

**UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR**



**FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES**



**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**LABORATOIRE D'UTILISATION DES RAYONS X**



**THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES**

Présentée par

**Monsieur ABDOU CISS WADE**

Pour obtenir le grade de

**Docteur d'état ès Sciences Physiques**

**Sujet: Etude par la spectroscopie de photoémission X des niveaux de cœur et de bande de valence des molécules de fullerène C<sub>60</sub> déposées sur du rhodium (100) sous atmosphères de dioxygène et de dioxyde d'azote à des températures variées**

Soutenue le 28 Décembre 2013 devant la commission d'examen

**Jury:**

M. Issakha	Youm	Professeur, UCAD	<b>Président</b>
M. Ahmadou	WAGUE	Professeur, UCAD	<b>Examineur</b>
M. Omar	Sakho	Maître de Conférences, UCAD	<b>Rapporteur</b>
M. Babacar	MBOW	Maître de Conférences, UCAD	<b>Rapporteur</b>
M. Djibril	DIOP	Professeur, UCAD	<b>Directeur de thèse</b>

## **REMERCIEMENTS**

*Cette thèse est le fruit d'un travail qui remonte depuis l'élémentaire avec des enseignants pédagogiquement formidables, puis les étapes du secondaire et du supérieur.*

*Dans le Département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques (FST) Université Cheikh Anta Diop (UCAD) de Dakar, il y a un homme qui m'a ouvert ses portes et qui m'a permis d'explorer le domaine de la physique des rayons X. Il s'agit du **Professeur Djibril Diop** sous la direction duquel ce travail a pu être mené à terme. Cher Professeur, je vous remercie vivement pour m'avoir accueilli et avoir accepté de diriger ce travail. Votre disponibilité, vos encouragements, vos conseils et surtout vos qualités humaines n'ont cessé de me tenir compagnie pendant la longue et pénible traversée de cette étape qui nous a mené à l'accomplissement de ce travail. Veuillez trouver encore, à travers ces lignes, l'expression de tout mon respect et de ma profonde gratitude.*

*Ce travail est réalisé dans le cadre d'un programme sandwich (STEP/AIEA-ICTP) en collaboration avec l'équipe de SUPERESCA/BAD-ELPH (Elettra, Trieste, Italie), en particulier les Professeurs **Andrea Goldoni, Silvano Lizzit et Luca Petaccia**. Une thèse expérimentale est un travail de conception, d'élaboration et de réalisation, c'est pourquoi je tiens à les remercier profondément et leur témoigne ici ma gratitude pour m'avoir accepté au sein de votre laboratoire, m'inviter à des beamtimes et avoir su tout au long des années de doctorant partager des données avec moi. Merci à toute l'équipe de la science des surfaces (chercheurs, techniciens et instrumentistes) pour votre immense sympathie.*

*Mes remerciements vont également à l'endroit de:*

*- **Monsieur M. Issakha YOUM, Professeur** au Département de Physique de la FST (UCAD), de par ses conseils scientifiques pertinents, ses encouragements, et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail, et de présider le jury. Je lui suis particulièrement reconnaissant et lui témoigne ici ma profonde gratitude.*

*- **Monsieur Ahmadou WAGUE, Professeur** au Département de Physique de la FST (UCAD), qui a accepté de juger ce travail et de participer à ce jury. Il a contribué à ce travail par ses conseils scientifiques pertinents, ses avis toujours favorables pour l'obtention des bourses STEP de AIEA-ICTP. Je lui suis particulièrement reconnaissant et lui témoigne ici ma profonde gratitude.*

*- **Monsieur Babacar MBOW, Maître de Conférences** au Département de Physique de la FST (UCAD), d'avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit, pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et sa participation au jury de soutenance. Je lui suis particulièrement reconnaissant et lui témoigne ici ma profonde gratitude.*

*- **Monsieur Omar Sakho, Maître de Conférences** au Département de Physique de la FST (UCAD), d'avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit, pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et sa participation au jury de soutenance. Je lui suis particulièrement reconnaissant et lui témoigne ici ma profonde gratitude.*

*Je voudrais également adresser mes sincères remerciements:*

*- A mes collègues enseignants et au personnel administratif du Département de Physique pour leur disponibilité exemplaire, leur aide, leurs précieux conseils et leurs encouragements quotidiens.*

*- A tous les enseignants et chercheurs (de l'élémentaire au supérieur) de tout rang et de tout niveau sans exception aucune, qui ont su me donner goût au travail, et au plaisir d'apprendre. MERCI. Permettez moi de citer parmi ces personnes **Messieurs Ngam Ndiaye et Rilvane Lo.***

*- Aux membres du Laboratoire d'Utilisation des RX (LUX), savoir **Ms. Salou Diouf, Mamoudou Sall, Ibrahima Diouf et Ibrahima Faye,** pour leur assistance combien importante à la mise en œuvre de ce document. MERCI à vous!*

*- A **Mme Dorotea Calligaro,** de l'Office des Activités Extérieures (OEA) de ICTP Trieste Italie. Au passage, je salue la mémoire d'un grand scientifique, je veux nommer Feu Professeur **Gallieno Denardo.***

*- A l'**AIEA** pour la bourse Sandwich qu'elle m'a offerte pour la réalisation de ce travail.*

*- A l'équipe des RX de Trento (**Guisseppe Dalba, Francesco Rocca, et Paolo Fornasini**).*

*- A **M. et Mme Bathily née Maguette Mbaye M. Babacar Mbaye et M. Saliou Mbaye** qui ont toujours voulu se substituer à mes parents pour me mettre dans de bonnes conditions de recherches. Recevez mes très chers toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude.*

*- A mon très cher ami **Assane Tine** qui s'est toujours positionné en première ligne pour apporter ses encouragements. A côté de lui, je remercie beaucoup **Aliou Samb** pour son soutien moral.*

*- A **Magueye Gueye** et ses parents qui m'ont toujours ouvert les portes de leur maison depuis mon entrée à l'Université.*

*- A Mon Cher tonton **Pape Abdoulaye Cissé,** son épouse **Tata Mbass Diop** et leurs enfants.*

*Pour terminer, une mention spécial de remerciements est décernée à mon épouse **Mme Wade né Khadidiatou Pouye** pour son soutien indéfectible de tous les instants et dans les moments les plus difficiles. Je te dois une partie de ce que je suis devenu aujourd'hui. Tu as su me donner une plus grande confiance en moi. Merci pour tout.*

*Il y'a aussi plusieurs personnes proches et moins proches que je voudrais bien remercier pour leur assistance dans l'élaboration de ce travail, la qualité de leur propos et leurs encouragements. Vous conviendrez avec moi que je ne suis pas en mesure de le faire ici individuellement, mais qu'elles sachent que cela se passe du fond de mon cœur.*

**Abdou Ciss Wade**  
**Dakar le 05 Décembre 2013**

*Cette thèse est dédiée:*

★ ★ ★ ★ ★

*A mes parents qui ont su forger les bases de mon éducation  
qui m'ont toujours fait comprendre le sens et le mérite du  
travail bien fait. Ils n'ont jamais cessé de m'enseigner le sens  
de la vie. Dans cette longue et pénible traversée de la vie ici-  
bas, je ne pourrais jamais leur rendre ce qu'ils méritent.*

★ ★ ★ ★ ★

*A mon épouse*

★ ★ ★ ★ ★

*A mes enfants qui viennent d'emprunter le chemin de la vie*

★ ★ ★ ★ ★

*A mes frères et sœurs*

★ ★ ★ ★ ★

*A mes cousins et cousines*

★ ★ ★ ★ ★

*A mes amis*

## RÉSUMÉ DE THÈSE

**SUJET:** Etude par la spectroscopie de photoémission X des niveaux de cœur et de bande de valence des molécules de fullerène  $C_{60}$  déposées sur du rhodium (100) sous atmosphères de dioxygène et de dioxyde d'azote à des températures variées.

Nature de la thèse: **thèse de Doctorat d'état ès Sciences**

Présentée par: **M. ABDOU CISS WADE**

Date de Soutenance devant la commission d'examen: **le 28 Décembre 2013 à 10 heures**

Lieu: **Amphi 3, Faculté des Sciences et Techniques (UCAD)**

**Devant la commission d'examen composée de:**

### Jury:

M. Issakha	Youm	Professeur, UCAD	<b>Président</b>
M. Ahmadou	WAGUE	Professeur, UCAD	<b>Examineur</b>
M. Omar	Sakho	Maître de Conférences, UCAD	<b>Rapporteur</b>
M. Babacar	MBOW	Maître de Conférences, UCAD	<b>Rapporteur</b>
M. Djibril	DIOP	Professeur, UCAD	<b>Directeur de thèse</b>

### **Résumé**

L'étude des interactions de couches de fullerène  $C_{60}$  avec une surface de rhodium (100) en fonction de la température sous atmosphère de dioxygène et de dioxyde d'azote par la spectroscopie de photoémission X des niveaux de cœur et de bande de valence a fait l'objet de ce travail. Il s'agit d'une investigation, par cette technique scientifique moderne, en vue d'acquérir des informations détaillées sur les propriétés physiques et électroniques des matériaux. Ces propriétés sont gouvernées par les électrons, plus précisément, ceux moins liés au réseau d'ions et situés près du niveau de Fermi, qui ont la possibilité de se déplacer beaucoup plus facilement à travers le solide. Le fullerène  $C_{60}$  présente des propriétés physiques intéressantes pour de multiples applications dans plusieurs domaines (électronique, conversion photovoltaïque, médecine, industrie, ...).

La spectroscopie des niveaux de cœur C 1s, O 1s, N 1s et Rh 3d, a révélé que la monocouche de fullerène  $C_{60}$  développe une grande résistivité à la contamination par l'oxygène dans la gamme de température 300 - 623 K. La monocouche de  $C_{60}$  constitue un candidat potentiel pour prévenir une surface de Rh d'une oxydation par la vapeur d'eau à une température inférieure à 623 K. Dans la région de stabilité thermique (jusqu'à  $\approx 570$  K), la multicouche  $C_{60}$  exposée à une atmosphère de dioxyde d'azote ne présente pas de réactivité. A des températures  $\geq 480$  K,  $NO_2$  réagit avec la monocouche conduisant, pour une exposition plus longue, à une décomposition complète des molécules  $C_{60}$  et la formation de carbone résiduel et d'une couche d'oxyde à la surface du Rhodium. Le substrat au Rh joue un rôle important dans cette réaction et agit ici comme un catalyseur.

L'étude de la structure électronique des mono et multicouches de molécules  $C_{60}$  déposées sur une surface de Rh (100) par la spectroscopie photoémission de la bande de valence et des calculs issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a permis d'observer la présence d'un nouveau pic près du niveau de Fermi, dont l'origine est due à un état hybride Rh- $C_{60}$  avec un peuplement des états LUMO par un transfert de charge du Rh au  $C_{60}$ . Cela crée une nouvelle monocouche métallique de  $C_{60}$  résultant d'un transfert de charge

d'environ 0,5 - 0,6e, du métal aux états p des atomes de carbone à l'interface, qui sont fortement hybridées avec les atomes du Rh sous-jacents. Le transfert de charge se révèle être de très courte portée puisque concernant seulement les atomes de carbone liés au métal. Les analyses théoriques et expérimentales ont montré que la structure électronique de la deuxième couche est isolante, ressemblant à celle mesurée pour les multicouches C<sub>60</sub> déposées sur le même substrat ou calculée pour les fullerènes isolés sous vide.

**Mots clés:** Carbone, Fullerène, C<sub>60</sub>, Rhodium, XPS, DFT, Spectroscopie, Photoémission, Niveau de cœur, Bande de valence, Fermi, Hybridation, HOMO, LUMO, Température, Energie de liaison.

### ABSTRACT

The study of interactions between C<sub>60</sub> fullerene and rhodium (100) layers in terms of temperature under oxygen and nitrogen dioxide atmospheres by core level and valence band X-ray photoemission spectroscopy was the purpose of this work. It means an investigation, with this modern scientific technique, to acquire detailed informations on the physical and electronic properties of materials. These properties are governed by electrons, namely, those less bounded to ion lattice and located near the Fermi level, which are able to move more easily through the solid. The C<sub>60</sub> fullerene has interesting physical properties for many applications in several fields (electronic, photovoltaic conversion, medicine, industry, ...).

C 1s, O 1s, and N 1s Rh 3d core level X-ray photoemission spectroscopy, revealed that the C<sub>60</sub> monolayer develops high resistivity to contamination by oxygen in the temperature range of 300-623 K. The monolayer of C<sub>60</sub> is a potential candidate to prevent surface oxidation of Rh by water vapor below 623 K. In the thermal stability region (up to  $\approx 570$  K), the C<sub>60</sub> multilayer, exposed to an atmosphere of nitrogen dioxide, has no reactivity. At temperatures  $\geq 480$  K, NO<sub>2</sub> reacts with the monolayer leading, for a longer exposure, to a complete decomposition of C<sub>60</sub> molecules and the formation of residual carbon and an oxide layer on the rhodium surface. The Rh substrate plays an important role in this reaction and acts as a catalyst here.

The study of the electronic structure of C<sub>60</sub> molecules mono and multilayers deposited onto Rh surface (100) by valence band photoemission spectroscopy and calculations from density functional theory (DFT) let see the presence of a new peak crossing the Fermi level, whose origin is due to Rh-C<sub>60</sub> hybridized states with population of LUMO states by a charge transfer from Rh to C<sub>60</sub>. This creates a new metallic C<sub>60</sub> monolayer resulting to charge transfer about 0.5 to 0.6e from the metal to the p-states of the carbon atoms at the interface, which are strongly hybridized with the underlying Rh atoms. This charge transfer was found to be very short range order since only carbon atoms bonded to the metal are concerned. Theoretical and experimental analysis shown that the electronic structure of the second layer is insulating, like the measured one for C<sub>60</sub> multilayers deposited onto the same substrate or calculated for isolated fullerenes vacuum.

**Keywords:** Carbon, Fullerene, C<sub>60</sub>, Rhodium, XPS, DFT, Spectroscopy, Photoemission, Core level, Valence band, Fermi, Hybridization, HOMO, LUMO, Temperature, Binding energy.

# INTRODUCTION

# GENERALE

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'interaction de l'homme avec son environnement s'opère à travers nos cinq sens (le goût, le toucher, l'odeur, l'ouïe et la vue). Les trois premiers requièrent le transfert de signaux par certaines formes d'interfaces que sont les papilles, la peau, et les récepteurs de l'odorat, respectivement. Une interface représente deux formes distinctes de matière qui sont en contact direct, l'un avec l'autre. Elles peuvent être de mêmes phases ou différentes (gaz, liquide ou solide). Le mode d'interaction entre ces phases distinctes de la matière dépend des propriétés physiques des couches en contact.

Ces propriétés physiques sont définies sous une forme ou une autre par les éléments présents et par leur manière de se lier entre eux. Les matériaux sont la plupart du temps en contact avec l'environnement, donc en interaction permanente avec les constituants de l'atmosphère dont l'oxygène, l'azote, ... Ces interactions peuvent être catalysées par une espèce chimique ou par divers effets dont la température. La compréhension des phénomènes de surface est indispensable pour la maîtrise des techniques utilisées actuellement dans les technologies de la micro-électronique. L'électronique à base de matériaux carbonés a connu un développement fulgurant. Parmi ces matériaux, le Buchminsterfullèrene ou fullerène  $C_{60}$ , découvert au début des années 80 par Kroto et al. [1], présente des propriétés physiques remarquables. La molécule  $C_{60}$  est le plus petit et le plus stable des fullerènes. À l'état condensé, le  $C_{60}$  cristallise dans une structure très compacte à faces centrées (fcc, fullerite). La structure et les caractéristiques singulières des composés solides  $C_{60}$  ont inspiré beaucoup d'intérêt chez les scientifiques. Parmi les propriétés attractives de cette molécule gigantesque, on peut noter son caractère accepteur d'électron avec un LUMO triplement dégénéré capable de prendre 6 électrons. C'est une molécule en forme de cage dans laquelle les atomes de carbone chimiquement équivalents forment une surface fermée, une propriété compatible avec la symétrie icosaédrique proposée ( $I_h$ ). Ayant une certaine isotropie et une réelle aptitude au transfert de charge. C'est donc un candidat potentiel pour la technologie des cellules solaires organiques [2] pour une énergie de gap estimée à environ 2,15 eV [3]. En plus, elle peut afficher un comportement métallique lorsqu'elle est déposée sur des substrats comme le rhodium, le platine, ... ou associée à d'autres éléments tels que les métaux alcalins. Elle peut aussi devenir superconductrice à des températures aussi élevées que celles obtenues avec les superconducteurs conventionnels.

La spectroscopie de photoémission X constitue une technique moderne adéquate pour l'investigation des propriétés physiques de ces surfaces contiguës. C'est pourquoi on l'appelle

---

aussi ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Elle utilise des sources de RX d'énergie  $\sim 100 - 2000$  eV et permet de déterminer la composition chimique du matériau étudié en suivant les modifications chimiques de surface induites par l'irradiation. Cette technique donne également des informations détaillées sur l'état d'oxydation de certains éléments et sur la nature des liaisons formées par une étude des spectres de bande de valence et de niveau de cœur. Ces propriétés physiques sont définies sous une forme ou une autre par les éléments présents et par leur manière de se lier entre eux.

Le document est organisé en une introduction, quatre chapitres et une conclusion.

Le premier chapitre est consacré à une description des propriétés générales du carbone et de ses allotropes, de même que celles du substrat au rhodium utilisé ici. La position du carbone dans le tableau de classification périodique des éléments et sa configuration électronique lui confèrent des propriétés exceptionnelles surtout en matière d'hybridation ( $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp$ ). Parmi les allotropes du carbone, le fullerène  $C_{60}$ , matériau très sollicité dans le domaine de la recherche moderne du fait de ses propriétés physico-chimiques, structurales et électroniques a attiré notre attention.

Dans le deuxième chapitre, il est question d'une revue de l'aspect théorique de la photoémission, du dispositif expérimental avec une description de la ligne de lumière SUPERESCA. Les différentes méthodes d'approche dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont rappelées. Cette partie est suivie d'une description phénoménologique du processus de photoémission, des principes d'analyse et de la préparation des échantillons.

Dans le troisième chapitre, après avoir défini l'énergie de liaison et les différents facteurs physiques qui peuvent l'influencer, nous avons présenté le profil d'un pic du niveau de cœur et les paramètres qui permettent de le modéliser par une fonction de Doniac-Sunjic. Ainsi, les pics des niveaux de cœur C 1s, O 1s, N 1s et Rh 3d mesurés sont ajustés à différentes températures sous atmosphères de dioxygène ou de dioxyde d'azote.

Dans le quatrième et dernier chapitre, la structure électronique des mono et multicouches de molécules  $C_{60}$  déposées sur une surface de Rh (100) sont étudiées à l'aide de la spectroscopie photoémission de la bande de valence et des calculs issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les cas de la monocouche et de la bicouche sous atmosphères de dioxygène ou de dioxyde d'azote sont analysés théoriquement et expérimentalement en vue de tirer leurs propriétés électroniques.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1]. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Briens, R.F. Curl, R.E. Smalley, "*C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene*", Nature 318 (1985) 162.
- [2]. Sam-Shajing Sun and Niyazi Serdar Sariciftci, "*Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices*", 1st edition, Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- [3]. R. W. Lof, M. A. Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, et G. A. Sawatzky, "*Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C<sub>60</sub>*", Phys. Lett. 68, (1992) 3924; P. J. Benning, J. L. Martins. , J. H Weaver, L. P. F. Chibante, et R. E. Smalley, "*Electronic Structure of K<sub>x</sub>C<sub>60</sub>: Insulating, Metallic, and Superconducting Character*", Science 252 (1991) 1417.

# CHAPITRE 1: GENERALITES

# CHAPITRE 1:

## GENERALITES

### 1.1. Propriétés générales du carbone

Sixième élément du tableau de classification périodique des éléments, le carbone possède des propriétés physico-chimiques remarquables. Elément d'origine naturelle, abondant, non-métallique, s'observant dans de nombreux minéraux et dans tous les composés organiques. Il est communément rencontré dans la nature comme résidu noir laissé par les mines des crayons ou par l'éclat des diamants dans les bijoux de valeur et en tant que constituant du charbon. Il est aussi présent dans de nombreux composés naturels comme le gaz carbonique de l'atmosphère, les roches calcaires, les combustibles (gaz, pétrole et dérivés, charbons, minéraux, ...). Il est en plus un constituant fondamental de la matière vivante et occupe un rôle important dans la photosynthèse.

Sa position dans le tableau de classification périodique de Mendeleïev, son faible rayon et son électronégativité moyenne (2,5 sur l'échelle de Pauling), lui confèrent une grande capacité à former de nombreuses liaisons presque toujours covalentes et à servir, sous sa forme pure, comme bloc de raccordement dans un produit chimique.

Le carbone élémentaire est une substance inerte, insoluble aussi bien dans l'eau que dans un solvant organique. Un nombre élevé de métaux se combinent avec l'élément à température élevée pour former des carbures. Il est rencontré sous trois isotopes dont le plus stable noté  $^{12}\text{C}$  contient 6 électrons, 6 protons et 6 neutrons. Le carbone 14 est l'unique isotope radioactif.

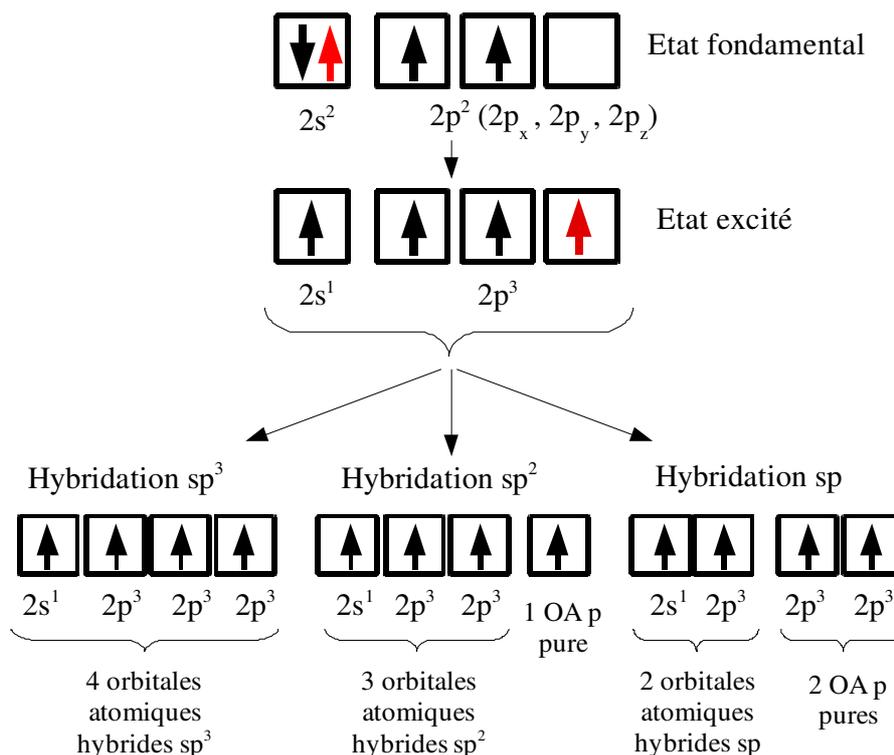
Le carbone pur est rencontré dans différentes formes métastables appelées variétés allotropiques, toutes solides Dans les conditions normales de température et de pression. Il s'agit des formes traditionnelles connues (graphite et diamant) et celles nouvellement découvertes (le graphène, les fullerènes, les nanotubes mono et multiparois [1]. Elles sont relativement résistantes à la corrosion chimique et brûlent toutes à haute température pour former du CO et du CO<sub>2</sub> en présence d'oxygène. Ces formes multiples et variées confèrent au carbone une place capitale dans l'avenir de la science et la technologie modernes.

### 1.1.1. Propriétés électroniques du carbone

L'une des propriétés fondamentales qui permet au carbone de pouvoir se lier à la plupart des autres éléments de la classification périodique et de s'unir à lui même pour générer des structures carbonées plus ou moins longues, ramifiées, linéaires ou cycliques est sa configuration électronique. Cela s'explique par une répartition particulière de ses 6 électrons autour de son noyau atomique. Ils sont distribués suivant ses orbitales atomiques selon la configuration électronique  $K^2L^4$  ou  $1s^2 2s^2 2p^2$  (Figure 1.1). Cette structure montre que le carbone compte 4 électrons périphériques ou de valence. Dans l'état fondamental du carbone, les deux uniques électrons de valence impairs devraient lui conférer, a priori, un caractère divalent au niveau de ses liaisons chimiques. Mais, les nombreux composés carbonés trouvés montrent que cet élément se comporte différemment du point de vue de sa valence. Cela est dû au fait que le carbone peut se trouver dans un état excité par la promotion de l'un de ses électrons 2s vers l'orbitale vide 2p. On dit que le carbone s'est hybridé. Cette nouvelle configuration du carbone, où ses quatre orbitales sont à moitié remplies, est relativement stable. Il sera alors en mesure de former quatre liaisons puisque ses électrons de valence sont devenus non appariés et peuvent dès lors contracter des liaisons chimiques simples, doubles ou triples.

### 1.1.2. Hybridations du carbone

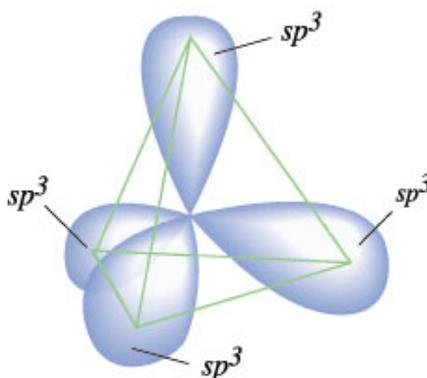
Dans les composés organiques, les diverses liaisons formées par le carbone sont parfois identiques ou non et indiscernables. Cela s'explique par une réorganisation entre l'orbitale atomique 2s et les trois orbitales atomiques 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$ ) pour produire des orbitales dites hybrides de même énergie avec des propriétés identiques. Ce phénomène appelée hybridation se manifeste de trois façons:  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp$ . Ces formes d'hybridation confèrent au carbone des géométries monodimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. Grace à cette capacité d'hybridation de ses orbitales atomiques avec d'autres atomes pour former des orbitales hybrides, le carbone peut engager une auto-liaison chimique pour donner chimiquement, biologiquement, ... un nombre énorme et important de molécules.



**Figure 1.1:** Types d'hybridations du carbone 12.

### 1.1.2.1. Hybridation $sp^3$ .

Les quatre orbitales de valence du carbone (une  $2s$  et trois orbitales  $2p$ ) se combinent mathématiquement (puisque décrites par des équations) pour former quatre orbitales atomiques hybrides équivalentes, nommés chacune  $sp^3$ .



**Figure 1.2:** Représentation des orbitales  $sp^3$  du carbone

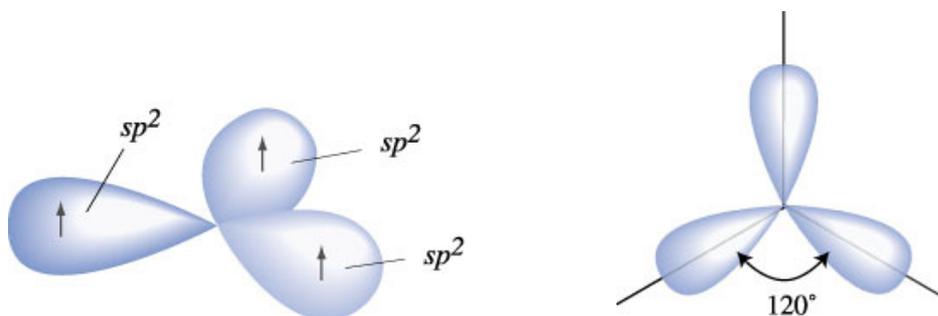
Dans cette nouvelle configuration électronique, chacun des quatre électrons de valence sur l'atome de carbone occupe une seule orbitale  $sp^3$ . Ces orbitales hybrides  $sp^3$  sont orientées selon 4 axes dirigés vers les sommets d'un tétraèdre régulier et faisant entre eux un angle de  $109^\circ 28'$  (Figure 1.2). Cette structure donne au carbone son caractère tétravalent

observé dans les composés où il est simplement lié, et permet de décrire les liaisons covalentes simples.

### 1.1.2.2. Hybridation $sp^2$ .

Il s'agit d'une combinaison de l'orbitale atomique 2s avec deux des trois orbitales atomiques 2p (par exemple  $2p_x$  et  $2p_y$ ) conduisant à trois orbitales hybrides dénommées  $sp^2$  contenant chacune 1 électron. Ces orbitales sont situées dans un plan et peuvent former par recouvrement 3 liaisons  $\sigma$  coplanaires faisant entre elles des angles voisins de  $120^\circ$ . C'est le cas dans le carbone doublement lié (Figure 1.3).

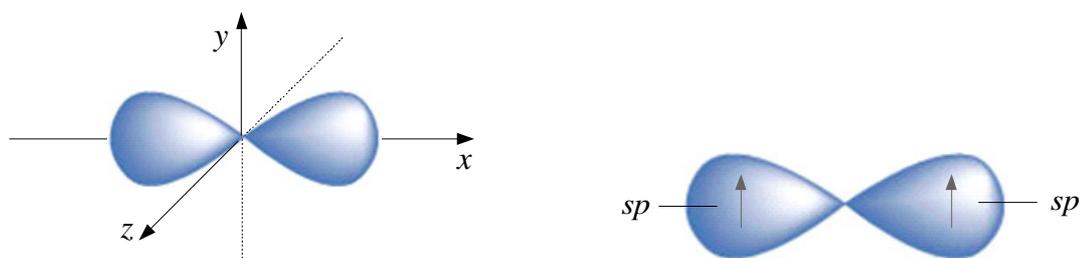
Il reste alors une orbitale p pure ( $2p_z$  par exemple) non hybridée, orientée perpendiculairement au plan de la molécule et pouvant former par recouvrement latéral une liaison  $\pi$  moins forte que les liaisons  $\sigma$  et située de part et d'autre du plan de la molécule. On obtient une orbitale  $\pi$  (liante) et une orbitale  $\pi^*$  (antiliante). Dans une molécule, la liaison  $\pi$  ne permet pas la rotation des 2 carbones l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de leur liaison. Ce modèle d'hybridation permet de décrire les liaisons covalentes doubles.



**Figure 1.3:** Représentation des orbitales  $sp^2$  du carbone

### 1.1.2.3. Hybridation $sp$ .

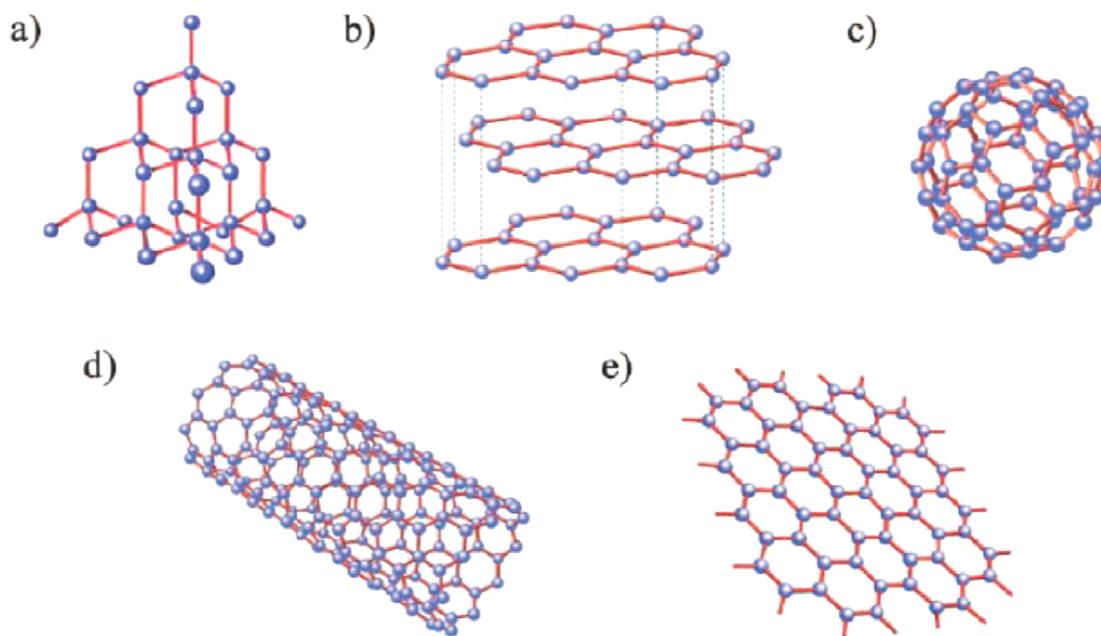
Le modèle d'hybridation  $sp$  permet de décrire les liaisons covalentes triples. Dans ce type d'hybridation, l'orbitale 2s se combine avec l'une des trois orbitales 2p (par exemple  $2p_x$ ) pour former deux orbitales hybrides dénommées  $sp$  et orientées suivant une géométrie linéaire ( $180^\circ$ : par exemple le long de l'axe x). Et il restera deux orbitales pures (par exemple  $2p_y$  et  $2p_z$ ) non hybridées et orientées de  $90^\circ$  l'une par rapport à l'autre le long des axes y et z et perpendiculaires à la direction des hybrides (Figure 1.4). Par un recouvrement latéral entre elles, ces orbitales pures expliquent la formation des liaisons  $\pi$  rencontrées dans les composés carbonés insaturés.



**Figure 1.4:** Représentation orbitales  $sp$  du carbone

## 1.2. Les formes allotropiques du carbone

On appelle allotropes des éléments existants sous plusieurs formes différentes dans un même état physique (Figure 1.5). Ils sont généralement différenciés par leurs propriétés physico-chimiques et peuvent présenter des activités chimiques différentes. Les allotropes du carbone connus jusqu'ici sont le diamant, le graphène, le graphite, les fullerènes et les nanotubes de carbone. Dans certains cas, les formes allotropiques sont stables sur une plage de température, avec un point de transition définie à laquelle une évolution s'effectue. Le graphite hexagonal est la seule forme allotrope du carbone thermodynamiquement stable.



**Figure 1.5:** Structure cristalline des allotropes du carbone: a) le diamant, b) le graphite, c) le fullerène  $C_{60}$ , d) le nanotube de carbone, e) le graphène [2].

Le tableau 1.1 ci-dessous présente une description sommaire de quelques propriétés des allotropes du carbone.

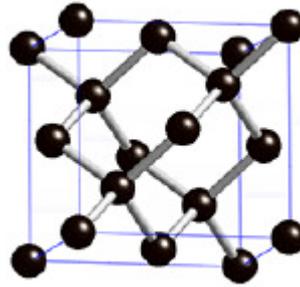
**Tableau 1.1:** quelques propriétés physiques des allotropes du carbone [3; 4]

	Diamant	Graphite	Fullerène C <sub>60</sub>	CNTs
<b>Couleur</b>	Incolore	Noir grisâtre	Noir sous forme solide et magenta en solution	noir
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,515	1,9 – 2,3	1,69	1,33 – 1,4
<b>Dureté (échelle de Mohs)</b>	10	1 – 4,5 selon la direction	1 – 2	1 – 2
<b>Point de Fusion (°C)</b>	3550	3652 – 3697	> 800	3652 – 3697
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	4827	4200		
<b>Indice de réfraction</b>	2,43 à 546 nm	2,13    ; 1,81 ⊥ à 546 nm	2,2 à 600 nm	
<b>Gap optique (eV)</b>	5,5	0		
<b>Conductivité électrique</b>	Isolant	Conducteur	Semiconducteur	Conducteur / semiconducteur
<b>Hybridation</b>	<i>sp</i> <sup>3</sup>	<i>sp</i> <sup>2</sup>	<i>sp</i> <sup>2</sup> à caractère <i>sp</i> <sup>3</sup>	<i>sp</i> <sup>2</sup> à caractère <i>sp</i> <sup>3</sup>
<b>Structure cristalline</b>	Cubique	Hexagonal	Cubique à faces centrées	Cylindrique
<b>Constante du réseau (Å)</b>	3,513	a = 2,456 b = 6,696	14,15	
<b>Longueur C–C (Å)</b>	1,54	1,42	1,455	
<b>Longueur C=C (Å)</b>			1,391	
<b>Résistivité (Ω·m)</b>	10 <sup>18</sup>	1.37·10 <sup>-5</sup>	10 <sup>14</sup> (à température ambiante)	

### 1.2.1. Le Diamant

Le diamant est une forme tridimensionnelle isotrope d'atomes de carbone où chaque élément hybridé *sp*<sup>3</sup> est lié à ses quatre plus proches voisins par une liaison tétraédrique rigide de type  $\sigma$ . Cela explique la réfraction importante, la brillance, l'éclat, la dureté inégalée

du diamant et sa température de fusion élevée. Le réseau cristallin de cette structure est de type cubique à faces centrées, avec 8 atomes dans sa maille élémentaire, un paramètre de maille égale à 3,567 Å, et une distance interatomique de 1,54 Å (Figure 1.6). Chauffé à plus de 3750 °C sous la pression de 125 atm, il se transforme en graphite [4]. La densité d'atomes de carbone est de  $1,76 \cdot 10^{29}$  atomes/m<sup>3</sup>, c'est-à-dire plus dense que tout autre matériau carboné et hydrocarboné [5 - 8].



**Figure 1.6:** structure cristalline du diamant

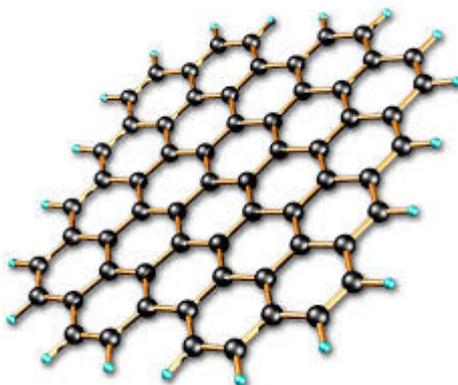
Le diamant peut présenter deux structures cristallines différentes selon la séquence d'empilement de plans suivant l'axe  $\langle 111 \rangle$  et par la configuration des cycles carbonés formés. Il s'agit des formes cubique (blende) et hexagonale (wurtzite). La forme cubique est la plus commune et la plus stable. Elle correspond à un empilement ABCABC selon la direction  $\langle 111 \rangle$  avec des cycles carbonés en configuration type chaise [9]. L'autre forme, hexagonale, dénommée lonsdaléite, n'est pas observée dans la nature. Elle est formée d'un empilement ABAB de plans, les cycles carbonés correspondants sont en configuration bateau. Elle est constituée d'une liaison électronique  $sp^3$  et est parfois appelée diamant hexagonal. Elle a été découverte dans un météorite en Arizona en 1967 [10; 11]. Et depuis, il est possible de l'obtenir à partir du graphite en exposant ce dernier à une pression extrême le long de l'axe  $z$  et à température ambiante. La maille élémentaire du réseau hexagonal du lonsdaléite contient quatre atomes avec des paramètres de réseau  $a = 2,52$  Å et  $c = 4,12$  Å [4]. Il se différencie du diamant originel par la superposition de ses anneaux de carbone plissés selon une configuration en forme de coque de bateau [12].

### 1.2.2. Le Graphène

En 1975, Van Bommel et al [13] avaient observé une «*monocouche de graphite*» à la surface d'un substrat de SiC recuit sous ultravide, sans utiliser le terme de graphène. Le

premier à donner le nom de graphène au monoplan atomique de carbone fut Boehm en 1986 [14]. Ce n'est qu'à partir de 2004, que deux équipes ont réussi à synthétiser et caractériser quelques plans de graphène fabriqués avec deux techniques différentes qui sont décrites dans les références suivantes [15; 16]

Le graphène est un arrangement plan d'atomes de carbone  $sp^2$  sous forme d'une feuille. Chaque atome est chimiquement lié à trois voisins pour produire un réseau hexagonal qui ressemble beaucoup à un réseau grillagé (Figure 1.7). C'est un matériau clé à deux dimensions (2D). Il est à la base de toutes les formes graphitiques du carbone. On le compare aux anneaux de benzène ôtés de leurs atomes d'hydrogène. L'empilement de feuilles de graphène, couche par couche, forme le graphite, structure à trois dimensions (3D) dont il est issu. Il peut être enroulé de deux façons pour conduire à deux formes allotropiques différentes du carbone: sous un enroulement à zéro dimension (0D) pour donner les fullerènes [17], ou à une dimension (1D) le long d'une direction définie pour aboutir aux nanotubes de carbone [18].



**Figure 1.7:** structure cristalline du graphène

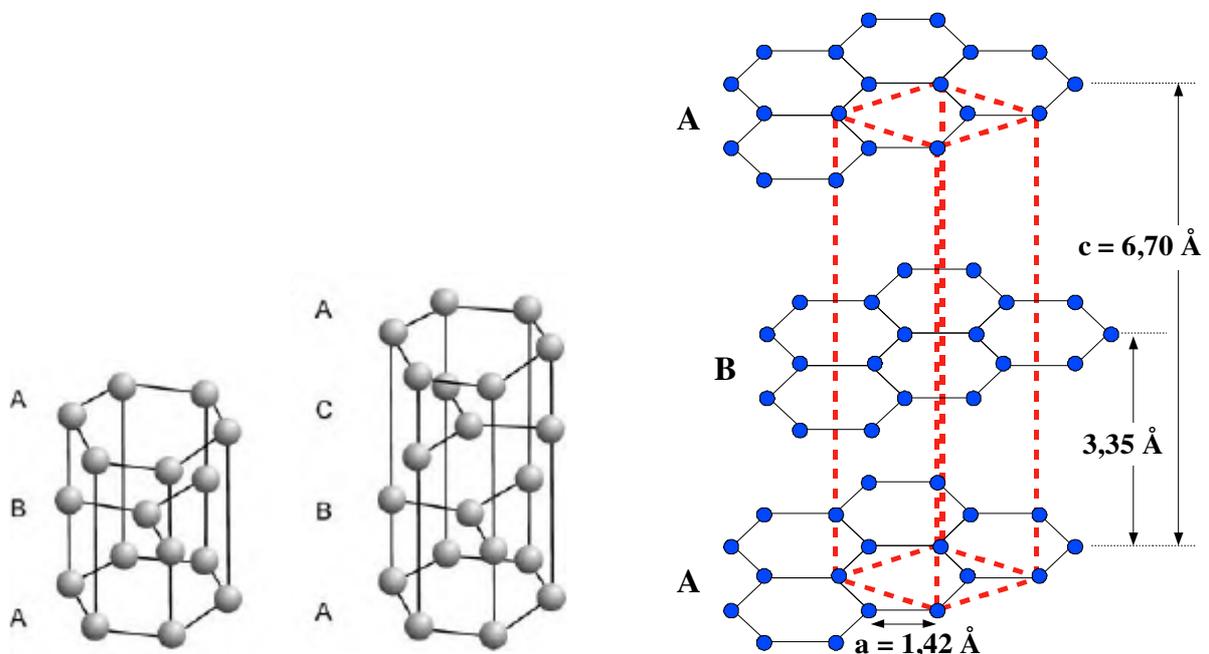
Le vrai potentiel du graphène réside dans sa capacité à conduire l'électricité ainsi que la lumière. Solide, souple et sensible à la lumière, le graphène pourrait améliorer l'efficacité des cellules solaires et les LED, ainsi que la complicité dans la production de la prochaine génération de dispositifs comme les écrans tactiles souples, photodétecteurs et de lasers ultrarapides. En particulier, le graphène pourrait remplacer les métaux rares et coûteux comme le platine et l'indium, tout en jouant les mêmes rôles avec plus d'efficacité à moindre coût. Ce qui a poussé Andre Geim Prix Nobel de Physique en 2010 à affirmer dans le journal "*New Scientist*": "Le graphène est plus solide et plus rigide que le diamant, mais peut être

étiré par un quart de sa longueur, comme les matières plastiques". Le graphène est l'un des matériaux les plus forts, les plus légers et plus conducteurs connus de l'humanité.

Ses applications sont multiples et aussi variées que le stockage de l'énergie, une formidable densité de stockage de données, les transistors miniaturisés, la conduction de particules physiques de haute énergie (car à deux dimensions, le graphène est virtuellement de résistance nulle).

### 1.2.3. Le Graphite

Dans le graphite, chaque atome de carbone hybridé  $sp^2$  est lié à ses trois plus proches voisins par des liaisons covalentes  $\pi$  et  $\sigma$  coplanaires délocalisées analogues à celles observées dans le benzène [19] conférant à ce matériau une structure hexagonale en feuillets. Le graphite est constitué d'un empilement bidimensionnel successif d'atomes de carbone en plans parallèles comme des couches de graphène superposées (Figure 1.8). Selon le type de superposition, deux structures peuvent être distinguées: le graphite hexagonal prépondérant et thermodynamiquement plus stable où les couches suivent l'arrangement ABAB, et le graphite rhomboédrique avec la disposition ABCABC.



**Figure 1.8:** structure cristalline du graphite

Elles utilisent trois électrons par atome et forment un angle de  $120^\circ$  entre elles. Les électrons p restants participent aux liaisons  $\pi$ . Les différents plans sont liés par des

interactions électrostatiques de type Van Der Waals entre les électrons délocalisés d'un feuillet avec les noyaux des atomes de carbone des feuillets les plus proches [20]. Cette importante délocalisation des électrons à travers le réseau explique la forte absorption de la lumière par le graphite d'où sa noirceur.

Les distances C-C au sein d'un feuillet sont identiques et mesurent 1,42 Å alors que celles entre deux plans successifs valent 3,35 Å [21]. La densité théorique du graphite est de 2,25 g/cm<sup>3</sup>.

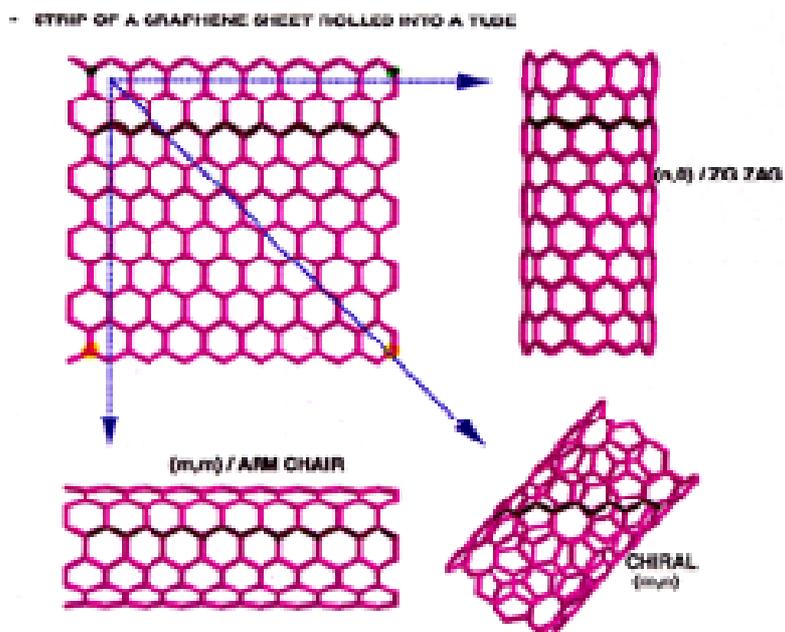
La présence d'électrons délocalisés confère au graphite un caractère conducteur le long d'un feuillet et largement moins conducteur dans la direction perpendiculaire. C'est en plus un matériau anisotrope.

#### 1.2.4. Les Nanotubes de carbone

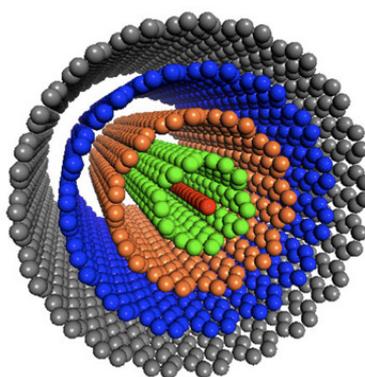
Un nanotube de carbones (NTC) ou (Carbone NanoTube: CNT en anglais) est constitué d'un enroulement cylindrique d'une couche de graphène sur elle-même suivant un axe de symétrie. Le carbone du NTC est de type  $sp^2$  à caractère  $sp^3$  du fait de la courbure de la molécule où les liaisons ne sont pas coplanaires. C'est une forme unidimensionnelle du carbone. Le repli du feuillet de graphène peut se faire selon diverses orientations, conduisant à des nanotubes différents. Ceux-ci possèdent différentes propriétés dépendantes du diamètre et de l'orientation du réseau hexagonal par rapport à l'axe du tube. Hamada et al. [22] ont établi un formalisme permettant de définir la structure des nanotubes à l'aide de deux paramètres L et M appelés les indices d'Hamada.

En fonction de la direction du repli par rapport au réseau hexagonal du graphène, on obtient des nanotubes perpendiculaires (en fauteuil ou armchair) lorsque 1/3 des liaisons sont perpendiculaires à l'axe du tube, des nanotubes parallèles (ou zigzag) lorsque 1/3 des liaisons sont parallèles à l'axe du tube et des nanotubes chiraux lorsque 1/3 des liaisons forment un angle différent de 90° ou de 0° avec l'axe du tube (Figure 1.9).

Il est également observé des nanotubes à plusieurs parois concentriques avec une distance inter-parois de 3,34 Å (Figure 1.10). Les tubes peuvent être ouverts ou fermés aux extrémités par un demi fullerène.



**Figure 1.9:** structure d'un nanotube de carbone monoparois



**Figure 1.10:** structure d'un Nanotube multiparois

Les procédés de production des deux types de nanotubes (mono et multiparois), similaires par leurs méthodes, se différencient au niveau des paramètres expérimentaux.

Le NTC fut observé pour la première fois en 1991 par Iijima et son équipe [1] en s'inspirant des conditions de Krätschmer par réalisation d'un arc électrique entre deux électrodes disjointes dans une atmosphère d'argon. Ces modifications du mode opératoire menèrent à la croissance de fines « aiguilles » de carbone sur l'électrode négative. L'observation plus approfondie de ces « aiguilles » révéla qu'elles étaient formées par des feuilles de graphite enroulées et fermées sur elles-mêmes pour donner des tubes de 4 à 30 nm de diamètre. A la différence des fullerènes sphériques, ces « nanotubes » sont composés de plusieurs cylindres emboîtés de manière concentrique et séparés d'une distance de 0,34 nm égale à la distance séparant les plans de graphène dans le graphite. Ces tubes seront baptisés

par la communauté scientifique «Multi Walled Carbon Nanotubes» (MWCNTs) ou nanotubes de carbone multiparois.

En 1993, les groupes de Iijima [23] et de Bethune [24] synthétisèrent simultanément des nanotubes multiparois en ajoutant des métaux de transition (fer ou cobalt) dans les électrodes de graphite permettant de générer l'arc électrique.

Yacama et al. [25] utilisèrent la méthode de décomposition catalytique d'hydrocarbure pour produire des nanotubes multiparois. Cette équipe utilisa l'acétylène comme hydrocarbure et des particules de fer comme catalyseur. Et finalement, la synthèse des nanotubes monoparois par voie catalytique fut obtenue en 1996 par Dai et al. [26] qui réalisèrent la dismutation du monoxyde de carbone sur des nanoparticules de molybdène à 1200°C.

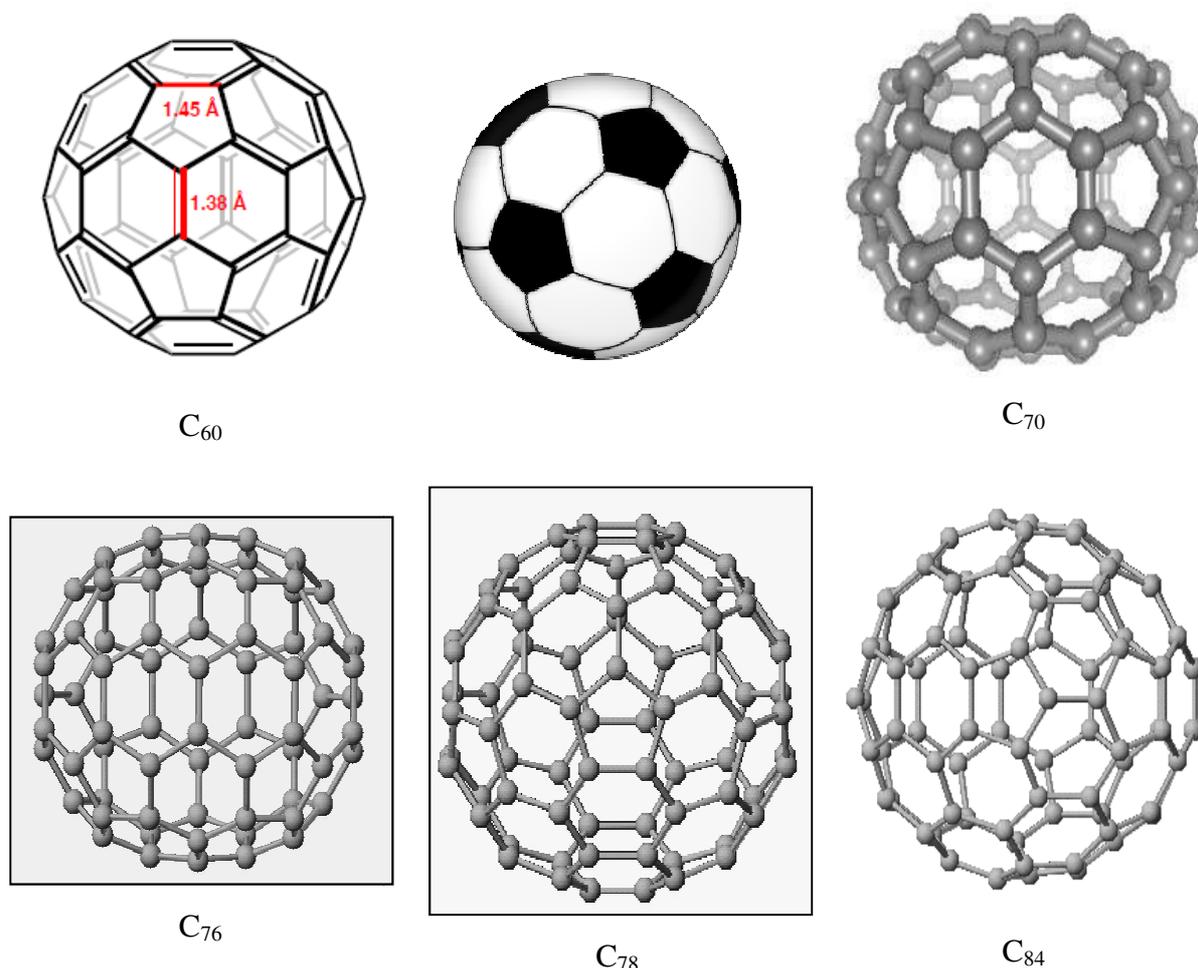
Les nanotubes de carbone peuvent avoir un comportement métallique ou semiconducteur selon leurs caractéristiques géométriques, notamment leurs diamètres et l'orientation de leurs hexagones par rapport à l'axe du nanotube.

### **1.2.5. Les Fullerènes: Cas particulier du Buckminsterfullerène.**

Les fullerènes constituent la troisième forme connue du carbone pur. Ce sont des molécules composées de carbone pouvant prendre une forme géométrique sphérique, ellipsoïdale ou tubulaire. Ils découlent d'un enroulement de feuilles de graphène présentant un défaut de structure (un pentagone à la place d'un hexagone). Le carbone du fullerène est de type  $sp^2$  à caractère  $sp^3$  du fait de la courbure de la molécule où les liaisons C – C sont non coplanaires. En fait, la forte courbure nécessaire pour fermer le plan de graphène et obtenir un fullerène provoque un phénomène de ré-hybridation, c'est à dire que le caractère  $s$  dans les orbitales  $p$  croit proportionnellement à la courbure [27].

En 1985, Kroto et al. [28] (Prix Nobel de Chimie en 1996) découvrirent la première molécule de fullerène de formule  $C_{60}$ . Elle a la forme d'un ballon de football. Sa structure rappelle celle en plis conçue par l'architecte Richard Buckminster Fuller. Cela explique ses divers noms comme «footballène», «buckyball», «buckminsterfullerène» ou «fullerène». Cette cage est un icosaèdre tronqué, constitué de 90 arêtes, de 32 faces (12 pentagones et 20 hexagones) et 60 sommets identiques occupés par des atomes de carbone équivalents, donnant ainsi l'apparence d'un ballon de foot (le «footballène», (Figure 1.11)). les liaisons hexagone-hexagone ont un caractère de liaison double alors que les liaisons pentagone-hexagone un caractère de liaison simple. Cette molécule non aromatique de forme sphérique et de rayon

3.55Å, d'affinité électronique 2,6 eV et de permittivité relative 4,4 est le plus stable des fullerènes. Les molécules  $C_{60}$  sont à la fois conducteur de chaleur et d'électricité.



**Figure 1.11:** structure de quelques molécules de fullerènes

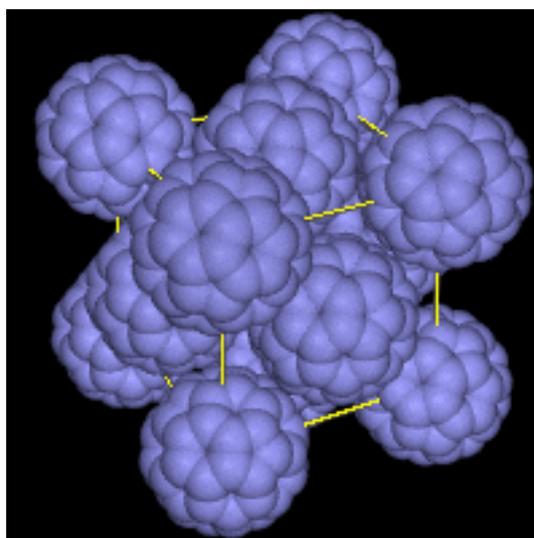
Depuis sa découverte, la famille moléculaire du  $C_{60}$  s'est régulièrement agrandie avec les modèles expérimentaux comme le  $C_{70}$  (rugby ball), le  $C_{76}$ , le  $C_{78}$ , le  $C_{84}$ , ...[29]. Ce sont des molécules en forme de cage comportant  $2(10 + n)$  atomes de carbone formant 12 pentagones et  $n$  hexagones. Le principe de construction de ces composés repose sur la règle de stabilité d'Euler qui stipule que pour obtenir un polyèdre à partir d'un réseau de  $n$  hexagones, il faut 12 pentagones (sauf pour  $n = 1$ ). De fait, le plus petit fullerène constitué d'un nombre pair d'atomes de carbone, pouvant être imaginé en théorie est le  $C_{20}$ . Le  $C_{70}$  a une forme ovale, comme un ballon de rugby et possède une ceinture équatoriale constitué d'hexagones fusionnés. Au niveau de ses deux pôles, la structure du  $C_{70}$  est semblable à celle du  $C_{60}$ .

### 1.2.5.1. Production des fullerènes

La première opération de synthèse de molécules  $C_{60}$  a utilisé le principe de la recondensation du graphite après vaporisation provoquée par un laser dans une atmosphère d'hélium. Bien que le fullerène  $C_{60}$  ait été découvert et synthétisé, ce n'est que cinq ans plus tard, en 1990, que Wolfgang Krätschmer et son équipe du Max Planck Institute for Nuclear Physics à Heidelberg (Allemagne) parvinrent à réaliser la synthèse macroscopique [30] et isolable du Buckminsterfullerène en provoquant un arc électrique entre deux électrodes de graphite mises en contact dans une atmosphère d'hélium. Krueger [4] a préconisé le mécanisme de formation de la molécule  $C_{60}$  à partir de petits agrégats carbonés qui ont tendance à minimiser le nombre de sites insaturés par un établissement instantané de liaisons.

### 1.2.5.2. Propriétés structurales

Les études structurales des cristaux de  $C_{60}$  [28] ont indiqué qu'à température  $T > 250$  K, les molécules  $C_{60}$  croissent le long de la direction (111) et exhibent une orientation désordonnée [31] avec une structure cristalline cubique à faces centrées (figure 1.12).



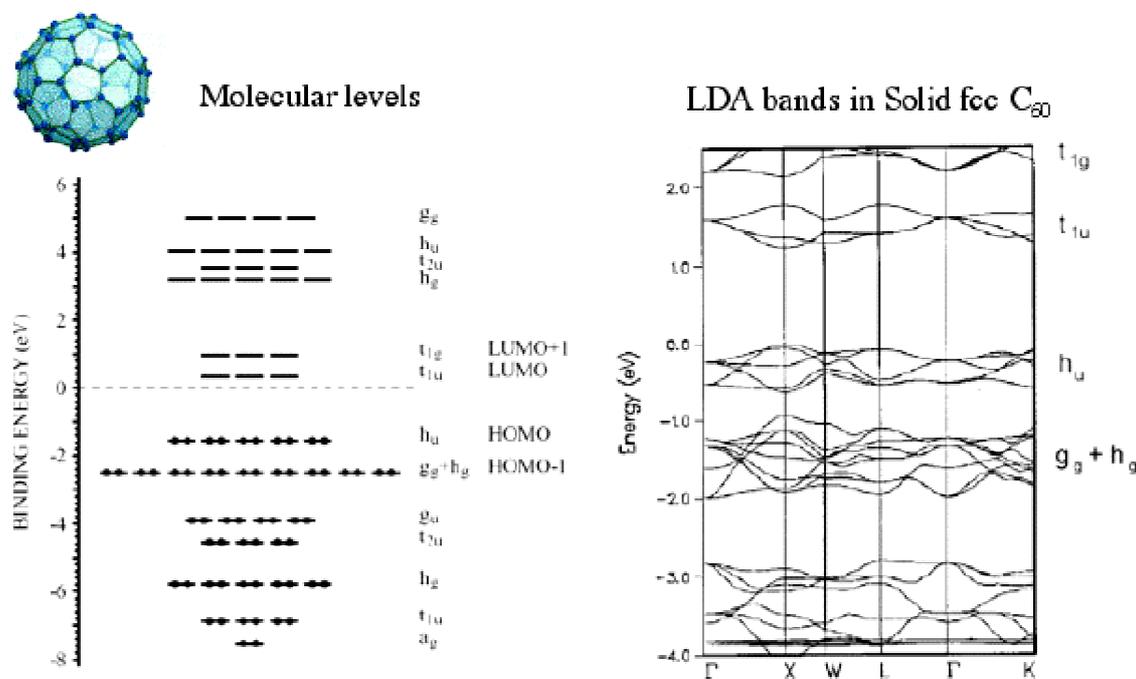
**Figure 1.12:** structure cristalline du fullerène  $C_{60}$ .

Le paramètre de réseau est de  $14,2 \text{ \AA}$  alors que la distance entre deux molécules  $C_{60}$  voisines est d'environ  $10 \text{ \AA}$ . La molécule se comporte comme un rotor sphérique avec des rotations libres. Au-dessous de  $250$  K, une transition de phase s'opère et les molécules présentent une orientation ordonnée [31] sous un réseau cubique simple. Aux environs de  $250$  K, le réseau présente un désordre dit méridique [32] avec des rotations figées et quatre orientations moléculaires possibles. Du fait de son grand diamètre, le réseau de la molécule

$C_{60}$  présente des cavités interstitielles assez larges pour loger plusieurs espèces atomiques sans le détruire. Cela a ouvert un nouveau champ de recherche où des métaux alcalins sont intercalés dans la structure cristalline de  $C_{60}$ . Ces composés sont appelés fullérides de formules moléculaires  $A_xC_{60}$  où A est un métal alcalin,  $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  [33 – 35].

### 1.2.5.3. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques sont déterminées par les 60 orbitales moléculaires p (OM) du carbone remplies par 60 électrons (Figure 1.13). Ces OM admettent un niveau de dégénérescence élevé qui s'explique par la forte symétrie de la molécule. L'HOMO ((Highest Occupied Molecular Orbital) est cinq fois dégénéré alors que la dégénérescence du LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est de trois fois.



**Figure 1.13:** Niveaux moléculaires de  $C_{60}$  avec leurs symétrie et dégénérescence correspondantes (à gauche) et la structure de bande calculée (à droite) pour le solide  $C_{60}$  FCC [39]

Une des propriétés électroniques attractives de cette molécule, est que c'est un véritable accepteur d'électrons, avec un LUMO triplement dégénéré capable de prendre 6 électrons.  $C_{60}$  montre donc une réelle aptitude au transfert de charge et se présente comme un candidat potentiel pour la technologie des cellules solaires organiques [36]. L'énergie de gap du solide

$C_{60}$  est estimée expérimentalement [37] à 2,3 eV et confirmée par les calculs théorique [38] de l'approximation de la densité locale incluant les effets de corrélation.

#### ***1.2.5.4. Propriétés électrochimiques***

La cage fullerène accepteur présente une symétrie 3D, entraînant une acceptation isotropique ou non d'électrons. Donc, la nature isotropique du fullerène peut jouer un rôle positif dans la rupture de la paire d'ions initiale Donneur-Accepteur, aussi bien que dans le transport électronique à travers les joints de grains occasionnant une bonne mobilité des électrons [39]. Les niveaux d'énergie de l'HOMO sont suffisamment bas pour éviter un transfert d'énergie entre le donneur et l'accepteur [40].

Puisque les fullerènes sont des capteurs de radicaux, il n'est pas surprenant qu'auto-oxydation et photo-oxydation s'y produisent. Ils ont une stabilité d'oxydation relative dans l'air.

Les fullerènes ont attiré beaucoup d'attention en raison de la structure tridimensionnelle et la capacité d'accepter des charges dans leur gigantesque cadre de carbone sphérique constitué d'une structure rigide et confinée.

Ces propriétés offrent une occasion unique pour la stabilisation des entités chargées. Les fullerènes possèdent des propriétés électro-chimiques très riches avec huit états redox réversibles dont les six réductions successives à un électron sont équitablement espacés [41; 42]. Les fullerènes sont caractérisés par des niveaux électroniques excités de bas niveaux.

#### ***1.2.5.5. Propriétés Chimiques***

La modification chimique du  $C_{60}$  présente un intérêt particulier. Le  $C_{60}$  présente une très large réactivité chimique du fait de son déficit en électrons. Il est un bon électrophile et peut être le siège de réactions d'addition nucléophile. Il réagit par exemple avec différents dérivés nucléophiles tels des organolithiens ou Organomagnésiens [43]. Le greffage de nombreux groupes fonctionnels conduisant à des dérivés de propriétés originales a fait l'objet de plusieurs travaux [42; 44].

La molécule  $C_{60}$  peut subir une réaction de polymérisation pour donner des complexes de  $C_{60}$  [45]. En effet, la présence de pseudo-double liaisons très réactives dans la molécule permet de fonctionnaliser la molécule et de favoriser la formation de liaisons covalentes  $\sigma$  entre fullerènes. Une des propriétés directement liées à la réactivité des doubles liaisons de la molécule est la polymérisation des fullerènes par création de liaisons simples ou de liaisons doubles par cyclo-addition. La réaction de polymérisation peut être induite par des traitements

haute pression et haute température [46] ou par photopolymérisation sous l'action d'un laser [47]. Dans ces structures, les molécules adoptent des orientations bien définies les unes par rapport aux autres. Les distances intermoléculaires dans ces polymères sont plus courtes que celles observées dans les phases monomères du fait que les bandes électroniques et les modes de phonons de ces dernières proviennent des caractéristiques correspondantes de la molécule  $C_{60}$ .

Le fullerène  $C_{60}$  s'est révélé insoluble dans les solvants polaires comme l'acétone, les alcools, ainsi que le tétrahydrofurane, le diéthyléther ou encore le diméthylsulfoxyde, faiblement soluble dans les hydrocarbures tels que le pentane, l'hexane ou le cyclohexane. Les solvants les plus adéquats à la solubilisation du  $C_{60}$  demeurent les solvants aromatiques tels le benzène (1.7 mg/mL), le toluène (2.8 mg/mL) ou encore le 1-chloronaphtalène (51 mg/mL). Il peut être noté que les solutions de  $C_{60}$  ont une couleur mauve-magenta caractéristique.

### **1.3. Les applications des fullerènes**

La nature exceptionnelle du fullerène  $C_{60}$  a suscité le développement d'une nouvelle aire de recherche du carbone.

- La structure particulière de cage avec sa cavité confère à la molécule de fullerène  $C_{60}$  des perspectives d'applications passionnantes dans le domaine des piles.
- Elle forme des composés supraconducteurs à haute température par l'intercalation d'éléments alcalins .
- Avec sa grande réactivité chimique due à ses doubles liaisons, le  $C_{60}$  peut être fonctionnalisé conduisant à des produits d'addition, de greffage, de polymérisation. Avec des molécules organiques ou d'ions terres rares, elle induit des effets d'ordre magnétique.
- Le  $C_{60}$  présente également d'intéressantes propriétés optiques du fait de l'absorption importante dans l'UV, d'où des applications prometteuses pour l'élaboration de filtres optiques.
- Les films minces de polymère deviennent photoconducteurs, grâce à la présence du fullerène  $C_{60}$  dont la stabilité permet de l'inclure facilement dans d'autres matériaux.
- L'incorporation de fullerènes  $C_{60}$  dans les cellules biologiques (les phagocytes humains vivants) n'a montré aucune toxicité.

- Dans le domaine médical, le fullerène C60 et ses dérivés présentent une potentielle activité antivirale avec de fortes implications dans le traitement de l'infection HIV [48].

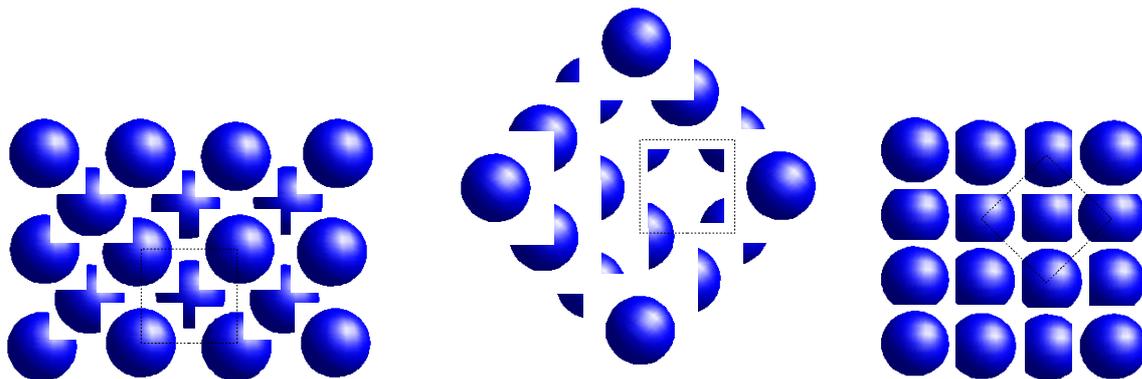
## 1.4. Structure du substrat de rhodium

Le rhodium, de numéro atomique 45 est un métal dur, gris-blanc ne réagissant ni avec l'air, ni avec les acides. Il réagit avec les bases fondues. Le rhodium est un sous produit de la production du nickel et est utilisé comme couche protectrice, pour éviter l'usure, dans les équipements scientifiques de haute qualité, et avec du platine il sert dans les thermocouples. Le rhodium, de configuration électronique  $[Kr] 4d^8 5s^1$  cristallise sous la forme de structure cubique à faces centrées FCC.

**Tableau 1.2:** Propriétés du Rhodium

Électronégativité	2,28	Température de fusion	1964 °C
Rayon atomique	1,345 Å	Température de vaporisation	3695 °C
masse atomique	102,9 g	Point d'ébullition	3695 °C
Masse volumique	12,41 g/cm <sup>3</sup>	Résistivité électrique	4,51·10 <sup>-8</sup> Ω·m à 20 °C
		Travail de sortie (eV)	4,52

La (Figure 1.22) représente une disposition des atomes du rhodium sur la face (100).



**Figure 1.22:** Surface (100) du rhodium vue sous différents angles.

---

---

## BIBLIOGRAPHIE

- [1]. S. Ijima, “*Helical microtubules of graphitic carbon*”, Nature 354 (1991) 56-58.
- [2]. Milène CLAVEL, thèse de Doctorat, “*Etude de l’intégration de transistors à canal en graphène épitaxié par une technologie compatible CMOS*”, Université de Grenoble, Décembre 2011, page 19
- [3]. A. Matthew, “*CARBON ALLOTROPES, The Same & Not the Same*”, Armfield, Deerfield High School for Northwestern University’s, Nanoscale Science and Engineering Center through the 2005 Research Experience for Teachers Program,
- [4]. A. Krueger, “*Carbon Materials and Nanotechnology*”, 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [5]. E. Schaller, Thèse “*Study of the interface between highly oriented diamond and silicon*”, Université de Fribourg, Switzerland (1996)
- [6]. Hugh O. Pierson, “*Handbook of carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: properties, processing, and applications*”, Noyes Publications 1993
- [7]. W. Kaiser and W. L. Bond, “*Nitrogen, A Major Impurity in Common Type I Diamond*”, Phys. Rev. 115, (1959) 857
- [8]. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “*Solid State Physics*”, Saunders College Publishing (1976)
- [9]. M. T. Yin et M. L. Cohen, “*Will Diamond Transform under Megabar Pressures?*” Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2006
- [10]. Hugh O. Pierson, “*Handbook of carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: properties, processing, and applications*”, Noyes Publications 1993.
- [11]. S. Barrat, Thèse de l’INPL “*Caractérisation morphologique, chimique et structurale de cristaux et films de diamant élaborés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma microonde*”, Nancy, (1994).
- [12]. A. A. Valter, G. K. Eremenko, V. N. Kvasnytsya, Yu. A. Pokanov, “*Shock metamorphogenic carbon minerals*”, Kyiv, Naukova Dumka (1992).
- [13]. A. V. Bommel, J. Crombeen, & A. V. Tooren, “*LEED and Auger electron observations of the SiC{0001} surface*”, Surface Science 48 (2), (1975), 463 – 472.
- [14]. H. Boehm, R. Setton & E. Stumpp, “*Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds*”, Carbon 24 (2), (1986) 241 - 245
- [15]. C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First & W. A de Heer, “*Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas*

- Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics*”, The Journal of Physical Chemistry B 108 (52), (2004) 19912-19916
- [16]. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V. & Firsov, A. A., “*Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*”, Nature 438 (7065), (2005) 197-200.
- [17]. T. Yildirim, O. Zhou, and J. E. Fischer, in “*The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials*” edited by W. Andreoni, (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands 2000, Dordrecht, Springer, Berlin)
- [18]. R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, “*Physical Properties of Carbon Nanotubes*” (Imperial College Press, 1998, London)
- [19]. H. Zabel, S.A. Solin, *Graphite Intercalation Compounds I*, Springer Verlag (1990)
- [20]. I. L. Spain, “*Electronic Transport Properties of Graphite, Carbons, and Related Materials*”, Chemistry and Physics of Carbon, vol 16, (1981) 119
- [21]. Jenő Sólyom, “*Fundamentals of the Physics of Solids, Vol.1, Structure and Dynamics*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007, page 247
- [22]. N. Hamada, S. I. Sawada, A. Oshiyama, “*New one-dimensional conductors: Graphitic Microtubules*” Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1579; B. I. Dunlap, “*Connecting carbon tubules*” Phys Rev B Condens Matter 46 (3) (1992) 1933-1936.
- [23]. S. Iijima, T. Ichihashi, “*Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*” Nature 363 (1993) 603
- [24]. D. S Bethune, C. H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, “*Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*” Nature 363 (1993) 605.
- [25]. M. J. Yacamàn, M. M. Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban, “*Catalytic Growth of Carbon Microtubules with Fullerene Structure*” Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 202-204.
- [26]. H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, “*Single-Wall Nanotubes Produced By Metal-Catalyzed Disproportionation of Carbon Monoxide*” Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 471.
- [27]. R. C. Haddon, “*Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped C<sub>60</sub>*”, Pure & App. Chem. 65 (1993) 11-15.
- [28]. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Briens, R.F. Curl, R.E. Smalley, “*C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene*” Nature 318 (1985) 162.
- [29]. W. E. Billups, M.A. Ciufolini, “*Buckminsterfullerenes*”, VCH Press (1993)

- [30]. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, R. Huffman, “*Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon*” Nature 347 (1990) 354
- [31]. P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. Mc Ghie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. Mc-Cauley and A. B. Smith III, “*Orientalional ordering transition in solid C<sub>60</sub>*”, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2911
- [32]. W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, “*Crystal Structure and bonding of ordered C<sub>60</sub>*” Nature 353 (1991) 147-149
- [33]. R. Hesper, PhD thesis, *The influence of surfaces and interfaces on the properties of C<sub>60</sub> compounds*, University of Groningen, the Netherlands, november 2000.
- [34]. S. P. Solodovnikov, “*Doping mechanism of C<sub>60</sub> fullerene by sodium and potassium*” Russian Chemical Bulletin Vol. 44, (1995), 2096.
- [35]. Andrea Goldoni, “*Band dispersion in fullerides: an experimental view*”, Sincrotrone Trieste S.C.p.A., s.s. 14 km 163.5 in Area Science Park, 34012 –Trieste, Italy
- [36]. Sam-Shajing Sun and Niyazi Serdar Sariciftci, “*Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices*”, 1st edition, Boca Raton, FL: CRC Press, 2005
- [37]. R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman and G.A. Sawatzky, “*Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C<sub>60</sub>*” Phys. Rev. Lett. 68, (1992) 3924.
- [38]. E.L. Shirley and S.G. Louie, “*Electron excitations in solid C<sub>60</sub>: Energy gap, band dispersions, and effects of orientational disorder*” Phys. Rev. Lett. 71, (1993) 133
- [39]. R. Schwodiauer et al., *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 871E, I 4.9.1, 2005
- [40]. C. Brabec, V. Dyakonov and U. Scherf, “*Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics and Manufacturing Technologies*”, edition, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Germany, 2008, pp 155-174
- [41]. H. Imahori, Y. Sakata, “*Donor-Linked Fullerenes: Photoinduced electron transfer and its potential application*” Adv. Mater. 9 (1997) 537-546.
- [42]; D.M. Guldi and Nazario Martin, “*Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*”, published by Kluwer Academic Publishers, 2002, Dordrecht, The Netherlands
- [43]. F. Cardinali, Thèse Doctorat, “*Synthèse de nouveaux dérivés du C<sub>60</sub> et de complexes de métaux de transition à bande de transfert de charge*”, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2005

- [44]. A. Hirsch, “*The Chemistry of the Fullerenes*”, Thieme, Stuttgart, 1994.
- [45]. Roberto Macovez, PhD-thesis, “*Surface electronic structure of fullerides: effects of correlation, electron-phonon coupling, and polymerization*”, University of Groningen, the Netherlands, 2007
- [46]. L. W. Tutt, A. Kost, “*Optical limiting performance of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> solutions*” *Nature* 356 (1992) 225; F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, “*Low lying electronic excited states of Buckminsterfullerene anions*”, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, (1992) 2909-2913.
- [47]. Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, “*Electrochemical Detection of C<sub>60</sub><sup>6-</sup> and C<sub>70</sub><sup>6-</sup>: Enhanced Stability of Fullerides in Solution*” *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 3978.
- [48]. R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck, and G. K. Bonn, “*Medicinal applications of fullerenes*”, *Int. J. Nanomedicine.* 2 (4) (2007) 639–649.

**CHAPITRE 2:**

**ASPECT THÉORIQUE ET**

**PROCEDURES**

**EXPERIMENTALES DE**

**LA SPECTROSCOPIE DE**

**PHOTOÉMISSION X**

## **CHAPITRE 2:**

# **ASPECT THÉORIQUE ET PROCEDURES EXPERIMENTALES DE LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOEMISSION X**

### **2.1. Historique**

- La spectroscopie photoémission de RX (XPS: X-ray Photoemission Spectroscopy en anglais), encore appelée spectroscopie ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), s'est développée au fil des années avec successivement la découverte des RX par W. K. Röntgen en 1895, la mise au point d'un tube de rayons cathodiques par J. J. Thomson en 1897, la formulation théorique de l'effet photoélectrique par Einstein en 1905 ( $eV_0 = hv - \phi$ ).
- En 1907, P. D. Innes, alors doctorant, mesura la déflexion des photoélectrons dans un champ magnétique [1].
- De 1910 à 1925, la théorie de la mécanique quantique s'est développée avec Rutherford, Bohr et Schrödinger. Dans cette période, en 1918, un chercheur chinois Mang-Fuh Hu, à l'Université de Harvard rapporte des résultats préliminaires dans la détermination de la vitesse maximale d'émission de photoélectrons par les métaux aux fréquences des RX [2].
- H. Robinson ajouta en 1925, qu'une connaissance précise des énergies associées aux différentes orbites électroniques dans les atomes est essentielle pour un développement futur de la théorie de la structure atomique [3]
- D'autres chercheurs tels que Moseley, Rawlinson, R. G. Steinhardt Jr ont indépendamment réalisé plusieurs expériences essayant de mieux comprendre les effets de rayonnements émis sur la matière. C'est ainsi que ce dernier en 1950, dans sa thèse, fut le premier à reconnaître que les spectres photoélectron de RX sont profondément affectés par la nature chimique et physique de la surface examinée [4]
- Vers les années 50, Kai Siegbahn et son groupe de l'Université d'Uppsala (Suède) apportèrent de remarquables améliorations dans l'instrumentation (haute énergie de résolution et sensibilité des spectromètres), et enregistrèrent en 1954 le premier spectre XPS de haute résolution. A partir de ce moment, 1967 – 1969, Siegbahn mena d'énormes efforts de

développement de la technique d'analyse XPS , avant de recevoir le Prix Nobel en 1981. XPS est devenue depuis lors l'une des plus importantes techniques d'analyse de surface.

## 2.2. Principe de la spectroscopie photoémission

Le principe de la spectroscopie XPS consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photoémis lors de l'irradiation par un faisceau mono énergétique de photons X.

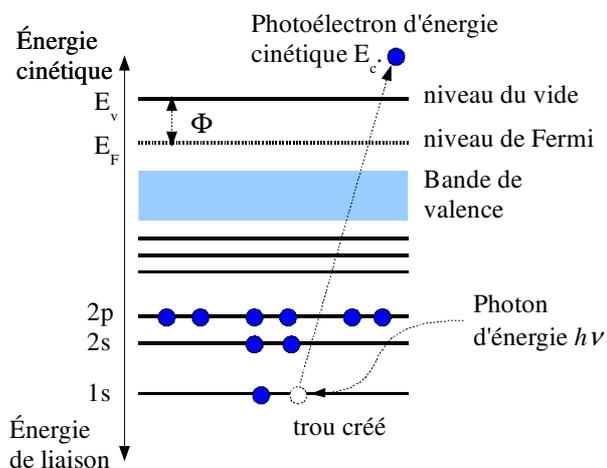
L'interaction entre les photons X et les atomes d'un matériau entraîne l'éjection par effet photoélectrique, d'électrons de cœur ou de valence, caractéristiques respectivement des atomes et du solide. Si l'énergie fournie par les photons est suffisante, les photoélectrons émis quittent la surface et sont collectés par un analyseur électronique appelé spectromètre qui en mesure l'énergie cinétique  $E_c$ . Les électrons sont classés et comptés en fonction de leur énergie de liaison  $E_l$  ou de leur énergie cinétique.

L'énergie de liaison  $E_l$  du photoélectron est caractéristique de l'orbitale à laquelle il est issu et dépend de la configuration de l'état final. Elle est comptée par rapport au niveau de Fermi et est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie formulée par Einstein:

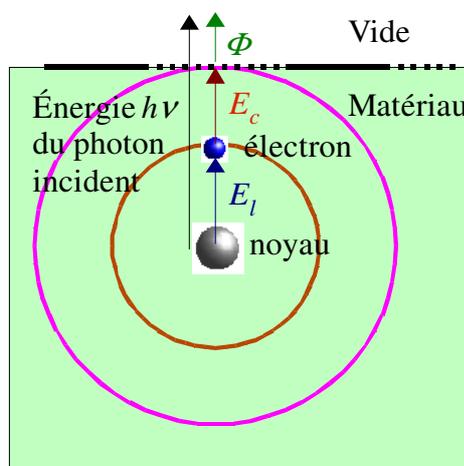
$$h\nu = E_l + E_c + \Phi \quad (2.1)$$

Où  $h\nu$  est l'énergie du faisceau incident de photons X,  $E_c$  l'énergie cinétique du photoélectron éjecté dans le vide et  $\Phi$  le travail de sortie du matériau qui représente l'énergie supplémentaire que doit vaincre l'électron arrivé à la surface pour sortir du matériau.

Le processus de spectroscopie XPS est schématiquement représenté par les figures 2.1 pour l'émission d'un électron de la couche 1s d'un atome.



**Figure 2.1.a:** Représentation schématique du processus XPS



**Figure 2.1.b:** bilan énergétique du processus XPS

L'état final de ce processus est caractérisé par une relaxation entière de toutes les orbitales atomiques vers le trou créé au niveau de cœur.

L'étude des photoélectrons détectés fournit un ensemble d'information sur les propriétés physico-chimiques de l'échantillon.

### 2.3. Aspect théorique

Au cours des dernières décennies, les techniques fondamentales de la théorie, la modélisation et la simulation des matériaux ont subi des progrès spectaculaires. Ces nouvelles techniques, ainsi que les avancées révolutionnaires parallèles dans le matériel informatique et les techniques expérimentales, nous ont permis de mieux comprendre les propriétés des matériaux et de concevoir d'autres ayant des caractéristiques spécifiques souhaitées. Basée sur la connaissance de la structure de bande d'énergie pour de nombreux matériaux importants dans les années 1960 et 1970, la recherche numérique sur les matériaux a évolué vers des sujets beaucoup plus complexes, tels que les surfaces, les défauts, les liquides, les agrégats, les solides amorphes, etc... Plus récemment, des matériaux à l'échelle nanométrique ont été ajoutés à la liste.

#### 2.3.1. Approche générale

La formulation théorique de la photoémission repose fondamentalement sur la Règle d'or de Fermi. En effet, lors de l'absorption d'un photon par l'atome, l'électron effectue une transition de son état initial vers un état final. Il existe une proportionnalité entre le coefficient d'absorption et le taux de transition.

Il s'agit d'étudier l'interaction d'une particule (un électron) de masse  $m$  et de charge  $-e$  avec un champ électromagnétique  $(\vec{E}(\vec{r}, t), \vec{B}(\vec{r}, t))$ , dans un champ de potentiel  $V(\vec{r})$ .  $V(\vec{r})$  est l'énergie potentielle (d'origine électrostatique) qui lie l'électron au reste de l'atome. Les champs  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  sont déterminés par un couple de potentiels vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  et scalaire  $\Phi(\vec{r}, t)$ .

Le mouvement de l'électron dans le champ électromagnétique et dans le champ de potentiel statique est donné par l'équation de Schrödinger dépendant du temps:

$$H\psi(\vec{r}, t) = E\psi(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

Où les  $\psi(\vec{r}, t)$  sont les états propres de l'hamiltonien total perturbé  $H = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  de l'électron dans le champ électromagnétique, correspondants aux valeurs propres  $E$ .

---

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{P} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - e\Phi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) + \frac{e}{m} \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.3)$$

$\vec{P} = -i\hbar\vec{\nabla}$  est l'opérateur impulsion

$\vec{S}$  est l'opérateur moment cinétique de spin

Tenant compte des hypothèses sur les potentiels avec la condition de Lorentz [5], la jauge de Coulomb [6], dans la limite des faibles intensités [7], et de la faiblesse de l'interaction du moment magnétique du spin de l'électron avec le champ magnétique  $\vec{B}$ , l'hamiltonien total  $H$  peut être décomposé en une somme de deux termes: un hamiltonien  $H_0$  dit libre et d'un hamiltonien dépendant du temps  $H_i(t)$  dit d'interaction.

$$H = H_0 + H_i(t) \quad (2.4)$$

$$\text{Avec } H_0 = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(r) \quad (2.5)$$

$$H_i(t) = -i\hbar \frac{e\vec{A}}{mC} \vec{\nabla} \quad (2.6)$$

$H_i(t)$  est une perturbation dépendant explicitement du temps à travers le potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ .

Lorsque la perturbation  $H_i(t)$  est appliquée, le système initialement à l'état  $|\varphi_i\rangle$ , absorbe un photon d'énergie  $\hbar\omega$  et évolue vers un autre état stationnaire final  $|\varphi_f\rangle$  à l'instant  $t$ .

La probabilité de transition d'un état initial  $|\varphi_i\rangle$  vers un état final  $|\varphi_f\rangle$  induite par la perturbation est donnée par la règle d'or de Fermi:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \varphi_f | H_i(t) | \varphi_i \rangle \right|^2 \rho_f(E) \quad (2.7)$$

Où  $\rho_f(E)$  désigne la densité d'états finaux.

En mettant le potentiel vecteur  $\vec{A}$  sous la forme d'une onde plane de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , de pulsation  $\omega$  et de vecteur unitaire  $\vec{\epsilon}$  et en tenant compte de l'approximation dipolaire pour une perturbation faible du premier ordre la section efficace d'absorption d'un photon X pour des transitions avec conservation de l'énergie s'écrit:

$$\sigma(E) = \frac{P_{if}}{\text{flux de photons}} = \frac{4\pi^2 \hbar^2 e^2}{m^2 \hbar^2 \omega C} |M_{fi}|^2 \rho_f(E) \quad (2.8)$$

$$\text{Avec } M_{fi} = \langle \varphi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{P} | \varphi_i \rangle \quad (2.9)$$

$$E = E_f - E_i \quad (2.10)$$

Cette expression est le point de départ de l'analyse spectroscopique. Pour déterminer la structure électronique d'un matériau, il est nécessaires de connaitre les états initial et final définis par:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \mathcal{R}_{l_i, m_i}(r) \cdot \mathcal{Y}_{l_i, m_i}(\Omega_r) \quad (2.11)$$

$$\varphi_f(\vec{r}) = \sum_{l_f, m_f} \left( \mathcal{R}_{l_f, m_f}(r) \cdot \mathcal{Y}_{l_f, m_f}(\Omega_r) \right) \quad (2.12)$$

Où  $l$  et  $m$  représentent les nombres quantiques orbitale et magnétique,  $\mathcal{R}_{l_i, m_i}(r)$  est la partie radiale de la fonction d'onde,  $\mathcal{Y}_{l_f, m_f}(\Omega_r)$  la partie angulaire.

Le calcul de l'élément de matrice  $M_{fi}$  va donner lieu aux règles de sélection n'autorisant que certaines transitions. Les électrons émis suite au processus de photo-absorption par des photons d'énergie  $\hbar\omega$  peuvent atteindre une énergie cinétique  $E_c$  imposée par la conservation de l'énergie décrite par l'équation 2.13.

$$\hbar\omega = E_l + E_c + \Phi \quad (2.13)$$

où  $E_l$  est l'énergie de liaison de l'état initial par rapport au niveau de Fermi et  $\Phi$  le travail de sortie du matériau qui représente l'énergie supplémentaire que doit vaincre l'électron arrivé à la surface pour sortir du matériau sondé. Ce terme n'apparaît pas si le photoélectron ne quitte pas le matériau.

### 2.3.2. Calcul de la structure électronique

La structure électronique se déduit de la résolution de l'équation (2.2) de Schrödinger multi-électronique indépendante du temps: Ce procédé de traitement théorique s'appelle calcul ab-initio.

Avec  $H$  l'opérateur Hamiltonien,  $\Psi$  la fonction d'onde du système et  $E$  son énergie.

Cette équation présente d'énormes difficultés relatives à sa résolution. C'est ainsi que beaucoup de scientifiques théoriciens ont posé des approximations et des méthodes de résolutions originales parmi lesquelles celles liées à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

#### 2.3.2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: *Density Functional Theory*) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. C'est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques en

raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

Pour comprendre la nature des matériaux, de nombreuses théories ont été développées par les chercheurs du monde entier, parmi lesquelles la théorie de la fonctionnelle de la densité s'est signalée comme l'un des outils les plus puissants dans l'étude des propriétés des matériaux. Cette théorie remonte à Thomas (1927), Fermi (1927-1928) et Slater (1951), mais la version moderne résulte de l'œuvre séminale de Kohn et ses collaborateurs dans le milieu des années soixante (Hohenberg et Kohn en 1964; Kohn et Sham en 1965). Ces théoriciens ont prouvé qu'il est possible de reformuler exactement le problème à N corps à l'aide d'un potentiel effectif qui ne dépendrait que de la densité de charge totale  $\rho(\vec{r})$  du système. Autrement dit, l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons peut être exactement remplacé par un ensemble équivalent d'équations à un électron auto-cohérentes (self-consistent) (équations de Kohn- Sham), et que la partie du problème à N-corps peut être pris en charge par un potentiel d'échange-corrélation effectif. Ainsi, le problème complexe à plusieurs corps est essentiellement réduit à celui d'un gaz d'électrons sans interactions et non homogène dans un potentiel effectif. Connaissant toutes les interactions électroniques appropriés, par exemple, les interactions électrostatiques électron – électron, électron – ion, ion – ion et le terme d'échange-corrélation, il est possible de les additionner et trouver l'énergie totale.

Comme bon nombre de propriétés physiques sont liés aux énergies totales ou aux différences entre les énergies totales, nous pouvons étudier un large éventail de problèmes dans le cadre de la DFT. Avec quelques approximations appropriées et des algorithmes optimisés, la théorie de la fonctionnelle de la densité est devenue une méthode de premiers principes rentable et a reproduit une variété de propriétés de l'état fondamental avec quelques pourcents d'erreurs par rapport aux données expérimentales.

L'idée de la DFT est de remplacer un système réel d'électrons soumis à un certain potentiel, par un système fictif d'électrons n'interagissant entre eux que par interaction Coulombienne, et soumis à un potentiel corrigé et caractérisé par sa densité électronique – et non plus sa fonction d'onde – de sorte que l'on puisse raccorder les deux systèmes en leur imposant une densité électronique identique.

### ***2.3.2.2. Expression de l'Hamiltonien***

Pour un système de matériau donné, l'opérateur hamiltonien  $H$  a pour expression:

$$H = T + V \quad (2.14)$$

avec  $T$  et  $V$  les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Pour un système constitué d'électrons et de noyaux, on a :

$$T = T_e + T_n \quad (2.15)$$

$$V = V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} \quad (2.16)$$

Si le système est composé de  $N$  électrons et  $M$  noyaux, on exprime ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad (2.17)$$

$$T_n = \frac{\hbar^2}{2} \sum_a^M \frac{\nabla_a^2}{M_a} \quad (2.18)$$

Avec  $\hbar = h/2\pi$  la constante de Planck en J.s,  $m_e$  la masse d'un électron,  $M_a$  la masse du noyau  $a$  et  $\nabla^2$  correspond au Laplacien.

Et

$$V_{ee} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.19)$$

$$V_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a < b}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (2.20)$$

$$V_{ne} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \quad (2.21)$$

Où  $e$  est la charge élémentaire en C,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide en  $J \cdot m \cdot C^{-1}$ ,  $Z_a$ ,  $Z_b$  les numéros atomiques des noyaux  $a$  et  $b$ ,  $r_{ij}$  la distance entre deux électrons  $i$  et  $j$ ,  $r_{ab}$  la distance entre deux noyaux  $a$  et  $b$  et  $r_{ia}$  la distance entre un électron  $i$  et un noyau  $a$ .

### 2.3.2.3. La densité électronique

Elle détermine la probabilité de trouver un des  $N$  électrons dans l'élément de volume  $d\vec{r}$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i u_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.22)$$

Où  $u_i$  désigne le nombre d'occupation électronique

Elle est nulle lorsque  $\vec{r} \rightarrow \infty$ , et que son intégration sur tout l'espace donne le nombre d'électrons  $N$  du système.

$$\int \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} = N \quad (2.23)$$

#### 2.3.2.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn selon lesquels toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système dépendent uniquement de la densité électronique. Ces deux théorèmes montrent qu'il existe une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental et stipulent que:

a) l'énergie totale  $E$  de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle unique de la densité de particules  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  donné.

$$E = G[\rho(\vec{r})] \quad (2.24)$$

Autrement dit, pour tout système de particules en interaction dans un potentiel extérieur, ce potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité de particules  $\rho(\vec{r})$  dans son état fondamental. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

b) la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. En d'autres termes, Il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , valide pour tout potentiel extérieur. Pour chaque potentiel particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $\rho(\vec{r})$  qui lui est associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental. Cela veut dire que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

Le théorème de Hohenberg et Kohn [8] stipule que l'énergie totale d'un gaz d'électron en présence d'un potentiel externe dépend uniquement de la densité électronique. Par

conséquent, toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et l'énergie totale sont des fonctionnelles de  $\rho(\vec{r})$

### 2.3.2.5. Approximation de la densité locale (LDA)

D'après les équations (2.24) et (2.25) de Kohn-Sham [9], il est possible d'obtenir en principe l'énergie totale exacte si on connaît l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. Or, sauf pour quelques systèmes simples comme le gaz d'électrons homogène, il existe une difficulté à trouver une forme exacte de la fonctionnelle d'échange corrélation ou le potentiel d'échange-corrélation correspondant dans le schéma de Kohn et Sham. Pour cela, on a recours à des approximations. Pour obtenir la densité de l'état fondamental, on applique le principe variationnel par rapport aux fonctions d'onde d'une particule.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.25)$$

$$\text{Avec } V_{eff}(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.26)$$

$V_{eff}(\vec{r})$  est le potentiel effectif et  $\varepsilon_i$  les valeurs propres effectives du système à un électron. Les solutions  $\psi_i(\vec{r})$  forment un ensemble orthonormé c'est-à-dire:

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \cdot \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (2.27)$$

Le potentiel électrostatique coulombien est donné par la relation [10]:

$$V_c(\vec{r}) = -e^2 \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{en unité atomique} \quad (2.28)$$

Il peut être calculé avec l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = -4\pi e^2 q(\vec{r}) \quad (2.29)$$

Où  $q(\vec{r})$  représente la distribution de charges électroniques et les charges ponctuelles positives à la position  $\vec{R}_a$ .

Du fait que le potentiel d'échange-corrélation et l'énergie sont inconnus, des approximations sont nécessaires. Une approximation de l'énergie d'échange-corrélation largement utilisée et ayant un grand succès est l'approximation de la densité locale (LDA). Elle consiste à remplacer en tout point  $\vec{r}$  de l'espace l'énergie d'échange-corrélation réelle par celle du gaz d'électrons homogène avec la même densité. On dit que l'énergie est purement locale (car ne dépendant que de l'état du système au point  $\vec{r}$ ). Dans la LDA, le potentiel d'échange corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène est telle que:

$$\mu_{xc}(\rho) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} \quad (2.30)$$

Plusieurs formes de fonctionnelles d'échange-corrélation existent dans la littérature, comme par exemple celle développée par Hedin et Lunqvist [11] et par Von Barth et Hedin [12].

## **2.4. Description phénoménologique du processus de photoémission**

Le processus de photoémission dans un solide peut se résumer par un modèle simple en trois étapes:

- Excitation d'un électron par suite de l'absorption d'un photon X ou UV, suivie d'une ionisation (effets d'état initial).
- Réponse de l'atome et création d'un photoélectron (effets d'état final).
- Et le transport de cet électron vers la surface du solide (effets extrinsèques). Au cours de ce voyage, l'électron peut subir ou non des chocs inélastiques plus ou moins aléatoires et nombreux.

### **2.4.1. Excitation optique des électrons et création d'un photon dans le solide**

Un photon est absorbé par un système multiélectronique et un électron est excité d'un niveau lié vers un état libre. La probabilité de transition est proportionnelle à la section efficace de photoionisation  $\sigma$  elle même dépendante de l'énergie du photon incident et de l'électron éjecté.

### **2.4.2. Transport des électrons vers la surface**

Pour atteindre la surface, l'électron doit traverser le solide et peut suivre quatre trajectoires distinctes:

- il ne subit aucun choc inélastique et arrive à la surface sans perte d'énergie: il contribue alors au pic principal;
- il subit des chocs inélastiques en faible quantité, avec pertes d'énergie quantifiées avant d'atteindre la surface: il donne lieu à des pics satellites situés au voisinage du pic principal;

– l'électron subit de façon aléatoire des chocs inélastiques et est appelé électron secondaire contribuant au pic d'électrons secondaires (pic Auger) ou à un fond continu à basse énergie cinétique;

– enfin, si les chocs sont nombreux, l'électron peut ne jamais atteindre la surface.

## 2.5. Sensibilité à la surface

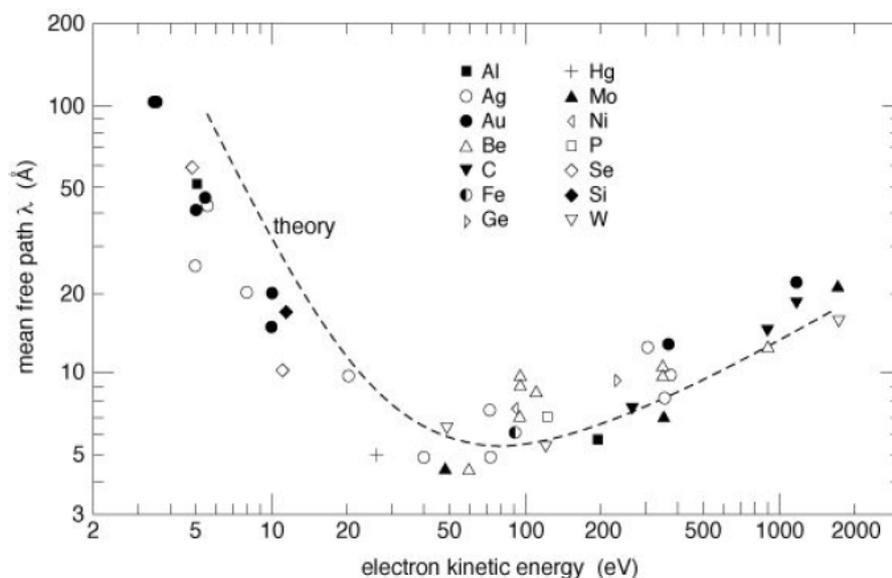
La spectroscopie de photoémission est également intéressante pour sa sensibilité à la surface des matériaux, conséquence de la nature des particules mises en jeu dans le processus expérimental. Les particules détectées (les électrons) sont chargées et interagissent fortement avec les autres particules du matériau analysé. Certains de ces photoélectrons arrivent à la surface sans perte d'énergie et sont détectés alors que d'autres, du fait des collisions inélastiques, subissent une perte d'énergie. Autrement dit, les photoélectrons originaires de la région la plus externe d'un solide, c'est-à-dire ceux situés à une dizaine d'angströms au dessous de la surface du matériau sont en mesure de la quitter sans perte d'énergie. A l'intérieur du matériau, ils parcourent une faible distance avant d'être diffusés inélastiquement pour devenir alors électrons secondaires. Il y'a donc une limite de la profondeur d'émission des électrons et par suite, de l'épaisseur analysée. Cette distance parcourue par l'électron entre deux chocs est appelée longueur moyenne d'atténuation ou libre parcours moyen ( $\lambda$ ). Il constitue un paramètre important pour décrire la sensibilité de surface. XPS est donc une technique de surface sensible à la profondeur d'analyse. Il dépend de deux paramètres selon la formule empirique de Seah et Dench [13]: l'énergie cinétique initiale de l'électron et la nature du milieu dans lequel il interagit.

$$\lambda(nm) = 0,41 \cdot a^{3/2} \cdot \sqrt{E_c} \quad (2.31)$$

$E_c$  en eV et  $a$  en nm représente la dimension des atomes dans la région traversée

En considérant que la densité varie peu d'un matériau à l'autre, les variations du libre parcours moyen sont essentiellement dues à l'énergie de l'électron et on peut estimer les profondeurs sondées à une dizaine de couches atomiques (4 à 10 Å plus précisément) pour les énergies de 10 à 1000 eV comme le montre la (Figure 2.2)

Ce libre parcours moyen limite l'épaisseur analysée à une valeur maximale de l'ordre de 2,5 à 3 nm [14].



**Figure 2.2:** Evolution du libre parcours moyen  $\lambda$  en fonction de l'énergie cinétique des électrons émis dans divers matériaux [13].

On voit que l'épaisseur de la couche analysée est contrôlée par le libre parcours moyen des photoélectrons dans le matériau considéré, soit typiquement 15 Å à 1000 eV et quelques Å à 100 eV.

Le faisceau primaire peut pénétrer jusqu'à une profondeur de quelques micromètres. Le photoélectron, pour atteindre la surface, ne peut voyager à l'intérieur du matériau que sur une distance limitée  $\lambda$ , avant d'être diffusé inélastiquement.

La profondeur analysée varie en fonction de l'angle d'émission  $\theta$  par rapport à la normale à la surface de l'échantillon (Figure 2.3). En effet, l'intensité dépend de la profondeur selon la loi de Beer Lambert [15]:

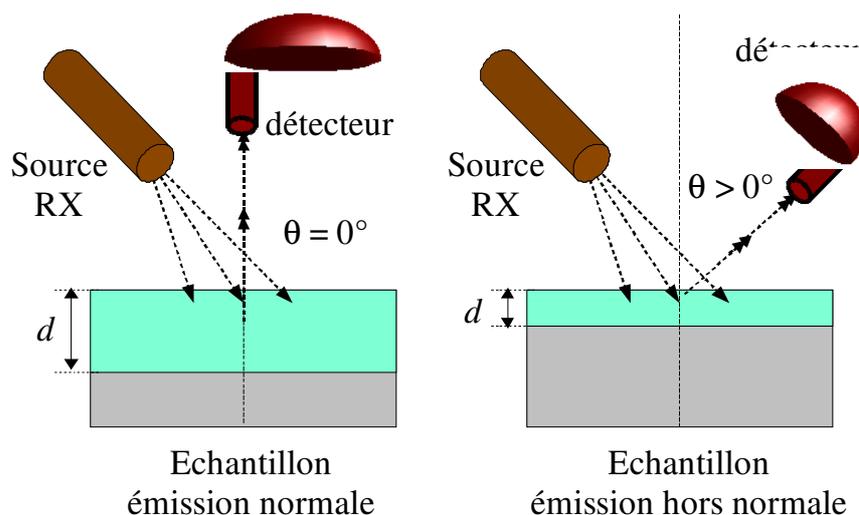
$$I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda \cos \theta}} \quad (2.32)$$

où  $I$  est l'intensité reçue d'un signal émis  $I_0$  à la profondeur  $d$ , dans la direction  $\theta$  par rapport à la normale à la surface.

La profondeur caractéristique ou d'échappement  $d$  à partir de laquelle les électrons sont émis, est donnée par la relation:

$$d = \lambda(E) \cos \theta \quad (2.33)$$

La faible profondeur sur laquelle on obtient des informations fait de la spectroscopie de photoélectrons une technique sensible aux propriétés des surfaces.



**Figure 2.3:** Influence de l'angle d'émission  $\theta$  sur la profondeur d'analyse  $d$  en émission normale ( $\theta = 0^\circ$ ) et hors normale ( $\theta > 0^\circ$ ).

## 2.6. Analyse élémentaire ou quantitative

L'analyse qualitative consiste à une identification des éléments présents dans un échantillon. Pour cela, il est nécessaire d'acquérir un spectre avec un large balayage en énergie.

Chaque élément produit une série de pics apparaissant à des énergies de liaison caractéristiques, correspondantes à la configuration électronique des électrons d'un atome (par exemple: 1s, 2s, 2p, 3s, etc).

Ces électrons excités qui s'échappent sans perte d'énergie contribuent aux pics caractéristiques, alors que ceux subissant une perte d'énergie inélastique contribuent au bruit de fond du spectre. Ce bruit de fond se manifeste par un saut aux hautes énergies de liaison des pics de niveau interne et s'explique par les collisions inélastiques.

L'intensité relative d'un pic de niveau interne est gouvernée par la section efficace atomique de photoémission. Les éléments H et He ne peuvent être détectés par XPS parce qu'ayant une très petite section efficace [16].

La détermination de la composition élémentaire d'une surface de matériau s'effectue en considérant l'aire située sous les pics d'un niveau interne.

La fraction atomique  $C_A$  d'un élément A dans un échantillon donné se calcule par l'expression [17]:

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_i I_i/S_i} \quad (2.34)$$

où  $I_i$  représente l'aire sous le pic de l'élément  $i$  proportionnelle à sa quantité, et  $S_i$  est un facteur de sensibilité relative (FSR). Le tableau 2.1 ci-contre montre les valeurs du FSR ( $S_i$ ) calculées avec le carbone C 1s comme référence.

**Tableau 2.1:** Facteurs de sensibilité relative de quelques niveaux de cœur calculés avec le carbone C 1s comme référence.

Niveau interne	FSR	Niveau interne	FSR
<i>Al 2s</i> oxyde	0,7350	<i>Cr 2p<sub>1/2</sub></i>	10,6041
<i>Ar 2s</i>	2,6580	<i>Cr 2p<sub>3/2</sub></i>	10,6041
<i>O 1s</i>	2,9300	<i>Fe 2p<sub>3/2</sub></i>	9,8064
<i>C 1s</i>	1,0000	<i>Cu 2p<sub>3/2</sub></i>	15,0634
<i>N 1s</i>	1,8000	<i>Al 2s</i> métal	0,7350

C'est un facteur de correction qui prend en compte l'énergie d'excitation, le libre parcours moyen de l'électron, la section efficace et l'efficacité instrumentale. Il peut être calculé théoriquement ou déterminé de manière empirique à partir d'analyse d'échantillons de référence. Les aires des pics sont définies par application d'une correction appropriée du bruit de fond dans l'intervalle d'énergie de liaison du pic étudié. Il y'a trois façons de modéliser un bruit de fond:

- Par une fonction linéaire,
- Par un shirley [18]. Elle suppose une fonction de perte d'énergie constante. L'intensité du bruit de fond est directement proportionnelle à l'aire intrinsèque du pic au voisinage des hautes énergies cinétiques (faibles énergies de liaison).
- Par une fonction de Tougaard [19]. Elle utilise une formule universelle pour la section efficace différentielle de diffusion inélastique avec des paramètres dérivant des calculs de réponse diélectrique.

## 2.7. Détails expérimentaux

Les mesures XPS/UPS réalisées sur le composé C<sub>60</sub>/Rh (100) sont effectuées au niveau de la ligne SuperESCA d'Elettra à Trieste en Italie. Elettra est un centre expérimental de rayonnement synchrotron de dernière génération. La ligne SuperESCA a été conçue au début pour des expériences de photoémission de rayons X mous sur les surfaces. Les éléments constitutifs du spectromètre de photoémission sont principalement:

- la source de RX,
- le dispositif optique (monochromateur, collecteur des photoélectrons émis),
- la chambre de préparation (nettoyage ou traitement de l'échantillon)
- la chambre d'analyse (multifonctionnelle: LEED, SIMS, XPS, UPS ...)
- l'analyseur électronique
- le dispositif de contrôle et d'acquisition des données

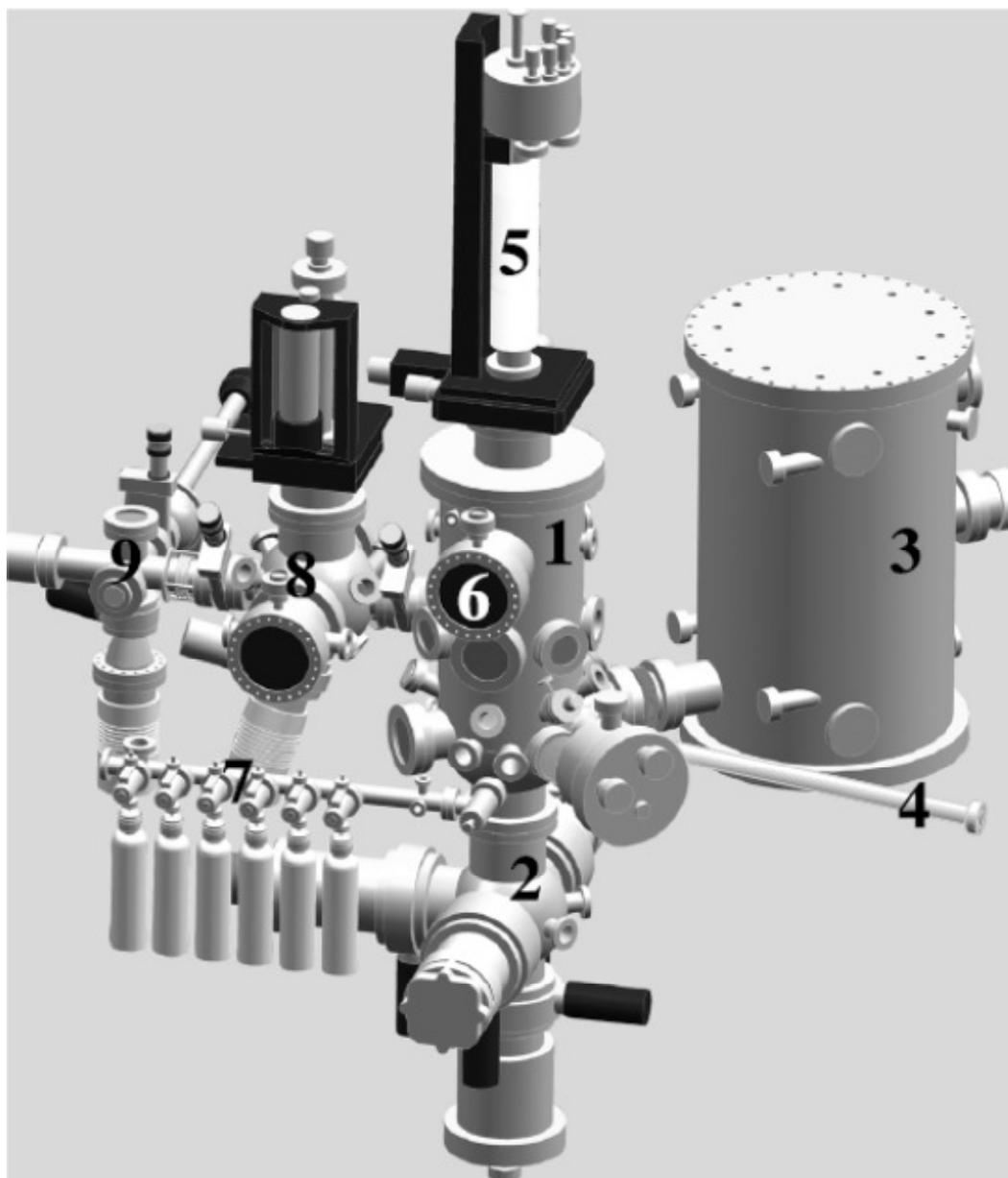
La méthode XPS est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec une surface de matériau. A sa sortie du matériau, le faisceau incident enregistre des modifications (de direction, d'énergie, d'intensité, ...) qui seront analysées par une technique convenable. Lors de cette interaction, le matériau excité peut émettre un rayonnement (cas de l'ionisation) dit secondaire. Pendant ce processus d'excitation et de désexcitation, les électrons, les photons et les ions émis sont tous caractéristiques du matériau analysé. Un ultravide est nécessaire pour empêcher les interactions (diffusion, absorption, ...) des faisceaux primaires incidents et secondaires avec les molécules de l'atmosphère. La création de cet ultravide assure une contamination minimale de l'échantillon par l'environnement.

### **2.7.1. Principe de fonctionnement**

Le principe consiste à envoyer un faisceau de rayons lumineux (électrons, RX, ions, ...) sur une surface de matériau solide avec laquelle il interagit. En réponse à ce phénomène, le matériau renvoie plusieurs rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés de différentes façons, selon la technique choisie.

Le dispositif expérimental d'un spectromètre de photoémission est représenté schématiquement en (Figure 2.4).

La station expérimentale de travail est constituée de deux chambres différentes, fonctionnant toutes sous des conditions de pression ultravide (UHV) ( $\leq 10^{-10}$  mbar). Il s'agit des chambres de préparation et d'expérimentation séparées par une soupape permettant d'alimenter la seconde en UHV.



**Figure 2.4:** Photo de la chambre expérimentale de SUPERESCA: (1) Chambre sous vide avec deux blindages de  $\mu$ -métal à l'intérieur. (2) système de pompage. (3) analyseur d'énergie électronique. (4) ligne de lumière. (5) manipulateur échantillon. (6) Low Energy Electron Diffraction (LEED). (7) Entrée Gas. (8) chambre de préparation. (9) système de transfert avec verrouillage entrée rapide [20].

La quasi-totalité des préparations d'échantillons doivent être faites en dehors de la chambre d'expérimentation, excepté le chauffage. Le transfert de l'échantillon entre ces deux chambres reliées se fait donc sans remise à l'air. Un manipulateur monté horizontalement permet de transporter l'échantillon d'une partie à l'autre.

### 2.7.2. Source de rayonnement

Elle couvre une gamme d'énergie des photons 85 - 1500 eV pour une énergie des électrons de l'anneau de 2 GeV. Cette gamme d'énergie peut atteindre 120 à 2100 eV lorsque l'anneau est exploité à 2,4 GeV. Le monochromateur est un SX700 stigmatique couvrant toute la gamme d'énergie des photons avec un réseau simple de diffraction plan et un pouvoir de résolution  $E/\Delta E$  de l'ordre de  $10^4$  à 400 eV qui chute à environ  $5 \cdot 10^3$  eV à 900 eV.

Les sources de lumière utilisées en spectroscopie de photoémission sont de plusieurs sortes. Cependant, en photoémission de niveau de cœur, les rayons X sont produits par les sources conventionnelles basées sur les émissions  $K_\alpha$  de Al ou Mg donnant des photons d'énergie fixe 1486,6 eV et 1253,6 eV, respectivement.

### 2.7.3. Le monochromateur

Le monochromateur de la ligne SuperESCA est une modification de la version standard du monochromateur plan SX700. La nouvelle conception a été développée afin de rendre stigmatique le fonctionnement du SX700, en introduisant un miroir de pré-focalisation horizontalement. Le rayonnement est focalisé dans un plan sagittal sur une fente d'entrée horizontale par un miroir cylindrique orienté verticalement (angle d'incidence de  $2^\circ$ ) et puis, dirigé vers le réseau plan par un miroir plan avec des angles d'incidence variables. Le rayonnement est focalisé sur la fente de sortie par un miroir ellipsoïdal, placé verticalement afin de réduire le problème des erreurs de pente découlant de la forme asphérique du miroir, avec un angle d'incidence de  $2^\circ$ . Le nombre d'éléments entre les fentes est le même que dans la conception initiale de SX700, et le rendement est principalement déterminé par la qualité du miroir ellipsoïdal. Le monochromateur est également muni de baffles pour réduire la lumière parasite et augmenter l'énergie de résolution. Autrement dit, il permet d'éliminer les raies satellites associées à la raie incidente principale X, de minimiser sa largeur spectrale et ainsi d'améliorer les performances spectrales du spectromètre.

### 2.7.4. Chambre de préparation

La chambre de préparation doit être utilisée pour la préparation de l'échantillon et est bien convenable pour différents types d'évaporations sous UHV compatible. S'il y'a un besoin de préparation d'échantillons qui peut avoir un effet néfaste sur le système sous vide, des mesures spéciales doivent être prises. Une réussite dans l'utilisation du système repose sur un

bon fonctionnement du transfert de l'échantillon. Cela signifie que les utilisateurs doivent concevoir des blocs d'échantillons adaptées à l'expérience.

La chambre de préparation contient un réacteur qui réalise des traitements thermiques jusqu'à 500 °C sous atmosphère contrôlée. Elle possède aussi une source de Penning (VG-AG 500) qui peut effectuer des irradiations ioniques en incidence normale.

### 2.7.5. Chambre expérimentale ou d'analyse

La chambre expérimentale est reliée à un analyseur d'énergie électronique hémisphérique de 150 mm avec des fentes d'entrée variables.

Elle est également équipée d'un canon de pulvérisation pour le nettoyage des échantillons, du système LEED, de la lampe UV, du canon à électrons monochromatique, des systèmes d'injection de gaz, du spectromètre de masse et du faisceau moléculaire supersonique. Il dispose également de deux différents manipulateurs d'échantillons: un, entièrement commandé par ordinateur, avec cinq degrés de liberté ( $x, y, z, \Theta, \Phi$ ), et un autre manuel, avec 4 degrés de liberté. Le premier, utilisé pour transférer des échantillons de l'air à l'ultravide, convient pour une plage de température de l'échantillon de 120 ~ 1500 K. Le second est un cryostat à He liquide avec des axes de translation  $x, y, z$  et un de rotation. La gamme de température pouvant être soumise à l'échantillon est de 15 ~ 1500 K.

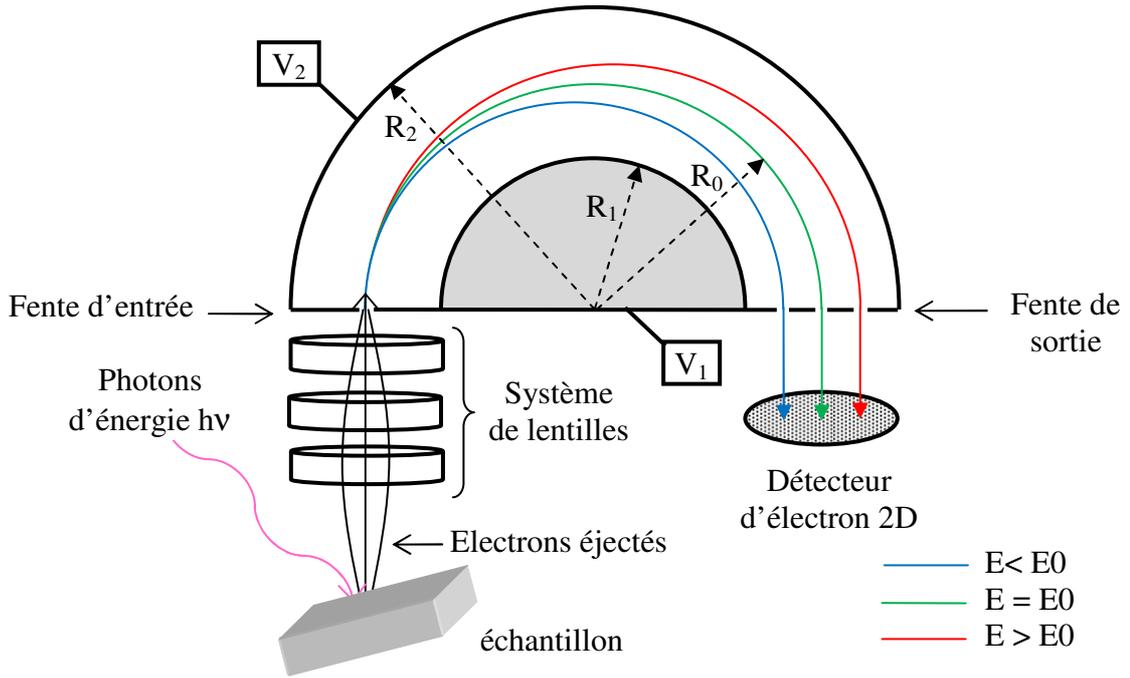
### 2.7.6. Analyseur électronique

L'analyseur mesure l'énergie cinétique des photoélectrons par un système de condensateur hémisphérique. Il est formé de deux électrodes hémisphériques concentriques de rayons  $R_1$  et  $R_2$ , à l'intérieur desquelles règne un champ électrostatique qui ne transmet que les électrons d'énergie  $E_0 = E_{pass}$  dite énergie de passage (Figure 2.5). Les deux hémisphères sont soumis aux potentiels  $V_1$  et  $V_2$ .

$$V_1(R_1) = V_{pass} \left( \frac{2R_0}{R_1} - 1 \right) \quad (2.35)$$

$$V_2(R_2) = V_{pass} \left( \frac{2R_0}{R_2} - 1 \right) \quad (2.36)$$

Avec  $R_0 = (R_1 + R_2)/2$  étant le rayon moyen de l'hémisphère de l'analyseur de rayons interne  $R_1$  et externe  $R_2$ .



**Figure 2.5:** vue coupe de l'analyseur d'électrons hémisphérique

La différence de potentiel entre les deux hémisphères a pour expression :

$$\Delta V = V_2 - V_1 = V_{pass} \left( \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (2.37)$$

Cette expression peut être utilisée pour déterminer les potentiels à appliquer aux hémisphères afin de sélectionner les électrons d'énergie  $E_{pass} = |e|V_{pass}$ , appelée énergie de passage des électrons. En effet, seuls les électrons d'énergie  $E_{pass}$  et de direction normale à la fente d'entrée de l'analyseur, vont décrire une trajectoire de rayon  $R_0$  et atteignent la fente de sortie pour être enregistrés par le détecteur. L'analyseur est donc considéré comme un filtre d'énergie passe-bande pour les électrons d'énergie spécifique  $E_{pass}$  et admet une énergie de résolution finie  $\Delta E$  fonction du mode opératoire et des conditions expérimentales. La résolution en énergie dépend de l'énergie de passage, du demi-angle d'entrée  $\alpha$  (en radians) des électrons dans l'analyseur et de la dimension  $d$  de cette fente d'entrée, par la relation:

$$\Delta E = E_{pass} \left( \frac{d}{2R_0} + \alpha^2 \right) \quad (2.38)$$

L'énergie de résolution  $\Delta E$  est définie par les fentes à l'entrée et à la sortie de l'analyseur. En outre, nous avons un système de lentilles électrostatiques à l'entrée de l'analyseur qui peuvent ralentir les électrons avant qu'ils n'entrent dans l'analyseur et

définissant ainsi la zone sur l'échantillon où les électrons sont collectés. Cette combinaison permet deux modes différents d'acquisition de spectres:

- FAT (transmission analyseur fixe), la transmission analyseur est fixe et la décélération de la lentille d'entrée est balayée sur toute la gamme d'énergie sélectionnée. Pour ce mode, la résolution en énergie est également fixée sur tout le spectre.

- FRR (ratio ralentisseurs fixés), passer de l'énergie et de décélération sont scannés pour obtenir un spectre. Ici aussi,  $\Delta E/E$  est constante.

Les spectres de photoélectrons sont habituellement acquis en utilisant le mode FAT, car l'énergie de résolution est constante sur l'ensemble du spectre. Le mode FRR présente des avantages pour les pics à faibles intensités et à large épaisseur.

La station expérimentale est équipé d'un analyseur d'énergie d'électrons représenté sur la figure 2.4 [21]. Il est constitué par un système de lentilles et deux hémisphères de 150 mm de rayon moyen  $R_0$  chacun. Cette conception permet d'obtenir des performances comparables à un analyseur de d'énergie électronique de 300 mm. Il fonctionne avec une énergie de passage fixe  $E_0$  et les explorations énergétiques sont effectuées par balayage des tensions des lentilles électroniques.

### **2.7.7. Acquisition de données**

Le dispositif expérimental est contrôlé via le logiciel LabVIEW élaboré au SuperESCA. Ce programme interagit également avec le système de contrôle de la ligne (SCL), permettant ainsi des changements automatiques du gap de l'onduleur en cas de scans de l'énergie des photons.

Le domaine d'énergie de liaison ou cinétique (énergies initiale et finale) est fixé par l'expérimentateur, en même temps que le pas et les paramètres du monochromateur, l'énergie d'excitation, les paramètres de l'anneau, ...

### **2.7.8. Conditions expérimentales (UHV)**

Le principe clé pour réaliser des expériences scientifiques de surface est l'ultra-vide (UHV) pour deux raisons:

- d'abord parce que de la nécessité de garder une surface propre assez longtemps pour être en mesure de l'étudier;

- ensuite, parce que les techniques d'investigations utilisant des électrons, comme la spectroscopie de photoélectrons, ne fonctionnent que si le libre parcours moyen des électrons dans la phase gazeuse est suffisamment long pour leur permettre d'atteindre le détecteur. La pression  $P$  doit être inférieure à  $10^{-10}$  Torr, condition nécessaire pour assurer le niveau de contamination le plus bas possible. Les contaminants sur une surface peuvent venir de l'atmosphère ambiante, ou à partir des impuretés qui diffusent du volume vers la surface. Le flux d'atomes  $n$  touchant une unité de surface pendant une seconde est estimé par l'expression:

$$n = \frac{P}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (2.39)$$

où  $m$  est la masse d'une molécule de gaz,  $P$  la pression créée par les molécules de gaz résiduel dans la chambre ou pression de vapeur,  $T$  la température du gaz et  $k_B$  la constante de Boltzmann [22].

L'atmosphère constituant les chambres UHV est généralement constituée de molécules de monoxyde de carbone (CO), de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), de méthane (CH<sub>4</sub>), de dihydrogène (H<sub>2</sub>) et d'eau (H<sub>2</sub>O).

Cette UHV permet d'éliminer les gaz adsorbés sur l'échantillon, d'empêcher l'adsorption des contaminants sur l'échantillon, d'empêcher la conduction électrique à travers le gaz (arc) et les fortes chutes de tension et d'augmenter le libre parcours moyen des électrons, ions et photons.

Avec une probabilité de collage égale à 1, la surface deviendrait complètement recouverte en quelques secondes à une pression de  $10^{-6}$  mbar empêchant la réalisation de toute mesure. D'où la nécessité d'opérer dans la gamme des pressions de  $10^{-10}$  mbar ou en dessous.

Il y'a plusieurs façons de préparer une surface propre et cela dépend du type d'échantillon utilisé. Le matériau considéré dans cette thèse est le Rhodium monocristallin. Une préparation in situ de ces surfaces comporte des cycles de pulvérisation, c'est-à-dire un bombardement ionique avec Ar<sup>+</sup> - Ne<sup>+</sup> suivi par des traitements de recuit et de chauffage à haute température dans l'UHV pour évaporer les impuretés de surface.

### **2.7.9. Le dispositif Ultravide.**

Les expériences de cette thèse ont été effectuées dans la chambre expérimentale (Figure 2.4), de la ligne de lumière SuperESCA [23]. La chambre (1) est réalisée en acier inoxydable et est isolée des champs magnétiques résiduels qui dévieraient les trajectoires électroniques,

---

par deux blindages internes en  $\mu$ -métal. Le système de pompage (2) est composé de deux turbopompes magnétiques en suspension, d'une pompe cryogénique, d'une pompe à sublimation au Ti et une pompe à ions. La vitesse globale de pompage est de l'ordre de 1500 l/s. Le système de pompage permet de maintenir une basse pression stable de  $10^{-10}$  mbar dans la chambre.

### **2.7.10. Préparation des échantillons**

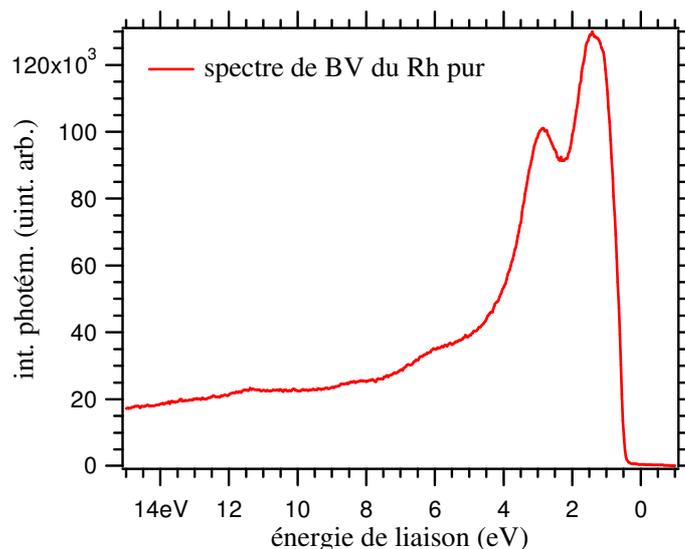
Les mesures ont été effectuées dans la chambre expérimentale ultra vide (basse pression à environ  $10^{-10}$  Torr) de la ligne SUPERESCA d'ELETTRA. Les données de photoémission des niveaux internes ont été enregistrées avec un analyseur d'électrons hémisphérique double passage.

Les spectres de niveaux de cœur de C 1s et Rh 3d sont obtenus avec une énergie des photons de 400 eV alors que pour ceux de N 1s et O 1s c'est avec 500 eV et 650 eV, respectivement. L'énergie de résolution globale est d'environ 80 meV. Toutes les valeurs d'énergie de liaison sont définies par rapport au niveau de Fermi du substrat pur de Rh (100). Les régions d'énergie de liaisons prospectées sont limitées à 287-293 eV, 310-315 eV, 530-540 eV et 398-408 eV pour le C 1s, Rh 3d, O 1s et N 1s, respectivement. L'angle d'émission  $\theta$  des électrons est hors normal et est fixé à  $49^\circ$ .

Les spectres de bande de valence sont enregistrés dans la région d'énergie de liaison 3-20 eV pour une énergie de passage de 20 eV et des énergies de photons de 140 et 70 eV.

### **2.7.11. Préparation du substrat**

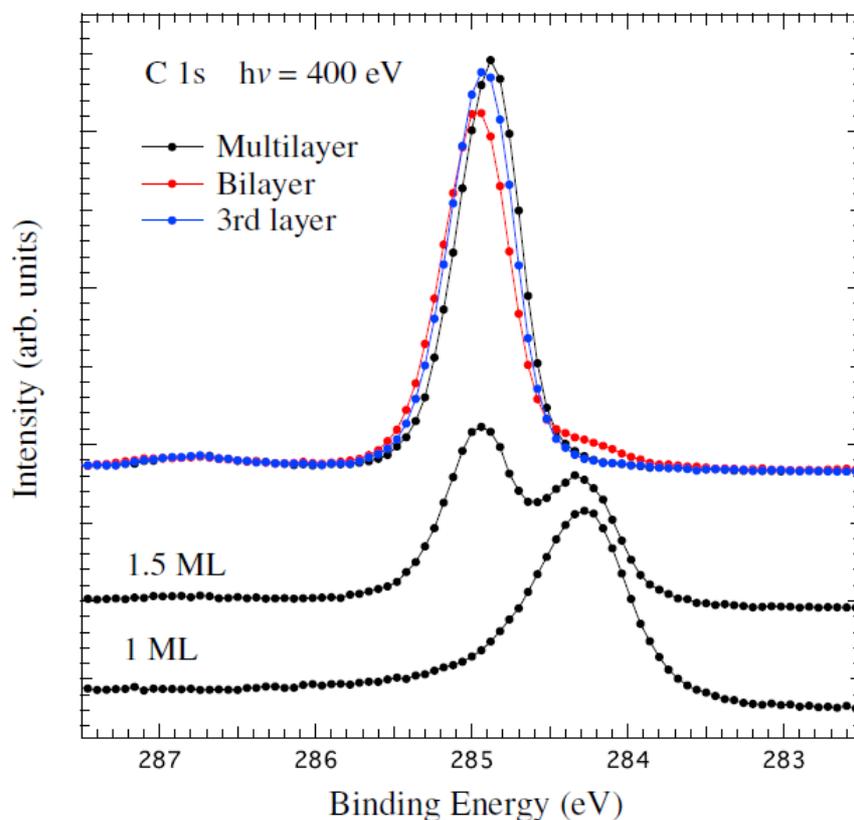
Le substrat de Rh (100) est nettoyé par des cycles de pulvérisation  $\text{Ar}^+$  et par recuit à haute température dans des atmosphères d'oxygène et d'hydrogène. La figure 2.6. est une mesure du spectre de bande de valence après ce processus de nettoyage. On observe les bandes 4d du rhodium près du niveau de Fermi marquant le caractère métallique de cet élément.



**Figure 2.6:** spectre de bande de valence du Rhodium (100) pur à 140 eV.

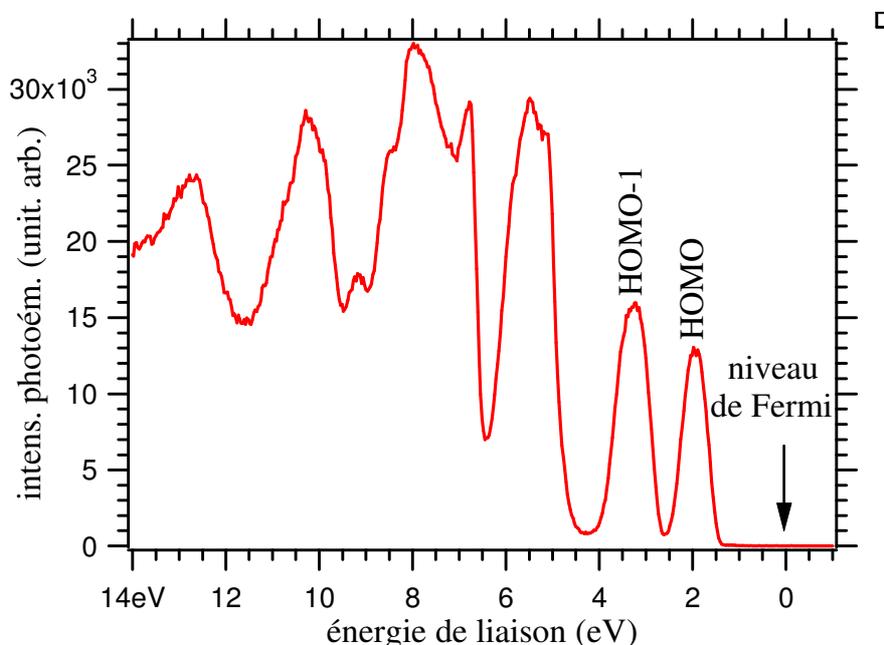
### 2.7.12. Formation de la multicouche

Le C<sub>60</sub> est évaporé à partir d'un creuset au tantale dégazé, puis déposé sur le substrat propre de rhodium maintenu à 400 K pendant 30 mn, pour former la multicouche. L'épaisseur de la multicouche est de (10 ± 1) MC.



**Figure 2.7:** spectres de niveau de cœur C 1s obtenus avant et après désorption thermique de la multicouche C<sub>60</sub> montrant la première, la deuxième et la troisième couche.

Les mesures du spectre de niveau de cœur C 1s et celui de la bande de valence sont reportées sur les figures 2.7 et 2.8, respectivement. Ces spectres correspondent bien à ceux observés dans la littérature pour le même fullerène C60 multicouche. Les énergies des orbitales HOMO et HOMO-1 sont aussi situées aux positions indiquées par rapport au niveau de Fermi.

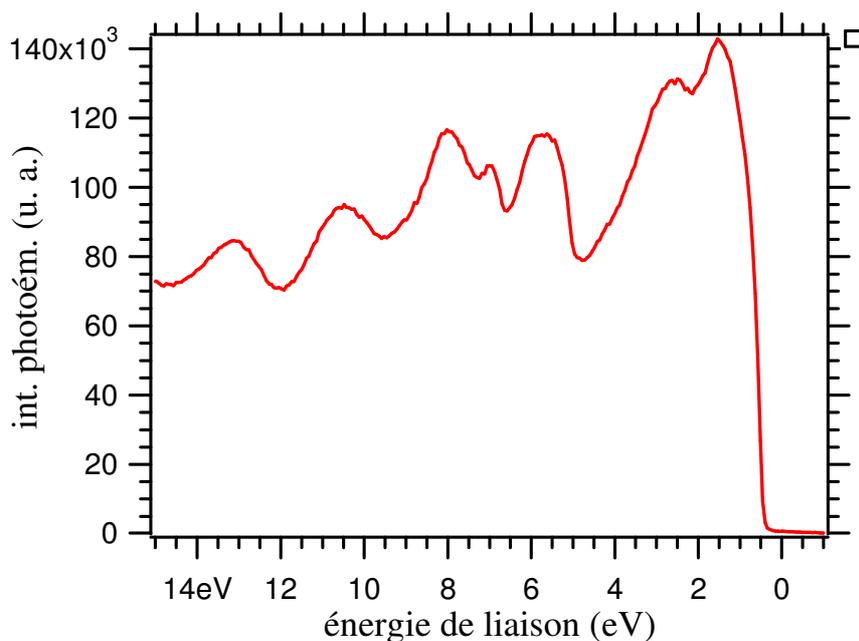


**Figure 2.8:** spectre de bande de valence de la multicouche C<sub>60</sub>/Rh(100)

On peut voir à travers ce spectre de la figure 2.8 les orbitales moléculaires caractéristiques de la multicouche de molécules C60 qui représentent les empreintes de ce matériau. Ces orbitales sont localisées aux énergies de liaison 1.98, 3.30, 5.12, 5.49, 6.78, 7.98, 9.18, 10.20, 12.69 eV, et sont presque que celles observées par K. Sakamoto et al. [24].

### 2.7.13. Formation de la monocouche

La formation de la monocouche (MC) est réalisée soit par désorption thermique (DT) de la multicouche déposée par un recuit du film au dessus de 550 K, ou par dépôt de C<sub>60</sub> sur le substrat maintenu à 600 K. Nous avons utilisé ici toutes ces deux techniques. La figure 2.9 donne le spectre de bande de valence de la monocouche C<sub>60</sub> déposée sur du rhodium (100). Les bandes au voisinage du niveau de Fermi sont affecté par la présence du substrat de rhodium.



**Figure 2.9:** spectre de bande de valence de la monocouche C<sub>60</sub>/Rh(100)

#### 2.7.14. Formation de la bicouche

La formation d'une seconde couche au dessus de la mono a été obtenue par DT de la multicouche selon le profil de raie du niveau de cœur C 1s ou par dépôt d'une autre couche au dessus de la monocouche. Dans les deux cas, il n'y a pas formation de troisième couche (parce que la raie du niveau de cœur est décalée et la bande de valence montrant un caractère isolant comme la multicouche) et que la quantité de molécules C<sub>60</sub> est supérieure à 1,5 MC (Figure 2.7).

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1]. P. D. Innes, “*On the Velocity of the Cathode Particles Emitted by Various Metals under the Influence of Röntgen Rays, and Its Bearing on the Theory of Atomic Disintegration*” Proc. Roy. Sec., Ser. A 79, (1907) 442-462
- [2]. Mang-Fuh Hu, “*some preliminary results in a determination of the maximum emission velocity of the photoelectrons from metals at X-ray frequencies*” Phys. Rev. 11, (1918) 505.
- [3]. H. Robinson, “*The Secondary Corpuscular Rays Produced by Homogeneous X-Rays*” Proc. Roy. Sec., Ser. A 104, 455 (1923)
- [4]. R. G. Steinhardt Jr and E. J. Serfass “*Surface Analysis with X-Ray Photoelectron Spectrometer*”, Ana. Chem. 25, (1953) 697-700.
- [5]. L. Landau et E. Lifchitz, “*Théorie du champ, tome II, 2<sup>nde</sup> ed*”. (Edit. Mir, Moscou 1966)
- [6]. D. R. Bates, “*Quantum Theory, tome I: Elements*”, Academic Press Inc. (New York 1961).
- [7]. S. Gasiorowicz, “*Quantum physics*” (John Willey and sons, New York 1974) p.212
- [8]. P. Hohenberg, W. Kohn, “*Inhomogeneous Electron Gas*” Phys. Rev. 136 (3) (1964) B864.
- [9]. W. Kohn, L.J. Sham, “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*” Phys. Rev. 140, (1965) A1133-A1138
- [10]. Wolfgang Schattke, Michel A. Van Hove (Eds.), “*Solid-State Photoemission and Related Methods: Theory and Experiment*”, WILEY-VCH GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2003
- [11]. L Hedin and B I Lundqvist, “*Explicit local exchange-correlation potentials*” J. Phys. C: Solid State Phys. 4 (1971) 2064
- [12]. J. Von Barth and L. Hedin, “*A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. I*” J. Phys. C: Solid State Phys. 5, (1972) 1629.
- [13]. M. Seah and W. Dench, “*Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*”, Surf. Interf. Anal. 1, (1979) 2.
- [14]. M. Reynaud-Pijolat, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, “*Méthode non destructive de détermination de profils de concentrations en spectroscopie ESCA par distributions angulaires*”, Université de Lyon I, 1979
- [15]. D. Briggs, John T. Grant, “*Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”, IM Publications LLP (2003)

- [16]. J. H. Scofield, “*Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*”, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976) 129.
- [17]. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, “*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*”, Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie, MN, 1992
- [18]. M. P. Seah, “*Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy: Quantification of AES and XPS*”, edited by D. Briggs, M.P.Seah, John Wiley & Sons, Chichester UK, 1983, p. 204
- [19]. Neal Fairley, “*Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS lineshapes and Curve Fitting*”, edited by D. Briggs, J.T. Grant, IM Publications, Chichester UK, 2003, p. 398
- [20]. S. Lizzit, PhD thesis, “*Surface-shifted core level photoemission from clean and oxygen covered metal surfaces*”, Technische Universität München, 2003
- [21]. A. Baraldi and V.R. Dhanak, “*Design study of a double pass hemispherical electron energy analyser with multichannel detection*”, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **67**, 211 (1994)
- [22]. A. Zangwill, “*Physics at surfaces*”, Cambridge University Press (1988)
- [23]. A. Baraldi, M. Barnaba, B. Brena, D. Cocco, G. Comelli, S. Lizzit, G. Paolucci, and R. Rosei, “*Time resolved core level photoemission experiments with synchrotron radiation*”, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 76 (1995) 145.
- [24]. K. Sakamoto, M. Harada, D. Kondo, A. Kimura, A. Kakizaki, and S. Suto, “*Bonding state of the C<sub>60</sub> molecule adsorbed on a Si(111)-(7×7) surface*”, Phys. Rev. B 58, (1998) 13951

**CHAPITRE 3**

**SPECTROSCOPIE**

**PHOTOEMISSION DES**

**NIVEAUX DE CŒURS DE**

**C<sub>60</sub>/RH (100)**

## CHAPITRE 3

# SPECTROSCOPIE PHOTOEMISSION DES NIVEAUX DE CŒURS DE C<sub>60</sub>/RH (100)

La spectroscopie photoémission de cœur est une technique de sonde des niveaux internes des atomes, par exemple, les niveaux C 1s, N 1s, O 1s, Rh 3d, ... La mesure de l'intensité de photoémission en fonction de l'énergie cinétique  $E_c$  de ces photoélectrons donne le spectre XPS de l'échantillon étudié. L'identification des pics par leurs position dans le spectre, capitale en XPS, constitue la première tâche de l'analyse qualitative. Ces positions, définies par leurs énergies de liaison, sont sensibles à l'état chimique des éléments et peuvent apparaître à des endroits différents. Ce phénomène, appelé déplacement chimique, donne des informations supplémentaires sur la composition chimique d'un matériau. Il est dû à l'état chimique environnant d'un élément donné et nécessite d'être connu pour une identification correcte des pics. Le déplacement chimique renseigne aussi sur le degré d'oxydation des solides moléculaires. Le nombre d'électrons transférés est d'autant plus important que le déplacement chimique est élevé. Il est moins évident dans les matériaux métalliques et semiconducteurs puisque les déplacements décroissent avec l'augmentation du numéro atomique. Le spectre XPS peut donc être utilisé comme une empreinte digitale pour identifier un matériau.

En plus, XPS peut renseigner sur la distribution spatiale des éléments à travers un matériau épais. Cependant, plusieurs facteurs tels que le déplacement chimique, la charge surfacique, peuvent rendre compliquée l'identification des pics. Un spectre XPS est souvent constitué par divers pics de degrés d'intensité différents comme les pics AUGER, les satellites, les plasmons et le bruit de fond.

La surface des échantillons C<sub>60</sub>/Rh (100) obtenus sont étudiés par la photoémission des niveaux de cœur à différentes températures sous atmosphère de dioxygène et de dioxyde d'azote. En particulier, une analyse qualitative et quantitative est menée en vue de déterminer les propriétés physiques des mono et multicouches de fullerène C<sub>60</sub> déposées sur un substrat de rhodium (100).

La compréhension du comportement thermique du fullerène  $C_{60}$  déposé sur des surfaces métalliques est fondamentale. La dépendance en température de l'interaction des molécules de fullerènes  $C_{60}$  avec une surface de Rh (100) est étudiée sous divers angles. L'adsorption du  $C_{60}$  sur les surfaces métalliques montre une grande variété de comportements. Alors que l'interaction  $C_{60}$ -surface métallique a été pendant un temps considérée comme de type Van Der Waals, les études les plus récentes la trouvent à la fois de caractères covalent et polaire, avec une liaison souvent assez forte pour provoquer une reconstruction de surface induite par l'adsorbat [1].

Dans la présente étude, nous examinons l'adsorption et la désorption de molécules  $C_{60}$  à la surface du Rh (100). L'analyse des données de photoémission du niveau de cœur du C 1s des molécules  $C_{60}$  adsorbées à la surface du Rh (100) constitue la partie principale de ce chapitre. Une attention particulière sera consacrée à la formation de la monocouche de  $C_{60}$  obtenue par désorption thermique de la multicouche. La spectroscopie de désorption thermique constitue une méthode sensible à la composition chimique des surfaces. Les pics de désorption donnent, par leurs positions, une bonne estimation des énergies de liaison.

Nous explorerons la réactivité des molécules  $C_{60}$  à la surface du Rh, notamment leur désorption par suite d'une exposition sous atmosphères d'oxygène et de dioxyde d'azote. Il s'agit d'étudier la présence d'atomes d'oxygène à la surface par l'étude des niveaux de cœur du Rh 3d et de O 1s pour ces deux expositions. L'objectif dans ces différentes étapes est de vérifier un quelconque changement d'état d'adsorption dans la position des niveaux C 1s, Rh 3d et O 1s. Les données XPS mesurées en temps réel lors de la désorption montrent de nombreux composantes et permettent l'exploration des niveaux de cœur profonds pour une identification chimique.

### 3.1. Définition de l'énergie de liaison d'un élément

La photoionisation est basée sur l'effet photoélectrique où un électron ( $e^-$ ) est extrait d'un matériau cible ( $A$ ) par un photon d'énergie ( $h\nu$ ) supérieure à celle de l'énergie de liaison ( $E_l$ ) de cet électron. A la suite de cet ionisation, le matériau se trouve dans un état ionisé ou excité ( $A^*$ ) selon l'équation de la réaction ci-dessous:



L'excès d'énergie du photon est intégralement transféré à l'électron photoémis sous forme d'énergie cinétique  $E_c$  si le phénomène n'est pas simultanément accompagné d'excitations électroniques.

$$E_c = h\nu - E_l \quad (3.2)$$

L'énergie de liaison d'un électron à son noyau est définie comme l'énergie minimale à fournir pour l'extraire avec une vitesse nulle. Elle est caractéristique de l'atome d'où il provient et de son environnement chimique et est fonction de différents facteurs selon la relation (3.3). Cette variation de l'énergie de liaison avant et après interaction est appelée déplacement chimique et notée  $\Delta E_l$ .

$$E_l = E_l(atome) + \Delta E_l \quad (3.3)$$

$$\text{Avec } \Delta E_l = \Delta E_{chim} + \Delta E_{Madg} + \Delta E_{relax} \quad (3.4)$$

Où  $E_l(atome)$  est l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome isolé.

- $\Delta E_{chim}$  traduit l'influence des atomes environnants sur les liaisons chimiques,
- $\Delta E_{Madg}$  la constante de Madelung décrit l'énergie électrostatique du réseau dans le solide,
- $\Delta E_{relax}$ , effets de relaxation, décrit les effets à plusieurs corps dans l'état final du trou créé dans le système examiné. En plus, des structures multiplet peuvent se produire du fait du couplage spin-orbite (L-S) et de l'éclatement d'échange magnétique spin-spin (S-S).

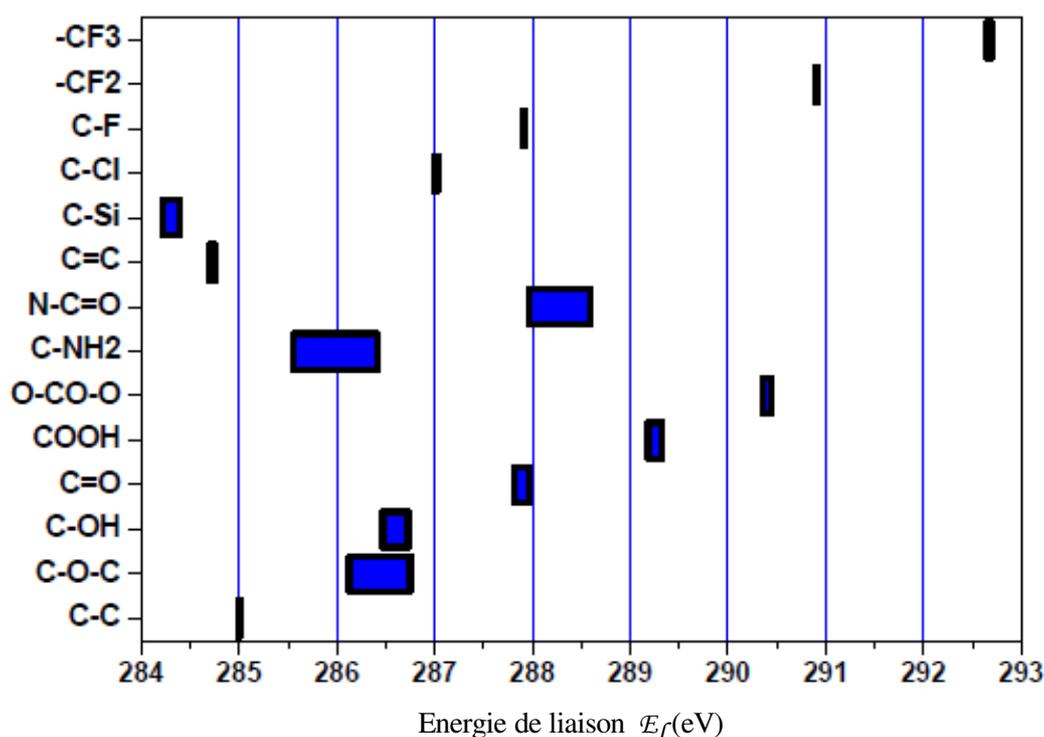
Toutes ces contributions sont dues à des effets d'état initial et d'état final. Les effets d'état initial sont présents avant la création de la lacune de cœur et sont déterminés par la liaison chimique. Les effets d'état final interviennent après création de la lacune de cœur et constituent la réponse du système à cette lacune. Pour caractériser l'influence de l'adsorbat sur le substrat et les modifications de la structure électronique pour l'un et l'autre, il est nécessaire de mesurer le déplacement.

### 3.2. Influence de l'électronégativité sur l'énergie de liaison

La liaison chimique aura une influence sur l'énergie atomique à l'état initial et l'énergie finale de l'ion créé par l'émission du photoélectron, du fait de la redistribution des électrons à la formation de l'état solide. La création de l'ion par photoémission causera une redistribution additionnelle des électrons entourant l'atome excité et ceci aura un impact sur l'énergie à l'état final. Ce processus, que l'on appelle relaxation électronique, a un composant intra-atomique et

un composant extra-atomique, et il sera dominé par les polarisabilités des atomes impliqués, donc de leurs électronégativités. Les éventuelles liaisons chimiques entre plusieurs éléments (et donc d'atomes avoisinants) vont causer des déplacements d'énergie de liaison, que l'on peut utiliser comme information sur la chimie de la surface de l'échantillon, en particulier sur les états d'oxydation. C'est pour cette raison que XPS est aussi connu sous le nom de "Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique" (en anglais, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: ESCA). On assiste à un déplacement en énergie des orbitales atomiques mises en jeu. Ce phénomène s'observe sur le spectre et son amplitude dépend de la nature des liaisons chimiques créées. Chaque raie ainsi obtenue est la juxtaposition des différentes contributions chimiques.

La figure 3.1 ci-dessous résume les énergies de liaisons du niveau de cœur du carbone (C 1s) entourés de divers atomes.

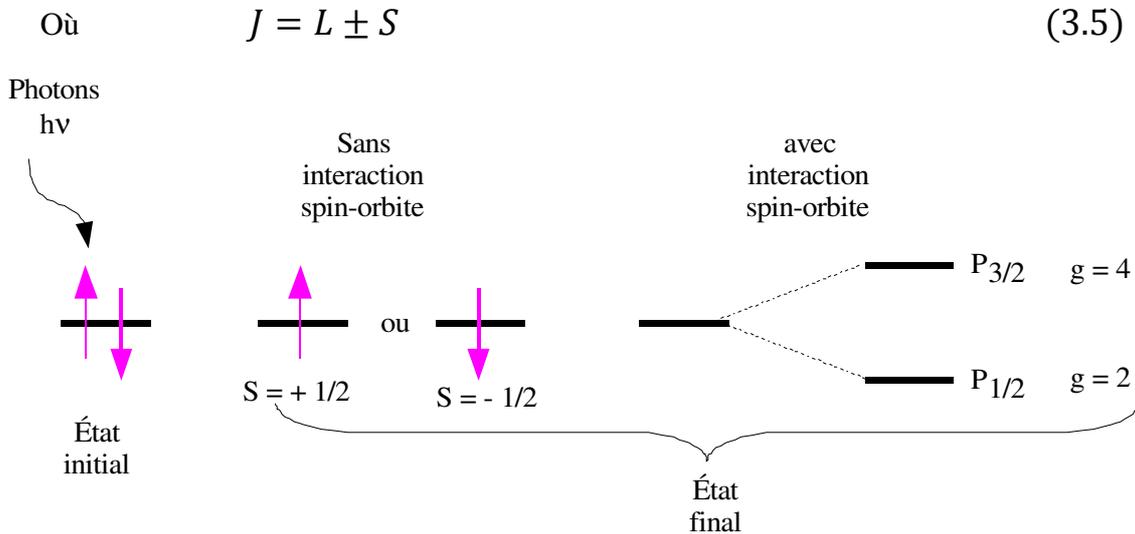


**Figure 3.1:** Energie de liaison du C 1s dans divers environnements [2]

### 3.3. Influence des effets électroniques: couplage spin-orbite

Après expulsion d'un électron d'une orbitale par photoémission, l'électron restant peut adopter une ou deux configurations: un état de spin-up ou celui de spin-down.

En l'absence d'interaction spin-orbite, ces états auront la même énergie. En présence d'interaction magnétique entre le spin  $S$  d'un électron et son moment angulaire orbitalaire  $L$  ( $L \neq 0$ ), on observe un couplage qui lève la dégénérescence (Figure 3.2). Une prise en compte du moment angulaire total  $J$  est alors nécessaire.



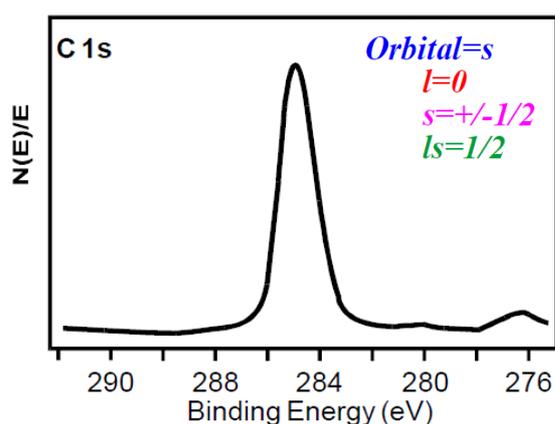
**Figure 3.2:** Levée de dégénérescence en présence d'interaction spin-orbite

Le couplage LS est un effet d'état initial important pour toute orbitale dans un système multiélectronique. L'état final du système conduit à une décomposition du niveau interne en un doublet de dégénérescence  $= 2J + 1$ .

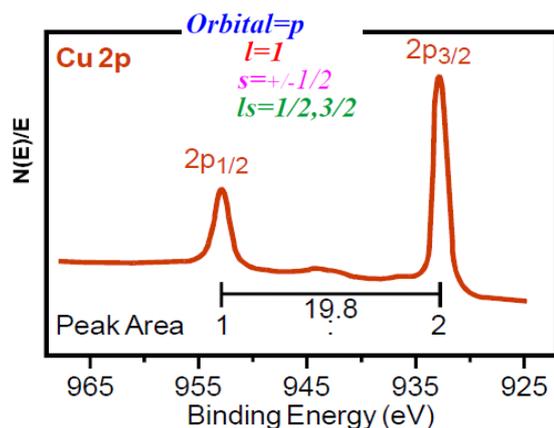
Les intensités relatives des composantes du doublet sont proportionnelles à leur dégénérescence et ont pour rapport:

$$\frac{I_{L-S}}{I_{L+S}} \quad (3.6)$$

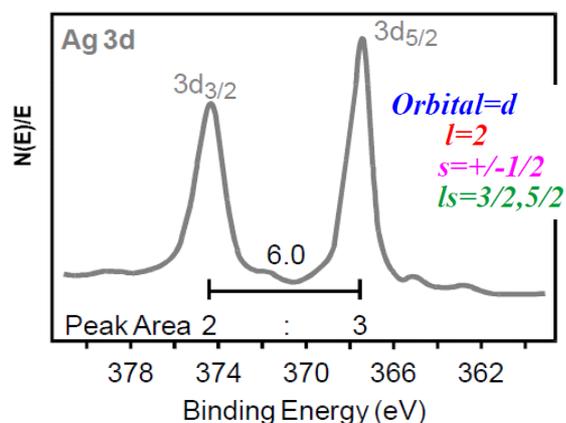
Ainsi les doublets ( $p_{1/2}$  ;  $p_{3/2}$ ), ( $d_{3/2}$  ;  $d_{5/2}$ ) et ( $f_{5/2}$  ;  $f_{7/2}$ ) donnent des rapports d'intensités de  $1/2$ ,  $2/3$  et  $3/4$ , respectivement (Figure 3.3). La mesure des surfaces des pics photoélectroniques permet la détermination de la composition chimique de la surface.



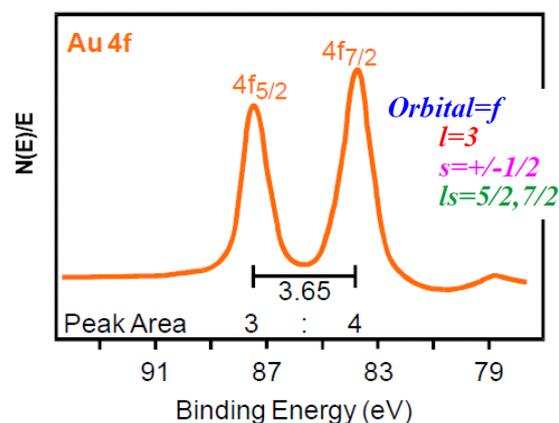
Effet couplage spin-orbite sur la raie C 1s pour l'orbitale s.



Effet couplage spin-orbite sur la raie Cu 2p pour l'orbitale p.



Effet couplage spin-orbite sur la raie Ag 3d pour l'orbitale d.



Effet couplage spin-orbite sur la raie Au 4f pour l'orbitale f.

**Figure 3.3:** Découplage des niveaux internes en un doublet de dégénérescence  $2J + 1$

### 3.4. Influence des sites d'adsorption

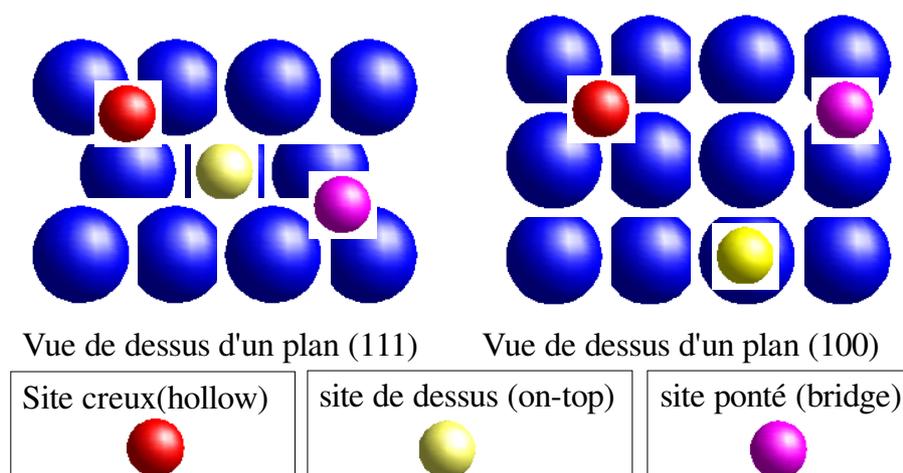
La surface d'un matériau est relativement homogène à l'échelle atomique et présente des sites d'adsorption variés pour les atomes ou molécules (Figure 3.4). Cette occupation induit des variations de l'énergie de liaison pour un atome adsorbé. Selon le site occupé, une espèce peut être liée à la surface soit par un atome, deux, trois, ... conduisant à différentes géométries de coordination que sont:

- ▶ les sites creux ou interstitiels (hollow site) (en rouge): l'atome adsorbé se trouve dans un creux formé par 3, 4, ... atomes.
- ▶ les sites pontés (bridge site) (en violet): l'atome adsorbé se trouve à cheval entre deux atomes.

► les sites de dessus (on-top site) (en jaune): L'atome s'adsorbe perpendiculairement à la surface juste au dessus d'un autre atome.

Selon le site occupé, une espèce peut être liée à la surface soit par un atome, deux, trois, .... Cette différence d'occupation des sites se traduit par des interactions variées, et par conséquent par des énergies de liaison distinctes. Et on note que:

$$E_l(\text{site dessus}) > E_l(\text{site ponté}) > E_l(\text{site interstitiel})$$

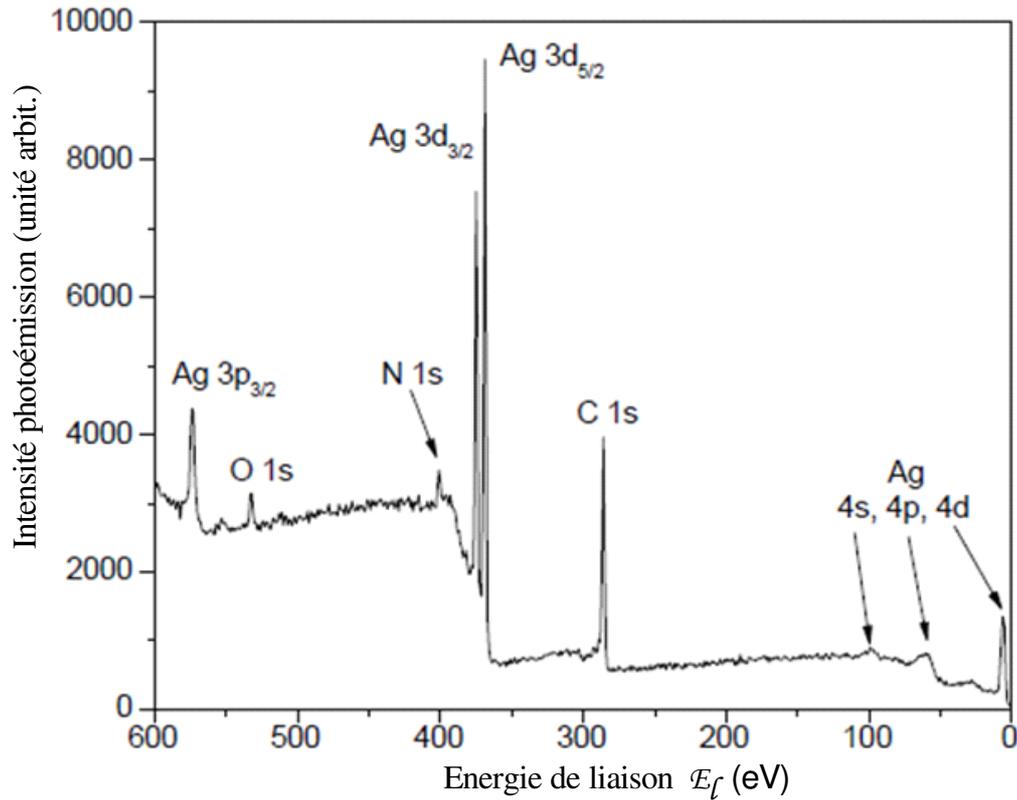


**Figure 3.4:**Divers sites d'adsorption pour les plans (111) et (100)

### 3.5.Analyse de spectres de niveaux de cœur.

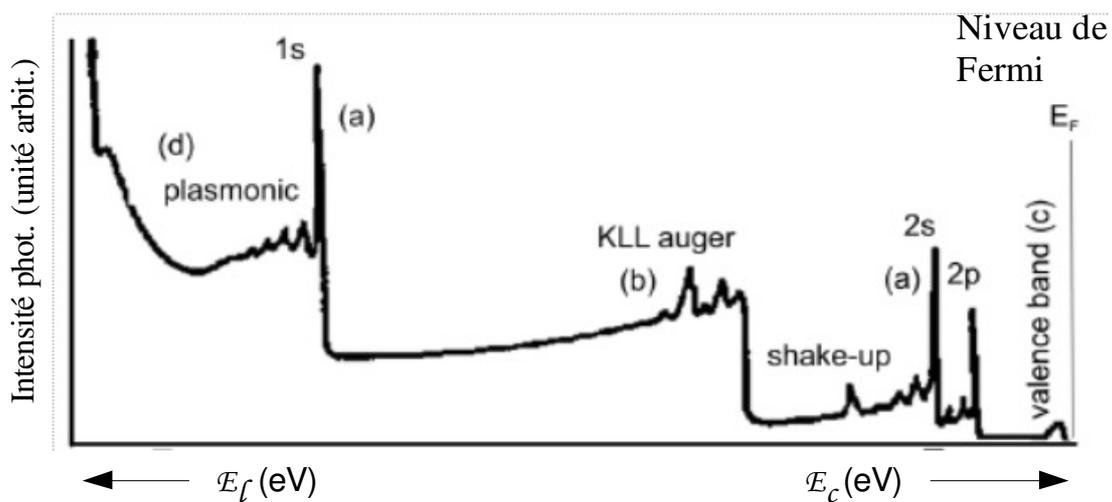
#### 3.5.1. Les différentes composantes d'un spectre XPS

Le niveau de cœur devient apparent dans un spectre XPS et nous donne des informations concernant la structure élémentaire de l'échantillon. La photoémission X permet d'obtenir des informations sur l'échantillon jusqu'à 50 Å [3]. Dans le cas d'un large balayage (par exemple, de 0 – 600 eV), le spectre visualise tous les éléments chimiques présents dans le matériau examiné (Figure 3.5).



**Figure 3.5:** Spectre XPS typique d'un échantillon d'argent dans la région [0 – 600 eV]

Les pics principaux de la XPS ont pour origine les électrons de cœur. Leurs énergies de liaison déduite à partir de la relation d'Einstein sont constantes ou alors varient (1 à 3 eV) en raison d'une modification du potentiel provenant du changement de l'environnement chimique.



**Figure 3.6:** Eléments constitutifs caractéristiques d'un spectre XPS: a) émission des niveaux de cœur, b) émission Auger, c) émission des niveaux de valence, d) excitation électronique secondaire et pertes d'énergie par diffusion inélastique des électrons.

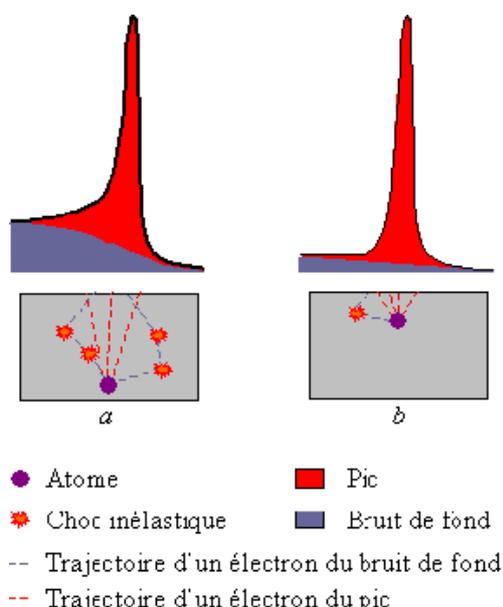
Un spectre XPS est toujours représenté par l'intensité des photoélectrons émis en fonction de leurs énergies de liaison ou de leurs énergies cinétiques. Il est généralement constitué de six caractéristiques fondamentaux (Figure 3.6):

► Des pics nets intenses dus aux photoélectrons créés dans les quelques premières couches atomiques et qui s'échappent à la surface par diffusion élastique. Ils représentent les pics principaux ou caractéristiques du spectre.

► Une décomposition multiplet (qui se produit lorsque des couches non remplies contiennent des électrons non appariés). C'est le cas des pics p, d et f, où nous observons leur dédoublement dans un spectre du fait du couplage spin-orbite. Les quantités de cet éclatement spin-orbite d'un niveau de cœur d'un élément inclus dans différents composés sont quasiment les mêmes. Il en est de même de leurs rapports des aires de pic. Ces deux paramètres contribuent ainsi à l'identification élémentaire.

► Une large structure due aux électrons logés plus profondément dans le solide et qui sont diffusés inélastiquement (énergie cinétique réduite) représente le bruit de fond.

Un simple examen du bruit de fond du spectre général suffit pour estimer si une espèce se situe plutôt en surface ou enfouie à la profondeur limite d'analyse. Lorsqu'un élément est loin de la surface (Figure 3.7.a), beaucoup d'électrons émis par cet élément vont subir des chocs inélastiques sur leur trajectoire. Ces électrons, lors de ces chocs, perdent de l'énergie cinétique et viennent constituer le bruit de fond du spectre.



**Figure 3.7:** Evolution du bruit de fond selon la position de l'atome émetteur des électrons et son impact sur le spectre: a: atome à la profondeur limite d'analyse ; b: atome proche de la surface.

Ainsi, lorsqu'une bande d'énergie est suivie par un bruit de fond important, on peut en déduire que l'atome responsable de cette bande est profondément enfoui dans la matière. À l'inverse, quand un atome est proche de la surface (Figure 3.7.b), les électrons qu'il éjecte sont moins sensibles aux chocs inélastiques, le bruit de fond est donc moindre. Les logiciels de modélisation situent avec une bonne précision la position des atomes dans le volume analysé. Il devient alors possible de reconstruire en image la répartition des espèces chimiques dans ce volume.

► Les satellites sont observés lorsqu'un électron de cœur est expulsé de l'atome par photoionisation. Ils sont dus à un changement spontané du potentiel coulombien au passage du photoélectron à travers la bande de valence. Il s'agit d'un changement soudain de la charge effective en raison de la perte d'électrons de blindage. Cette perturbation induit une transition dans laquelle un électron d'une orbitale liante peut être transférée à une orbitale anti-liante en même temps qu'une ionisation interne. Pour les métaux, les pics satellites sont observés dans le cas d'un spectre d'excitation plasmonique, c'est-à-dire d'oscillations collectives des électrons de conduction [5]; [6]; [7]. Il existe deux types de satellites:

**Les shake-up:** l'électron sortant interagit avec un électron de valence et l'excite à un niveau d'énergie supérieure. Il s'ensuit une réduction de l'énergie électronique interne et l'apparition d'une structure satellitaire de quelques eV en dessous (au-delà) de la position du niveau de cœur, dans l'échelle des énergies cinétiques (de liaison).

**Les shake-off:** l'électron de valence est complètement expulsé de l'ion (donc vers le continuum). Il apparaît sous forme d'un large pic aux faibles énergies de liaison par rapport à celle du niveau de cœur. il contribue au fond inélastique.

► Les plasmons créés par des excitations collectives de la bande de valence. Ils sont spécifiques aux surfaces propres. On distingue deux types de plasmons indiscernables.

- le plasmon extrinsèque: c'est une excitation pendant que le photoélectron énergétique voyage à travers le solide à la suite de l'effet photoélectrique.

- le plasmon intrinsèque: c'est une réponse-écran du solide à la création soudaine du trou de cœur dans un de ses atomes.

► Les pics Auger sont observés lors des transitions électroniques au niveau des couches par suite d'une absorption d'un faisceau de RX. Après éjection d'un électron du niveau de cœur, une réorganisation du cortège électronique de l'atome excité s'opère suivant des phénomènes de relaxation. L'excédent d'énergie lié au processus de désexcitation de l'atome peut être libéré lors de deux processus différents: - radiatif, c'est-à dire l'émission d'un photon; - non radiatif, c'est-à dire l'émission d'un électron, appelé électron Auger. Cette

désexcitation par le processus non radiatif consiste à combler le trou du niveau interne par un électron de niveau supérieur. L'énergie libérée entre ces deux niveaux sert à éjecter un autre électron d'un niveau d'énergie plus élevée. Les deux processus sont caractéristiques de l'atome émetteur. D'où la possibilité d'étudier la composition chimique de la surface d'un échantillon par la spectroscopie Auger qui est un processus à trois électrons [8]. Les pics Auger apparaissent aux faibles énergies de liaison par rapport au pic principal du niveau de cœur.

### **3.5.2. Procédure d'analyse d'un spectre de cœur.**

Pour exploiter les informations contenues dans un spectre, chaque pic de photoémission est simulé par un ou plusieurs pics caractérisés, respectivement, par une énergie  $E_l$ , une largeur de bande à mi-hauteur, un facteur d'asymétrie et une surface. Pour un niveau de cœur donné, ce traitement permet, entre autres, de dégager les contributions relatives aux différentes formes chimiques d'un élément dans un matériau. Le logiciel est basé sur la théorie développée par Doniac et Sunjic [9] pour la forme du pic et sur un fond continu de type Shirley [10]. Il tient également compte du spectre d'émission de la source de rayon X et de la résolution expérimentale représentée par une fonction gaussienne convolutive avec le photopic.

Une procédure d'analyse de spectre XPS comprend fondamentalement trois étapes:

- la suppression du bruit de fond,
- la décomposition en deux composantes principales dans le cas d'un pic unique découplé,
- et l'ajustement du pic par une fonction mathématique appropriée.

### **3.5.3. Forme et intensité des pics de photoémission**

Les pics des spectres peuvent présenter des formes variées selon la zone analysée du matériau. Autrement dit, l'intensité de photoémission en fonction de l'énergie de liaison (ou de l'énergie cinétique) des électrons peut être représentée par une gaussienne, une lorentzienne ou une combinaison des deux (Figure 3.8).

– la lorentzienne traduit la forme naturelle d'un niveau de cœur. Sa largeur de bande à mi-hauteur dépend de la durée de vie  $\Delta\tau$  de la lacune formée par la relation d'Heisenberg  $\Delta E \cdot \Delta\tau = \hbar$ ,

– et la gaussienne traduit l'élargissement instrumental (résolution de la source, résolution du détecteur) et l'élargissement phononique.

- Fonction gaussienne

$$G(E) \approx e^{-\frac{E^2}{\Gamma^2}}$$

de largeur à mi – hauteur =  $2\Gamma \ln 2$

- Fonction Lorentzienne

$$L(E) \approx \frac{(\Gamma/2)^2}{(E^2 + (\Gamma/2)^2)}$$

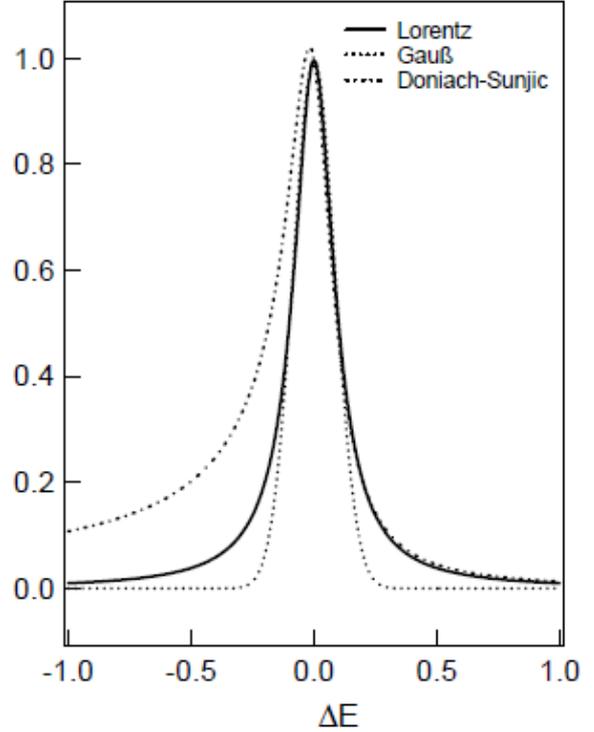
de largeur à mi – hauteur =  $\Gamma$

- Fonction Doniach-Sunjic

$$DS(E) \approx \frac{\cos\left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)\arctan(E/\Gamma)\right]}{(E^2 + \Gamma^2)^{\frac{1-\alpha}{2}}}$$

de largeur à mi – hauteur =  $2\Gamma$

et de facteur d'asymétrie  $\alpha$



**Figure 3.8:** Pics de différentes formes : lorentzienne, gaussienne et Doniach-Sunjic

La largeur d'un pic de photoémission est fonction de plusieurs contributions : la largeur inhérente à la source de rayon X ( $\Delta E_s$ ), la résolution de l'appareillage d'acquisition ( $\Delta E_a$ ) et la largeur naturelle de la raie du niveau de cœur ( $\Delta E_n$ ). La résolution totale est la racine carrée de la somme quadratique de ces résolutions :

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_s^2 + \Delta E_a^2 + \Delta E_n^2} \quad (3.6)$$

Plus explicitement, la largeur naturelle de la raie est inversement proportionnelle à la durée de vie du trou ( $\tau$ ) qui est limitée par les processus de désexcitation : émission de rayons X et des électrons Auger [11]. La largeur ( $\Delta E_n$ ) varie avec la nature de l'atome et de l'orbitale ionisée.

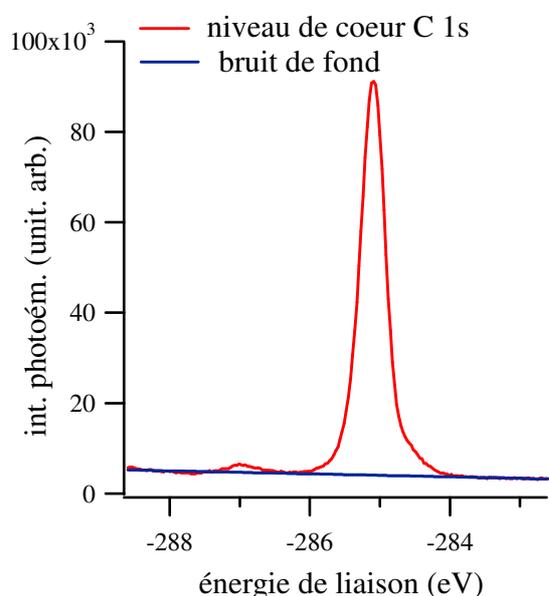
Le facteur d'asymétrie est lié au caractère métallique d'un matériau. La formation de paires électrons-trous par excitation d'électrons voisins du niveau de Fermi, vers les états de conduction de plus basse énergie, provoque une asymétrie des photopics vers les hautes énergies de liaison. Cette asymétrie est d'autant plus marquée que la densité électronique est importante au niveau de Fermi.

Généralement, la modélisation des spectres de cœur utilise une combinaison entre une lorentzienne et une gaussienne qui se traduit par une somme, un produit ou une convolution. La somme ou le produit définit une fonction nommée voigt [12]. La fonction de Doniach–Sunjic issue d’une convolution entre une gaussienne et une lorentzienne permet de décrire les pics XPS parce que prenant en compte tous les paramètres instrumentaux essentiels et ceux de l’échantillon tels que la largeur intrinsèque, l’asymétrie et la résolution expérimentale avec l’élargissement gaussien [9].

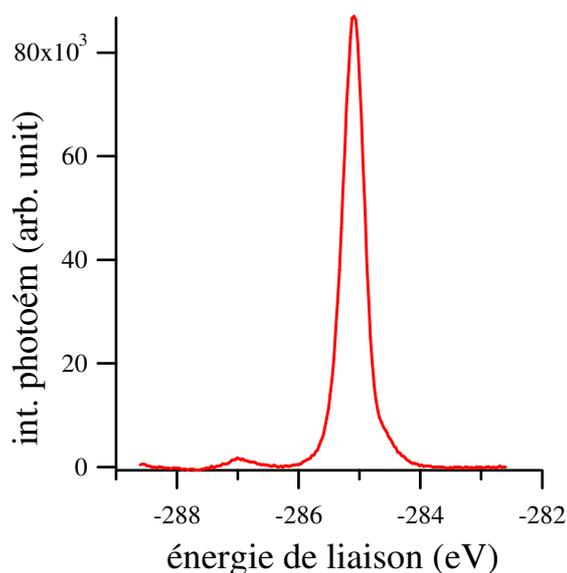
L’intensité d’un pic de photoémission étant proportionnelle à la concentration de l’atome étudié et à la section efficace d’ionisation, l’information obtenue est donc semi-quantitative.

### 3.5.4. Suppression du bruit de fond

Le bruit de fond est une contribution des photoélectrons inélastiquement diffusés au spectre XPS enregistré. Il doit être supprimée dans l’analyse XPS. Dans ce travail, nous avons modélisé le bruit de fond par un «Shirley» dont l’approximation par une fonction linéaire est définie par sa pente et son ordonnée à l’origine (Figure 3.9 a et b). Les signes négatives portées sur l’axe des énergies de liaison n’ont aucune signification physique.



**Figure 3.9.a:** modélisation du bruit de fond par une fonction linéaire (en bleu)



**Figure 3.9.b:** niveau de cœur C 1s après suppression du bruit de fond

La suppression du bruit de fond donne un pic quasi-symétrique et idéal pour des analyses quantitatives.

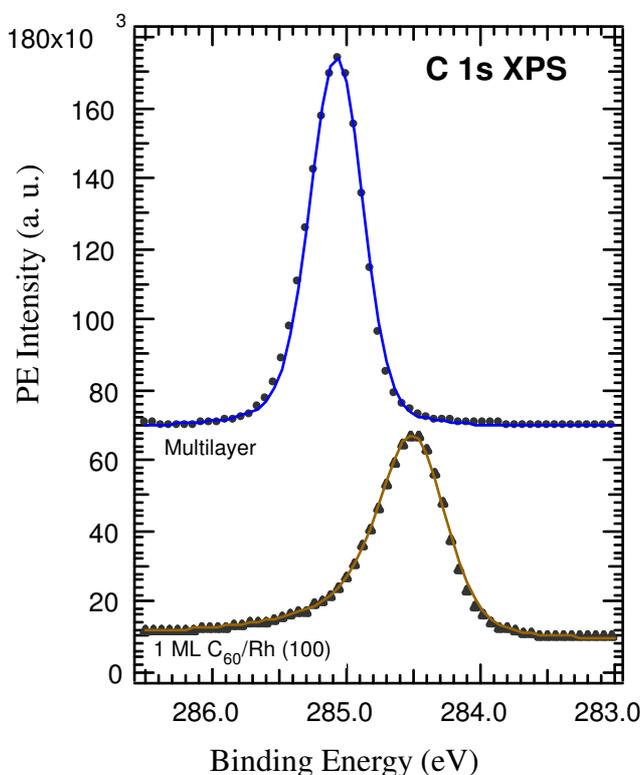
### 3.5.5. Paramètres d'ajustement

L'ajustement d'un pic par une fonction de Doniac-Sunjic utilise les paramètres suivants: la pente, l'intersection avec l'axe des ordonnées, l'asymétrie, les FWHM de la lorentzienne et de la gaussienne, l'intensité du pic et la position du maximum. La procédure est de définir de façon aléatoire ces paramètres et de lancer le programme pour plusieurs itérations. Ceci est géré dans ce cas présent par un programme élaboré au SUPERESCA et nommé PESCA. Pour rendre l'ajustement plus performant, nous avons fixé précisément la position du maximum du pic à sa valeur exacte et choisi des valeurs des FWHM avoisinantes à celles trouvées dans la littérature. Après plusieurs itérations, nous obtenons un parfait ajustement du pic.

## 3.6. Résultats et Discussion

### 3.6.1. Niveau de cœur C 1s des monocouches et multicouches C<sub>60</sub>/Rh (100)

La figure 3.10 représente les spectres mesurés de photoémission (marques pointillées) des niveaux C 1s pour une multicouche et une monocouche de molécules C<sub>60</sub> déposées sur une surface Rh (100), ainsi que leurs ajustements correspondants (traits continus).



**Figure 3.10:** Spectre PE du niveau de cœur de C 1s de la Multicouche C<sub>60</sub>/Rh(100) et de la MC (ML) C<sub>60</sub>/Rh (100). Les données expérimentales (points) sont ajustées par les fonctions de Doniac-Sunjic (traits continus).

**Tableau 3.1:** Paramètres d'ajustement des pics C 1s par un DS

	<b>Monocouche</b>		<b>Multicouche</b>	
	$E_{\text{pass}} = 10 \text{ eV}$	$E_{\text{pass}} = 20 \text{ eV}$	$E_{\text{pass}} = 10 \text{ eV}$	$E_{\text{pass}} = 20 \text{ eV}$
FWHM Lorentzienne (eV)	0,185	0,185	0,190	0,190
Asymétrie	0,080	0,080	0,0001	0,0001
FWHM Gaussienne (eV)	0,380	0,460	0,290	0,400
Position du pic (eV)	284,41	284,41	285,10	285,10

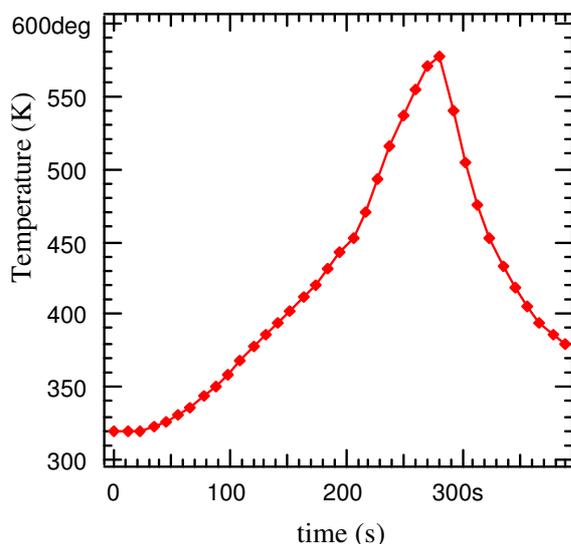
Les valeurs d'ajustement indiquées dans le tableau 3.1 et le comportement de la raie C 1s de la multicouche et de la monocouche présentent des similitudes par rapport à ce qui est observé sur des molécules de  $C_{60}$  déposées sur d'autres substrats métalliques [13], [17]. Bien que l'élargissement observé dans le spectre de la MC (ML: Monolayer en anglais) de  $C_{60}$  par comparaison à la couche épaisse, pourrait être dû à plusieurs facteurs (atomes de carbone inéquivalents dans les molécules  $C_{60}$ , molécules  $C_{60}$  adsorbées inéquivalentes, élargissement vibrationnel et hybridation dans l'état final de cœur excité), le décalage est principalement causé par un écrantage accru occasionné par le substrat métallique [18]. L'augmentation de l'énergie de passage pour la monocouche (et pour la multicouche) a contribué à l'élargissement des raies comme l'a fait remarqué [19]. Quoi qu'il en soit, le profil et l'énergie de liaison de la raie C 1s fournissent une nette empreinte de formation de la monocouche.

### 3.6.2. désorption thermique de la multicouche

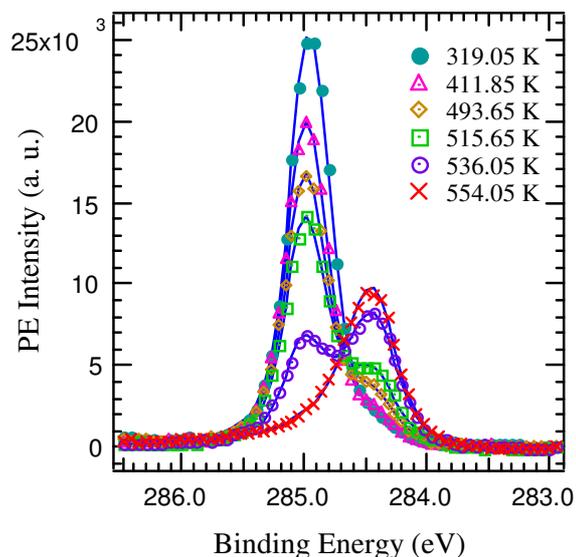
L'étude de la dépendance thermique de l'adsorption-désorption des molécules  $C_{60}$  à la surface du rhodium est basée sur l'étude de l'évolution de la raie C 1s et la formation de la monocouche en fonction de la température. La spectroscopie X de désorption thermique est une technique expérimentale qui renseigne sur le niveau d'énergie atteint au cours de l'évolution de l'énergie thermique à la surface, où chaque espèce acquiert suffisamment d'énergie (énergie d'activation) pour être désorbé. Une succession de deux ou plusieurs spectres à températures croissantes peut être interprétée en termes de diminution de la concentration d'une espèce donnée et / ou de changement d'interactions avec d'autres espèces. La fragmentation des molécules isolées de  $C_{60}$  est observée à environ au-dessus de 1700 K [20] alors que la décomposition du  $C_{60}$  solide s'effectue au-dessus de 900 K [20], [21].

### 3.6.2.1. Formation de la monocouche (MC ou ML)

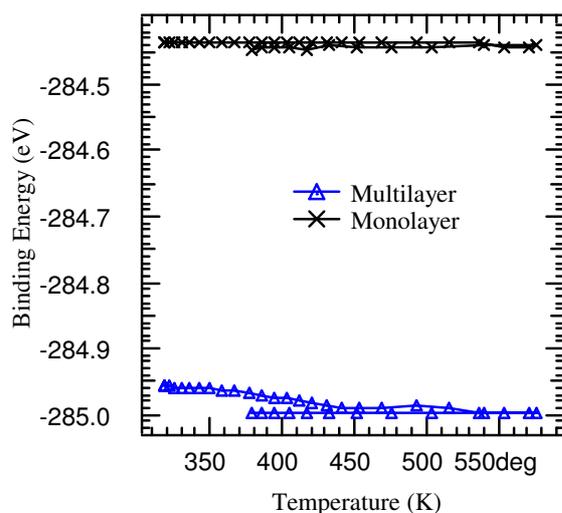
La désorption thermique des molécules  $C_{60}$  est étudiée suivant la forme de la raie C 1s. La désorption de la multicouche  $C_{60}$  est examinée sur les plages de température décrites sur la figure 3.11.a, pendant 6,5 min.



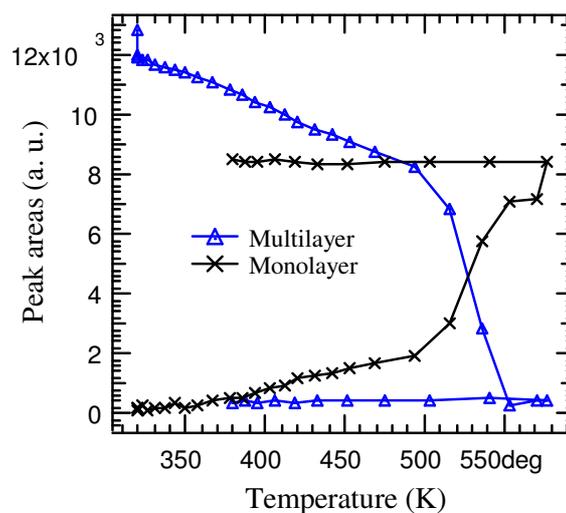
**Figure 3.11.a:** Variation de la température en fonction du temps durant la désorption.



**Figure 3.11.b:** Spectre de photoémission C 1s d'une bicouche de  $C_{60}$  sur une surface de Rh en fonction de la température. Les lignes continues sont les courbes d'ajustement DS



**Figure 3.11.c:** Variations de l'énergie de liaison avec la température



**Figure 3.11.d:** Variations de l'aire formée par les pics du C 1s en fonction de la température

Les pics du niveau de cœur C 1s enregistrés à différentes températures sont représentés sur la figure 3.11.b. A partir de la température initiale de la multicouche de 320 K, on peut voir un début de désorption de ses molécules C<sub>60</sub> à 411,85 K.

À environ 515,65 K, une petite quantité de monocouche C<sub>60</sub> apparaît et augmente avec la température. La multicouche subit une désorption complète à 554,05 K et une simple surface de monocouche est formée. Ce processus de désorption est bien décrit par la figure 3.11.d, où l'aire du pic C 1s de la multicouche est nulle à cette température. Un recuit jusqu'à 554,05 K provoque un déplacement de la raie de cœur C 1s vers une plus faible énergie de liaison, en plus de l'observation de son élargissement d'une petite quantité.

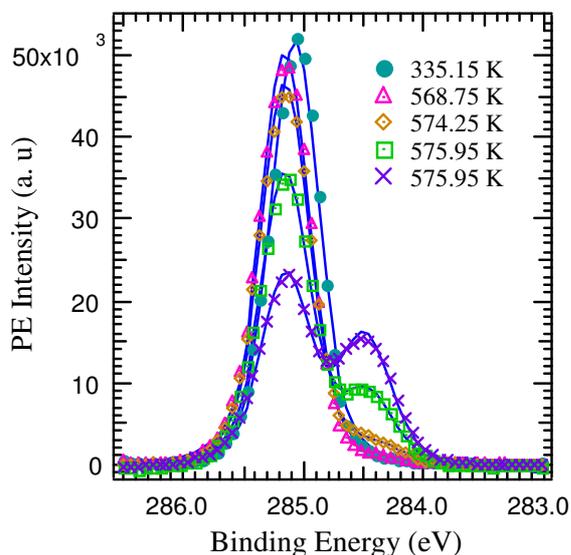
Ce processus correspond bien à la désorption de molécules C<sub>60</sub> de la multicouche à la surface du rhodium. On observe également un élargissement de raie et un déplacement d'énergie de liaison vers les plus faibles valeurs (Fig.3.11.c) lorsque la température augmente. Une prolongation du recuit à température supérieure à 554,05 K, n'a pratiquement aucun effet sur la formation de la MC de C<sub>60</sub>. Cela pourrait être dû en partie à la forte interaction entre les molécules C<sub>60</sub> et le substrat de rhodium. Par conséquent, on s'attend, au fur et à mesure que le recouvrement en molécules C<sub>60</sub> diminue lors du recuit, à ce que l'interaction adsorbat-adsorbat se réduise et que l'interaction adsorbat-substrat devienne plus importante.

Sur le substrat de Si (111), la température de début de désorption de la multicouche C<sub>60</sub> est d'environ 450 K [22]; elle est de 750 K sur substrat polycristallin d'Ag et Ag (100) [23], 760 K sur Ni (110) [20] et ≈ 453 K sur Ag (111), et la formation de la monocouche se situe dans la plage de températures de 483 - 633 K [24]. Ces résultats mettent en évidence l'influence du substrat dans la désorption des molécules C<sub>60</sub>. Le comportement thermique des molécules C<sub>60</sub> dépend de la nature du substrat métallique. La température de début de désorption diffère d'un métal à un autre. Le substrat joue un rôle important dans le comportement thermique du fullerène C<sub>60</sub> à sa surface. Ainsi, il agit comme catalyseur dans la désorption thermique de ces molécules.

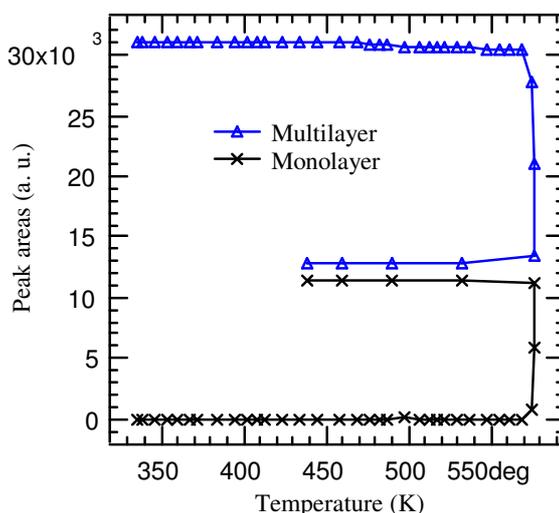
### **3.6.2.2. Formation de la bicouche (BC ou BL: Bilayer)**

Pour l'échantillon à forte dose de molécules C<sub>60</sub> sur le Rh (100), le processus de désorption thermique est tout à fait différent de celui à faible dose décrit ci-haut. La figure 3.12.a montre les résultats de désorption thermique obtenus par la mesure de l'intensité de photoémission du niveau de cœur C 1s pour un composé C<sub>60</sub> déposé sur du Rh (100), lorsque la température augmente.

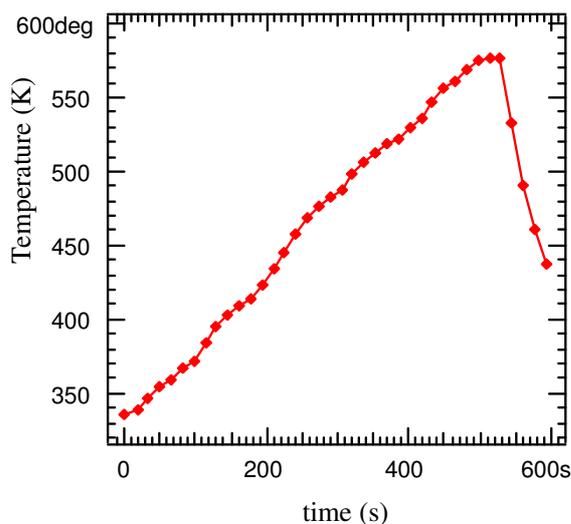
Les figures 3.12.a et d laissent observées une aire du pic constante de la multicouche de la température ambiante jusqu'à environ 568,75 K. Cette stabilité de la multicouche est rapidement brisée lorsqu'on élève la température, et sa désorption commence avec l'apparition progressive de la monocouche.



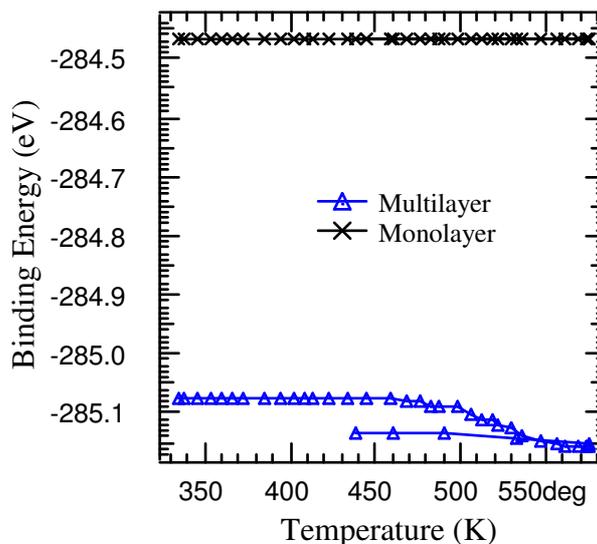
**Figure 3.12.a:** Spectre de photoémission C 1s des molécules de C<sub>60</sub> sur la surface de Rh en fonction de la température. Les lignes continues représentent les courbes d'ajustement DS.



**Figure 3.12.b:** Variation de l'aire des pics de C 1s en fonction de la température



**Figure 3.12.c:** Variation de la température en fonction du temps pour une forte dose de C<sub>60</sub>



**Figure 3.12.d:** Variation de l'énergie de liaison avec la température

Finalement, il en résulte une désorption partielle avec un mélange des deux: la monocouche et la multicouche. La quantité de molécules  $C_{60}$  obtenue est supérieure à celle de la MC et inférieure à celle d'une triple couche, conduisant à la formation d'une bicouche. Elle est aussi également supérieure à 1,5 MC de molécules  $C_{60}$ .

### 3.6.3. Effet de l'exposition de $O_2$ sur la MC $C_{60}/Rh$ (100)

Une monocouche de  $C_{60}/Rh$  soumise à un flux d'oxygène ne présente aucune caractéristique dans son spectre par rapport à l'oxygène élémentaire. La non observation d'empreinte de l'oxygène souligne une absence de réaction entre les molécules  $C_{60}$  et l'oxygène d'une part et entre le substrat de Rh et l'oxygène, d'autre part.

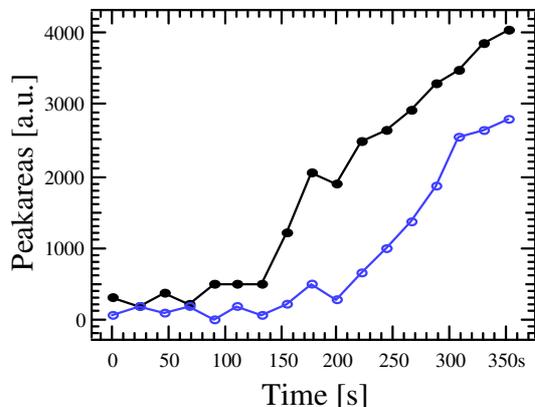
Aucune réaction entre l'oxygène et la monocouche de  $C_{60}$  n'est notée, jusqu'à une température  $\approx 623$  K. Cela peut s'expliquer par un défaut de sites d'accueil des atomes d'oxygène à la surface du fullerène et donc pas de dissociation observée.

Zhong et al. [25] ont trouvé, qu'après trois semaines d'exposition à l'air, une couche de  $0,2 \mu m$  de  $C_{60}$  sur Si (111) subit une contamination par l'oxygène. Les positions des pics C 1s et O 1s correspondent aux énergies de liaison 284,7 et 532,7 eV, respectivement, soit une différence de 248 eV supérieure à la valeur déclarée de 243,1 eV par Tong et al. [26]. Dans leurs travaux, Tong et al. ont découvert que le film  $C_{60}$  de dix couches déposé sur du Si (111) est contaminé par de l'oxygène (O 1s situé à l'énergie de liaison 528 eV) après quatre jours d'exposition à l'atmosphère, et que cet oxygène n'est pas sous la forme d'espèces légèrement adsorbées telles que l'eau ou l'oxygène moléculaire, car il n'a pas pu être éliminé par chauffage à 513 K. Le spectre XPS montre la raie C 1s située à une énergie de liaison de 284,9 eV. Dans notre cas, nous n'avons pas trouvé d'oxygène dans l'échantillon lorsqu'il est immédiatement transféré à la chambre d'analyse après croissance. A partir de ces résultats, on peut conclure que le film  $C_{60}$  révèle une haute résistance à la contamination par l'oxygène. Donc, il est clair qu'une simple MC de molécules  $C_{60}$  est suffisante pour passiver une surface de Rh pur de la température ambiante jusqu'à 623 K contre l'oxydation par la vapeur d'eau.

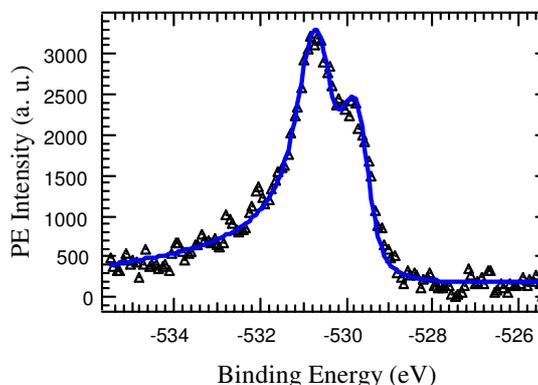
### 3.6.4. Effet de l'exposition de $NO_2$ sur la MC $C_{60}/Rh$ (100)

Lorsqu'une MC de fullerène  $C_{60}$  est exposée à une atmosphère de  $NO_2$  à température ambiante pendant  $\approx 6$  minutes, il apparaît clairement une quantité croissante d'oxygène atomique dans le système  $C_{60}/Rh$  (100) (Figure 3.13.a) à des températures supérieures à 473 K, traduisant des changements dans l'environnement chimique de l'atome d'oxygène. Les

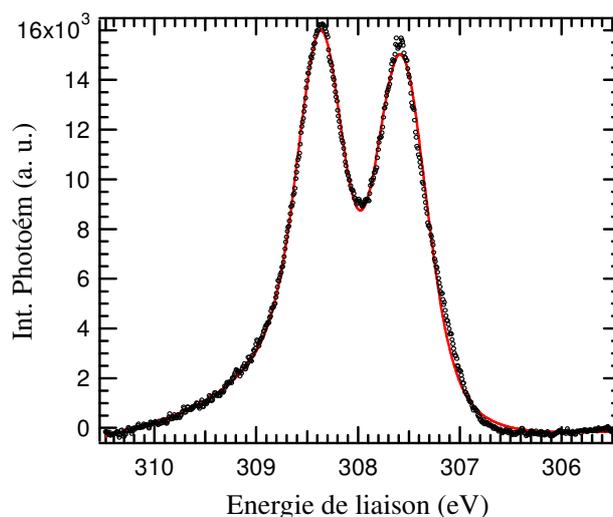
modifications observées dans les spectres O 1s et Rh 3d suggèrent la diversité des liaisons dans l'échantillon étudié. A travers le spectre, on note la différence des états chimiques. Concernant le spectre de O 1s (Figure 3.13.b), l'apparition de deux pics exprime l'existence de deux types de liaison.



**Figure 3.13.a:** Variation de la quantité d'atomes d'Oxygène dans la MC C<sub>60</sub>/Rh (100) en fonction du temps après une exposition au NO<sub>2</sub>



**Figure 3.13.b:** Forme de la raie O 1s après  $\approx 6$  min d'exposition au NO<sub>2</sub> à 473 °C pour la MC C<sub>60</sub>/Rh



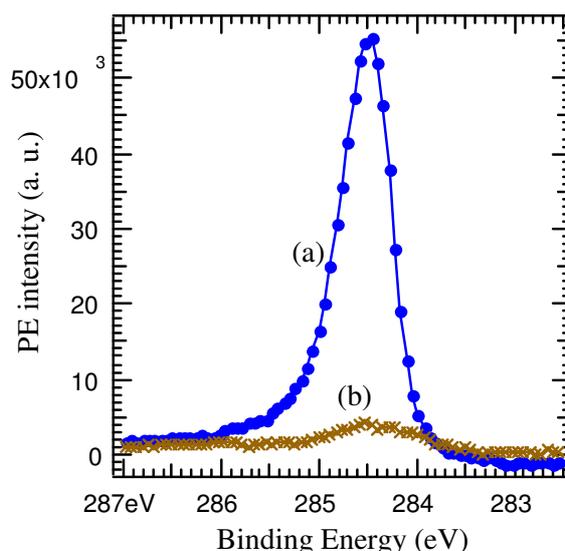
**Figure 3.13.c:** Spectre de photoémission Rh 3d de la BC C<sub>60</sub>/Rh mesuré après une exposition au NO<sub>2</sub>.

Il y'a évidence d'une interaction entre les atomes d'oxygène et le substrat de rhodium. L'existence de ces liaisons est confirmée par la figure 3.13.c, où le spectre du Rh 3d affiche deux pics après l'exposition à une atmosphère de NO<sub>2</sub>, suggérant la liaison de cet élément avec l'oxygène. Deux atomes inéquivalents de la couche de substrat de Rh sont impliqués dans cette interaction. Cela dépend du nombre de coordination de ces atomes de surface à ceux d'oxygène. Ce comportement résulte de l'occupation de la surface du substrat par les atomes d'oxygène. Ainsi, on peut trouver des atomes de Rh non liés à ceux de l'oxygène avec

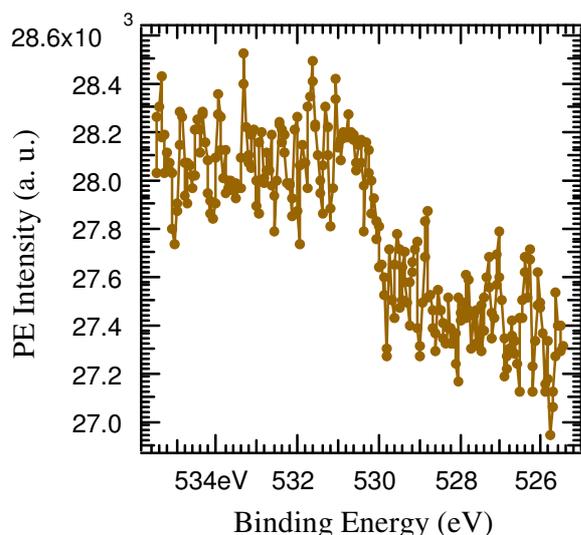
une même énergie de liaison superficielle de 307,59 eV, et d'autres directement liés à l'atome d'oxygène avec 308,35 eV. Il est difficile de déterminer le nombre de coordination du Rh par rapport à l'oxygène, comme cela a été fait par M. V. Ganduglia-Pirovano et al [27].

En effet, contrairement à l'oxygène, le dioxyde d'azote est capable de se fixer au-dessus de la monocouche de  $C_{60}$ , de se dissocier et de libérer l'oxygène atomique qui réagit avec le substrat de Rh à une énergie de liaison de 529,85 eV. La valeur 530,76 eV est attribuée à l'oxygène situé en profondeur. Ce résultat est dans une certaine mesure similaire aux investigations menées sur une surface de Rh (100) à hautes pressions partielles d'oxygène et à une température de 723 K par J. Gustafson et al. [28]. Ils ont trouvé une reconstruction  $c(8 \times 2)$  qui, après exposition prolongée, devient une triple couche d'oxyde hexagonale légèrement déformée, conduisant à une couche de Rh entre deux couches d'oxygène. Toutefois, une petite quantité d'atomes d'oxygène liés à ceux du rhodium peut être remarquée à travers la forme de la raie O 1s. Cette réaction de  $NO_2$  avec la MC de  $C_{60}$  / Rh (100) est accompagnée par une perte d'oxyde de carbone ( $CO_2$  et CO). Les atomes de carbone proviennent de la destruction des molécules  $C_{60}$ .

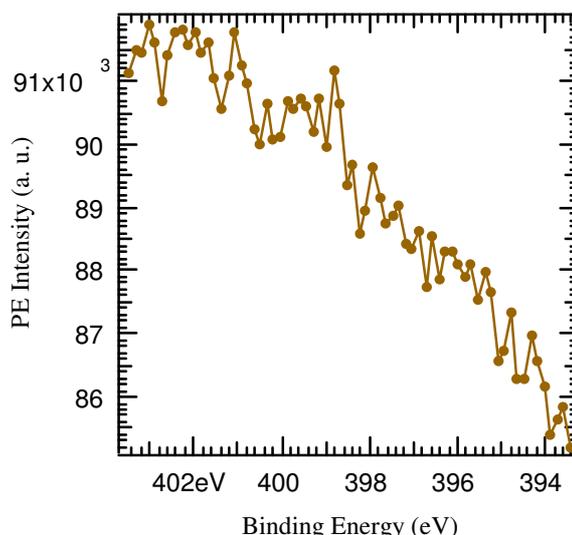
Les mesures du niveau de cœur C 1s effectuées après exposition à une atmosphère  $NO_2$ , laissent apparaître du carbone résiduel (Figure 3.14.a). L'observation d'un pic simple C 1s fait supposer l'absence de liaison entre le carbone et les atomes d'oxygène. Ni l'oxygène, ni l'azote ne se trouvent dans le système  $C_{60}/Rh$  (Figure 3.14.b et c). Probablement, ces éléments ont été éliminés en même temps que le carbone.



**Figure 3.14.a:** C 1s de MC de  $C_{60}$  Rh (100): (a) avant et, (b) après exposition au  $NO_2$



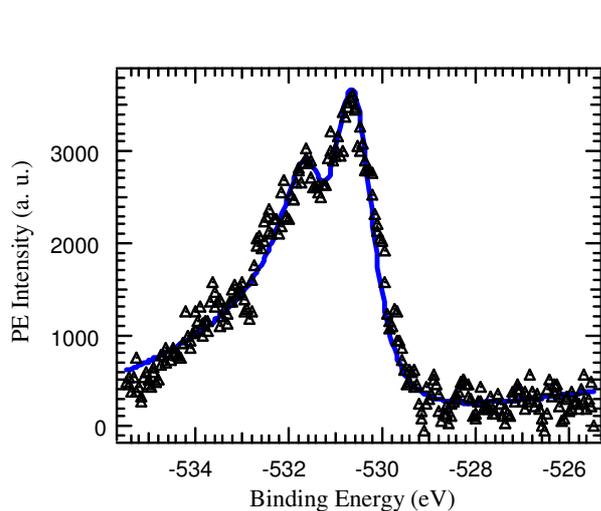
**Figure 3.14.b:** O 1s de MC de C<sub>60</sub> ML/Rh (100) après exposition au NO<sub>2</sub>.



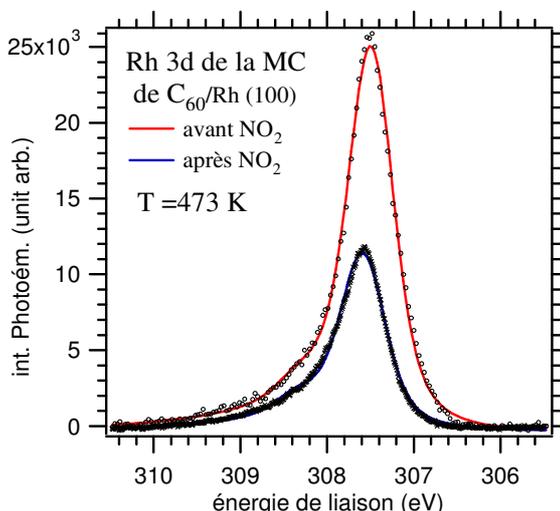
**Figure 3.14.c:** N 1s de MC de C<sub>60</sub> ML/Rh (100) après exposition au NO<sub>2</sub>.

### 3.6.5. Effet de l'exposition aux O<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> sur la bicouche C<sub>60</sub>/Rh (100)

Pour l'échantillon C<sub>60</sub> à forte dose (la bicouche), les pics O 1s apparaissent aux énergies de liaison 530,68 et 531,66 eV sur la figure 3.15.a, tandis que les spectres du Rh 3d de la figure 3.15.b présentent un pic unique à la fois avant et après exposition au NO<sub>2</sub>, presque à la même énergie de liaison de 307,55 eV.



**Figure 3.15.a:** Forme de la ligne O 1s après l'exposition de la MC C<sub>60</sub> au NO<sub>2</sub> à une température de 473 K.



**Figure 3.15.b:** Spectre de photoémission Rh 3d de la BC C<sub>60</sub>/Rh mesurée avant l'exposition au NO<sub>2</sub>.

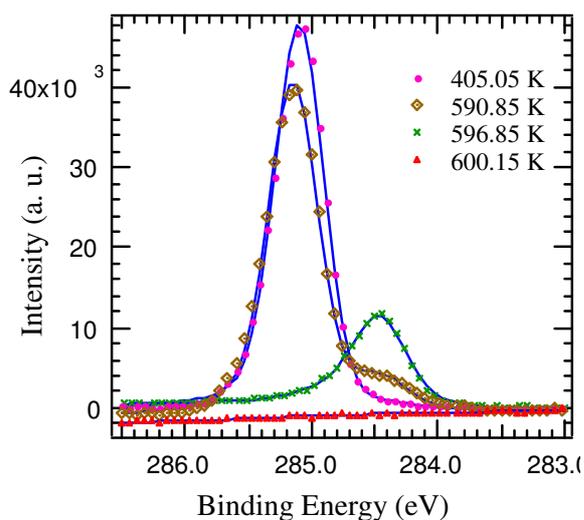
Le trait caractéristique de l'interaction du rhodium avec l'oxygène n'est plus visible dans le spectre photoémission du Rh 3d. En fait, les deux pics de l'oxygène révèlent deux types d'atomes d'oxygène coordonnés. On peut imaginer une diffusion de l'oxygène dans la

bicouche de molécules de fullerène et une formation d'oxyde de surface au dessus, ou plus d'une couche d'oxyde.

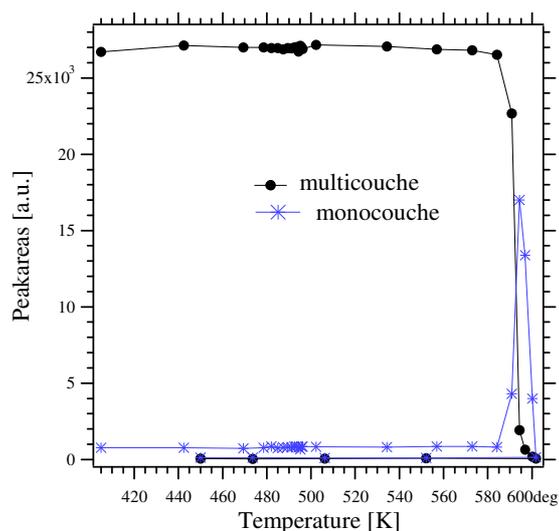
### 3.6.6. Désorption de la multicouche $C_{60}$ sous exposition au $NO_2$

La désorption des molécules  $C_{60}$  est également réalisée sous atmosphère de dioxyde d'azote, à différentes températures. Les figures 3.16.a et b montrent les profils de raies de C 1s et l'évolution des aires de pics, respectivement.

Jusqu'à 584 K, la multicouche de  $C_{60}$  n'est pas affectée et présente une stabilité thermique même si on fait croître légèrement la pression de  $NO_2$ . Il n'est pas observé de réaction entre les molécules  $NO_2$  et celles de la multicouche  $C_{60}$  au-dessous de cette température. Ceci pourrait être interprété comme une protection du substrat par les molécules  $C_{60}$  de la multicouche. En d'autres termes, dans cet intervalle de température, les molécules  $C_{60}$  préviennent le rhodium contre toute oxydation par  $NO_2$ .



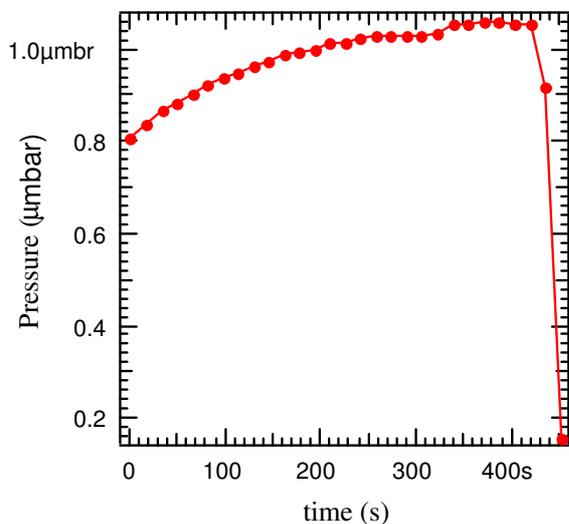
**Figure 3.16.a:** Spectre de photoémission C 1s des molécules de  $C_{60}$  sur une surface de Rh en fonction de la température sous exposition au  $NO_2$ . Les lignes continues représentent les courbes d'ajustement par un DS.



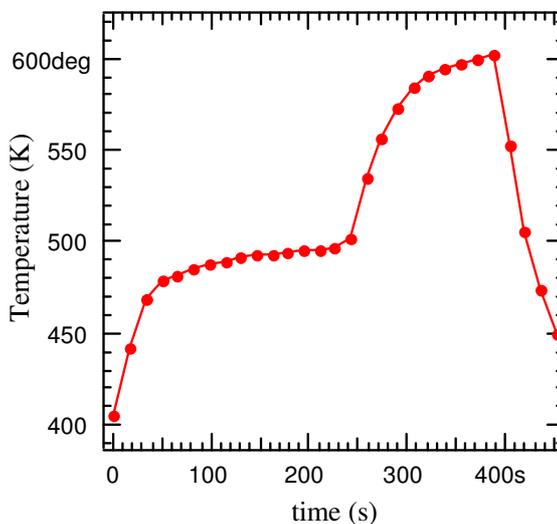
**Figure 3.16.b:** Aire des pics de C 1s en fonction de la température sous exposition au  $NO_2$ . Bleue (multicouche) and Noir (monocouche)

À une température  $T > 584$  K, la monocouche commence à apparaître jusqu'à 594,35 K tandis que la multicouche subit une désorption abrupte à 596,85 K. À cette étape où la température est quasi-constante, le dioxyde d'azote commence à réagir avec la MC formée, provoquant sa désorption quasi instantanée à 601,75 K pour laisser une surface pur de Rh. On observe alors une désorption complète des molécules  $C_{60}$  de la monocouche déposée sur du

Rh (100) en présence du dioxyde d'azote à la température 601,75 K et à la pression 1,06  $\mu$  mbar (Figure 3.16.c et d). Lorsque la MC de  $C_{60}$  sur Rh est exposée au  $NO_2$  à environ 480 K, la réaction avec les molécules de fullerène est lente.



**Figure 3.16.c:** Evolution de la pression de  $NO_2$  en fonction du temps.



**Figure 3.16.d:** Evolution de la température en fonction du temps.

Une observation importante est l'absence de réaction entre le dioxyde d'azote et la multicouche. L'action de  $NO_2$  sur les molécules  $C_{60}$  n'est notée qu'au stade de la formation de la monocouche. En d'autres termes, la surface de rhodium joue un rôle important dans ce processus de réaction. Ainsi, elle peut être considérée comme un catalyseur dans la destruction des molécules  $C_{60}$  par le dioxyde d'azote. Elle permet la fixation des molécules  $NO_2$  au-dessus de la MC et sa dissociation, conduisant à la décomposition des molécules  $C_{60}$  à la surface du substrat.

### 3.7.conclusion

La multicouche de  $C_{60}$  présente une stabilité thermique jusqu'à  $\approx 570$  K, température à laquelle les molécules  $C_{60}$  commencent à désorber de la surface du substrat. La désorption de la bicouche commence à plus basse température, environ 320 K. La désorption complète est notée à 554,05 K.

L'étude de l'interaction des molécules  $C_{60}$  déposées sur une surface de Rh (100) avec l'oxygène ou le dioxyde d'azote présente des comportements différents. Dans la plage de température 300 – 623 K, la monocouche de  $C_{60}$  développe une grande résistance à la contamination par l'oxygène. Dans la région de stabilité thermique, la multicouche  $C_{60}$  exposée à une atmosphère de dioxyde d'azote ne présente aucune réactivité. À des

températures  $\geq 480$  K,  $\text{NO}_2$  réagit avec la monocouche conduisant, pour une exposition prolongée, à une décomposition complète des molécules  $\text{C}_{60}$  et la formation de carbone résiduel et d'une couche d'oxyde à la surface du rhodium. Le substrat de Rh joue un rôle important dans cette réaction et agit comme un catalyseur. Ainsi, à hautes températures,  $\text{NO}_2$  pourrait être utilisé pour désorber une monocouche  $\text{C}_{60}$  déposée sur une surface métallique, en particulier sur le Rh. Par contre, une MC  $\text{C}_{60}$  constitue un bon candidat pour prévenir l'oxydation d'une surface de Rh par la vapeur d'eau à une température inférieure à 623 K.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] P. Rudolf, in “*Fullerenes and Fullerene Nanostructures*”, edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring et S. Roth (World Scientific, Singapore, 1996).
- [2] Royston Paynter, “*Matériaux et Télécommunications*”, INRS-Énergie, 1650 boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec J3X 1S2.
- [3] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, “*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*”, Editor G.E. Muilenberg, 1991
- [4] V. I. Nefedov, “*X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surface*”, VSP Utrecht NL, 1988.
- [5] Stefan Hüfner, “*Photoelectron Spectroscopy*”, Springer Verlag (1996).
- [6] H. Lüth, “*Surfaces and Interfaces of Solid Materials*”, 3<sup>rd</sup> Ed., Springer Verlag, Berlin (1995).
- [7] M. Henzler und W. Göpel, “*Oberflächenphysik des Festkörpers*”, 2<sup>nd</sup>. Ed., B. G. Teubner Stuttgart (1994)
- [8] L. E. Davis, N. C. McDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, “*Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries*”, , Eden Prairie, Minnesota, 2nd edition (1976).
- [9]. Doniach S. and Sunjic M., “*Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*”, J. Phys. C: Solid State Phys. 3 (1970) 285.
- [10]. D. A. Shirley, “*High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*”, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709.
- [11]. W. Spicer, “*Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds*”, Phys. Rev., 112 (1958) 114-122.
- [12]. R. Hesse, P. Streubel and R. Szargan, “*Product or sum: what is the better alternative for approximating the convolution of Lorentzian and Gaussian functions for fitting x-ray photoelectron spectra?*”, Surf. Interface Anal. 39 (2007) 381–391
- [13]. A. J. Maxwell, PA Brühwiler, A. Nilsson, N. Martensson and P. Rudolf, “*Photoemission, autoionization, and x-ray-absorption spectroscopy of ultrathin-film C<sub>60</sub> on Au(110)*”, Phys. Rev. B 49 (1994) 10717
- [14]. J. E. Rowe, P. Rudolf, L. H. Tjeng, R. A. malique, G. Meigs, C. T. Chen, J. Chen et E. W. Plummer, “*Synchrotron Radiation and Low Energy Electron Diffraction Studies of Ultrathin C<sub>60</sub> Films Deposited on Cu(111), Cu(110) and Cu(100)*”, Int. J. Mod. Phys. B 6 (1992) 3909

- [15]. A. J. Maxwell, PA Brühwiler, D. Arvanitis, Hasselström J., MK-J. Johanson et N. Martensson, “*Electronic and geometric structure of C<sub>60</sub> on Al(111) and Al(110)*”, Phys. Rev B 57 (1998) 7312
- [16]. M. Pedio, K. Hevesi, N. Zema, M. Caposi, P. Perfetti, R. Gouttbaron, J.-J. Pireaux, R. et P. Rudolf Caudano, “*C<sub>60</sub>/metal surfaces: adsorption and decomposition*”, Surf. Sci. 437 (1999) 249 – 260
- [17]. E. Magnano, S. Vandr , C. Cepek, A. Goldoni, AD Laine, GM Curro, A. et M. Sancrotti Santaniello, “*Substrate-adlayer interaction at the C<sub>60</sub>Ag(110) interface studied by high-resolution synchrotron radiation*”, Surf. Sci. 377-379 (1997) 1066
- [18]. A. J. Maxwell, PA Bruhwiler, D. Arvanitis, J. Hasselstom, et N. Martensson, “*C Is ionisation potential and energy referencing for solid C<sub>60</sub> films on metal surfaces*”, Chem. Phys. Lett. 260, (1996) 71.
- [19]. C. Biswas, Ph.D thesis, “*Electronic Structure Studies of Metals and Intermetallics*”, University Consortium for DAE Facilities, Indore, INDIA, 2005
- [20]. C. Cepek, A. Goldoni et S. Modesti, “*Chemisorption and fragmentation of C<sub>60</sub> on Pt(111) and Ni(110)*”, Phys. Rev B 53 (1996) 7466
- [21] S. Katircioglu and S. Erkoç, “*Decomposition of C<sub>60</sub> molecules on Si(111) surface*”, Surf. Sci. 383 (1997) L775].
- [22] C. Cepek, P. Schiavuta, M. Sancrotti et M. Pedio, “*Photoemission study of C<sub>60</sub>/Si(111) adsorption as a function of coverage and annealing temperature*”, Phys. Rev B 60 (1999) 2068
- [23] A. Goldoni et G. Paolucci, “*The interaction of C<sub>60</sub> with Ag(100): strong predominantly ionic bonding*”, Surf. Sci. 437 (1999) 353
- [24] L. H. Tjeng, R. Hesper, A. C. L. Heessels, A. Heeres, H. T. Jonkman and G. A. Sawatzky, “*Development of the electronic structure in a K-doped C<sub>60</sub> monolayer on a Ag(1 1 1) surface*”, Solid State Commun. 103 (1997) 31
- [25] Zhong Ren-Min Zhi-Ying Feng, Xia-Xing Xiong Mao Het, Yu-Fen Li Fu-Li Ming et Yuan-Cheng Du, “*Structural and electronic studies of C<sub>60</sub> films deposited using ionized cluster beam deposition*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 27 (1994) 1499-1503
- [26] Tong W. M., Ohlberg D. A. A., You H. K., Williams R. S., Anz S. J., Alvarez M. M., Whetten R. L., Rubin Y. and Diederich F., “*X-Ray Diffraction and Electron Spectroscopy of Epitaxial Molecular C<sub>60</sub> Films*”, J. Phys. Chem. 95, (1991) 4709-4712.

- [27] M. V. Ganduglia-Pirovano, M. Scheffler, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Comelli, G. Paolucci, et R. Rosei, “*Oxygen-induced Rh 3d<sub>5/2</sub> surface core-level shifts on Rh(111)*”, Phys. Rev B 63 (2001) 205415
- [28] J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, JN Andersen, E. Lundgren et al. “*Structure of a thin oxide film on Rh(100)*”, Phys. Rev B 71 (2005) 115442

**CHAPITRE 4**

**SPECTROSCOPIE**

**PHOTOEMISSION DE**

**BANDE DE VALENCE**

# CHAPITRE 4

## SPECTROSCOPIE PHOTOEMISSION DE

### BANDE DE VALENCE

Les propriétés physiques des solides sont gouvernées par les électrons. Plus précisément, ce sont les électrons les moins liés au réseau d'ions, ceux situés près du niveau de Fermi d'énergie  $E_F$ , qui ont la possibilité de se déplacer beaucoup plus facilement à travers le solide transportant de la chaleur et du courant. Dans presque tous les matériaux, les propriétés électroniques conduisent à une des trois catégories suivantes: métallique, isolante et semiconductrice, toutes décrites par la théorie des bandes.

La spectroscopie de bande de valence donne des informations concernant la structure électronique de l'échantillon jusqu'à 50 Å. Dans le cas d'un large balayage (par exemple, de 0 à 600 eV), le spectre visualise tous les éléments chimiques présents dans le matériau examiné.

La métallisation des couches de fullerène par un dopage électronique constitue un grand défi scientifique dans les matériaux à base de carbone. Il est bien connu que le fullerène  $C_{60}$  est un bon accepteur d'électrons, et le dopage électronique de solides  $C_{60}$  est facile à réaliser, par exemple, par intercalation de métaux alcalins [1-3]. Le dopage électronique du  $C_{60}$  par des composés intercalés présente plusieurs phases avec des propriétés distinctes, parmi lesquelles les phases métalliques et supraconductrices sont les plus intéressantes avec un excès de charge d'environ de 3 électrons/molécule [1-10].

L'insertion d'atomes dopants n'est pas la seule façon de former des systèmes  $C_{60}$  métalliques. La chimisorption d'une monocouche de  $C_{60}$  sur des surfaces métalliques s'accompagne généralement d'une hybridation entre les orbitales moléculaires de  $C_{60}$  et les états du métal au voisinage du niveau de Fermi, ainsi qu'une réorganisation de la charge d'interface. Elle peut, en outre, favoriser un transfert de charge net du métal au LUMO du  $C_{60}$  (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: plus basse orbitale moléculaire inoccupée) [11-18]. Ce mécanisme est connu pour porter la couche moléculaire chimisorbée dans un état métallique uniquement pour les surfaces des métaux Cu, Ag, et Au [11, 12, 15, 16, 18, 19] alors que pour toutes les autres surfaces métalliques étudiées jusqu'à présent [13, 14, 17, 20-24], la métallicité de la couche superficielle n'est pas clairement prouvée. Ce comportement

---

est principalement régi par les interactions interfaciales molécule-substrat ou par les propriétés électroniques spécifiques du substrat. Toutefois, d'autres surfaces de métaux nobles tels que le Rh [20, 21] et la Pt [19, 22] devraient donner un caractère métallique évident à la couche superficielle de  $C_{60}$ , mais les preuves expérimentales rapportées semblent exclure ces substrats [19, 22] ou ne tirent pas une conclusion tranchée [20, 21].

En ce qui concerne le rhodium en particulier, les changements observés dans le travail de sortie après chimisorption d'une monocouche de  $C_{60}$  sur le Rh (111) [20, 21], laissent suggérer une hybridation des états d du Rh avec l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital: plus haute orbitale moléculaire occupée) plus efficace que l'hybridation avec le LUMO, résultant d'une nette délocalisation des électrons de  $C_{60}$  vers la surface du Rh. Néanmoins, aucun nouvel état de photoémission n'est observé près du niveau de Fermi, alors que la présence d'une transition  $t_{1u} \rightarrow t_{1g}$  (LUMO  $\rightarrow$  LUMO+1) a été rapportée dans les spectres EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy: spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons), suggérant en effet que certains électrons ont plutôt peuplé les orbitales LUMO ( $t_{1u}$ ) [21].

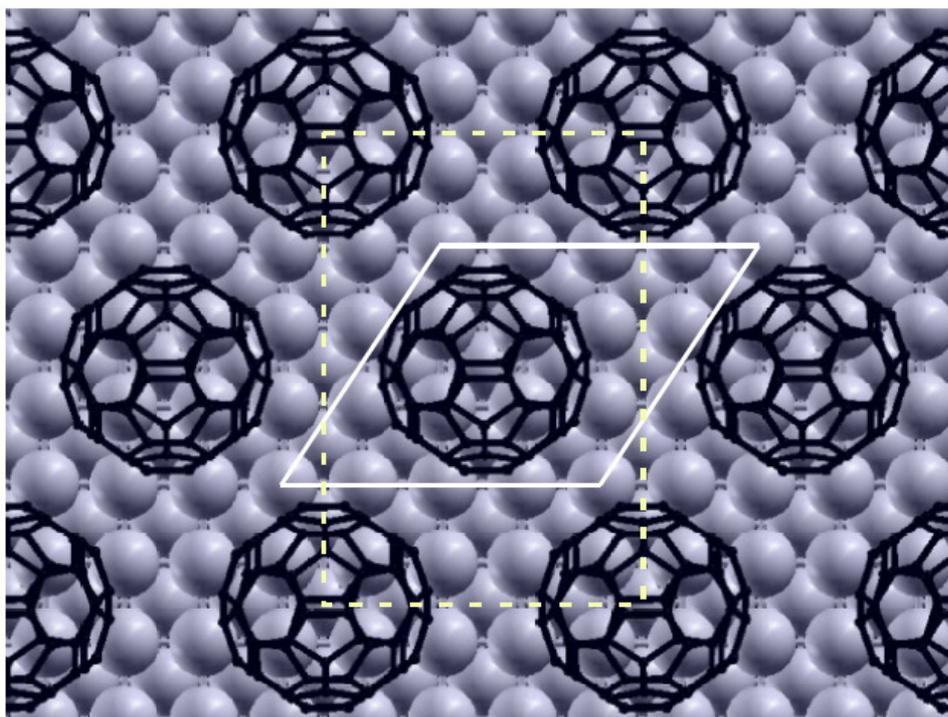
Dans ce chapitre, nous étudions, au moyen de la spectroscopie photoémission de bande de valence et les calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD), la structure électronique des molécules de  $C_{60}$  déposées sur une surface de Rh (100). Les spectres de bande de valence laissent apparaître un nouvel état localisé au niveau de Fermi, que les calculs ont révélé être un état hybride Rh- $C_{60}$ . Cet état admet une composante importante sur l'état moléculaire du LUMO, conduisant en un transfert de charge net du substrat de Rh au  $C_{60}$ , donnant ainsi un caractère métallique à la monocouche de fullerène.

## 4.1. Modélisation de l'interface monocouche $C_{60}$ /Rh (100)

Pour modéliser notre l'interface formée par la monocouche de fullerène et la surface de Rh (100), nous réalisons un calcul par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les calculs de DFT ont été effectués avec la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof [25] dans le cadre d'un pseudo-potential d'onde plane, telle que introduite dans le code de distribution PWscf (Plane wave self-consistent field: champ self-consistant ou auto-cohérent d'onde plane) du Quantum ESPRESSO [26, 27], en utilisant des pseudo-potentiels ultrasoft [28, 29].

La monocouche de  $C_{60}$  adsorbée sur la surface du Rh (100) est simulée selon un arrangement périodique  $c(4 \times 6)$  (traits interrompus dans la figure 4.1) à l'aide de la supercellule représentée en Figure 4.1 (traits pleins). En l'absence de données LEED (Low Energy Electron Diffraction: Diffraction d'électrons lents ou de basse énergie) pour ce système spécifique, nous avons modélisé une interface cohérente entre le réseau carré de la surface du Rh (100) et une monocouche de molécules  $C_{60}$  dans un arrangement hexagonal (légèrement déformé pour sauvegarder la commensurabilité). La périodicité est fixée de telle sorte que la distance intermoléculaire moyenne  $C_{60}$ - $C_{60}$  (10,4 Å) soit aussi proche que possible de la valeur expérimentale correspondante à l'arrangement hexagonal du  $C_{60}$  le long des plans (111) d'un cristal de fullerène cubique à faces centrées (10,1 Å). Nous précisons toutefois qu'en raison de la faiblesse des interactions intermoléculaires, les principales conclusions de notre étude ne dépendent pas de cette périodicité spécifique de la structure modèle. Nous avons utilisé ici trois à quatre couches de Rh pour une modélisation simplifiée de la surface de Rh (100) avec un paramètre de maille global de 3,85 Å défini à l'équilibre.



**Figure 4.1:** vue de dessus d'une monocouche de  $C_{60}$  adsorbée sur une surface de Rh (100)

Dans la déformation de la symétrie hexagonale résultante de la monocouche, les plus courtes distances entre deux molécules de  $C_{60}$  voisines sont 9,81 et 10,92 Å. Des supports adjacents de lames métalliques à surfaces opposées sont séparés par plus de 16,5 Å, laissant

plus de 8 Å entre la partie supérieure de la molécule de C<sub>60</sub> adsorbée et l'image périodique de la surface du métal au-dessus d'elle. Les intégrations dans la zone de Brillouin pour les structures métalliques sont réalisées sur une grille (4 x 4) de Monkhorst-Pack constituée de 10 points (dont  $\Gamma$ ), et avec un étalement (smearing) de Methfessel-Paxton [30] de 0,01 Ry (0,136 eV). Des molécules de fullerène isolées ont été simulées par échantillonnage des états électroniques au point  $\Gamma$  seulement. Dans le cas de la monocouche adsorbée, toutes les positions atomiques ont été relaxées selon les forces de Hellmann-Feynman, sauf pour les deux plus basses couches de Rh dont la distance est maintenue fixe à la valeur volumique. En plus d'une simple couche de molécules C<sub>60</sub>, les effets d'une seconde couche sont également étudiés. Dans ce cas, les molécules C<sub>60</sub> de la couche superficielle sont disposées au-dessus des sites de dépression laissés par l'agencement des molécules C<sub>60</sub> de la couche inférieure, avec un des hexagones dirigé vers le bas. Une distance verticale de 1,5 Å, est fixée entre les deux couches. Ainsi, l'espace vide entre les atomes supérieures de la seconde couche de molécules C<sub>60</sub> et le bas de la dalle superficielle suivante de Rh a été portée à 12 Å. Aucune autre relaxation structurale n'a été réalisée pour le système bicouche.

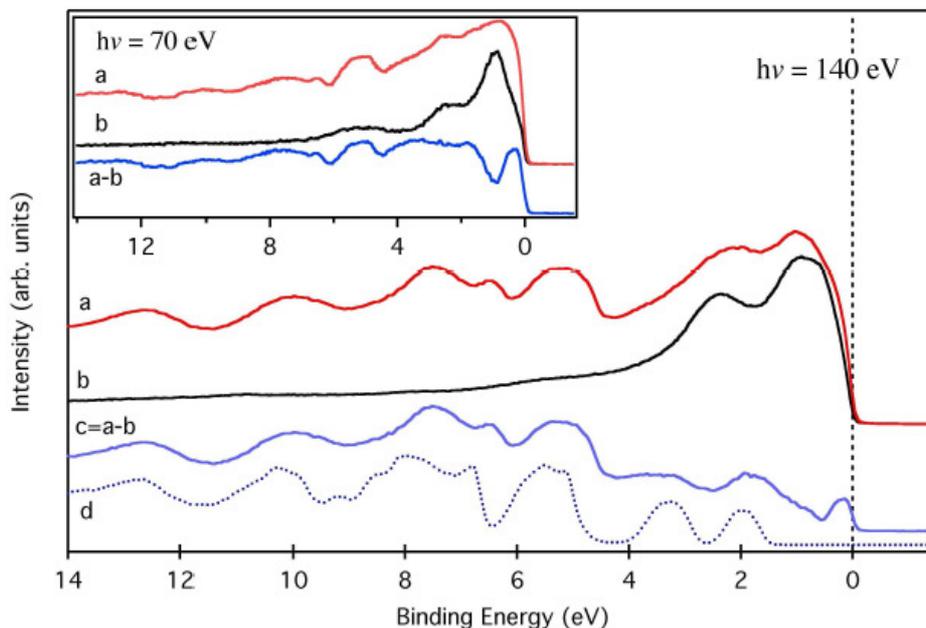
## 4.2. Résultats et discussion

### 4.2.1. Cas de la monocouche de C<sub>60</sub>/Rh(100)

#### 4.2.1.1. Données de photoémission: Etats électroniques d'interface

La Figure 4.2 montre les spectres photoémission de bande de valence d'une MC de C<sub>60</sub>/Rh (100) (a), d'une surface propre de Rh (100) (b) et d'une multicouche de C<sub>60</sub> (d), tous obtenus avec une énergie des photons de 140 eV. Le spectre de la monocouche est dominé par les orbitales moléculaires caractéristiques du C<sub>60</sub> pour des énergies de liaison supérieures à 4 eV, alors qu'aux plus faibles énergies de liaison, c'est à dire de l'HOMO-1 au niveau de Fermi, les contributions majeures proviennent des émissions des états 4d du Rh. Comme observé dans d'autres systèmes monocouches de C<sub>60</sub> sur les métaux, nous notons d'abord qu'il ya un déplacement non rigide des pics liés au C<sub>60</sub> vers les plus faibles énergies de liaison par rapport à la multicouche, mais leur profil de raie n'est que légèrement modifié par comparaison à la multicouche. Le déplacement est principalement dû à un meilleur écrantage de l'énergie de corrélation locale électron-électron dans la monocouche donnée par la proximité à la surface métallique sous-jacente [31]. Puisque la forme des pics C<sub>60</sub> n'est pas

fortement modifiée, cela indique que les molécules sont encore intactes et non déformées après le processus d'adsorption.



**Figure 4.2:** spectre photoémission de bande de valence de: a) 1MC de C<sub>60</sub>/Rh (100) b) surface de Rh (100) pur (réduit par un facteur de 4,5) et d) une multicouche de C<sub>60</sub> (spectre d). le spectre (c) est obtenu en faisant la différence des spectres (a) et (b). tous ces spectres sont mesurés à une énergie de photons de 140 eV. En insertion, les mêmes spectres mesurés avec une énergie des photons de 70 eV. Ici le facteur d'atténuation est de 6 pour la différence

En outre, on note à travers la figure 4.2 que l'intensité spectrale de la bordure de bande près du niveau de Fermi est plus forte pour la monocouche que pour le Rh (100) pur. Il s'agit d'une marque nette de la présence de nouveaux états au voisinage de  $E_F$ . Afin d'extraire les structures de la couche C<sub>60</sub> de recouvrement et de rendre plus évidente la présence de nouveaux états à proximité de  $E_F$  ainsi que la résolution d'autres nouvelles caractéristiques liées à l'interaction entre C<sub>60</sub> et le Rh, nous avons soustrait le spectre du Rh (100) pur (b) de celui de la monocouche (a). Le spectre de la différence, visualisé par le tracé (c) sur la figure 4.2, est obtenu en soustrayant le signal du Rh (100) pur (b) réduit par un facteur de 4,5 (en supposant un libre parcours moyen inélastique des photoélectrons d'environ 5,3 Å dans la gamme d'énergie cinétique 120 – 135 eV et une couche de recouvrement d'épaisseur 8 Å). Ce qui est consistant avec les travaux précédents qui stipulent que l'intensité de photoémission du substrat dans C<sub>60</sub>/Rh (100) par rapport au signal du Rh (100) pur doit être atténuée par un

facteur compris entre 3 et 6 [32]. On remarque que des résultats similaires ont été obtenus en répétant la même procédure pour différentes valeurs du facteur d'atténuation dans cette plage.

Le spectre (c) de la différence visualisé sur la Figure 4.2 montre clairement les pics dus aux états HOMO et HOMO-1, élargis par rapport à ceux correspondants dans le cas de la multicouche. Un élargissement et un fractionnement similaires des états HOMO ont été observée sur la monocouche adsorbée sur des surfaces d'Al [13] et de Ge (111) [33], où la liaison moléculaire devrait être principalement covalente. Sur ces surfaces, la monocouche  $C_{60}$  est de caractère isolant. Dans le cas du Rh (100), des caractéristiques supplémentaires sont présentes entre l'HOMO et  $E_F$ , où un nouveau pic aigu apparaît. Pour confirmer que ce pic au voisinage de  $E_F$  ne constitue pas un artefact du dispositif expérimental (résultant par exemple d'un mauvais alignement des spectres dû aux instabilités du faisceau d'énergie des photons), nous montrons en médaillon à la Figure 4.2 les mêmes spectres mesurés avec une énergie photonique différente, à savoir 70 eV. Dans ce cas, nous avons choisi un facteur d'atténuation du Rh (100) pur égal à 6, correspondant à l'hypothèse d'un libre parcours moyen inélastique des photoélectrons de 4,8 Å. Et on observe toujours le pic au niveau de Fermi. En plus, les autres pics sont les mêmes que ceux obtenus à 140 eV. On remarque dans ce cas, que les caractéristiques du  $C_{60}$  sont supprimées du fait de l'augmentation de la pondération du Rh dans les états hybrides pour des raisons liées à la section efficace de photoémission [34]. Ce qui signifie que les états du  $C_{60}$  et du Rh sont fortement hybridés, en particulier pour des énergies de liaison situées entre  $E_F$  et 5 eV, où les bandes d du Rh se superposent aux états HOMO et HOMO-1. Puisque nous savons que les bandes 4d du Rh s'étendent jusqu'à quelques eV au-dessus de  $E_F$ , il est également prévu une hybridation similaire pour les orbitales LUMO et LUMO+1 du  $C_{60}$ .

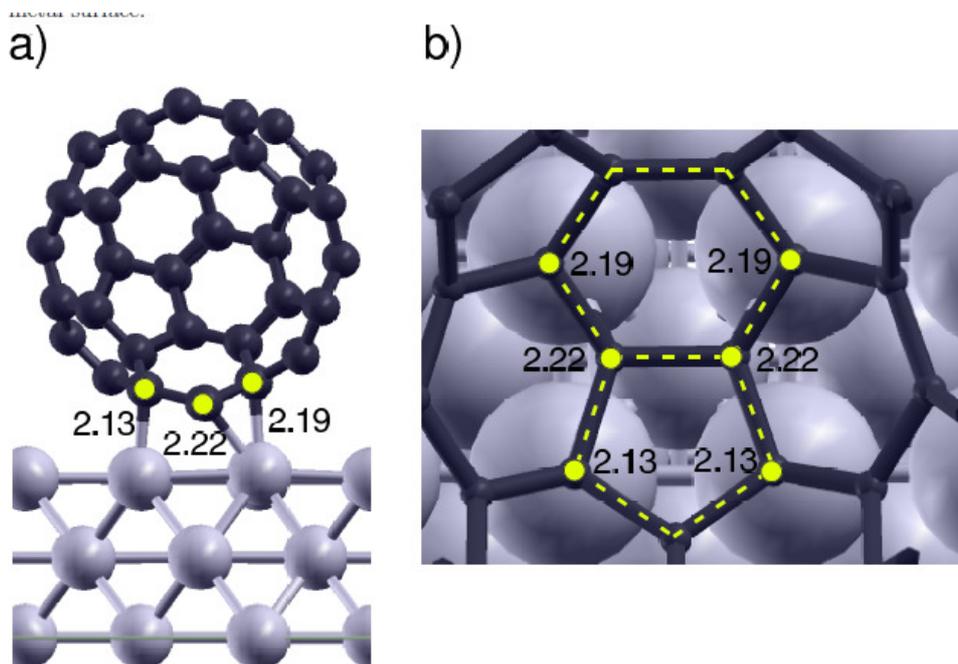
La nouvelle caractéristique en  $E_F$  peut avoir des origines diverses. L'augmentation de l'intensité du pic par réduction de l'énergie des photons indique que l'état d'interface en  $E_F$  admet une forte contribution du Rh due aux effets de section efficace. Aussi, nous ne pouvons pas exclure la possibilité que cette particularité provienne exclusivement des états du Rh sans aucune contribution moléculaire (dans ce cas, la monocouche de  $C_{60}$  serait un isolant). Selon cette interprétation, la couche  $C_{60}$  de recouvrement agirait uniquement comme un diffuseur dynamique pour les électrons photoémis du Rh, en moyennant les états à l'intérieur de la zone de Brillouin. Ce scénario conduirait alors à une augmentation de la densité d'états au point  $\Gamma$  du niveau de Fermi, donc compatible avec notre spectre à l'émission normale. Néanmoins, dans les paragraphes suivants, une autre interprétation a été décrite par les calculs de structure

électronique. Ils prouvent que le pic au niveau de Fermi provient d'un transfert de charge du métal aux états moléculaires, conduisant à une métallisation de l'interface.

#### 4.2.1.2. *Calculs de TFD: Optimisation de la géométrie et énergétique de l'adsorption*

La géométrie d'équilibre de l'adsorption a été déterminée par une procédure à deux étapes. Nous avons d'abord effectué une série de calculs d'énergie totale avec de simples points en l'absence d'optimisation géométrique dans laquelle le  $C_{60}$  est disposé suivant une position verticale de 2 Å au dessus de la surface du métal. Le profil énergétique a été étudié en fonction des rotations et translations latérales moléculaires. Nous avons, en particulier, examiné les configurations de haute symétrie obtenues en plaçant la molécule sur le substrat métallique avec un de ses arêtes de l'hexagone, du pentagone, ou de l'hexagone-pentagone orienté vers les sites creux, de dessus, et ponté du réseau carré du Rh (100). En plus, pour chacune de ces configurations, nous avons aussi examiné les rotations de la molécule autour de son axe perpendiculaire à la surface à travers une série d'angles de haute symétrie. La structure de plus basse énergie est ainsi complètement relaxée. Au cours de l'optimisation structurale, la molécule approchât la surface diminuant la distance verticale jusqu'à 1,7 Å (calculée entre le centre du plus proche atome de carbone et un atome du Rh interfacial).

La Figure 4.3 visualise la géométrie d'adsorption résultante de plus basse énergie. Dans cette configuration, une arête du pentagone-hexagone de  $C_{60}$  est orienté parallèlement à l'une des directions [001] de la surface du Rh et se trouve au milieu d'un carré superficiel, au-dessus d'une seconde couche d'atomes de Rh. Les longueurs de liaison Rh-C relatives sont représentées sur la Figure 4.3.a, où l'hexagone et le pentagone du fullerène à l'interface sont indiquées par les traits jaunes pointillés et les six atomes de carbone liés à la surface du métal sont marqués par des cercles jaunes. Les atomes de Rh au voisinage de la zone de contact montrent de très petits déplacements  $\leq 0,1$  Å par rapport aux positions d'équilibre, tandis que la position des autres atomes du métal n'est pas affectée par l'adsorption de  $C_{60}$ .



**Figure 4.3:** a) Vue latérale de la géométrie d'adsorption au minimum d'énergie prédite par les calculs de la DFT. Les cercles jaunes représentent les atomes de carbone à l'interface liés à la surface du Rh. Les longueurs des liaisons correspondantes sont exprimées en Å. b) vue agrandie de la disposition géométrique locale à l'interface. Les traits interrompus jaunes délimitent les pentagone et hexagone voisins de la surface du métal

La distance molécule-métal prédite par les calculs de TFD (1,7 Å) est beaucoup plus courte que celle correspondante obtenue pour l'adsorption du fullerène C<sub>60</sub> sur d'autres surfaces de métaux de transition: 2,4 Å pour C<sub>60</sub>/Ag (111) [35], 2,5 Å pour C<sub>60</sub>/Au (111) [35], ou 2,5 Å pour C<sub>60</sub>/Ag (100) (évaluée à partir de la figure 6 de la réf. 35). Cette comparaison indique que la courte distance métal-molécule dans le présent système C<sub>60</sub>/Rh (100) ne résulte pas de la géométrie spécifique de la surface (100) mais s'explique par la nature du métal Rh, en particulier la faible valeur de la fonction de travail et l'extension de la bande d à travers les états moléculaires HOMO et LUMO. Afin d'apporter une preuve supplémentaire à ce fait, nous avons effectué une étude parallèle sur une monocouche C<sub>60</sub> adsorbée sur une surface d'Au (100), dont la bande d est à environ 2 eV en dessous du LUMO moléculaire. Le résultat obtenu dans ce cas affiche une plus grande distance de 2,8 Å, compatible avec la valeur rapportée dans la littérature pour la surface Au (111) [35].

La courte distance molécule-métal dans le système C<sub>60</sub>/Rh (100) résulte d'une forte interaction métal-molécule, par analogie au cas du C<sub>60</sub>/Rh (111) [20, 21], qui est aussi

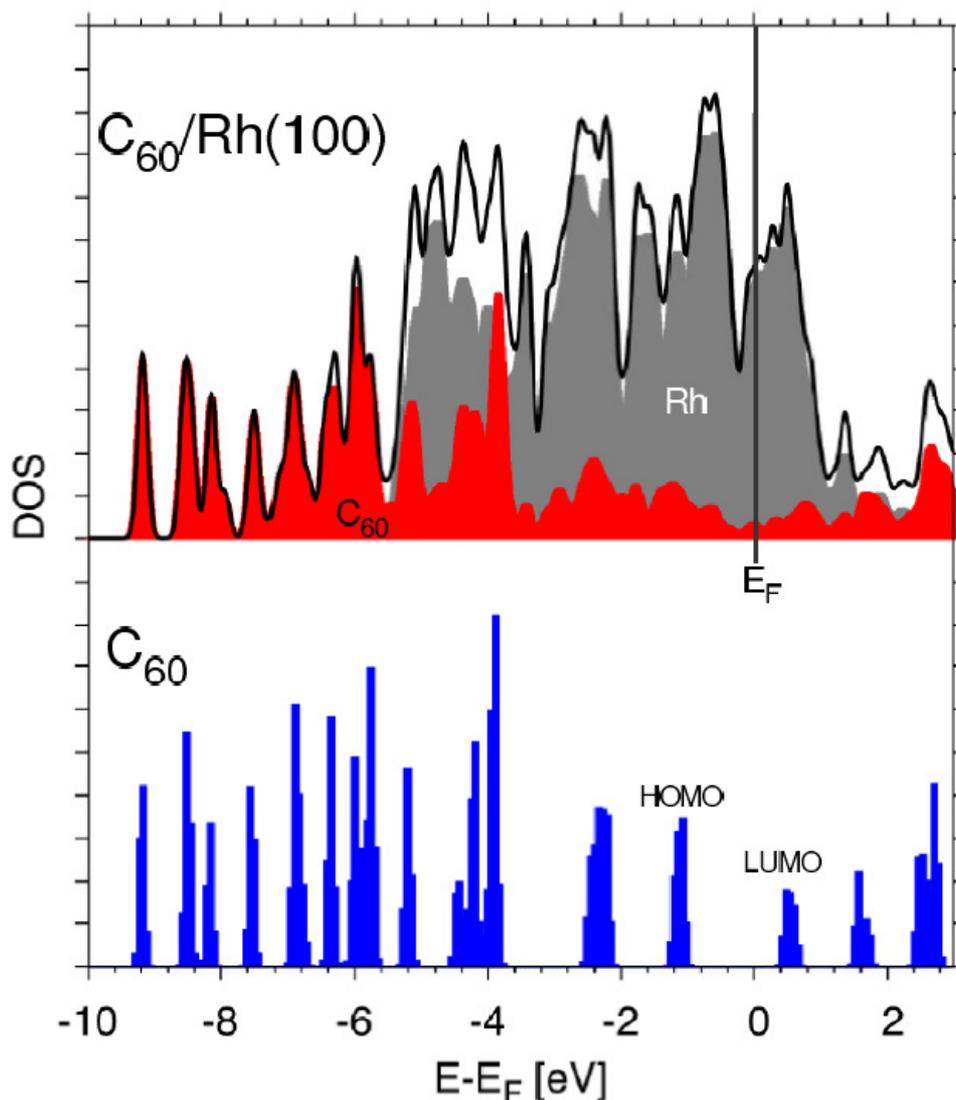
observée ici en utilisant la spectroscopie de désorption thermique [36]. En effet, il est estimée une grande énergie d'adsorption de 3,62 eV par molécule à partir de la différence d'énergie totale définie par la relation:

$$E_{C_{60}/Rh(100)} - (E_{C_{60}}^{ML} + E_{Rh(100)})$$

où  $E_{C_{60}/Rh(100)}$ ,  $E_{C_{60}}^{ML}$  et  $E_{Rh(100)}$  sont les énergies totales de la monocouche de  $C_{60}$  adsorbée à la surface du Rh (100), de la monocouche de  $C_{60}$  isolée dans le vide, et de la surface du Rh (100) pur, respectivement, calculées sur la même supercellule de simulation.

#### 4.2.1.3. *Calculs de TFD: Structure électronique et métallisation de l'interface.*

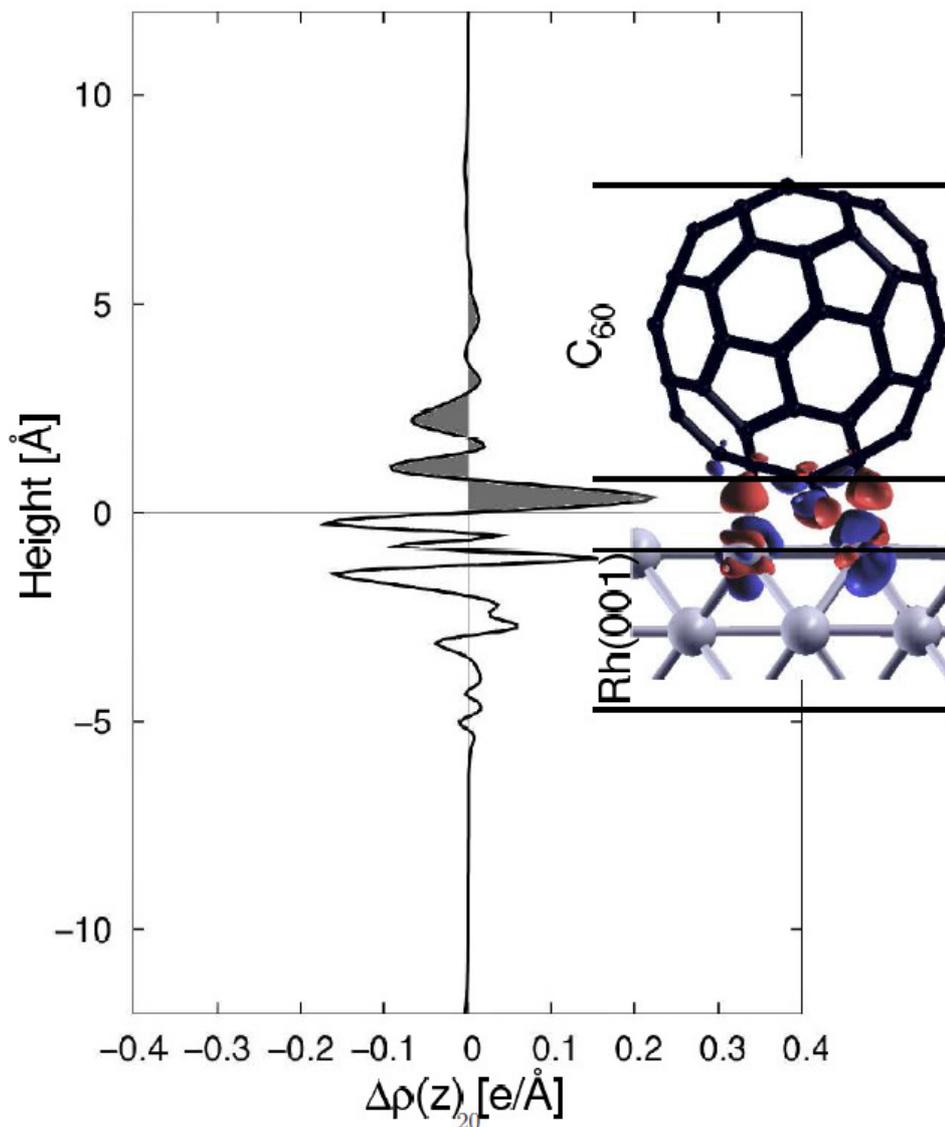
La densité d'états (DE) totale pour une monocouche de  $C_{60}$  adsorbée sur du Rh (100) est visualisée sur la figure 4.4 (trait noir continu du panneau supérieur) ainsi que sa décomposition en contributions partielles du Rh et des atomes de carbone (représenté par les bandes grises et rouges, respectivement). Ces dernières ont été obtenues par projection de la DE self-consistante sur les orbitales atomiques correspondantes, d'où l'appellation densité d'états partielle (DEp). Pour référence, l'énergie des états moléculaires pour une molécule isolée de fullerène est également affichée dans le panneau inférieur de la figure 4.4 (bandes bleues). Les énergies sont représentées par rapport à l'énergie de Fermi du système  $C_{60}/Rh$  (100), et pour faciliter la prise des empreintes digitales des pics, les énergies des états moléculaires du fullerène isolé sont décalées de façon à être alignées avec celles correspondantes du système  $C_{60}/Rh$  (100). Nous remarquons que le gap HOMO-LUMO du  $C_{60}$  calculé, est sous-estimé de 0,7 à 0,8 eV, en accord avec les calculs précédents de théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD) effectués avec une fonctionnelle similaire [37, 38].



**Figure 4.4:** En haut: Densité d'états totale (trait noir) du système 1 MC C<sub>60</sub>/Rh (100) et ses contributions en Rh (aire grise) et en C (aire rouge) calculée en singularisant la densité sur les orbitales atomiques. En bas: Densité d'états totale pour une molécule de fullerène isolée dans le vide

La comparaison entre les DEP calculées des fullerènes isolés (zone bleue sur la figure 4.4) et sur support (zone rouge) montre que l'interaction avec la surface métallique modifie fortement les états occupés HOMO et HOMO-1 ainsi que ceux inoccupés LUMO et LUMO+1, tandis que les autres états sont faiblement perturbés après adsorption. La position de l'énergie de Fermi est piégée par la surface métallique et entre dans la bande d du Rh (zone grise). Les DEP calculées de la monocouche de C<sub>60</sub> déposée (zone rouge) montre clairement la présence d'un continuum d'états entre l'HOMO et la LUMO, avec un pic net en E<sub>F</sub> comme il a été observé dans les spectres expérimentaux, prouvant ainsi la métallisation de l'interface

molécule/métal. Les états moléculaires correspondants sont affichés à la figure 4.5. Ces états sont fortement hybridés avec les états du Rh métallique sous-jacent, et peuvent être directement corrélés à la forte liaison moléculaire à la surface du métal mentionné ci-dessus.



**Figure 4.5:** Densité de charge différentielle notée  $\Delta\rho$  (en  $e/\text{\AA}$ ) intégrée sur le plan  $xy$  parallèle à l'interface  $C_{60}/Rh$  en fonction  $z$  (en  $\text{\AA}$ ) le long de la direction normale à la surface. Les valeurs positives/négatives représentent les charges d'accumulation/déplétion. Les lignes horizontales délimitent les extensions de la molécule  $C_{60}$  et la surface métallique du Rh. En insertion, c'est une représentation spatiale de la distribution de la densité de charges tracée pour une valeur de  $0,04 e/\text{\AA}^3$ . Les valeurs positives et négatives sont représentées par les isosurfaces rouge et bleu, respectivement.

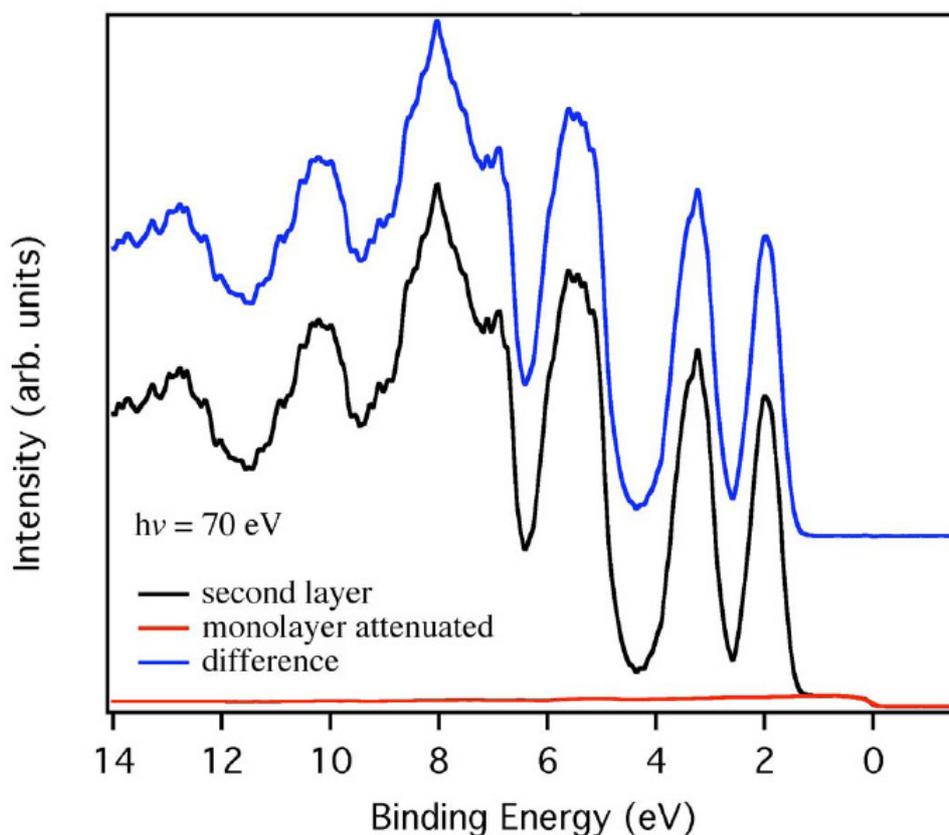
La formation de liaisons interfaciales Rh-C résulte d'un transfert de charge de la surface du Rh aux atomes de carbone du fullerène en face. Une analyse de charge de Löwdin [39] montre qu'il y'a, par rapport à un fullerène en phase gazeuse, une augmentation substantielle de la charge uniquement sur les six atomes de carbone liés à la surface du Rh: +0,10e sur les deux atomes formant l'arête entre l'hexagone et le pentagone interfaciaux, 0,09e sur les deux atomes de l'hexagone, et 0,07e sur les deux atomes du pentagone. Les variations de la charge de Löwdin sur tous les autres atomes de carbone sont plus petits que 0,02e. En définitive, un transfert de charge de  $\approx 0,6e$  peut être estimée à partir des différences de charges de Löwdin des atomes de C et du Rh par rapport aux valeurs correspondantes dans les molécules isolées de  $C_{60}$  et des surfaces propre du Rh (100).

La différence de densité électronique et la densité de charge différentielle intégrée sur les plans xy parallèles à l'interface sont représentées sur la Figure 4.5. Les valeurs positives/négatives (colorations rouge/bleu) indiquent une accumulation/déplétion de charges. La différence de charges est calculée par rapport à la somme des distributions électroniques du système isolé de la MC de  $C_{60}$  et de la pièce métallique du Rh (100). Les lignes horizontales indiquent les positions de la plaque métallique et du fullerène. Cette analyse apporte une preuve supplémentaire du transfert de charge du métal vers les atomes de carbone à l'interface, montrant que ce processus de transfert de charge implique principalement les atomes dans la zone de contact, avec une contribution mineure à partir des deuxièmes couches d'atomes de Rh et de carbone. Une autre mesure du transfert de charge totale du métal à la molécule peut être obtenue en évaluant l'intégrale reflétée par la coloration grise de la Figure 4.5, d'où le résultat de 0,5e.

### 4.2.2. Structure électronique de la bicouche de $C_{60}/Rh$ (100)

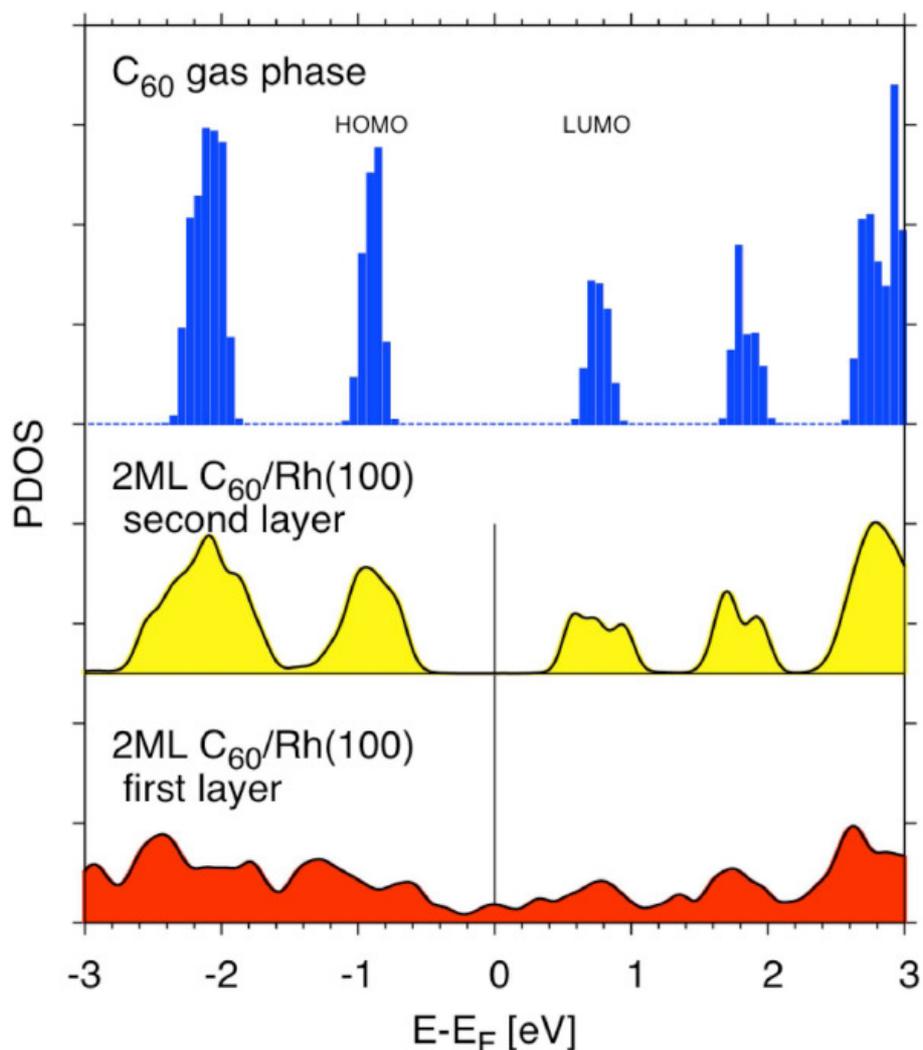
L'analyse d'un système de double couche permet de démontrer la métallisation de l'interface fullerène/Rh également en présence de multicouches moléculaires plus épaisses. Comme dans les autres systèmes métalliques [40], nous démontrons que l'interface  $C_{60}/Rh$  (100) affecte principalement les propriétés électroniques de la première couche seulement. Le trait noir continu de la figure 4.6 montre le spectre photoémission de valence de 2MC de  $C_{60}$  sur du Rh (100). En considérant le facteur d'atténuation du signal due à la profondeur d'échappement des électrons [32], la contribution de la première couche doit être réduite d'un facteur d'environ 6 par rapport à celui des molécules les plus externes, tandis que le signal provenant du substrat de Rh devrait être atténué par un facteur  $\approx 36$ , donc presque

négligeable. En effet, le spectre du système bicouche présente une faible intensité spectrale en  $E_F$  qui, conformément à la Figure 4.6 est due à l'émission atténuée de la première couche de  $C_{60}$ . Ce qui confirme le caractère métallique de la première couche indépendamment de la présence des autres couches supérieures de fullerènes. Compte tenu du facteur d'atténuation élevé, on assiste à une perte du caractère métallique de l'interface métal/molécule avec l'augmentation du nombre de couches. La soustraction rapportée sur la Figure 4.6 indique que le spectre de la seconde couche de  $C_{60}$  est celui d'un isolant comme le spectre de la multicouche.



**Figure 4.6:** Spectres photoémission de bande de valence d'une bicouche  $C_{60}$  (noir), d'une MC de  $C_{60}$  atténuée par un facteur de 6 (rouge) et la différence (bleu).

En accord avec les résultats expérimentaux, nos calculs de TFD montrent que les couches de  $C_{60}$  dans un arrangement multicouche adsorbées sur une surface de Rh (100) affichent un comportement isolant à partir de la deuxième couche. Les DEp partielles sur des atomes de carbone de la première et seconde couches de  $C_{60}$  sont représentées en Figure 4.7, conjointement avec les états moléculaires de référence pour une molécule de fullerène isolée (bande bleue).



**Figure 4.7:** En haut: Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires d'une molécule C<sub>60</sub> isolée dans le vide, au milieu: Densité d'états partielle des atomes C de la 2<sup>ème</sup> couche de la bicouche, en bas: Densité d'états partielle des atomes C de la 1<sup>ère</sup> couche de la bicouche. Les densités d'états des deux couches sont tracées séparément pour la 1<sup>ère</sup> couche (aire rouge) en contact avec la surface du métal et pour la 2<sup>ème</sup> couche (aire jaune).

Le niveau de Fermi du système bicouche est piégé par le transfert de charge à l'interface C<sub>60</sub>/métal de la première couche, qui présente le même caractère métallique et comportement de transfert de charge discutés dans le cas de la monocouche. Comme discuté ci-dessus, on constate que, même si la première monocouche affiche un caractère métallique, la DEP de la deuxième couche est déjà isolante et montre le gap caractéristique HOMO-LUMO de la molécule isolée de C<sub>60</sub>. Cette analyse démontre clairement le caractère à courte portée des effets de surface sur les couches de C<sub>60</sub> déposées.

### 4.3. CONCLUSION

Ce travail met l'accent sur le rôle du transfert de charge moléculaire à l'état fondamental de la structure électronique d'une MC de  $C_{60}$  déposée sur du Rh (100), un cas de liaison essentiellement covalente similaire aux surfaces d'Al. La métallisation du système obtenu par adsorption de molécules  $C_{60}$  sur une surface de Rh (100) est mise en évidence par des expériences de photoémission de valence combinées à des calculs de TFD. Dans le cas de la monocouche de  $C_{60}$ , les spectres mesurés montrent la présence d'un nouveau pic au passage du niveau de Fermi. L'analyse de la structure électronique calculée révèle que la nature métallique du système est due à un transfert de charge de  $\approx 0,5 - 0,6e$  du métal aux états p des atomes de carbone interfaciaux, lesquels sont fortement hybridés avec les atomes de Rh sous-jacents. Cela conduit à une distance métal-molécule et à une énergie de liaison calculée de 1,7 Å et 3,4 eV, respectivement. La caractéristique liaison forte des fullerènes à la surface métallique du Rh est évidente si on compare ces valeurs à celles d'autres systèmes  $C_{60}$ /métal. D'après nos calculs, nous notons que cette liaison forte est établie en l'absence de reconstructions de surface ou de défauts en dessous du fullerène adsorbé, typiquement essentiels pour la chimisorption de  $C_{60}$  sur d'autres métaux nobles, tels que Au [41] ou Pt [42].

L'analyse d'un système bicouche dans lequel deux MC de  $C_{60}$  sont adsorbées sur une surface de Rh (100) nous permet de conclure que la même métallisation discutée ci-haut ne concerne que la première couche moléculaire. Toutes les deux analyses théorique et expérimentale montrent que la structure électronique de la deuxième couche est déjà isolante et faiblement perturbée par rapport aux spectres des multicouches  $C_{60}$  déposées sur du métal.

---

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] O. Gunnarsson, “*Alkali-doped fullerenes: narrow-band solids with unusual properties*”, (World Scientific Publishing Co., Singapore, 2004).
- [2] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Roasmilla, R. M. Fleming, A. R. Kortan, et al., “*Conducting films of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  by alkali-metal doping*”, *Nature* 350 (1991) 320.
- [3] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, “*Superconductivity at 18 K in potassium-doped  $C_{60}$* ”, *Nature* 350 (1991) 600.
- [4] K. Prassides, “*Fullerenes*”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 433.
- [5] M. J. Rosseinsky, “*Recent developments in the chemistry and physics of metal fullerenes*”, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2665.
- [6] O. Gunnarsson, “*Superconductivity in fullerenes*”, *Rev. Mod. Phys.* 69 (1997) 575.
- [7] T. Yildirim, O. Zhou, and J. E. Fischer, in “*The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials*”, edited by W. Andreoni (Dordrecht: Kluwer-Academic, 2000), p. 23.
- [8] P. Durand, G. Darling, Y. Dubitsky, A. Zaopo, and M. J. Rosseinsky, “*The Mott-Hubbard insulating state and orbital degeneracy in the superconducting  $C_{60}^{(3-)}$  fullerene family*”, *Nature Mater.* 2 (2003) 605.
- [9] R. W. Lof, M. A. Van Veenendaal, B. Koopmans, A. Heessels, H. Jonkman, and G. A. Sawatzky, “*Correlation effects in solid  $C_{60}$* ”, *Int J. Mod. Phys.* 6, (1992) 3915.
- [10] Y. Iwasa and T. Takenobu, “*Superconductivity, Mott–Hubbard states, and molecular orbital order in intercalated fullerenes*”, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) R495.
- [11] S. Modesti, S. Cerasari, and P. Rudolf, “*Determination of Charge States of  $C_{60}$  Adsorbed on Metal Surfaces*”, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2469.
- [12] A. J. Maxwell, P. A. Bruhwiler, A. Nilsson, N. Martensson, and P. Rudolf, “*Photoemission, autoionization, and x-ray-absorption spectroscopy of ultrathin-film  $C_{60}$  on Au(110)*”, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 10717.
- [13] A. J. Maxwell, PA Brühwiler, D. Arvanitis, Hasselström J., MK-J. Johanson et N. Martensson, “*Electronic and geometric structure of  $C_{60}$  on Al(111) and Al(110)*”, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 7312.
- [14] G. K. Wertheim and D. N. E. Buchanan, “*Reaction of  $C_{60}$  with metals: W*”, *Solid State Comm.* 88 (1993) 97.

- 
- [15] M. R. C. Hunt, S. Modesti, P. Rudolf, and R. E. Palmer, “*Charge transfer and structure in  $C_{60}$  adsorption on metal surfaces*”, Phys. Rev. B 51 (1995) 10039.
- [16] L. H. Tjeng, R. Hesper, A. C. L. Heessels, A. Heeres, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky, “*Development of the electronic structure in a K-doped  $C_{60}$  monolayer on a Ag(111) surface*”, Solid State Commun. 103 (1997) 31.
- [17] N. Swami, H. He and B. E. Koel, “*Ordering and stabilization of  $C_{60}$  films on the  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Sn/Pt(111) surface alloy*”, Surf. Sci. 425, (1999) 141.
- [18] A. Goldoni and G. Paolucci, “*The interaction of  $C_{60}$  with Ag(100): strong predominantly ionic bonding*”, Surf. Sci. 437, 353 (1999).
- [19] M. Pedio et al. “*Inverse photoemission studies of  $C_{60}$  on Au(110)*”, J. Electron Spec. Rel. Phenomena 76, 405 (1995).
- [20] L. Q. Jiang and B. E. Koel, “*Charge Transfer from Potassium into the  $t_{1g}$  Band of  $C_{60}$* ”, Phys. Rev. Lett 72, 140 (1994).
- [21] A. Sellidj and B. E. Koel, “*Vibrational and electronic properties of monolayer and multilayer fullerene  $C_{60}$  films on rhodium (111)*”, J. Phys. Chem. 97, 10076 (1993).
- [22] C. Cepek, A. Goldoni, and S. Modesti, “*Chemisorption and fragmentation of  $C_{60}$  on Pt(111) and Ni(110)*”, Phys. Rev. B 53, 7466 (1996).
- [23] J. Schiessling et al., “*Origin of molecular orbital splitting of  $C_{60}$  on Al(110)*”, J. Phys.: Cond. Matter 16, L407 (2004).
- [24] A.J. Maxwell et al., “ *$C_{60}$  on Al(111): Covalent bonding and surface reconstruction*”, Phys. Rev. B 52, R5546 (1995).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “*Generalized Gradient Approximation Made Simple*”, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [26] S. Scandolo, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, A. Pasquarello, and S. Baroni, “*First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package*”, Zeit. Kristallogr. 220, 574 (2005).
- [27] P. Giannozzi et al. “*QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*”, J. Phys.: Condens. Matter 21, 395502 (2009); <http://www.quantum-espresso.org> .
- [28] D. Vanderbilt, “*Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*”, Phys Rev B 41, R7892 (1990).
- [29] Des pseudopotentiels pbe-van-bm.UPF et pbe-nd-rrkjus.UPF du code de distribution de Quantum ESPRESSO sont utilisés pour le C et le Rh, respectivement dans la description de l’interaction électron-ion. La série d’ondes planes et les composantes de Fourier de la
-

- densité de charge électronique sont limitées par les énergies de coupure 30 et 300 Ry, respectivement.
- [30] M. Methfessel and A. T. Paxton, “*High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals*”, Phys. Rev. B 40, 3616 (1989).
- [31] R. Hesper, L. H. Tjeng, and G. A. Sawatzky, “*Strongly reduced band gap in a correlated insulator in close proximity to a metal*”, Europhys. Lett. 40, 177 (1997).
- [32] A. Goldoni, L. Sangaletti, F. Parmigiani, G. Comelli, and G. Paolucci, “*Surface and Bulk Normal State Transport Properties in  $K_3C_{60}$* ”, Phys. Rev. Lett. 87, 076401 (2001).
- [33] A. Goldoni et al, “*Interaction of  $C_{60}$  with  $Ge(111)$  in the  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}) R30^\circ$  phase: A  $(2 \times 2)$  model*”, Phys. Rev. B 61, 10411 (2000).
- [34] J. J. Yeh and I. Lindau, “*Subshell photoionization cross sections*”, At. Data Nucl. Data Tables 32, (1985) 2-155.
- [35] L.-L. Wang and H.-P. Cheng, “*Density functional study of the adsorption of a  $C_{60}$  monolayer on  $Ag(111)$  and  $Au(111)$  surfaces*”, Phys Rev B 69, 165417 (2004).
- [36] A. C. Wade et al. unpublished
- [37] K. Kobayashi and N. Kutita, “*Bonding and electronic properties of a multicomponent fullerene  $C_{12}B_{24}N_{24}$  by a non-local-density-functional calculation*”, Phys. Rev. Lett. 70, 3542 (1993).
- [38] S. Hamel, V. Timoshevskii, and M. Cote, “*Fullerene in a Metal-Organic Matrix: Design of the Electronic Structure*”, Phys. Rev. Lett. 95, 146403 (2005).
- [39] P.-O. Lowdin, “*Approximate formulas for many-center integrals in the theory of molecules and crystals*”, J. Chem. Phys. 21 (1953) 374-375.
- [40] M.R.C. Hunt, P. Rudolf, and S. Modesti, “*Localization of substrate-induced modification in the electronic structure of  $C_{60}$  sat fullerene-metal interfaces*”, Phys. Rev. B 55, 7882 (1997).
- [41] M. Hinterstein, X. Torrelles, R. Felici, J. Rius, M. Huang, S. Fabris, H. Fuess, and M. Pedio, “*Looking underneath fullerenes on  $Au(110)$ : Formation of dimples in the substrate*”, Phys. Rev. B 77, 153412 (2008).
- [42] R. Felici, M. Pedio, F. Borgatti, S. Iannotta, M. Capozzi, G. Ciullo, and A. Stierle, “*X-ray diffraction characterization of  $Pt(111)$  surface nanopatterning induced by  $C_{60}$  adsorption*”, Nature Materials 4, 688 (2005).

**CONCLUSION**

**GENERALE**

## CONCLUSION GÉNÉRALE

A travers ce travail, nous avons pu dégager quelques propriétés intéressantes des molécules de fullerène  $C_{60}$  déposées sur un substrat de rhodium (100).

Le comportement thermique de ce film a été étudié par la spectroscopie des niveaux de cœur C 1s, O 1s, N 1s et Rh 3d, en l'absence et en présence d'atmosphère de dioxygène ou de dioxyde d'azote. L'étude de l'interaction des molécules de fullerènes  $C_{60}$  déposées sur Rh (100) de surface sous atmosphère d'oxygène ou de dioxyde d'azote affiche des comportements différents. Dans la gamme de température 300 - 623 K, la monocouche de  $C_{60}$  développe une grande résistivité à la contamination par l'oxygène. Dans la région de stabilité thermique (jusqu'à  $\approx 570$  K), la multicouche  $C_{60}$  exposée à une atmosphère de dioxyde d'azote ne présente pas de réactivité. A des températures  $\geq 480$  K,  $NO_2$  réagit avec la monocouche conduisant, pour une exposition plus longue, à une décomposition complète des molécules  $C_{60}$  et la formation de carbone résiduel et d'une couche d'oxyde à la surface du Rhodium. Le substrat au Rh joue un rôle important dans cette réaction et agit ici comme un catalyseur. Ainsi, à hautes températures, on pourrait se servir de  $NO_2$  pour désorber une monocouche de molécules  $C_{60}$  au-dessus d'une surface métallique, en particulier le Rh. Par contre, une monocouche de  $C_{60}$  constitue un candidat potentiel pour prévenir une surface de Rh d'une oxydation par la vapeur d'eau à une température inférieure à 623 K.

Pour comprendre la structure électronique des mono et multicouches de molécules  $C_{60}$  déposées sur une surface de Rh (100) nous avons utilisé la spectroscopie photoémission de bande de valence et les calculs issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les spectres mesurés dans le cas de la monocouche de molécules  $C_{60}$  montrent la présence d'un nouveau pic près du niveau de Fermi. Son l'origine est confirmée à partir des calculs pour être principalement due à un état hybride Rh- $C_{60}$  avec un peuplement des Etats LUMO par un transfert de charge du Rh au  $C_{60}$ . Cela crée une nouvelle monocouche métallique de  $C_{60}$  résultant d'un transfert de charge d'environ 0,5 - 0,6e du métal aux états p des atomes de carbone à l'interface, qui sont fortement hybridées avec les atomes du Rh sous-jacents. Le transfert de charge se révèle être de très courte portée puisque concernant seulement les atomes de carbone liés au métal.

Cette thèse présente une étude systématique des molécules de fullerènes  $C_{60}$  au moyen de la spectroscopie photoémission X. Des informations simultanées sur les propriétés électroniques et chimiques peuvent être obtenues. Une corrélation avec d'autres techniques d'analyse et prédictions théoriques prenant en compte des approximations complémentaires

seraient convenables pour une meilleure définition des propriétés physiques de ces gigantesques matériaux.

---



---

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE .....	2
BIBLIOGRAPHIE .....	4
CHAPITRE 1:.....	6
GENERALITES.....	6
1.1. Propriétés générales du carbone .....	6
1.1.1. Propriétés électroniques du carbone.....	7
1.1.2. Hybridations du carbone .....	7
1.1.2.1. Hybridation <i>sp</i> <sup>3</sup> .....	8
1.1.2.2. Hybridation <i>sp</i> <sup>2</sup> .....	9
1.1.2.3. Hybridation <i>sp</i> .....	9
1.2. Les formes allotropiques du carbone.....	10
1.2.1. Le Diamant.....	11
1.2.2. Le Graphène .....	12
1.2.3. Le Graphite .....	14
1.2.4. Les Nanotubes de carbone .....	15
1.2.5. Les Fullerènes: Cas particulier du Buckminsterfullerène.....	17
1.2.5.1. Production des fullerènes.....	19
1.2.5.2. Propriétés structurales.....	19
1.2.5.3. Propriétés électroniques .....	20
1.2.5.4. Propriétés électrochimiques .....	21
1.2.5.5. Propriétés Chimiques .....	21
1.3. Les applications des fullerènes.....	22
1.4. Structure du substrat de rhodium.....	23
BIBLIOGRAPHIE.....	24
CHAPITRE 2:.....	29
ASPECT THEORIQUE et PROCEDURES EXPERIMENTALES DE LA SPECTROSCOPIE de PHOTOEMISSION X .....	29
2.1. Historique .....	29
2.2. Principe de la spectroscopie photoémission.....	30
2.3. Aspect théorique .....	31
2.3.1. Approche générale .....	31
2.3.2. Calcul de la structure électronique .....	33
2.3.2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	33

---

---

2.3.2.2.	Expression de l'Hamiltonien .....	34
2.3.2.3.	La densité électronique .....	35
2.3.2.4.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	36
2.3.2.5.	Approximation de la densité locale (LDA) .....	37
2.4.	Description phénoménologique du processus de photoémission .....	38
2.4.1.	Excitation optique des électrons et création d'un photon dans le solide .....	38
2.4.2.	Transport des électrons vers la surface .....	38
2.5.	Sensibilité à la surface .....	39
2.6.	Analyse élémentaire ou quantitative .....	41
2.7.	Détails expérimentaux .....	42
2.7.1.	Principe de fonctionnement .....	43
2.7.2.	Source de rayonnement .....	45
2.7.3.	Le monochromateur .....	45
2.7.4.	Chambre de préparation .....	45
2.7.5.	Chambre expérimentale ou d'analyse .....	46
2.7.6.	Analyseur électronique .....	46
2.7.7.	Acquisition de données .....	48
2.7.8.	Conditions expérimentales (UHV) .....	48
2.7.9.	Le dispositif Ultravide .....	49
2.7.10.	Préparation des échantillons .....	50
2.7.11.	Préparation du substrat .....	50
2.7.12.	Formation de la multicouche .....	51
2.7.13.	Formation de la monocouche .....	52
2.7.14.	Formation de la bicouche .....	53
BIBLIOGRAPHIE .....		54
CHAPITRE 3 .....		57
SPECTROSCOPIE PHOTOEMISSION DES NIVEAUX DE CŒURS DE C <sub>60</sub> /Rh (100) .....		57
3.1.	Définition de l'énergie de liaison d'un élément .....	58
3.2.	Influence de l'électronégativité sur l'énergie de liaison .....	59
3.3.	Influence des effets électroniques: couplage spin-orbite .....	60
3.4.	Influence des sites d'adsorption .....	62
3.5.	Analyse de spectres de niveaux de cœur .....	63
3.5.1.	Les différentes composantes d'un spectre XPS .....	63
3.5.2.	Procédure d'analyse d'un spectre de cœur .....	67

---

---

---

---

3.5.3.	Forme et intensité des pics de photoémission .....	67
3.5.4.	Suppression du bruit de fond .....	69
3.5.5.	Paramètres d'ajustement.....	70
3.6.	Résultats et Discussion .....	70
3.6.1.	Niveau de cœur C 1s des monocouches et multicouches C <sub>60</sub> /Rh (100) .....	70
3.6.2.	désorption thermique de la multicouche.....	71
3.6.2.1.	Formation de la monocouche (MC ou ML) .....	72
3.6.2.2.	Formation de la bicouche (BC ou BL: Bilayer) .....	73
3.6.3.	Effet de l'exposition de O <sub>2</sub> sur la MC C <sub>60</sub> /Rh (100) .....	75
3.6.4.	Effet de l'exposition de NO <sub>2</sub> sur la MC C <sub>60</sub> /Rh (100) .....	75
3.6.5.	Effet de l'exposition aux O <sub>2</sub> et NO <sub>2</sub> sur la bicouche C <sub>60</sub> /Rh (100).....	78
3.6.6.	Désorption de la multicouche C <sub>60</sub> sous exposition au NO <sub>2</sub> .....	79
3.7.	conclusion.....	80
BIBLIOGRAPHIE.....		82
CHAPITRE 4.....		86
SPECTROSCOPIE PHOTOEMISSION DE BANDE DE VALENCE .....		86
4.1.	Modélisation de l'interface monocouche C <sub>60</sub> /Rh (100) .....	87
4.2.	Résultats et discussion .....	89
4.2.1.	Cas de la monocouche de C <sub>60</sub> /Rh(100).....	89
4.2.1.1.	Données de photoémission: Etats électroniques d'interface .....	89
4.2.1.2.	Calculs de TFD: Optimisation de la géométrie et énergétique de l'adsorption ....	92
4.2.1.3.	Calculs de TFD: Structure électronique et métallisation de l'interface.....	94
4.2.2.	Structure électronique de la bicouche de C <sub>60</sub> /Rh (100) .....	97
4.3.	CONCLUSION .....	100
BIBLIOGRAPHIE.....		101
CONCLUSION GENERALE .....		105

---

---