible valeur de notre facteur d'amplification.

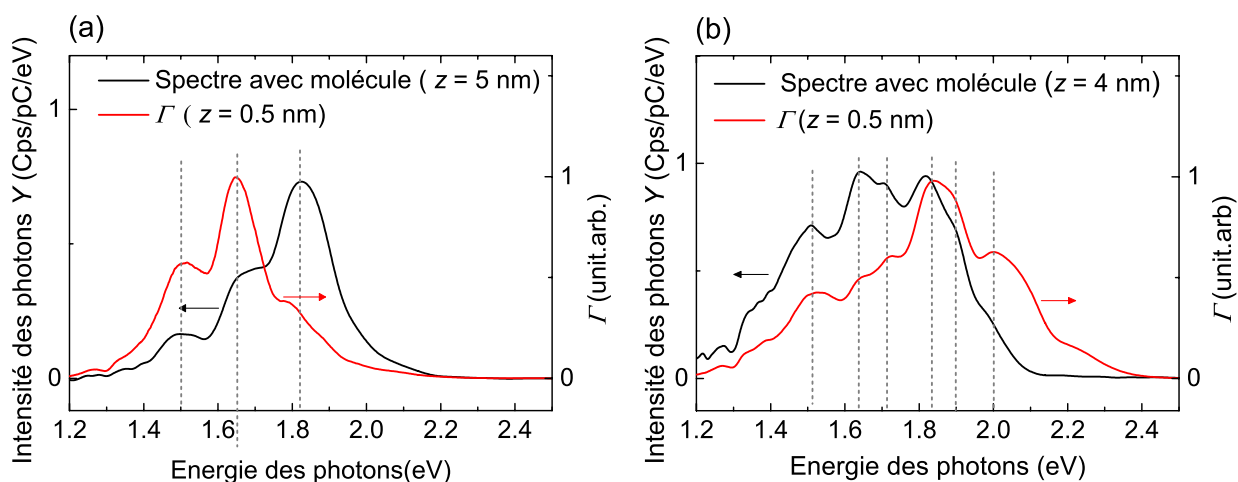


FIGURE 5.11 – **Effet de la distance pointe-surface sur le Plasmon** (a) et (b) Spectres d'émission avec la molécule suspendue (courbe noire) pour deux molécules et pointes différentes et les fonctions d'amplification plasmon correspondants (courbe rouge). Les différents modes plasmoniques ont des énergies quasi-identiques entre les spectres avec et sans la molécule (pointillés gris).

Plus surprenant dans nos expériences, est l'évolution de l'énergie des modes plasmon excités avec la distance z . Des travaux expérimentaux [151] et théoriques [152] montrent un déplacement de longueur d'onde vers le bleu de l'ordre de $3 \text{ nm}/\text{\AA}$ des modes plasmon avec l'augmentation de z . Pour des distances pointe-surface de 4-5 nm, un déplacement de 150 nm, correspondant à $\approx 0.4 \text{ eV}$ pour un pic à 1.6 eV, serait donc attendu (dans l'hypothèse d'un déplacement linéaire avec z).

La Fig. 5.11 montre deux exemples de spectres optiques enregistrés avec un fil moléculaire suspendu, pour des distances (a) $z = 5$ et (b) $z = 4$ nm (spectres noirs) ainsi que les facteurs d'amplification plasmon correspondants (spectres rouges), obtenus à partir d'une jonction sans molécule et une distance z de quelques angströms. Dans ces spectres, on identifie plusieurs pics correspondant aux modes plasmon. Le nombre et l'énergie de ces modes sont fortement dépendants de la structure nanométrique de la pointe (*cf.* Chapitre 2) [37, 38]. Les lignes pointillées grises verticales nous montrent que les énergies de ces modes plasmon ne varient pas, malgré la différence de hauteur entre l'enregistrement de ces spectres. Cette absence de déplacement semble en contradiction avec les travaux cités ci-dessus.

Les travaux théoriques cités ci-dessus [152] étudient les phénomènes plasmoniques à l'aide d'un modèle classique. Dans des travaux plus récents, un régime quantique pour les plasmons

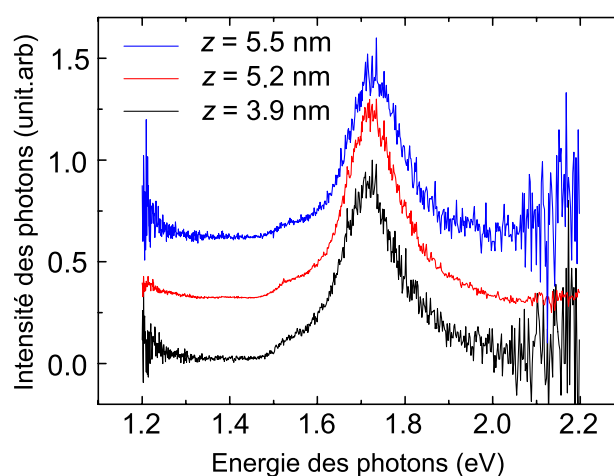


FIGURE 5.12 – **Effet de la distance pointe-surface sur les spectres corrigés des plasmons.** Spectres corrigés des plasmons pour un même fil moléculaire, une même tension $V = 2$ V et des distances pointe-surface différentes avec $z = 3.9\text{nm}$ (courbe noire), $z = 5.2\text{nm}$ (courbe rouge) et $z = 5.5\text{nm}$ (courbe bleue).

est mis en évidence lorsque deux nanosphères d'or sont approchées l'une de l'autre à une distance inférieure à 0.5 nm [153, 154]. A ces distances, les électrons peuvent "tunneler" entre les deux sphères et permettre ainsi une redistribution des charges aux interfaces des sphères. Cet effet quantique conduit à diminuer (et même inverser) le déplacement vers les hautes énergies des modes plasmon avec z prédit par le modèle classique. Pour nos expériences, nous pouvons supposer que c'est ce régime quantique qui contrôle l'énergie des plasmons. En effet, bien que les distances pointe-surface soient d'environ 5 nm, le fil moléculaire agit comme un canal de conductance susceptible d'entretenir ce régime quantique des plasmons. Cette absence de déplacement justifie donc la méthode que nous avons utilisée pour corriger les spectres expérimentaux de l'influence des plasmons.

Effet sur la fluorescence

Quel est l'effet de la distance pointe-surface z sur les propriétés d'émission du polythiophène? La Fig. 5.12 montre 3 spectres corrigés des plasmons pour une même molécule, une même tension V , mais des distances pointe-surface différentes, comprises entre 3.9 et 5.5 nm. Nous observons que la forme des 3 spectres est identique avec un maximum à 1.73 eV. Il n'y a donc pas de variation de l'émission en fonction de la longueur de la molécule suspendue. Cette observation est à mettre en relation avec le peu de modifications observées dans les spectres

dI/dV lorsque z augmente (*cf.* chapitre 4). Le gap HOMO-LUMO étant dépendant de la longueur de conjugaison [114], ce résultat est quelque peu étonnant. On s'attendrait donc à une variation de l'énergie d'émission avec la longueur de fil suspendu. Cependant, pour des oligomères de longueur supérieure à 4 nm ($N = 12$ bases), les variations de la structure électronique avec la longueur deviennent faibles (*cf.* Chapitre 3, Fig. 3.9). De plus, nous pensons que la partie de la molécule adsorbée sur la surface affecte aussi la longueur de conjugaison "effective" de la molécule, et donc que la longueur de la molécule suspendue n'a pas d'influence sensible sur l'énergie de l'émission.

5.4.3 Effet des contraintes sur l'émission

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence des variations dans les propriétés de conductance du fil moléculaire lorsque celui-ci est soumis à des contraintes mécaniques. Quel peut être l'effet de ces contraintes sur la fluorescence? Des expériences de fluorescence en solution ont montré que des changements de la conformation des polymères, sous l'effet d'interactions stériques par exemple, peuvent modifier la longueur d'onde d'émission [155].

Les courbes tracées en Fig. 5.13.a et b montrent des spectres d'émission bruts et corrigés des plasmons pour une même molécule, une même tension ($V = 1.8$ V) mais 3 distances z différentes ($z = 3, 4.5$ et 5 nm). Nous observons que les spectres à 3 et 5 nm (noir et bleu) sont très similaires, à l'image des résultats discutés en Fig. 5.12. En revanche, le spectre intermédiaire à 4.5 nm est notablement différent des deux autres. Cela se voit très bien sur les spectres bruts où le maximum d'émission change d'énergie (1.55 eV contre 1.7 eV). Sur les spectres corrigés, nous observons également une différence du spectre à $z = 4.5$ nm, par rapport aux deux autres. Nous avons essayé de reproduire ces différences à partir de notre modèle analytique détaillé précédemment. La Fig. 5.13.d montre des spectres optiques simulés pour deux énergies de gap HOMO-LUMO différentes, 1.8 et 1.9 eV (les autres paramètres étant identiques à ceux utilisés précédemment). Nous observons que les variations entre les deux spectres simulés sont proches de celles des spectres expérimentaux, ce qui semble confirmer une augmentation du gap optique.

La Fig. 5.13.c présente les spectres dI/dV expérimentaux enregistrés pour les 3 hauteurs. Des différences entre ces spectres sont également visibles. Pour les tensions négatives, le spectre $z = 4.5$ nm se distingue des deux autres. Pour les tensions positives, entre $z = 3$ et 4.5 nm, on remarque que les deux résonances associées à la HOMO et la LUMO se déplacent vers les hautes énergies. Pour le spectre à $z = 5$ nm, la première résonance à $V > 0$ (HOMO) est probablement

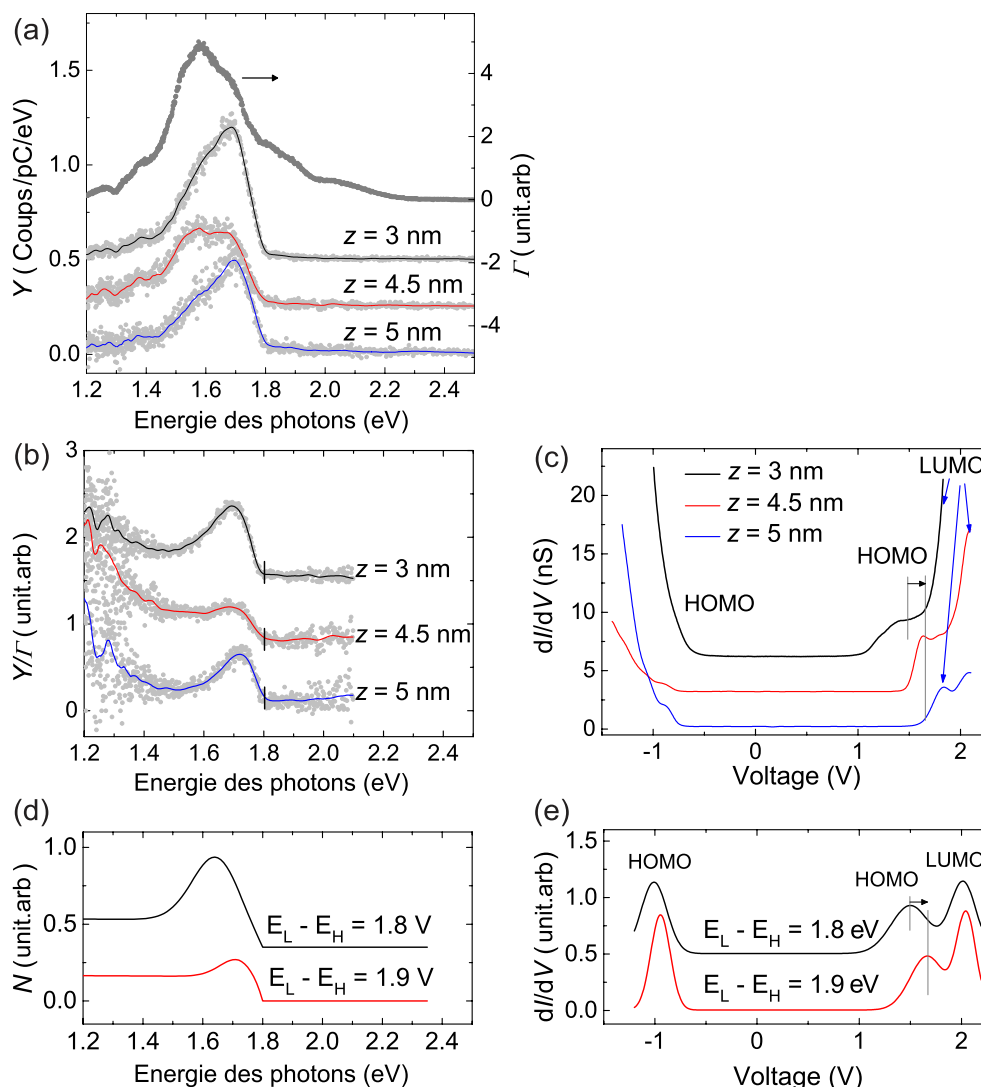


FIGURE 5.13 – **Effet de la conformation du fil moléculaire sur l'émission** (a) Spectres bruts avec facteur d'amplification plasmon $\Gamma(h\nu)$ et (b) spectres corrigés des plasmons pour un même fil moléculaire, une même tension $V = 1.8$ V et des distances pointe-surface différentes avec $z = 3\text{nm}$ (courbe noire), $z = 4.5\text{nm}$ (courbe rouge) et $z = 5\text{nm}$ (courbe bleue). (c) Spectres dI/dV enregistrés pour la même molécule et pour les 3 valeurs de z correspondantes. Simulations (d) des spectres de photons et (e) des spectres dI/dV à partir du modèle présenté précédemment avec pour paramètres d'énergie des états un gap HOMO-LUMO de 1.8 eV (courbe noire), et de 1.9 eV (courbe rouge). Les autres paramètres sont identiques. Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure lisibilité

trop atténuée pour être visible. Le pic à +1.8 V serait la LUMO mais à une énergie plus faible que pour $z = 4.5$ nm. Enfin, la Fig. 5.13.e présente deux spectres dI/dV simulés pour les mêmes paramètres que les spectres optiques simulés en Fig. 5.13.d. Nous remarquons que les positions des résonances coïncident raisonnablement avec celles des spectres expérimentaux.

Ces résultats suggèrent que les variations des spectres optiques et dI/dV sont imputables à une augmentation du gap HOMO-LUMO de la molécule suspendue. Une telle modification dans la structure électronique indique une diminution des propriétés de conjugaison du fil moléculaire à $z = 4.5$ nm, certainement sous l'effet des contraintes subites lors de la rétraction de la pointe (*c.f* Chapitre 4). Après relâchement des contraintes ($z = 5$ nm), le gap retrouve une valeur de 1.8 eV. Nous avons donc mis en évidence l'effet des contraintes mécaniques sur l'émission du fil. Notons que ces observations sont difficiles à reproduire. En effet, avec les tensions utilisées pour ces mesures ($\approx 2V$), la jonction moléculaire est généralement très instable et oscille entre plusieurs conformations, comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent.

5.4.4 Couplage fort entre les plasmons et l'émetteur ?

Pour l'ensemble des travaux présentés jusqu'ici, nous avons considéré le processus d'émission de photons comme le résultat de deux contributions indépendantes, électronique et plasmonique, la deuxième contribution ne faisant qu'amplifier la première sans la modifier. En d'autres termes, cela signifie que le moment de transition dipolaire ($\langle i | \hat{p} | f \rangle$ dans l'Eq.(2.4)) n'est pas influencé par les plasmons de surface. On parle ici de couplage faible entre les plasmons et l'émetteur. Les résultats présentés précédemment semblent confirmer cette hypothèse.

Dans nos expériences cependant, certains résultats ne trouvent pas d'explication dans le cadre du modèle développé plus haut. La Fig. 5.14 montre 3 mesures d'émission où la fonction d'amplification plasmon $\Gamma(h\nu)$ a son pic principal à une énergie proche de l'énergie de fluorescence ≈ 1.8 eV (Fig. 5.14.a). Pour ces trois cas, le spectre corrigé des plasmons (Fig. 5.14.b) ne présente pas le pic de fluorescence aux énergies habituelles. En effet, on observe un décalage vers les hautes énergies (cas 1), vers les basses énergies (cas 3) ou l'absence totale de pic (cas 2). Il semble donc que la "résonance" entre le plasmon et la fluorescence de la molécule influence l'émission de la jonction moléculaire, en contradiction avec un modèle de couplage faible.

Des travaux antérieurs ont montré qu'un couplage fort peut se créer entre des états moléculaires et les modes plasmon [156]. Cet effet est connu pour modifier substantiellement les spectres d'émission et est donc susceptible d'être responsables des effets observés en Fig. 5.14.

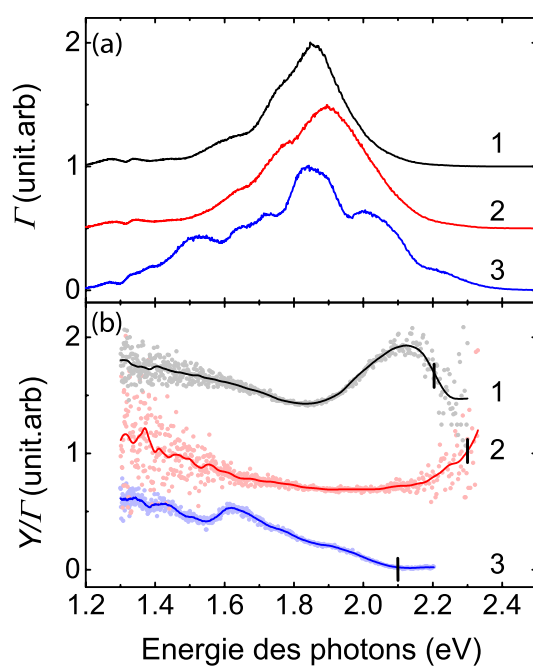


FIGURE 5.14 – **Résonance entre le plasmon et l'émetteur.** (a) Fonctions d'amplification plasmon $\Gamma(h\nu)$ et (b) spectres corrigés des plasmons (respectivement par les 3 facteurs d'amplification plasmon présentés en a) pour 3 molécules différentes. Les spectres sont mesurés avec des tensions et courants respectifs $V = 2.2, 2.3$ et $2V$ et $I = 1.5; 1$ et 1 nA. Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

Par ailleurs, la colinéarité des moments dipolaires du fil moléculaire et des plasmons, tous deux dans l'axe de la pointe, constitue une configuration favorable à un couplage fort entre l'émetteur et le plasmon [157].

5.5 Résumé et conclusions

Ce chapitre présente les résultats d'une expérience inédite qui consiste à détecter l'électroluminescence d'un fil moléculaire unique de polythiophène directement connecté à deux électrodes (une surface Au(111) et une pointe STM). Nous observons que la lumière émise par la jonction moléculaire est influencée par sa structure électronique. À l'aide d'un modèle analytique, nous montrons que seul un processus de fluorescence, impliquant des transitions entre deux états moléculaires, peut expliquer nos observations expérimentales. Ce modèle nous permet également d'améliorer notre compréhension des mesures de transport électronique. Ces résultats confirment des travaux théoriques [86, 87] qui prédisent une émission de photons résultant de transitions intramoléculaires au sein d'une jonction formée d'un fil moléculaire pour des connections molécule-électrode appropriées.

Les propriétés de fluorescence observées pour ce système (énergie, durée de vie) sont comparables avec celles d'un polythiophène en couche mince ou en solution, et confirment notre interprétation. Enfin, nous étudions l'effet de différents paramètres sur l'émission de la jonction. Nous montrons que la distance pointe-surface, et donc la longueur de la partie suspendue de la molécule, n'a pas d'influence sensible sur l'énergie de la fluorescence, à l'inverse de la conformation de la molécule ou de l'énergie des plasmons.

Pour conclure, les résultats présentés dans ce chapitre valident l'hypothèse exposée dans le chapitre 2. Nous avons en effet démontré qu'il était possible de détecter la fluorescence d'une molécule unique directement connectée à deux électrodes en utilisant un fil moléculaire suspendu entre une surface et la pointe d'un STM. Le découplage de la partie suspendue est suffisant pour lever l'inhibition de la fluorescence généralement observée. De plus, une émission de photons résultant de recombinaisons électron-trou, associée à l'asymétrie de l'émission avec la polarité, permet de faire un parallèle avec le comportement d'une diode électroluminescente (LED). Ces travaux sont donc un premier pas vers la réalisation de composants optoélectroniques à l'échelle moléculaire.

CHAPITRE 6

Conclusions et Perspectives

Dans cette thèse, nous présentons différentes études réalisées par microscopie à effet tunnel (STM) portant sur les propriétés électroniques, mécaniques et optoélectroniques d'un fil moléculaire de polythiophène. Deux chapitres introduisent le principe de fonctionnement du STM (chapitre 1) et les bases physiques et bibliographiques de l'émission de photons induite par STM (chapitre 2). Le chapitre 3 présente la synthèse des fils moléculaires de polythiophène étudiés, ainsi que les mesures de spectroscopie tunnel permettant de vérifier le caractère conjugué de ces fils. Le chapitre 4 expose les études de transport électronique à travers le fil suspendu, ainsi que l'effet des contraintes subit par le fil sur ses propriétés de transport. Enfin, le chapitre 5 relate nos expériences d'électroluminescence de molécules uniques. A travers ces chapitres, plusieurs phénomènes physiques résultant des propriétés intrinsèques du polythiophène ont été mis en évidence :

Grâce à une méthode de polymérisation de surface, nous avons synthétisé des fils moléculaires de tailles et de conformations variées. Nous avons observé que le polythiophène a une capacité intrinsèque à se plier qui n'affecte pas les propriétés de conjugaison du polymère. Cette flexibilité permet d'obtenir des macro-cycles conjugués de thiophène.

Des images de conductance des macro-cycles de thiophène ont révélé un phénomène de confinement des ondes électroniques particulier. Les fonctions d'ondes électroniques sont déportées vers l'extérieur du macro-cycle lorsque l'énergie augmente. Nous avons décrit ces propriétés dans le cadre d'un modèle de ruban bidimensionnel. Ce phénomène est similaire à l'effet de galerie des murmures connu pour différents types d'ondes.

Nous avons mis en évidence l'influence des contraintes mécaniques sur la conductance de

ces fils moléculaires suspendus dans une jonction STM. Se superposant à une décroissance globale attendue de la conductance avec la longueur du fil suspendu, nous observons des augmentations brutales de conductance. Nous montrons, grâce à des simulations DFT, que ces sauts de conductance sont corrélés au détachement de bases de thiophène et aux relaxations de contraintes qui s'ensuivent. Cette étude montre que les propriétés de transport d'une jonction peuvent être contrôlées mécaniquement.

Il est intéressant de constater que ces phénomènes sont reliés à des domaines de recherche différents : chimie des surfaces, propriétés électroniques de nanostructures et nano-mécanique. Ces études montrent ainsi toute la complexité que représente une structure moléculaire comme le polythiophène. Avec la très grande variété de molécules existantes, l'étude des propriétés de molécules uniques représente un champ d'investigation scientifique immense pour l'avenir.

Le projet centrale de cette thèse consiste à mesurer les propriétés optoélectroniques d'une molécule unique directement connectée à deux électrodes. Les résultats présentés dans le chapitre 5 montrent qu'il est possible d'associer dans une même jonction, fluorescence et couplage fort entre molécule et électrodes, et cela grâce à l'utilisation de polymères conjugués. En effet, lorsqu'un fil moléculaire semi-conducteur, suffisamment long, est suspendu entre deux électrodes, constituées ici par la pointe d'un STM et une surface, la partie suspendue de la molécule est assez découplée des électrodes métalliques pour fluorescer. Cette expérience inédite est un premier pas vers la réalisation de source de lumière ponctuelle, dont les propriétés d'émission sont contrôlées par la nature d'une molécule unique.

Cependant, à l'issue de ces travaux, plusieurs questions restent en suspens. Premièrement, le signal de fluorescence que nous mesurons, ne présente pas une empreinte nette de la molécule étudiée. Pour des travaux précédents sur molécules uniques découplées par des couches isolantes [23–25], des pics plus fins et des effets vibrationnels ont été rapportés, permettant d'obtenir plus d'informations sur les processus de conduction impliqués et sur la structure électronique de la molécule étudiée. Dans notre cas, le couplage entre la molécule et les électrodes est plus important et élargit les pics de fluorescence. Est-il possible d'adapter notre méthode afin d'augmenter encore le découplage de la partie de la jonction qui fluoresce ?

Deuxièmement, dans l'objectif initial de cette thèse, nous avons évoqué l'idée qu'il serait possible de contrôler l'énergie d'émission à partir de la longueur du fil suspendu. Or, dans nos expériences, cette énergie dépend principalement de la nature de la molécule étudiée, et ne varie pas sensiblement avec la longueur du fil suspendu. Est-il possible de trouver un système dont les propriétés d'émission seraient plus sensibles à la longueur de fil suspendu ?

Troisièmement, certains effets plasmoniques restent encore assez mal compris. Deux effets en particulier ont été évoqués. (i) Nous observons une invariance de l'énergie des modes plasmon avec la distance pointe-surface qui semble en contradiction avec les théories classiques décrivant la réponse plasmon de ce type de jonction. Un autre modèle, quantique, prédit des comportements similaires à ceux que nous avons observés, lorsqu'un transfert de charges est possible entre les deux électrodes. Il faudrait maintenant vérifier que les jonctions moléculaires étudiées sont décrites dans le cadre de ce modèle quantique. (ii) Pour le type de jonction que l'on étudie, peut-il se créer un couplage fort entre les modes plasmoniques et les états excités de la molécule ? Notons que cette question rejoint un peu la première problématique évoquée ; avec un signal de fluorescence présentant véritablement l'empreinte d'une molécule, il serait plus aisé de mettre en évidence une hybridation entre les modes plasmon et les transitions radiatives de la jonction moléculaire.

Pour confirmer le modèle que nous avons construit et essayer de répondre aux différentes questions évoquées ci-dessus, il serait intéressant de changer le système étudié. La première étape est certainement d'utiliser un polymère avec un gap optique différent. Le polyphénylène ou le polyfluorène par exemple, sont des polymères connus pour avoir un gap plus grand que le polythiophène, et dont la polymérisation sur surface a déjà été réalisée [12,96]. Il est également possible de remplacer les polymères conjugués par des nano-rubans de graphène [13], dont la structure électronique peut être modifiée avec la largeur ou la géométrie des rubans [158]. Toutefois, pour ces différents exemples, il y a peu de chances que l'on modifie les propriétés de couplage entre la molécule et les électrodes, et donc que l'on puisse observer une véritable empreinte de la molécule dans l'émission. Réduire le couplage entre électrodes et molécule au sein de systèmes suspendus apparaît comme l'étape essentielle permettant dès lors de répondre aux questions soulevées par nos résultats.

Bibliographie

- [1] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, and C. Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393 :49, 1998.
- [2] W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifenberger, J.I. Henderson, and C. P. Kubiak. Conductance spectra of molecular wires. *J. Chem. Phys.*, 109 :2874–2882, 1998.
- [3] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hänisch, F. Weigend, F. Evers, H B. Weber, and M. Mayor. A single-molecule diode. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102 :8815, 2005.
- [4] E. Lörtscher, J.W. Ciszek, J. Tour, and H. Riel. Reversible and controllable switching of a single-molecule junction. *Small*, 2 :973–977, 2006.
- [5] J. S. Meisner, M. Kamenetska, M. Krikorian, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, and C. Nuckolls. A single-molecule potentiometer. *Nano Letters*, 11(4) :1575–1579, 2011. PMID : 21413779.
- [6] G. Reecht, H. Bulou, F. Scheurer, V. Speisser, B. Carrière, F. Mathevet, and G. Schull. Oligothiophene nanorings as electron resonators for whispering gallery modes. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :056802, Jan 2013.
- [7] G. Reecht, F. Scheurer, V. Speisser, Y.J. Dappe, F. Mathevet, and G. Schull. Electroluminescence of a polythiophene molecular wire suspended between a metallic surface and the tip of a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :047403, 2014.
- [8] G. Binnig, Rohrer H., Gerber Ch., and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.*, 40 :178, 1982.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :57–61, 1982.
- [10] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. 7×7 reconstruction on Si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :120–123, 1983.
- [11] C. Joachim, J.K. Gimzewski, R.R. Schlittler, and C. Chavy. Electronic transparency of a single C60 molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :2102–2105, 1995.
- [12] L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, and L. Grill. Conductance of a single

- conjugated polymer as a continuous function of its length. *Science*, 323 :1193, 2009.
- [13] M. Koch, F. Ample, C. Joachim, and L. Grill. Voltage-dependent conductance of a single graphene nanoribbon. *Nat. Nanotechnol.*, 7 :713–717, 2012.
- [14] G. Schull, T. Frederiksen, A. Arnau, D. Sánchez-Portal, and R. Berndt. Atomic-scale engineering of electrodes for single-molecule contacts. *Nat. Nanotechnol.*, 6 :23–27, 2011.
- [15] G. Schull, Y. J. Dappe, C. González, H. Bulou, and R. Berndt. Charge injection through single and double carbon bonds. *Nano Letters*, 11 :3142–3146, 2011.
- [16] T. Frederiksen, G. Foti, F. Scheurer, V. Speisser, and G. Schull. Chemical control of electrical contact to sp² carbon atoms. *Nat. Communications*, 5 :3659, 2014.
- [17] C. Wagner, N. Fournier, F. S. Tautz, and R. Temirov. Measurement of the binding energies of the organic-metal perylene-teracarboxylic-dianhydride/Au(111) bonds by molecular manipulation using an atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett*, 109 :076102, 2012.
- [18] S. Kawai, M. Koch, E. Gnecco, A. Sadeghi, R. Pawlak, T. Glatzel, J. Schwarz, S. Goedecker, S. Hecht, A. Baratoff, L. Grill, and E. Meyer. Quantifying the atomic-level mechanics of single long physisorbed molecular chains. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 111 :3968–3972, 2014.
- [19] J. Park, A.N. Pasupathy, C. Chang J. I. Goldsmith and, Y. Yaish, J.R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruna, P. McEuen, and D. C. Ralph. Coulomb blockade and the kondo effect in single-atom transistors. *Nature*, 417 :722 – 725, 2002.
- [20] P. Reddy, R.A. Jang, S. and Segalman, and A. Majumdar. Thermoelectricity in molecular junctions. *Science*, 315(5818) :1568–1571, 2007.
- [21] S. Lara-Avila, A.V. Danilov, S.E. Kubatkin, S. L. Broman, C. R. Parker, and M.B. Nielsen. Light-triggered conductance switching in single-molecule dihydroazulene/vinylheptafulvene junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(37) :18372–18377, 2011.
- [22] M. Galperin and A. Nitzan. Molecular optoelectronics : the interaction of molecular conduction junctions with light. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 :9421–9438, 2012.
- [23] X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho. Vibrationally resolved fluorescence excited with submolecular precision. *Science*, 299 :542–546, 2003.
- [24] S. W. Wu, G. V. Nazin, and W. Ho. Intramolecular photon emission from a single molecule in a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 77 :205430, 2008.
- [25] C. Chen, P. Chu, C. A. Bobisch, D. L. Mills, and W. Ho. Viewing the interior of a single molecule : Vibrationally resolved photon imaging at submolecular resolution. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :217402, 2010.
- [26] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :1998–2001, 1983.
- [27] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*,

- 31 :805–813, 1985.
- [28] R. H. Fowler and L. Nordheim. Electron emission in intense electric fields. *Proc. R. Soc. A*, 119 :173 –181, 1928.
- [29] V.A. Ukraintsev. Data evaluation technique for electron-tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 53 :11176, 1996.
- [30] J. Li, W.-D. Schneider, and R. Berndt. Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images : Ag(111). *Phys. Rev. B*, 56 :7656, 1997.
- [31] M. Ziegler, N. Néel, A. Sperl, J. Kröger, and R. Berndt. Local density of states from constant-current tunneling spectra. *Phys. Rev. B*, 80 :125402, 2009.
- [32] M. Grobis, Xinghua Lu, K. H. Khoo, Steven G. Louie, and M. F. Crommie. Energy resolved imaging of fullerene molecular orbitals. *AIP Conference Proceedings*, 696 :20–27, 2003.
- [33] J. K. Gimzewski and R. Möller. Transition from the tunneling regime to point contact studied using scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 36 :1284, 1987.
- [34] G. Schull, T. Frederiksen, M. Brandbyge, and R. Berndt. Passing current through touching molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :206803, 2009.
- [35] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 1993.
- [36] I. Ekvall, E. Wahlström, D. Claesson, H. Olin, and E. Olsson. Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM. *Measurement Science and Technology*, 10 :11, 1999.
- [37] K. Meguro, K. Sakamoto, R. Arafune, M. Satoh, and S. Ushioda. Origin of multiple peaks in the light emission spectra of a Au(111) surface induced by the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 65 :165405, 2002.
- [38] J. Aizpurua, S. P. Apell, and R. Berndt. Role of tip shape in light emission from the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 62 :2065–2073, 2000.
- [39] J. G. Keizer, J. K. Garleff, and P. M. Koenraad. Simple and efficient scanning tunneling luminescence detection at low-temperature. *Review of scientific instruments*, 80 :125704, 2009.
- [40] R. Berndt. *Photon emission from the Scanning Tunnelling Microscope*. PhD thesis, 1992.
- [41] G. Hoffmann. *PhD thesis : Light Emission from Metals and Adsorbates in the Scanning Tunnelling Microscope*. PhD thesis, 2001.
- [42] G. Hoffmann, J. Kröger, and R. Berndt. Color imaging with a low temperature scanning tunneling microscope. *Review of scientific instruments*, 73 :305, 2002.
- [43] F. Rossel, M. Pivetta, and W.-D. Schneider. Luminescence experiments on supported molecules with the scanning tunneling microscope. *Surf. Sci. Rep.*, 65 :129 – 144, 2010.
- [44] J. Lambe and S.L. McCarthy. Light emission from inelastic electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 37 :923–925, 1976.

- [45] J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs, and R. R. Schlittler. Photon emission with the scanning tunneling microscope. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 72 :497 – 501, 1988.
- [46] P. Johansson, R. Monreal, and P. Apell. Theory for light emission from a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 42 :9210–9213, 1990.
- [47] B. N. J. Persson and A. Baratoff. Theory of photon emission in electron tunneling to metallic particles. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :3224–3227, 1992.
- [48] G. V. Nazin, X. H. Qiu, and W. Ho. Atomic engineering of photon emission with a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :216110, 2003.
- [49] G. Schull, M.I Becker, and R. Berndt. Imaging confined electrons with plasmonic light. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :136801, 2008.
- [50] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424 :824, 2003.
- [51] R. W. Rendell and D. J. Scalapino. Surface plasmons confined by microstructures on tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 24 :3276, 1981.
- [52] T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet, and G. Dujardin. Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope. *Nanotechnology*, 22 :175201, 2011.
- [53] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, and L. Novotny. Electrical excitation of surface plasmons. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :226802, 2011.
- [54] R. Berndt, J. K. Gimzewski, and P. Johansson. Inelastic tunneling excitation of tip-induced plasmon modes on noble-metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :3796–3799, 1991.
- [55] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny. Optical antennas. *Adv. Opt. and Photonics*, 1 :438, 2009.
- [56] L. Douillard and F. Charra. High-resolution mapping of plasmonic modes : photoemission and scanning tunnelling luminescence microscopies. *J. Phys. D : App. Phys.*, 44 :464002, 2011.
- [57] J. K. Gimzewski, J. K. Sass, R. R. Schlitter, and J. Schott. Enhanced photon emission in scanning tunnelling microscopy. *Europhys. Lett*, 8 :435, 1989.
- [58] R. Berndt and J.K. Gimzewski. The role of proximity plasmon modes on noble metal surfaces in scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci*, 269 :556–559, 1991.
- [59] R. Berndt, J.K. Gimzewski, and R. R. Schlittler. Enhanced photon emission from the STM : a general property of metal surfaces. *Ultramicroscopy*, 42-44 :355, 1992.
- [60] N. Nilius, N. Ernst, H.J. Freund, and P. Johansson. Photon emission spectroscopy of NiAl(110) in the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 61 :12682–12685, 2000.
- [61] R. Berndt, J. K. Gimzewski, and P. Johansson. Electromagnetic interactions of metallic objects in nanometer proximity. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :3493–3496, 1993.
- [62] R. Berndt, R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, W. D. Schneider, and

- M. Tschudy. Photon emission at molecular resolution induced by a scanning tunneling microscope. *Science*, 262 :1425–1427, 1993.
- [63] K. Sakamoto, K. Meguroa, R. Arafune, M. Satoha, Y. Ueharaa, and S. Ushiodaa. Light emission spectra of the monolayer-island of C60 molecules on Au(111) induced by scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.*, 502-503 :149–155, 2002.
- [64] X. Tao, Z. C. Dong, J. L. Yang, Y. Luo, J. G. Hou, and J. Aizpurua. Influence of a dielectric layer on photon emission induced by a scanning tunneling microscope. *J. Chem. Phys.*, 130 :084706, 2009.
- [65] F. Geng, Y. Zhang, Y. Yu, Y. Kuang, Y. Liao, Z.C Dong, and J. Hou. Modulation of nanocavity plasmonic emission by local molecular states of C60 on Au(111). *Opt. Express*, 20 :26725–26735, 2012.
- [66] D. Fujita, T. Ohgi, W.-L. Deng, H. Nejo, T. Okamoto, S. Yokoyama, K. Kamikado, and S. Mashiko. Stm induced photon emission from adsorbed porphyrin molecules on a Cu(100) surface in ultrahigh vacuum. *Surf. sci*, 454 - 456 :1021 – 1025, 2000.
- [67] W. Deng, D. Fujita, T. Ohgi, S. Yokoyama, K. Kamikado, and S. Mashiko. STM-induced photon emission from self-assembled porphyrin molecules on a Cu(100) surface. *J. Chem. Phys.*, 117 :4995–5000, 2002.
- [68] Z.-C. Dong, A.S. Trifonov, X.-L. Guo, K. Amemiya, S. Yokoyama, T. Kamikado, T. Yamada, S. Mashiko, and T. Okamoto. Tunneling electron induced photon emission from monolayered H2TBP porphyrin molecules on Cu(110). *Surf. Sci.*, 532 - 535 :237 – 243, 2003. Proceedings of the 7th International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology and the 21st European Conference on Surface Science.
- [69] X.-L. Guo, Z.-C. Dong, A. S. Trifonov, K. Miki, Y. Wakayama, D. Fujita, K. Kimura, S. Yokoyama, and S. Mashiko. Nanoscale organic electroluminescence from tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 70 :233204, 2004.
- [70] Y. Zhang, X. Tao, H. Y. Gao, Z. C. Dong, J. G. Hou, and T. Okamoto. Modulation of local plasmon mediated emission through molecular manipulation. *Phys. Rev. B*, 79 :075406, 2009.
- [71] G. Hoffmann, L. Libioulle, and R. Berndt. Tunneling-induced luminescence from adsorbed organic molecules with submolecular lateral resolution. *Phys. Rev. B*, 65 :212107, 2002.
- [72] D. Ino, T. Yamada, and M. Kawai. Luminescence from 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on Ag(111) surface excited by tunneling electrons in scanning tunneling microscopy. *J. Phys. Chem.*, 129 :-, 2008.
- [73] N. L. Schneider, J. T. Lü, M. Brandbyge, and R. Berndt. Light emission probing quantum shot noise and charge fluctuations at a biased molecular junction. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :186601, 2012.

- [74] D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 21 :836–850, 1953.
- [75] T. Förster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der Physik*, 437 :55–75, 1948.
- [76] A. Campion, A.R. Gallo, C.B. Harris, H.J. Robota, and P.M. Whitmore. Electronic energy transfer to metal surfaces : a test of classical image dipole theory at short distances. *Chem. Phys. Lett.*, 73 :447 – 450, 1980.
- [77] P. Avouris and B. N. J. Persson. Excited states at metal surfaces and their non-radiative relaxation. *J. Phys. Chem.*, 88 :837–848, 1984.
- [78] Z.-C. Dong, X.-L. Guo, A. S. Trifonov, P. S. Dorozhkin, K. Miki, K. Kimura, S. Yokoyama, and S. Mashiko. Vibrationally resolved fluorescence from organic molecules near metal surfaces in a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :086801, 2004.
- [79] T. Uemura, M. Furumoto, T. Nakano, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono, and Y. Kuwahara. Local-plasmon-enhanced up-conversion fluorescence from copper phthalocyanine. *Chem. Phys. Lett.*, 448 :232 – 236, 2007.
- [80] T. Lutz, C. Grosse, C. Dette, A. Kabakchiev, F. Schramm, M. Ruben, R. Gutzler, K. Kuhnke, U. Schlickum, and K. Kern. Molecular orbital gates for plasmon excitation. *Nano Letters*, 13 :2846–2850, 2013.
- [81] E. Cavar, M.C. Blüm, M. Pivetta and F. Patthey, M. Chergui, and W.D. Schneider. Fluorescence and phosphorescence from individual C60 molecules excited by local electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :196102, 2005.
- [82] F. Rossel, M. Pivetta, F. Patthey, and W.D Schneider. Plasmon enhanced luminescence from fullerene molecules excited by local electron tunneling. *Opt. Express*, 17 :2714 – 2721, 2009.
- [83] K. Kuhnke, A. Kabakchiev, T. Lutz, and K. Kern. Electroluminescence properties of organic nanostructures studied by scanning tunnelling microscopy. *physica status solidi (b)*, 249 :644–652, 2012.
- [84] S-E. Zhu, Y-M. Kuang, F. Geng, J-Z. Zhu, C-Z. Wang, Y-J. Yu, Y. Luo, Y. Xiao, K-Q. Liu, Q-S. Meng, L. Zhang, S. Jiang, Y. Zhang, G-W. Wang, Z-C. Dong, and J. G. Hou. Self-decoupled porphyrin with a tripodal anchor for molecular-scale electroluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 135 :15794–15800, 2013.
- [85] C.W. Marquardt, S. Grunder, A. Blaszczyk, S. Dehm, F. Hennrich, H.v. Lohneysen, M. Mayor, and R. Krupke. Electroluminescence from a single nanotube-molecule-nanotube junction. *Nat. Nanotechnol.*, 5 :863–867, 2010.
- [86] J. Buker and G. Kirczenow. Theoretical study of photon emission from molecular wires. *Phys. Rev. B*, 66 :245306, 2002.
- [87] M. Galperin and A. Nitzan. Optical properties of current carrying molecular wires. *J. Chem.*

- Phys.*, 124 :234709, 2006.
- [88] J. Repp, P. Liljeroth, and G. Meyer. Coherent electron-nuclear coupling in oligothiophene molecular wires. *Nat. Physics*, 6 :975, 2010.
- [89] O. J. Korovyanko, R. Österbacka, X. M. Jiang, Z. V. Vardeny, and R. A. J. Janssen. Photoexcitation dynamics in regioregular and regiorandom polythiophene films. *Phys. Rev. B*, 64 :235122, 2001.
- [90] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M.V Peters, and Hecht.S. Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks. *Nat. Nanotechnol.*, 2 :687, 2007.
- [91] G. Franc and A. Gourdon. Covalent networks through on-surface chemistry in ultra-high vacuum : state-of-the-art and recent developments. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :14283–14292, 2011.
- [92] C. Bombis, F. Ample, . Lafferentz, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, and L. Grill. Single molecular wires connecting metallic and insulating surface areas. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 :9966–9970, 2009.
- [93] M. Bieri, O. Nguyen, M.-T.and Graning, M. Cai, J.and Treier, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, C. A. Pignedoli, D. Passerone, M. Kastler, K. Mullen, and R. Fasel. Two-dimensional polymer formation on surfaces : Insight into the roles of precursor mobility and reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 132(46) :16669–16676, 2010.
- [94] R. Gutzler, H. Walch, G. Eder, S. Kloft, W.M. Heckl, and M. Lackinger. Surface mediated synthesis of 2D covalent organic frameworks : 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene on graphite(001), Cu(111), and Ag(110). *Chem. Commun.*, pages 4456–4458, 2009.
- [95] JM. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, AP. Muoth, M. ;and Seitsonen, M. Saleh, XL. Feng, K. Mullen, and R. Fasel. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466 :470–473, 2010.
- [96] S. Wang, W. Wang, and N. Lin. Resolving band-structure evolution and defect-induced states of single conjugated oligomers by scanning tunneling microscopy and tight-binding calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :206803, 2011.
- [97] M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Groning, P. Groning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Mullen, and R. Fasel. Porous graphenes : two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. *Chem. Commun.*, pages 6919–6921, 2009.
- [98] J. A. Lipton-Duffin, O. Ivasenko, D. F. Perepichka, and F. Rosei. Synthesis of polyphenylene molecular wires by surface-confined polymerization. *Small*, 5 :592–597, 2009.
- [99] J. Eichhorn, T. Strunskus, A. Rastgoo-Lahrood, D. Samanta, M. Schmittel, and M. Lackinger. On-surface Ullmann polymerization via intermediate organometallic networks on Ag(111). *Chem. Commun.*, 50 :7680–7682, 2014.

- [100] M. Di Giovannantonio, M. El Garah, J. Lipton-Duffin, V. Meunier, L. Cardenas, Ya. Fagot Revurat, A. Cossaro, A. Verdini, D.F. Perepichka, F. Rosei, and G. Contini. Insight into organometallic intermediate and its evolution to covalent bonding in surface-confined Ullmann polymerization. *ACS Nano*, 7 :8190–8198, 2013.
- [101] A. Saywell, W. Gren, G. Franc, A. Gourdon, X. Bouju, and L. Grill. Manipulating the conformation of single organometallic chains on Au(111). *J. Phys. Chem. C*, 118 :1719–1728, 2014.
- [102] B. Grevin, P. Rannou, R. Payerne, A. Pron, and J. P. Travers. Multi-scale scanning tunneling microscopy imaging of self-organized regioregular poly(3-hexylthiophene) films. *J. Chem. Phys.*, 118 :7097–7102, 2003.
- [103] A. Bocheux, I. Tahar-Djebbar, C. Fiorini-Debuisschert, . Douillard, F. Mathevet, A-J. Attias, and F. Charra. Self-templating polythiophene derivatives : Electronic decoupling of conjugated strands through staggered packing. *Langmuir*, 27 :10251–10255, 2011.
- [104] J. Kromer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, and P. Bauerle. Synthesis of the first fully pi-conjugated macrocyclic oligothiophenes : Cyclo[n]thiophenes with tunable cavities in the nanometer regime. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 :3481–3486, 2000.
- [105] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. *Science*, 262 :218–220, 1993.
- [106] E.J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Scattering and absorption of surface electron waves in quantum corrals. *Nature*, 369 :464 – 466, 1994.
- [107] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, and E.J. Heller. Quantum corrals. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 83 :98 – 108, 1995.
- [108] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, and S. Crampin. Electron confinement to nanoscale Ag islands on Ag(111) : A quantitative study. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :3332, 1998.
- [109] K.F. Braun and K.H. Rieder. Engineering electronic lifetimes in artificial atomic structures. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :096801, 2002.
- [110] S. Fölsch, P. Hyldgaard, R. Koch, and K. H. Ploog. Quantum confinement in monatomic cu chains on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, 92 :56803, 2004.
- [111] C. Tournier-Colletta, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, and D. Malterre. Phonon contribution to the lifetime of surface state quasiparticles confined in nanopyramids. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :016802, 2010.
- [112] L.C. Venema, J.W. G. Wildöer, J.W. Janssen, S.J. Tans, H. Tuinstra, L. P. Kouwenhoven, and C. Dekker. Imaging electron wave functions of quantized energy levels in carbon nanotubes. *Science*, 283 :52–55, 1999.
- [113] N. Nilius, T. M. Wallis, and W. Ho. Development of one-dimensional band structure in artificial

- gold chains. *Science*, 297 :1853, 2002.
- [114] R. Telesca, H. Bolink, S. Yunoki, G. Hadziioannou, P. Th. Van Duijnen, J. G. Snijders, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky. Density-functional study of the evolution of the electronic structure of oligomers of thiophene : Towards a model hamiltonian. *Phys. Rev. B*, 63 :155112, 2001.
- [115] Lord Rayleigh. *The Theory of Sound*, volume 2. McMillan, 1878.
- [116] K. G. Budden and H. G. Martin. The ionosphere as a whispering gallery. *Proc. R. Soc. A*, 265 :554, 1962.
- [117] N. Carrara, M.T. De Giorgio, and P.F. Pellegrini. Guided propagation of HF radio waves in the ionosphere. *Space Science Reviews*, 11 :555–592, 1970.
- [118] C. Liu and J. A. Golovchenko. Surface trapped x rays : Whispering-gallery modes at $\lambda=0.7\text{\AA}$. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :788, 1997.
- [119] K. J. Vahala. Optical microcavities. *Nature*, 424 :839, 2003.
- [120] C.-H. Cho, C. O. Aspetti, M. E. Turk, J. M. Kikkawa, S.-W. Nam, and R. Agarwal. Tailoring hot-exciton emission and lifetimes in semiconducting nanowires via whispering-gallery nanocavity plasmons. *Nat. Mater.*, 10 :699, 2011.
- [121] V. V. Nesvizhevsky, A.Y. Voronin, R. Cubitt, and K.V. Protasov. Neutron whispering gallery. *Nat. Physics*, 6 :114, 2010.
- [122] A. Y. Voronin, V. V. Nesvizhevsky, and S. Reynaud. Whispering-gallery states of antihydrogen near a curved surface. *Phys. Rev. A*, 85 :014902, 2012.
- [123] A. Aviram and M. A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.*, 29 :277, 1974.
- [124] S. V. Aradhya and L. Venkataraman. Single-molecule junctions beyond electronic transport. *Nat. Nanotechnol.*, 8 :399–410, 2013.
- [125] R Berndt, J. Kröger, N. Néel, and G. Schull. Controlled single atom and single molecule contacts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 :1022–1032, 2010.
- [126] J. G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, 34 :1793–1803, 1963.
- [127] Y. Xue and M.A. Ratner. Microscopic study of electrical transport through individual molecules with metallic contacts. ii. effect of the interface structure. *Phys. Rev. B*, 68 :115407, 2003.
- [128] V. Mujica, M. Kemp, and M. A. Ratner. Electron conduction in molecular wires. ii. application to scanning tunneling microscopy. *J. Chem. Phys*, 101 :6856, 1994.
- [129] M. P. Samanta, W. Tian, S. Datta, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak. Electronic conduction through organic molecules. *Phys. Rev. B*, 53 :R7626, 1996.
- [130] M. Magoga and C. Joachim. Conductance and transparence of long molecular wires. *Phys. Rev. B*, 56 :4722–4729, 1997.

- [131] B. Xu and N. J. Tao. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science*, 301 :1221–1223, 2003.
- [132] C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, A. Bagrets, A. Arnold, and F. Evers. Charge transport in single Au | alkanedithiol | Au junctions : Coordination geometries and conformational degrees of freedom. *Journal of the American Chemical Society*, 130 :318–326, 2008.
- [133] J.C. Cuevas and E. Scheer. *Molecular Electronics : An Introduction to Theory and Experiment*. 2010.
- [134] A. Nitzan and M. A. Ratner. Electron transport in molecular wire junctions. *Science*, 300 :1384–1389, 2003.
- [135] G.C. Liang, A. W. Ghosh, M. Paulsson, and S. Datta. Electrostatic potential profiles of molecular conductors. *Phys. Rev. B*, 69 :115302, 2004.
- [136] G.V. Nazin, S.W. Wu, and W. Ho. Tunneling rates in electron transport through double-barrier molecular junctions in a scanning tunneling microscope. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102 :8832, 2005.
- [137] O. F. Sankey and D. J. Niklewski. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, 40 :3979, 1989.
- [138] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev*, 140 :A1133, 1965.
- [139] J. Harris. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments. *Phys. Rev. B*, 31 :1770, 1985.
- [140] W. M. C. Foulkes and R. Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 39 :12520, 1989.
- [141] P. Jelínek, H. Wang, J. P. Lewis, O.F. Sankey, and J. Ortega. Multicenter approach to the exchange-correlation interactions in *ab initio* tight-binding methods. *Phys. Rev. B*, 71 :235101, Jun 2005.
- [142] J. P. Lewis, P. Jelínek, J. Ortega, A. A. Demkov, D. G. Trabada, B. Haycock, H. Wang, G. Adams, J.K. Tomfohr, H. Abad, E. and Wang, and D.A. Drabold. Advances and applications in the fireballab initio tight-binding molecular-dynamics formalism. *Phys. Stat. Sol. B*, 248(9) :1989–2007, 2011.
- [143] J.M. Blanco, C. González, P. Jelínek, J. Ortega, F. Flores, and R. Pérez. First-principles simulations of STM images : From tunneling to the contact regime. *Phys. Rev. B*, 70 :085405, 2004.
- [144] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M.S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald. Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. *Nature*, 442 :904–907, 2006.

-
- [145] N. L. Schneider, F. Matino, G. Schull, S. Gabutti, M. Mayor, and R. Berndt. Light emission from a double-decker molecule on a metal surface. *Phys. Rev. B*, 84 :153403, 2011.
- [146] G. Peng, M. Strange, K.S. Thygesen, and M. Mavrikakis. Conductance of conjugated molecular wires : Length dependence, anchoring groups, and band alignment. *J. Phys. Chem. C*, 113 :20967–20973, 2009.
- [147] G. Rumbles, I.D.W. Samuel, L. Magnani, K.A. Murray, A.J. DeMello, B. Crystall, S.C. Moratti, B.M. Stone, A.B. Holmes, and R.H. Friend. Chromism and luminescence in regioregular poly(3-dodecylthiophene). *Synth. Met.*, 76 :47 – 51, 1996.
- [148] A. Bolognesi, C. Botta, and L. Cecchinato. Optical properties and electroluminescence of poly(3-alkylmethoxy-thiophene) single- and double-layer structures. *Synth. Met.*, 111-112 :187 – 189, 2000.
- [149] K. Sakurai, H. Tachibana, N. Shiga, C. Terakura, M. Matsumoto, and Y. Tokura. Experimental determination of excitonic structure in polythiophene. *Phys. Rev. B*, 56 :9552, 1997.
- [150] J.-W. van der Horst, P. A. Bobbert, M. A. J. Michels, G. Brocks, , and P.J. Kelly. Ab initio calculation of the electronic and optical excitations in polythiophene : Effects of intra- and interchain screening. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :4413, 1999.
- [151] J. Aizpurua, G. Hoffmann, S. P. Apell, and R. Berndt. Electromagnetic coupling on an atomic scale. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :156803, 2002.
- [152] I. Romero, J. Aizpurua, G.W. Bryant, and F.J. García De Abajo. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles : singular response in the limit of touching dimers. *Opt. Express*, 14 :9988–9999, 2006.
- [153] R. Esteban, A.G. Borisov, P. Nordlander, and J. Aizpurua. Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model. *Nat. Communications*, 3 :825, 2012.
- [154] K. Savage, M. Hawkeye, R. Esteban, A.G. Borisov, J. Aizpurua, and J. Baumberg. Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics. *Nature*, 491 :574 – 577, 2012.
- [155] B. Xu and S. Holdcroft. Molecular control of luminescence from poly(3-hexylthiophenes). *Macromolecules*, 26 :4457–4460, 1993.
- [156] A. Salomon, C. Genet, and T.W. Ebbesen. Molecule-light complex : Dynamics of hybrid molecule-surface plasmon states. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 :8748–8751, 2009.
- [157] M. Thomas, J.-J. Greffet, R. Carminati, and J. R. Arias-Gonzalez. Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 85(17) :3863–3865, 2004.
- [158] V. Barone, O. Hod, and G. Scuseria. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Letters*, 6 :2748, 2006.

ANNEXE **A**

Correction des plasmons de surface

Comme expliqué dans le chapitre 2, la lumière émise par la jonction tunnel résulte de deux contributions : électronique et plasmonique. Pour déterminer la contribution électronique de l'émission, nous devons faire une correction des spectres enregistrés, par les plasmons. Pour cela, nous suivons la procédure suivante :

La Fig. A.1.c. est un spectre enregistré avec une molécule de polythiophène entre la pointe et surface (schéma en Fig. A.1.a). C'est ce spectre que nous souhaitons corriger par les plasmons. D'après l'expression du taux d'émission basée sur la règle d'or de Fermi (2.4), en connaissant la contribution plasmonique de l'émission, il est possible de déterminer la contribution électronique :

$$|\langle i | \hat{p} | f \rangle|^2 \propto \frac{\Upsilon(\omega)}{\Gamma(\omega)} \quad (\text{A.1})$$

où $\Upsilon(\omega)$, le taux d'émission correspond au spectre d'émission que nous avons enregistré (Fig. A.1.c), et nous le déterminons expérimentalement le facteur d'amplification Γ . Avant chaque expérience avec des molécules, nous enregistrons un spectre de la jonction métal-métal (Au-Au pour les expériences présentées), c'est à dire sans molécule entre la pointe et la surface (Fig. A.1.b). Le spectre noir présenté en Fig. A.1.d montre ce spectre de la jonction Au-Au enregistré pour une différence de potentiel $V = 3\text{V}$. Pour une jonction Au-Au, les densités d'états de la pointe et de la surface entre 0 et 3 eV sont constantes, et donc ne modifient pas l'allure de la courbe optique. Dans ce cas, la répartition en énergie des électrons inélastiques traversant la jonction en émettant un photon est proportionnelle au courant tunnel (Eq.(1.3)) et le nombre de photons émis $N(h\nu, V)$ est proportionnel à [145] :

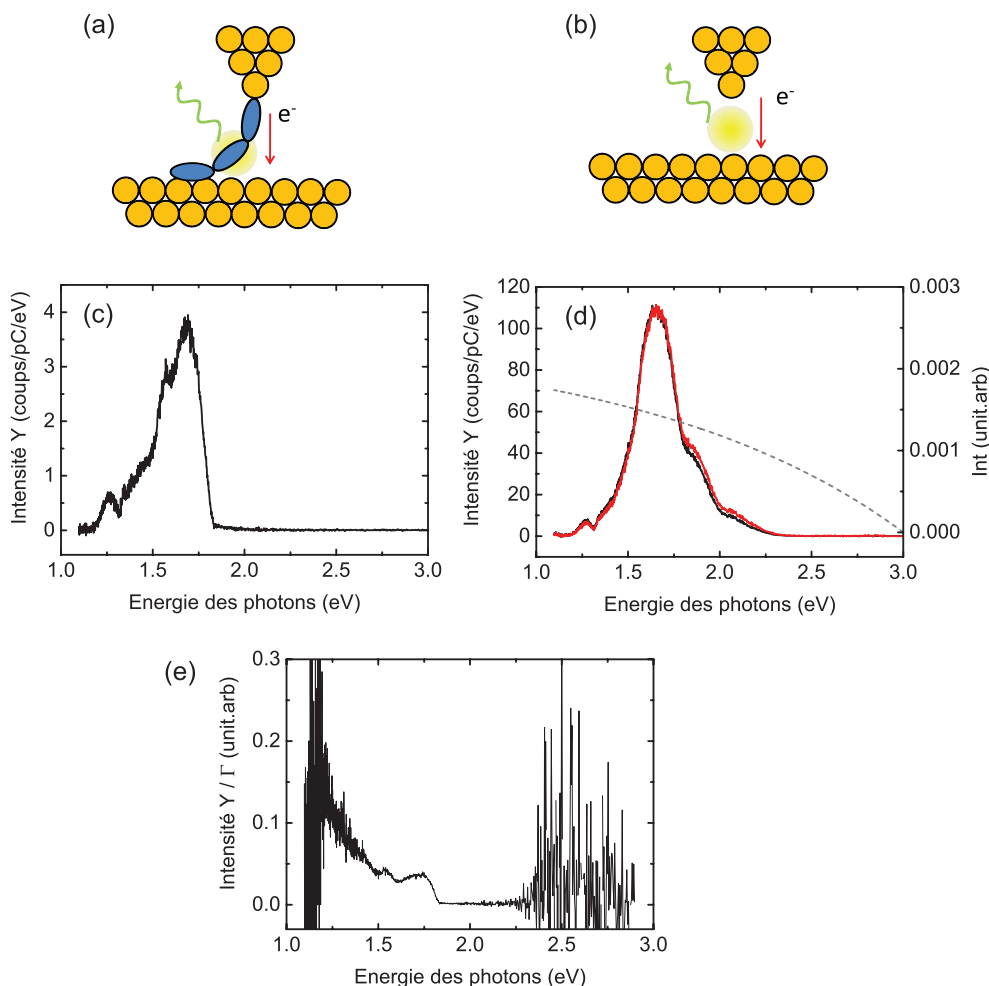


FIGURE A.1 – **Correction par les plasmons** Schémas d'une jonction avec une molécule (a) et sans molécule (b). (c) Spectre d'émission de photons brut avec une molécule entre la pointe et la surface pour une tension appliquée de 1.8 V. (d) Spectre d'émission sans molécule (jonction Au-Au) pour une tension appliquée de 3 V (spectre noir). Les pointillés gris représente le résultat du calcul numérique de $\int_{h\nu}^{eV} T(E, V, z) dE$ en fonction de $h\nu$ pour une valeur $V = 3$ V. Le spectre rouge est le facteur d'amplification plasmon Γ i.e le spectre d'émission de la jonction Au-Au (spectre noir) normalisé par le spectre en pointillés gris. (e) Spectre corrigé des plasmons *c.à.d* spectre d'émission avec la molécule en (c) normalisé par Γ (spectre rouge en (d)).

$$N(h\nu, V) \propto \Gamma(h\nu) \int_{h\nu}^{eV} T(E, V, z) dE. \quad (\text{A.2})$$

où $T(E, V, z) = \exp(-z\sqrt{\frac{4m}{\hbar^2}(2\Phi + eV - 2E)})$ est la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière tunnel. Ce paramètre est connue dans le cas d'une jonction Au-Au ($\Phi = 5 \text{ eV}$ pour l'Au(111), $z \approx 1 \text{ nm}$). Par une intégration numérique, il est donc possible de calculer le terme $\int_{h\nu}^{eV} T(E, V, z) dE$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ (pointillés gris sur la Fig. A.1.d). Il est alors possible de déterminer le facteur d'amplification lié au plasmon :

$$\Gamma(h\nu) \propto \frac{N(h\nu, V)}{\int_{h\nu}^{eV} T(E, V, z) dE}. \quad (\text{A.3})$$

Sur la Fig. A.1.d, avec cette correction, on obtient le spectre rouge qui peut donc être défini comme Γ . Ce facteur nous sert ensuite à normaliser (par division) les spectres enregistrés avec la molécule (A.1). En Fig. A.1.e est présenté le spectre avec la molécule de la Fig. A.1.c normalisé par Γ (spectre rouge de Fig. A.1.d).

Il est important de remarquer que le facteur d'amplification plasmon est très dépendant de la forme de la pointe à l'échelle nanométrique [37]. Il est donc nécessaire d'enregistrer un spectre de la jonction Au-Au pour chaque série de mesures et si possible de vérifier qu'entre le début et la fin de la série, celui-ci n'a pas changé.

Table des figures

1.1	Diagramme en energie de la jonction STM lors de l'application d'un différence de potentiel.	6
1.2	Principe de fonctionnement du STM.	8
1.3	Carte dI/dV à hauteur constante versus courant constant	11
1.4	Schéma du STM basse température	12
1.5	Système de collection de photons Omicron.	15
1.6	Efficacité du système de détection de photons	16
2.1	Spectres et mécanismes d'émission de photons.	21
2.2	Principe des plasmons de surface.	22
2.3	Modèle pour les plasmons de surface localisés	23
2.4	Premières expériences d'émission de photons induites par STM.	27
2.5	Effet de la géométrie de la pointe sur l'émission.	28
2.6	Carte de photons sur couche moléculaire de C_{60}	30
2.7	Emission de photons avec une couche moléculaire.	31
2.8	Emission de photons avec des multi-couches moléculaires.	33
2.9	Luminescence de molécules uniques isolées.	35
2.10	Fil moléculaire connecté à deux électrodes.	37
3.1	Propriétés électroniques et optique du polythiophène	40
3.2	Assemblages covalents de briques élémentaires moléculaires par polymérisation sur surface	43
3.3	Les étapes de la polymérisation du polythiophène sur Au(111)	44
3.4	Polymérisation du polythiophène sur Ag(111)	47
3.5	Observation d'oligothiophène avec différentes conformations	49

3.6	Exemples de macrocycles d'oligothiophène.	50
3.7	Exemples de molécules linéaires d'oligothiophène.	51
3.8	Mesures spectroscopiques sur un oligothiophène linéaire	52
3.9	Energies des états inoccupés du polythiophène linéaire et cyclique.	53
3.10	Mesures spectroscopiques sur un oligothiophène cyclique.	55
3.11	Limites du modèle 1D	57
3.12	Représentation schématique du potentiel 2D	58
3.13	Effet du potentiel effectif sur la densité d'état	60
3.14	Résultats des calculs du modèle 2D	61
4.1	Technique d'accroche du fil moléculaire à la pointe STM	66
4.2	Effet de V sur les propriétés de conductance de la jonction	69
4.3	Comparaison entre spectroscopie tunnel et en contact.	70
4.4	Influence de la molécule et de z sur les spectres dI/dV.	73
4.5	Statistique sur les sauts de conductance dans les courbes $G(z)$.	74
4.6	Calculs DFT : Evolution de la transmission et de l'énergie lors du tirage	76
4.7	Calculs DFT : Contraintes mécaniques et sauts de conductance	78
5.1	Vue artistique de la jonction moléculaire.	82
5.2	Spectres d'émission bruts pour des polarités différentes.	83
5.3	Rendement d'émission en fonction de V.	84
5.4	Electroluminescence d'un fil moléculaire suspendu.	85
5.5	Spectres d'émission pour différentes jonctions moléculaires.	87
5.6	Diagramme en énergie et processus d'émission de la jonction moléculaire.	88
5.7	Simulation de l'émission de photons pour un processus à 1 état moléculaire.	90
5.8	Simulation de l'émission de photons avec un processus à 2 états moléculaires versus expérience.	91
5.9	Evolution de la position des états moléculaires avec la tension.	93
5.10	Simulation des spectres dI/dV.	95
5.11	Effet de la distance pointe-surface sur les résonances plasmon.	98
5.12	Effet de la distance pointe-surface sur les spectres corrigés des plasmons.	99
5.13	Effet de la conformation du fil moléculaire sur l'émission.	101

5.14 Résonance entre le plasmon et l'émetteur	103
A.1 Correction par les plasmons	122

Liste de Publications

Stretching a molecular wire to tune its conductance G. REECHT, H. BULOU, F. SCHEURER, V. SPEISSER, F. MATHEVET, C. GONZALEZ, Y.J DAPPE, G. SCHULL. *Soumis*

Electroluminescence of a Polythiophene Molecular Wire Suspended between a Metallic Surface and the Tip of a Scanning Tunneling Microscope. G. REECHT, F. SCHEURER, V. SPEISSER, Y.J DAPPE, F. MATHEVET, G. SCHULL. *Physical Review Letter*, **112**, 047403, Janvier 2014

Oligothiophene Nanorings as Electron Resonators for Whispering Gallery Modes. G. REECHT, H. BULOU, F. SCHEURER, V. SPEISSER, B. CARRIERE, F. MATHEVET, G. SCHULL. *Physical Review Letter*, **110**, 056802, Février 2013

Propriétés optoélectroniques de fils moléculaires uniques

Résumé

Cette thèse présente une étude des propriétés électroniques et optoélectroniques de fils moléculaires de polythiophènes uniques par microscopie à effet tunnel (STM). Ces fils moléculaires sont obtenus par une polymérisation sur surface Au(111). Une étude spectroscopique (STS) est réalisée sur les fils adsorbés sur la surface. Cette étude met en évidence un phénomène de confinement électronique pour deux conformations de fils différentes (linéaire et cyclique). Ces molécules uniques sont ensuite suspendues par manipulation entre la pointe et la surface du STM pour obtenir une jonction moléculaire. Les propriétés de transport de cette jonction sont étudiées mettant notamment en évidence l'influence sur la conductance des orbitales moléculaires du fil, et des contraintes mécaniques. Enfin cette thèse présente une expérience inédite d'émission de photons de la jonction. Cette étude permet de détecter la fluorescence d'une molécule unique directement connectée à deux électrodes.

Mots-clés : STM, STS, électronique moléculaire, optoélectronique moléculaire, jonction moléculaire, fluorescence, polythiophène.

Résumé en anglais

This thesis presents a study on electronic and optoelectronic properties of polythiophene molecular wires by scanning tunneling microscopy (STM). First, molecular wires are synthesized on a Au(111) surface. A spectroscopic study (STS) is realized on these molecular wires adsorbed on the surface. This study shows phenomena of electronic confinement for two different wire conformations (linear and cyclic). Then, by manipulation we manage to suspend a single polythiophenes wire between the tip and the surface of the STM. The transport properties of this molecular junction are investigated. We show that molecular orbitals of the wire are involved in the electronic transport. We observe an influence of the mechanical stress on the conductance, too. Finally, this thesis presents an original experiment of the photon emission of this molecular junction. With this study, we manage to detect the fluorescence of a single molecule directly bridging metallic electrodes.

Key words: STM, STS, molecular electronic, optoelectronic, molecular junction, fluorescence, polythiophene.