# Auto-assemblages supramoléculaires sur une surface de silicium

- Résumé Les nanosciences et les nanotechnologies sont considérées comme l'une des voies prometteuses pour le développement d'une économie à haute valeur ajoutée. Parmi tous les champs de recherche associés à ces domaines, la réalisation de réseaux supramoléculaires sur des surfaces est un domaine très actif, qui nécessite de comprendre très finement les interactions entre les molécules elles-mêmes et entre les molécules et la surface les supportant. Si de nombreux résultats ont été obtenus sur des surfaces métalliques, la réalisation de réseaux périodiques et étendus sur des surfaces de silicium est restée longtemps inaccessible. Cet article décrit les processus physicochimiques qui ont été développés pour obtenir des réseaux supramoléculaires sur une surface de silicium passivée par un dopage au bore.
- Mots-clés Réseaux supramoléculaires bidimensionnels, auto-assemblage, surface semiconductrice, imagerie STM, forces intermoléculaires.

#### Abstract Supramolecular self-assemblies on a silicon surface

The realization of supramolecular architectures on surfaces is a challenge in nanosciences and nanotechnologies, which requires the understanding of physical and chemical processes leading to ordered nanostructures. While the formation of 2D patterns has been achieved on metal surfaces, large 2D-extended supramolecular networks have been fewer investigated. This article describes the passivated Si(111)-B surface which has been used as a playground to enable the formation of porous 2D supramolecular networks. Some perspectives, in the case of molecular machines, are also detailed.

Keywords 2D supramolecular networks, self-assembly, semiconductor surface, STM imagery, intermolecular forces.

es besoins en matière de systèmes de plus en plus performants et de moins en moins consommateurs d'énergie se traduisent par une course à la miniaturisation qui a débuté il y a plus de quarante ans. La loi de Moore est l'un des exemples les plus connus illustrant cette compétition [1]. La première méthode, mise en œuvre pour concevoir des systèmes de plus en plus petits, est appelée « voie descendante ». Cette méthode est toujours la plus répandue dans les procédés industriels de fabrication, en particulier dans l'industrie de l'électronique. Les prouesses technologiques battent sans cesse des records pour fabriquer des circuits de plus en plus petits<sup>(1)</sup>.

La seconde méthode, appelée « ascendante », est fondée sur la fabrication d'objets déposés sur une surface à partir de l'assemblage « guidé ou programmé » de briques élémentaires plus petites [2]. Les molécules sont parfaitement adaptées pour jouer ce rôle de briques de construction. Idéalement, cette méthode permettrait de générer des objets polyfonctionnels d'une taille allant de 1 à 100 nm. Cette idée semble très prometteuse car elle permettrait de réaliser des dispositifs ultra-performants dans des domaines aussi variés que l'électronique, la spintronique, le développement durable, la recherche médicale, etc. Néanmoins, elle nécessite encore de nombreux travaux pour bien comprendre les mécanismes élémentaires qui régissent les assemblages supramoléculaires sur les surfaces avant de pouvoir s'intégrer dans les processus industriels. En particulier, si de nombreux exemples d'auto-assemblages supramoléculaires ont été publiés sur des surfaces métalliques ou carbonées dès le début des années 2000 [3-7], il a fallu attendre plus de dix ans pour que les premiers auto-assemblages soient réussis sur des surfaces de silicium alors que ce matériau est l'élément de base de nombreuses applications (électroniques, optiques, etc.). En effet, l'utilisation de substrats semiconducteurs, en particulier le silicium, présente de nombreux avantages : ces substrats

possèdent un gap électronique, sont peu onéreux et surtout ils sont déjà compatibles avec l'ensemble des processus de fabrication développés par les industriels depuis quarante ans.

Dans cet article, nous étudions en détail les concepts qui nous ont permis de générer les premiers auto-assemblages supramoléculaires (*i.e.* sans liaison covalente avec le substrat) périodiques recouvrant plusieurs dizaines de milliers de nanomètres carrés d'une surface de silicium. Ces réseaux ont été élaborés par la sublimation de molécules sous ultra-haut vide (UHV) et caractérisés par microscopie à effet tunnel (STM) à température variable (100-600 K).

## Substrats ou supports ? Le rôle des surfaces dans les auto-assemblages

Le dépôt de molécules sur des surfaces peut être réalisé en sublimant des molécules sous ultra-haut vide (pression inférieure à 10<sup>-9</sup> mbar). Ces conditions expérimentales garantissent l'absence de contamination des surfaces et permettent l'imagerie par STM à très haute résolution. Ainsi, lorsque des molécules en phase gazeuse rencontrent la surface ciblée, elles peuvent soit « rebondir », soit s'adsorber sur la surface. Après l'adsorption sur la surface, les molécules peuvent suivre trois chemins : soit elles réagissent avec la surface pour former une ou des liaisons covalentes avec la surface (chimisorption), soit elles se dissocient, soit elles diffusent sur la surface pour choisir un site qui optimise son énergie de liaison. Dans ce dernier cas, la structure électronique des molécules n'est guère perturbée lors de l'adsorption. Les molécules adsorbées sur la surface peuvent interagir entre elles via des liaisons faibles pour conduire à la formation d'auto-assemblages supramoléculaires (figure 1). Les principales interactions mises en jeu sont les interactions de van der Waals, électrostatiques, des liaisons hydrogène ou halogène, etc.



Figure 1 - Les différents processus conduisant à l'auto-assemblage de molécules sur une surface.

Néanmoins, comme toutes ces interactions sont faibles, la formation des auto-assemblages supramoléculaires dépend de la température et surtout des interactions moléculessurface qui peuvent limiter la diffusion des molécules adsorbées, et donc restreindre l'extension spatiale de réseaux ou induire des défauts.

Dans le cas des surfaces métalliques (or, cuivre, argent) ou carbonées (graphite HOPG<sup>(2)</sup>, voire graphène) [4-7], les interactions molécules-surface sont souvent plus faibles ou du même ordre de grandeur que les interactions intermoléculaires, ce qui a conduit à la formation de réseaux supramoléculaires très variés. Le ratio entre les interactions intermoléculaires et les interactions molécules-surface peut être qualifié en étudiant la commensurabilité des réseaux avec les surfaces [8].

En revanche, pour les substrats semiconducteurs, qui présentent un intérêt technologique très important par la présence d'un gap électronique, les interactions molécules-surface deviennent souvent prédominantes par rapport aux interactions intermoléculaires. Dans le cas des substrats de silicium, si les atomes situés au cœur du cristal ont quatre voisins, ceux de la surface, nommés « adatomes », n'en possèdent que trois. Ainsi, ces adatomes de silicium du plan (111) possèdent chacun une orbitale perpendiculaire au plan de la surface que l'on appelle liaison pendante. Ces liaisons pendantes sont des orbitales électroniques ne contenant qu'un seul électron. La présence de cet électron dans ces liaisons pendantes confère à la surface de silicium une très grande réactivité (cycloadditions, additions nucléophiles, substitutions nucléophiles, etc.) vis-à-vis des molécules organiques possédant un site électrophile [9-10]. Par conséquent, après un dépôt de molécules, ces dernières peuvent réagir très fortement avec le substrat de silicium en formant des liaisons covalentes avec celui-ci. Si cette réactivité est très utilisée pour former des monocouches auto-assemblées (« self-assembled monolayers », SAM), elle nuit fortement à la formation d'auto-assemblages purement supramoléculaires car la diffusion des molécules sur la surface est réduite. Néanmoins, quelques approches ont permis de former des auto-assemblages sur la surface de silicium Si(111) reconstruite 7x7<sup>(3)</sup>. Le groupe de Polanyi a démontré que des molécules de 1,5-dichloropentane pouvaient former, par interaction dipolaire, des lignes contenant moins de dix molécules [11] et notre groupe a réussi à créer des trimères de molécules zwitterioniques grâce à des interactions électrostatiques [12]. Malgré tout, ces approches n'ont pas permis de couvrir des surfaces comparables à celles qui étaient atteintes au même moment sur des surfaces métalliques ou carbonées.

### Cas du Si(111)-B, une surface passivée

Puisque le facteur limitant de l'extension spatiale des réseaux supramoléculaires sur des surfaces de silicium est la forte interaction molécule-substrat, nous nous sommes orientés vers des surfaces moins réactives. Pour cela, il est nécessaire de passiver la surface (voir *encadré*).

Parmi toutes les méthodes décrites pour passiver la surface, nous avons choisi d'utiliser celle qui est fondée sur un fort dopage du substrat en silicium par des atomes de bore. En effet, l'atome de bore est de petite taille et il possède un électron de valence de moins que le silicium. Ainsi, lorsqu'un substrat en silicium est chauffé fortement sous vide (800 °C pendant 60 minutes), les atomes de bore présents en volume vont diffuser vers la surface du substrat et se substituer aux atomes de silicium de la seconde couche (*encadré*, partie a) situés juste en dessous des adatomes de silicium [13]. La surface résultante

#### Surface de silicium après dopage au bore

\*Code couleur: adatomes de silicium en noir; atomes de silicium de la première couche en bleu; atomes de silicium du massif en rouge et atomes de bore en vert.





Modèle de la reconstruction de la surface de silicium après dopage au bore. Les atomes de bore\* se positionnent en seconde couche sous les adatomes de silicium (notés site  $T_4$ ) de la première couche d'atomes de silicium (notés site S<sub>4</sub>).

Vue de dessus de la surface reconstruite. Le grand losange représente la maille de la surface reconstruite et le petit, celle de la maille de volume. La surface reconstruite est notée Si(111)-B  $\sqrt{3x}\sqrt{3}$ R30° car son paramètre de maille c =  $\sqrt{3}$  b et elle est tournée de 30° par rapport à la maille volume.





Illustration du dépeuplement de la liaison pendante d'un adatome de silicium par transfert d'un électron vers un atome de bore.



Image STM de la surface de Si(111)-B  $(V_s = 1, 6 \text{ V}; I_T = 60 \text{ pA}; 9 \times 9 \text{ nm}^2;$ température ambiante) avec un taux de dopage maximal. La flèche noire indique une absence de bore, c'est-àdire une liaison pendante occupée par un électron, ce qui donne un adatome de silicium très brillant à cette tension.



Image STM de la surface de Si(111)-B ( $V_s = 1,6$  V;  $I_T = 60$  pA;  $15 \times 15$  nm<sup>2</sup>; température ambiante) avec un taux de dopage plus faible d'environ 0,23 monocouche.

est notée Si(111)-B. Ces atomes de bore étant à égale distance de quatre atomes de silicium dont un adatome, ils peuvent se lier à ces quatre atomes de silicium en imposant un transfert de l'électron de la liaison pendante de l'adatome de silicium (*encadré*, partie b). Ainsi, ce dopage au bore permet de dépeupler en électrons les liaisons pendantes de la surface et par conséquent d'empêcher la formation de liaisons covalentes entre cette surface et des molécules organiques adsorbées. Cette méthode est simple et versatile, car le taux de passivation peut être ajusté en fonction des conditions du chauffage sous vide (*encadré*, parties d et e). L'image STM de la partie d montre un taux de dopage maximal, où chaque adatome de silicium de la surface sauf un (pointé par la flèche noire) est au-dessus d'un atome de bore, alors que l'autre image STM montre une surface avec un taux de dopage plus faible.

## Les réseaux à grande échelle sur Si(111)-B complètement passivée

Comme cela a été décrit précédemment, l'obtention d'un réseau supramoléculaire auto-assemblé, qu'il soit compact ou pas, résulte toujours d'une subtile balance entre les interactions molécules-surface et molécule-molécule. Cette interaction molécule-surface, relativement importante, force les molécules à s'adsorber sur un site dit « d'adsorption » très précis au-dessus des atomes de la surface, l'atome de silicium dans notre cas. De fait, les propriétés de la surface (périodicité et symétrie) mais aussi celles des molécules vont fortement influencer la croissance des réseaux moléculaires.

Les réseaux obtenus avec la molécule 1,3,5-tri(4'-bromophényle)benzène (TBB) déposée sur Si(111)-B  $\sqrt{3x}\sqrt{3}$  R30° illustrent très bien l'influence de ces différentes interactions [14]. Cette molécule (*figure 2a*) a été choisie car elle possède la même symétrie C3 que la surface et parce que la distance entre deux groupements bromophényle est identique à la distance entre deux atomes de silicium.

L'image STM (figure 2b) montre le bord d'un réseau moléculaire nanoporeux parfaitement organisé et commensurable avec la surface, de périodicité  $3\sqrt{3x}\sqrt{3}$ , visible sur la partie gauche en orange clair. Le diamètre des pores est de 1,1 nm. La partie plus sombre, à droite de l'image, correspond à la surface  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$  R30° du Si(111)-B observée en résolution atomigue. Dans les images STM, chaque molécule est formée de trois protubérances correspondant aux trois bromophényles. L'extrême résolution de cette image permet de positionner avec une précision atomique la molécule sur la surface. Le modèle du réseau moléculaire correspondant est décrit dans la *figure 2c*. Le centre des molécules est positionné entre trois atomes de silicium et les groupements bromophényle sont situés à la quasi verticale des atomes de silicium. La stabilité de ce réseau jusqu'à des températures voisines de 150 °C est assurée par deux types d'interactions :

- les interactions molécules-surface d'origines électrostatiques entre les atomes de silicium « pauvres » en électrons et les groupements bromophényle « riches » en électrons ;

- les interactions molécule-molécule de type «  $\pi$ - $\pi$  » (encerclées en jaune, *figure 2c*) entre deux cycles aromatiques de deux molécules différentes et celles de type « hydrogène » (encerclées en bleu) entre un atome de brome et un atome d'hydrogène. Ces réseaux nanoporeux peuvent être utilisés comme gabarits pour recevoir des molécules « hôtes » [14]. Ce genre d'étude

a été réalisé sur le système décrit précédemment. Des molécules d'un diamètre d'environ 1 nm et très électrophiles pouvant interagir avec les groupements bromophényle du réseau sont de bonnes candidates pour ce type d'expérience. La molécule de C<sub>60</sub>, qui possède l'ensemble de ces caractéristiques, a été choisie puis évaporée sur le réseau de TBB. Les images STM montrent des résultats spectaculaires où les molécules de C<sub>60</sub> s'adsorbent toujours au-dessus des nanopores (*figure 3*). En fonction du taux de recouvrement en C<sub>60</sub>,





Figure 2 - a) Modèle de la molécule 1,3,5-tri(4'-bromophényle)benzène (TBB). b) Image STM (15 x 15 nm<sup>2</sup>) en résolution submoléculaire et atomique, montrant le réseau de TBB (orange clair) adsorbé sur la surface de Si(111)-B (atomes de silicium visibles en orange sombre). c) Vue artistique du réseau moléculaire adsorbé sur la surface. Les atomes de la surface sont représentés en marron.



Figure 3 - a) Modèle de la molécule C<sub>60</sub>. b) Image STM (30 x 30 nm<sup>2</sup>) montrant des molécules de C<sub>60</sub> (orange clair) adsorbées au-dessus des nanopores du réseau de TBB. c) Vue artistique montrant la position des molécules de C<sub>60</sub> adsorbées sur le réseau de TBB et sa proximité avec les six groupements bromophényle formant les nanopores.



Figure 4 - a) Modèle de la molécule de pentaphénylbenzène (PBB). b) Image STM (2 x 2 nm<sup>2</sup>) montrant une molécule de PBB à l'intérieur d'un nanopore. À 100 K, la molécule immobile apparait avec cinq lobes. À 150 K, lorsque sa rotation est initiée, elle apparait avec six lobes. c) Vue artistique montrant la position des molécules de PBB adsorbées dans les nanopores du réseau moléculaire. Seules les molécules adsorbées dans les nanopores hexagonaux peuvent tourner par activation thermique.

il est possible de recouvrir totalement la surface et de former un réseau périodique de C<sub>60</sub> avec une stabilité thermique jusqu'à 150 °C. Des manipulations par la pointe du microscope ont également été réalisées démontrant la possibilité de déplacer une molécule de C<sub>60</sub> d'un nanopore à l'autre avec une précision atomique. Cet exemple constitue le premier cas de réalisation d'un réseau moléculaire bi-composants. Des réseaux encore plus complexes à trois molécules sont également possibles [15].

D'autres études dans le domaine des rotors moléculaires sur surface ont montré que ce type de réseaux poreux peut être utilisé pour confiner des molécules et initier leur rotation par activation thermique [16]. Ces expériences ont été réalisées sur un réseau moléculaire formé avec la molécule 1,3,5-tris(4"bromo-4,4'-biphényle)benzène où deux types de nanopores sont présents. Les auteurs ont montré que suivant la taille et la forme des nanopores, des molécules de pentaphénylbenzène (PBB) (*figure 4a*) pouvaient se mettre à tourner par activation thermique vers 140 K (*figure 4b*). Dans les pores triangulaires, l'encombrement stérique de la molécule l'empêche de bouger, alors que dans les trous hexagonaux, le centre de la molécule situé au-dessus d'un atome de silicium peut avoir des mouvements de rotation autour d'un axe vertical. Dans ces conditions et du fait de la rotation rapide sous la pointe, la molécule de PBB qui ne possède que cinq phényles extérieurs apparait comme une molécule à six phényles (*figure 4c*). Cette activation thermique est réversible en fonction de la température.

## L'étape suivante : intégrer les fonctions dans les structures

Comme nous l'avons dit, l'interaction molécules-surface est un paramètre essentiel dans la croissance du réseau moléculaire. C'est pourquoi la symétrie des molécules et/ou celle de la surface peuvent changer fortement le résultat final. Ainsi plusieurs exemples ont montré qu'en utilisant des molécules linéaires possédant des terminaisons bromophényle, il est possible d'obtenir des réseaux supramoléculaires compacts et commensurables avec la surface, ouvrant ainsi la voie à la réalisation de réseaux de périodicité et de symétrie contrôlées [17-18].

La réalisation d'auto-assemblages sur une surface de silicium a été démontrée en utilisant une surface passivée pour diminuer les interactions molécules-surface. De nombreux réseaux bidimensionnels, compacts ou poreux, mono- ou multicomposants, et avec une extension spatiale supérieure à 10 000 nm<sup>2</sup>, ont été observés par STM. En matière d'application, les réseaux poreux ont permis d'observer des mouvements de rotation de molécules adsorbées dans les pores. En matière de perspective, l'étape cruciale sera d'obtenir des réseaux qui seront stables à pression atmosphérique. Pour cela, l'obtention de réseaux covalents (polymérisation 2D sur surface Si(111)-B)), c'est-à-dire le remplacement des interactions intermoléculaires par des liaisons covalentes entre les molécules, pourrait être une voie prometteuse. Ces nouveaux matériaux pourraient posséder les mêmes propriétés que les matériaux 2D (graphène, MoS<sub>2</sub>, etc.), et pourraient en plus être plus performants en intégrant directement les fonctions dans leur structure au lieu de passer par des étapes de fonctionnalisation post-élaboration.

Les auteurs remercient pour leur contribution Y. Makoudi, J. Jeannoutot, W. Hourani et D. Teyssieux, membres titulaires de l'équipe Nanosciences, les doctorants passés (M. El Garah, B. Baris, M. Beyer, G. Zhan) et les assistants-ingénieurs chimistes (V. Luzet, S. Lamare, M. Féron), ainsi que Pays de Montbéliard Agglomération, la Région Bourgogne Franche-Comté, l'Agence Nationale de la Recherche (ORGANISO ANR-15-CE09-0017 et ACTION ANR-15-CE29-0005) et le ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche, et de l'Innovation pour leurs soutiens financiers.

<sup>(1)</sup> À l'heure actuelle, Qualcomm commercialise des puces électroniques avec des traits de gravure de 10 nm et IBM a annoncé la mise sur le marché prochaine de puces avec des traits de 5 nm.

<sup>(2)</sup> HOPG : « highly oriented pyrolytic graphite », graphite pyrolytique hautement orienté.

<sup>(3)</sup> Une surface est dite reconstruite car sa géométrie diffère de l'agencement périodique du solide dont elle est issue.

[1] Moore G.E., Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics*, **1965**, *38*, p. 114.

[2] Lehn J.-M., La Chimie Supramoléculaire : Concepts et Perspectives, De Boeck Université, 1997.

[3] Barth J.V., Constantini G., Kern K., Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces, *Nature*, **2005**, *437*, p. 671.

[4] Bartels L., Tailoring molecular layers at metal surfaces, *Nature Chem.*, **2010**, *2*, p. 87.

[5] Barth J.V., Architectonic on metal surfaces, Annu. Rev. Phys. Chem., **2007**, 58, p. 375.

[6] Elemans J.A.A.W., Lei S., De Feyter S., Molecular and supramolecular networks on surfaces: from two-dimensional crystal engineering to reactivity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 7298.

[7] Mali K.S., Adisoejoso J., Ghijsens E., De Cat I., De Feyter S., Exploring the complexity of supramolecular interactions for patterning at the liquid-solid interface, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, p. 1309.

[8] Hooks D.E., Fritz T., Ward M.D., Epitaxy and molecular organization on solid surfaces, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, p. 227.

[9] Hamers R.J., Coulter S.K., Ellison M.D., Hovis J.S., Padowitz D.F., Schwartz M.P., Cycloaddition chemistry of organic molecules with semiconductor surfaces, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 617.

[10] Tao F., Xu G.Q., Attachment chemistry of organic molecules on Si(111)-7x7, Acc. Chem. Res., **2004**, *37*, p. 882.

[11] Harikumar K.R., Lim T., McNab I.R., Polanyi J.C., Zotti L., Ayissi S., Hofer W.A., Dipoledirected assembly of lines of 1,5-dichloropentane on silicon substrates by displacement of surface charge, *Nature Nano.*, **2008**, *3*, p. 222.

[12] Makoudi Y., Arab M., Palmino F., Duverger E., Ramseyer C., Picaud F., Chérioux F., Stable room temperature molecular assembly of zwitterionic organic dipoles guided by Si(111)-7x7 template effect, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 9287.

[13] Lyo I.-W., Kaxiras E., Avouris P., Adsorption of boron on Si(111): its effect on surface electronic states, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, *63*, p. 1261.

[14] Baris B., Luzet V., Duverger E., Sonnet P., Palmino F., Chérioux F., Robust and open tailored supramolecular networks controlled by the template effect of a silicon surface, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 4094.

[15] Baris B., Jeannoutot J., Luzet V., Palmino F., Rochefort A., Chérioux F., Noncovalent bicomponent self-assemblies on a silicon surface, *ACS Nano*, **2012**, *6*, p. 6905.

[16] Guillermet O., Mahmood A., Yang J., Echeverria J., Jeannoutot J., Gauthier S., Joachim C., Chérioux F., Palmino F., Seeding molecular rotators on a passivated silicon surface, *ChemPhysChem*, **2014**, *15*, p. 271.

[17] Makoudi Y., Beyer M., Jeannoutot J., Palmino F., Picaud F., Chérioux F., Supramolecular self-assembly of brominated molecules on a silicon surface, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, p. 5714.

[18] Wagner S.R., Lunt R.R., Zhang P., Anisotropic crystalline organic step-flow growth on deactivated Si surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, *110*, p. 086107.

#### Frank PALMINO,

professeur à l'Université de Franche-Comté et responsable de l'équipe Nanosciences de l'Institut FEMTO-ST.

Frédéric CHÉRIOUX,

directeur de recherche au CNRS, membre de l'équipe Nanosciences et directeur-adjoint de l'Institut FEMTO-ST.

\* Institut FEMTO-ST, Université de Bourgogne Franche-Comté/ CNRS, Besançon. Courriels : frank.palmino@univ-fcomte.fr ; frederic.cherioux@femto-st.fr

 Découvre le nouvel article de l'AC Découverte

 sur la Chimie du végétal !

 La SCF visite

 une bioraffinerie !

 www.lactualitechimique.org