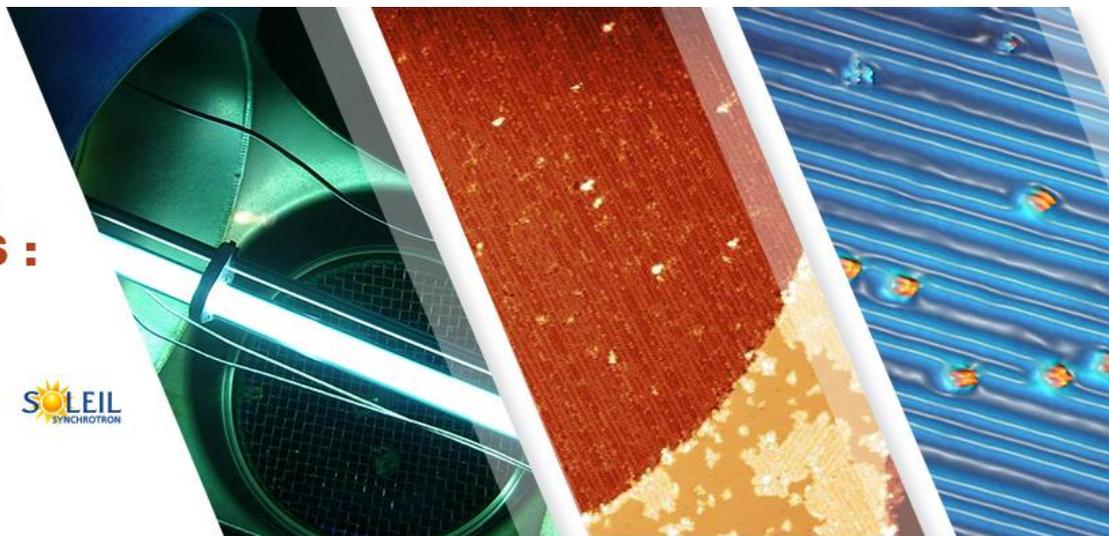


ASSEMBLAGES MOLÉCULAIRES : QUELS DÉFIS TECHNOLOGIQUES ?



Synchrotron SOLEIL

Les 18 et 19 Octobre 2021

Bienvenue à la seconde édition des journées thématiques inter-réseaux « Assemblages moléculaires : Quels défis technologiques » !

Cette manifestation fait suite aux premières journées thématiques "Molécules organiques et Ultravide" organisées en 2015 à Strasbourg. Ces journées ont permis de partager des regards de chimistes, de spécialistes du vide et de spécialistes de microscopie champ proche sur les différentes avancées en matière de dépôt de molécules organiques sous ultravide, les conséquences au niveau de la contamination des dispositifs expérimentaux et des réponses spécifiques qui peuvent être mises en place pour y remédier.

Ces nouvelles journées thématiques permettent une actualisation des connaissances au niveau de l'état de l'art de ces méthodes. Elles visent à réunir plusieurs communautés scientifiques et techniques, celles dont l'intérêt pour la création et l'analyse de dépôts moléculaires sous vide ne fait que croître, et celles qui œuvrent à la décontamination liée aux dépôts organiques. En effet, la demande en matière de nouvelles technologies ou stratégies de décontamination est tout aussi importante que ce soit au niveau des expériences de laboratoire, des installations à hautes intensités (Synchrotron, Laser) ou dans le domaine du spatial.

Le programme propose d'une part des présentations invitées permettant une actualisation des connaissances et d'autres part des Retours d'EXpériences (REX) qui décrivent des solutions techniques à des problèmes précis. Aux présentations orales s'ajoute une session Poster visant à favoriser les échanges nombreux et efficaces entre les participants. Le programme est complété par une visite de plusieurs lignes de lumière du Synchrotron SOLEIL ayant pour but d'initier ou de renforcer les contacts entre la communauté et les personnels travaillant à SOLEIL.

Comité scientifique

Cyril CHACON - Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques - Paris

Marion CRANNEY - Institut de Science des Matériaux de Mulhouse - Mulhouse

Jacques FAERBER - Institut de physique et de chimie des Matériaux de Strasbourg
- Strasbourg

Sylvie GODEY - Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie
- Villeneuve-d'Ascq

Olivier GUILLERMET - Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales
- Toulouse

Mathieu KOUDIA - Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
- Marseille

Stefan KUBSKY - Synchrotron SOLEIL - Saint-Aubin

Phillipe OHRESSER - Synchrotron SOLEIL - Saint-Aubin

Virginie SPEISSER - Institut de physique et de chimie des Matériaux de Strasbourg
– Strasbourg

Comité d'organisation

Sylvie BONNARDEL - Synchrotron SOLEIL - Saint-Aubin

Cyril CHACON - Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques - Paris

Camille ENJOMET - Synchrotron SOLEIL - Saint-Aubin

Frédérique FRAISSARD - Synchrotron SOLEIL - Saint-Aubin

Sylvie GODEY - Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie -
Villeneuve-d'Ascq

Stefan KUBSKY - Synchrotron SOLEIL - Saint-Aubin

Programme

18 Octobre 2021

13h30 - Mot d'accueil SOLEIL : Direction

Session 1 : Méthodes de dépôts

Modérateur : S. Kubsky

13h40 - Fabrice SCHEURER (IPCMS - Strasbourg)
Molécules sur surfaces

14h40 - Mathieu KOUDIA (IM2NP - Marseille)
Assemblages moléculaires : élaborations et stratégies

15h40 - Pause

16h00 - Visite en 2 groupes (3x30 min) du laboratoire de surfaces et deux lignes de lumières de SOLEIL (TEMPO et DEIMOS)

17h30 - Posters

19h00 - Apéritif / Repas

19 Octobre 2021

Session 2 : Méthodes de caractérisation – Intérêt des techniques et difficultés rencontrées

Modérateur : C. Chacon

08h30 - Jérôme LAGOUTE (MPQ - Paris)
Properties of molecules on surfaces probed at the atomic scale with scanning tunneling microscopy

09h10 - Abraham CAMPOS (LPS - Orsay)
A Spin-Polarized Electron Source For k-resolved Inverse Photoemission

09h40 - REX: Lenart DUDY (TEMPO - SOLEIL)
Differential pumping exemplified for a near ambient pressure photoemission setup

10h00 - Pause / Posters

Session 3 : Techniques de protection et de décontamination des équipements

Modératrice : S. Godey

10h30 - Jacques FAERBER et Virginie SPEISSER (IPCMS - Strasbourg)

Inventaire de solutions techniques connues pour la protection des pompes et pistes pour aller plus loin.

10h50 - REX : Stefan KUBSKY (SOLEIL)

Décontamination par plasmas O₂

11h10 - REX : Delphine FAYE (CNES - Toulouse)

Stratégies de Décontamination au Sol et en Vol dans le Domaine du Spatial

Session conclusive

11h30 - Sylvie GODEY (IEMN - Lille)

Présentation des Réseaux technologiques du CNRS RTVide et RéMiSoL

11h45 - Cyril CHACON (MPQ - Paris)

Bilan et perspectives des journées

12h15 - Déjeuner

Liste des conférenciers invités

Fabrice SCHEURER - Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg - Strasbourg

Mathieu KOUDIA - Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence - Marseille

Delphine FAYE - Centre National d'Etudes Spatiales - Toulouse

Jacques FAERBER - Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg - Strasbourg

Jérôme LAGOUTE - Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques - Paris

LISTE DES CONTRIBUTIONS

Molécules sur Surfaces

Fabrice SCHEURER

*Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)
UMR 7504 CNRS, Unistra*

On peut situer le début des études de molécules sur des surfaces sous vide dès les années 70, quasiment dès l'avènement des techniques d'analyses de surfaces (spectroscopies électroniques, diffraction d'électrons). L'adsorption de molécules simples a permis de comprendre les processus catalytiques lors de réactions chimiques. Dans les années 90, les molécules se sont nettement complexifiées et les domaines d'intérêt multipliés (magnétisme, transport, optique notamment).

Dans une première partie, nous allons voir pourquoi ces études se sont fortement développées, et dans quels domaines d'application, comment elles ont contribué à une meilleure compréhension de certains phénomènes physiques, ou encore permis le développement de nouvelles potentialités techniques dans l'analyse des propriétés fondamentales de molécules.

Dans une deuxième partie, nous allons voir quelques aspects techniques pour une utilisation sous ultra-vide des molécules et les diverses difficultés que l'on peut rencontrer.

Assemblages Moléculaires : Elaborations et Stratégies

Mathieu KOUDIA

*Institut de Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence (IM2NP), Aix Marseille
Université - CNRS, UMR 7334, F-13397 Marseille, France*

L'élaboration de nouveaux matériaux à partir de l'auto-assemblage de briques élémentaires (approche bottom-up) telles que des molécules organiques a connu un essor sans précédent ces 20 dernières années. L'apparition d'outils de microscopies à sonde locale comme la microscopie à effet tunnel¹ à rendu possible la visualisation et la manipulation d'objets de taille nanométrique et ainsi permis l'étude de la croissance de tels objets étendus.

Après une brève introduction sur les mécanismes de croissance mis en jeu, je détaillerai dans un premier temps les stratégies utiles au contrôle de la nanostructuration de surface par formation de liaisons supra-moléculaires (non-covalentes) telles que les liaisons hydrogènes², les liaisons de van de Waals et métal-organiques³. Puis, je présenterai les enjeux et avancées majeurs qui ont conduit à l'élaboration de matériaux covalents par chimie de surface entre espèces voisines⁴ par formation de liaison C-C ou réaction entre acide boronique mais aussi par formation de liaisons de coordination covalentes entre métaux et espèces organiques⁵. Nous avons pu montrer que ces dernières réactions permettent d'obtenir un caractère métallique ou semi-conducteur avec de bonnes propriétés de conduction électronique mais aussi que cela permet d'apporter des propriétés magnétiques très intéressantes dans ces systèmes moléculaires. Enfin, j'aborderai les problématiques spécifiques à l'élaboration de tels matériaux sur des surfaces isolantes⁶ ou à partir de molécules de tailles conséquentes telles que les molécules biologiques⁷.

References

1. G Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Physical Review Letters, 1983, pp. 120-123.
2. J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness and H. Beton, Nature, 2003, pp. 1029-1031.
3. P. Messina, A. Dmitriev, N. Lin, H. Spillmann, M. Abel, J. V. Barth and K. Kern, Journal of American Chemical Society, 2002, pp. 14000-14001
4. L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters and S. Hecht, Nature Nanotechnology, 2003, pp.687-691.
5. M. Koudia and M. Abel, Chemical Communication, 2014, pp. 8565-8567.
6. M. Kittelmann, P. Rahe, M. Nimmrich, C. M. Hauke, A. Gourdon and A. Kühnle, ACS Nano, 2011, pp.8420-8425
7. X. Wu, M. Delbianco, K. Anggara, T. Michnowicz, A. Pardos-Vargas, P. Bharate, S. Sen, M. Prist, S. Rauschenbach, U. Schlickum, S. Abb, P. H. Seeberger and K.Kern, Nature, 2020, pp.375-379

Properties of molecules on surfaces probed at the atomic scale with scanning tunneling microscopy

R. Harsh, V. D. Pham, M. Bouatou, C. Chacon, Y. Girard, V. Repain, A. Bellec, S. Rousset and J. Lagoute

Université de Paris, Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, CNRS, Paris, France

Molecules on surfaces have focused considerable attention because of their potential application for molecular electronics. The interaction of molecules with surfaces plays a crucial role in these systems. Therefore, it is mandatory to reach a deep knowledge of the structural and electronic properties of physisorbed molecules. Local probe techniques are powerful tools to measure these properties at the single molecule level with intramolecular resolution [1,2]. When a molecule is brought in contact with a surface, many physical phenomena take place leading to a modification of their electronic spectrum and their conformation. Understanding these interactions allow to better exploit the properties of molecules in order to reach specific functionalities. Here we will discuss some example of local probe experiments, with a focus on scanning tunneling microscopy (STM), on molecules on metallic surfaces and on two-dimensional materials. The combination of imaging and local spectroscopy allows to evidence the effect of the substrate on the electronic properties of molecules, [3,4]. In addition to the local characterization, the STM technique also allows to manipulate the molecules and control their configuration. As an example, this can be exploited to realize data storage in a layer of molecular switches [5,6]. In summary, the use of local probes allows to achieve a deep fundamental knowledge of the role of interfacial effects on the properties of molecules on surfaces, and to achieve specific functionalities by combining imaging, spectroscopy and molecular manipulation at the single molecule level.

References

1. I. Swart, L. Gross and P. Liljeroth, *Chem. Commun.*, 47, 9011 (2011)
2. J. Repp et al., *Phys. Rev. Lett.* 94, 026803 (2005)
3. V. D. Pham et al., *ACS Nano*, 8, 9403 (2014)
4. M. Bouatou et al., *Nano Lett.*, 20, 6908 (2020)
5. R. Harsh et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 6897 (2019)
6. M. Bouatou et al., *J. Phys. Chem. C*, 124, 15639 (2020)

A Spin-Polarized Electron Source For k-resolved Inverse Photoemission

A. Campos^{1*}, P. Duret¹, S. Cabaret¹, T. Duden² and A. Tejada¹

1 Laboratoire de Physique de Solides, CNRS, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France.

2 Constructive Solutions, 33649 Bielefeld, Germany.

*campos-contreras@lps.u-psud.fr

Inverse photoemission spectroscopy (IPES) is the most direct way to probe the states above the Fermi level to complement the electronic structure of solids. In the isochromat detection mode, the tuning of the kinetic energy and the direction of an electron beam onto the sample yields k-resolution. Additionally, a spin-polarized electron beam adds spin-resolution which is important for the study of spin-split bands in Rashba materials, topological insulators and hybrid systems from spintronics. Yet, sampling a surface with any desired spin orientation is rather difficult in existing setups because of the inherent coupling between the electron wavevector and the spin-polarization vector. Here we present the development of a spin-polarized and low energy (5-50 eV) electron source, devoted to ultraviolet IPES, that controls the beam polarization exclusively by electromagnetic lenses and preserves the focal point on the target. The performance of the setup is tested by spin-resolved inverse photoemission measurements on Au(111) and ultrathin Co films.

Differential pumping exemplified for a near ambient pressure photoemission setup

Lenart DUDY

TEMPO beamline, Synchrotron Soleil

Many characterization and production methods for surface physics depend on the use of ultra-high vacuum (UHV). Differentially pumped vacuum systems are used to connect two parts of a vacuum system that are at very different pressures. For example, such systems are used when processes require one part at higher pressures and others require UHV for operation. In this talk, I will review the general conditions for applying such technique and specify it for the illustrative example of a near-ambient pressure photoemission station at the TEMPO beamline at Soleil.

Inventaire de solutions techniques connues pour la protection des pompes et pistes pour aller plus loin.

Jacques FAERBER et Virginie SPEISSER

*Inst. de Phys. et Chim. des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)
UMR 7504 CNRS, Unistra*

Il y eut une longue période où les matériaux organiques étaient “persona non grata” dans les domaines du vide poussé et de l’UHV. Pourtant, les pompes qui ont régné en maître à cette même époque exigeaient des hydrocarbures (HC) pour leur fonctionnement, comme moyen d’étanchéité et de lubrification (pompes à palettes, dite aussi “à joint *d’huile*”), ou même de fluide moteur (à diffusion *d’huile*). Il a donc fallu développer des solutions pour protéger *les enceintes* des HC provenant de *ces pompes*.

Aujourd’hui, on a remplacé ces horribles pompes coupables de tant de maux par de nouvelles dites “sèches”, (comprenez “sans huile”, à membranes, à spirales, turbo). Ouf, la techno (avec minuscule) fait du chemin ! Mais en même temps, on s’est mis à fourrer toute une zoologie de molécules organiques dans les enceintes à vide comme sujet d’étude ! Hérésie, mesdames, messieurs, pure hérésie ! Mais voilà il faut faire avec, la Science (avec Majuscule, svp) fait aussi son chemin. Et la techno est au service de la Science, hein ouais...

Parallèlement, les pollutions carbonées provenant (un peu) des pompes à vide, mais (surtout) des humains (biofilms, solvants) sont un problème récurrent en microscopie électronique (à balayage et en transmission), et les microscopistes (qui ne sont pas plus idiots que les vidistes) ont eux aussi développé des moyens d’y remédier, au moins en partie.

Nous ferons donc un petit tour des remèdes classiques et de quelques “trucs” de la techno du vide et de la microscopie, avec l’arrière-pensée avouée de les détourner de leur but initial en inversant la question : comment les faire fonctionner dans l’autre sens et protéger *les pompes* des HC provenant *de l’enceinte* ? :-)

Nous essayerons de définir quelques critères de choix, évoquerons leur mise en œuvre et en tirerons des lignes directrices pour imaginer d’autres solutions adaptables à la variété des molécules utilisées ici ou là.

References

1. Foundations of Vacuum Science and Technology - James M. Lafferty (1998) ISBN: 0-471-17593-5
2. A User's Guide to Vacuum Technology, 3rd Ed. - John F. O'Hanlon (2003) ISBN: 0-471-27052-0
3. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis - Goldstein, Newbury, Springer (2003)

Décontamination par plasmas O₂

Stefan KUBSKY

Laboratoire de Surfaces, Synchrotron Soleil

La contamination Carbone des optiques d'une ligne de lumière ainsi que des instruments scientifiques dans les chambres UHV est un problème récurrent depuis longtemps. Cette problématique ne touche pas seulement les synchrotrons, mais aussi d'autres applications comme par exemple MEB et installations Lasers de puissance. Différentes options de décontamination utilisant du plasma O₂ sont présentées et discutées, selon les expériences faites à SOLEIL depuis 2005. Les vitesses de décapage de Carbone sont quantifiées pour différents moyens et cas. Les aspects pragmatiques de leur mise en place sont mis en avant pour permettre aux participants d'intégrer de telles solutions dans leurs expériences. A la fin, un nouvel instrument sera présenté. La plupart des instruments font partie de la visite (lundi 15:50-17 :20) aux Laboratoire de Surfaces SOLEIL.

Stratégies de Décontamination au Sol et en Vol dans le Domaine du Spatial

Delphine Faye

Centre National d'Etudes Spatiales, 18 avenue Edouard Belin 31401 TOULOUSE Cedex 9

Les leçons du passé ont conduit à anticiper les phénomènes de défaillance des équipements spatiaux pouvant être occasionnés par la présence de contaminants moléculaires issus majoritairement du dégazage sous vide de matériaux polymères^[1].

De nos jours où les instruments embarqués deviennent de plus en plus sophistiqués, où les contraintes deviennent de plus en plus fortes en termes de qualité et de fiabilité pour une durée de vie étendue, la maîtrise des niveaux de contamination est une nécessité et doit s'appliquer tout au long des différentes phases de développement et d'opération d'un satellite.

Afin de maintenir optimales les performances de l'ensemble des équipements jusqu'à la fin de leur mission, la prévention des risques de dégradation passe par des précautions de base non seulement en conception, en fabrication mais aussi et surtout en intégration et essais où un environnement de salle propre est requis^[2]. Malgré les règles très strictes de sélection des matériaux pour usage spatial et les pré-traitements thermiques sous ultravide, un potentiel résiduel de dégazage de certains matériaux et assemblages reste souvent à considérer ou encore la migration de dépôts indésirables. Par conséquent, des stratégies de décontamination doivent être envisagées que ce soit au sol ou en orbite, en tout début de vie voire en cas d'anomalie. Pour ce faire, il existe des procédés conventionnels mais des alternatives intéressantes sont également à l'étude pour le nettoyage en salle propre avec des techniques sans contact ou pour le piégeage de contaminants^[3, 4].

L'exposé présentera un retour d'expériences de différents cas d'applications avec une description des techniques ou méthodologies associées ainsi que des développements récents de Recherche et Technologies^[5].

References

1. A.C. Tribble, "fundamentals of contamination control", SPIE Press, 2000
2. ECSS-Q-70-01C, "Space Product Assurance, Cleanliness and contamination control", 2008
3. ECSS-Q-70-54C, "Space Product Assurance, Ultracleaning of flight hardware", 2017
4. D. Faye, "Problématique du dégazage des matériaux à usage spatial", 4^{ème} Rencontre Nationale du Réseau des Technologies du Vide "Dégazage et Matériaux", Obernai, France, 04-07/11/19
5. D. Cheung, D. Faye, "Evaluation of decontamination processes adapted to large optical components International Symposium on Contamination Control 2018", The Hague, Netherlands, 23-26/09/18

Two dimensional Metal-organic Frameworks at a metal surface

N. Shaiek, H. Denawi, M. Koudia, R. Hayn, S. Schaefer, I. Berbezier
C. Lamine, A. Akremi and M. Abel

^a Aix Marseille University, Im2np, NOVA Team,

^b Faculty of Sciences of Bizerte, University of Carthage, Materials Physics Laboratory Structure and Properties, Surface and Interface unit, Bizerte-Tunisia.

*E-mail: nesrineshaiek.phy@gmail.com

Two-dimensional materials (2D) are the favored appropriate material, which has attracted a great scientific interest, due to their several important and excellent electronic properties. In a similar way to the transition metal dichalcogenide materials, the combination of metal and organic species (preserving the pi-delocalization) allows to obtain not only a particular electronic structure of 2D materials but also unique magnetic properties. In this context, the new class of conductive 2D -MOF has emerged in 2009 [1] and are particularly attractive because of their ability to form stable 2D materials for application in spintronic (spinvalve ferrimagnet), superconductivity, or electrochemistry.

Herein the growth of 2D conductive MOF composed of Tetrahydroxy-1,4-benzoquinone (THBQ) and metal atoms of manganese and copper have been studied under UHV on Ag(111) substrate. The surface is studied by complementary methods of Scanning tunneling microscopy (STM), low energy electron diffraction (LEED) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to optimized the growth conditions (fluxes, temperatures...).

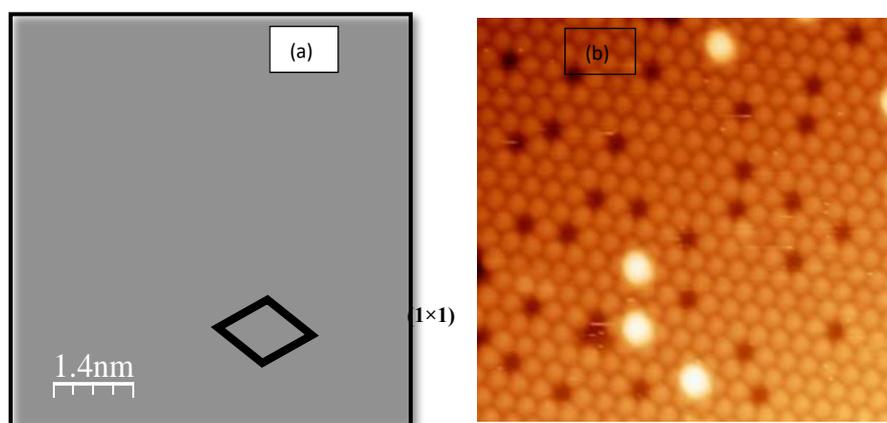


Figure 1: STM images acquired after Co-depositing (a) (THBQ-Cu)
(b) (THBQ-Mn) molecules on a Ag(111) substrate.

References

[1] Crystal Growth & Design, Vol. 9, No. 12, 2009

On-surface synthesis of polymeric chains through C-S activation

Fatima Hussein^[a], Rémy Pawlak^[b], Ernst Meyer^[b], Oliver Maclean^[c], Federico Rosei^[c], Kawtar Mouhat^[d], Corentin Pigot^[d], Frederic Dumur^[d], Didier Gigmes^[d], Wentao Song^[a], Younal Ksari^[a], Sylvain Clair^[a], Luca Giovanelli^[a]

- a. Aix-Marseille Univ, CNRS, IM2NP, Marseille, France.
- b. University of Basel, Department of Physics, Basel CH4056, Switzerland.
- c. Institut National de la Recherche Scientifique, Varennes, Québec J3X 1S2, Canada.
- d. Aix-Marseille Univ, CNRS, ICR, Marseille, France.

*Email: fatima.hussein@im2np.fr

On-surface synthesis is a newly developing field of research that aims at making use of well-defined solid surfaces as confinement templates to initiate chemical reactions[1]. It represents an efficient route to the formation of robust organic networks and one- or two-dimensional polymers. In this work we propose an original reaction mechanism to create C-C bonds taking advantage of C-S activation from thiophene-based precursors on the reactive Cu(111) surface. The formation of polymeric chains was investigated using Scanning tunneling microscopy (STM), non-contact Atomic Force Microscopy (nc-AFM) and X-ray photoemission spectroscopy (XPS).

Upon annealing at 130°C STM images at room temperature show the formation of a polymeric network consisting of straight chains up to 20 nm long and mostly aligned with the substrate high symmetry directions. High-resolution nc-AFM images with CO-functionalized tip show the breaking of the thiophene cycles and the formation of a mixture of cis- and trans- aliphatic chains connecting the intact benzene rings of the original precursor. The sulfur byproducts are observed in atomic form in the vicinity of the polymer chains.

We performed a temperature-dependent XPS study and followed the evolution of the S 2p and C 1s spectra during annealing. At room temperature we observe clear signature of 2D gas-phase accompanied by step-edge adsorbed molecules. Upon annealing, S atoms initially settle around the polymers in different binding energies and eventually show a unique component at higher annealing temperature. The C 1s displays core level shifts from C sites within the pristine molecule and upon polymerization. Namely, C-S components present at RT are first replaced by radical sites and, at higher temperatures, evolve towards a graphene-like line shape together with a sizable C-Cu (adatoms) component.

Our results confirm the possibility to initiate C-C coupling reactions at relatively low annealing temperature through an original C-S activation mechanism.

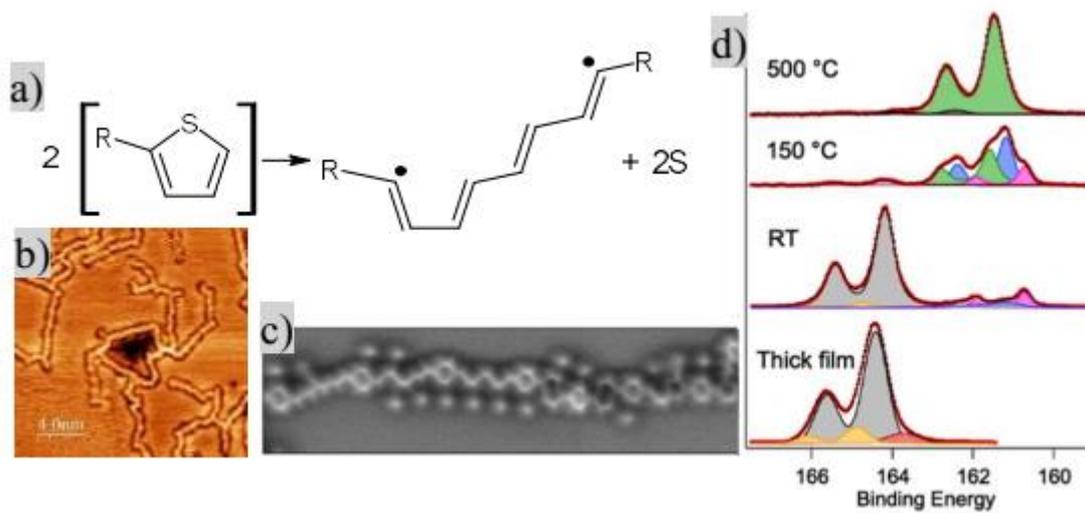


Figure 1: (a) reaction scheme of the carbon chain formation reaction from thiophene units, (b) STM image ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) of the polymer chains obtained on Cu(111) after annealing at 130°C , (c) High resolution nc-AFM image ($7 \times 2 \text{ nm}^2$) revealing the chemical structure of the chains alongside the released sulfur. (d) XPS S2p core level spectra obtained after different annealing temperatures showing the polymerization and the release of various S byproducts at 150°C and the convergence to a unique component at high temperature.

References

- [1] Clair, S., De Oteyza, D.G., Chemical Reviews 119 :4717-4776 (2019)