

Etude par STM de l'auto-assemblage de TTF fonctionnalisées sur le graphène épitaxié sur SiC(0001)

Maya N. NAIR¹, Cristina MATTIOLI², Marion CRANNEY¹, Jean-Pierre MALVAL¹, François VONAU¹, Dominique AUBEL¹, Jean-Luc BUBENDORFF¹, André GOURDON², Laurent SIMON¹

¹ Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, CNRS-UMR 7361, 3bis, rue A. Werner, 68093 Mulhouse, France.

² Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS-UPR 8011, 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4, France.
marion.cranney@uha.fr

Les molécules de tétrathiafulvalène (TTF) et ses dérivés ont été particulièrement étudiés depuis 40 ans car ils sont fortement donneurs d'électrons. Parmi ces dérivés, les tétrakis(alkylthio) tétrathiafulvalène (TTC_n-TTF, où n correspond au nombre de C de la chaîne alkylthio, cf. fig. 1a) pour le TTC₁₂-TTF) forment des monocristaux pouvant présenter une très forte conductivité électrique (jusqu'à 6-20 cm²V⁻¹s⁻¹), cette conductivité augmentant avec n. Différentes études montrent que cette augmentation de la conductivité serait due à un effet « d'emboîtement moléculaire » des longues chaînes alkylthio : lorsque n augmente, les interactions de van der Waals croissantes entre les chaînes alkylthio semblent forcer les molécules à adopter une conformation et un empilement accroissant le recouvrement des orbitales π entre les TTF [1-4]. Nous avons obtenu dans cette étude STM une visualisation directe de cet effet dans un film moléculaire auto-assemblé 2D de TTC₁₂-TTF [5]. Les molécules ont été déposées sur un substrat de graphène épitaxié sur SiC(0001) (EG-SiC), celui-ci étant l'un des meilleurs substrats possibles pour étudier l'auto-organisation de molécules sur une surface. En effet, il est inerte chimiquement, ce qui permet de minimiser les interactions entre les molécules et le substrat et ainsi de favoriser leur auto-assemblage. Par ailleurs, il ne semble pas altérer les propriétés de la molécule, au contraire des substrats métalliques tels qu'Au (111) (liaisons covalentes ou de complexation, influence prépondérante sur l'organisation moléculaire, annihilation de certaines propriétés moléculaires par réduction de la durée de vie de l'état excité de la molécule, etc.). Nous privilégions l'EG-SiC par rapport au HOPG car celui-ci a moins de défauts, il est plus inerte chimiquement et est monodomaine [6, 7].

Lorsque les molécules sont évaporées sous ultra-vide sur de l'EG-SiC, elles s'auto-assemblent sous la forme de rangées 1D en conformation "edge-on". Lorsque la densité de molécule sur la surface augmente, l'effet d'"emboîtement moléculaire" des chaînes alkylthio se produit au sein du film moléculaire 2D avec un changement de conformation induisant un rapprochement des TTF. L'étude STM à l'interface liquide-solide de ces mêmes molécules dissoutes dans du 1-phényloctane révèle un comportement des molécules tout à fait différent : les molécules sont à plat ("face-on") sur la surface de l'EG-SiC, probablement du fait de l'implication du solvant dans la stabilisation du film moléculaire [5]. Or, la manière dont la molécule se place par rapport à la surface de graphène a des répercussions sur l'éventuelle fonctionnalisation et notamment le dopage de celui-ci : différentes modélisations [8, 9] tendent à prouver qu'un transfert de charge entre une TTF et du graphène n'a lieu que si leurs orbitales π sont alignées, c'est-à-dire uniquement si les TTF sont à plat sur le graphène. Ainsi, il semble que la méthode de dépôt d'une molécule sur une surface puisse avoir de fortes conséquences sur la fonctionnalisation de l'EG-SiC et nécessite préalablement une étude systématique sur la conformation des molécules. Cette question se pose car beaucoup d'études de physique mésoscopique (par exemple l'étude du transport de graphènes fonctionnalisés entre deux

contacts) sont réalisées en fonctionnalisant le graphène par le dépôt d'une goutte de produit en solution.

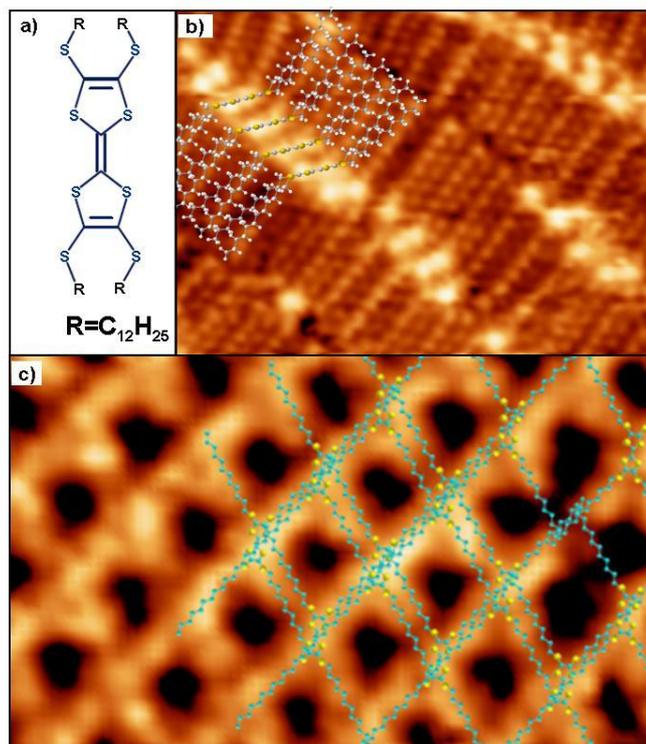


Figure : a) schéma de la structure de la molécule de TTC₁₂-TTF. b) Image STM (7.0x5.1 nm², +1.6 V, 77K) des molécules de TTC₁₂-TTF déposées par évaporation (UHV) sur EG-SiC. Les molécules s'auto-assemblent en domaines formés de rangées 1D parallèles où les molécules sont en conformation "edge-on" (schémas des molécules à l'échelle, les atomes de S en jaune et celles de C en gris). c) Image STM (10.5x6.4 nm², -1.5 V, 2 mol.L⁻¹, HOPG, RT) des molécules de TTC₁₂-TTF dissoutes dans du 1-phenyloctane à l'interface liquide-solide. Les molécules s'auto-assemblent en conformation "face-on" (schémas des molécules à l'échelle, les atomes de S en jaune et celles de C en bleu).

- [1] G. Saito, Y. Yoshida, *Development of Conductive Organic Molecular Assemblies: Organic Metals, Superconductors, and Exotic Functional Materials*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **80**, 1 (2007)
- [2] C. Nakano, T. Mori, K. Imaeda, N. Yasuoka, Y. Maruyama, H. Inokuchi, N. Iwasawa, G. Saito, *Crystal Structures and Molecular Packing of Tetrakis(alkylthio)tetrathiafulvalene (TTC_n-TTF); (Part II) (n = 7,9,11)*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **65**, 2086 (1992)
- [3] K. Imaeda, T. Enoki, Z. Shi, P. Wu, N. Okada, H. Yamochi, G. Saito, H. Inokuchi, *Electrical Conductivities of Tetrakis(alkylthio)tetrathiafulvalene (TTC_n-TTF) and Tetrakis(alkyltelluro)tetrathiafulvalene (TTeC_n-TTF)*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **60**, 3163 (1987)
- [4] S. Ukai, S. Igarashi, M. Nakajima, K. Marumoto, H. Ito, S. Kuroda, K. Nishimura, Y. Enomoto, G. Saito, *Molecular-Fastener Effects on Transport Property of TTC_n-TTF Field-Effect Transistors*, Coll. Surf. A **284-285**, 589 (2006)
- [5] M.N. Nair, C. Mattiloi, M. Cranney, J.-P. Malval, F. Vonau, D. Aubel, J.-L. Bubendorff, A. Gourdon, L. Simon, *STM Studies of Self-Assembled Tetrathiafulvalene (TTF) Derivatives on Graphene: Influence of the Mode of Deposition*, J. Phys. Chem. C. **119**, 9334 (2015)
- [6] R. Shokri, F. Vonau, M. Cranney, D. Aubel, A. Narladkar, B. Isare, L. Bouteiller, L. Simon, G. Reiter, *Consequences of Varying Adsorption Strength and Adding Steric Hindrance on Self-Assembly of Supramolecular Polymers on Carbon Substrates*, J. Phys. Chem. C. **116**, 21594 (2012)
- [7] R. Shokri, M.-A. Lacour, T. Jarrosson, J.-P. Lère-Porte, F. Serein-Spirau, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, F. Vonau, D. Aubel, M. Cranney, G. Reiter, L. Simon, *Generating Long Supramolecular Pathways with a Continuous Density of States by Physically Linking Conjugated Molecules via Their End Groups*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 5693 (2013)
- [8] Y.-H. Zhang, K.-G. Zhou, K.-F. Xie, J. Zeng, H.-L. Zhang, Y. Peng, *Tuning the Electronic Structure and Transport Properties of Graphene by Noncovalent Functionalization: Effects of Organic Donor, Acceptor and Metal Atoms*, Nanotechnology **21**, 065201 (2010)
- [9] J.T. Sun, Y.H. Lu, W. Chen, Y.P. Feng, A.T.S. Wee, *Linear Tuning of Charge Carriers in Graphene by Organic Molecules and Charge-Transfer Complexes*, Phys. Rev. B **81**, 155403 (2010)