



HAL
open science

Chimie induite au sein de films moléculaires par impact d'électrons de basse énergie Habilitation à diriger des recherches de l'Université Paris-Saclay

Lionel Amiaud

► **To cite this version:**

Lionel Amiaud. Chimie induite au sein de films moléculaires par impact d'électrons de basse énergie Habilitation à diriger des recherches de l'Université Paris-Saclay. Chimie. Université Paris-Saclay, 2021. tel-04446934

HAL Id: tel-04446934

<https://amu.hal.science/tel-04446934>

Submitted on 8 Feb 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Chimie induite au sein de films moléculaires
par impact d'électrons de basse énergie

**Habilitation à diriger des recherches de
l'Université Paris-Saclay**

École doctorale n° 571, Sciences Chimiques : Molécule, Matériaux,
Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (UMR 8214)

Présentée et soutenue à Orsay, le 13 janvier 2021 par

Lionel AMIAUD

Composition du Jury

Odile STEPHAN

Professeure des Universités, Université Paris-Saclay,
Laboratoire de Physique des Solides

Présidente

Souhir BOUJDAY

Professeure des Universités, Univ.Paris-Sorbonne,
Laboratoire de Réactivité de Surface

Rapporteuse

Michel FARIZON

Professeur des Universités, Université Lyon 1, Institut
de Physique des 2 Infinis de Lyon

Rapporteur

Philippe BODUCH

Maître de Conférences, Université de Caen, Centre de
recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique

Rapporteur

Thierry ANGOT

Professeur des Universités, Université Aix-Marseille,
Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires

Examineur

Roland THISEN

Directeur de Recherche, CNRS, Institut de Chimie
Physique

Examineur

Je remercie,

Les membres du jury et en particulier mes deux rapporteurs et ma rapportrice pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Anne Lafosse, pour être une partenaire de recherche fiable, d'une grande compétence dans toute la diversité de ce métier et un guide pour que j'y évolue.

Céline Dablemont, pour constituer le troisième appui de notre trio d'enseignant-chercheur et enseignantes-chercheuses et une mine de savoir en chimie.

Les étudiants que j'ai eu l'occasion d'encadrer car ils incarnent les aspects les plus enthousiasmants de mon travail : curiosité, découverte, compréhension, transmission... En particulier Justine Houplin et Leo Sala dont j'ai co-encadré les thèses.

Les membres de l'équipe SIM2D et les membres de l'ancienne équipe SIREN pour tous nos échanges de points de vue, de compétences, de coups de main, qui font avancer nos expériences.

Les autres collègues proches de l'ISMO, certains pour les discussions sérieuses, d'autres pour les moins sérieuses, la plupart pour les deux à la fois, et qui contribuent à créer une ambiance agréable de travail.

Les équipes support de l'ISMO pour leur compétence et leur attention parce qu'ils nous aident au quotidien. Plus particulièrement la conception mécanique capable de changer des gribouillis en modèle 3D, l'atelier mécanique un bloc de cuivre en instrument scientifique et l'électronique qui leur parle.

Thomas Pino, directeur actuel de l'ISMO, et Bernard Bourguignon avant lui, pour permettre à ce petit monde d'évoluer et pour le soutien à mes projets.

Les collègues d'enseignement pour la générosité de leur investissement pour nos étudiants et la passion qui anime souvent les discussions pédagogiques (ah....les orbitales hybrides....).

Enfin Marjolaine, Nils, Solal et Raphaël, qui constituent l'organisation de la matière à l'échelle macroscopique la plus formidable qu'il me soit donnée de découvrir.

Table des matières

Liste des acronymes et abréviations.....	6
Curriculum Vitae	7
Production Scientifique.....	10
1 Processus physico-chimiques aux interfaces et sur des films moléculaires- Approches expérimentales.	19
1.1 Physico-chimie dans des milieux complexes.....	19
1.2 Approches expérimentales en laboratoire.....	20
1.3 Détection des espèces.....	20
2 Absorption, désorption et formation de molécules sur des surfaces. Mesures quantitatives par TPD.....	21
2.1 Contexte astrophysique : H ₂ , D ₂ et HD sur la glace d'eau dans le milieu interstellaire	22
2.2 Porosité de la glace d'eau et effets sur l'adsorption d'hydrogène moléculaire	22
2.3 Ségrégation isotopique à la surface de glace d'eau amorphe	23
2.4 Formation d'hydrogène moléculaire sur des glaces d'eau	23
2.5 Résumé de mon expérience de doctorat	24
3 Chimie induite sur des films moléculaires par impact d'électrons lents	24
3.1 Universalité des interactions électrons lents/films moléculaires.	24
3.2 Les monocouches moléculaires auto-assemblées, systèmes modèles.....	25
3.3 L'approche par spectroscopie vibrationnelle de surface par impact d'électrons.....	26
3.4 Détection par spectrométrie de masse d'espèces neutres.....	29
4 Chimie des glaces du milieu interstellaire – Comparaison des effets des rayonnements énergétiques directs et des électrons secondaires.	31
4.1 Contexte astrophysique	31
4.2 Premiers résultats sur l'ammoniac.....	31
4.3 Perspectives : Mesures comparées des sections efficaces de désorption induite par impact d'électrons	32
5 Fonctionnalisation de surface par impact d'électrons lents.....	33
5.1 Fonctionnalisation de diamant hydrogéné par irradiation d'un film de benzylamine..	33
5.2 Réaction induite sur des précurseurs pour dépôt de matière assisté sous faisceau. ...	35
5.3 Structuration chimique d'une SAM de terphenyl-thiol.....	36
5.4 Approche microscopique de la Lithographie chimique par électron de basse énergie	38
6 Perspectives et Développements instrumentaux en cours et à venir	39
6.1 Projet HREELM (High Resolution Electron Energy Loss microscope)	39
6.2 Déménagement de l'ISMO et montage du tunnel ultra-vide.....	43
6.3 Adaptation au tunnel UHV d'un spectromètre IR pour études sous ultra-vide.....	44

7	Activités autour de la recherche.....	45
7.1	Activités d'enseignement.....	45
7.2	Rôle académique.....	46
8	Conclusion.....	48
	Références bibliographiques.....	49

LISTE DES ACRONYMES ET ABREVIATIONS

AES-SEM	Auger Electron Spectroscopy - Scanning Electron Microscopy
ATR-IR	Attenuated Total Reflectance-Infrared Spectroscopy
BzA	Benzylamine
DD	Dipolar Dissociation
DEA	Dissociative electron attachment
DI	Dissociative Ionization
FEBID	Focused Electron Beam Induced Deposition
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HREELM	High Resolution electron energy loss microscopy
HREELS	High Resolution electron energy loss spectroscopy
IPES	Inverse photon emission spectroscopy
IRAMIS	Institut Rayonnement Matière de Saclay
ISEELS	Inner Shell Electron Energy Loss Spectrometer
ISMO	Institut de Sciences Moléculaires d'Orsay
LEEM	Low Energy Electron Microscope
LERMA	Laboratoire d'Etudes du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères
LPS	Laboratoire de Physique des Solides
MEB-EDX	Microscope électronique à balayage- énergie dispersive de rayon X
MUA	Acide mercaptoundecanoïque
ND	Neutral Dissociation
NEXAFS	Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure
PEEM	Photoemission Electron Microscopy
QMS	Quadrupole mass spectrometer
SAM	Self Assembled Monolayer
SEM-EDX	Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SPEC	Service de Physique de l'Etat Condensé (UME 3680 CEA/CNRS)
STEM-EELS	Scanning Transmission Electron Microscopy – Electron Energy Loss Spectroscopy
STM	Scanning Tunneling microscope
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
TERS	Tip-Enhanced Raman Spectroscopy
TPT	Terphénylthiol
UHV	Ultra-High Vacuum
UPS	Ultra-violet photoelectron spectroscopy
XPS	X photoelectron spectroscopy

CURRICULUM VITAE

ACTIVITE DE RECHERCHE

- Depuis 2007 **Maître de Conférences** à l'Université Paris-Sud, devenue Université Paris-Saclay en 2019.
Ma recherche se déroule à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (UMR 8214), au sein de l'équipe SIM2D (Surfaces, Interfaces, Molecules & 2D Materials).
- 2006, 10 mois **Post-doc, Centre d'Analyse des Environnements Terrestre et Planétaires**, St- Maur des Fossés, France.
Travaux de modélisation d'un analyseur in situ de plasma interplanétaire. Direction M. Berthomier et Jean-Jacques Berthelier.
- 2003-2006 **Thèse à l'Observatoire de Paris-Meudon**, au Laboratoire Etude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique. Université de Cergy-Pontoise.
Interaction et formation d'hydrogène moléculaire sur la glace d'eau amorphe. Direction : Pr. J-L. Lemaire.

FORMATION

- 2006 Thèse en Astrophysique, LERMA, Univ. Cergy-Pontoise, France, Mention très honorable et félicitations du jury
- 2003 DEA: Astronomie, Astrophysique et Instrumentations Associées.
Institut d'Astrophysique de Paris (IAP), Univ. Pierre et Marie Curie, Observatoire de Paris-Meudon, Mention Assez Bien
- 2002 Maîtrise de Physique et applications, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, Mention Assez Bien

ROLE ACADEMIQUE

- Depuis 2019 Membre élu du **Comité National de la Recherche Scientifique de la section 04 du CNRS** : promotion DR2, Concours CRCN, évaluations CR, Evaluation d'Unités de recherches, ...
- Depuis 2020 Membre élu du **Conseil de Laboratoire** de l'ISMO.
- 2015-2020 Membre élu de la **CCSU du département de Chimie** de l'Univ. Paris-Sud
- 2011-2015 Membre élu du **conseil du département de Chimie** de l'Univ. Paris-Sud.
- 2008 Co-organisation de la conférence jointe EIPAM-LEEMI (Roscoff, France, mai 2008, 50 participants)

PROJETS ET CONTRATS

- 2021 ANR PIXyES Photodesorption Induced by UV-X-rays and Electrons on ice Surfaces. Coordinateur. M. Bertin (LERMA-Sorbonne Université). Partenaire ISMO
- 2019 et 2020 PI pour deux demandes de financement SESAME Projet HREELM - High Resolution Electron Energy Loss Microscope. Non obtenues.
- 2020 Co-PI Financement du Labex NANO Saclay Projet HREELM - High Resolution Electron Energy Loss Microscope (65k€). Porteur N. Barrett (CEA). Partenaire ISMO.
- 2019 PI projet du Labex PALM. Projet HREELM - High Resolution Electron Energy Loss Microscope (35k€)
- 2015 Participation au BQR de l'Université Paris-sud du projet Tunnel Ultra-Vide de l'ISMO (35 k€).
- 2014 ANR-DFG Internationale HREELM- High resolution electron energy loss microscopy based on ionization of cold atoms: a new tool for surface nanochemistry. German coordinator : G. Schönhense (Uni. Mainz). French partners: D. Comparat (LAC, Orsay), N. Barrett (CEA/IRAMIS/SPCSI). (Budget pour les partenaires Français: 1300k€, ISMO: 366k€) Coordinatrice Pr. A.Lafosse (ISMO). Partenaire ISMO.
- 2012 Contrat Labex PALM, ProDac. Protein-DNA complex and Low-Energy Electron. Coordinateur C. Sicard-Roselli, LCP, Orsay. Partenaire ISMO.
- 2011 Financement par la fédération LUMAT. Projet SONA Source d'électrons ultra-froids pour Nanofonctionalisation. 10 k€. Partenaire ISMO.
- 2011 C'Nano IdF SAMTOX. Fonctionnalisation électro-induite de couches auto-assemblées et élaboration de biocapteurs 3D. Coordinateur C.-M. Pradier, LRS-UPMC, Paris. (ISMO 40 k€). Partenaire ISMO.
- 2009-2012 ANR SURMOTT Isolants de Mott de surface sur des substrats semiconducteurs. Coordinateur D. Malterre, Institut Jean Lamour, Nancy. 2^{ème} Partenaire ISMO (montant alloué à l'ISMO 37 k€).
- 2020 **Délégation CNRS à mi-temps**
- 2013- 2014

RESEAU SCIENTIFIQUE INTERNATIONAL

- 2014-2018 et 2018-2020 Membre du Work Package 1 de l'action COST CM1301 Chemistry for Electron-Induced Nanofabrication (CELINA).
Partenaire de l'ITN ELENA: Low energy Electron driven chemistry for the advantage of emerging Nano-fabrication methods: Accueil de doctorants étrangers.
- 2010 Séjour dans le groupe du Pr. O. Ingólfson, Chemistry Department, University of Iceland, Reykjavík (Iceland), 3 semaines.
- 2010 Séjour dans le groupe du Pr. T. Field, Department of Physics and Astronomy, Queen's University, Belfast (Northern Ireland, UK), 10 jours.

Nom	Part personnelle et Co-encadrant	Projet	Publications
-----	----------------------------------	--------	--------------

Post-Doc

2017 1 an	Q. Wu	50 % N. Barrett (SPEC)	Chimie : modification et caractérisation dans un microscope à électrons lents	30 in prep , C23, C29, P4*
2012 2 ans	N. Kalashnyk	20 % L. Guillemot (ISMO)	Organisation et réactivité du Pérylène adsorbé sur Ag(110)	3 , C27, C28, C34
2012	O. Boulanouar	35 % C. Sicard (ICP)	Irradiation l'ADN en film de complexation sur graphite par impact d'électrons lents	C36*, C37
2011	F. Ferreira da Silva	35% C. Sicard (ICP)	Dégradation de l'ADN lyophilisé par impact d'électrons lents	C34*
2008	I. Martin	30 % A. Lafosse (ISMO)	Processus inélastiques d'impact d'électrons lents sur diamant hydrogéné	11, 20 , C47

ATER

2012	M. Warde	40% A. Lafosse (ISMO)	Chimie induite par électrons lents sur couches moléculaires auto-assemblées	
2009	E. Matar	50 % A. Lafosse (ISMO)	Processus d'impact d'électrons lents sur films moléculaires condensés	C45, P24

Thèse

2019-2020	M. Pinteau (UK) R. Tafrihi (Ic) A. Ratore (Ned)	4 mois 5 mois 4 mois A. Lafosse 50%	Réseau ITN ELENA: Electron impact induced chemistry on FEBID and EUVL relevant species	C22* P1, P2* 31 in prep
2015-2018	L. A. Sala	40 % A. Lafosse (ISMO)	Low-energy electron induced chemistry in supported molecular systems	4, 6 (31, 32 in prep) , C1-2, C23-25, C29*, C30, C32, P3-8
2012-2015	J. Houplin	40 % A. Lafosse (ISMO)	Structuration chimique induite et contrôlée par impact d'électrons lents sur films moléculaires supportés	5-7, 9-11 , C3-4, C6, C26, C30-34, C35*, C40, P8-P19*

Master Recherche

2020	J. Mallétoit M2.R. Chim.Phys	50% A. Lafosse	Chimie induite par électrons sur des composés utilisés en EUVL.	P1-P2 31 in prep
2015	L. A. Sala M2.R SERP-Chem	100%	Chimie induite par électrons sur des composés utilisés en FEBID	6
2012	J. Houplin. M2 R. Chim. Phys.	50 % A. Lafosse (ISMO)	Structuration chimique de couches auto-assemblées par électrons	11
2011	M. Bourdier M2. Mg Phys. Fond	50 % A. Lafosse (ISMO)	Structuration chimique de couches auto-assemblées par électrons	10

Autres

2019 2017 2014 2009	M1	Co-encadrement Julien Mallétoit, Mag chimie(50%) Encadrement Meryem Yar, M1 Chimie (50%) Co-encadrement de David Houdoux., Mag.Phys.Fond. (30%) Co-encadrement Justine Houplin, Mag.Phys.Fond. (50%)		5 10
2010-2018	Licence	2 étudiant·es en L3 Chimie, L3 Physique-Chimie 2 étudiant·es en L2 Chimie		

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Résumé:

23 Publications dans des revues à comité de lecture (31 publications) h-index =11

58 Présentations orales (21 en tant qu'orateur)

36 Posters

1 Brevet en cours d'évaluation

Thèse:

Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau à très basse température : formation de H₂ dans le milieu interstellaire. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00124797>.

Thèse, Observatoire de Paris-Meudon, Laboratoire Etude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique, Univ de Cergy-Pontoise. Soutenance : Observatoire de Paris, Paris 14^{ème}, 29 septembre 2006.

- Directeur : Pr. Jean-Louis Lemaire, LERMA, Cergy
- Rapportrice : DR. Christine Joblin CESR, Toulouse
- Rapportrice : DR Dominique Teillet-Billy LCAM, Orsay
- Examinatrice : Dr Cecilia Ceccarelli LAOG, Grenoble
- Examineur : Pr Stephen D. Price University College London
- Examineur : Pr Thierry Chiavassa PIIM, Marseille

Articles – Revues internationales à comité de lecture:

Article de revue (1)

- 1) R. Azria, A. Lafosse, L. Amiaud, Sh. Michaelson, A. Hoffman Hydrogenated Polycrystalline Diamond Films: Elastic and inelastic electron reflectivity *Progress in Surface Science* (2011) 86, 94–114 <https://doi.org.proxy.scd.u-psud.fr/10.1016/j.progsurf.2011.05.003>,

Articles (21)

- 2) R. Basalgète, R. Dupuy, G. Féraud, C. Romanzin, L. Philippe, X. Michaut, J. Michoud, L. Amiaud, A.Lafosse, J.-H. Fillion, M. Bertin. Complex Organic Molecules in protoplanetary disks: X-ray photodesorption from methanol-containing ices. Part 1 – Pure methanol ices, *Astronomy and Astrophysics*, *in press* (2021)
- 3) R. Basalgète, R. Dupuy, G. Féraud, C. Romanzin, L. Philippe, X. Michaut, J. Michoud, L. Amiaud, A.Lafosse, J.-H. Fillion, M. Bertin. Complex Organic Molecules in protoplanetary disks: X-ray photodesorption from methanol-containing ices. Part 2 – Mixed methanol-CO and methanol-H₂O ices, *Astronomy and Astrophysics*, *in press* (2021)
- 4) Mankos, Marian, Khashayar Shadman, Raphaël Hahn, Yan J. Picard, Daniel Comparat, Olena Fedchenko, Gerd Schönhense, Lionel Amiaud, Anne Lafosse, and Nick Barrett. Design for a High Resolution Electron Energy Loss Microscope. *Ultramicroscopy*, **207** (2019), 112848. doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.112848.
- 5) Kalashnyk, N., Amiaud, L., Dablemont, C., Lafosse, A., Bobrov, K., & Guillemot, L. Strain relaxation and epitaxial relationship of perylene overlayer on Ag(110). *The Journal of Chemical Physics*, **148** (2018) 21, 214702 <https://doi.org/10.1063/1.5027724>
- 6) Sala, L., Szymańska, I. B., Dablemont, C., Lafosse, A., & Amiaud, L. Response under low-energy electron irradiation of a thin film of a potential copper precursor for focused electron beam induced deposition (FEBID). *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9** (2018). 57–65 <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.8>
- 7) D. Houdoux, J. Houplin, L. Amiaud, A. Lafosse, C. Dablemont, Interfacial water on organic substrates at cryogenic temperatures: hydrogen bonding and quantification in the submonolayer regime, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 2304–2312 <https://doi.org/10.1039/C6CP03328H>
- 8) J. Houplin, C. Dablemont, L. Sala, A. Lafosse, L. Amiaud, 50 eV electron processing of terphenyl-thiol self-assembled monolayers: contributions of primary and secondary electrons, *Langmuir* **31** (2015) 50, 13528–13534 <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02109>

- 9) J. Houplin, L. Amiaud, C. Dablemont, A. Lafosse, DOS and electron attachment effects in the electron induced vibrational excitation of terphenylthiol SAMs, *Phys Chem Chem Phys* **17** (2015) 45, 30721-30728 <https://doi.org/10.1039/C5CP04067A>
- 10) L. Amiaud, J.H. Fillion, F. Dulieu, Momeni A., J.-L. Lemaire, Physisorption and desorption of H₂, HD and D₂ on amorphous solid water ice. Effect on mixing isotopologues on statistical population of adsorption sites. *Phys Chem Chem Phys*, (2015) 17(44), 30148–30157 <https://doi.org/10.1039/C5CP03985A>
- 11) J. Houplin, L. Amiaud, T. Sedzik, C. Dablemont, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, A. Lafosse A combined DFT / HREELS study of the vibrational modes of terphenylthiol SAMs, *Eur Phys Jour B* (2015), 69(9), 9 pp <https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60240-3>
- 12) L. Amiaud, J. Houplin, M. Bourdier, V. Humblot, R. Azria, C.-M. Pradier, A. Lafosse, Low-energy electron induced resonant loss of aromaticity: consequences on cross-linking in terphenylthiol SAMs *Phys Chem Chem Phys* **16** (2014) 3, 1050 – 1059 <https://doi.org/10.1039/C3CP53023J>
- 13) J. Houplin, L. Amiaud, V. Humblot, I. Martin, E. Matard, R. Azria, C.-M. Pradier, A. Lafosse, Selective terminal function modification of SAM driven by low-energy electrons (0-15 eV) *Phys Chem Chem Phys*. **15** (2013) 7220-7227. <https://doi.org/10.1039/c3cp43750g>
- 14) L. Amiaud, I. Martin, A. R. Milosavljević, Sh. Michaelson, A. Hoffman, R. Azria, A. Lafosse. Low-energy electron scattering on deuterated nano-crystalline diamond films – A model system for understanding the interplay between density-of-states, excitation mechanisms and surface versus lattice contributions. *Phys Chem Chem Phys* **13** (2011) 11495-11502. <https://doi.org/10.1039/C1CP20219G>
- 15) L.E. Kristensen, L. Amiaud, J.-H. Fillion, F. Dulieu, J.-L. Lemaire, H₂, HD, and D₂ abundances on ice-covered dust grains in dark clouds *Astronomy & Astrophysics*, **527** (2011) A44. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912124>
- 16) D. Dulieu, L. Amiaud, Congiu E., Fillion J.-H., Matar E., Momeni A., Pirronello V., Lemaire J.-L., Experimental evidence for water formation on interstellar dust grains by hydrogen and oxygen atoms *Astronomy & Astrophysics*, **512** (2010) A30 <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912079>
- 17) J.-H. Fillion, L. Amiaud, E. Congiu, F. Dulieu, A. Momeni, J.-L; Lemaire. D₂ desorption kinetics on amorphous solid water: from compact to porous ice films *Phys Chem Chem Phys*, **11** (2009) 4396-4402, <https://doi.org/10.1039/b822492g>
- 18) L. Amiaud, E. Matar, F. Dulieu, J.-H. Fillion, A. Momeni, J. L. Lemaire, Measurement of the Adsorption Energy Difference between Ortho- and Para-D₂ on an Amorphous Ice Surface *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 056101 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.056101>
- 19) L. Amiaud, F. Dulieu, J.-H. Fillion, A. Momeni, J. L. Lemaire, Interaction of atomic and molecular deuterium with a non-porous amorphous water ice surface between 8 and 30 KJ *Chem. Phys*, **127** (2007) 144709 <https://doi.org/10.1063/1.2746323>
- 20) L. Amiaud, J.-H. Fillion, S. Baouche, F. Dulieu, A. Momeni, J. L. Lemaire Interaction of D₂ with H₂O amorphous ice studied by temperature-programed desorption experiments. *J Chem. Phys*, **124** (2006) 094702 <https://doi.org/10.1063/1.2168446>
- 21) F. Dulieu, L. Amiaud, S. Baouche, A. Momeni, J.-H. Fillion, J.-L. Lemaire, Isotopic segregation of molecular hydrogen on water ice surface at low temperature *Chemical physics letters*, **404**, (2005)187 <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.01.044>

Actes de congrès avec comité de lecture (2)

- 22) I. Martin, L. Amiaud, R. Azria, A. Lafosse, Low-energy electron driven processes in ices: Synthesis Reactions and surface functionalization *1st National Conference on Electronic, Atomic, Molecular and Photonic Physics (CEAMPP 2008)*, 15-18 May, 2008, Zaječar (Serbia), *Facta Universitatis, Series: Physics, Chemistry and Technology*, **6** (2008) 89 – 98
- 23) L. Amiaud, F. Dulieu, S. Baouche, J.-H. Fillion, A. Momeni, J.-L. Lemaire, Isotopic segregation of molecular hydrogen on water ice surface at low temperature: Importance for interstellar grain chemistry *Symp. on Astrochemistry - From Laboratory Studies to Astronomical Observations, Honolulu, Hawaii, 2005, Astrochemistry: From Laboratory Studies to Astronomical Observations, AIP Conference Proceedings*, **855**(2006) 55-61,

Actes de congrès (7)

- 24) H. Chaabouni, L. Amiaud, F. Dulieu, A. Momeni, E. Matar, J.L. Lemaire Sticking of deuterium molecules onto non-porous amorphous water ice surface: Temperature dependence of the impinging molecules, *Molecules in Space & Laboratory, Paris*, (2007)

- 25) J.L. Lemaire, J.H. Fillion, F. Dulieu, A. Momeni, L. Amiaud, E. Matar, H. Chaabouni, E. Congiu and V. Pirronello, H, O and N interaction and reactivity on surfaces in laboratory and space *Molecules in Space & Laboratory, Paris*, (2007)
- 26) F. Dulieu, L. Amiaud, J.-H. Fillion, A. Momeni and J.L. Lemaire, Formation of D₂ on non-porous water ice surface: temperature dependence and internal energy of the molecule released in the gas phase. *Molecules in Space & Laboratory, Paris*, (2007)
- 27) L. Amiaud, J.H. Fillion, F. Dulieu, A. Momeni, J.L. Lemaire, Probing amorphous solid water by temperature programmed desorption experiments with molecular hydrogen: from compact to porous ices *Molecules in Space & Laboratory Paris*, (2007)
- 28) Momeni, A., L. Amiaud, F. Dulieu, S. Baouche, J. H. Fillion et J. L. Lemaire, Molecular hydrogen abundance on water ice grain mantles in dark clouds. From experimental results to interstellar medium. *SF2A Conf.* (2005), 397
- 29) Weber, R., L. Amiaud, A. Coffre, L. Denis, A. Lecacheux, C. Rosolen, C. Viou et P. Zarka, Digital implementation of a robust radioastronomical spectral analyzer : towards IIIZW35 reconquest. Proceedings of EUSIPCO 2004 conf., (2004) Vienna
- 30) Amiaud, L., S. Baouche, F. Dulieu, J. H. Fillion, A. Momeni et J. L. Lemaire, 2004 : Sticking Coefficient and Desorption Rate on Various Forms of Water Ice Films Under Interstellar Conditions. *SF2A Conf. 2004*, 487A. (2 pages.)

Autres publications

- 31) J.-L. Lemaire, J.-H. Fillion, F. Dulieu, A. Momeni, S. Baouche, V. Cobut, La formation de molécules dans le milieu interstellaire : À la recherche des mécanismes de formation de la molécule H₂ sur les grains de poussière interstellaire : l'expérience FORMOLISM *Actualité Chimique*, **315** (2008) 3

Publications en preparation:

- 32) W. Qiang, L. Sala, A. Lafosse, N. Barrett, L. Amiaud, Low energy electron control of micron scale chemical changes in self-assembled TPT layers. *In prep*
- 33) A. Rathore, M. Cipriani, C. Huang, L. Amiaud, C. Dablemont, A. Lafosse, O. Ingolfsson, D. De Simone, S. De Gendt. Electron-induced mechanisms in EUV-resist monomers and their implications on photoresist optimizations for EUV lithography. *ACS J. Phys. Chem. Letters*, *in prep*
- 34) L. Sala, L. Amiaud, C. Dablemont, G. Berthet, E. Scorsoni, S. Saada, J.-C. Arnault, A. Lafosse Electron-controlled grafting of sp²-carbon centers on hydrogenated CVD diamond films: mechanisms and effective cross section, *submitted to JPC*

Brevet

- 1) Source pulsée d'électrons et système d'analyse de surface comprenant une telle source Pulsée - FR2004444-92 INPI – 05/05/2020, *soumis*

Présentations orales (21)

Conférences internationales en tant qu'orateur (8)

- C1) L. Amiaud, L. Sala, I. B. Szymańska, C. Dablemont, A. Lafosse, New FEBID copper precursor under high vacuum for the study of chemical processes induced by low energy electron irradiation. Closing meeting COST CM1301 Action Chemistry for Electron Induced Nanofabrication (CELINA), Porto, Portugal. Sept. 2017
- C2) L. Amiaud, L. Sala, C. Dablemont, A. Lafosse Low energy electron (LEE) induced dissociation of deposited potential copper precursors for Focused Electron Beam Induced Deposition (FEBID) 3rd Annual Meeting of the COST CM1301 Action Chemistry for Electron Induced Nanofabrication (CELINA), Krakow (Pologne), 18 – 20 mai 2016
- C3) L. Amiaud, J. Houplin, C. Dablemont, A. Lafosse, Aromatic resist film chemical treatment using 50 eV electrons, 2nd CELINA COST Action Conference, (mai 2015) Bratislava, Slovaquie
- C4) L. Amiaud, J. Houplin, C. Dablemont, R. Azria, A. Lafosse, Low energy electron (0-50 eV) induced chemistry in aromatic self-assembled monolayer on gold, *DIET conference*, (2014) Pacific Grove, Californie
- C5) L. Amiaud, M. Bourdier, V. Humblot, R. Azria, C.M. Pradier, A. Lafosse, Low energy electron (0-20 eV) induced resonant processes in terphenyl-thiol SAMs *ECOSS 28 European Conference on Surface Science*

(2011) Wrocław, Pologne

- C6) L. Amiaud (**invited**) , J. Houplin, I. Martin, V. Humblot, C.M. Pradier, R. Azria, A. Lafosse, Low-energy electron (0-20 eV) induced degradation of 11-Mercapto-undecanoic acid SAMs. *Electron Induced Processing at the Molecular Level, EIPAM/PEIC* (2009) Trieste, Italie
- C7) L. Amiaud (**invited**), F. Dulieu, A. Momeni, J-H. Fillion, J.L. Lemaire, Thermally Programmed Desorption experiments at very low temperature (10-30K). Desorption and formation of molecular hydrogen on heterogeneous water ice surfaces of different porosity *ECCL meeting COST action CM0601* (March 2008) Lisbon, Portugal
- C8) L. Amiaud, F. Dulieu, S. Baouche, J.H. Fillion, A. Momeni, J.L. Lemaire Isotopic segregation of molecular hydrogen on water ice surface at low temperature : importance for interstellar grain chemistry *Interstellar Reactions : from gas phase to solids* (2005) Dresden, Allemagne

Conférences nationales en tant qu'orateur (2)

- C9) L. Amiaud, A. Momeni, F. Dulieu, S. Baouche, J.H. Fillion, J.L. Lemaire, Interaction of molecular hydrogen with amorphous Solid Water (ASW), *SF2A-2005: Semaine de l'Astrophysique Française*, 27 juin (2005) Strasbourg, France
- C10) L. Amiaud, F. Dulieu, S. Baouche, J.H. Fillion, A. Momeni, J.L. Lemaire, Interaction et formation de l'hydrogène moléculaire sur des surfaces de glace d'eau à très basse température : expérience FORMOLISM. *Colloque interdisciplinaire " interaction de l'hydrogène avec des surfaces "* (2005) Paris, France

Ateliers et séminaires en tant qu'orateur (10)

- C11) L. Amiaud, A. Lafosse, *ANR HREELM Project 1st year meeting*, février (2016), J. Gutenberg Institut, Mainz, Germany
- C12) L. Amiaud, A. Lafosse, ANR HREELM, *ANR 2014 Kick-off meeting*, janvier (2015), Paris.
- C13) L. Amiaud, A. Lafosse, *ANR HREELM Project kick-off meeting*, février (2015), ISMO, Orsay
- C14) L. Amiaud & 13 coauteurs, Evaluation AERES, Equipe E, thème couches moléculaires : auto-assemblage et fonctionnalisation. Décembre (2013)
- C15) L. Amiaud, J. Houplin, M. Wardé, C. Dablemont, R. Azria, A. Lafosse. Equipe SIREN (E). Journée perspectives ISMO, Thème matière carbonée , Interne laboratoire, Contenu en Hydrogène de matériaux carbonés, (films de diamant synthétiques), janvier (2013)
- C16) L. Amiaud, R. Azria, A. Lafosse Interaction électrons lents (0-20 eV) / Interfaces. Surfaces préparées de semi-conducteurs et Films moléculaires. Séminaire interne équipe E, ISMO, (2012)
- C17) L. Amiaud Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau à très basse température: Formation de H₂ dans le milieu interstellaire, Centre des Environnements terrestres et Planétaires, CETP, Avril (2007), Saint-Maur-des-Fossés.
- C18) L. Amiaud. Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau à très basse température: Formation de H₂ dans le milieu interstellaire Lab. des Collisions Atomiques et Moléculaires, avril (2007), Orsay
- C19) L. Amiaud. Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau à très basse température: Formation de H₂ dans le milieu interstellaire Service d'Aéronomie, avril (2007), Verrières-le-Buisson
- C20) L. Amiaud. Formation et interaction de l'hydrogène sur des glaces d'eau Séminaire Institut d'Astrophysique Spatiale, IAS, avril (2006), Orsay
- C21) L. Amiaud, L. Denis, P. Zarka Estimation des capacités de traitement temps réel d'une chaîne d'acquisition en radioastronomie. *Workshop « Projets et R & D en Radioastronomie »* (2003)

Conférences internationales – co-auteur (36)

- C22) M. Pinte, N. Mason, L. Amiaud, A. Lafosse, A velocity map imaging analysis of Fe(CO)₅, W(CO)₆ and electron stimulated desorption in AuMe₂(acac), *International Symposium on Molecular Spectroscopy, Champaign-Urbana, Illinois*, June (2019)
- C23) L. Sala, Q. Wu, C. Lubin, C. Dablemont, C. Mathieu, L. Amiaud, N. Barrett, A. Lafosse, Tuning the properties of molecular organic layers at the micron-scale using low-energy electrons *ELENA in IMEC, Leuven*. 2019
- C24) L. Sala, L. Amiaud, C. Dablemont, A. Lafosse. Ammonia ices under low-energy electron irradiation - Towards quantitative desorption rates and effective cross sections *31th International Conference on Photonic Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC) Deauville*, France, 2019

- C25) L. Sala, D. Houdoux, L. Amiaud, C. Dablemont, A. Lafosse, *1st Elena conference (ITN COST ELENA), Varsovie (Pologne) 2018*
- C26) C. Dablemont, D. Houdoux, J. Houplin, L. Amiaud, A. Lafosse, *Water surface wetting at very first stages of deposition: quantification and interactions, Århus (Danemark), 34th European Conference on Surface Science (ECOSS 34), 2018*
- C27) K. Bobrov, N. Kalashnyk, L. Guillemot, C. Dablemont, A. Lafosse, L. Amiaud, 15th European vacuum Conference (EVC-15), Genève, Suisse, 2018.
- C28) N. Kalashnyk, L. Amiaud, C. Dablemont, A. Lafosse, K. Bobrov, L. Guillemot E-MRS Spring Meeting 2018, Strasbourg (France)
- C29) L. Sala, L. Amiaud, Q. Wu, C. Dablemont, A. Lafosse, Ammonia ices under low-energy electron irradiation. Journées de la Fédération de Chimie Physique de Paris-Saclay. Sep. 2017
- C30) L. Sala, J. Houplin, C. Dablemont, L. Amiaud, A. Lafosse, Electron-Induced Chemistry in Molecular Solids 12th European Conference on Atoms, Molecules and Photons (ECAMP), Frankfurt am Main (Allemagne), 5 – 9 Septembre 2016
- C31) C. Dablemont, D. Houdoux, J. Houplin, L. Amiaud, A. Lafosse *Water surface wetting at very first stages of deposition: quantification and interactions*, 6th Focused Electron Beam Induced Processing (FEBIP) workshop, Vienna (Autriche), 4 – 8 Juillet 2016
- C32) C. Dablemont, L. Amiaud, A. Lafosse, D. Houdoux, J. Houplin, L. Sala *L'eau : sonde des fonctions chimiques terminales d'une interface* 16^e Colloque Pluridisciplinaire d'Orsay, Orsay, 17 mars 2016
- C33) J. Houplin, L. Amiaud, C. Dablemont, T. Sedzik, D. Houdoux et A. Lafosse. Monocouches auto-assemblées (SAMs) – Aux limites de la spectroscopie vibrationnelle HREELS; *Séminaire de l'ISMO, 25 novembre 2014*.
- C34) N. Kalashnyk, M. Debiossac, J. Houplin, L. Amiaud, K. Bobrov, C. Dablemont, L. Guillemot, H. Khemliche, A. Lafosse, A. Momeni, et P. Roncin. Effect of aging on the stability of perylene self-assembly on Ag(110) surface 30th European Conference on Surface Science (ECOSS30), Antalya (Turquie), 1^{er}-5 septembre 2014.
- C35) J. Houplin, L. Amiaud, C. Dablemont, V. Humblot, R. Azria, C.-M. Pradier, et A. Lafosse Diffusion inélastique d'électrons lents sur des SAMs de terphénylthiol 14^{èmes} Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes (JFJPC 14), 14-18 octobre (2013) Fréjus (France).
- C36) O. Boulanouar, L. Amiaud, M. Fromm, Sicard-Roselli, L. Sanche, A. Lafosse Desorption of neutral DNA subunits under low-energy electron irradiation below electronic excitation threshold. *Nano-IBCT 2013 Radiation damage of biomolecular systems: Nano-scale insights into Ion-Beam Cancer Therapy*, 20-24 Mai (2013), Sopot, Poland.
- C37) O. Boulanouar, L. Amiaud, C. Sicard-Roselli, M. Fromm, L. Sanche, A. Lafosse Desorption of neutral DNA subunits under low-energy electron irradiation below electronic excitation threshold. *12th International Workshop on Radiation Damage to DNA, 2-7 June (2012)*, Prague (Czech Republic)
- C38) L. Amiaud, Sh. Michaelson, A. Hoffman, R. Azria, A. Lafosse Low-energy electron scattering on H/D-terminated nano- and micro-crystalline CVD diamond films – Characterization of vibrational modes 2012 E-MRS Spring meeting - Symposium K on « Surface modifications of carbon-related materials II », May 14th – 18th (2012) Strasbourg (France)
- C39) L. Amiaud, M. Bourdier, V. Humblot, R. Azria, C.M. Pradier, A. Lafosse SASP 2012, XVIIIth Symposium on Atomic, Cluster, and Surface Physics, Alpe d'Huez (France), January 22nd – 27th 2012 *Low energy electron (0-20 eV) induced resonant processes in terphenyl-thiol SAMs*
- C40) L. Amiaud, J. Houplin, R. Azria, et A. Lafosse Low-energy (0-20 eV) electron beam for chemical control in surface modification *Workshop on cold beams: ultra-COLD gas for Bright Electron and Monochromatic ion Source*, ,octobre (2012) Nîmes, France
- C41) L. Amiaud, J. Houplin, V. Humblot, C.-M. Pradier, R. Azria, et A. Lafosse *Towards layer by layer chemical modifications of SAMs; ECCL12, Final meeting of the COST Action CM0601 on Electron Controlled Chemical*, Mai (2012) Stykkishólmur (Iceland)
- C42) L. Amiaud, R. Azria, A. Lafosse Electron (< 20 eV) induced chemistry in molecular solids XXIV International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC), July 27-August 2 (2011) Belfast (Irlande du Nord, UK)
- C43) L. Amiaud, R. Azria, A. Lafosse, Towards Chemically Controlled Electron Induced Lithography? *Workshop 'Monochromatic ion and electron beams: new sources and applications'*, February 10th (2011) Orsay, France
- C44) Lafosse, F. Ferreira da Silva, L. Amiaud, L. Sanche, C. Sicard-Roselli Low-energy electron induced damages – A chemical & physical approach dealing with model systems. *RADAM 2010, 7th International Conference on Radiation Damage in Biomolecular Systems*, 30th June – 4th July (2010), Madrid , Spain

- C45) L. Amiaud, V. Humblot, E. Matar, R. Azria, C.-M. Pradier, A. Lafosse Selective terminal function modification of SAM driven by low-energy electron (0-15 eV) *ECOSS 27, European Conference on Surface Science*, August 29th – September 3rd (2010), Groningen (Pays Bas)
- C46) Lafosse, L. Amiaud, N. Rougeau, D. Teillet-Billy, S.A. Haughey, T.A. Field Selective fragmentation of bifunctional organic compounds induced by low-energy electrons *ECCL 2010 meeting, 3rd meeting of COST Action CM0601*, 23rd-27th August (2010) Sterdyń (Poland)
- C47) Martin, L. Amiaud, V. Humblot, R. Azria, C.M. Pradier, A. Lafosse Low-energy electron induced degradation of 11-Mercapto-undecanoic acid SAMs. *ECCL09, Annual meeting of the COST Action CM0601 on Electron Controlled Chemical Lithography* 4-9 June (2009) Istanbul, Turkey
- C48) L. Amiaud, R. Azria, A. Lafosse Low-Energy Electron Driven Processes In Ices: Decomposition & Synthesis Reactions. *Inaugural meeting of WG2 COST CM0805 The Chemical Cosmos / Astrosurf*, June 15-17th (2009), London, UK
- C49) A. Lafosse, I. Martin, M. Bertin, L. Amiaud, and R. Azria Low-energy electron driven processes in ices: Surface Functionalization and Synthesis Reactions, *1st National Conference on Electronic, Atomic, Molecular and Photonic Physics (CEAMPP 2008)* 15-18 May (2008) Zaječar (Serbia)
- C50) I. Martin, M. Bertin, L. Amiaud, R. Azria, A. Lafosse *Electron induced reactivity in condensed films of carboxylic acids, pure and mixed with ammonia Joint CAMS/European Workshop*, November 20-21th (2008), Perth, Australia
- C51) I. Martin, L. Amiaud, R. Azria, A. Lafosse Electron induced controlled decarboxylation of condensed acids RCOOH *Research Conference "Chemical control with electrons and photons", European Science Foundation and the Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (FWF), in partnership with the Leopold Franzens-Universität Innsbruck (LFUI), Universitätszentrum*, 22-28 November (2008) Obergurgl (Autriche)
- C52) I. Martin, M. Bertin, L. Amiaud, R. Azria, A. Lafosse Electron driven processes in ices: Surface Functionalization and Synthesis Reactions. *2nd International Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing (FEBIP)*, July 7-8, (2008) Thun, Switzerland
- C53) A. Giuliani, M. Bertin, L. Amiaud, I. Martin, A. Bagag, A. Lafosse, and R. Azria Low energy electron interactions with a model peptide. *LEEMI-EIPAM'08 (Low-energy Electron Molecule Interaction - Electron Induced Processes At the Molecular Level)*, 07th-11th May (2008), Roscoff (France)
- C54) Momeni F. Dulieu L. Amiaud J.-H. Fillion J.L. Lemaire V. Pirronello E. Matar. Experimental evidence of water formation on amorphous ice *New Astronomical Challenges in surface science, Heriot-Watt Univ.*, Jun (2007), Edinburgh, UK
- C55) L. Amiaud L. E. Matar, F. Dulieu, J.H. Fillion, A. Momeni, J.L Lemaire Formation of H₂ et H₂O on amorphous water ice substrate *Molecular databases for Herschel, ALMA and SOFIA*, Dec (2006), Leiden, Netherlands
- C56) L. Amiaud L. E. Matar, F. Dulieu, J.H. Fillion, A. Momeni, J.L Lemaire Etude expérimentale de la formation de H₂ et H₂O sur des glaces d'eau *Colloque PCMI*, Oct (2006), Grenoble, France
- C57) L. Amiaud, S. Baouche, F. Dulieu, J-H Fillion, A. Momeni, J-L Lemaire Effet isotopique dans l'adsorption et la désorption de l'hydrogène moléculaire sur de la glace d'eau poreuse entre 12 et 35 K. *Colloque PCMI*, Septembre (2004) Gerardmer
- C58) L. Amiaud, L. Denis, and P. Zarka, Estimation des capacités de traitement temps réel d'une chaîne d'acquisition en radioastronomie, *workshop "Projets et R & D en Radioastronomie"*, (2003) Nancy.

Présentations par affiche (36)

- P1) R. Tafrishi, J. Malletroit, C. Dablemont, O. Ingólfsson, L. Amiaud, A. Lafosse. *Low energy electrons (5 -15 eV) processing of condensed methyl acetate: a relevant compound for EUV lithography*, *POSMOL Belgrad*, 2019.
- P2) R. Tafrishi, J. Malletroit, C. Dablemont, L. Amiaud, A. Lafosse, O. Ingólfsson, *Low Energy Electrons in Dissociation of TFMAA as a monomer in EUVL technique: gas phase and surface study*, *ELENA 2019 in IMEC*, Leuven
- P3) L. Sala, L. Amiaud, C. Dablemont, A. Lafosse, *Grafting Unsaturated Carbon Groups on Hydrogenated Diamond Under Low-Energy Electron Irradiation*. *ECOSS (2017) Hungary*.
- P4) Q. Wu, A. Lafosse, L. Amiaud, L. Sala, N. Barrett, C. Mathieu, C. Lubin, *Chemical modification induced by microscopic low energy electron beam on self-assembled monolayers*. *ECASIA 2017, Montpellier, France*, (2017)
- P5) L. Sala, L. Amiaud, C. Dablemont, A. Lafosse. *Low energy electron induced reactivity in supported benzylamine films*. *Journée de l'Ecole Doctorale Molécules, Matériaux, Instrumentation et Bisosystèmes (2MIB) de Paris Saclay, Saclay, 8 novembre 2016*

- P6) L. Sala, L. Amiaud, C. Dablemont, A. Lafosse 7th International Meeting on Atomic and Molecular Physics and Chemistry (IMAMPC), Le Havre (France), 27 – 30 Juin 2016. *Low-energy electron induced chemistry of benzoic acid deposited on self-assembled monolayers (SAMs)*
- P7) L. Sala, L. Amiaud, C. Dablemont, A. Lafosse The Hydride Toolbox, Paris (France), 12 – 15 Décembre 2016 *Low energy electron induced processes in ammonia pure ice*
- P8) L. Amiaud, L. Sala, J. Houplin, C. Dablemont, A. Lafosse 6th Focused Electron Beam Induced Processing (FEBIP) workshop, Vienna (Autriche), 4 – 8 Juillet 2016 *Chemical response of aromatic negative resist film to electron irradiation*
- P9) Houplin, L. Amiaud, C. Dablemont, A. Lafosse Resonant low energy (< 20 eV) electron attachment on model aromatic Self-Assembled Monolayers *Low-energy electrons: Lithography, Imaging, and Soft Matter workshop (LEELIS)* 4–5 novembre (2014) Amsterdam (Pays-Bas),
- P10) C. Dablemont, J. Houplin, L. Amiaud, A. Lafosse Chemical modifications induced by electron irradiation (≤ 50 eV) of model aromatic Self-Assembled Monolayers - The key role of the incident energy. *Low-energy electrons: Lithography, Imaging, and Soft Matter workshop (LEELIS)* 4–5 novembre (2014) Amsterdam (Pays-Bas),
- P11) J. Houplin, L. Amiaud, C. Dablemont, R. Azria, A. Lafosse Structuration chimique de surface induite et contrôlée par impact d'électrons lents sur films moléculaires supportés. *Journées de l'Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud*, 1^{er} – 2 octobre (2014), Orsay,
- P12) J. Houplin, L. Amiaud, C. Dablemont, R. Azria, A. Lafosse Low energy electron inelastic scattering on aromatic Self-Assembled Monolayers; *11th International Conference on the Structure of Surfaces (ICSOS-11)*, 21-25 juillet (2014) Univ. of Warwick, Coventry (UK)
- P13) L. Amiaud, J. Houplin, C. Dablemont, R. Azria, A. Lafosse. Detection of electronic attachment with HREELS: route to chemically controlled electron induced chemistry in molecular films; *11th International Conference on the Structure of Surfaces (ICSOS-11)*, 21-25 juillet (2014) Univ. of Warwick, Coventry (UK)
- P14) L. Amiaud, J. Houplin, C. Dablemont, R. Azria, A. Lafosse Low energy electron inelastic scattering on aromatic Self Assembled Monolayers; *Chemistry for ELectron-Induced NANofabrication (CELINA 2014), the first meeting of COST Action CM1301*, 19-22 mars (2014) Erlangen (Germany)
- P15) J. Houplin, L. Amiaud, C. Dablemont, R. Azria, A. Lafosse Structuration chimique d'interfaces moléculaires induite et contrôlée par impact d'électrons lents *22^e Colloque Jeunes Chercheurs « Alain BOUYSSY »*, 13 février (2014) Orsay
- P16) J. Houplin, L. Amiaud, V. Humblot, C.-M. Pradier, R. Azria, A. Lafosse Structuration chimique de surface induite et contrôlée par impact d'électrons lents sur films moléculaires supportés; *Journées de l'Ecole Doctorale de Chimie de PARIS-SUD (ED 470)*, septembre (2013), Université de Paris-Sud, Orsay.
- P17) L. Amiaud, J. Houplin, V. Humblot, R. Azria, C.-M. Pradier, A. Lafosse Toward control of surface chemical transformations by low energy electrons irradiation (0-20 eV). Results on self-assembled monolayer;. *PASI 2013 – Workshop on Particle – Surface interactions: from surface analysis to materials processing*, 3-5 June (2013), Luxembourg,
- P18) L. Amiaud, J. Houplin, V. Humblot, R. Azria, C.-M. Pradier, A. Lafosse Chemical selectivity in self-assembled monolayer modification induced by low energy electron irradiation *International conference on Nanoscience + Technology 2012*, July (2012), Paris, France.
- P19) J. Houplin, L. Amiaud, V. Humblot, C.-M. Pradier, R. Azria, A. Lafosse. Neutral fragment desorption induced by low-energy electron (0-20 eV) irradiation upon terphenyl-thiol SAMs *ECCL12, Final meeting of the COST Action CM0601 on Electron Controlled Chemical*, May (2012) Stykkishólmur, Iceland).
- P20) O. Boulanouar, L. Amiaud, M. Fromm, Sicard-Roselli, L. Sanche, A. Lafosse Neutral products desorption from DNA thin films induced by low-energy electrons (0.5-10 eV). *Nano-IBCT 2011 Radiation damage of biomolecular systems: Nano-scale insights into Ion Beam Cancer Therapy*, 2-6th October (2011), Caen, France.
- P21) O. Boulanouar, L. Amiaud, A. Lafosse, L. Sanche, C. Sicard-Roselli Gold nanoparticles (GNP) and DNA radiosensitization in solution: impact of the DNA close-environment and the GNP-DNA interaction *International Workshop on radiosensitization – From fundamental processes involved in radiosensitization to biological applications (dans le cadre du projet RTRA LEEPAR)*, 2-3 décembre (2010), Orsay, France.
- P22) L. Amiaud, L. Sanche, F. Ferreira da Silva, C. Sicard-Roseli, A. Lafosse Low-energy electron induced damages: A chemical & physical approach dealing with model systems. *15^{ème} Journées d'Etudes de la Chimie sous rayonnement (JECR 2010)*, 26-28 Mai, (2010), Bordeaux (France)
- P23) F. Ferreira da Silva, L. Amiaud, A. Lafosse, C. Sicard-Roselli, L. Sanche Interaction électrons de basse énergie avec des complexes ADN-nanoparticules d'or. *PAMO – JSM 2010 Colloque commun de la division physique atomique, moléculaire et optique de la société française de physique et des journées de spectroscopie moléculaire*, 29 juin-2 juillet (2010) Orsay (France)

- P24) L. Amiaud, V. Humblot, E. Matar, R. Azria, C.-M. Pradier, A. Lafosse Les électrons lents comme outils pour la modification sélective des propriétés physico-chimiques d'une couche moléculaire auto-assemblée. *Matinée C'Nano IdF, présentation de l'état d'avancement des projets financés dans le cadre des programmes de recherche 2008 et 2009*, Ecole Centrale Paris, Lundi 15 mars (2010).
- P25) L. Amiaud, V. Humblot, S. Boujday, R. Azria, C.M. Pradier, A. Lafosse Fonctionnalisation électro-induite de couches auto-assemblées et élaboration de biocapteurs 3D. *XVIIth Symposium on Atomic, Cluster and Surface Physics 2010*,
- P26) F. Ferreira da Silva, L. Amiaud, C. Sicard-Roseli, A. Lafosse, L. Sanche LEEP PAR project: a combined physical, chemical and biological study of DNA radiosensitization by gold nanoparticles and chemotherapeutic agents. January 24 – 29th (2010)
- P27) I. Martin, L. Amiaud, V. Humblot, R. Azria, C.-M. Pradier, A. Lafosse Low-Energy Electron (0-20 eV) induced degradation of 11-Mercapto-undecanoic acid SAMs. *European Conference on Surface Science (ECOSS 26)*, Aug 30th–Sept 04th (2009), Parma (Italy)
- P28) L. Amiaud, R. Azria, A. Lafosse Low-Energy Electron Driven Processes In Ices: Decomposition & Synthesis Reactions. *Inaugural meeting of WG2 COST CM0805 The Chemical Cosmos / Astrosurf*, , June 15-17th (2009). London (UK)
- P29) J.-H. Fillion L. Amiaud E. Congiu F. Dulieu A. Momeni J.-L. Lemaire. Amorphous Solid Water probed tTPD: from compact to porous ice films *Faraday discussion 141 : Water - From Interfaces to the Bulk, Heriot-Watt University, Aug (2008), United Kingdom*
- P30) M. Berthomier, J.-J. Berthelier, D. Fontaine, L. Amiaud. High-time resolution particle instrumentation for cross-scale coupling studies in Earth's plasma sheet. *Geophysical Research Abstracts, Vol. 9, 07692, 2007, Vienne (2007) Austria*.
- P31) Fillion, J. H., L. Amiaud, F. Dulieu, A. Momeni, S. Baouche et J. L. Lemaire Experimental studies of H₂ and D₂ interaction with water ice films. *IAU Symposium 231 (2005). Asilomar USA*
- P32) Amiaud, L., F. Dulieu, J. H. Fillion, A. Momeni et J.L. Lemaire H₂ adsorbé sur les manteaux de glace d'eau. *Atelier Formation Stellaire et Planétaire (2005) Marseille*
- P33) Amiaud, L., S. Baouche, F. Dulieu, J. H. Fillion, A. Momeni et J. L. Lemaire Laboratory studies of D₂ formation on water ice films under interstellar conditions. *ECAMP8 (2004) Rennes*.
- P34) Fillion, J. H., L. Amiaud, S. Baouche, F. Dulieu, A. Momeni et J. L. Lemaire, Etude de la formation d'hydrogène moléculaire : l'expérience FORMOLISM. *Colloque PCMI, (2004) Gerardmer*
- P35) Amiaud, L., S. Baouche, F. Dulieu, J. H. Fillion, A. Momeni et J. L. Lemaire, Effet isotopique dans l'adsorption et la désorption de l'hydrogène moléculaire sur de la glace d'eau poreuse entre 12 et 35 K. *Colloque PCMI (2004) Gerardmer*
- P36) Amiaud, L., A. Momeni, F. Dulieu, S. Baouche, J. H. Fillion et J. L. Lemaire, Interaction of molecular hydrogen with Amorphous Solid Water (ASW). *SF2A (2005). Strasbourg*

Chimie induite au sein de films moléculaires par impact d'électrons de basse énergie.

Au cours de ma carrière, je me suis spécialisé dans l'étude expérimentale multi-technique des processus physico-chimiques sur des surfaces et interfaces, plus précisément l'adsorption, la désorption et la réactivité d'atomes ou de molécules jusqu'à quelques dizaines d'atomes. Ces processus peuvent être spontanés ou induits par une action extérieure, comme le chauffage ou l'irradiation par des photons ou des électrons. En cherchant à décrire ces processus, j'ai pu apporter une contribution dans plusieurs disciplines.

Lors de mon doctorat en Astrophysique au LERMA à l'Université de Cergy-Pontoise, je me suis attaché à l'étude expérimentale et à la modélisation de l'interaction de l'hydrogène, atomique ou moléculaire, avec des surfaces de glace d'eau pour mieux comprendre la contribution à la dynamique du milieu interstellaire de la formation de H₂ par catalyse hétérogène (Partie 2). Ce travail à la frontière entre l'astrophysique et la chimie-physique s'est déroulé autour d'un dispositif expérimental à la mise au point duquel j'ai grandement contribué. Le développement de ce type de dispositifs sous ultraviolet, dédiés à la physico-chimie des surfaces, sera aussi un élément marquant de mon activité à Orsay. Après un post-doctorat au Centre d'Etudes des Environnements Terrestres et Planétaires, où j'ai travaillé sur la simulation des trajectoires des électrons pour l'instrumentation spatiale dédiée à l'analyse in-situ de plasmas interplanétaires, j'ai rejoint le LCAM devenu ensuite l'ISMO à l'Université Paris-Saclay en 2007.

Mon travail de recherche consiste depuis à utiliser les techniques de sciences des surfaces afin d'identifier et quantifier les mécanismes physico-chimiques impliqués dans l'évolution de films moléculaires sous irradiation, et notamment le rôle joué par les électrons secondaires de basse énergie (Partie 3). Cette thématique concerne un large spectre de problématiques, entre autres la chimie du milieu interstellaire (Partie 4), la radio-sensibilisation, la fonctionnalisation de surfaces et la lithographie (Partie 5). Deux spécificités de mon approche sont l'utilisation de la spectroscopie par perte d'énergie d'électrons lents haute résolution (HREELS) et l'irradiation électronique à très basse énergie (0-25 eV). Je poursuis actuellement les développements expérimentaux et m'implique dans le développement d'un nouvel instrument, le HREELM (Partie 6). Je présente également en fin de manuscrit mes activités autour de la recherche (Partie 7).

1 PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES AUX INTERFACES ET SUR DES FILMS MOLECULAIRES- APPROCHES EXPERIMENTALES.

1.1 PHYSICO-CHIMIE DANS DES MILIEUX COMPLEXES

L'étude des processus physico-chimiques élémentaires sur des surfaces apporte des informations pour répondre aux besoins de domaines variés. Des grandeurs quantitatives expérimentales associées à des processus clefs sont nécessaires pour alimenter notre compréhension de la dynamique de

nombreux milieux : milieu interstellaire et environnements planétaires soumis à des rayonnements, couches moléculaires auto-assemblées et résines lithographiques par exemple. Ces milieux ont en commun des systèmes moléculaires condensés sur des surfaces, qui évoluent sous influence d'une action extérieure. Les calculs théoriques permettent d'obtenir certaines des grandeurs attendues, comme les barrières de réaction et les bilans d'énergie. Ils sont cependant encore limités à la modélisation de petits systèmes avec une prise en compte de l'environnement réduite. L'implémentation d'un grand nombre de processus pour simuler un système complexe impose de fortes approximations. Ils ne parviennent pas à rendre compte de toute la complexité d'un système réel où de nombreux processus contribuent, parfois à des échelles de temps ou d'énergie très différentes. Les mesures expérimentales dans des systèmes modèles représentatifs des milieux réels permettent d'explorer les complexités inaccessibles à la théorie, et visent idéalement à isoler et quantifier les processus clefs qui imposent le rendement et la cinétique globale. Elles servent ainsi à alimenter les travaux théoriques sur des systèmes bien caractérisés et orienter la définition de nouveaux procédés expérimentaux.

1.2 APPROCHES EXPERIMENTALES EN LABORATOIRE

Pour atteindre les objectifs d'obtenir des grandeurs utiles sur des systèmes modèles, une expérience de laboratoire vise à contrôler au mieux les conditions au moyen de deux outils principaux : l'ultra-vide poussé (UHV) et la cryogénie. L'UHV consiste à maintenir une pression dans la gamme 10^{-10} mbar afin de conserver une surface réactive ou des espèces radicalaires durant un temps suffisamment long pour être étudiées¹. La cryogénie a deux objectifs. Elle permet la croissance par condensation de films moléculaires : analogues de glaces interstellaires, précurseurs de résines lithographiques, fragments d'un composé plus complexe... Elle permet aussi de bloquer, afin de mieux isoler les contributions individuelles, les processus aux barrières d'activation facilement franchies thermiquement, comme la désorption, la diffusion et certaines excitations.

1.3 DETECTION DES ESPECES

Les objets étudiés, les surfaces et les films moléculaires, constituent l'interface entre le milieu condensé et la phase gaz. La détection peut donc être réalisée dans les deux phases.

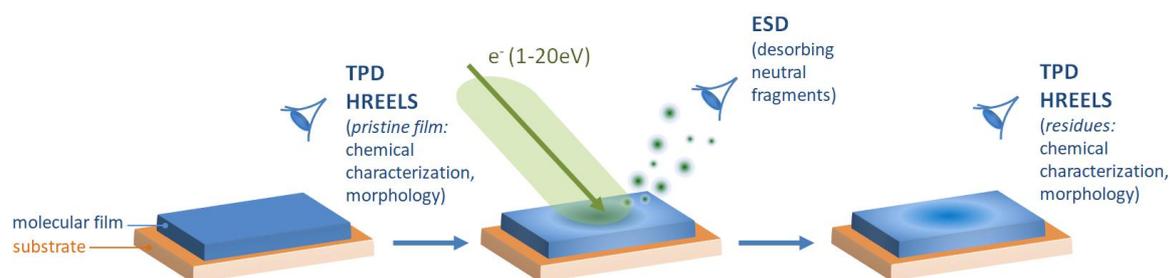


Figure 1-1 Les interfaces et les films moléculaires sont observés en phase gaz par des expériences TPD ou ESD, ou sur la surface par spectroscopie (HREELS notamment).

¹ En UHV, le taux d'impact des espèces issues de la phase gaz sur une surface est tel qu'on estime qu'il faut environ 10^4 secondes pour que tous les atomes d'une surface aient connu une interaction avec la phase gaz. En pratique, le caractère aléatoire des impacts et de leurs conséquences donne une stabilité des surfaces réactives de l'ordre de la journée.

1.3.1 Détection en phase gaz

La détection des espèces en phase gaz est réalisée au moyen d'un spectromètre de masse à quadrupôle (QMS). On cherche le plus souvent à la faire au voisinage de la surface pour augmenter le signal en sa provenance par rapport au bruit issu de la composition du vide résiduel. La principale technique qui permet d'analyser quantitativement les espèces sur les surfaces est la désorption programmée en température (TPD), au cœur de 7 des 8 publications issues directement de mes travaux de thèse[1]–[7]. Lorsque la désorption est stimulée par irradiation électronique et non par montée de température, il s'agit alors d'expérience ESD (Electron Stimulated Desorption) utilisée dans les travaux [8]–[12]. TPD et ESD sont présentées plus en détails en partie 3.4. L'ESD est beaucoup plus délicate à mettre en place qu'une TPD, elle est une des spécificités des travaux que je mène. Elle nécessite d'isoler électriquement un échantillon transférable, mais d'être capable de compter les charges qui l'atteignent. Il doit de plus rester en bon contact thermique. Il faut aussi travailler sous blindage magnétique pour ne pas perturber les trajectoires des électrons de basse énergie. Durant une TPD, les espèces libérées en phase gaz sont quasi-exclusivement des neutres. En ESD, elles peuvent être neutres ou ioniques (cf paragraphe 3.4.1). Si les ions sont en général plus faciles à détecter dans la phase gaz, ils présentent une barrière de désorption plus grande. Notre QMS est adapté à la détection des neutres afin de relier les expériences TPD et ESD, et être sensibles à davantage de processus induits par impact d'électrons.

La TPD et l'ESD sont des mesures destructrices. En fin d'expérience, l'objet d'étude est désorbé complètement (TPD) ou partiellement et altéré (ESD). Il est donc nécessaire d'avoir des protocoles de préparation des échantillons très reproductibles. La spectroscopie de surface présentée partie suivante altère très peu l'objet étudié. Elle permet de vérifier la qualité d'un échantillon, et de contrôler son évolution après une irradiation.

1.3.2 Détection en surface

La détection des espèces sur les surfaces est réalisée dans mon expérience par spectroscopie HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy - cf paragraphe 3.3) qui est une technique de spectroscopie vibrationnelle très sensible à la surface (premiers nanomètres), dans une large bande (de 10 meV à 2 eV, soit 80 à 16000 cm^{-1}), avec une résolution de 40 cm^{-1} . Bien que très contraignante, cette technique reste très attractive car elle permet de sonder, en plus de la signature vibrationnelles à la surface, les processus élémentaires d'interaction électrons-surface à l'origine des transformations chimiques induites par irradiation électronique. La spectroscopie IR d'absorption en incidence rasante (IRRAS), bien moins sensible, peut permettre des caractérisations plus rapides et offre une meilleure résolution spectrale, c'est pourquoi je mène le développement d'un spectromètre IR sous UHV au laboratoire (cf. paragraphe 6.3).

2 ABSORPTION, DESORPTION ET FORMATION DE MOLECULES SUR DES SURFACES. MESURES QUANTITATIVES PAR TPD.

Cette partie illustre l'emploi de la technique TPD pour obtenir une description quantitative de la présence et de l'évolution d'une ou plusieurs espèces sur une surface. Les conditions de formation des dépôts qui constituent le film support et les espèces ajoutées, ainsi que leur histoire thermique influent sur ces quantités. Dans ces études, les grandeurs importantes comme le coefficient de collage, les barrières de désorption et de diffusion, la sensibilité de détection du spectromètre et le temps de résidence des espèces en phase gaz dans l'enceinte doivent être considérées pour obtenir une bonne compréhension des comportements observés. Ces travaux sont un résumé des études que j'ai menées en thèse.

2.1 CONTEXTE ASTROPHYSIQUE : H₂, D₂ ET HD SUR LA GLACE D'EAU DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE

Rendre compte des abondances de H₂, la molécule la plus abondante dans l'univers, et de sa contribution à la dynamique du milieu est une problématique majeure en astrophysique [13]. H₂ est détruite en permanence par les rayonnements. Elle est donc aussi formée en continue par une réaction exothermique qui libère 4,5 eV, mais n'est efficace que par catalyse hétérogène sur les grains de poussière. La question principale à l'origine de mes travaux de thèse est la répartition de cette énergie entre énergie interne, énergie cinétique de la molécule et chauffage du grain lorsque la réaction a lieu sur des surfaces d'intérêt astrophysique. L'interaction de l'hydrogène avec les surfaces d'eau concerne notamment la dynamique du milieu interstellaire dense, où les grains de poussière sont recouverts de manteaux de glace jusqu'à quelques μm d'épaisseur [14]–[16]. Je me suis focalisé sur l'étude expérimentale des interactions d'hydrogène et ses isotopologues avec une glace d'eau. Ce travail s'est fait autour du dispositif ForMolism (Formation de molécules dans le milieu interstellaire) installé au LERMA à Cergy-Pontoise. Il s'agit d'un dispositif UHV équipé d'un cryostat, d'une détection par spectrométrie de masse et par ionisation laser, et de jets de molécules et de radicaux refroidis.

2.2 POROSITE DE LA GLACE D'EAU ET EFFETS SUR L'ADSORPTION D'HYDROGENE MOLECULAIRE

La glace d'eau exhibe une morphologie complexe qui dépend de la pression de formation, de la température de dépôt, de la direction incidente des molécules d'eau depuis la phase gaz et de son histoire thermique. En UHV, par dépôt sur surface froide exposée à une faible pression, la glace formée est amorphe en dessous de 130 K, cristalline au-dessus. Elle est poreuse pour des dépôts en-dessous de 100 K². La glace déposée à 10 K sous UHV est très poreuse, avec une surface spécifique de quelques milliers de m²/g. La porosité diminue de façon irréversible au cours du chauffage.

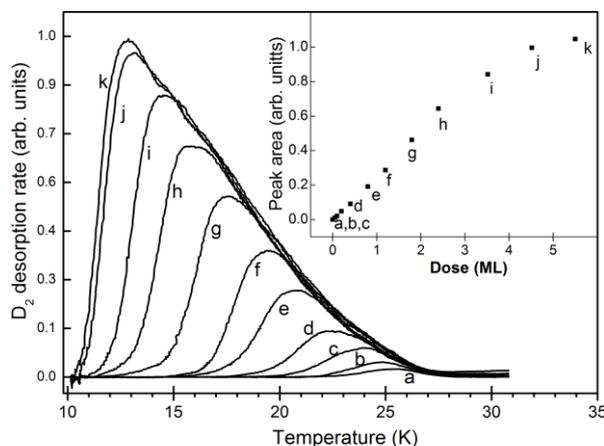


Figure 2-1: Collection de TPD pour des doses croissantes de D₂ exposées sur une glace d'eau poreuse formées à 10 K. Le coefficient de collage est constant jusqu'à saturation où le temps de résidence des espèces collées est inférieure au temps de l'expérience [2].

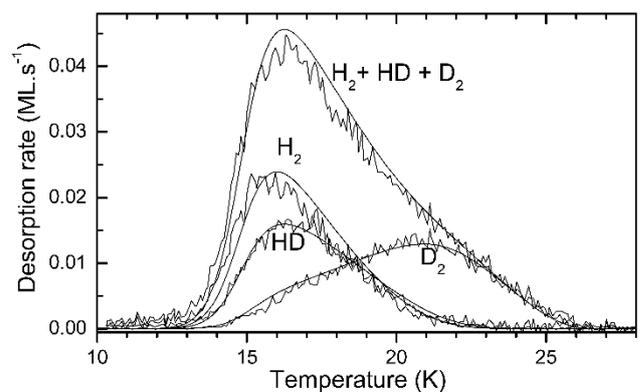


Figure 2-2 : TPD de H₂, D₂ et HD co-adsorbés sur une surface de glace d'eau déposée à 10 K. La désorption de D₂ est retardée, montrant l'effet de la différence d'énergie de point zéro entre les trois isotopologues [7].

J'ai exploré les phénomènes de collage et désorption de l'hydrogène moléculaire par des expériences TPD systématiques de D₂ sur glace d'eau [2]. J'ai montré que la quantité adsorbée est proportionnelle à l'exposition jusqu'à saturation à 4,5 ML. Le coefficient de collage, défini comme la fraction de molécules qui se thermalisent sur la surface, est rendu constant par la porosité de la glace

² Il s'agit d'une porosité au sens de la surface spécifique d'interaction avec la phase gaz, mesurée par l'absorption-désorption de N₂[17]

qui permet de piéger jusqu'à 4 ML (Figure 2-1). Sur de la glace non poreuse, formées à 100 K [3], la saturation à 0,15 ML de D₂ exposé reflète une surface spécifique plus faible. Pour ces études, j'ai développé un nouveau modèle de simulation de TPD qui permet de remonter aux énergies de désorption. Les énergies obtenues se comparent bien aux énergies théoriques [18]. J'ai décliné le modèle pour des glaces déposées à 10 K d'épaisseurs croissantes pour montrer que les barrières de désorptions sont plus grandes sur les glaces déposées à 10 K que celle déposées à 100 K.[5]. Ce changement a lieu dès la première couche de glace déposée, ce qui montre qu'il provient de la plus petite coordination de molécules d'eau, et le plus grand nombre de liaisons pendantes associées, et non du piégeage par la porosité.

2.3 SEGREGATION ISOTOPIQUE A LA SURFACE DE GLACE D'EAU AMORPHE

Le modèle de désorption a permis de simuler des expériences de coadsorption-désorption des isotopologues H₂, D₂ et HD. Il permet de modéliser à l'aide d'un nombre très réduit de paramètres ajustables une grande diversité de comportements observés lors d'un mélange d'isotopologues adsorbés sur la glace [1], [7]. Les isotopologues les plus lourds tendent à occuper les sites d'adsorption de plus basse énergie. Le moteur de cette ségrégation est la différence d'énergie de point zéro, estimée à - 0,2 meV et - 2,8 meV respectivement pour HD et D₂ relativement à H₂. La désorption de H₂ est facilitée et la diffusion rapide permet à HD et D₂ d'occuper les sites plus favorables libérés par H₂, ce qui retarde encore leur désorption (Figure 2-2). Avec Lars Kristensens, doctorant dans la même équipe, nous avons exploré les conséquences pour les rapports isotopiques attendus sur des manteaux de glaces dans un régime continu dans le milieu interstellaire, publication adressée à la communauté astrophysique.[19]

Ce modèle de ségrégation a aussi été utilisé pour interpréter des TPD de D₂ sur glace d'eau résolus pour les espèces ortho et para-D₂. [4]

2.4 FORMATION D'HYDROGENE MOLECULAIRE SUR DES GLACES D'EAU

La diffusion sur les glaces d'eau de la phase adsorbée, bien plus rapide que la désorption, a pour conséquence une exploration rapide de la surface au cours de laquelle les atomes H trouvent un partenaire pour réagir. Dans le cas d'une glace poreuse, la réaction a lieu au cœur du réseau de pores, et donc la molécule formée reste le plus souvent adsorbée, en perdant son énergie cinétique par collision avec les molécules d'eau. Les résultats sur des jets atomiques obtenus lors de ma thèse sont en accord sur ce point avec les résultats d'une équipe de l'université d'Aarhus parus à ce moment [20], en contradiction avec les travaux précédents de G. Vidali et V. Pirronello [21]. En revanche, la formation d'hydrogène moléculaire sur une glace compacte provoque la libération de molécules de dihydrogène non thermiques, donc directement issues de la formation. J'ai pu l'observer en sélectionnant uniquement des molécules excitées, par abaissement de l'énergie d'impact des électrons dans la tête d'ionisation du QMS. Les espèces libérées sont excitées jusqu'à $v=6$ [3], soit environ la moitié de l'énergie libérée lors de la formation (4.5 eV). Les conséquences pour le milieu interstellaire ont été explorées par l'équipe à la suite de mon doctorat car il s'agit d'une information très importante pour notre compréhension de la dynamique du milieu interstellaire dans les zones de formation d'étoiles. Par ces études, ils montrent que cette formation de molécules excitées n'est que transitoire et diminue quand la surface est saturée en hydrogène moléculaire, expliquant la faible détection de molécules excitées dans les nuages moléculaires denses [22].

A la fin de mon doctorat, j'ai contribué à adapter le dispositif ForMolisme pour former un jet d'oxygène atomique et étudier la formation de l'eau [6]. Cette transformation du dispositif a par la suite continué pour explorer les réactions plus riches avec l'exposition à d'autres radicaux.

2.5 RESUME DE MON EXPERIENCE DE DOCTORAT

Durant ma thèse, j'ai caractérisé expérimentalement et modélisé les processus d'adsorption et désorption de l'hydrogène moléculaire et ses isotopologues sur des glaces d'eau, observés par expériences TPD. Le modèle de désorption que j'ai développé a pu rendre compte des effets de porosité de la glace, de la diffusion rapide des espèces légères en surface et des différences de barrière de désorption selon la nature isotopique ou d'état de spin des espèces absorbées et de leurs conséquences sur les profils de désorption. La bonne connaissance de la variabilité des profils TPD a permis d'interpréter correctement les expériences de réaction de formation de molécules de dihydrogène sur les surfaces de glace, et par la suite de formation de molécules d'eau.

Comme c'est souvent le cas dans les carrières scientifiques, mes années de doctorat furent trois années privilégiées de recherche intense. J'ai pu aborder un sujet et l'approfondir sous de multiples aspects. J'ai eu aussi la grande chance d'arriver dans une équipe dynamique au moment où les éléments principaux d'un dispositif semi-lourd étaient en fin d'installation. J'ai finalisé le développement de deux jets de radicaux. J'ai défini un porte-échantillon cryogénique adapté pour les expériences TPD et des mesures à temps de vol. J'ai pu développer les protocoles de dépôt de film moléculaires et de quantification de la désorption par TPD, expériences alors nouvelles pour l'équipe et pour lesquelles j'ai acquis une solide expertise. J'ai aussi écrit un modèle numérique pour les interpréter. J'ai ainsi beaucoup appris sur le développement en parallèle d'un dispositif expérimental et des protocoles de mesures associés.

3 CHIMIE INDUITE SUR DES FILMS MOLECULAIRES PAR IMPACT D'ELECTRONS LENTS

A la fin de ma thèse, j'ai fait le choix de rester en Ile-de-France pour des raisons personnelles. J'ai travaillé dix mois au Centre d'Etudes des Environnements Terrestres et Planétaires, pour deux équipes en parallèle. J'ai réalisé des simulations d'optiques électrostatiques en utilisant un logiciel commercial (SIMION) et un code du laboratoire pour la simulation de particules au développement duquel j'ai contribué. Le travail consistait principalement à simuler les performances de futurs instruments spatiaux pour des diagnostics in-situ de plasmas interplanétaires. Ces recherches très en amont de la conception des instruments sont toujours à l'étude [23]. Ce fut avant tout une excellente occasion de développer mes connaissances d'optiques électrostatiques et des outils de simulation associés. J'ai ensuite intégré l'équipe de Roger Azria et Anne Lafosse au Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires en tant que Maître de Conférences de l'Université Paris-sud au département de chimie. Cette équipe travaillait sur les interactions entre des surfaces de glaces ou de diamant hydrogéné avec des électrons lents. Cette partie décrit le contexte des études sur la chimie induite par impact d'électrons lents et les outils d'analyses à ma disposition au laboratoire.

3.1 IMPORTANCE DES INTERACTIONS ELECTRONS LENTS/FILMS MOLECULAIRES.

L'étude des interactions électrons lents avec les films moléculaires est un sujet particulier sous deux aspects : il est à la fois très universel et relativement peu étudié. Les milieux moléculaires exposés à des rayonnements de haute énergie sont le siège d'une cascade de processus, dont la génération d'électrons secondaires de basse énergie (<50 eV). Ces nombreux électrons sont des vecteurs majeurs des modifications induites dans les milieux. De nombreux domaines sont concernés, par exemple la destruction sélective de tissus biologiques par irradiation en radiothérapie et l'évolution des manteaux de glaces sur les poussières du milieu interstellaire (MIS) exposées aux rayons cosmiques et aux UV. Dans les domaines des technologies de micro-électronique et de développement de plateformes moléculaires, la nano-structuration des substrats se fait par modification de films moléculaires déposés

(ou résines). Ils sont pour cela exposés à des faisceaux énergétiques (photons UV, électrons ou ions de quelques keV [2,3]), et caractérisés par des méthodes standards utilisant aussi des rayonnements énergétiques (XPS, MEB-EDX par exemple). Il est donc essentiel de connaître la réponse de ces films à ces traitements et de caractériser les modifications chimiques induites, en leur sein et en surface des substrats supports [24]. Dans ces différents contextes, un grand nombre de processus moléculaires sont en compétition, initiés par les processus primaires de création de radicaux par fragmentation. La Figure 3-1 montre ces processus élémentaires : l'ionisation dissociative, l'excitation suivie de dissociation (en neutres ou en paire d'ions), et l'attachement électronique dissociatif. Actuellement, la maîtrise des transformations chimiques induites est encore trop limitée. Les informations recherchées sont principalement les taux d'abrasion, les sections efficaces de transformation chimique, en essayant de clairement les identifier et d'en comprendre les mécanismes.

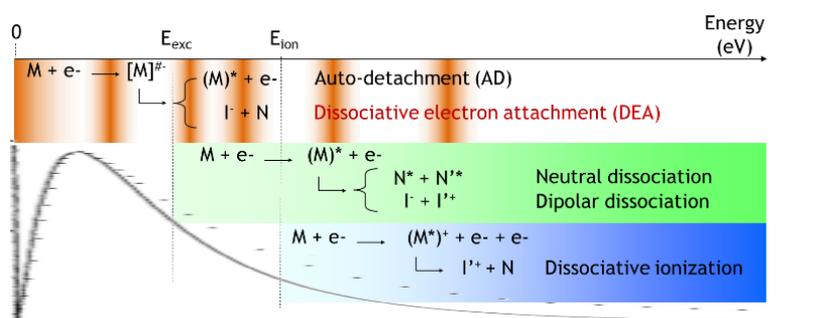


Figure 3-1 : Processus primaires de génération de radicaux par impact d'électrons lents. Les couleurs indiquent les zones d'efficacité suivant l'énergie de l'électron, repérées par rapports aux grandeurs énergétiques de la molécule (énergie d'excitation et d'ionisation). La courbe en trait plein, issue de [32], montre la distribution typique des électrons secondaires dans cette gamme d'énergie (émis d'une surface de Ni(111) sous faisceau d'électrons de 400 eV).

3.2 LES MONOCOUCHE MOLECULAIRES AUTO-ASSEMBLEES, SYSTEMES MODELES

Face à la diversité des processus induits par l'irradiation, une stratégie de recherche consiste à simplifier le système étudié. Notre approche a été l'utilisation de monocouches auto-assemblées qui ont une structure, une orientation des fonctions chimiques et une densité de surface bien définies. Les monocouches moléculaires auto-assemblées (SAM, Self Assembled Monolayer – voir Figure 3-2) consistent en une couche dense et ordonnée d'épaisseur monomoléculaire, de molécules chimisorbées sur une surface. Ces dernières années, un intérêt croissant a été porté aux SAMS [25], pour l'élaboration de capteurs chimiques ou biologiques [26],[27]. Elles façonnent en effet les propriétés physicochimiques d'une interface et offrent en surface un réseau ordonné de fonctions chimiques choisies. Cette organisation est dirigée par la fonction de tête, choisie pour créer un ancrage dense sur le substrat, les chaînes espaceuses portant les interactions de proximité de type Van der Waals qui dirigent l'auto-organisation en phase dressée, et la fonction terminale, exposée à la surface de la couche, gouverne les interactions avec l'environnement.

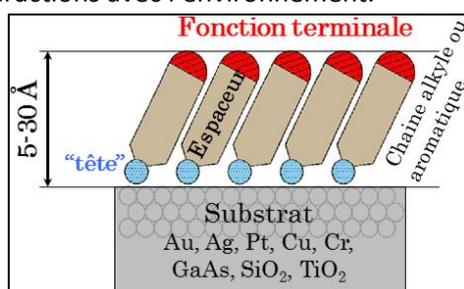


Figure 3-2: Schéma de principe d'une monocouche moléculaire autoassemblée.

Pour étudier la chimie induite sur des surfaces par impacts d'électrons, les SAM sont donc des supports de choix (modèles par leur organisation, réalisables à bas coûts et prometteurs pour leurs applications potentielles). Pour permettre leur utilisation sur notre dispositif, au cours des années 2009-2010, j'ai effectué un travail important de développement en améliorant le système de transfert d'échantillons depuis l'extérieur sans rupture de vide. J'ai adapté ce nouveau porte-échantillon au nouveau cryostat à circuit fermé d'hélium pour permettre un meilleur contrôle de la température. Ces améliorations ont permis l'étude des modifications chimiques induites par irradiation électronique sur les SAMs, travail de stage de M2 de Marion Bourdier et M1, M2 et thèse de Justin Houplin. L'expertise de fabrication de ces échantillons a été acquise dans le groupe à travers la collaboration avec Vincent Humblot et Claire-Marie Pradier du Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de Sorbonne Université.

La partie 3 décrit les techniques expérimentales utilisées sur le dispositif de l'ISMO. Les travaux sur les couches auto-assemblées d'acide mercapto-undécanoïque sur Or (MUA) qui illustrent les paragraphes 3.2, 3.3 et 3.4 sont résumés en fin de partie 3.

3.3 L'APPROCHE PAR SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE DE SURFACE PAR IMPACT D'ÉLECTRONS

Pour aborder le sujet des modifications chimiques induites par impact d'électrons lents, un instrument de choix est la spectroscopie par perte d'énergie d'électrons lents à haute résolution (HREELS), dont un des rares dispositifs en France est sous ma responsabilité à l'ISMO. C'est une spectroscopie où un faisceau d'électrons lents est focalisé sur une surface, et dont les électrons rétrodiffusés à l'impact (~10 %) sont analysés en énergie (Figure 3-3). Les pertes d'énergies subies lors de l'interaction sont des signatures des degrés de libertés excités sur l'échantillon : plasmons, phonons, états vibrationnels ou électroniques excités[28], [29]. Le faisceau d'électrons est très peu intense, le diagnostic n'est quasiment pas dommageable pour l'échantillon. Son intérêt pour mon sujet d'étude est illustré par les 3 paragraphes suivants.

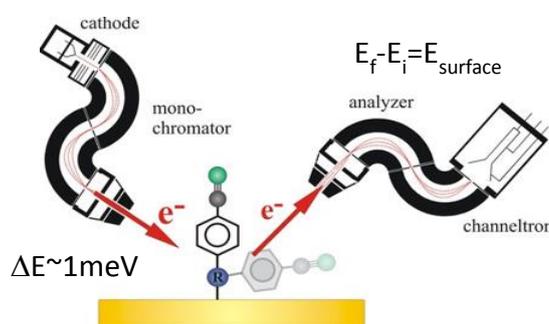


Figure 3-3: Schéma de principe de fonctionnement du HREELS. E_i est l'énergie incidente (~5-10 eV). $E_{surface}$, la signature d'excitation est dans la gamme 0-2 eV.

3.3.1 Sensibilité à la densité d'états électroniques.

La spectroscopie HREELS est sensible aux premiers nanomètres de la surface de l'échantillon, et la surface de la zone d'analyse est d'environ 1 mm². Les signatures vibrationnelles enregistrées sont moyennées dans cette zone. Il est cependant possible d'isoler des signatures associées à des structures plus petites, des défauts par exemple, en exploitant la dépendance de l'intensité du signal réfléchi avec l'énergie incidente du faisceau, et ainsi localiser l'origine de la signature vibrationnelle observée. C'est le cas des modes de vibrations d'un film de diamant hydrogéné déposé sur silicium, étudiés en collaboration avec le Technion à Haïfa en Israël [30], [31]. Le diamant hydrogéné est un semi-conducteur à large bande interdite. Le faisceau incident du HREELS, constitué d'électrons dans la

gamme d'énergie des états au-dessus du niveau du vide, est sensible à l'existence d'une deuxième bande interdite dans cette gamme. Cette sensibilité se traduit par une forte réflectivité pour des énergies d'impact voisines de 13 eV, les électrons se couplant moins avec l'échantillon en l'absence d'état accessible. Les signatures vibrationnelles sont également affectées : les modes purement de réseaux du diamant (vibration C-C de réseau) sont atténués, et les modes de surface (étirement $\nu(\text{C-H})$) pour des atomes dans un environnement type hybridation sp^3 et les modes de défauts, comme les vibrations $\nu(\text{C=C})$ et $\nu(\text{C-H})$, présents en joints de grains n'ont pas non plus la même dépendance avec l'énergie incidente. Les études regroupées dans l'article de revue [30] montrent qu'un diagnostic de qualité du diamant polycristallin synthétique peut être réalisé par HREELS en exploitant cette propriété [31] (travail d'Isabel Martin, Post-doctorante en 2008). L'étude de la SAM de terphenylthiol a utilisé cette propriété pour interpréter la source de variation d'intensité des signatures vibrationnelles. Il faut en effet la différencier des résonances d'attachement électronique visibles en HREELS (cf. Partie 5.3 pour l'étude complète sur les SAMs TPT).

3.3.2 Résonance d'attachement électronique

La transformation chimique d'un film par impact d'électrons résulte en générale de la création de radicaux par fragmentation (Figure 3-1). L'attachement électronique dissociatif est un processus résonnant. Il est efficace même à très basse énergie, profitant de l'affinité électronique du fragment anionique formé. Il est donc très important pour les électrons secondaires dont la distribution est piquée autour de 5 eV [32] (Figure 3-1).

Le HREELS permet d'identifier les résonances d'attachement électronique où se forme un ion négatif transitoire dans état dissociatif qui dépend de l'énergie incidente. S'il y a auto-détachement de l'électron avant dissociation, l'espèce est laissée dans un état vibrationnel excité ($\nu=1$ ou supérieur), et l'électron est détecté avec la perte d'énergie associée[33]. Une excitation vibrationnelle renforcée en HREELS pour une énergie d'impact donnée indique donc une résonance susceptible de générer une dissociation.

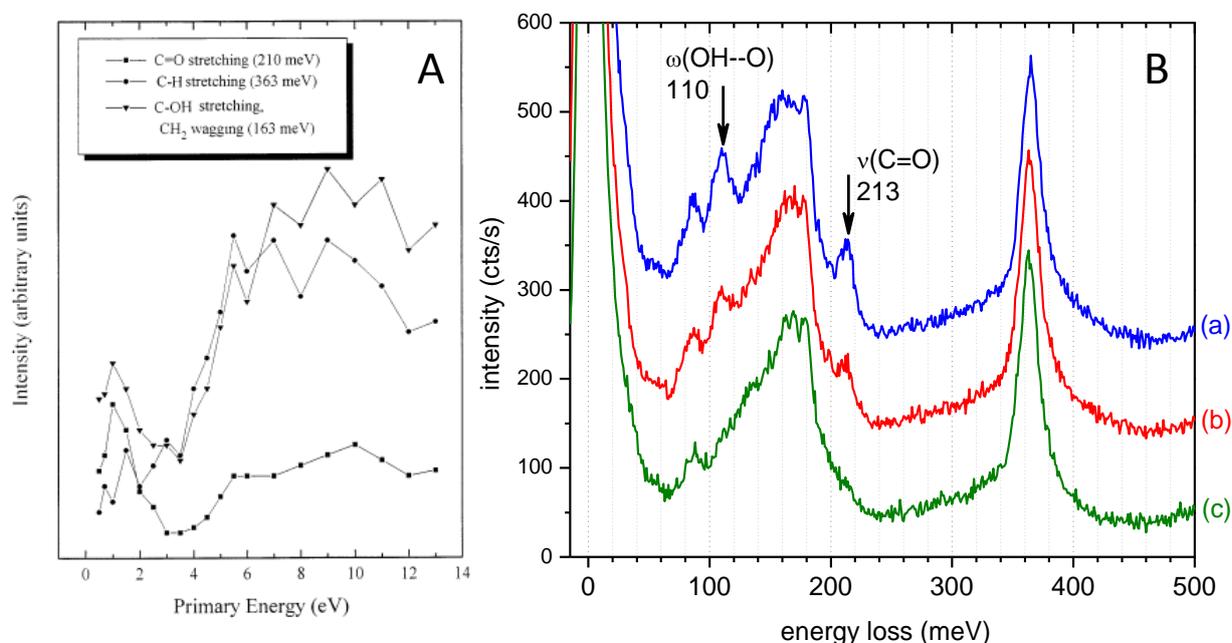


Figure 3-4: A- fonctions d'excitation vibrationnelles par HREELS d'une SAM de MUA. Les signatures d'étirement C=O et C-OH présentent deux domaines d'excitation : résonant autour de 1,5 eV, et non résonant au-delà de 5 eV. L'étirement C-H n'a pas la structure résonante à 1,5 eV associée à la fonction RCOOH. B- Effet d'une irradiation d'une SAM de MUA dans la résonance à 1,5 eV. (a)- le spectre initial, et b et c, les spectres pour des doses cumulées respectivement de 7.10^{15} et $2,5.10^{17}$ électrons. Les signatures qui disparaissent sont celles de la fonction RCOOH, seule affectée par l'irradiation.

L'étude d'une SAM d'acide mercapto-undécanoïque (MUA) nous a permis de mettre clairement en évidence la possibilité de guider la transformation chimique induite par irradiation au sein d'une SAM en ciblant une résonance d'attachement électronique localisée sur une fonction chimique. Les systèmes moléculaires possédant une fonction acide carboxylique (RCOOH) ont une résonance d'attachement électronique autour de 1,5 eV, observée en phase gaz [34], [35], vue dans les systèmes condensés [36] et expliquée en théorie [37]. Elle est visible par HREELS sur une SAM de MUA (Figure 3-4 A, extraite de [38]) par une excitation plus forte autour de 1,5 eV des modes de vibration associés à la fonction. L'irradiation à 1,5 eV (Figure 3-4) montre des transformations chimiques induites uniquement sur les fonctions terminales COOH [9].

3.3.3 Sensibilité à la surface : détection de faibles quantités adsorbées

La détermination des grandeurs quantitatives liées aux modifications induites sous irradiation électronique dans des films moléculaires condensés nécessite un bilan des quantités de matière à la surface et leur évolution par irradiation. Si les études quantitatives par spectroscopie HREELS doivent être faites avec précaution car les intensités des signaux ne dépendent pas uniquement des quantités sondées, le HREELS demeure une technique de choix par sa sensibilité à des fractions de couche de composé en surface.

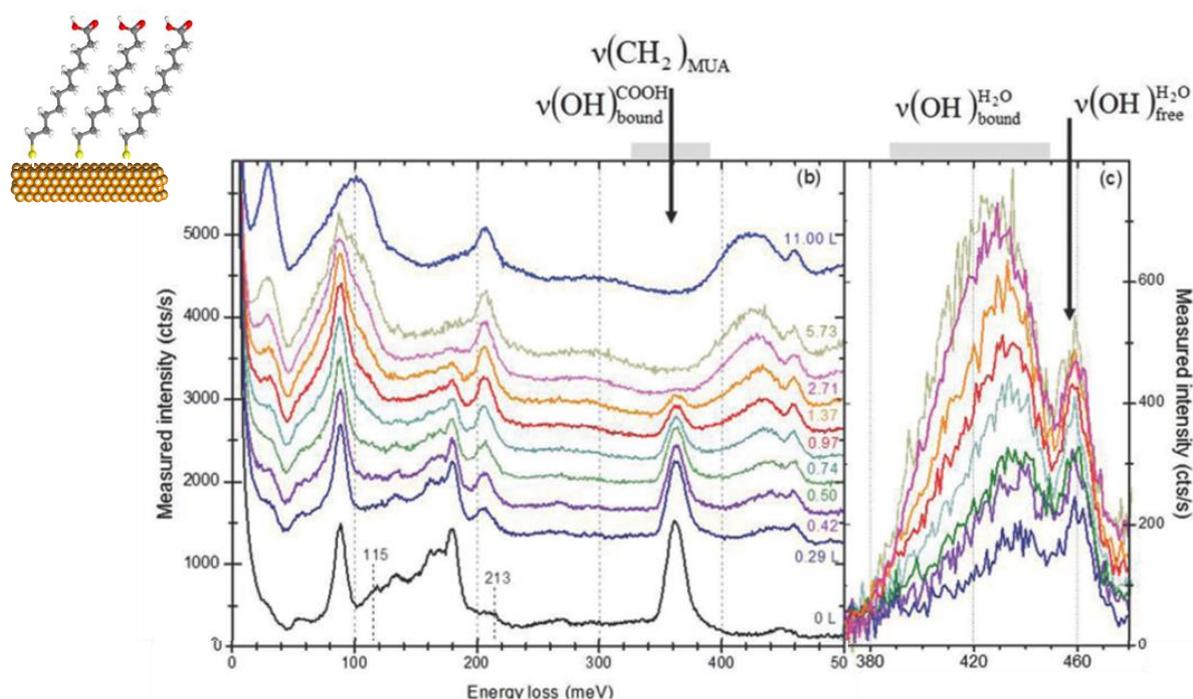


Figure 3-5 Série de spectres HREELS de SAM de MUA (en haut à gauche) recouverte d'une couche croissante d'eau (en Langmuir). La signature vibrationnelle OH peut servir de sonde de l'épaisseur de la couche d'eau (à droite)

En améliorant le dispositif de l'ISMO pour permettre l'injection de quantités contrôlées de composé en phase gaz, nous avons fait l'étude de la formation d'un film d'eau en surface d'une SAM de MUA. Ces SAMs ont la particularité de présenter un réseau 2D de fonctions acides carboxyliques à l'environnement [39]. La forme acide RCOOH, ou basique RCOO⁻ de ces fonctions peut être contrôlée lors du dépôt [17],[18]. Elles peuvent servir notamment de plateformes d'accroche de molécules d'intérêt biologique [42], [43]. Dans l'objectif de telles applications, la connaissance du comportement de ce réseau de fonctions acides dans un environnement contenant des molécules d'eau est nécessaire. Par dépôt de films d'eau d'épaisseurs croissantes, de 0,3 à 11 L (Langmuir), (Figure 3-5),

nous avons montré que la complétion du premier film d'eau se fait en s'accordant au réseau de fonctions acides [40]. Les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène avec les fonctions sous-jacentes, modifiant leur organisation initiale, et dans une configuration qui dépend de la nature acide ou basique de ces dernières. Nous avons aussi montré que la hausse de température « démouille » la surface par la formation de clusters d'eau. La constitution d'un abaque indiquant, en fonction de la quantité d'eau en surface, l'évolution des signatures vibrationnelles permet de remonter à la quantité d'eau en surface à partir de ces signatures. La section efficace de réactivité induite sur une SAM de MUA nue par impact d'électrons dans la fenêtre 1-2 eV a ainsi pu être estimée. En effet, si les fonctions RCOOH sont préférentiellement atteintes dans cette fenêtre, l'eau est le produit principal formé. L'eau formée est observable en HREELS si l'irradiation est faite à 30 K, température très inférieure à 140 K, la température de désorption de l'eau [44].

3.4 DETECTION PAR SPECTROMETRIE DE MASSE D'ESPECES NEUTRES

L'irradiation électronique d'un film moléculaire peut libérer des espèces en phase gaz, réduisant d'autant la quantité d'espèces en surface. Elle peut aussi créer de nouvelles espèces piégées en surface. Les deux types d'expérience, TPD et ESD sont donc des mesures complémentaires de l'évolution d'un système sous irradiation. La complémentarité est aussi utile pour lever l'ambiguïté sur la nature des produits détectés quand plusieurs espèces peuvent avoir le même rapport masse/charge. Je présente ici succinctement les deux types d'expérience et le principe de calibration de l'ESD à partir de la TPD mise en place durant la thèse de Leo Sala.

3.4.1 Désorption stimulée par électrons (ESD)

La libération d'une espèce en phase gaz nécessite de vaincre une barrière de désorption. Lorsqu'une espèce est chimisorbée, la désorption peut résulter de l'excitation électronique d'un état dissociatif de la liaison adsorbat-support ou d'une ionisation [45], [46]. Les voies de fragmentation par impact de la molécule adsorbée décrites partie 3.1 peuvent générer des fragments neutres ou chargés qui peuvent désorber [33]. La désorption peut aussi résulter d'une suite de processus : des espèces réactives restent piégées, par exemple des ions par l'effet de charge image. Leur réaction avec d'autres espèces du film peut libérer de l'énergie aux produits de réaction ou aux molécules voisines et provoquer leur désorption. Ce second processus est parfois appelé désorption chimique.

La mesure des taux de désorption en fonction de l'énergie incidente des électrons constitue un spectre ESD. Les signaux sont en général faibles, il est donc très important de limiter l'impact du fond de signal de l'enceinte. Celui-ci évolue au cours de l'irradiation. Une stratégie que j'ai mise en place au laboratoire est l'irradiation intermittente : des séquences de quelques minutes d'irradiation sont espacées de séquences sans irradiation afin d'enregistrer le bruit de fond tout au long de l'expérience. J'ai développé un programme de pilotage des irradiations sous Labview qui automatise ces séquences. J'ai aussi automatisé le traitement de données qui consiste à interpoler pour chaque étape et chaque masse le niveau de bruit de fond pendant les irradiations. Cette méthode nous a permis d'observer la contrepartie, libérée en phase gaz, des modifications observées sur la surface par HREELS dans l'étude de la SAM de MUA [9].

3.4.2 Désorption programmée en température.

Les espèces qui ne désorbent pas à la température d'irradiation peuvent être libérées par chauffage. Une expérience TPD consiste à enregistrer les désorptions séquentielles des produits absorbés au cours d'une rampe de montée de température (le plus souvent linéaire). La TPD permet

d'aider à l'identification d'une espèce par sa température de désorption, mais il faut néanmoins prendre garde aux effets de l'environnement local qui peut modifier les barrières de désorption.

Bien que j'aie grandement amélioré le contrôle de température de notre porte-échantillon, les expériences TPD souffrent toujours de signaux parasites qui proviennent des inhomogénéités de température sur le cryostat. Je travaille actuellement à la conception d'un nouveau porte-échantillon dont la possibilité de faire un chauffage homogène est un des objectifs principaux (cf partie 4.3).

3.4.3 Calibration conjointe TPD-ESD pour une approche quantitative.

Lors des expériences ESD, l'extraction des rendements de désorption à partir des signaux du QMS nécessite de se référer à des quantités connues. Une méthode possible est de se référer à des mesures TPD de désorption d'une monocouche de molécules. Dans le cas de dépôt de film par condensation sous vide, l'observation des profils TPD pour des dépôts d'épaisseurs croissantes peut révéler, via un changement net de tendance, quelle quantité déposée correspond à une monocouche. On peut alors faire correspondre l'intensité détectée et la quantité de molécules. En conservant les mêmes paramètres de détection pour le QMS lors des expériences ESD, on peut appliquer la même calibration.

Résumé des travaux sur le MUA montrant les potentialités de notre dispositif

Les SAMS de MUA consistent en une couche de molécules d'épaisseur mono-moléculaire, chimisorbées sur une surface, dense et ordonnée, qui présente en surface un réseau de fonctions COOH, structuré par des liaisons hydrogène. Ces fonctions chimiques sont connues pour présenter une résonance d'attachement électronique en phase gaz et en phase condensée. Cette résonance est également observée en HREELS sur les SAMS de MUA. Nous avons montré par l'étude des spectres HREELS au cours de l'irradiation et par des mesures ESD que l'irradiation électronique à 1.5 eV affecte uniquement ces fonctions terminales, tandis que la chaîne carbonée est atteinte à plus haute énergie, ouvrant la possibilité de contrôler et localiser la chimie induite par irradiation à travers le choix de l'énergie d'impact[9]. L'étude de l'évolution des signatures vibrationnelles associées aux liaisons OH sur ces SAMS en fonction du taux de couverture en eau a permis d'établir la quantité d'eau formée par l'irradiation, et donc remonter à une estimation de la section efficace du processus[40].

Perspectives : La méthode de sondage de réseaux de liaisons hydrogène et son évolution avec le taux de couverture en eau peut être appliquée à d'autres supports pour en étudier la mouillabilité. On pourrait notamment étudier la nucléation de l'eau sur des suies pour des applications en science de l'atmosphère ou en astrophysique. Une poursuite des travaux sur MUA par une fonctionnalisation avancée de surface pourra aussi être explorée en constituant des SAMS mixtes ou des bicouches. Il s'agira d'étudier s'il est possible d'induire localement, par irradiation résonant à 1,5 eV une réaction entre les composés.

Les développements instrumentaux et méthodologiques réalisés permettent le transfert d'échantillons, le dépôt contrôlé sous vide de films moléculaires et de quantifier les transformations induites par irradiation via l'évolution des signatures vibrationnelles ou par calibration des signaux ESD.

4 CHIMIE DES GLACES DU MILIEU INTERSTELLAIRE – COMPARAISON DES EFFETS DES RAYONNEMENTS ENERGETIQUES DIRECTS ET DES ELECTRONS SECONDAIRES.

Cette section présente une thématique de recherche qui sera une part importante de mes travaux dans les prochaines années. Elle utilisera le dispositif actuel et les progrès méthodologiques que nous avons fait sur la détermination de sections efficaces de désorption induite par impact d'électrons sur des films.

4.1 CONTEXTE ASTROPHYSIQUE

Dans les régions froides et denses du milieu interstellaire et les disques proto-stellaires, des composés organiques complexes sont observés [47]. Les modèles visant à prévoir leur existence impliquent des réseaux de réactions en phase gaz et sur les manteaux de glace des grains de poussières. L'enrichissement du milieu en molécules complexes met en jeu des processus au sein de ces films moléculaires qui peuvent être thermiques ou non-thermiques. Ces manteaux de glaces sont en effet exposés aux rayons UV, X et cosmiques qui induisent des transformations physiques et des réactions chimiques au sein des espèces condensées (désorption et diffusion thermique, photo-désorption, photo-dissociation, ionisation, désorption chimique ...) (e.g [48], [49],[50], [51]). La mesure de l'efficacité de la désorption moléculaire induite par ces rayonnements est nécessaire pour alimenter les modèles qui rendent compte des abondances observées.

4.2 PREMIERS RESULTATS SUR L'AMMONIAC

Dans le cas des glaces d'ammoniac (NH_3), les processus de désorption induite par électrons et la formation d'espèces stables ont été étudiés sous irradiation à l'aide de photons UV et d'électrons de haute énergie à différentes températures et morphologies de film. La formation d'espèces thermodynamiquement très stables a été observée (H_2 , N_2) [52], ainsi que des espèces complexes (N_2H_4 , N_2H_2 , N_3^-) [53], [54]. Ces rayonnements énergétiques provoquent la libération d'électrons secondaires de basse énergie dans les films. Durant la thèse de Leo Sala, nous avons exploré les réactions induites par impact d'électrons lents dans les glaces de NH_3 condensé pour démêler les différentes voies de réactions induites. Notre stratégie a consisté à irradier des glaces mixtes de plusieurs isotopologues de l'ammoniac dans des proportions différentes, et étudier comment les variations des rapports isotopiques des réactifs affectent les rapports isotopiques des produits.

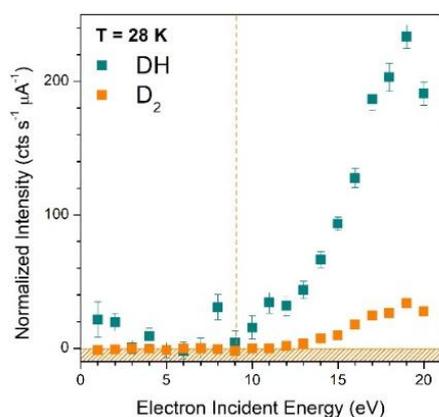


Figure 4-2 ESD sur un film mixte de $^{15}\text{NH}_3$: ND_3 .

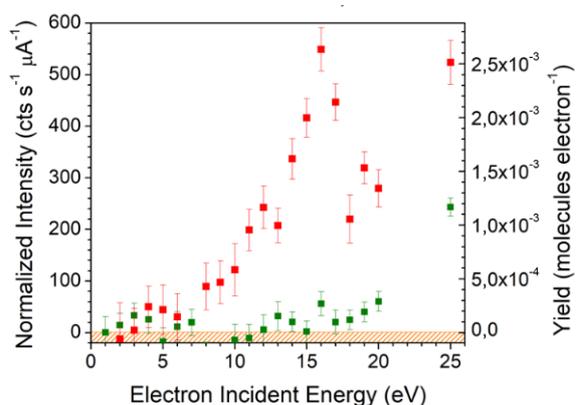


Figure 4-1 Désorption comparée de NH_3 (en rouge) et ND_3 (en vert). Les signaux normalisés par le courant (échelle de gauche) peuvent être interprétés en rendement de désorption en molécules par électrons par comparaison avec les courbes de TPD.

Les exemples en Figure 4-2 et Figure 4-1 illustrent les différences remarquables d'intensités mesurées pour la désorption de DH et D₂ issus d'une de glace mixte ¹⁵NH₃/ND₃, montrant ici une prédominance des réactions intermoléculaires. Ce type de mesure peut, de plus, contribuer à la compréhension des rapports isotopiques observés dans le MIS. Ce travail est réalisé en collaboration avec le LERMA (J.H Fillion et M. Bertin). L'objectif est de comparer les effets de rayonnement UV et X avec les effets des irradiations électroniques à basse énergie. J'ai participé à deux campagnes de mesures à Soleil sur cette thématique. Nous préparons un article sur ces mesures comparées. Cette comparaison utilise la calibration des signaux ESD, comme expliqué partie 3.4.3, qui permet d'obtenir des rendements de désorption en molécules par électron (Figure 4-1).

4.3 PERSPECTIVES : MESURES COMPAREES DES SECTIONS EFFICACES DE DESORPTION INDUITE PAR IMPACT D'ELECTRONS

Les travaux sur NH₃ ont démontré la faisabilité et l'intérêt de comparer les irradiations par photon et par électrons. Cette étude comparée se poursuivra dans le cadre de l'ANR Pixyes (Photodesorption induced by UV-X-Rays and electrons on ices surfaces), financée en 2020, portée par Mathieu Bertin du LERMA et dont je suis partenaire avec Anne Lafosse à l'ISMO. Les manteaux de glace dans le milieu interstellaire dense et froid et les zone de formation d'étoile sont majoritairement composés de glace d'eau (en général au moins 80 %) et de CO, CO₂ et CH₃OH en proportion variable [55]. Lors de l'exposition de ces glaces à des rayonnements énergétiques, UV ou X, il est probable que l'interaction première du rayonnement se fasse avec un constituant majeur (H₂O ou CO par exemple), mais les mécanismes de dissipation de l'énergie dans la glace sont complexes. En particulier, une étude comparée des effets des photons, des électrons de basse énergie (<20 eV) et des électrons de haute énergie (> 100 eV) permettra de lever un voile sur les processus fortement impliqués dans l'enrichissement du milieu interstellaire en molécules complexes.

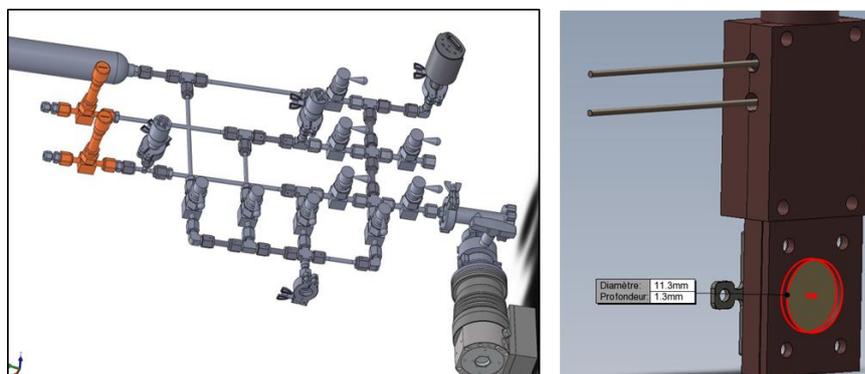


Figure 4-3 : Développements expérimentaux pour améliorer la fiabilité des mesures quantitatives de désorption depuis des glaces d'intérêt astrophysique. A gauche, système d'introduction de gaz avec une mesure par jaugage capacitif et une bouteille de mélange. A droite, nouveau porte-échantillon où un disque d'or d'1 cm² est associé à une mesure indépendante du courant.

Pour ce projet, je prévois des modifications du dispositif expérimental. J'installerai un nouveau système d'introduction de gaz capable de quantifier les proportions lors de l'introduction de mélanges. Ce système est déjà conçu et monté à l'aide du service instrumentation du laboratoire et doit être installé durant l'hiver 2020 (Figure 4-3, gauche). L'ANR Pixyes finance un nouveau QMS. Il améliorera ainsi notre compréhension des processus de désorption induits pendant les expériences ESD en permettant la détection des espèces chargées et neutres issues des processus de dissociation par un

unique instrument. Cette détection nous renseignera notamment sur la nature des dissociations (dipolaire ou en neutre) et donnera une indication sur l'énergie excédentaire disponible, les espèces chargées ayant une barrière de désorption différente des neutres. Je prépare aussi la prochaine génération du porte-échantillon cryogénique sur le dispositif (Figure 4-3, droite). Elle comprendra deux améliorations notables. Un disque d'or sera intégré comme pièce support pour les dépôts de glace, et les électrons collectés par ce disque pourront être mesurés indépendamment pour réduire considérablement les incertitudes de mesure des flux d'électrons incidents. Le porte échantillon aura de plus une conception limitant les pièces ajoutées et les interfaces, sources d'inhomogénéités de température qui perturbent les spectres TPD.

Une bourse de thèse en cotutelle avec le LERMA accompagne ce financement. Une très bonne candidate est déjà intéressée et devrait effectuer un stage de M2 en 2021 dans notre équipe.

5 FONCTIONNALISATION DE SURFACE PAR IMPACT D'ÉLECTRONS LENTS

La fonctionnalisation de surface est l'adaptation des propriétés d'un objet par la modification de sa surface. Ces modifications peuvent résulter d'une structuration physique ou d'une modification chimique. La formation d'une SAM est un exemple de fonctionnalisation. Je montre, en partie 5.1, la greffe de fonctions chimiques contrôlé par irradiation. Les efforts de recherches européens visent actuellement à un meilleur contrôle des processus et à une maîtrise de leur localisation spatiale. Dans le cas des procédés de dépôt assisté sous faisceau d'électrons focalisé (FEBID, Focus Electron Beam Induced Deposition), ma contribution consiste à caractériser la réponse à l'irradiation des précurseurs de dépôt (partie 5.2). La partie 5.3 montre la structuration chimique d'une SAM contrôlée par les électrons lents, et l'exploration de cette structuration à l'échelle micrométrique est abordée en partie 5.4 par une étude microscopique.

5.1 FONCTIONNALISATION DE DIAMANT HYDROGENE PAR IRRADIATION D'UN FILM DE BENZYLAMINE

Dans le contexte de la fonctionnalisation de surface, le greffage de centres carbonés hybridés sp^2 sur une surface de diamant hydrogéné a pu être réalisé par irradiation électronique d'une couche mince de benzylamine ($C_6H_5-CH_2-NH_2$, BzA). Le diamant hydrogéné est un substrat de choix pour le développement de capteurs biologiques ou d'électronique moléculaire par sa conductivité de surface importante et son affinité électronique négative [56]. Le greffage d'une couche d'interface primaire de composés carbonés sp/sp^2 porteurs de fonctions amines est un bon point d'accroche de composés plus complexes. Nous avons montré que cette première accroche est possible par irradiation d'un film mince (1-2 ML) de benzylamine par des électrons de 9 et 11 eV [12] (Figure 5-2). La fonction amine est cependant perdue par fragmentation préférentielle autour du groupe CH_2 . Les amines primaires constituent, en réagissant avec un hydrogène, un bon groupe partant sous la forme de NH_3 . Dans ce cas, l'hydrogène peut provenir de la rupture de la liaison CH en surface du diamant hydrogéné, laissant un centre réactif pour l'accroche au niveau de la chaîne radicalaire restante [57]. Les processus à 11 eV sont plus efficaces, notamment par l'ouverture des mécanismes de dissociation en neutres et d'ionisation dissociative. L'irradiation ciblée dans les résonances, celle observée à 2,5 eV dans des films plus épais de benzylamine, et à 9 eV sur des surfaces de diamant hydrogéné nues [58], ne montre pas d'augmentation de l'efficacité.

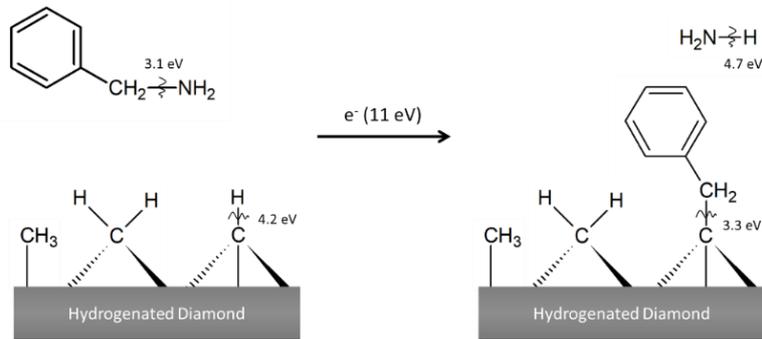


Figure 5-2: Un des mécanismes proposés pour le greffage covalent de groupement d'ancrage sur une surface de diamant hydrogéné.

Une nouvelle méthode de détermination de la section efficace du processus a été mise au point lors de cette étude. La méthode standard consiste à réaliser plusieurs irradiations à doses croissantes et à tracer l'évolution de la quantité de matière transformée en fonction de la dose cumulée, ce qui impose plusieurs expériences successives (cf partie 5.1 et [10]). Une méthode en une seule irradiation a été développée ici, en tenant compte du profil de densité de courant du faisceau d'électrons, mesuré au préalable avec une précision suffisante [44]. La cartographie par HREELS des modifications de surface mesurées après irradiation a été superposée à la projection du faisceau d'électron sur la surface, permettant de mettre en relation le gradient de modifications induites avec le gradient de la dose cumulée (Figure 5-1).

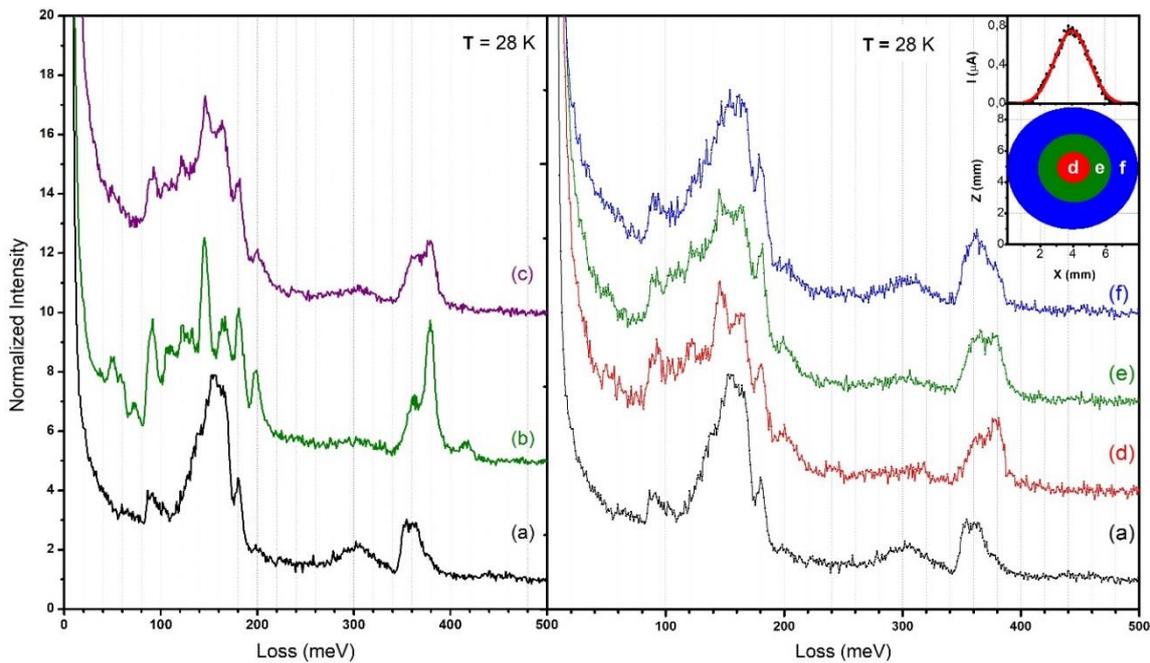


Figure 5-1 Spectres HREELS (Energie = 6 eV, Résolution 5-6 meV, 28 K, décalage vertical arbitraire) d'un substrat H-Diam fonctionnalisé par irradiation à 11 eV (dose $1,3 \times 10^{16}$ électrons) d'un film condensé de BzA. Gauche: (a) Spectre de perte d'énergie du substrat H-Diam initial. (b) substrat H-Diam après dépôt de 1 à 2 ml de BzA, et (c) après irradiation et chauffage à 400 K. Droite: analyse spatiale de la composition chimique du substrat fonctionnalisé (après chauffage à 400 K). (a) spectre initial (d-f) spectres moyennés en fonction de la distance (en mm) entre les points sondés et le centre de la zone d'irradiation. Dans l'encart supérieur, le profil du faisceau d'électrons.

5.2 REACTION INDUITE SUR DES PRECURSEURS POUR DEPOT DE MATIERE ASSISTE SOUS FAISCEAU.

Le dépôt de matière assisté sous faisceau d'électron (FEBID) est une technique qui permet de dessiner des structures en 3 dimensions de tailles nanométriques sur des surfaces [59] (Figure 5-3, gauche). Deux réseaux européens, CELINA et ELENA-ITN ont été menés afin d'améliorer le processus pour envisager une utilisation plus large dans le domaine des nanotechnologies (voir p8). Plusieurs points d'amélioration sont en effet identifiés, notamment la synthèse et l'identification de nouveaux précurseurs, et la compréhension des mécanismes de fragmentation induits par impact électronique, au cours desquels les électrons secondaires de basse énergie jouent encore ici un rôle majeur[59], [60]. Dans cette discipline, un des enjeux est de réussir en particulier des dépôts de cuivre très purs. Ils permettent d'obtenir des structures alliant excellente conductivité et bonne résistance thermique.

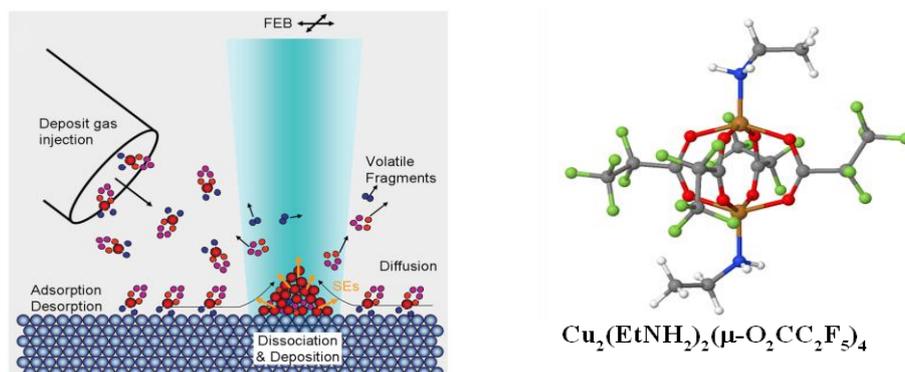


Figure 5-3 : Principe du dépôt assisté sous faisceau (FEBID). Un précurseur est introduit au voisinage de la surface, où il s'adsorbe et migre dans la zone de dissociation, point de focalisation d'un faisceau électronique de haute énergie. Idéalement, la dissociation libère le matériau choisi déposé pur, et les fragments volatiles sont extraits par pompage. A droite, vue détaillée d'un complexe de carboxylate, potentiel précurseur de dépôt de cuivre.

Dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Toruń en Pologne, j'ai analysé le comportement sous vide et sous irradiation électronique à basse énergie d'un précurseur potentiel de dépôt de cuivre, synthétisé à Toruń (Figure 5-3, droite)[61]. En couplant spectroscopie à l'atmosphère IR-ATR (Attenuated Total Reflectance) et la spectroscopie HREELS en UHV, nous avons montré que le précurseur perdait spontanément les ligands amines sous vide. L'irradiation électronique induit la fragmentation des ligands carboxylates, notamment dans le domaine 1-2 eV dans la zone du maximum du pic de distribution des électrons secondaires, et à la résonance déjà mentionnée plus haut d'AED sur les petits acides carboxyliques[34], [36]. Les chaînes perfluorées se fragmentent, en libérant notamment des fragments CF_3 . Une section efficace de fragmentation a été extraite en suivant l'évolution de la désorption de ces fragments en fonction de la dose [11].

Dans la continuité de ces études, j'ai accueilli fin 2019 et début 2020 trois étudiant-es en thèse pour des séjours de 4 mois chacun. Nous avons étudié un précurseur de dépôt d'or ($\text{AuMe}_2(\text{acac})$), dans une étude dont les résultats préliminaires ont été présentés en conférence par l'étudiante Maria Pintea (Open Univ. Milton Keynes UK). Il apparaît cependant que ce composé est d'une manipulation délicate. Son introduction sous ultraviolet doit être améliorée pour de futures expériences. Une autre thématique de l'ITN ELENA est l'étude du rôle des électrons de basse énergie dans l'irradiation de résines pour la lithographie sous faisceau extrême-UV. Le méthyl acétate ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) et l'acide Trifluorométhyl acrylique ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{H}$), des composés représentatifs de résines pour la lithographie, ont été étudiés par le deuxième étudiant, Reza Tafrishi (Univ. Iceland). Ses résultats ont été présentés par poster en conférence. Enfin, le méthylisobutyrate ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$), qui entre dans la composition de résines de lithographie, a été étudié par le troisième doctorant, Ashish Rathore (Katholieke Univ. & IMEC, Leuven, Belgique). Une publication conjointe avec une étude en phase gaz est en préparation [53].

5.3 STRUCTURATION CHIMIQUE D'UNE SAM DE TERPHENYL-THIOL.

Cette étude sur la SAM de terphényl-thiol commence par une caractérisation vibrationnelle et électronique de la couche initiale, puis explore les structurations induites par les électrons en fonction de leur énergie. Cette structuration est à mi-chemin entre une modification physique et chimique. En effet, les SAMS aromatiques se comportent en résine négative, c'est-à-dire sont renforcées par réticulation suite à la rupture de liaisons CH sous irradiation électronique [10],[11]. Elles sont pour cela utilisées dans des procédés de fonctionnalisation de surface ou de fabrication de membranes carbonées [64]. J'ai étudié ici une SAM aromatique modèle constituée de 1-1'-4'' terphenylthiol (TPT) (Figure 5-4). Sa signature vibrationnelle a été comparée à des calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de densité), ce qui a permis une bonne attribution des transitions observées [65]. Cette partie théorique a été effectuée par Justine Houplin dans le cadre de sa thèse, en collaboration avec Nathalie Rougeau et Dominique Billy de l'ISMO. Le HREELS a aussi permis de sonder la structure électronique de la SAM et de la comparer avec celle de SAM et du benzène gazeux disponibles dans la littérature (NEXAFS [66]–[68] UPS-IPES[69] et ISEELS[70]). Une résonance d'attachement électronique autour de 6,5 eV a été mise en évidence en particulier par l'augmentation de la probabilité d'excitation vibrationnelle des modes d'élongation C-H (ν_{CH} $v=1 \leftarrow v=0$) et de leurs harmoniques (ν_{CH} $v=2,3 \leftarrow v=0,1,2$)(Figure 5-4)[71].

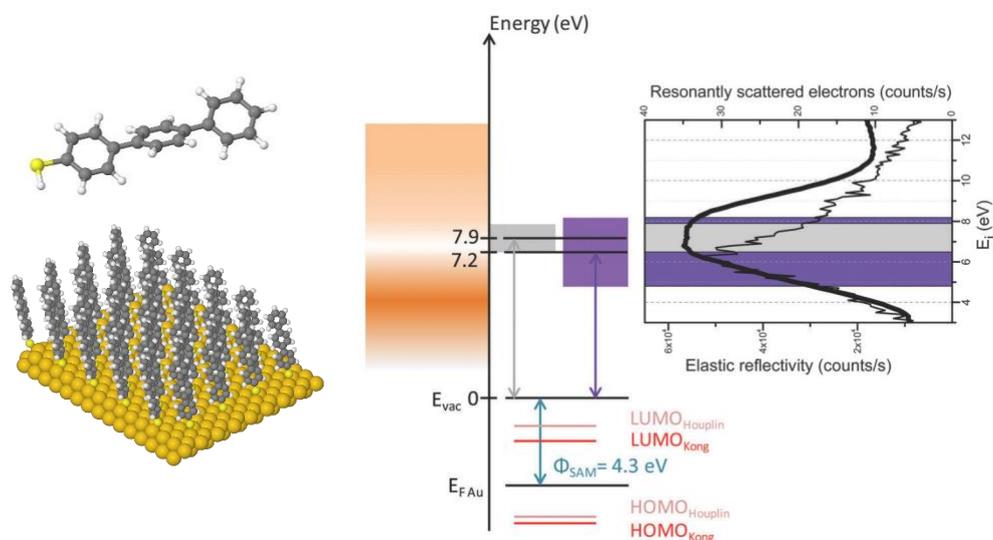


Figure 5-4 : A gauche : vue schématique d'un monomère TPT et d'une SAM de TPT. Au centre: Positionnement des niveaux HOMO et LUMO de la SAM de TPT par rapport au niveau du vide. Codée en intensité de orange, la densité d'états déduite de la littérature. A droite, en trait épais, la réflectivité élastique de la couche, en trait fin, la fonction d'excitation de la vibration d'étirement des liaisons C-H. (extrait de **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**)

Cette résonance porte le système par auto-détachement vers l'espèce neutre excitée à des niveaux vibrationnels élevés, ou vers des fragments réactifs par AED. A la suite de l'irradiation de la SAMS dans l'énergie de la résonance d'attachement à 6 eV, nous avons observé des modifications en accord avec de la réticulation sans perte de contenu en hydrogène, l'intensité des signatures ν_{CH} étant préservée. Le déplacement de ces signatures montre une perte d'aromaticité au profit de l'apparition d'un caractère saturé. L'attachement électronique peut provoquer la formation d'un radical, notamment par la dissociation d'une liaison C-H, et ainsi initier des réactions entretenues par polymérisation radicalaire (Figure 5-5).

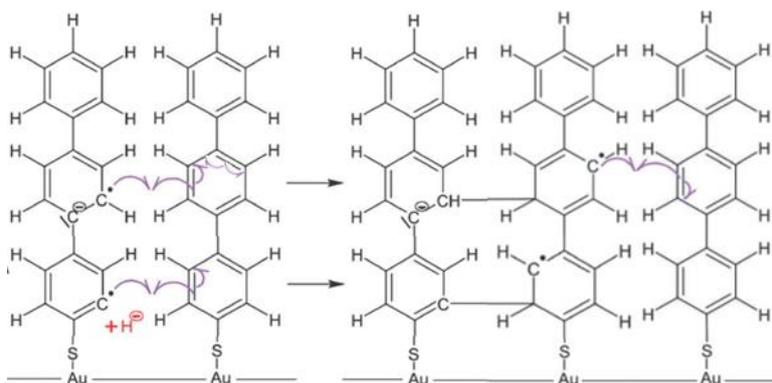


Figure 5-5 : Mécanisme de polymérisation radicalaire proposé pour le renforcement d'une SAM de TPT par irradiation à 6 eV, adaptée de [72]. Pour la compacité, deux voies de départ différentes sont représentées sur le même monomère. En bas, le radical est créé par la perte d'un H[•] consécutif à l'attachement dissociatif. Au milieu, l'attachement électronique à 6 eV s'il est stabilisé, crée un radical qui initie la polymérisation.

Les transformations à 6 eV, pour lesquelles nous avons proposé un mécanisme, sont donc bien différentes de celles consécutives à une irradiation à plus haute énergie (Figure 5-6) [72]. L'irradiation à 50 eV a permis de montrer pour la première fois clairement que les modifications induites sont des ruptures de liaison C-H avec très peu de créations de centres CH hybridés sp³. Cela est visible sur les signatures HREELS des vibrations CH, qui indiquent aussi une perte importante de l'intensité des signatures CH. Les mesures ESD montrent que le squelette carboné est également touché, l'irradiation provoquant une libération de CH₂, CH₃ et la perte de phényle (Figure 5-7). Il serait intéressant de quantifier ces mesures de désorption car la quantité totale de carbone perdue par ces couches sous irradiation à 50 eV est rapportée comme faible dans la littérature (évolution des signatures XPS [63]), indiquant que le contenu en hydrogène est principalement impacté.

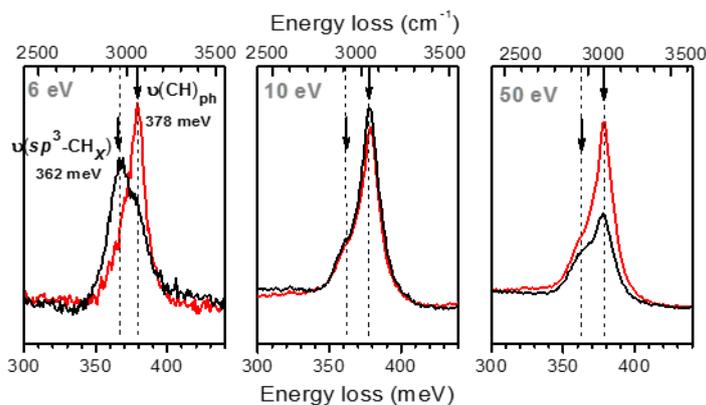


Figure 5-6 Evolution des signatures d'étirement C-H en fonction de l'énergie d'irradiation (rouge- intacte, noir irradiée). A 6 eV, on observe une conversion du contenu C-H d'aromatique vers aliphatique saturé. A 10 eV, peu de modifications sont observées. A 50 eV, le contenu en CH est réduit, sans conversion nette de la nature aromatique de la couche.

En regard des sections efficaces évaluées expérimentalement, et celles collectées dans la littérature, j'ai montré que le processus primaire principal initiant la modification chimique par irradiation à 50 eV est l'ionisation par impact par les électrons primaires de 50 eV, les électrons secondaires jouant un rôle marginal. La mesure systématique de spectre HREELS à différentes étapes d'irradiation a permis de déterminer la section efficace effective des modifications induites par les électrons de 50 eV [10]. Cette mesure est possible dans le cas d'une SAMS car la densité de molécules chimisorbées est connue. Cette mesure pourra contribuer à améliorer les stratégies d'irradiation pour les modifications de ce type de films minces.

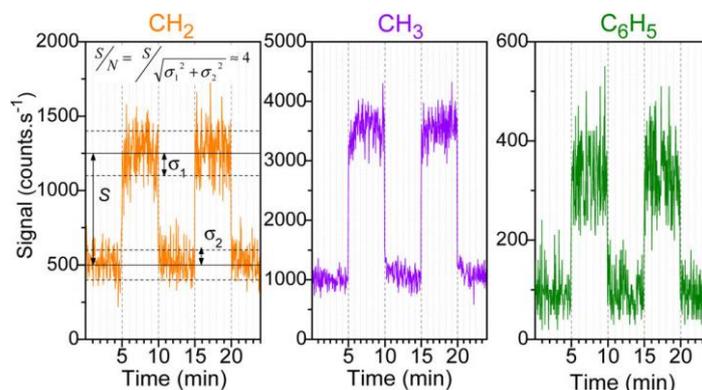


Figure 5-7 : Mesures ESD au cours d'une irradiation par des électrons de 50 eV d'une SAM de TPT. On distingue les alternances entre temps d'irradiation et temps de repos. L'émission de fragments carbonés atteste d'une atteinte au squelette carboné des molécules constitutives de la couche. La perte de fragments C_6H_5 indique une rupture de liaison CC au cœur de la molécule.

5.4 APPROCHE MICROSCOPIQUE DE LA LITHOGRAPHIE CHIMIQUE PAR ELECTRON DE BASSE ENERGIE

L'étude sur la SAMS de TPT montre qu'il est possible d'orienter la chimie par le contrôle de l'énergie incidente des électrons. Cependant, afin de s'approcher de possibles applications en lithographie chimique, il est important d'obtenir des motifs chimiques à des échelles microscopiques. De plus, il serait très intéressant d'étudier comment les modifications identifiées par les études HREELS se répartissent dans la zone irradiée³. On peut prévoir que les comportements chimiques vont changer en fonction des variations de structures microscopiques attendues au niveau des frontières des domaines organisés, des bords de terrasses d'or, ou plus généralement des défauts, comme discuté dans le cas du diamant hydrogéné polycristallin en partie 3.3.1. J'ai abordé ce travail dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Nick Barrett du SPEC-IRAMIS au CEA, spécialisé dans la microscopie électronique à basse énergie (LEEM)[73]. Cette technique permet d'imager le potentiel électrique de surface avec une résolution nanométrique. Utilisant des électrons lents, elle peut aussi fournir des images de diffraction électronique sur des objets cristallins microscopiques, et obtenir avec une faible résolution (~300 meV) un spectre de perte d'énergie. Le mode imagerie de l'instrument est ensuite utilisé pour réaliser l'acquisition d'une cartographie plein champ du travail de sortie de la surface irradiée localement.

Cette technique a été appliquée à une SAM de TPT irradiée à travers un diaphragme dont la taille projetée sur la surface fait environ 5 μm . L'observation des zones irradiées révèle la structuration microscopique des domaines du substrat d'or support. Les modifications chimiques induites provoquent une diminution du travail de sortie local. Cette mesure est déduite de l'évolution de la transition MEM-LEEM (pour Mirror Electron Microscopy- LEEM) qui montre les variations locales de potentiel de surface. La Figure 5-8 montre des zones bien définies où une modification du travail de sortie est provoquée par l'irradiation. Des mesures faites à différentes doses d'irradiation à 50 eV montrent que la diminution du travail de sortie s'intensifie avec l'augmentation de la durée d'exposition. Le même phénomène est observé avec une irradiation de 10 à 40 eV. Ce résultat est une démonstration de la possibilité de contraindre spatialement les modifications induites par les électrons de basse énergie en utilisant un instrument approprié. L'étude complète est détaillée dans un article en préparation [74].

³ le HREELS montre des signatures moyennées sur environ 1 mm^2

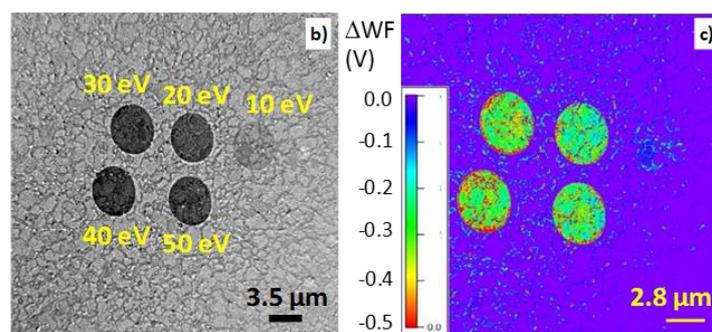


Figure 5-8 A gauche : image LEEM de la surface à énergie d'interaction de 0,3 eV A droite : Cartographie du travail de sortie montrant les zones irradiées à différentes énergies à dose constante. Le changement de travail de sortie est indiqué en échelle de couleur.

Il ressort de cette étude que, pour mieux comprendre les modifications chimiques induites et leurs conséquences, il serait intéressant de comparer les variations de travail de sortie à des observations à meilleure résolution de la structure électronique et de la signature vibrationnelle de surface qui révéleraient les modifications des liaisons chimiques à l'échelle locale. C'est une motivation importante du projet HREELM dans lequel je m'investis depuis plusieurs années.

La fonctionnalisation est une discipline qui a bénéficié d'un réseau européen qui a poussé mes efforts de recherche à différents niveaux : l'identification de procédés de fonctionnalisation et de supports adaptés, et la compréhension des processus en vue de leur optimisation. Cette dernière passe notamment par l'obtention des sections efficaces des transformations induites. Les orientations actuelles vers la nano-lithographie chimique s'accompagnent d'un besoin d'analyses chimiques à ces échelles. C'est ce qui motive mes développements instrumentaux actuels : la mise en réseau physique d'instruments complémentaires, et le développement d'un nouvel instrument.

6 PERSPECTIVES ET DEVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX EN COURS ET A VENIR

La nano-lithographie chimique est une discipline qui a bénéficié de la structuration du réseau européen et me pousse à concevoir et installer un nouvel instrument de microscopie vibrationnelle à l'ISMO (HREELM partie 6.1). Ce développement est opéré à l'échelle de l'Université Paris-Saclay par une collaboration entre trois laboratoires du plateau (l'ISMO, le LAC et le SPEC du CEA). A l'échelle du laboratoire, la création de l'ISMO et son déménagement dans un nouveau bâtiment est une opportunité de regrouper les expertises en sciences des surfaces sur un dispositif multi-techniques commun, le tunnel ultravide. Je contribue au développement du tunnel dans son ensemble, et plus particulièrement au montage d'un dispositif associé de spectroscopie IR de surface (Parties 6.2 et 6.3).

6.1 PROJET HREELM (HIGH RESOLUTION ELECTRON ENERGY LOSS MICROSCOPE)

6.1.1 Le développement du projet

Objectif du projet : Le projet HREELM est le développement d'un spectro-imageur de surface. Il ouvrira la possibilité de faire une cartographie des spectres vibrationnels et électroniques sur une surface avec une résolution spatiale élevée (quelques dizaines de nanomètres), une résolution spectrale suffisante (5 meV). Révéler ainsi à l'échelle microscopique les signatures des groupements chimiques représenterait une réelle avancée en science des surfaces. A l'état de l'art actuel, il n'existe aucune solution technique permettant d'en faire une cartographie plein champ. Plusieurs techniques standard doivent être combinées pour constituer une vue d'ensemble des objets étudiés. Dans la Tableau 1 sont résumées les performances des principales techniques utilisées pour les analyses de

surface. Le STEM-EELS est probablement la technique avancée la plus connue, avec une analyse spectroscopique complète et une résolution spatiale atomique. Elle peut être considérée comme une référence. Cependant, elle n'est pas intrinsèquement sensible aux surfaces et nécessite une préparation délicate des échantillons. Le HREELM aura la sensibilité de surface inhérente aux électrons lents et fera l'imagerie des structures de surface porteuses des propriétés des objets d'étude : frontières entre domaines, bordures de terrasses... De plus, l'imagerie plein champ est un grand avantage lorsque l'on considère des échantillons inconnus.

Tableau 1 : Synthèse des performances moyennes récoltées dans la littérature des principales techniques d'analyses spectroscopiques et d'imagerie en science des surfaces. En code de couleur l'adéquation de leurs caractéristiques en vue d'une analyse microscopique des groupements et propriétés chimiques de surface (vert bon, orange limité, rouge peu ou non adapté). Acronymes : TERS Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, STS Scanning Tunneling Spectroscopy, AES Auger Electron Spectroscopy, SIMS Secondary Ion Mass Spectrometry) L'ensemble des acronymes est en page 6.

Technique	Imaging	Δx (nm)	Spec. resol. (meV)	Content Sensitivity	Surface sensitivity
HREELM	Full-field	20	5	few %	First layers
LEEM	Full-field	20	300	fractions	First layers
HREELS	x	x	1	few %	First layers
STEM-EELS	Scanning	< 1	30	few %	Bulk
PEEM (X-UV)	Full-field	20	100	0.1- 1%	10 layers
Micro-Raman	Scanning	500	< 1	fractions	10 μm
TERS	Scanning	30	< 1	fractions	1 μm
STS	Scanning	1	50	atomic	First layers
FTIR- μATR	Full-field	5000	< 1	1000 ppm	1 μm
SEM-EDX	Scanning	1000	x	0.1- 1%	3 μm
AES-SEM	x	100	1	0.1- 1%	10 layers
SIMS	Scanning	300	x	0.01%	First layers

Solution technologique : Pour atteindre une résolution spatiale nanométrique, une résolution spectrale de l'ordre du meV, et permettre une cartographie plein champ de surface, la solution adoptée est de combiner le principe d'imagerie du LEEM avec la résolution spectrale du HREELS. Il est nécessaire pour cela de réduire considérablement la dispersion des électrons de la source. La solution

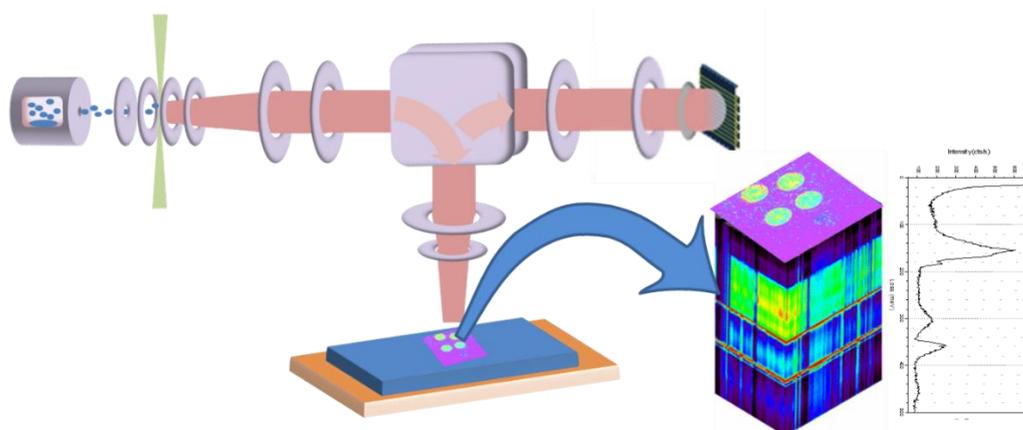


Figure 6-1 : Schéma du futur instrument HREELM. Une source d'électrons par ionisation d'état de Rydberg d'atomes de césium, à gauche, permettra de former un faisceau d'électrons à très faible divergence. Suivant le principe du LEEM, un prisme magnétique permettra d'illuminer la surface avec un faisceau et de collecter les électrons rétrodiffusés. L'utilisation d'un faisceau pulsé permettra une détection en temps et position à l'aide d'un détecteur à ligne à retard. L'image de la surface contiendra en 3ème dimension un spectre de perte d'énergie pour chaque pixel (représentation de droite).

envisagée est d'utiliser une source innovante basée sur l'ionisation d'atomes de césium (Cs) dans un jet effusif, portés dans des états de Rydberg. Les atomes sont excités au voisinage du seuil d'ionisation. Ils traversent un gradient de champ électrique, provoquant l'auto-ionisation au seuil dans une région spatiale réduite (100 μm). La dispersion attendue de la source est inférieure à 5 meV pour un flux de 1 nA, suffisant pour permettre l'imagerie. Les développements autour de cette source sont menés par l'équipe de Daniel Comparat du Laboratoire Aimé Cotton [75]. Ma contribution sur cette partie du projet a été de préciser les performances nécessaires pour atteindre une résolution et un courant suffisants pour permettre d'obtenir des spectres de perte d'énergie d'électrons en chaque point de l'image. J'ai aussi contribué à la définition des caractéristiques de l'instrument global et notamment de son optique électronique dédiée [76].

Avancée du projet : La preuve de concept et les détails de fonctionnement de l'appareil sont publiés [76] mais doivent maintenant déboucher sur le développement d'un prototype de l'instrument. Nous avons déposé une demande de brevet [77] pour protéger le caractère inventif de la combinaison de la source innovante et de l'optique électronique qui permet d'exploiter la haute résolution de la source. Nous avons contacté plusieurs fabricants de microscope, tous intéressés par l'instrument, mais ils ne peuvent pas assumer le risque d'un développement à ce stade du projet. Il faut donc nous tourner vers les financeurs. J'ai obtenu un financement du labex PALM pour démarrer la fabrication (35k€), mais bien en dessous du budget total qu'il faudrait pour réaliser cet instrument (estimé à environ 800 k€). J'ai porté à deux reprises une demande de financement SESAME auprès de la région Ile-de-France. Si la demande en 2019 a été bien accueillie auprès de l'Université Paris-Saclay, la région n'a pas donné suite à notre proposition. Lors de ma deuxième demande, en 2020, les priorités affichées ont été modifiées pendant la période de soumission pour mettre l'accent sur des demandes en lien avec la pandémie de la COVID-19, et les applications en biologie. Nous n'avons donc pas été sélectionnés au niveau de l'université.

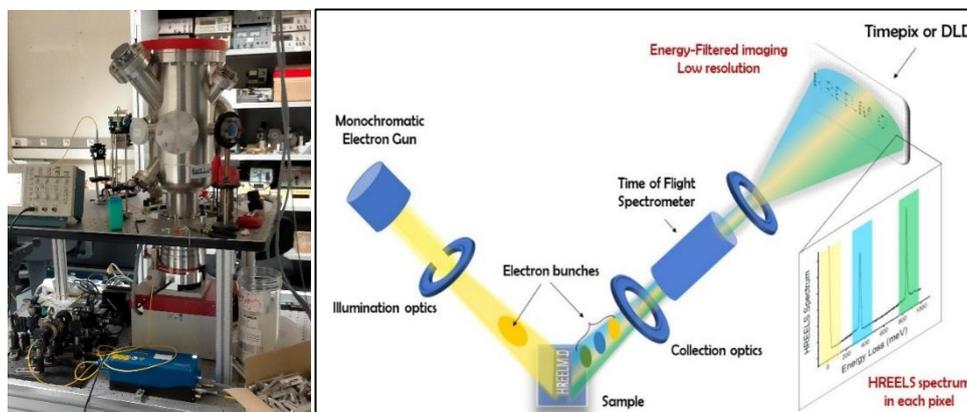


Figure 6-2: Vue de la chambre de démonstration en cours de montage au laboratoire Aimé Cotton, pour l'assemblage des éléments clés de l'instrument, autour d'une optique électronique rudimentaire selon le principe vue en figure de droite. L'utilisation de la spectroscopie à temps de vol permettra de démontrer la résolution spectrale de l'instrument

Situation actuelle du projet : Nous travaillons maintenant à la fabrication d'un démonstrateur pour un dispositif test qui n'aura pas les performances de l'instrument final, notamment en ce qui concerne les capacités d'imagerie (Figure 6-2). Il constituera une preuve de principe concrète et renforcera la confiance des financeurs dans notre capacité à finaliser l'instrument. La publication des travaux sur les observations et la chimie induite par un LEEM sur des SAMS de TPT (partie 5.4) devrait aussi renforcer nos futures demandes. Une deuxième stratégie que je compte explorer est la fabrication en interne des optiques nécessaires à la réalisation de l'instrument. Les compétences ne sont pas identifiées au CNRS comme elles le sont au sein de possibles partenaires industriels, mais elles seraient mobilisables à moindre frais, avec une prise de risque moindre. Je me donne pour objectif ces

prochains mois de rencontrer les acteurs de la communauté de microscopie électronique pour avancer sur cette possibilité.

6.1.2 Premiers systèmes d'application

Une priorité sera d'imager une SAM de TPT et de modifier par irradiation avec l'instrument afin d'observer la répartition spatiale des contreparties vibrationnelles, et donc de structure moléculaire, des modifications de travail de sortie. Nous verrons aussi le rôle des inhomogénéités de la couche dans ces modifications.

Une autre observation pourra être la poursuite d'une collaboration initiée en interne à l'ISMO sur la fonctionnalisation de surface d'argent par des couches organiques épitaxiées. Dans une étude menée par Kirill Bobrov, nous avons observé en HREELS des couches de pérylène déposées sur argent cristallin (110). Par un emploi complémentaire des observations STM et HREELS, une organisation à très longue distance des multicouches de pérylène capables d'enjamber les bordures de marche du cristal a été démontrée. Cette propriété repose sur un équilibre entre les forces qui gouvernent l'organisation. Un aspect remarquable de cet équilibre est mis en évidence grâce au HREELS. Il existe un transfert de charge dynamique entre le métal et la couche de pérylène physisorbé. Ce transfert est couplé à l'organisation de la couche via des modes de vibrations de la molécule. Notamment, un mode de vibration de pliage des C-H latéraux des molécules, contraint par la proximité des espèces entre elles, est couplé à un transfert de charge avec la surface via la dilatation du cycle centrale de la molécule. Ce transfert de charge vertical révèle ce mode en HREELS alors qu'il est attendu de très faible amplitude en l'absence de modification du moment dipolaire perpendiculaire à la surface. (Figure 6-3).

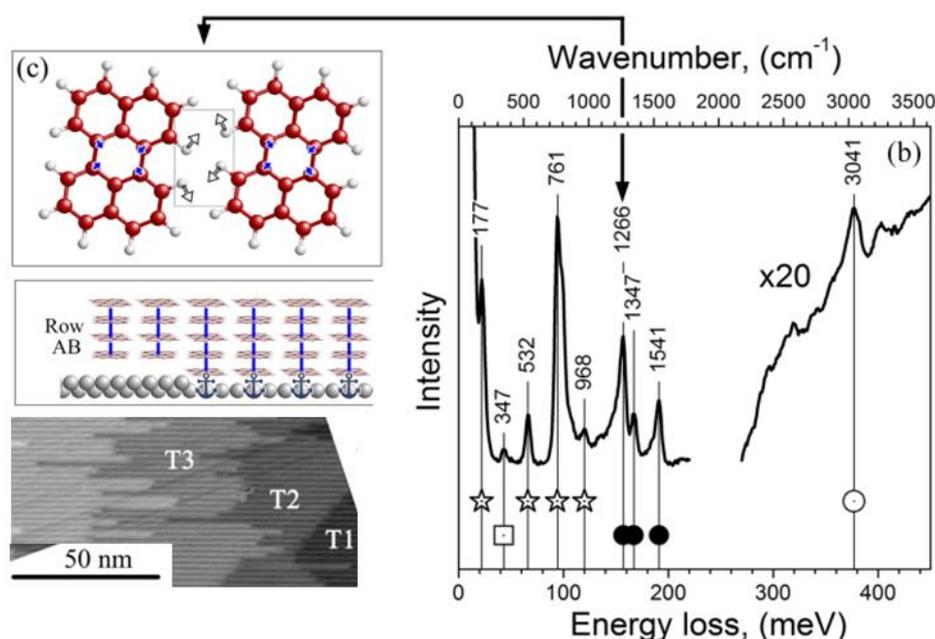


Figure 6-3 : A gauche, bas et milieu, le pérylène adopte une organisation en feuillets sur de l'Ag(110) qui montre une excellente comensuration avec le substrat (épitaxie) et qui est capable d'enjamber les terrasses (rangées visibles en STM, étendues sur les terrasses notées T1 à T3). A droite : spectre spéculaire HREEL de la couche de pérylène enregistrée à une énergie de faisceau de 6,0 eV et une résolution de 5,5 meV. Le mode à 1266 cm⁻¹, représenté dans le premier encart, implique une interaction entre molécules voisines (déplacement de H, flèches bleues) et une respiration du cycle central (élongation CC, flèches rouges). Il est accompagné d'un transfert de charge avec la surface qui renforce son intensité sur le spectre.

Il sera très intéressant d'enregistrer une signature vibrationnelle locale et son évolution au franchissement des terrasses. Cela montrera par exemple la portée de l'effet du transfert de charges entre couche et substrat dans l'épaisseur de la couche. Ce système pérylène sur argent est toujours

étudié à l'ISMO pour l'intérêt que représente un tel gabarit support pour la création de surfaces hybrides. Il m'intéresse aussi particulièrement pour l'étude des réactions induites par impact d'électrons. Une réticulation similaire à celle observées dans les SAMS de TPT pourrait en effet y être étudiée.

6.2 DEMENAGEMENT DE L'ISMO ET MONTAGE DU TUNNEL ULTRA-VIDE

L'année 2017 a été marquée par le déménagement du dispositif expérimental dans le nouveau bâtiment de l'ISMO. J'ai profité du déménagement pour apporter des modifications au dispositif. Le plus gros développement est l'adaptation du dispositif au tunnel ultra-vide de l'ISMO, au développement duquel j'ai également contribué. La construction d'un nouveau bâtiment a en effet été l'occasion de prévoir le raccordement de plusieurs dispositifs auparavant séparés sur un tunnel ultravide commun. Cet effort important est motivé par la nécessité de combiner les analyses, afin que les systèmes étudiés le soient par des diagnostics complémentaires. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ou UV (UPS), la microscopie à effet tunnel et à force atomique (STM, AFM), l'analyse de surface par diffraction d'atomes rasants rapides (GIFAD), et bien sûr HREELS, TPD et ESD, seront à terme disponibles sur le tunnel.

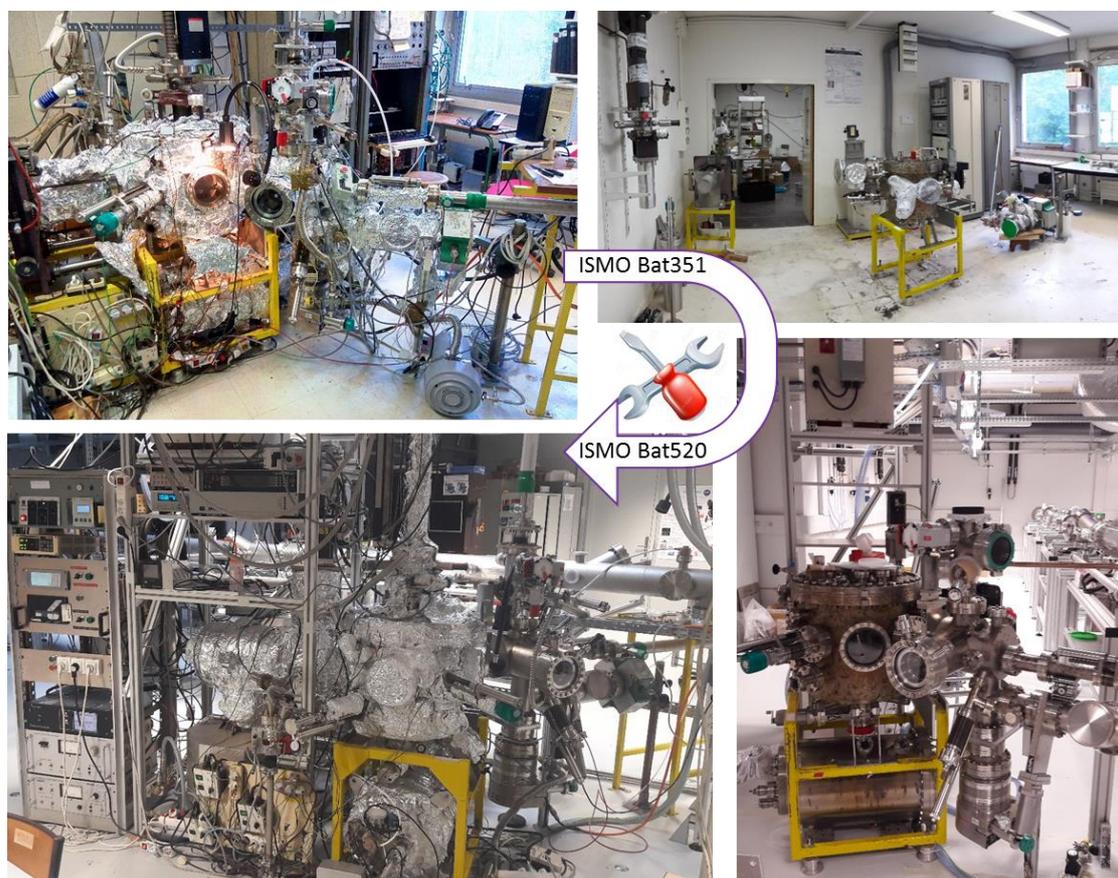


Figure 6-4: Le déménagement a imposé un démontage complet du dispositif. Il fut aussi l'occasion de reprendre complètement des parties du dispositif, certaines conservées inchangées depuis 1995 car leur amélioration nécessitait de trop grosses interventions. Le tunnel Ultravide, visible sur les clichés du bas, permet maintenant l'interfaçage avec les outils d'analyses complémentaires sous UHV présents à l'ISMO, et ouvre notre dispositif à d'autres utilisateurs.

6.3 ADAPTATION AU TUNNEL UHV D'UN SPECTROMETRE IR POUR ETUDES SOUS ULTRA-VIDE.

L'étude des comportements de films moléculaires fabriqués à l'extérieur du dispositif comme les SAMS déposées sur des plaques de verre recouvertes d'or recuit montre une certaine variabilité des échantillons fabriqués, avec une occurrence régulière d'échantillons inutilisables. Comme ces recherches nécessitent des expériences systématiques, il faut être capable caractériser rapidement les échantillons avant de les transférer dans le dispositif d'analyse ESD et HREELS. Je pilote ainsi la conception d'une enceinte d'adaptation d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier en incidence rasante (IRRAS). La nouvelle chambre adaptée sur le tunnel ultra-vide permettra un diagnostic rapide dès l'introduction de l'échantillon sous vide, qui confirmera qu'ils peuvent être utilisés dans des expériences plus longues d'ESD et HREELS. J'ai fait intervenir pour cela le service instrumentation du laboratoire pour les calculs optiques et la conception mécanique (Figure 6-5). Un financement par une campagne interne au laboratoire a déjà permis l'acquisition des optiques, de la chambre principale et a financé une partie du pompage.

Ce nouvel instrument permettra aussi l'ajout d'un diagnostic spectroscopique IR complémentaire du HREELS, qui permettra notamment l'extraction de valeurs quantitatives complémentaires pour les modifications induites. L'instrument créé entièrement au laboratoire est pensé pour pouvoir être amélioré dans le futur par l'ajout d'un système de modulation de polarisation permettant d'augmenter la sensibilité, et d'une source d'électrons pour faire l'analyse IR et l'irradiation par des électrons de façon simultanée.

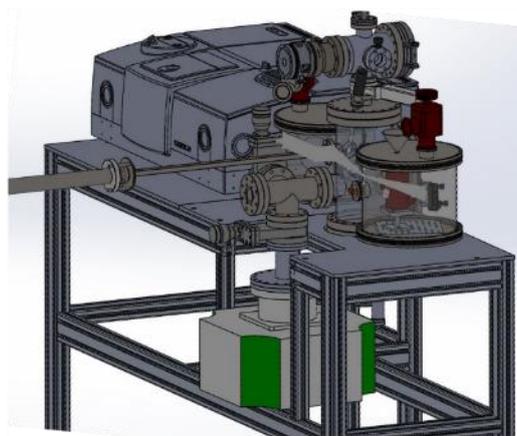


Figure 6-5: Etude de l'adaptation d'un spectromètre IR au tunnel UHV de l'ISMO

Les développements instrumentaux sont une part importante de mon activité. Effectués au niveau du dispositif principal dont je m'occupe, ils visent à améliorer les capacités de mesure tout en s'ouvrant aux nouveaux enjeux de recherche. A l'échelle du laboratoire, il s'agit d'associer notre dispositif aux autres techniques d'analyse en un unique super-instrument assemblé autour du tunnel UHV, et d'y ajouter un nouveau diagnostic par spectroscopie IR. Cet effort de mutualisation des techniques est aussi une occasion de renforcer les collaborations thématiques du laboratoire. Enfin, le projet HREELM vise dans une collaboration à l'échelle locale à mettre à la disposition de la communauté un nouvel instrument novateur pour la science de surfaces.

7 ACTIVITES AUTOUR DE LA RECHERCHE

7.1 ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Au sein du département de chimie de l'Université Paris-Saclay, mes activités d'enseignement se répartissent depuis les premiers niveaux de licence jusqu'au master. De formation de physicien, je suis porté vers les enseignements de chimie-physique, visant à décrire les propriétés de la matière pour en prévoir les propriétés chimiques et comprendre les méthodes d'analyse.

Au niveau L1, je coordonne une des plus importantes UE de l'université en terme de volume total enseigné (50h de chimie générale aux 430 étudiants du portail L1BCST), au sein de laquelle je donne aussi un cours magistral, des séances de TD et de TP. Cette UE vient de passer à 65 heures dans la nouvelle maquette, nous sommes maintenant deux pour la coordonner. Dans cette tâche, un aspect intéressant est la définition du contenu. Les grandes lignes en sont discutées au niveau du département de chimie lors de la définition des maquettes pour assurer la continuité des enseignements. Cependant, la mise en place doit équilibrer des objectifs un peu contradictoires : la rigueur dans l'acquisition des compétences indispensables à la suite du cursus, un contenu large donnant les bases d'une culture en chimie-physique pour ceux qui ne continueront pas dans cette voie, et enfin l'orientation des étudiants vers nos disciplines. Nous faisons face à des niveaux assez hétérogènes, avec la tâche de maintenir à niveau les moins bons, tout tirant vers le haut les meilleurs. Dans cet objectif, j'ai travaillé dans un groupe d'innovations pédagogiques en collaboration avec des enseignants du secondaire sur le lien lycée université. J'ai ainsi mis en place des méthodes pédagogiques nouvelles comme les exercices sur la plateforme interactive WIMS et des TP en pédagogie inversée. Un autre aspect enrichissant de la coordination est de mener une équipe nombreuse d'enseignant-es (une vingtaine), et d'avancer en profitant des compétences de chacun pour améliorer notre enseignement. La diversité des enseignants qui la compose et une bonne organisation font de cette UE un enseignement privilégié pour permettre la formation des futurs enseignants en accueillant des docteurs-enseignants.

J'interviens aussi en 3^{ème} année de Licence où j'enseigne la symétrie moléculaire, les outils mathématiques pour la chimie et la chimie théorique appliquée. Ces enseignements de L3 furent l'occasion de reprendre avec rigueur des connaissances parfois à peine abordées dans mon propre cursus. Ce fut l'occasion d'un enrichissement personnel important en apprenant des notions parfois nouvelles, et surtout une bonne opportunité pour aller à la rencontre des collègues pour apprendre à les enseigner. Cette situation illustre parfaitement la complémentarité enseignement – recherche du métier d'enseignant chercheur car des méthodes que j'ai apprises, pour mon enseignement de chimie théorique appliquée par exemple, me servent dans mon activité de recherche.

Une part notable de mon enseignement est la spectroscopie, où je suis intervenu initialement en TD puis en TP pour les magistères de physico-chimie moléculaire. Je contribue à la mise au point de ces TP en épaulant l'enseignante-chercheuse qui coordonne ces UE expérimentales. Ces TP sont aussi l'occasion de s'adresser à des étudiants qui se destinent pour certains à être de futurs chercheurs et chercheuses et pour qui les bonnes pratiques de la démarche scientifique doivent être transmises. Enfin, au niveau M1, je profite du cours magistral sur la fonctionnalisation de surface pour présenter des enjeux actuels de mon domaine de recherche. Cet enseignement a notamment conduit Julien Mallétroit à venir en stage dans notre groupe.

A haut niveau, l'enseignement par la recherche durant les stages de Master, en doctorat et post-doctorat, représente à lui seul les trois aspects passionnants du métier d'enseignant chercheur, transmettre-produire-apprendre et représente en soit une motivation à obtenir l'habilitation à diriger des recherches.

7.2 RÔLE ACADEMIQUE

Table 2 : Vue synthétique de mon rôle dans la communauté scientifique.

Depuis 2019	Membre élu du Comité National de la Recherche Scientifique de la section 04 du CNRS : promotion DR2, Concours CRCN, évaluations CR, Evaluation d'Unités de recherches, ...
Depuis 2020	Membre élu du Conseil de Laboratoire de l'ISMO.
2015-2020	Membre élu de la CCSU du département de Chimie de l'Univ. Paris-Sud
2011-2015	Membre élu du conseil du département de chimie de l'Univ. Paris-Sud.
2008	Co-organisation de la conférence jointe EIPAM-LEEMI (Roscoff, France, mai 2008, 50 participants)
Comités de sélection MCF	Membre de Comité MCF : 2011- Astrophysique, LERMA, Université Cergy-Pontoise. 2016- Chimie, Université Paris-Sud Matériaux photo-actifs
Jury de thèse	Rapporteur : Ragesh Kumar, Chimie (Univ. of Iceland, 2017). Examineur (2 thèses): Mikhail Doronin, Astrophysique (UPMC-2015), Abdi Slam Moham Astrophysique (Univ. Cergy-Pontoise- 2020).
2017 et 2018	Expertise de candidatures à la bourse de Mobilité Internationale sortante de l'Université Paris-Saclay
Divers	Rapporteur de trois stages de M2

7.2.1 Jurys de thèse

Mon expertise en astrophysique de laboratoire m'a donné l'occasion d'être examinateur pour deux thèses. La thèse de **Mikhail Doronin soutenue au LERMA** en 2015 concernait le développement d'un système de dépôt de films moléculaires et d'analyse TPD sur un dispositif typique d'étude des glaces d'intérêt astrophysique, qui produit maintenant des résultats de premier plan pour les phénomènes de photo-désorption. La deuxième thèse, soutenue par **Abdi Salam Moham, au LERMA** à l'Université de Cergy-Pontoise en 2020 s'est déroulée sur le dispositif expérimental que j'ai utilisé en thèse. Au-delà de la tâche d'évaluer un étudiant pour la délivrance d'un doctorat, ces soutenances sont une excellente occasion de découvrir de nouvelles solutions méthodologiques pour des questions liées à ma propre recherche.

Mon implication dans le réseau européen de lithographie chimique par impact d'électrons m'a donné l'occasion d'être rapporteur de la thèse de Ragesh Kumar à l'Université de Reykjavik. Ce fût une responsabilité importante car le jury ne comprenait que deux rapporteurs-examineurs. Un aspect notable du travail de thèse de Ragesh Kumar concernant l'étude des précurseurs pour les procédés FEBID est qu'il intègre des travaux expérimentaux réalisés par l'étudiant dans quatre laboratoires dans le monde, mettant en valeur l'apport de la complémentarité des techniques lorsqu'un réseau de collaboration est bien structuré.

7.2.2 Conseils académiques

Depuis mon recrutement à l'université, j'ai siégé à quatre conseils ou comités académiques. J'ai commencé au **Conseil du département de chimie** de 2011 à 2015 et je suis depuis 2015 membre élu de la **Commission Consultative des Spécialistes de l'Université** (CCSU) de chimie. Par ces rôles, j'ai pu participer à l'évaluation et à la définition des priorités du département de chimie pour l'attribution de moyens pédagogiques en personnel ou équipement, des réponses à des appels à projets (AAP) pour des financements à des fins pédagogiques ou de recherche à l'échelle locale. J'ai aussi eu la tâche d'évaluer les carrières des collègues enseignants-chercheurs. Siéger à ces conseils est l'occasion de voir l'étendue des activités en chimie au sein de l'Université, de connaître les principes qui guident les choix

stratégiques à ce niveau et de contribuer à prendre les meilleures décisions pour la communauté tout en soutenant les thématiques de mon laboratoire.

Depuis janvier 2019, je suis membre élu au Comité National de la Recherche Scientifique (**CoNRS de la section 04** : Atomes et molécules, optique et lasers, plasmas chauds. Des laboratoires qui relèvent principalement de cette section, l'ISMO a le plus de personnel. Mon activité dans cette section a eu un impact fort sur mon travail. En premier lieu, c'est par le temps que je dois y consacrer : environ 4 semaines de réunions plénières, en incluant les concours de recrutement, et environ 10 jours supplémentaires de préparation (lecture de dossiers et rédaction de rapports). Ce temps est compensé en 2020 par une demi-délégation au CNRS. Mais c'est un investissement qui est récompensé par un élargissement important de ma vision de la recherche pour les activités qui relèvent de la section 04, mais aussi pour d'autres disciplines. Je suis en effet amené à me prononcer sur les promotions des chercheurs de la section, mais aussi évaluer les structures de recherche : unités de recherche, GDR, IR, FR, (Groupements, Infrastructures et Fédérations de recherche). La tenue des concours de recrutement des chargé-es de recherche, temps fort de la section, est une formidable occasion de connaître les avancées à la pointe de la recherche au niveau international.

Depuis 2020, je suis membre du **Conseil du Laboratoire de l'ISMO**. Il me semble en effet important de m'impliquer dans les décisions du laboratoire compte tenu des informations et de connaissances que j'ai acquises en tant que membre des autres comités. C'est aussi l'endroit privilégié pour permettre à tous les personnels de s'entendre pour travailler au mieux à faire avancer la recherche et la formation par la recherche.

8 CONCLUSION

En abordant l'étude de la réactivité induite par impact d'électrons en arrivant dans l'équipe de Roger Azria et Anne Lafosse, j'avais pour objectif d'explorer le rôle des électrons de basse énergie dans la chimie du milieu interstellaire. J'ai pris la charge d'un dispositif conçu par Roger Azria (DR CNRS), dispositif devenu très polyvalent dans le développement de ses activités avec Anne Lafosse. Ce dispositif avait produit des résultats dans le domaine de la physico-chimie des glaces, notamment pour l'astrophysique, mais aussi pour la caractérisation du silicium hydrogéné et du diamant hydrogéné. Ils avaient aussi montré la possibilité d'induire une fonctionnalisation de surface sur ce type de support par irradiation électronique. Guidé par la dynamique au niveau européen dans laquelle l'équipe est restée impliquée, je me suis en quelque sorte approprié ces thématiques avec l'instrument de recherche. En suivant leur évolution, j'ai orienté les développements expérimentaux vers l'introduction d'échantillons d'intérêt pour la fonctionnalisation de surface, puis l'introduction de précurseurs pour les dépôts assistés sous faisceau et de composés d'intérêt pour la lithographie. J'ai démontré la possibilité d'orienter la chimie de surface par le choix de l'énergie des électrons incidents. J'ai aussi progressivement développé les mesures quantitatives afin d'obtenir les sections efficaces associées aux processus identifiés. J'ai toujours gardé pour objectif lors de ces développements de progresser vers des mesures pour caractériser les processus induits par électrons sur des systèmes d'intérêts astrophysiques.

Une nouvelle évolution est en cours actuellement. L'étude du rôle des électrons lents dans la lithographie de surface révèle un besoin d'analyses microscopiques, difficilement accessibles sur notre dispositif. En parallèle, d'autres domaines de recherche en science des surfaces s'intéressent aux procédés d'élaboration et de caractérisation d'assemblages moléculaires, et sont intéressés par les possibilités offertes par la spectroscopie HREELS et les expériences ESD. Les développements actuels sont donc tournés vers l'ouverture du dispositif à la communauté, poussée par le besoin de complémentarité des diagnostics, et incarnée à l'ISMO par le développement du tunnel UHV de mise en réseau des instruments. On constate aussi l'absence d'un dispositif capable de réaliser la cartographie des signatures vibrationnelles sur des surfaces à l'échelle microscopique. Ces constats motivent mes projets de développements instrumentaux et au premier plan l'instrument HREELM.

Je parviens donc à un stade de mon travail où j'ai une vision large des études importantes à réaliser dans des domaines de recherches ayant en commun des problématiques liées au rôle des électrons lents dans les modifications chimiques. J'acquiers progressivement des responsabilités dans la construction des projets et des demandes de financements. Afin de poursuivre les avancées scientifiques et les développements instrumentaux, il faut y associer des étudiants jeunes chercheurs. Trois directions se dégagent clairement sur lesquelles un étudiant en thèse pourra développer une recherche de premier plan. A court terme, l'étude des glaces interstellaires sera financée en septembre 2020 par l'ANR pour comparer les rôles des photons et des électrons dans leur évolution chimique. Le tunnel ultravide sera l'occasion à moyen terme de poursuivre les études de lithographie chimique, sur des couches auto-assemblées, des composés d'intérêts pour les dépôts assistés sous faisceau ou sur des résines lithographiques. A plus long terme, le développement du HREELM nécessitera l'implication de personnel, ingénieur ou Post-Doc, puis l'exploitation scientifique de l'instrument sera l'occasion de nouveaux sujets de thèse. Ces projets sont autant de motivations pour obtenir l'Habilitation à Diriger des recherches afin que je puisse personnellement les conduire.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Dulieu, L. Amiaud, S. Baouche, A. Momeni, J.-H. Fillion, and J. L. Lemaire, "Isotopic segregation of molecular hydrogen on water ice surface at low temperature," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 404, no. 1–3, pp. 187–191, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.cplett.2005.01.044.
- [2] L. Amiaud, J. H. Fillion, S. Baouche, F. Dulieu, A. Momeni, and J. L. Lemaire, "Interaction of D₂ with H₂O amorphous ice studied by temperature-programed desorption experiments," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 9, p. 094702, Mar. 2006, doi: 10.1063/1.2168446.
- [3] L. Amiaud, F. Dulieu, J.-H. Fillion, A. Momeni, and J. L. Lemaire, "Interaction of atomic and molecular deuterium with a nonporous amorphous water ice surface between 8 and 30K," *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 14, p. 144709, Oct. 2007, doi: 10.1063/1.2746323.
- [4] L. Amiaud, A. Momeni, F. Dulieu, J. H. Fillion, E. Matar, and J.-L. Lemaire, "Measurement of the Adsorption Energy Difference between *Ortho* - and *Para* - D₂ on an Amorphous Ice Surface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 5, Feb. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.056101.
- [5] J.-H. Fillion, L. Amiaud, E. Congiu, F. Dulieu, A. Momeni, and J.-L. Lemaire, "D₂ desorption kinetics on amorphous solid water: from compact to porous ice films," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 21, p. 4396, 2009, doi: 10.1039/b822492g.
- [6] F. Dulieu *et al.*, "Experimental evidence for water formation on interstellar dust grains by hydrogen and oxygen atoms," *Astron. Astrophys.*, vol. 512, p. A30, Mar. 2010, doi: 10.1051/0004-6361/200912079.
- [7] L. Amiaud, J.-H. Fillion, F. Dulieu, A. Momeni, and J.-L. Lemaire, "Physisorption and desorption of H₂, HD and D₂ on amorphous solid water ice. Effect on mixing isotopologue on statistical population of adsorption sites," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 44, pp. 30148–30157, Nov. 2015, doi: 10.1039/C5CP03985A.
- [8] I. Martin, L. Amiaud, R. Azria, and A. Lafosse, "Low-energy electron driven processes in ices: Synthesis reactions and surface functionalization," *Facta Univ. - Ser. Phys. Chem. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 89–98, 2008, doi: 10.2298/FUPCT0801089M.
- [9] J. Houplin *et al.*, "Selective terminal function modification of SAMs driven by low-energy electrons (0–15 eV)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 19, p. 7220, 2013, doi: 10.1039/c3cp43750g.
- [10] J. Houplin, C. Dablemont, L. Sala, A. Lafosse, and L. Amiaud, "Electron Processing at 50 eV of Terphenylthiol Self-Assembled Monolayers: Contributions of Primary and Secondary Electrons," *Langmuir*, vol. 31, no. 50, pp. 13528–13534, Dec. 2015, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b02109.
- [11] L. Sala, I. B. Szymańska, C. Dablemont, A. Lafosse, and L. Amiaud, "Response under low-energy electron irradiation of a thin film of a potential copper precursor for focused electron beam induced deposition (FEBID)," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 57–65, Jan. 2018, doi: 10.3762/bjnano.9.8.
- [12] L. Sala *et al.*, "Electron(controlled grafting of sp²-carbon centers on hydrogenated CVD diamond films: mechanisms and effective cross section," *Journal of Physical Chemistry C*, Oct. 2018.
- [13] R. J. Gould and E. E. Salpeter, "The Interstellar Abundance of the Hydrogen Molecule. I. Basic Processes," *Astrophys. J.*, vol. 138, p. 393, Aug. 1963, doi: 10.1086/147654.
- [14] T. Hama and N. Watanabe, "Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 12, pp. 8783–8839, Dec. 2013, doi: 10.1021/cr4000978.
- [15] P. Jenniskens, D. F. Blake, M. A. Wilson, and A. Pohorille, "High-Density Amorphous Ice, the Frost on Interstellar Grains," *Astrophys. J.*, vol. 455, p. 389, Jan. 1995, doi: 10.1086/176585.
- [16] A. G. G. M. Tielens, "The molecular universe," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 85, no. 3, pp. 1021–1081, Jul. 2013, doi: 10.1103/RevModPhys.85.1021.
- [17] G. A. Kimmel, K. P. Stevenson, Z. Dohnálek, R. S. Smith, and B. D. Kay, "Control of amorphous solid water morphology using molecular beams. I. Experimental results," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 12, pp. 5284–5294, Mar. 2001, doi: 10.1063/1.1350580.

- [18] H. G. Hixson, M. J. Wojcik, M. S. Devlin, J. P. Devlin, and V. Buch, "Experimental and simulated vibrational spectra of H₂ absorbed in amorphous ice: Surface structures, energetics, and relaxations," *J. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 2, pp. 753–767, Jul. 1992, doi: 10.1063/1.463240.
- [19] L. E. Kristensen, L. Amiaud, J.-H. Fillion, F. Dulieu, and J.-L. Lemaire, "H₂, HD, and D₂ abundances on ice-covered dust grains in dark clouds," *Astron. Astrophys.*, vol. 527, p. A44, Mar. 2011, doi: 10.1051/0004-6361/200912124.
- [20] L. Hornekaer, "Importance of Surface Morphology in Interstellar H₂ Formation," *Science*, vol. 302, no. 5652, pp. 1943–1946, Dec. 2003, doi: 10.1126/science.1090820.
- [21] G. Vidali, J. Roser, G. Manicó, V. Pirronello, H. B. Perets, and O. Biham, "Formation of molecular hydrogen on analogues of interstellar dust grains: experiments and modelling," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 6, pp. 36–58, Jan. 2005, doi: 10.1088/1742-6596/6/1/003.
- [22] E. Congiu, E. Matar, L. E. Kristensen, F. Dulieu, and J. L. Lemaire, "Laboratory evidence for the non-detection of excited nascent H₂ in dark clouds," *Mon. Not. R. Astron. Soc. Lett.*, vol. 397, no. 1, pp. L96–L100, Jul. 2009, doi: 10.1111/j.1745-3933.2009.00692.x.
- [23] Matthieu Berthomier, "High-time resolution particle instrumentation for cross-scale coupling studies in Earth's plasma sheet," presented at the EGU General Assembly 2007, Vienne, Apr. 16, 2007, Accessed: Aug. 25, 2020. [Online]. Available: <https://meetings.copernicus.org/www.cosis.net/abstracts/EGU2007/07692/EGU2007-J-07692.pdf>.
- [24] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson, and A. Ulman, "Characterization of X-ray Induced Damage in Alkanethiolate Monolayers by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy," *Langmuir*, vol. 17, no. 1, pp. 8–11, Jan. 2001, doi: 10.1021/la001101d.
- [25] F. Schreiber, "Structure and growth of self-assembling monolayers," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 65, no. 5–8, pp. 151–256, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0079-6816(00)00024-1.
- [26] A. Härtl *et al.*, "Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 10, pp. 736–742, Oct. 2004, doi: 10.1038/nmat1204.
- [27] W. Yang *et al.*, "DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates," *Nat. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 253–257, Dec. 2002, doi: 10.1038/nmat779.
- [28] H. Ibach, "Electron Energy Loss Spectroscopy—The Technology of High Performance," *Springer Ser. Opt. Sci.*, vol. 63, 1991.
- [29] P. A. Thiry, M. Liehr, J. J. Pireaux, and R. Caudano, "Electron Interaction Mechanisms in High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy," *Phys. Scr.*, vol. 35, no. 3, pp. 368–379, Mar. 1987, doi: 10.1088/0031-8949/35/3/024.
- [30] R. Azria, A. Lafosse, L. Amiaud, Sh. Michaelson, and A. Hoffman, "Hydrogenated polycrystalline diamond films: Elastic and inelastic electron reflectivity," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 86, no. 5–8, pp. 94–114, May 2011, doi: 10.1016/j.progsurf.2011.05.003.
- [31] L. Amiaud *et al.*, "Low-energy electron scattering on deuterated nanocrystalline diamond films—a model system for understanding the interplay between density-of-states, excitation mechanisms and surface versus lattice contributions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 24, pp. 11495–11502, Jun. 2011, doi: 10.1039/C1CP20219G.
- [32] J. Schaefer and J. Hoelzl, "A contribution to the dependence of secondary electron emission from the work function and fermi energy," *Thin Solid Films*, vol. 13, no. 1, pp. 81–86, Nov. 1972, doi: 10.1016/0040-6090(72)90158-7.
- [33] C. R. Arumainayagam, H.-L. Lee, R. B. Nelson, D. R. Haines, and R. P. Gunawardane, "Low-energy electron-induced reactions in condensed matter," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 65, no. 1, pp. 1–44, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.surfrep.2009.09.001.
- [34] M. Allan, "Electron Collisions with Formic Acid Monomer and Dimer," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 12, p. 123201, Mar. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.123201.
- [35] M. Allan, "Study of resonances in formic acid by means of vibrational excitation by slow electrons," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 39, no. 14, pp. 2939–2947, Jul. 2006, doi: 10.1088/0953-4075/39/14/002.

- [36] I. Martin, M. Bertin, A. Domaracka, R. Azria, E. Illenberger, and A. Lafosse, "Chemistry induced by low-energy electrons in condensed multilayers of pure small organic acids," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 277, no. 1–3, pp. 262–268, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.ijms.2008.06.003.
- [37] F. A. Gianturco *et al.*, "Modelling electron-induced processes in 'condensed' formic acid: Resonant states of (HCOOH)₂⁻ at low energies," *Eur. Phys. J. D*, vol. 35, no. 2, pp. 417–428, Aug. 2005, doi: 10.1140/epjd/e2005-00233-3.
- [38] R. Magnée *et al.*, "Resonant Electron Scattering of 11-Mercaptoundecanoic Acid Self-Assembled Monolayer Adsorbed on Au (111)," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 19, pp. 4567–4572, May 2003, doi: 10.1021/jp0221643.
- [39] F. Tielens, D. Costa, V. Humblot, and C.-M. Pradier, "Characterization of ω -Functionalized Undecanethiol Mixed Self-Assembled Monolayers on Au(111): A Combined Polarization Modulation Infrared Reflection–Absorption Spectroscopy/X-ray Photoelectron Spectroscopy/Periodic Density Functional Theory Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 1, pp. 182–190, Jan. 2008, doi: 10.1021/jp074023c.
- [40] D. Houdoux, J. Houplin, L. Amiaud, A. Lafosse, and C. Dablemont, "Interfacial water on organic substrates at cryogenic temperatures: hydrogen bonding and quantification in the submonolayer regime," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 19, no. 3, pp. 2304–2312, 2017, doi: 10.1039/C6CP03328H.
- [41] R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, and C. Wöll, "Preparation, Modification, and Crystallinity of Aliphatic and Aromatic Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers," *Langmuir*, vol. 18, no. 10, pp. 3980–3992, May 2002, doi: 10.1021/la0117000.
- [42] V. Humblot *et al.*, "The antibacterial activity of Magainin I immobilized onto mixed thiols Self-Assembled Monolayers," *Biomaterials*, vol. 30, no. 21, pp. 3503–3512, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.03.025.
- [43] A. Kudelski, "Characterization of thiolate-based mono- and bilayers by vibrational spectroscopy: A review," *Vib. Spectrosc.*, vol. 39, no. 2, pp. 200–213, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.vibspec.2005.03.005.
- [44] J. Houplin, "Structuration chimique induite et contrôlée par impact d'électrons lents sur films moléculaires supportés," phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2015.
- [45] D. Menzel, "Electronically induced surface reactions: Evolution, concepts, and perspectives," *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 9, p. 091702, Sep. 2012, doi: 10.1063/1.4746799.
- [46] D. Menzel, "Desorption induced by electronic transitions," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 13, no. 1–3, pp. 507–517, Mar. 1986, doi: 10.1016/0168-583X(86)90557-4.
- [47] A. Bacmann, V. Taquet, A. Faure, C. Kahane, and C. Ceccarelli, "Detection of complex organic molecules in a prestellar core: a new challenge for astrochemical models," *Astron. Astrophys.*, vol. 541, p. L12, May 2012, doi: 10.1051/0004-6361/201219207.
- [48] R. T. Garrod and E. Herbst, "Formation of methyl formate and other organic species in the warm-up phase of hot molecular cores," *Astron. Astrophys.*, vol. 457, no. 3, pp. 927–936, Oct. 2006, doi: 10.1051/0004-6361:20065560.
- [49] R. T. Garrod, V. Wakelam, and E. Herbst, "Non-thermal desorption from interstellar dust grains via exothermic surface reactions," *Astron. Astrophys.*, vol. 467, no. 3, pp. 1103–1115, Jun. 2007, doi: 10.1051/0004-6361:20066704.
- [50] E. Dartois *et al.*, "Non-thermal desorption of complex organic molecules: Efficient CH₃OH and CH₃COOCH₃ sputtering by cosmic rays," *Astron. Astrophys.*, vol. 627, p. A55, Jul. 2019, doi: 10.1051/0004-6361/201834787.
- [51] N. Watanabe, A. Nagaoka, T. Shiraki, and A. Kouchi, "Hydrogenation of CO on Pure Solid CO and CO-H₂O Mixed Ice," *Astrophys. J.*, vol. 616, no. 1, pp. 638–642, Nov. 2004, doi: 10.1086/424815.
- [52] M. J. Loeffler and R. A. Baragiola, "Photolysis of solid NH₃ and NH₃–HO mixtures at 193 nm," *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 21, p. 214506, Dec. 2010, doi: 10.1063/1.3506577.

- [53] Ph. Parent *et al.*, "The irradiation of ammonia ice studied by near edge x-ray absorption spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 15, p. 154308, 2009, doi: 10.1063/1.3243849.
- [54] J. H. Campbell, C. Bater, W. G. Durrer, and J. H. Craig Jr., "Observation of a novel electron beam effect: electron-stimulated associative desorption," *Thin Solid Films*, vol. 295, no. 1–2, pp. 8–10, Feb. 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(96)09544-2.
- [55] A. C. A. Boogert, P. A. Gerakines, and D. C. B. Whittet, "Observations of the Icy Universe," *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 53, no. 1, pp. 541–581, Aug. 2015, doi: 10.1146/annurev-astro-082214-122348.
- [56] A. Laikhtman, A. Lafosse, Y. Le Coat, R. Azria, and A. Hoffman, "Interaction of water vapor with bare and hydrogenated diamond film surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 551, no. 1–2, pp. 99–105, Feb. 2004, doi: 10.1016/j.susc.2003.12.015.
- [57] C. Agnès *et al.*, "New one step functionalization of polycrystalline diamond films using amine derivatives," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 16, p. 012001, Nov. 2010, doi: 10.1088/1757-899X/16/1/012001.
- [58] A. Hoffman *et al.*, "Dissociative electron attachment and dipolar dissociation of H – electron stimulated desorption from hydrogenated diamond films," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 4, Jan. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.045401.
- [59] I. Utke, P. Hoffmann, and J. Melngailis, "Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 26, no. 4, p. 1197, 2008, doi: 10.1116/1.2955728.
- [60] R. M. Thorman, R. Kumar T. P., D. H. Fairbrother, and O. Ingólfsson, "The role of low-energy electrons in focused electron beam induced deposition: four case studies of representative precursors," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 1904–1926, Sep. 2015, doi: 10.3762/bjnano.6.194.
- [61] I. B. Szymańska, "Gaseous phase studies of new copper(II) carboxylate complexes with tert-butylamine as potential precursors for chemical vapor deposition (CVD)," *Polyhedron*, vol. 50, no. 1, pp. 200–207, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.poly.2012.10.046.
- [62] A. Götzhäuser *et al.*, "Chemical Nanolithography with Electron Beams," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 11, pp. 803–806, Jun. 2001, doi: 10.1002/1521-4095(200106)13:11<803::AID-ADMA806>3.0.CO;2-W.
- [63] P. Angelova *et al.*, "A Universal Scheme to Convert Aromatic Molecular Monolayers into Functional Carbon Nanomembranes," *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6489–6497, Aug. 2013, doi: 10.1021/nn402652f.
- [64] A. Turchanin and A. Götzhäuser, "Carbon nanomembranes from self-assembled monolayers: Functional surfaces without bulk," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 87, no. 5–8, pp. 108–162, May 2012, doi: 10.1016/j.progsurf.2012.05.001.
- [65] J. Houplin *et al.*, "A combined DFT/HREELS study of the vibrational modes of terphenylthiol SAMs," *Eur. Phys. J. D*, vol. 69, no. 9, p. 217, Sep. 2015, doi: 10.1140/epjd/e2015-60240-3.
- [66] S. Frey *et al.*, "Structure of Thioaromatic Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver," *Langmuir*, vol. 17, no. 8, pp. 2408–2415, Apr. 2001, doi: 10.1021/la001540c.
- [67] C. Fuxen, W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort, and C. Wöll, "Structural characterization of organothiolate adlayers on gold: The case of rigid, aromatic backbones," *Langmuir*, vol. 17, no. 12, pp. 3689–3695, 2001, Accessed: Aug. 27, 2015. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0018033>.
- [68] H.-J. Himmel, A. Terfort, and C. Wöll, "Fabrication of a Carboxyl-Terminated Organic Surface with Self-Assembly of Functionalized Terphenylthiols: The Importance of Hydrogen Bond Formation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 46, pp. 12069–12074, Nov. 1998, doi: 10.1021/ja981872s.
- [69] L. Kong *et al.*, "Electronic Structure of Aromatic Monomolecular Films: The Effect of Molecular Spacers and Interfacial Dipoles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 45, pp. 22422–22428, Nov. 2011, doi: 10.1021/jp2067342.

- [70] D. Duflot, J.-P. Flament, J. Heinesch, and M.-J. Hubin-Franskin, "Re-analysis of the K-shell spectrum of benzene," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 113, no. 1, pp. 79–90, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0368-2048(00)00225-5.
- [71] J. Houplin, L. Amiaud, C. Dablemont, and A. Lafosse, "DOS and electron attachment effects in the electron-induced vibrational excitation of terphenylthiol SAMs," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 45, pp. 30721–30728, Nov. 2015, doi: 10.1039/C5CP04067A.
- [72] L. Amiaud *et al.*, "Low-energy electron induced resonant loss of aromaticity: consequences on cross-linking in terphenylthiol SAMs," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 3, pp. 1050–1059, 2014, doi: 10.1039/C3CP53023J.
- [73] N. Barrett *et al.*, "Full field electron spectromicroscopy applied to ferroelectric materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 18, p. 187217, May 2013, doi: 10.1063/1.4801968.
- [74] Q. Wu, L. Sala, C. Dablemont, A. Lafosse, N. Barrett, and L. Amiaud, "Low energy electron control of micron scale chemical changes in self-assembled TPT layers," *In prep.*, 2019.
- [75] O. Fedchenko, S. Chernov, A. McCulloch, M. Vielle-Grosjean, D. Comparat, and G. Schönhense, "Extraction dynamics of electrons from magneto-optically trapped atoms," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 2, p. 021104, Jul. 2017, doi: 10.1063/1.4991366.
- [76] M. Mankos *et al.*, "Design for a high resolution electron energy loss microscope," *Ultramicroscopy*, vol. 207, p. 112848, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ultramic.2019.112848.
- [77] D. Comparat *et al.*, "Source pulsée d'électrons et système d'analyse de surface comprenant une telle source pulsée," FR2004444, en évaluation.