

De la molécule unique au tapis moléculaire sur semiconducteur : études DFT

K. Boukari^a, F. Spillebout^a, L. Stauffer^a, R. Stephan^a, M.C. Hanf^a, Eric Duverger^b et Ph. Sonnet^{a,1}

^a*Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) UMR CNRS 7361-UHA, 3b rue A. Werner, 68093 Mulhouse cedex.*

^b*Institut FEMTO-ST, Université de Franche-Comté, CNRS, ENSMM, 32 Avenue de l'Observatoire, F-25044 Besançon cedex.*

Dans une première partie, les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption de molécules uniques sur un substrat de carbure de silicium seront présentés. Le SiC est un semi-conducteur dont la réactivité de surface est moins importante que celle du silicium. Cependant, il est tout de même possible d'adsorber des molécules de grande taille sur la surface de SiC(0001)3x3, comme cela a été observé par microscopie tunnel (STM) avec une molécule de phthalocyanine et de PTCDI [1-2]. Nous avons réalisé une étude, dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), de la structure atomique et électronique de ces deux molécules sur SiC(0001)3x3. Pour la phthalocyanine, un nouveau mécanisme d'adsorption a été observé, proche d'une cyclo-addition [10+2] impliquant la formation de deux liaisons covalentes Si-N entre le substrat et la molécule[1-2]. Pour la molécule de PTCDI, l'adsorption s'effectue via deux atomes d'oxygène formant deux liaisons Si-O. Ces travaux mettent en évidence un paradoxe : même si la molécule est en forte interaction avec la surface (chimisorption), celle-ci reste, en partie, électroniquement découplée du substrat. Des calculs ont également été effectués sur l'adsorption de différentes molécules organiques sur la surface Si(111)√3x√3R30-Bore notée SiB[3]. Cette surface présente une structure atomique proche du SiC mais avec une structure électronique différente (passivée en surface).

La deuxième partie de l'exposé porte sur la réalisation d'assemblages supramoléculaires en réseaux bidimensionnels sur des surfaces de SiB. La formation de réseaux bidimensionnels auto-assemblés a été obtenue sur des surfaces de métaux nobles ou d'HOPG, en réduisant l'interaction molécule-substrat et en renforçant les interactions molécule-molécule. Baris *et al.* ont montré que le dépôt de molécules de 1,3,5-tri(4'-bromophenyl)benzène, notée TBB, sur la surface de SiB conduisait à la formation d'un réseau nanoporeux bidimensionnel auto-assemblé de grande taille [4]. Pour identifier la conformation des molécules et les sites d'adsorption possibles, des calculs DFT-GGA (Generalized Gradient Approximation) préliminaires ont été effectués, qui conduisent à un modèle constitué de deux molécules de TBB par cellule unité, sans formation de liaisons covalentes avec le substrat. Pour tenir compte des interactions de type van der Waals, nous avons utilisé un code DFT-D comprenant le calcul des interactions dispersives. Nous avons effectué les calculs de LDOS (local density of states) dans le cadre de l'approximation de Tersoff-Hamann, puis mené le calcul d'images STM simulées dans le cadre du code bSKAN. Nous avons alors retrouvé les protrusions par paire observées expérimentalement. Ainsi, grâce à un bon accord entre expérience et théorie, nous avons pu interpréter les images STM expérimentales et déterminer l'origine des différentes protrusions observées[5]. Dans un deuxième temps, des molécules de C60 ont été déposées sur le réseau supramoléculaire TBB/SiB. Les calculs DFT ont montré que le site le plus favorable se situait dans le nanopore formé par le réseau, en accord avec les observations expérimentales. Cette dernière étude montre également la possibilité de faire croître une structure tridimensionnelle organique sur silicium.

Pour conclure, ces études ouvrent de nouvelles perspectives pour l'adsorption des molécules organiques sur des surfaces de semiconducteur à grand gap (SiC) ou passivées (SiB), et permettent d'explorer de nouvelles propriétés pour ce type de système hybride.

[1]G. Baffou, A. Mayne, G. Comtet, G. Dujardin, Ph. Sonnet, L. Stauffer, Applied Physics Letters 91 (2007) 073101.

[2]G. Baffou, A.J. Mayne, G. Comtet, G. Dujardin, L. Stauffer et Ph. Sonnet, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 3210.

[3] K. Boukari, Ph. Sonnet, L. Stauffer et Eric Duverger (soumis).

[4] B. Baris, V. Luzet, E. Duverger, Ph. Sonnet, Frank Palmino, F. Cherioux, Angewandte Chemie International Edition 50 (2011) 4094.

[5]K. Boukari, E. Duverger, Ph. Sonnet, J. Chem. Phys 138 (2013) 084704.

[6] K. Boukari, E. Duverger, R. Stephan, M.C. Hanf, Ph. Sonnet (soumis).

¹ Auteur à contacter : philippe.sonnet@uha.fr