



HAL
open science

Réactivité des nitriles sur la surface Si(001)-2x1, étudiée par spectroscopies de photoémission, d'absorption X et microscopie tunnel

Sylvie Rangan

► **To cite this version:**

Sylvie Rangan. Réactivité des nitriles sur la surface Si(001)-2x1, étudiée par spectroscopies de photoémission, d'absorption X et microscopie tunnel. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT: . tel-00010268

HAL Id: tel-00010268

<https://theses.hal.science/tel-00010268>

Submitted on 24 Sep 2005

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.

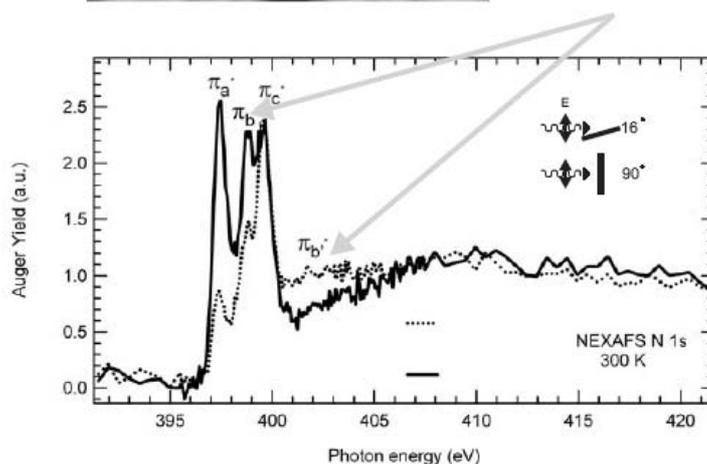
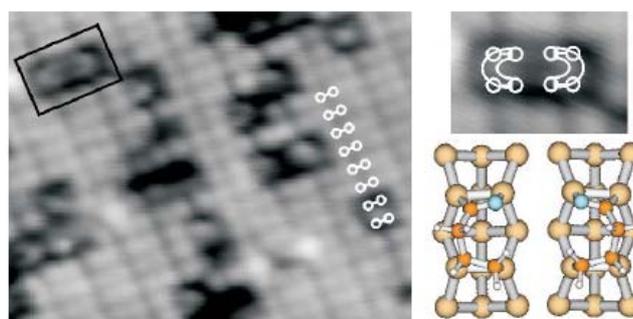
THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6
Chimie Physique-Chimie analytique de Paris centre

présentée par
Sylvie RANGAN

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS 6

RÉACTIVITÉ DES NITRILES SUR LA SURFACE Si(001)-2×1, ÉTUDIÉE
PAR SPECTROSCOPIES DE PHOTOÉMISSION, D'ABSORPTION X,
ET MICROSCOPIE TUNNEL.

Directeur de thèse:
M. François ROCHET



soutenue le 13 décembre 2004
devant le jury composé de:

M^{me} Nelly LACOME
M. Philippe SAUTET
M. Gérard DUJARDIN
M. Yves BORENSZTEIN
M. Fausto SIROTTI
M. François ROCHET
M. Stéphane CARNIATO

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Invité

Je remercie Alfred Maquet, directeur du LCPMR, qui m'a accueillie dans son unité de recherche et m'a généreusement donné les moyens nécessaires pour effectuer de nombreux déplacements en France et à l'étranger, me permettant ainsi de participer à de magnifiques expériences et de rencontrer la communauté scientifique internationale.

Je remercie François Rochet, directeur de thèse toujours disponible, pour avoir partagé son savoir au cours de longues et enrichissantes discussions et pour m'avoir permis d'effectuer mon travail de thèse dans d'excellentes conditions.

Je tiens à remercier tout particulièrement Stéphane Carniato, dont le travail de modélisation et de simulation de spectre d'absorption X, a permis de tirer de nos données expérimentales, toute la beauté enfouie.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Jean-Jacques Gallet, Fabrice Bournel, Karine Le Guen, Stefan Kubsky, Georges Dufour, et Vita Ilakovac pour leur disponibilité et leur aide précieuse au cours de ces trois ans au laboratoire.

Je remercie chaleureusement Fausto Sirotti pour son soutien et ses conseils au cours de nos expériences sur la ligne SB7 de SuperACO.

Je remercie également Ulrich Köhler, professeur à l'Université de Bochum, qui m'a formée à la microscopie tunnel. Je remercie également Martin Knepe, Guido Piaszenski, et Ralf Funke pour leur aide indispensable.

Je suis très reconnaissante à Philippe Sautet et Gérard Dujardin de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie vivement Nelly Lacome, Yves Borensztein, Fausto Sirotti, Stéphane Carniato et François Rochet d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Je remercie enfin les thésards de Chimie Physique -ils se reconnaîtront- pour toute la bonne humeur apportée pendant ces trois ans au laboratoire.

Sans oublier Anne, Valérie, Jean-Claude, Vincent, Patrick, Philippe, François, Cédric, Alexandre...tout simplement pour avoir été là.

Table des matières

INTRODUCTION	i
I Introduction aux méthodes	1
1 La spectroscopie de photoélectron	3
1.1 Généralités	3
1.2 Description phénoménologique du processus de photoémission	3
1.2.1 Excitation optique des électrons dans le solide	4
1.2.2 Transport des électrons vers la surface	4
1.2.3 Franchissement de la surface	5
1.3 Définition de l'énergie de liaison d'un électron	5
1.4 Déplacement chimique des niveaux de cœur	6
1.5 Le couplage spin-orbite	7
1.6 Analyse des spectres de photoémission	7
1.6.1 Forme et intensité des pics de photoémission	7
1.6.2 Traitement numérique des spectres XPS	7
1.7 Spectroscopie de bande de valence	8
2 Spectroscopie d'absorption X NEXAFS	9
2.1 Description du processus d'absorption	9
2.2 Dépendance angulaire des transitions NEXAFS	10
2.2.1 Définition des classes d'orbitales "vecteur" et "plan"	10
2.2.2 Surfaces de symétrie deux ou plus	11
2.2.3 Surfaces de symétrie trois ou plus	12
2.3 Techniques NEXAFS	12
2.4 Acquisition des spectres NEXAFS	14
2.5 Analyse des spectres NEXAFS	14
3 La microscopie à effet tunnel	15
3.1 Bases théoriques	15
3.2 Description d'un microscope à effet tunnel	17
4 Calculs de structure électroniques	19
4.1 Méthodes ab-initio	19
4.1.1 Méthode Hartree-Fock	19
4.1.2 Méthode de la fonctionnelle de la densité	20

4.2	Calcul de structure électroniques	21
4.2.1	Généralités	21
4.2.2	Potentiel d'ionisation de cœur	21
4.2.3	Simulation de spectres NEXAFS	22
5	La surface Si(001)-2×1	27
5.1	Reconstruction	27
5.1.1	La surface mono-domaine Si(100)-2×1	27
5.1.2	Etat fondamental de la surface Si(100)-2×1	28
5.1.3	La surface vicinale mono-domaine Si(100)-2×1	29
5.1.4	Préparation des surfaces	30
5.1.5	Caractérisation des surfaces en LEED	31
5.2	La surface de silicium comme réactif chimique	32
5.2.1	Effets de surface et du dopage sur la structure de bande	32
5.2.2	Spectres de photoémission Si2p et de bande de valence de la surface Si(001)-2×1	33
5.2.3	Réactivité de la surface de silicium	35
5.2.4	Sélectivité des modes d'adsorption	39
II	Etude expérimentale	41
1	Acétonitrile	43
1.1	Introduction	43
1.1.1	Modes d'adsorption envisageables	43
1.1.2	Etat des recherches	44
1.2	XPS et NEXAFS N1s	45
1.3	Simulation de spectres NEXAFS au seuil 1s de l'azote	47
1.3.1	Détails de calculs	47
1.3.2	Cycloaddition di- σ (site A)	48
1.3.3	Liaison dative	48
1.3.4	Liaison double cumulative	49
1.3.5	Cyanométhyle libre	49
1.3.6	Cyanométhyle en interaction	50
1.4	Identification des modes d'adsorption	51
1.5	Conclusion	54
2	Benzonitrile	57
2.1	Introduction	57
2.2	Spectres de photoémission N1s et spectres NEXAFS au seuil N1s	58
2.3	Simulation de spectres NEXAFS au seuil 1s de l'azote	60
2.3.1	Sélection des modèles	60
2.3.2	Simulation de spectres NEXAFS et discussion	62
2.4	Etude cinétique en rendement Auger N KVV	66
2.5	Conclusion	66
3	Acrylonitrile	69
3.1	Introduction	69

3.2	Faibles taux de couverture étudiés en microscopie à effet tunnel.	70
3.3	Hauts taux de couverture (300-400 K) étudiés par XPS et spectroscopie NEXAFS. . .	74
3.3.1	UPS en temps réel à 300 K	74
3.3.2	NEXAFS et cinétiques en temps réel en rendement Auger à 300 K	75
3.3.3	Adsorption de l'acrylonitrile à 400 K	80
3.4	Conclusion	80
4	Cyanure de vinyle	83
4.1	Introduction	83
4.2	Spectroscopies de photoémission N1s et NEXAFS au seuil N1s	84
4.3	Cinétiques en temps-réel en rendement Auger	87
4.4	Mesures STM	90
4.5	Modélisation des géométries d'adsorption	93
4.6	Conclusion	94
III	Etude comparative	97
1	Signatures XPS et NEXAFS	99
1.1	Le bloc Si-C=N-Si	99
1.2	Le bloc C=C=N	100
1.3	Le bloc non conjugué C≡N libre	100
1.4	Le bloc C≡N en interaction dative avec le silicium	100
1.5	Le bloc conjugué C=C-C≡N	101
1.6	Signatures chimiques des spectres XPS et NEXAFS	102
2	Réactivité et sélectivité des modes d'adsorption	105
2.1	Mécanismes réactionnels	105
2.2	Sélectivité des modes d'adsorption	106
2.2.1	Critères cinétiques	106
2.2.2	Critères thermodynamiques	107
2.2.3	Taux de couverture	108
A	Spectroscopie Auger résonnante	109
A.1	Désexcitations non-radiatives	109
A.2	Formalisation des processus Auger résonnants	109
B	Le rayonnement synchrotron	111
B.1	Caractéristiques d'un rayonnement synchrotron	111
B.1.1	Formalisme	111
B.1.2	Propriétés du rayonnement synchrotron	112
B.2	Dispositif expérimental	112
B.2.1	Ligne de lumière SB7	113
B.2.2	Dispositif expérimental ABS6	113
B.2.3	Détection	114
B.3	Application aux adsorbats	115
B.3.1	NEXAFS en rendement Auger	115

B.3.2 Cinétiques en temps réel	116
CONCLUSION	119
Publications et communications	121

INTRODUCTION

La compréhension des phénomènes de surface est indispensable à la maîtrise des techniques utilisées actuellement dans les technologies de la micro-électronique. Les méthodes de croissance par épitaxie, CVD (Chemical Vapor Deposition), les méthodes d'attaques chimiques, d'oxydation ou de passivation, impliquent des phénomènes physiques et chimiques complexes à la surface des semi-conducteurs. La miniaturisation croissante des structures utilisées impose la caractérisation de ces systèmes à l'échelle atomique. Les fonctionnalités à intégrer à la surface d'un semi-conducteur doivent donc résulter de phénomènes physiques ou chimiques se déroulant sur une épaisseur de quelques monocouches. La création de systèmes hybrides combinant semi-conducteurs classiques inorganiques (Si, Ge, C diamant...) et molécules organiques permet d'associer aux propriétés électroniques des semi-conducteurs celles des adsorbats moléculaires. L'utilisation de tels systèmes est envisagée pour des domaines aussi divers que la microélectronique (amplification du signal [1, 2], stockage d'information [3]) ou la biologie (senseurs biologiques [4]).

S'il est possible actuellement de concevoir des structures à l'échelle atomique à l'aide d'une pointe de microscope à effet tunnel –on se souvient du coral constitué d'atomes de fer sur une surface de cuivre (111) [5]–, il est cependant impensable de construire à grande échelle des systèmes utilisables, par des méthodes locales. En revanche, la reconstruction très anisotrope des surfaces $\text{Si}(001)$ - 2×1 normales ou vicinales (Fig. 1) permet de les utiliser comme gabarits pour la croissance de structures ordonnées.

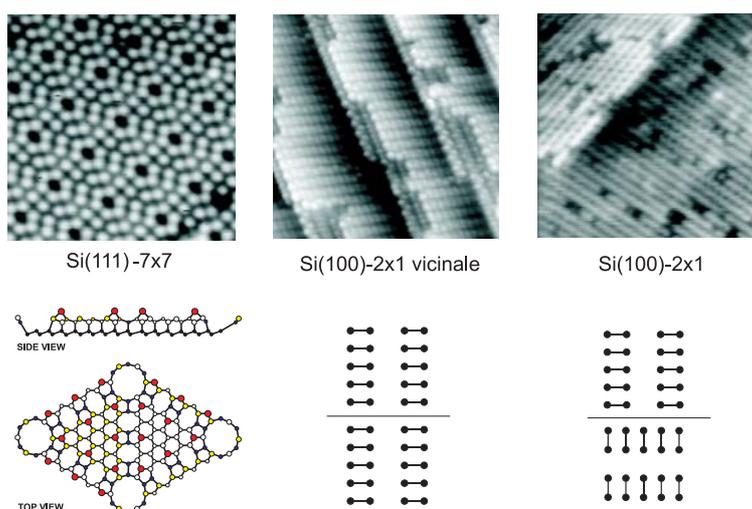


FIG. 1 – Différentes reconstructions de surfaces de silicium: la surface $\text{Si}(111)$ - 7×7 , la surface $\text{Si}(001)$ - 2×1 vicinale et la surface $\text{Si}(001)$ - 2×1 nominale. Les terrasses monoatomiques d'une surface $\text{Si}(001)$ - 2×1 nominale, sont constituées de rangées de dimères perpendiculaires d'une terrasse à l'autre. Les terrasses biatomiques d'une surface vicinale sont, elles, constituées de rangées de dimères, toutes orientées dans la même direction, perpendiculaire aux bords des terrasses.

Une surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ nominale (Fig. 1) possède une anisotropie dans deux directions perpendiculaires de la surface, et une surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ vicinale, une anisotropie unidirectionnelle. Ainsi, une surface vicinale saturée de cyclopentène, qui n'a qu'un seul mode d'adsorption, conserve la symétrie du substrat [6, 7] et forme une monocouche ordonnée (Fig. 2).

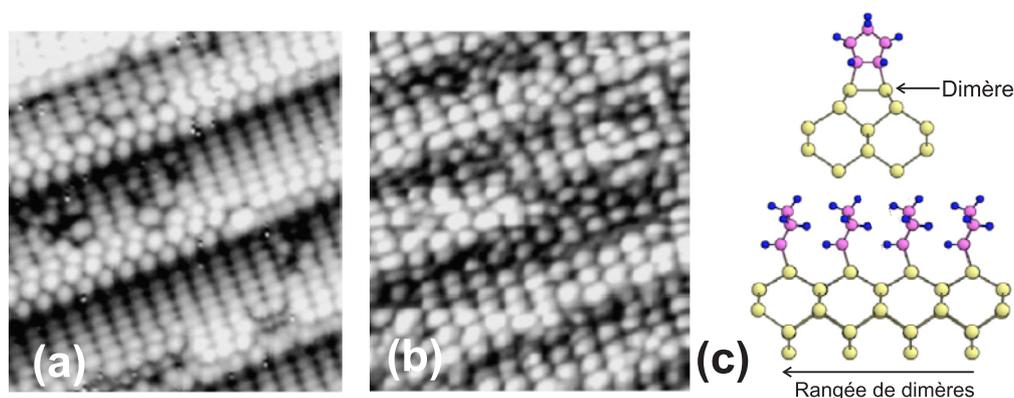


FIG. 2 – (a) Surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ vicinale propre. (b) La surface saturée de cyclopentène conserve la symétrie du substrat [6]. (c) Géométrie d'adsorption du cyclopentène à saturation d'après [8].

A plus petite échelle il est envisageable d'utiliser une rangée de dimère comme gabarit lors de la croissance d'une nanostructure. Un exemple de structure auto-assemblée sur une rangée de dimère est donné figure 3 [9]. A l'aide d'une pointe de microscope à effet tunnel, un atome d'hydrogène est arraché d'une surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ hydrogénée (c'est à dire pour laquelle tous les atomes de silicium des dimères sont liés à un atome d'hydrogène), laissant une liaison pendante. Une molécule de styrène est composée d'un cycle phényl dont un hydrogène est substitué par un groupe vinyl. Elle se fixe préférentiellement sur la liaison pendante par ouverture d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$ et capture de l'atome d'hydrogène le plus proche sur le dimère voisin (Fig. 3(a)). La venue d'une autre molécule de styrène permet de poursuivre la réaction le long d'une rangée de dimère (Fig. 3(b)). Le processus est mis en évidence par microscopie à effet tunnel. Figure 3(c) les liaisons pendantes sont indiquées par des flèches, et les défauts de surface par la lettre M. Le styrène est adsorbé le long d'une rangée de dimère et la croissance est stoppée par les défauts de surface (Figs. 3(c) à (f)).

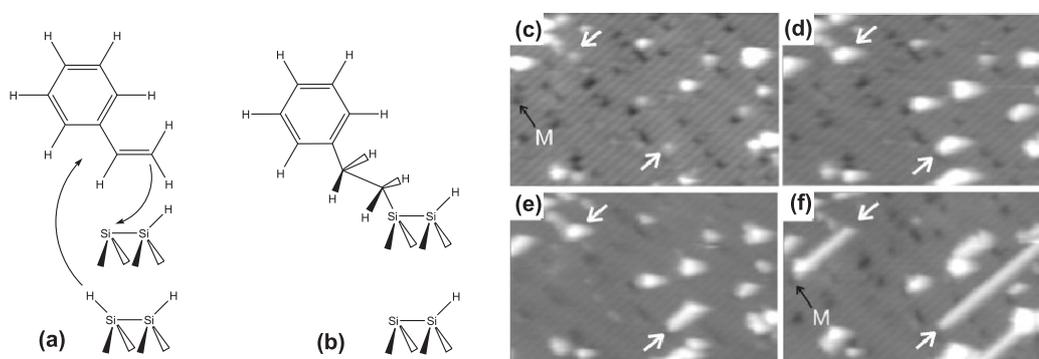


FIG. 3 – Adsorption auto-assemblée de molécules de styrène le long de rangées de dimères de silicium.

Les deux exemples précédents ont illustré l'utilisation de l'anisotropie de la surface. Qu'en est-il de l'utilisation des propriétés électroniques de la surface ou des molécules adsorbées?

Revenons à l'exemple précédent: les molécules de styrène sont adsorbées le long d'une rangée de dimères et la distance entre les cycles phényl est de l'ordre de la distance entre deux dimères soit 3.84 Å. Les cycles phényl des molécules sont suffisamment rapprochés pour que le recouvrement des orbitales π donne lieu à une structure de bande. Les états délocalisés occupés ainsi créés sont situés sur les cycles phényl, à la limite du haut de la bande de valence du silicium [10], permettant d'envisager le possible passage de trous électroniques le long des molécules de styrène adsorbées. En revanche, les états inoccupés de ce système ont un poids plus faible sur les cycles phényl (en raison d'une hybridation avec des états de surface) interdisant la conduction électronique par ce biais [10].

Outre la conception de fils moléculaires conducteurs, il est possible d'obtenir des propriétés électroniques spécifiques en fonction du dopage du silicium, et du choix de l'adsorbat moléculaire. Des résistances différentielles négatives sont mesurées expérimentalement sur des systèmes : surface semi-conductrice / adsorbat moléculaire / pointe métallique [11].

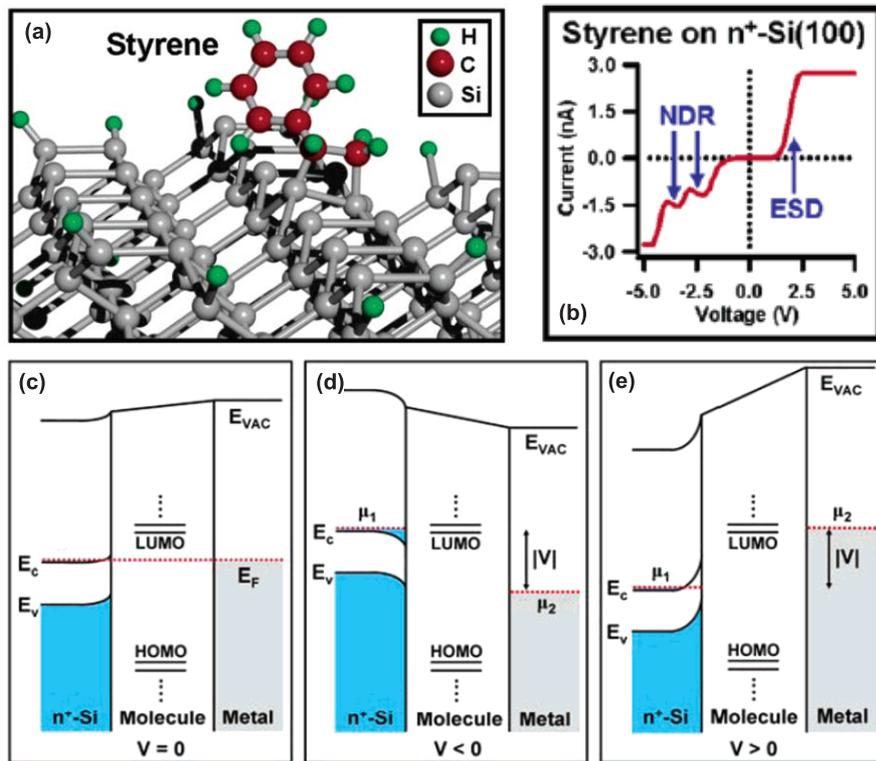


FIG. 4 – (a) La molécule de styrène s'adsorbe sur une surface de silicium Si(001)-2×1 par ouverture de son groupe C=C sur un dimère. (b) Pour un échantillon dopé n, on observe deux événements pour lesquels la résistance différentielle mesurée est négative (NDR) dans le domaine des tensions négatives. Pour des tensions positives, la molécule subit une désorption stimulée par les électrons injectés par la pointe (ESD). (c) Diagramme de bande du système surface semi-conductrice/styrène/pointe métallique en fonction de la valeur de la tension appliquée.

La figure 4 présente un expérience de ce type, réalisée sous la pointe d'un microscope à effet tunnel. Une molécule de styrène est cette fois adsorbée sur une surface Si(001)-2×1 vierge, par ouverture de son groupe vinyl sur un dimère de silicium (Fig. 4(a)). Pour une distance fixée entre la pointe d'un microscope à effet tunnel et la surface étudiée, le courant tunnel est mesuré en fonction de la tension appliquée entre la pointe et la surface. Pour un échantillon dopé n, on observe deux événements pour lesquels la résistance différentielle mesurée est négative (NDR) dans le domaine des tensions négatives. Pour des tensions positives, la molécule subit une désorption stimulée par les électrons (ESD) injectés

dans des orbitales anti-liantes par la pointe du microscope à effet tunnel (Fig. 4(b)). La modification du diagramme de bande du système surface semi-conductrice/styrène/pointe métallique en fonction de la valeur de la tension appliquée permet d'interpréter ce phénomène en terme de conduction tunnel résonnante.

La courbure de bande du silicium près de la surface et la position du niveau de Fermi près du bas de la bande de conduction sont dus au dopage n du substrat. Pour une tension nulle entre la pointe et la surface ($V=0$), les niveaux de Fermi du métal et du silicium sont alignés. Les HOMO et LUMO situées sur la molécule de styrène adsorbée se situent de part et d'autre du niveau de Fermi (Fig. 4(c)). Lorsque l'on applique une tension négative, il existe une valeur critique de cette tension pour laquelle le potentiel électrochimique du substrat, μ_1 , s'aligne avec la LUMO, ouvrant une voie de conduction tunnel résonnante, causant une forte augmentation de la conduction électronique. Pour une valeur de la tension légèrement supérieure à cette valeur critique, l'étroite zone remplie d'électrons au bas de la bande de conduction du silicium ne coïncide plus avec le niveau moléculaire, la conduction décroît et on mesure une résistance négative (Fig. 4(d)). Pour une certaine valeur de tension positive appliquée, le potentiel électrochimique du métal, μ_2 , s'aligne avec la LUMO et pourrait ouvrir une autre voie de conduction résonnante (Fig. 4(e)). En réalité, dans le cas de la molécule de styrène adsorbée, des états anti-liants sont remplis, menant à la désorption de la molécule.

Les potentialités d'une fonctionnalisation de la surface Si(001)- 2×1 par accrochage de molécules organiques sont réelles. C'est pourquoi la compréhension des mécanismes régissant l'adsorption de molécules est indispensable.

La réactivité des alcènes et alcynes est étudiée depuis quelques années aussi bien expérimentalement que de façon théorique [12, 13, 14, 15]. Nous nous sommes tournés vers l'étude de la réactivité de molécules contenant un groupe nitrile, isoélectronique d'un alcyne. Nous avons donc étudié l'adsorption de quatre molécules organiques (Fig. 5) ayant pour point commun la fonction chimique $C\equiv N$: l'acétonitrile, l'acrylonitrile, le benzonitrile et le cyanure de vinyle (ou allylcyanide).

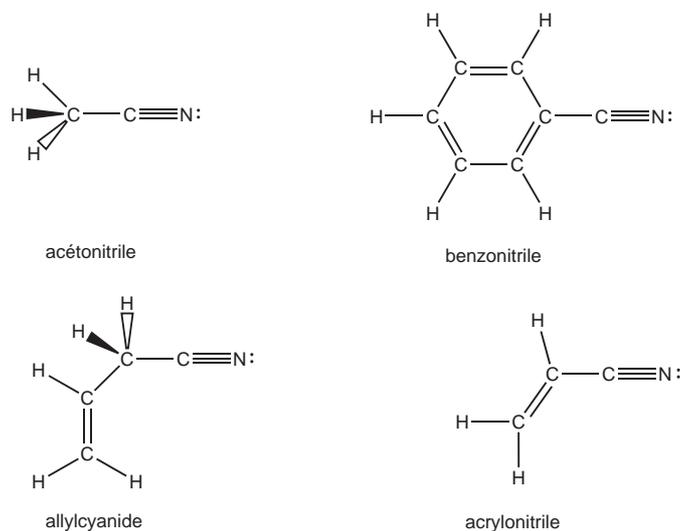


FIG. 5 – Molécules organiques étudiées au cours de ce travail de thèse.

Ces quatre molécules diffèrent par le fait qu'elles peuvent comporter une ou plusieurs fonctions chimiques ou qu'elles possèdent un caractère conjugué ou non. La comparaison de leur comportement lors de l'adsorption sur une surface de silicium, doit permettre une approche prédictive pour l'adsorption de molécules comparables. Une approche multitechnique a été choisie à cette fin.

L'utilisation des spectroscopies de photoémission et d'absorption X, permettent de caractériser

l'environnement chimique des atomes et la géométrie des adsorbats sur la surface. Ces méthodes fournissent des informations non résolues spatialement, moyennées sur toute la surface irradiée par la source de photon. L'interprétation des spectres d'absorption X, en particulier l'orientation spatiale des orbitales moléculaires vides, est souvent directe, ce qui est l'un des grands avantages de la méthode. Les possibilités d'accrochage des molécules étant très nombreuses (une dizaine pour des molécules comme l'acrylonitrile ou le cyanure de vinyle), une pré-sélection peut déjà être effectuée. Toutefois, seule une simulation de spectres de niveau de cœur permet de conclure sur la présence ou l'absence de tel ou tel mode d'adsorption. Les expériences sur synchrotron ont été réalisées sur la ligne SB7, sur l'anneau de stockage Super-ACO. Les calculs ont été réalisés par Stéphane Carniato, maître de conférence au laboratoire Chimie Physique Matière et Rayonnement de Paris VI.

La microscopie à effet tunnel permet d'obtenir des informations locales sur un adsorbat: le site d'adsorption, une idée de la modification de la densité de charge, ou de la géométrie induite par une molécule adsorbée. Les images STM ont été réalisées sous la direction du professeur Ulrich Köhler à l'université de Bochum (Allemagne).

Première partie

Introduction aux méthodes

Chapitre 1

La spectroscopie de photoélectron

La spectroscopie de photoélectron permet d'obtenir des informations sur la structure électronique en mesurant la position des niveaux électroniques occupés d'un système et apporte une information semi-quantitative en sondant la densité d'état de ces niveaux.

1.1 Généralités

Lorsqu'un système est irradié par un photon dans le domaine des X ou dans l'ultraviolet, il existe une certaine probabilité pour qu'un électron soit éjecté, c'est l'effet photoélectrique. Sous un faisceau de photons de quelques centaines d'eV d'énergie, des électrons de cœur peuvent être arrachés, c'est le domaine de l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), et sous un faisceau de photon de quelques dizaines d'eV, seuls des électrons de valence sont éjectés, cette technique est appelée UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy).

Trois grandeurs physiques sont accessibles à partir des électrons recueillis :

- la distribution en énergie,
- la distribution angulaire,
- l'orientation en spin.

L'étude de la distribution en énergie en fonction de leur direction d'éjection est appelée photoémission résolue angulairement et permet d'accéder à la structure de bande d'un solide traduisant l'évolution en énergie des électrons de valence dans le solide en fonction de leur vecteur d'onde. Elle peut également s'appliquer à l'étude de la diffraction des photoélectrons de cœur, apportant des informations d'ordre géométrique, sur la position ou l'orientation d'atomes ou de molécules adsorbées sur une surface.

La distribution en spin des photoélectrons est accessible sur des échantillons polarisés magnétiquement par un champ externe de sorte que les photoélectrons sont émis dans l'une ou l'autre orientation de spin possible et que l'on peut mesurer les intensités des photoélectrons spin-up ou spin-down.

1.2 Description phénoménologique du processus de photoémission

On peut décrire le processus de photoémission dans un solide par un modèle simple décomposé en trois étapes (Fig. 1.1(a)):

- l'excitation d'un électron par un photon,
- le transport de cet électron au travers du solide,
- et le passage au travers de la surface du solide.

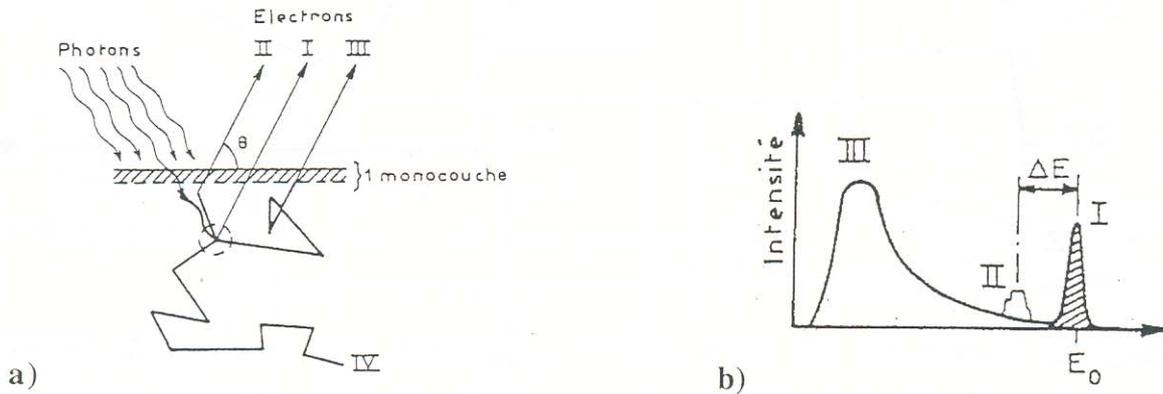


FIG. 1.1 – (a) Sous l'effet de photons dans le domaine des X ou de l'UV, des électrons éjectés peuvent être décomposés en quatre classes selon leur parcours à l'intérieur du solide sondé. (b) L'énergie cinétique des photo-électrons en sortie dépend de leur parcours dans le solide: I. l'électron ne subit aucun chocs inélastiques et contribue au pic principal à E_0 , II. l'électron subit des chocs inélastiques et donne lieu à des pics satellites, III. l'électron subit de nombreux chocs inélastiques et contribue au pic d'électrons secondaires, IV. l'électron n'atteint jamais la surface.

1.2.1 Excitation optique des électrons dans le solide

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

1.2.2 Transport des électrons vers la surface

Pour atteindre la surface, l'électron doit traverser le solide et peut suivre quatre voies (Fig. 1.1(b)):

- il ne subit aucun choc inélastique et arrive à la surface sans perte d'énergie: il contribue alors au pic principal;
- il subit des chocs inélastiques en faible quantité, avec pertes d'énergie quantifiées avant d'atteindre la surface: il donne lieu à des pics satellites du pic principal;
- l'électron subit de façon aléatoire des chocs inélastiques et est appelé électron secondaire, contribuant à un fond continu à basse énergie cinétique;
- enfin, l'électron peut ne jamais atteindre la surface.

Le transport de l'électron au travers du solide peut être caractérisé par son libre parcours moyen λ , défini comme la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs (Fig. 1.2). Ce libre parcours moyen limite la profondeur analysée à une couche superficielle du solide selon la loi d'atténuation:

$$I = I_0 e^{-\frac{x}{\lambda \cos(\theta)}} \quad (1.1)$$

où I est l'intensité reçue d'un signal émis I_0 à la profondeur x , dans la direction θ par rapport à la normale à la surface. Le libre parcours moyen dépend de l'énergie cinétique de l'électron et de la nature du matériau et peut varier de quelques \AA à une centaine d' \AA . La faible profondeur sur laquelle on obtient des informations fait de la spectroscopie de photoélectrons une technique sensible aux propriétés des surfaces.

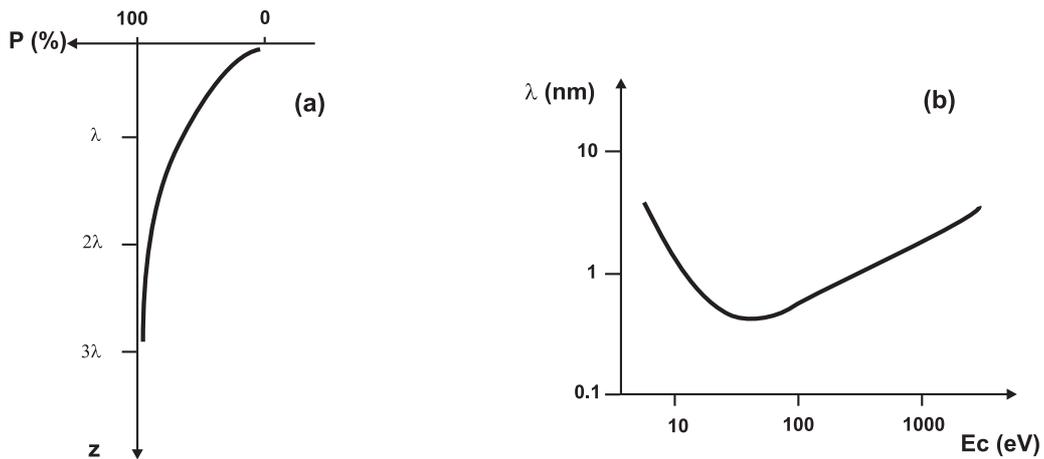


FIG. 1.2 – (a) Contribution (en %) au signal photoémis en fonction de la profondeur (z) et du libre parcours moyen (λ) des électrons dans un solide. (b) Courbe universelle du libre parcours moyen des électrons dans un solide en fonction de leur énergie cinétique.

1.2.3 Franchissement de la surface

Pour traverser la surface, l'électron doit vaincre une barrière de potentiel V_0 et peut être réfracté. Son énergie cinétique est réduite de V_0 . De plus, seule la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde de l'électron est transmise.

1.3 Définition de l'énergie de liaison d'un électron

L'énergie de liaison d'un électron est définie comme l'énergie minimale à fournir pour extraire l'électron avec une vitesse nulle.

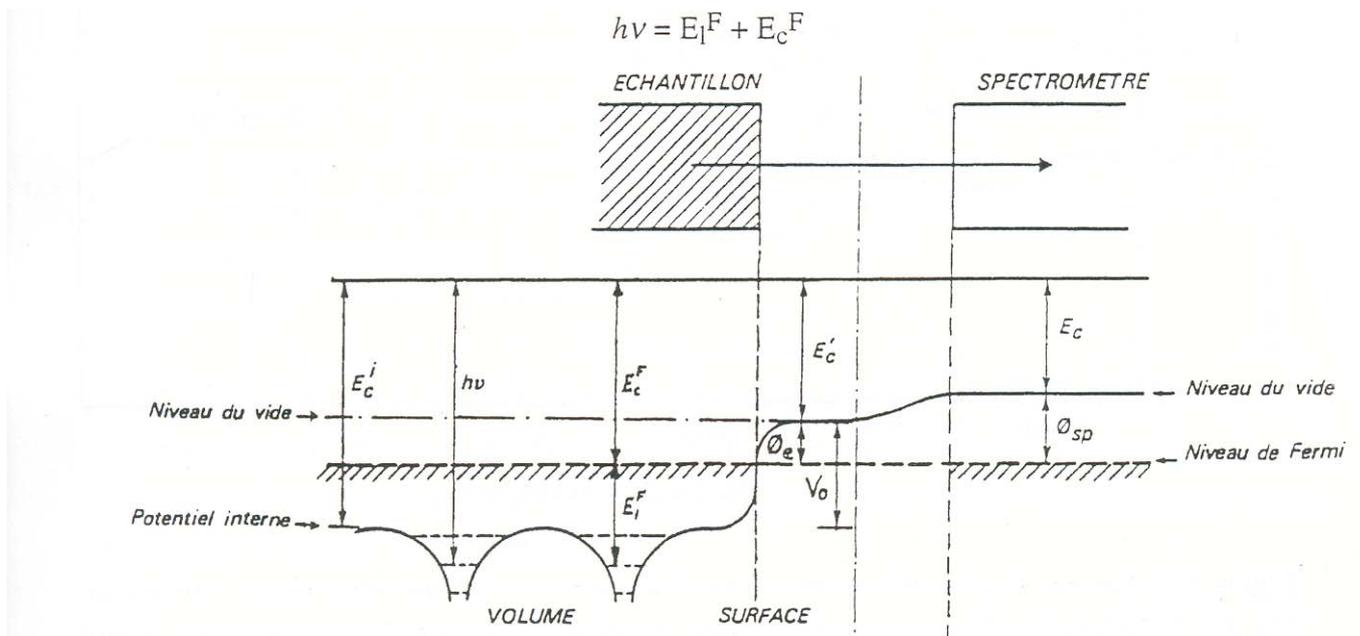


FIG. 1.3 – Représentation schématique des relations énergétiques lors d'une mesure. L'échantillon et le spectromètre mis en contact, les deux niveaux de Fermi s'égalisent.

Pour arriver dans le spectromètre (Fig. 1.3), l'électron doit franchir deux barrières de potentiel, à la sortie du matériau V_0 , et à l'entrée du spectromètre la différence de potentiel entre la fonction d'extraction du spectromètre ϕ_{sp} et celle de l'échantillon ϕ_e soit $\Delta\phi = \phi_{sp} - \phi_e$. La mesure de l'énergie cinétique des électrons par rapport au niveau du vide, n'est pas envisageable car cela impose de connaître ϕ_e pour chaque échantillon:

$$E'_c = E_c + (\phi_{sp} - \phi_e). \quad (1.2)$$

En revanche, si l'échantillon et le spectromètre sont en contact électrique, l'énergie cinétique peut être définie par rapport au niveau de Fermi de l'ensemble:

$$E_c^F = E_c + \phi_{SP} \quad (1.3)$$

où E_C est l'énergie cinétique réellement mesurée et l'énergie de liaison est alors:

$$h\nu = E_l^F + E_c^F. \quad (1.4)$$

1.4 Déplacement chimique des niveaux de cœur

Pour caractériser l'influence de l'adsorbat sur le substrat et les modifications de la structure électronique pour l'un et l'autre, il est nécessaire de mesurer des variations d'énergie de liaison avant et après interaction: le déplacement chimique ΔE_l .

Le déplacement chimique se décompose en deux contributions dûes à des effets d'état initial et d'état final. Les effets d'état initial sont présents avant la création de la lacune de cœur et sont déterminés par la liaison chimique. Les effets d'état final interviennent après création de la lacune de cœur et constituent la réponse du système à cette lacune.

Le déplacement chimique d'une orbitale pour un atome i peut s'exprimer comme:

$$\Delta E_l = \Delta E_{TC} + \Delta E_R + \Delta E_F, \quad (1.5)$$

où:

- ΔE_{TC} représente la variation d'énergie due aux effets d'état initial et traduit la variation de potentiel ressentie par un électron sous l'effet d'un transfert de charges q_i et q_j lors de l'établissement de la liaison chimique entre un atome i et un atome j . L'effet sur un électron de cœur se divise en deux contributions. Les électrons de valence modifient le potentiel ressenti par l'électron de cœur de $I_C q_i$, si on suppose la charge q_i uniformément répartie sur ceux-ci avec I_C l'intégrale de Coulomb entre l'électron de cœur et les électrons de valence. Les autres atomes du système induisent à leur tour un potentiel de la forme $\sum_{j \neq i} q_j / r_{ij}$ si on suppose que les électrons d'un atome j forment une charge q_j et si r_{ij} est la distance entre les atomes i et j . On a finalement:

$$\Delta E_{TC} = I_C q_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (1.6)$$

- ΔE_R est un terme d'état final et représente la relaxation que subissent les électrons lors de la création d'une lacune en couche interne, créant ainsi un pôle attractif pour les électrons. Ce phénomène peut conduire à un écrantage partiel ou total de la lacune de cœur (notamment pour les solides de constante diélectrique élevée comme les semiconducteurs).
- ΔE_F traduit les variations du niveau de Fermi que peuvent engendrer des variations de température ou un dopage donneur ou accepteur dans un semi-conducteur.

1.5 Le couplage spin-orbite

Le couplage spin orbite dans un système multiélectronique lève la dégénérescence en $J=L+S$ où L ($L \neq 0$) est le moment orbital total et S le spin total. Les intensités relatives des composantes sont proportionnelles à leur dégénérescence $(2J+1)$.

Le niveau $2p$ du silicium est donc composé de deux structures $2p_{\frac{1}{2}}$ et $2p_{\frac{3}{2}}$, dont le rapport d'intensité est

$$\frac{I_{2p_{\frac{1}{2}}}}{I_{2p_{\frac{3}{2}}}} = \frac{1}{2}. \quad (1.7)$$

1.6 Analyse des spectres de photoémission

1.6.1 Forme et intensité des pics de photoémission

Un pic de photoélectron peut être décrit comme la convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne où

- la lorentzienne traduit la forme naturelle d'un niveau de cœur, et sa largeur à mi-hauteur, la durée de vie τ de la lacune formée par la relation d'Eisenberg $\Delta E \Delta \tau = \hbar$,
- et la gaussienne traduit l'élargissement instrumental (résolution de la source, résolution du détecteur) et l'élargissement phononique.

Le nombre de photoélectrons mesurés provenant d'une couche d'épaisseur dz située à une profondeur z et émis dans la direction θ est:

$$dI = \phi N \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 T e^{\frac{-z}{\lambda \cos\theta}} \frac{dz}{\cos\theta} \quad (1.8)$$

où

- ϕ est le flux de photon incident
- N la concentration volumique de l'atome considéré
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ la section efficace différentielle d'ionisation
- Ω_0 l'angle solide de détection
- T le facteur de transmission de l'analyseur
- $e^{\frac{-z}{\lambda \cos\theta}}$ l'atténuation du signal dans le solide

En intégrant sur la profondeur totale d'un matériau on obtient:

$$I_{\infty} = \phi N \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 T [1 - e^{\frac{-z}{\lambda \cos\theta}}]. \quad (1.9)$$

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

1.6.2 Traitement numérique des spectres XPS

Le traitement numérique d'un spectre de photoélectron du silicium de la surface Si(100)- 2×1 propre se décompose en cinq parties:

- spectre brut,
- soustraction d'un fond constant extrinsèque dû aux électrons secondaires,
- soustraction d'un fond intrinsèque continu dû aux électrons secondaires proportionnel à l'intensité intégrée du spectre, représentant la perte d'énergie des électrons dans le solide,

- soustraction de la composante $Si2p_{\frac{1}{2}}$ par la procédure de Nyholm et Martensson dans laquelle sont fixées l'écart en énergie entre les deux composantes $Si2p_{\frac{1}{2}}$ et $Si2p_{\frac{3}{2}}$ à 0.6eV et le rapport d'intensité à $\frac{1}{2}$,
- et enfin décomposition en deux composantes principales, celle du silicium solide et celle des états de surface.

1.7 Spectroscopie de bande de valence

La spectroscopie de bande de valence permet d'obtenir la densité des derniers états occupés d'un système, pondérée par la section efficace de photoionisation, et le positionnement relatif en énergie de ces états de valence. Dans le cas de l'étude d'une surface de silicium, elle permet de suivre directement la création de liaisons chimiques des états de surface avec un adsorbat.

Chapitre 2

Spectroscopie d'absorption X NEXAFS

La spectroscopie NEXAFS (acronyme anglais de Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) s'est considérablement développée au cours des dernières années dans le but d'étudier les surfaces et leur réactivité, car elle permet d'obtenir des informations aussi variées que la nature de l'élément chimique sondé, la nature et l'orientation de la liaison chimique.

2.1 Description du processus d'absorption

La spectroscopie NEXAFS sonde les états inoccupés d'un système: un photon à l'énergie légèrement supérieure à un seuil de cœur entraîne la transition d'un électron de cœur vers une orbitale inoccupée (Fig. 2.1). Pour des énergies de photon très supérieures sont observées des oscillations du spectre d'absorption, c'est le domaine de l'EXAFS (pour Extended X-ray Absorption Fine Structure), où l'onde de l'électron de cœur émis interfère avec les électrons environnant l'atome source.

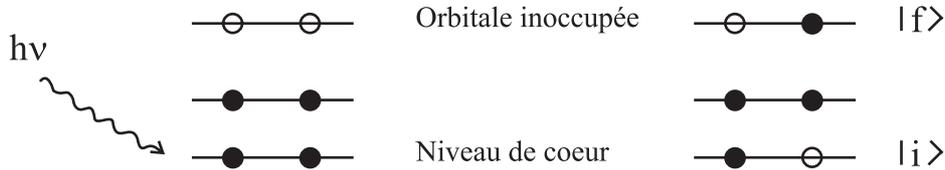


FIG. 2.1 – Lors d'une transition NEXAFS, un photon à l'énergie légèrement supérieure à un seuil de cœur entraîne la transition d'un électron de cœur vers une orbitale inoccupée.

La probabilité de transition d'un état initial $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$ induite par une perturbation $V(t) = Ve^{-i\omega t}$ est donnée par la règle d'or de Fermi:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V|i\rangle|^2 \rho_f(E) \quad (2.1)$$

où $\rho_f(E)$ est la densité d'état finaux.

Le terme perturbatif dominant décrivant l'interaction entre un champ électrique et un électron est de la forme:

$$V(t) = \frac{q}{mc} A \cdot p \quad (2.2)$$

avec q et m la charge et la masse d'un électron, c la célérité de la lumière et A le potentiel vecteur du champ électrique que l'on peut mettre sous la forme d'une onde plane de vecteur d'onde k , de fréquence ω , et de vecteur unité e :

$$A = eA_0 \cos(k \cdot x - \omega t). \quad (2.3)$$

Cette expression peut être simplifiée en ne retenant que le premier terme du développement de la fonction exponentielle, c'est à dire en se plaçant dans l'approximation dipolaire. Cette approximation consiste à poser $k.x \ll 1$ ou bien $|x| \ll \lambda/2\pi$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement X. Pour une excitation en couche 1s de l'oxygène à $h\nu=550$ eV, on a $\lambda/2\pi=3.6$ Å et $|x|$ caractérisant le diamètre d'une couche 1s peut être estimé, à partir du rayon de Bohr $a_0=0.53$ Å et du numéro atomique Z, à la valeur $|x| \simeq 2a_0/Z=0.13$ Å. L'approximation dipolaire est donc satisfaite.

La section efficace d'absorption d'un rayonnement X s'écrit alors:

$$\sigma(E) = \frac{P_{if}}{\text{Flux}_{\text{photon}}} = \frac{4\pi^2\hbar^2 q^2}{m^2} \frac{1}{\hbar c \hbar \omega} |\langle f|e.p|i\rangle|^2 \rho_f(E). \quad (2.4)$$

2.2 Dépendance angulaire des transitions NEXAFS

2.2.1 Définition des classes d'orbitales "vecteur" et "plan"

Il est utile de définir deux classes d'orbitales pour décrire la dépendance angulaire des spectres NEXAFS: une classe "vecteur" qui comprend les orbitales dont l'orientation peut être définie par un vecteur, et une classe "plan" dont l'orientation des orbitales est définie par un plan (Fig. 2.2).

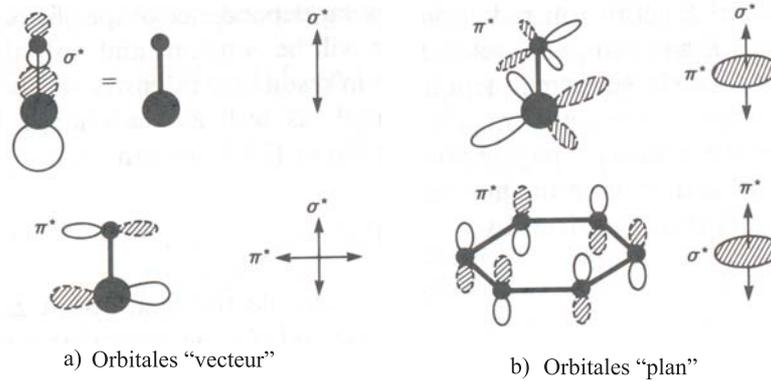


FIG. 2.2 – L'orientation spatiale d'une liaison simple σ^* peut être caractérisée par un vecteur parallèle à la direction de la liaison, une liaison double π^* par un vecteur parallèle à la direction des lobes p . L'orientation spatiale d'une liaison triple π^* , en revanche, doit être décrite par un plan perpendiculaire à la direction de la liaison.

L'intensité NEXAFS s'exprime comme

$$I \propto |e\langle f|p|i\rangle|^2 \quad (2.5)$$

où e est le vecteur unité du champ électrique, i et f les états initial et final, et p l'opérateur de transition.

Pour un orbitale de type vecteur, l'intensité d'une transition NEXAFS peut s'exprimer en fonction de la polarisation P du champ électrique comme la somme de composantes normale et parallèle à la direction y (Fig. 2.3):

$$I = A[PI_v^{\parallel} + (1 - P)I_v^{\perp}] \quad (2.6)$$

où

$$I_v^{\parallel} = \cos^2(\theta)\cos^2(\alpha) + \sin^2(\theta)\sin^2(\alpha)\cos^2(\phi) + 2\sin(\alpha)\cos(\alpha)\sin(\theta)\cos(\theta)\cos(\phi) \quad (2.7)$$

et

$$I_v^{\perp} = \sin^2(\alpha)\sin^2(\phi), \quad (2.8)$$

et

$$I_p^\perp = 1 - \sin^2(\gamma)\sin^2(\phi). \quad (2.16)$$

Il est à noter que pour une inclinaison $\alpha = 45^\circ$ (respectivement $\gamma = 45^\circ$), la dépendance en θ disparaît pour $\phi = 0$.

2.2.3 Surfaces de symétrie trois ou plus

Une surface de Silicium (001), reconstruite 2x1, est constituée de terrasses monoatomiques sur lesquelles les dimères de silicium sont orientés alternativement perpendiculairement ou parallèlement aux bords de marches, d'une marche à l'autre. En pratique, comme les dimensions du faisceau incident (quelques mm) sont très supérieures à la taille moyenne d'une terrasse (quelques nm), on obtient un signal moyenné sur les deux orientations des dimères et la surface apparaît avec une symétrie d'ordre quatre.

Pour un substrat de symétrie trois ou plus, la dépendance azimutale disparaît et on obtient pour une orbitale de type vecteur:

$$I_v^\parallel = \frac{1}{3}\left[1 + \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1)(3\cos^2(\alpha) - 1)\right] \quad (2.17)$$

et

$$I_v^\perp = \frac{1}{2}\sin^2(\alpha). \quad (2.18)$$

Pour une orbitale de type plan:

$$I_p^\parallel = \frac{2}{3}\left[1 - \frac{1}{4}(3\cos^2(\theta) - 1)(3\cos^2(\gamma) - 1)\right] \quad (2.19)$$

et

$$I_p^\perp = \frac{1}{2}[1 + \cos^2(\gamma)]. \quad (2.20)$$

Pour une polarisation linéaire parfaite ($E^\perp = 0$), l'intensité NEXAFS est donc maximale lorsque le champ électrique est parallèle au vecteur (respectivement parallèle au plan) définissant l'orientation de l'orbitale, et nulle lorsque le champ électrique est perpendiculaire à ce même vecteur (respectivement à ce même plan).

Dans le cas d'une polarisation linéaire, la dépendance angulaire de l'intensité disparaît si l'orientation de la liaison est telle que $\alpha = 54.7^\circ$ (respectivement $\gamma = 54.7^\circ$). De même pour une incidence du champ électrique de ce même angle 54.7° , appelé angle magique, l'intensité mesurée est indépendante de l'orientation moléculaire.

2.3 Techniques NEXAFS

La question essentielle dans l'utilisation de la spectroscopie NEXAFS est de savoir comment mesurer l'absorption issue d'une monocouche en surface en s'affranchissant de la contribution du substrat à l'absorption.

Lorsqu'un électron de cœur est éjecté sous l'effet d'un photon incident, deux processus peuvent intervenir dans la relaxation:

- soit un processus radiatif avec émission d'un photon
- soit un processus non radiatif avec émission d'un électron Auger,

la probabilité d'avoir l'un ou l'autre de ces processus étant une fonction du numéro atomique Z. Pour les éléments légers étudiés (carbone, azote) le rendement Auger est largement dominant et nous nous intéresserons plus particulièrement à la détection des électrons.

L'information obtenue lors de l'absorption d'un photon peut se résumer par le schéma de la figure 2.4. Pour une énergie de photon suffisante, on peut observer les pics de photoémission de cœur des éléments A et B, des électrons augers, des électrons issus de la bande de valence du système, et à basse énergie cinétique, des électrons secondaires. On peut choisir de récolter une partie des électrons ou tous les électrons émis:

- En Total Yield (TY), tous les électrons (secondaires, Augers) sont sommés et le signal contient des contributions du substrat et de l'adsorbat. Si l'épaisseur d'intérêt est suffisante, comme dans le cas des solides moléculaires épais sur un substrat, la contribution du substrat est réduite.
- En Partial Yield (PY), une polarisation appliquée à l'entrée du détecteur repousse les électrons dont l'énergie cinétique est inférieure à une limite fixée. La contribution des électrons secondaires est ainsi partiellement éliminée.
- En Auger Yield (AY), seuls les électrons d'une fenêtre centrée sur les électrons Auger provenant de l'adsorbat sont récoltés, utilisant le fait que le nombre d'électrons Auger est proportionnel au nombre de photons absorbés. Le signal doit donc provenir uniquement de l'adsorbat. Malheureusement, lorsque l'énergie du rayonnement incident varie, des pics de photoémission peuvent traverser la fenêtre Auger et il convient de surveiller que cela n'arrive pas en choisissant avec précaution la position de la fenêtre Auger.

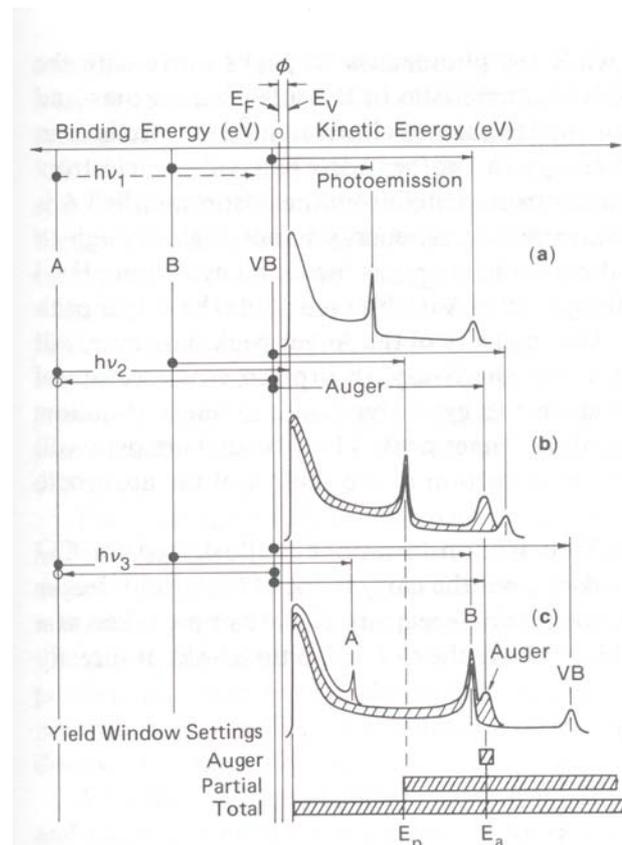


FIG. 2.4 – Diagramme d'énergie et spectres de photoémission schématisés pour différentes énergies de photon d'un solide contenant deux niveaux de cœur A et B et une bande de valence VB. (a) L'énergie de photon est inférieure au seuil d'absorption du niveau de cœur A. (b) L'énergie de photon est légèrement supérieure au seuil d'adsorption mais inférieure au seuil de photoémission du niveau A. (c) L'énergie de photon est très supérieure au seuil de photoémission de A. Les zones grisées indiquent les fenêtres d'énergie électroniques à prendre en compte en rendements Auger, partiel ou total d'électrons.

Une autre manière complémentaire d'accroître la sensibilité à l'adsorbat est de choisir la fenêtre

de comptage des électrons de façon à ce que les électrons émis à la suite de l'absorption aient un libre parcours moyen dans l'échantillon de l'ordre de la dimension de la zone d'intérêt.

2.4 Acquisition des spectres NEXAFS

Grâce à la mise au point d'un code permettant l'acquisition en rendement Auger par l'analyseur d'électron, le suivi des Auger KVV de l'azote, a été rendu possible tout en contrôlant le contenu des fenêtres d'énergie cinétique suivies. Ce mode d'acquisition des données expérimentales, a permis de discriminer précisément les électrons provenant de l'adsorbat et du substrat.

Une normalisation des spectres NEXAFS est rendue nécessaire par l'utilisation du rayonnement synchrotron dont l'intensité varie avec le temps. Une fenêtre d'énergie cinétique incluant les électrons secondaires provenant du volume du substrat, et dont le rendement est proportionnel au nombre de photons incident, est suivie. Pour des raisons pratiques, la zone Auger est découpée en plusieurs fenêtres et l'intensité NEXAFS est alors obtenue comme suit:

$$I_{AY} = \frac{\sum_i^{Auger} I_i}{I_{Secondaires}}. \quad (2.21)$$

2.5 Analyse des spectres NEXAFS

Les pics NEXAFS sont ajustés par la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne. En plus des pics d'absorption, un spectre NEXAFS contient une ou plusieurs marches, correspondant à un saut vers un continuum. Pour une molécule isolée, un tel saut est observable à l'énergie du potentiel d'ionisation du système. Au dessus du potentiel d'ionisation, des sauts plus petits interprétés comme des excitations multiélectroniques ont été observés pour des phases gaz [16]. Pour une molécule adsorbée, des marches correspondant à des transitions vers des états de conduction du solide (à $h\nu < IP$) sont aussi observées et peuvent rendre l'ajustement des spectres NEXAFS délicat. Ces sauts sont représentés par la convolution d'une marche avec une gaussienne ou une lorentzienne et ont respectivement la forme d'une fonction arctangente et fonction erreur.

Chapitre 3

La microscopie à effet tunnel

Les images réalisées au cours de ce travail de thèse ont été obtenues au cours de quelques mois passés à l'Institut für Experimentalphysik IV - Ag Oberflächen de l'université de Bochum, dirigé par le Professeur Ulrich Köhler.

Deux microscopes UHV ont été utilisés permettant d'imager des surfaces à courant constant de 0.5 à 1 nA, à température ambiante et à basse température (90K) avec une pression de base toujours inférieure à 10^{-10} mbar.

3.1 Bases théoriques

Le principe de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel est basé sur le phénomène quantique qui permet à un électron de passer d'un conducteur à un autre au travers de la barrière imposée par le vide lorsque ceux-ci sont proches. Dans le cas d'un puits de potentiel rectangulaire (Fig. 3.1), l'équation de Shrödinger a pour solutions:

$$\Psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} (x < 0) \quad (3.1)$$

$$\Psi_{II}(x) = Ce^{k'x} + De^{-k'x} (0 < x < s) \quad (3.2)$$

$$\Psi_{III}(x) = Fe^{ikx} (s < x) \quad (3.3)$$

où $\hbar k = (2mE)^{\frac{1}{2}}$ et $\hbar k' = (2m[V_0 - E])^{\frac{1}{2}}$.

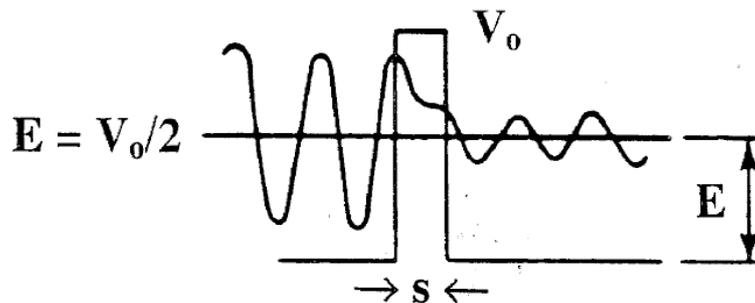


FIG. 3.1 – Effet tunnel au travers d'une barrière de potentiel rectangulaire.

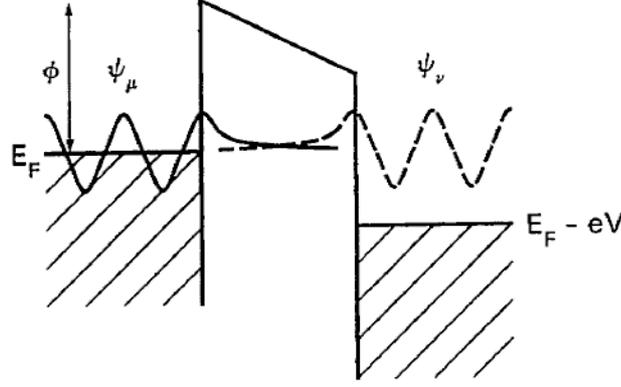


FIG. 3.2 – Représentation de la barrière de potentiel entre la surface (à droite) et la pointe (à gauche).

Le coefficient de transmission de l'onde de l'autre côté de la barrière dans la limite où $s \ll \frac{1}{k'}$ est alors

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 \approx \frac{16k^2 k'^2}{(k^2 + k'^2)} e^{-2k's} \quad (3.4)$$

La probabilité qu'un électron passe par effet tunnel est donc une fonction exponentielle de la largeur de la barrière. Cette approche devient problématique pour décrire un système pointe-surface réel, car le choix d'un potentiel adapté et la résolution de l'équation de Shrödinger ne sont plus triviaux.

Tersoff et Hamann [17] ont exprimé l'intensité d'un courant tunnel entre une surface solide et une pointe sphérique (Fig. 3.2) dans le formalisme de Bardeen, c'est à dire dans la limite où l'effet tunnel peut être traité en perturbation (si le potentiel induit par la pointe est traité comme une perturbation) [18].

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\mu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (3.5)$$

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int dS (\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*) \quad (3.6)$$

où $f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}}$ est la fonction de Fermi, E_F l'énergie de Fermi, V est la tension appliquée entre la surface et la pointe, $M_{\mu\nu}$ l'élément de matrice tunnel, issue de la règle d'or de Fermi, entre les états de la surface Ψ_ν et de la pointe Ψ_μ , et E_ν et E_μ les énergies de ces états en l'absence de courant tunnel. Dans la limite des basses températures et pour un petit voltage appliqué, l'expression se réduit à :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} V \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \delta(E_\mu - E_F). \quad (3.7)$$

Tout la difficulté de ces calculs réside dans l'estimation correcte du terme $M_{\mu\nu}$. Si on considère une pointe ponctuelle, la fonction d'onde de la pointe est très localisée et son effet dans l'élément de matrice $|M_{\mu\nu}|$ est négligeable. On obtient alors

$$I \propto \frac{2\pi e}{\hbar} V \sum_{\nu} |\Psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) = \rho(r_0, E_F). \quad (3.8)$$

Le courant tunnel est donc proportionnel à la densité d'états locale de la surface à E_F et à la position de la pointe ponctuelle. Dans cette approximation, l'image STM est une carte de contour de la densité au niveau de Fermi.

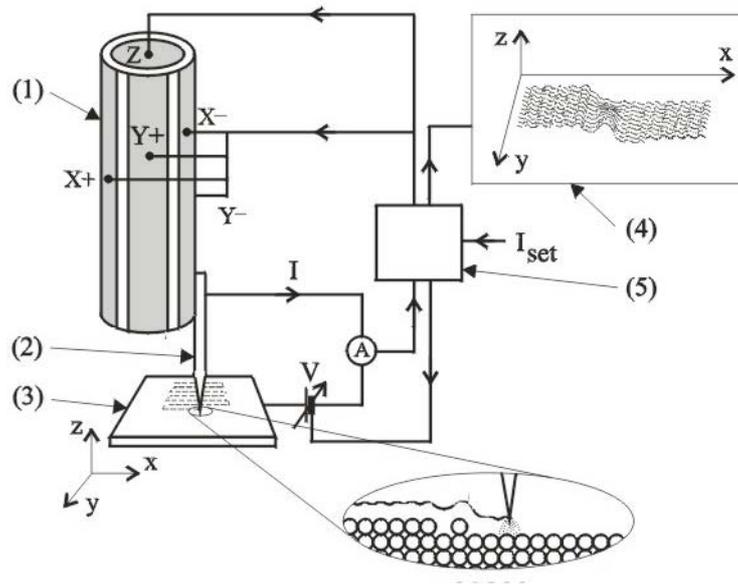


FIG. 3.3 – Schéma d'un microscope à effet tunnel.

Bien sûr considérer une symétrie sphérique pour la pointe n'est plus forcément valable si la pointe (même monoatomique) possède des orbitales de types p ou d, ou bien si la pointe n'est plus monoatomique. Il faut alors évaluer le terme $M_{\mu\nu}$ en utilisant les fonctions d'ondes de la pointe composée de plusieurs atomes et celle de la surface.

Modéliser une image STM oblige en réalité à tenir compte de nombreux paramètres comme la nature de la pointe, la relaxation de la surface et de la pointe [19], les effets induits par le potentiel de la pointe sur la structure électronique de la surface [20], l'influence des propriétés magnétiques des matériaux [21] et bien sûr à évaluer les contributions relatives de ces paramètres. Selon les cas, ces paramètres modifieront sensiblement le contraste ou même l'image.

3.2 Description d'un microscope à effet tunnel

Les mouvements de la pointe d'un microscope à effet tunnel (2) (Fig. 3.3) sont contrôlés par des céramiques piezo-électriques (1): dans le plan xy pour décrire la surface (3) et suivant z pour contrôler la distance pointe surface.

Un microscope à effet tunnel peut avoir différents emplois:

- En mode topographie, un courant constant imposé à tension définie, entre la pointe et la surface, oblige la pointe à conserver une distance constante pointe-surface, et décrit la surface.
- En mode spectroscopie, la pointe est positionnée sur une structure à étudier. Le courant tunnel est mesuré en fonction de la tension appliquée entre la pointe et la surface, et informe sur les propriétés électroniques de l'objet, la densité électronique étant proportionnelle à $\frac{dI}{dV} / \frac{I}{V}$. Il est aussi possible de faire de la spectroscopie de vibration à très basse température.
- Enfin, des manipulations in-situ permettent de réaliser des structures à l'échelle atomique.

Chapitre 4

Calculs de structure électronique

Le but de ce chapitre n'est pas de présenter un cours formel sur le calcul de structures électroniques –car de nombreux ouvrages l'auront fait mieux que cela, mais de fournir le contexte nécessaire à la compréhension des méthodes présentées par la suite, utilisées pour le calcul de potentiels d'ionisation et pour la simulation de spectres NEXAFS.

4.1 Méthodes ab-initio

4.1.1 Méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock permet à partir de certaines hypothèses de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$H\Psi = E\Psi. \quad (4.1)$$

avec

$$H = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k^L \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i^N \sum_k^L \frac{e^2 Z_k}{|r_i - R_k|} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{k<l}^L \frac{e^2 Z_k Z_l}{|R_k - R_l|}. \quad (4.2)$$

où N est le nombre d'électrons, L le nombre de noyaux, r et R les coordonnées relatives respectivement aux électrons et aux noyaux, Z les charges atomiques. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on suppose les mouvements des noyaux infiniment lents par rapport aux mouvements des électrons. On peut alors dissocier la partie noyaux de la partie électronique dans la fonction d'onde et ne s'intéresser qu'à cette dernière en résolvant:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (4.3)$$

avec

$$H_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_k^L \frac{e^2 Z_k}{|r_i - R_k|} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (4.4)$$

La fonction d'onde multiélectronique est décrite par un déterminant de Slater de spin-orbitales mono-électroniques:

$$\Phi = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N| = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} P \phi_{i_1} \phi_{i_2} \dots \phi_{i_N} \quad (4.5)$$

où $(-1)^{P(i)}$ est égal à +1 pour une permutation P paire et est égal à -1 pour une permutation P impaire des coordonnées électroniques. Le principe variationnel, en cherchant à minimiser l'énergie avec comme contrainte l'orthonormalisation des fonctions d'ondes, permet de se ramener à un système de N équations de HF:

$$h_i^{HF} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (4.6)$$

avec en unités atomiques,

$$h_i^{HF} = h_1 + \sum_{l=1}^N (J_l - K_l) \quad (4.7)$$

où

$$h_1 = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{k=1}^L \frac{Z_k}{|R_k - r_i|} \quad (4.8)$$

est un hamiltonien monoélectronique,

$$J_i \phi_k(x_1) = \int \frac{|\phi_i(x_2)|^2}{|r_2 - r_1|} dx_2 \phi_k(x_1) \quad (4.9)$$

défini l'opérateur de Coulomb J_i ,

$$K_i \phi_k(x_1) = \int \frac{\phi_i^*(x_2) \phi_k(x_2)}{|r_2 - r_1|} dx_2 \phi_i(x_1) \quad (4.10)$$

défini l'opérateur d'échange, et ϵ_i est un multiplicateur de Lagrange.

La méthode SCF (pour Self Consistent Field) permet de résoudre le système de N équations intégral-différentielles couplées Hartree Fock de manière récursive et autocohérente. On choisit pour cela une fonction d'onde de départ et on calcule les intégrales nécessaires à l'évaluation de l'opérateur HF. On diagonalise la matrice HF de façon à obtenir les valeurs propres et les vecteurs propres. La solution du système est obtenue lorsque les vecteurs propres obtenus à l'itération n d'une boucle SCF, sont identiques (au critère de convergence choisi près) aux vecteurs propres obtenus à l'itération n-1 de la procédure SCF. Si ça n'est pas le cas, la solution n (ou une partie de cette solution) est réinsérée dans une nouvelle itération SCF jusqu'à convergence.

4.1.2 Méthode de la fonctionnelle de la densité

L'idée fondamentale de la théorie Hartree Fock est que chaque électron ressent la présence de tous ses autres voisins sous la forme d'un champ moyen. Elle néglige donc la corrélation électronique que l'on peut définir dans la limite d'une base infinie comme la différence entre l'énergie réelle E d'un système et l'énergie Hartree Fock E_{HF} soit

$$E_{corr} = E - E_{HF}. \quad (4.11)$$

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

L'énergie d'un tel système fictif peut s'exprimer en fonction de la densité $\rho(r)$:

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (4.12)$$

où ΔT est la correction à l'énergie cinétique et ΔV_{ee} l'ensemble des corrections à l'interaction inter-électronique. T_{ni} , V_{ne} et T_{ee} sont respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'interaction électrons-noyaux et l'interaction électron-électrons pour le système fictif. Si la densité est développée sur une base d'orbitales on a

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N (\langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^{Noyaux} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} | \chi_i \rangle) + \sum_i^N \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' | \chi_i \rangle + E_{xc}[\rho(r)] \quad (4.13)$$

où N est le nombre d'électrons et la densité est simplement

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle. \quad (4.14)$$

Les termes ΔT et ΔV_{ee} ont été inclus dans E_{xc} .

D'après le principe variationnel, les fonctions qui minimisent l'énergie du système sont solution de

$$h_i^{KS} \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (4.15)$$

où l'opérateur de Kohn et Sham monoélectronique est défini par

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_k^{Noyaux} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{xc}. \quad (4.16)$$

De très bons résultats ont été obtenus en utilisant des fonctionnelles hybrides incluant des termes d'échange HF et DFT [22]. C'est le cas de la fonctionnelle B3LYP, composée de termes issus d'un terme d'échange et d'un terme de corrélation dans l'approximation LSDA, d'un terme d'échange HF, d'un terme d'échange issu de Becke, d'un terme de corrélation issu de Lee Parr et Yang:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (4.17)$$

où $a=0.20$, $b=0.72$ et $c=0.81$.

4.2 Calcul de structure électroniques

Les optimisations géométriques, les calculs de potentiels d'ionisation de cœur et les simulations de spectres NEXAFS ont été réalisés par Stéphane Carniato, Maître de conférence au Laboratoire Chimie Physique Matière et Rayonnement de l'Université Paris VI.

4.2.1 Généralités

Les structures électroniques sont obtenues en DFT (fonctionnelle B3LYP) à l'aide du programme GAMESS ([23]) pour des géométries optimisées, c'est à dire pour un minimum local de la surface d'énergie potentielle du système.

La surface de silicium Si(001)-2×1 est simulée par des clusters de différentes tailles selon le site d'adsorption à modéliser. Un cluster Si₉H₁₂ (Fig. 4.1(a)) est utilisé pour modéliser un dimère de la surface: les deux premiers atomes de silicium représentent le dimère, tandis que les autres atomes de silicium représentent trois plans atomiques sous la surface. Les atomes d'hydrogène assurent l'environnement sp³ de la structure diamant du silicium.

4.2.2 Potentiel d'ionisation de cœur

L'énergie d'ionisation en couche interne peut être obtenue en première approximation à partir d'un calcul HF dans l'état fondamental (théorème de Koopmans) comme l'opposé de l'énergie du niveau de cœur. Ce faisant, le calcul ne prend pas en compte la relaxation du système à la création d'une lacune de cœur.

L'énergie d'ionisation en couche interne est obtenue ici à partir de la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité en couche interne relaxé (que l'on appelle méthodes Δ SCF dans le cas d'un calcul HF et Δ KS dans le cas d'un calcul DFT). A cela il faut ajouter une correction relativiste tabulée par Triguero et al. [24] estimée à 0.3 eV pour l'azote et 0.2 eV pour le carbone.

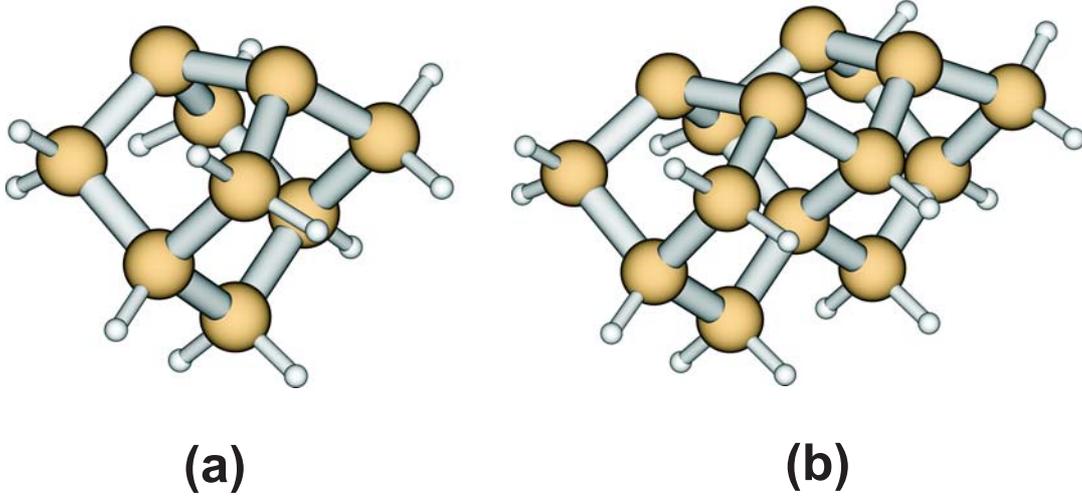


FIG. 4.1 – Exemples de clusters utilisés pour modéliser les sites d’adsorption de la surface $Si(001)-2\times 1$: (a) Si_9H_{12} représente un dimère, (b) $Si_{15}H_{16}$ deux dimères d’une même rangée.

4.2.3 Simulation de spectres NEXAFS

La principale difficulté rencontrée lors d’un calcul de spectre NEXAFS est de décrire avec précision la relaxation des niveaux électroniques du système excité où un électron de cœur est promu dans une orbitale virtuelle.

Dans une approche dite Δ Kohn-Sham (noté Δ KS), l’énergie d’une transition NEXAFS est la différence entre l’état fondamental (Fig. 4.2(a)) et l’état excité relaxé où un électron de cœur est promu dans une orbitale virtuelle (Figs. 4.2(b) et (c)). Si le calcul exact de tous les états excités accessibles en NEXAFS est théoriquement possible, des solutions moins coûteuses sont nécessaires.

Les spectres NEXAFS sont calculés en deux étapes, suivant la méthode dite du potentiel de transition, proposée par Slater au début des années 70. Dans un premier temps, on optimise la structure électronique d’un état excité approximé, à partir de laquelle on obtient des énergies de transitions (calculées comme la différence entre le niveau de cœur et les niveaux virtuels) et les forces d’oscillateurs sont obtenues dans l’approximation dipolaire (en calculant les éléments de matrice de transition entre l’état de cœur et les états virtuels). Dans la méthode dite du potentiel de transition, les effets de relaxation sont traités par perturbation au second ordre.

Dans une approche HF, l’énergie totale d’un système peut être exprimée en fonction du nombre d’occupation $n_i=(n_1, n_2, \dots, n_N)$ des N spin-orbitales ϕ_i :

$$E_0(n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N n_i n_k (J_{ik} - K_{ik}) + \sum_{l=1}^L \sum_{n>l}^L \frac{Z_l Z_n e^2}{R_{ln}}. \quad (4.18)$$

L’état fondamental est décrit par les nombres d’occupation $n_i=(n_1=1, n_2=1, \dots, n_N=1)$ et un état ionisé est décrit par $n_i=(n_1=1, \dots, n_l=0, \dots, n_N=1)$. S’il n’y a pas de relaxation après la création d’une lacune, l’énergie de liaison de l’électron supprimé est donnée par le théorème de Koopman:

$$Eb(l) = -E_l = E_0(n_l = 0) - E_0(n_l = 1). \quad (4.19)$$

L’énergie totale est dans ce cas une fonction linéaire de n_l d’après B.1 et B.2 peut s’écrire sous la forme:

$$Eb(l) = -E_l = -\frac{\delta E_0(n_l)}{\delta n_l}. \quad (4.20)$$

Si maintenant l'état excité est autorisé à relaxer, on écrit:

$$Eb(l) = E_0^R(n_l = 0) - E_0^R(n_l = 1). \quad (4.21)$$

L'énergie E_0 n'est plus une fonction linéaire de n_l . En assumant pour E_0 la forme d'un polynôme du second degré, $E_b(l)$ est donné par la pente de la corde reliant les deux points de la parabole en $n_l=0$ et $n_l=1$, soit la pente de la parabole à $n_l=\frac{1}{2}$. On a alors:

$$Eb(l) = -E_l = - \left[\frac{\delta E_0(n_l)}{\delta n_l} \right]_{n_l=\frac{1}{2}}. \quad (4.22)$$

Transposé à la DFT, les énergies relaxées sont obtenues à partir des équation de Kohn et Sham pour une occupation $n_i=(n_1=1, \dots, n_l=\frac{1}{2}, \dots, n_N=1)$ des orbitales monoélectroniques. Il est alors possible de calculer des potentiels d'ionisation avec une bonne précision. De nombreuses études ont montré que la relaxation d'un système excité NEXAFS, qui comporte une lacune de cœur et un électron dans une orbitale virtuelle, est très bien décrite par cette approche [25, 26].

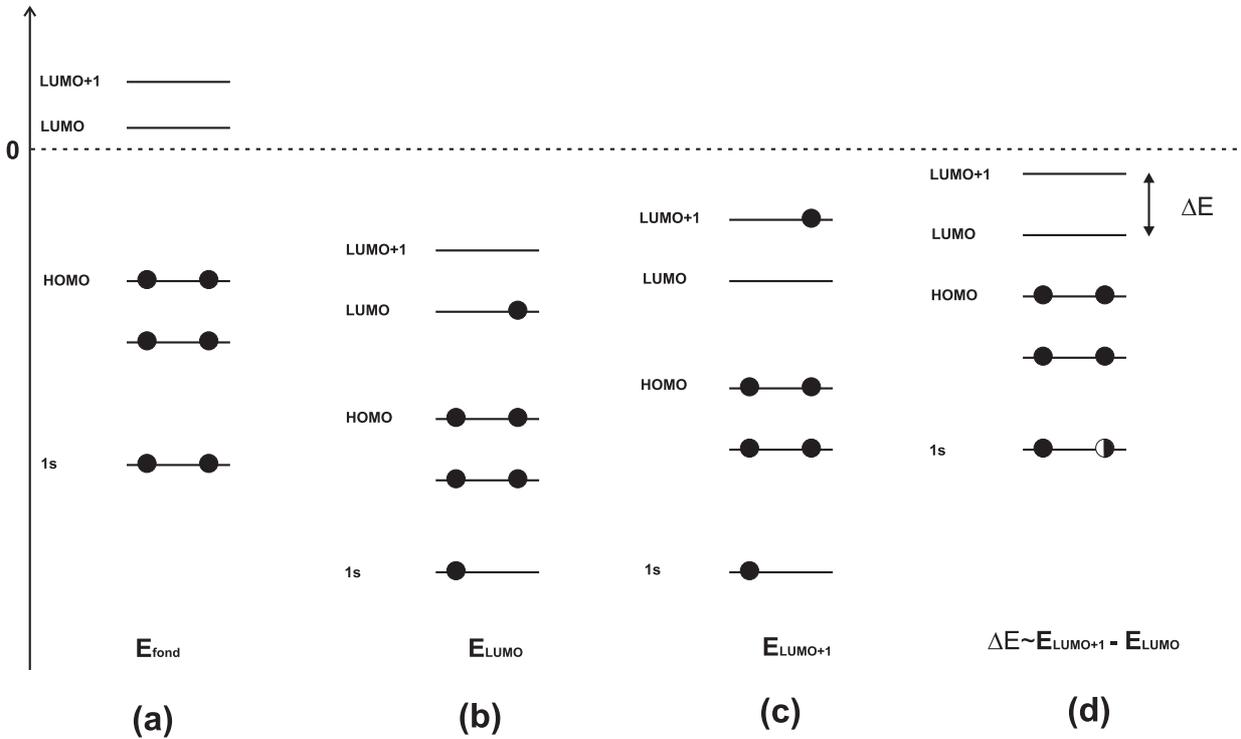


FIG. 4.2 – (a) L'état fondamental a pour énergie totale E_{fond} . (b) Le premier état excité NEXAFS a pour énergie totale E_{LUMO} . (c) Le deuxième état excité NEXAFS a pour énergie totale E_{LUMO+1} . (d) La méthode du potentiel de transition (avec une occupation de un électron et demi dans son niveau 1s) permet d'obtenir le bon écart relatif en énergie entre les niveaux virtuels: ainsi $\Delta E \sim E_{LUMO+1} - E_{LUMO}$.

En pratique, un calcul DFT optimise l'état ionique correspondant à une occupation fractionnelle de l'orbitale 1s de un électron et demi (Fig. 4.2(d)). Dans cette approche, si la valeur absolue des transitions NEXAFS diffère d'environ 0.5-1 eV par rapport aux valeurs exactes, l'écart relatif en énergie entre les transitions NEXAFS, est bien reproduit. Dans un second temps, les énergies obtenues sont décalées de façon rigide sur une valeur d'énergie de transition NEXAFS calculée dans l'approche Δ KS (Fig. 4.3). Une correction relativiste, tabulée par Triguero et al. [24], estimé à 0.3 eV pour l'azote, est ajoutée. L'énergie de transition de l'état triplet final est corrigée selon la méthode de Ziegler, Rauk et Baerends [27], de façon à prendre en compte la conservation de spin lors de la transition NEXAFS, menant à un état final singulet.

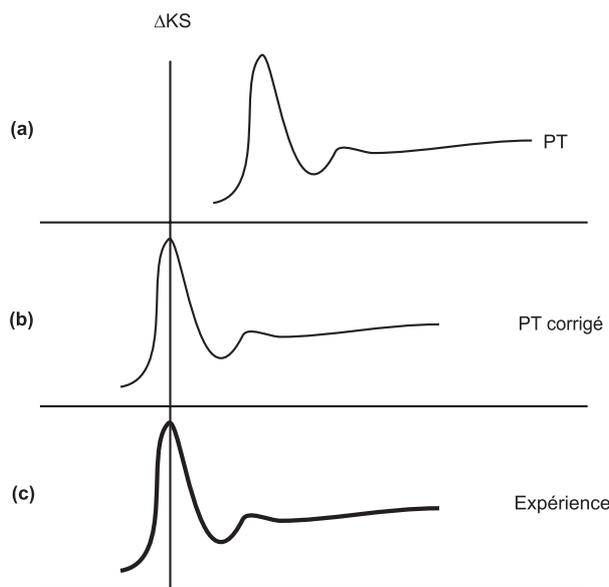


FIG. 4.3 – (a) Spectre NEXAFS calculé dans le modèle du potentiel de transition. La valeur ΔKS de la première transition NEXAFS ne coïncide pas avec la valeur obtenue dans le modèle du potentiel de transition (PT). (b) Le spectre NEXAFS obtenu par la méthode PT est ensuite calibré en énergie sur la valeur ΔKS (elle même corrigée des effets relativistes [24] et des effets de spin [27]). (c) Le spectre NEXAFS calculé est alors très proche du spectre NEXAFS expérimental.

L'obtention d'une structure relaxée la plus proche possible de l'expérience autorise à modifier la répartition électronique de l'état excité. Dans notre étude, le choix de la méthode utilisée pour la simulation des spectres NEXAFS (répartition électronique, base d'orbitale) est déterminé par le meilleur ajustement du spectre calculé, avec le spectre NEXAFS expérimental en phase gaz de la molécule [28]. La figure 4.4 permet de comparer différents spectres calculés pour le benzonitrile en phase gaz, avec le spectre expérimental. Le spectre (1), obtenu en optimisant une structure électronique comportant une lacune de cœur N1s et en utilisant des orbitales diffuses, ne sépare pas les composantes $4b_1$ et $10b_2$ du spectre expérimental. Le spectre (2), calculé dans le modèle du potentiel de transition (un électron et demi dans le niveau N1s) avec ajout d'orbitales diffuses, donne une séparation entre les orbitales $4b_1$ et $10b_2$, supérieure à celle mesurée expérimentalement. Les spectres (3) et (4) ont été calculés avec une lacune dans le niveau N1s et un électron dans la LUMO. Ces deux spectres reproduisent l'écart en énergie mesuré pour la phase gaz entre les deux premières transitions. L'ajout ou non d'orbitales diffuses permet de plus ou moins reproduire la petite structure mesurée à 403.5 eV. Il est donc clair que dans le cas du benzonitrile, le meilleur résultat est obtenu pour le modèle $1s^1 LUMO^1$.

Lors du passage aux adsorbats, nous avons utilisé les deux méthodes: le potentiel de transition $1s^{1+\frac{1}{2}}$ pour l'acétonitrile, et le modèle $1s^1 LUMO^1$ pour le benzonitrile (le choix étant guidé dans ce dernier cas par l'excellent accord simulation/expérience obtenu pour le gaz).

Dans un spectre NEXAFS, des marches correspondant à des transitions vers un continuum d'état sont observées. Pour une molécule, ce saut se situe au niveau du potentiel d'ionisation, pour une énergie à partir de laquelle les électrons peuvent être promus dans le vide. Une molécule adsorbée sur un cluster, peut être de la même façon considérée comme une molécule possédant des états liés discret sous son potentiel d'ionisation et des états discrets inclus dans un continuum d'états d'électrons libres au-dessus de son potentiel d'ionisation.

Sous le PI, le spectre NEXAFS consiste à convoluer les transitions calculées avec une gaussienne de largeur choisie. Au-dessus de PI, la méthode de Stieltjes [29] est utilisée pour convertir les états

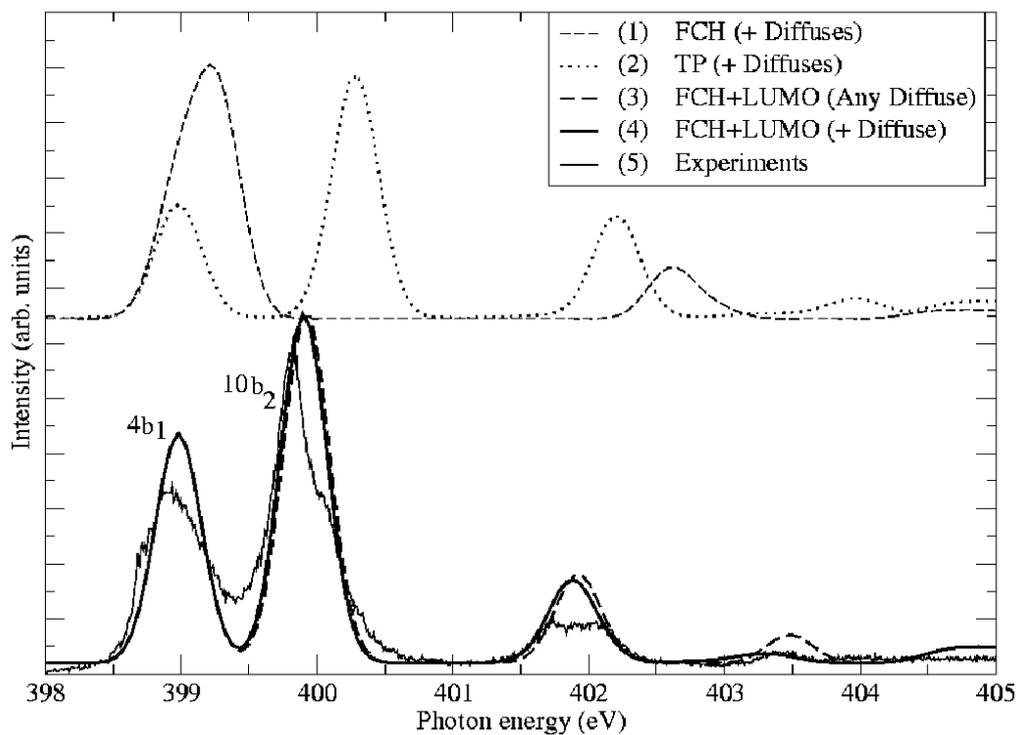


FIG. 4.4 – Comparaison des spectres NEXAFS $N1s$ calculés pour la molécule de benzonitrile par différentes méthodes, avec le spectre NEXAFS $N1s$ expérimental du benzonitrile en phase gaz.

discrets calculés en un continuum d'états (la section efficace obtenue pour les états du continuum est convoluée avec la même gaussienne que celle utilisée pour la partie du spectre sous le PI).

Chapitre 5

La surface Si(001)-2×1

5.1 Reconstruction

5.1.1 La surface mono-domaine Si(100)-2×1

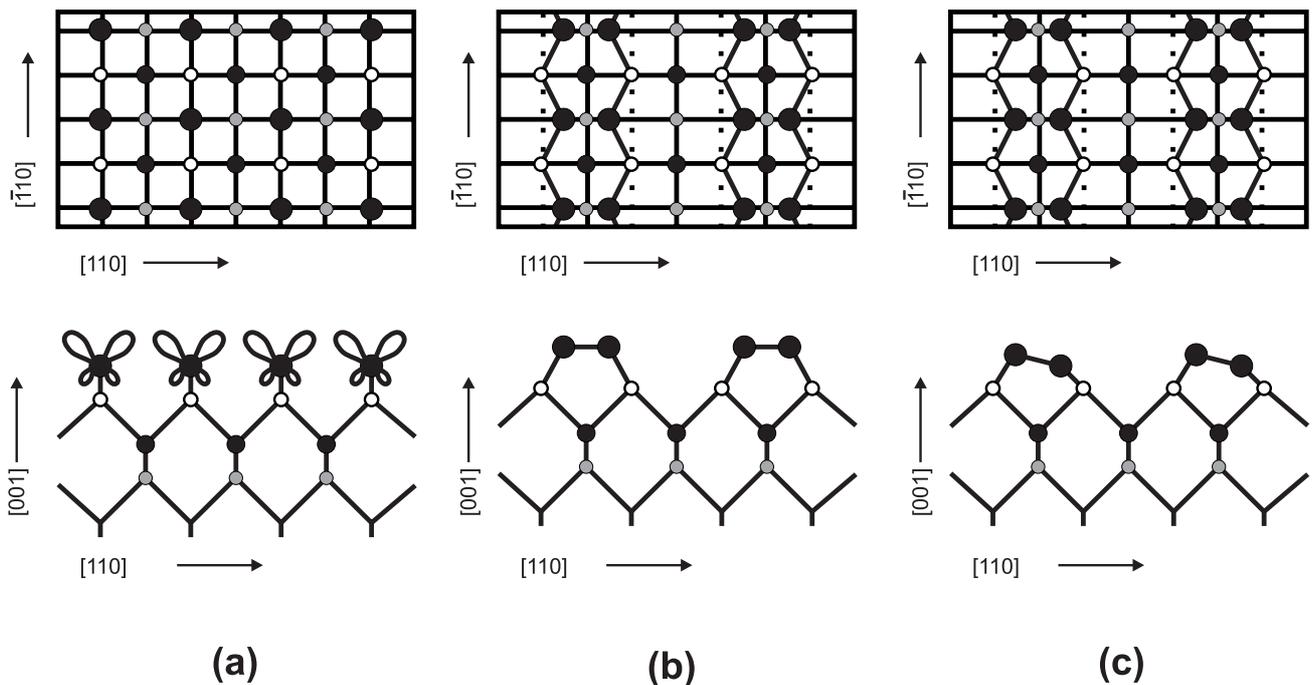


FIG. 5.1 – Reconstruction de la surface de silicium (001). a) La surface non reconstruite possède des liaisons pendantes de type sp^3 . b) Surface reconstruite 2×1 avec dimères symétriques. c) Surface reconstruite avec dimères asymétriques $p(2 \times 2)$.

La face (001) non relaxée du silicium de structure cubique diamant a une cellule élémentaire carrée, et les atomes de surface privés de voisins possèdent deux liaisons pendantes de type sp^3 (Fig. 5.1(a)). Expérimentalement cette structure n'est pas observée car le système peut minimiser son énergie en relaxant vers un état reconstruit 2×1 où deux atomes de silicium voisins forment une liaison double dans la direction $[110]$ (Fig. 5.1(b) et (c)) et en modifiant sensiblement la distance entre les premiers plans atomiques près de la surface [30]. Ce modèle d'une reconstruction dite dimérisée a été proposé pour la première fois en 1959 par Schlier à partir de mesures de diffraction d'électrons lents, aboutissant à une surface reconstruite 2×1 composée de marches où les dimères sont alternativement parallèles et

perpendiculaires aux marches, d'une marche sur l'autre [31] et a été depuis validé par des calculs de structure de bande compatibles avec diverses expériences de spectroscopie [32] et par imagerie STM [33].

A température ambiante en STM, les dimères de silicium apparaissent parallèles à la surface (Fig. 5.2 300 K), une situation appelée symétrique ou reconstruction $p(2\times 1)$, tandis qu'à partir de 120 K, les dimères de surface apparaissent asymétriques, chaque dimère étant alternativement incliné dans un sens ou dans l'autre avec de possibles reconstructions en anti-phase $c(4\times 2)$ (Fig. 5.2 80 K) ou en phase $p(2\times 2)$ (Figure 5.3). L'explication généralement admise est qu'à partir d'une certaine température, l'agitation thermique permet aux dimères de vaincre une barrière de potentiel et les dimères oscillent rapidement entre deux états inclinés.

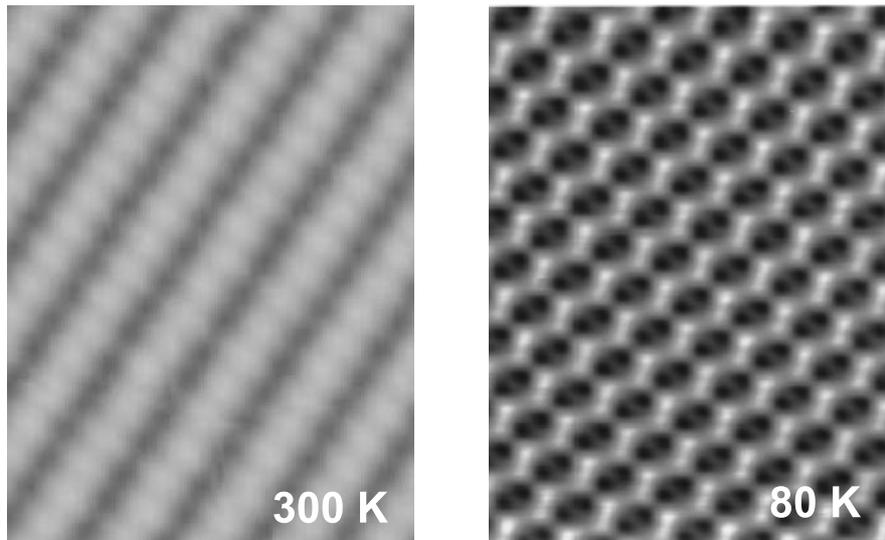


FIG. 5.2 – Sur une image STM en états occupés d'une surface $Si(001)-2\times 1$, les dimères de silicium apparaissent symétriques à 300 K et asymétriques à 80 K. En particulier à basse température, pour des surfaces comportant très peu de défauts, le structure $c(4\times 2)$ est observée.

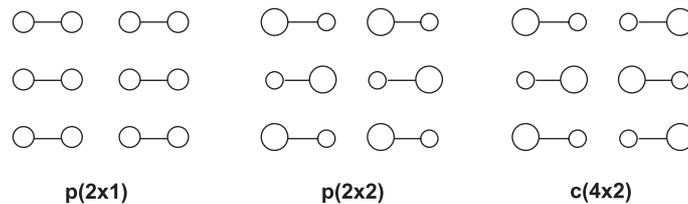


FIG. 5.3 – Trois exemples de reconstruction dépendant de la symétrie des dimères. Une surface comportant des dimères symétriques est appelée $p(2\times 1)$. Une surface comportant des dimères asymétriques peut être reconstruite $p(2\times 2)$ ou $c(4\times 2)$. La hauteur relative des atomes de silicium est symbolisée par la taille des atomes.

5.1.2 Etat fondamental de la surface $Si(100)-2\times 1$

De récentes images STM de la surface $Si(100)-2\times 1$ ont été obtenues à 5K [34] et concluaient à une possible transition de phase à très basse température vers une structure symétrique. En revanche la comparaison de spectres tunnel ($\frac{dI}{dV} / \frac{I}{V}$) à 300K, 63K et 5K semblait indiquer une possible oscillation des dimères à 5K. Si l'influence de la pointe sur ces phénomènes est jugée hors de cause par l'utilisation de faibles courants, des études se portent sur des interactions de spin entre les atomes des dimères,

ou sur des effets d'anharmonicité impliquant la seconde couche d'atomes de silicium et permettant d'abaisser la barrière d'énergie de l'oscillation. Cependant d'autres résultats, plus récents, obtenus à 10 K [35], impliquent un effet de charge de la pointe pour expliquer que les images STM ne rendent pas compte directement de l'asymétrie des dimères de surface et concluent à une surface constituée de dimères asymétriques. Entre autres paramètres, la tension appliquée entre la pointe et la surface, le courant tunnel, le dopage des échantillons peuvent modifier la reconstruction [36].

Des mesures à 5 K utilisant un microscope à force atomique, et évitant ainsi une éventuelle perturbation de l'état fondamental sondé par un champ électrique ou un courant tunnel, attestent une reconstruction $c(4\times 2)$ majoritaire et $p(2\times 2)$ minoritaire [37]. Dans le même ordre d'idées, des mesures LEED montrent l'influence d'un faisceau d'électrons sur la reconstruction de la surface [38]: à 40 K une transition de phase est observée entre un état ordonné, une reconstruction $c(4\times 2)$, et un état désordonné sous cette température.

Des mesures en spectroscopie de photoémission du niveau Si2p mettent en évidence des structures distinctes pour les atomes hauts et bas des dimères de la surface. A basse température (30 K, [39]), les différentes composantes d'un spectre XPS Si2p sont comparables avec celles obtenues à 300 K. La seule différence réside dans la réduction de la largeur des structures mesurées avec une diminution de l'élargissement phononique. Les dimères sont donc toujours asymétriques à 30 K.

D'un point de vue théorique, le traitement de la reconstruction pose d'autres problèmes. Lorsqu'on tente de modéliser la surface par des calculs ab-initio, les résultats de calculs HF [30], [40] aboutissent à 0 K un état fondamental symétrique pour la surface (100) reconstruite 2×1 , tandis que des résultats de calculs DFT [41] aboutissent à 0 K une structure asymétrique des dimères. Le traitement de la corrélation électronique est mis en cause pour expliquer ces différences. La confrontation des résultats théoriques aux résultats expérimentaux devrait permettre d'améliorer la modélisation des structures électroniques.

L'état fondamental reconstruit n'a pas été clairement identifié de façon expérimentale comme étant $c(4\times 2)$ ou $p(2\times 2)$, car la reconstruction est fortement influencée par les défauts de surface (atomes ou dimères de silicium manquants) [34, 36]. De plus l'écart théorique en énergie entre ces deux structures $c(4\times 2)$ ou $p(2\times 2)$ est de l'ordre de 1-2 meV [36] et ne permet pas de répondre à la question. Cependant, pour des surfaces comportant 0.1% de défauts [42] la structure privilégiée semble être la $c(4\times 2)$ de la figure 5.2.

Malgré quelques tentatives [43, 44], il n'existe pas actuellement de modèle pour décrire le comportement dynamique des dimères, leur éventuelle corrélation ou mouvements d'ensemble. Ces paramètres pourraient avoir un effet direct sur la réactivité de la surface en privilégiant certaines réactions selon que les dimères sont corrélés ou non à température ambiante. De même, la réponse de la surface à longue distance, après greffage d'un adsorbat mérite une attention toute particulière dans la perspective de fabrication de structures auto-organisées [45].

Dans notre cas, les adsorptions sont réalisées à 300 K, et les dimères asymétriques oscillent entre deux positions à une fréquence estimée à 3×10^6 Hz [46].

5.1.3 La surface vicinale mono-domaine Si(100)- 2×1

La surface Si(001)- 2×1 vicinale est une surface monodomaine où tous les dimères sont orientés parallèlement aux bords de marches (Fig. 5.4). Elle est constituée de marches diatomiques et les dimères sont décalés d'une marche à l'autre de $a/2\sqrt{2}$ (a est la dimension de la maille diamant du silicium) dans la direction parallèle aux bords de marches [47].

La surface vicinale est obtenue par coupe du silicium diamant sur un plan dont la normale fait un angle de 5 degrés avec la direction cristallographique [001] (Fig. 5.5).

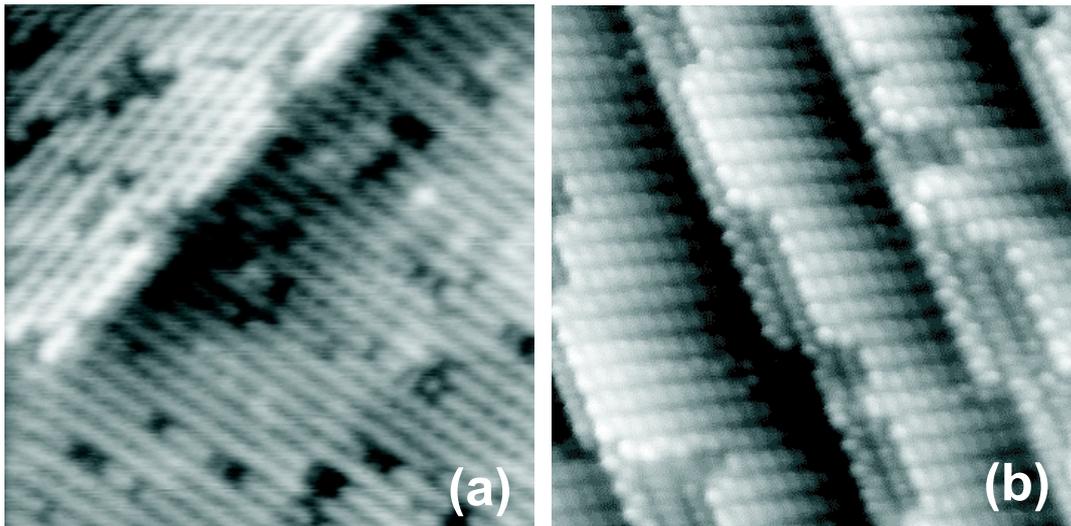


FIG. 5.4 – Image STM en états occupés de surfaces $Si(001)-2\times 1$: (a) La surface nominale (en-plan) est composée de marches monoatomiques. Les dimères sont alternativement parallèles ou perpendiculaires aux bords de marches d’une marche à l’autre. (b) La surface vicinale, obtenue par clivage selon un plan faisant un angle de l’ordre de 5° avec le plan (001), est composée de marches diatomiques. Les dimères sont tous parallèles aux bords de marches.

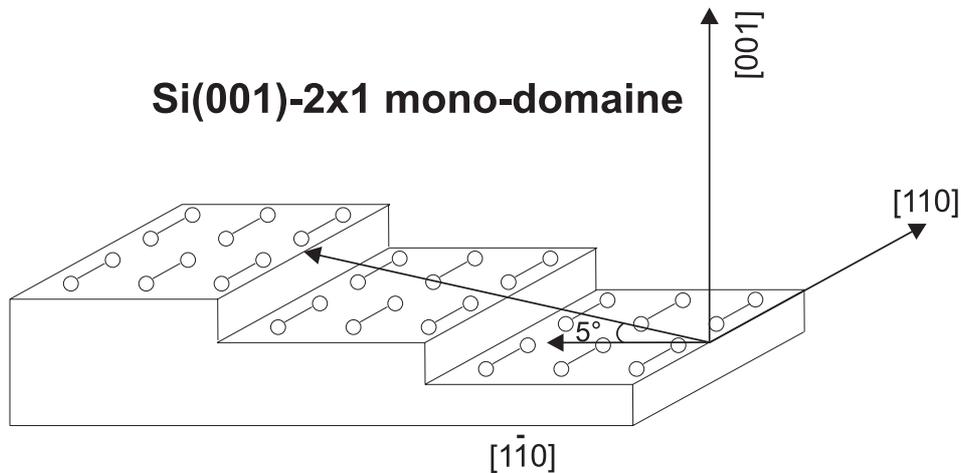


FIG. 5.5 – Les surfaces vicinales mono-domaine $Si(001)-2\times 1$ sont obtenues par clivage du solide selon un plan dont la normale fait un angle de 5 degrés avec la direction cristallographique [001].

5.1.4 Préparation des surfaces

Le silicium utilisé est dopé au phosphore (dopés n) de façon à atteindre une résistivité de $0.003 \Omega \text{ cm}$, nécessaire au passage d’un courant dans l’échantillon, lors d’un chauffage par effet Joule.

Les surfaces, recouvertes à la fabrication d’une couche d’oxyde protectrice, sont chauffées à 600°C par effet Joule sous ultra-vide afin de désorber les contaminants de surface (carbone, azote...) tout en maintenant la couche oxydée (sublimée à partir de 800°C). Les surfaces sont ensuite portées à 1250°C (Fig. 5.6), température à laquelle la couche de passivation disparaît et la mobilité des atomes de silicium permet la reconstruction.

La qualité des surfaces de silicium obtenues dépend fortement du soin apporté à la préparation des surfaces. Le chauffage permettant de dégazer la surface est crucial pour la reconstruction [42]. La



FIG. 5.6 – Echantillon de silicium chauffé par effet Joule à 1250°C sous UHV.

présence d'autres contaminants sur la surface peut bloquer ou détruire la reconstruction. Un exemple de contamination au nickel est donné figure 5.7.

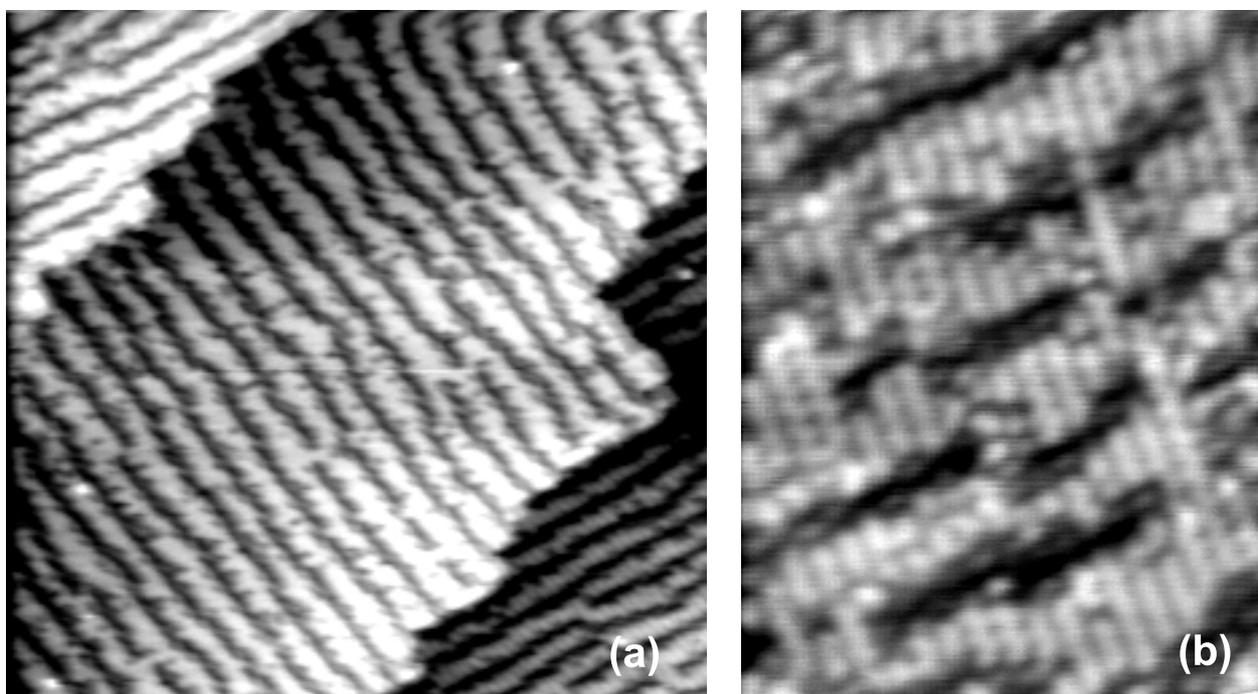


FIG. 5.7 – Images STM d'une surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ contaminée au nickel. (a) La reconstruction est détruite à grande échelle sur la surface. (b) La grande mobilité des atomes de nickel sur la surface de silicium crée des tranchées perpendiculairement aux rangées de dimères.

Si les surface bi-domaines sont produite sans trop de difficultés, les surface vicinales, moins stables sont plus susceptibles d'être affectées par du facettage [48]. La taille moyenne des marches est en général très inférieure à celle obtenue dans le cas des surfaces bi-domaine.

5.1.5 Caractérisation des surfaces en LEED

La diffraction d'électrons lents sur la surface permet d'obtenir une information sur la reconstruction à longue distance de la surface. Sur une surface mono-domaine, les dimères de silicium sont parallèles à la direction $[110]$, la maille de surface est donc deux fois plus grande dans la direction $[110]$ que dans la direction $[1\bar{1}0]$. L'image LEED correspondante (Fig. 5.8) est caractérisée par un espacement entre les tâches de diffraction deux fois plus grand dans la direction $[1\bar{1}0]$ que dans la direction $[110]$, et par un dédoublement de certaines taches dues au réseau de marches et variant avec l'énergie.[49, 50].

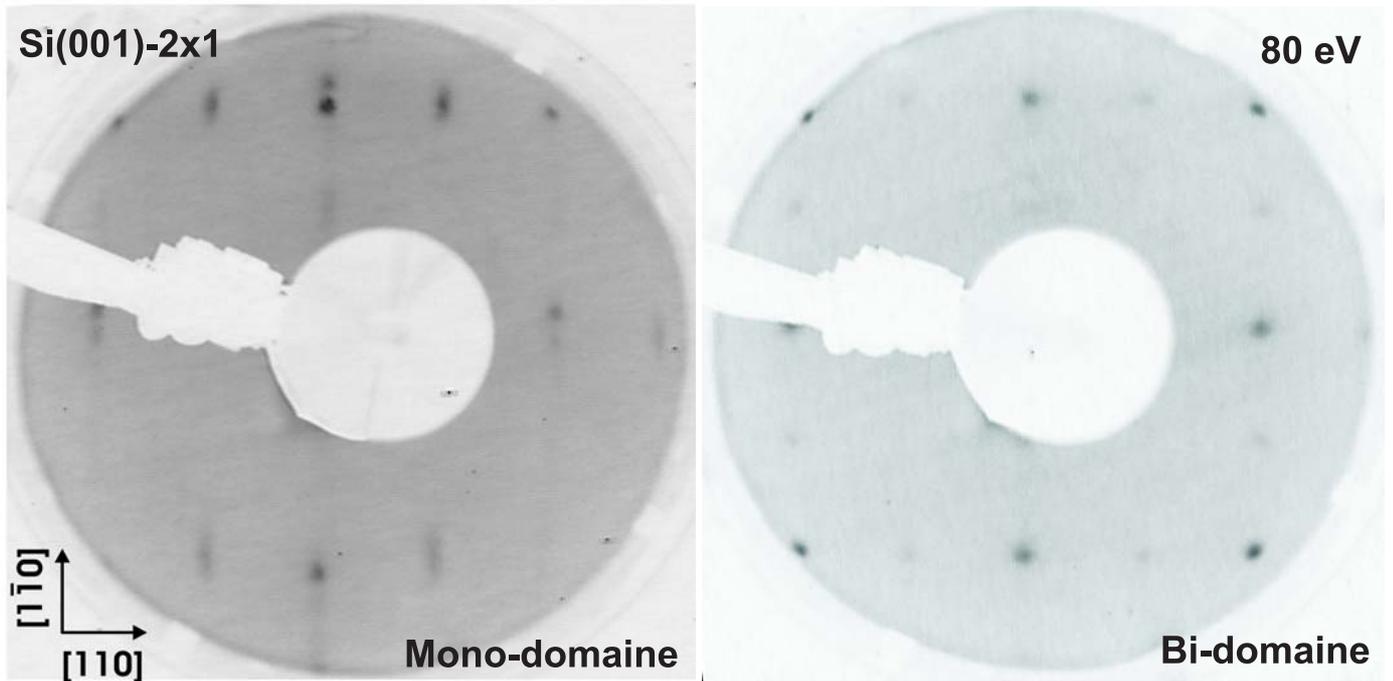


FIG. 5.8 – Diagrammes LEED comparés d'une surface mono-domaine (vicinale) et bi-domaine pour une énergie des électrons de 80 eV.

Une surface bi-domaine est composée de zones 2×1 et 1×2 . La figure de diffraction obtenue pour une surface bi-domaine est donc la somme des figures obtenues séparément pour les deux zones (Fig. 5.9).

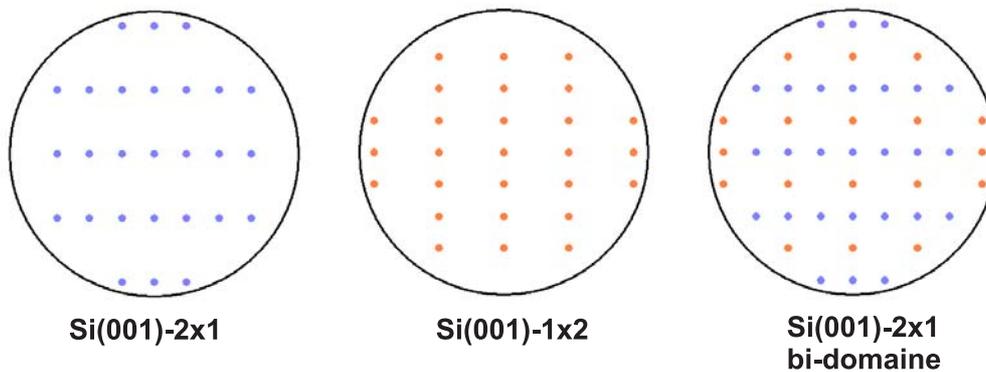


FIG. 5.9 – Figure de diffraction d'électrons lents pour les surfaces $Si(001)-2\times 1$, $Si(001)-1\times 2$ et $Si(001)-2\times 1$ bi-domaine.

5.2 La surface de silicium comme réactif chimique

5.2.1 Effets de surface et du dopage sur la structure de bande

Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect de 1.12 eV. La perte de la symétrie à la surface ressentie par les électrons, modifie la structure de bande sur quelques nm, en créant un dipôle de surface dont l'orientation varie en fonction du dopage du matériau (Figure 5.10). L'adsorption de

molécules est susceptible de modifier la valeur du dipôle de surface et donc de modifier à son tour la courbure de bande. La position du niveau de Fermi dépend fortement du dopage du matériau.

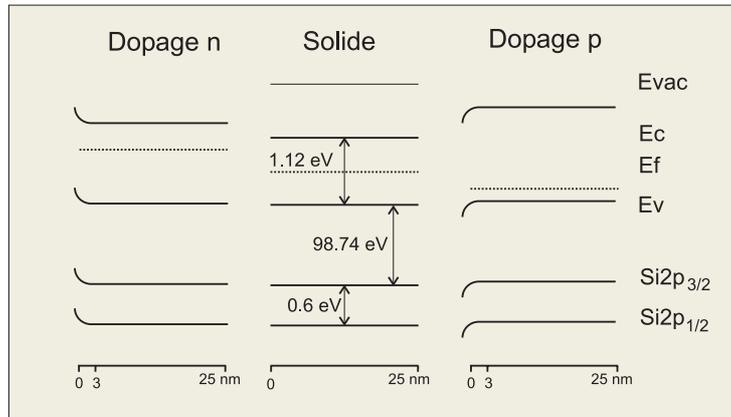


FIG. 5.10 – Courbure de bandes à la surface du silicium en fonction du dopage, d'après Ref. [51].

Le travail de sortie $E_{vac}-E_F$, mesuré sur une surface Si(111)- 2×1 propre, est de l'ordre de 4.85 eV [51].

5.2.2 Spectres de photoémission Si2p et de bande de valence de la surface Si(001)- 2×1

La rupture de périodicité du cristal à la surface modifie sensiblement les états électroniques des premiers plans de silicium, et en particulier apparaissent des états caractéristiques des dimères. Dans le cadre du modèle des dimères asymétriques, l'inclinaison du dimère est lié à un transfert de charge de l'atome le plus bas du dimère vers l'atome le plus haut, nommé ODA (Outer Dimer Atom).

Des études à haute résolution (70 meV) du spectre de photoémission Si2p mettent en évidence des états allant jusqu'au troisième plan de silicium sous la surface. La résolution instrumentale de nos spectres (~ 150 meV) n'est pas assez importante pour discerner ces structures et une décomposition en quatre contributions est suffisante (Table 5.1). Après soustraction d'un fond d'électrons secondaires puis d'un fond de type Shirley, on peut distinguer les composante Si2p_{3/2} et Si2p_{1/2} séparés de 0.6 eV et dans un rapport Si2p_{1/2}/Si2p_{3/2} de 0.5, une composante attribuée aux états de surface située 0.5 eV sous le pic Si2p_{3/2}, et enfin une composante très minoritaire A, ajoutée dans le but d'améliorer la décomposition. Les poids des différentes structures sont indiqués dans le tableau 5.1.

Attribution des pics	Position en énergie par rapport à Si2p _{3/2}	Poids spectral
ODA	-0.47 eV	19.8 %
Si2p _{3/2}	0 eV	73.3 %
A	1.47 eV	3.9 %

TAB. 5.1 – Position en énergie de liaison et poids spectral (après soustraction de la composante 1/2) des structures utilisées pour décomposer un spectre de photoémission Si2p d'une surface Si(100)- 2×1 .

L'interprétation des spectres de photoémission UPS directe et inverse [52] et de courant tunnel [53] permet d'indexer les structures de surface (Tableau 5.2). Ainsi on trouve en photoémission une structure due aux états de surface à 1 eV sous le niveau de Fermi, une structure à 2 eV due à la liaison entre les atomes du dimère et en photoémission inverse, une structure située 0.35 eV au dessus du niveau de Fermi attribuée aux liaisons pendantes inoccupées des atomes bas des dimères.

Une mise en évidence simple de la disparition des états de surface du silicium est l'adsorption dissociative de l'eau sur la surface Si(001)- 2×1 .

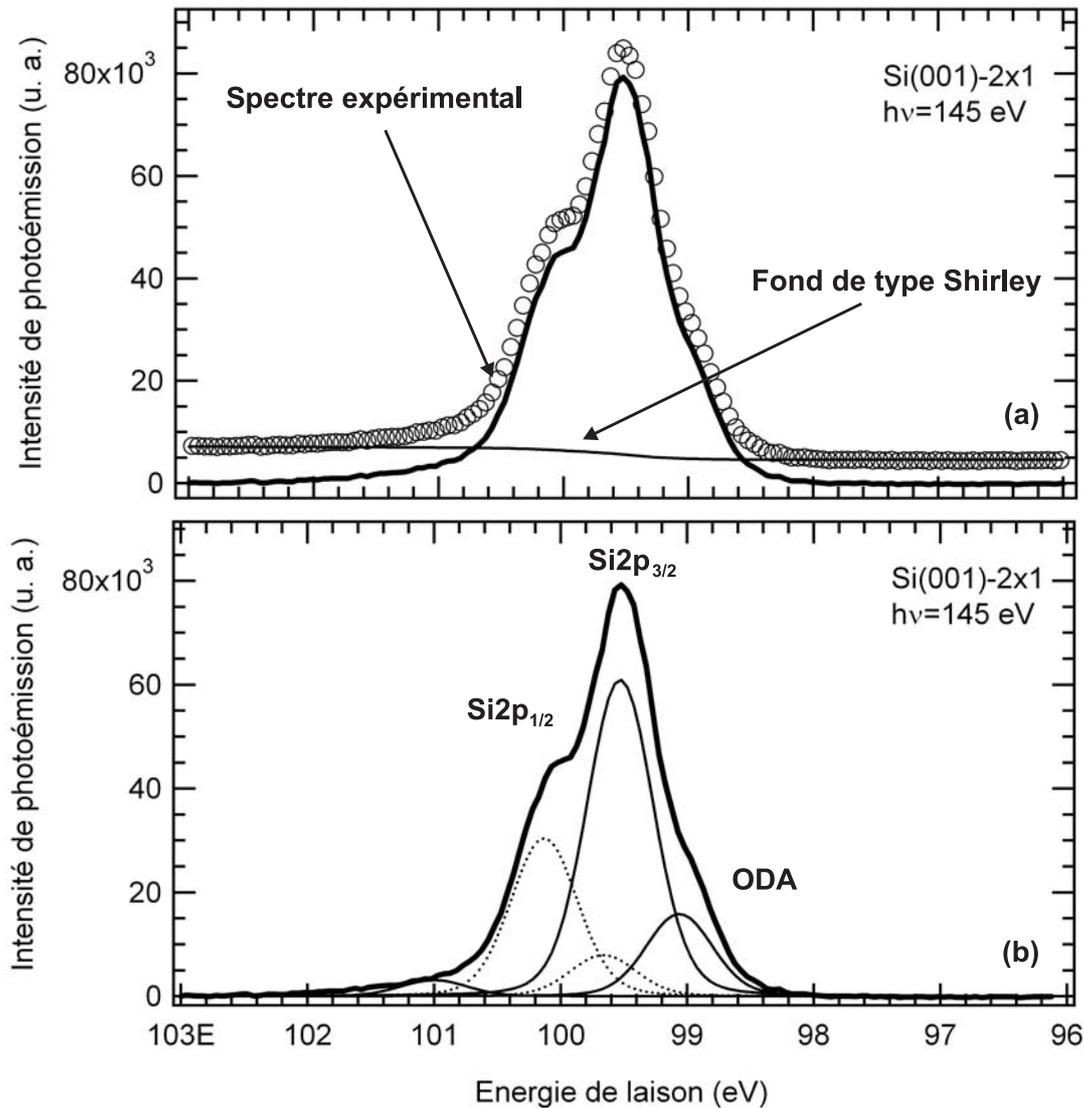


FIG. 5.11 – Spectre de photoémission d’une surface $Si(001)-2\times 1$. (a) Un fond de type Shirley est soustrait après soustraction d’un fond d’électrons secondaires. (b) Le spectre résultant est décomposé en cinq structures de type Voigt (l.m.h. lorentzienne de 0.1 eV, l.m.h. gaussienne de 0.56 eV): $Si2p_{3/2}$, états de surface ou ODA, A (et les composante 1/2 situées 0.6 eV au dessus des composantes 3/2 et dans un rapport de 0.5, en pointillés).

Attribution des pics	Position en énergie par rapport à E_F
Liaisons pendantes occupées des états de surface	1 eV
Liaisons pendantes inoccupées des atomes bas des dimères	-0.35 eV
Liaisons entre les atomes du dimère	2 eV

TAB. 5.2 – Position en énergie des structures remarquables d’un spectre de photoémission de bande de valence d’une surface $Si(100) - 2 \times 1$

Diverses études expérimentales (à noter une étude vibrationnelle [54] et une étude par désorption stimulée d’ions [55]) et théoriques (à noter un intéressant calcul de chemin réactionnel [56]) ont montré que la molécule d’eau se dissocie sur un dimère de silicium en deux parties Si-H et Si-OH. Les états de surface présents avant l’adsorption disparaissent lorsque les ODA sont saturés (Fig. 5.12) et un seul

état d'oxidation Si^+ (un silicium lié à un seul oxygène) 0.9 eV sous le pic du $\text{Si}2p_{3/2}$ [57].

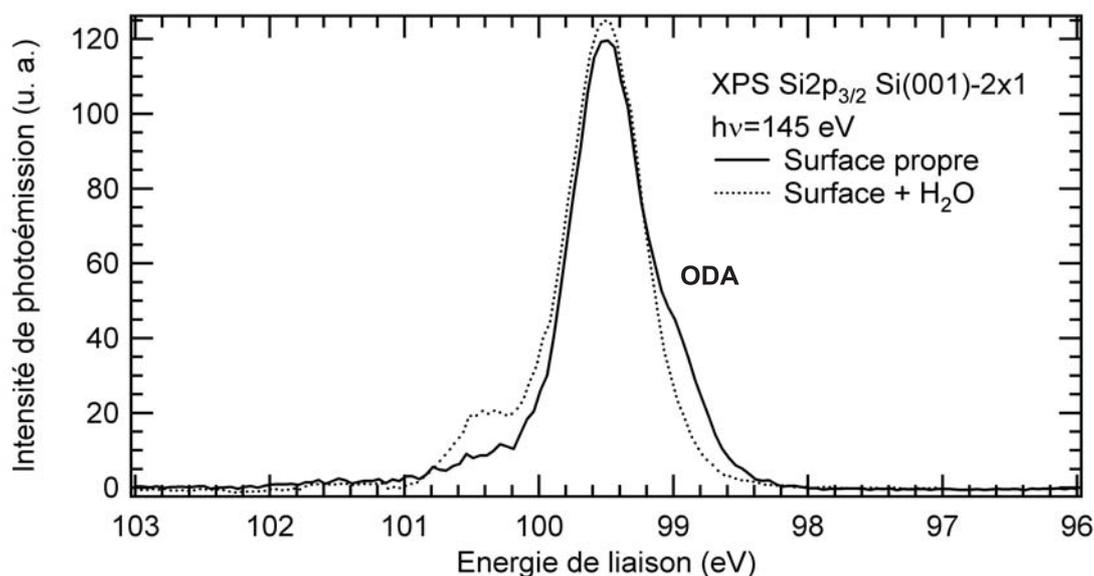


FIG. 5.12 – Spectre de photoémission de cœur du $\text{Si}2p_{3/2}$ d'une surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ avant et après exposition à l'eau.

De même, tous les états de surface de la bande de valence disparaissent au profit d'états moléculaires dus aux nouvelles liaisons Si-H et Si-OH à plus haute énergie de liaison (Fig. 5.13). La bande de valence peut être suivie en temps réel lors du dépôt de molécules sur la surface, afin d'extraire des informations sur la cinétique du processus d'adsorption.

5.2.3 Réactivité de la surface de silicium

La réactivité de la surface de silicium avec des molécules organiques peut être en première approche considérée comme un phénomène local. On applique alors les règles de la chimie organique en considérant le dimère de silicium comme un réactif.

Dimères de silicium

La liaison entre deux atomes d'un dimère est composée d'une liaison σ et d'une liaison π faible dont l'énergie est évaluée entre 85 et 350 meV –à comparer à l'énergie de la liaison π classique d'un alcène, 2.8 eV [58].

La relaxation des atomes de surface implique l'asymétrie des dimères, accompagné d'un transfert de charge, où l'atome bas cède une partie de sa charge à l'atome haut du dimère. L'atome haut possède donc un caractère nucléophile et l'atome bas un caractère électrophile. Le dimère a un caractère zwitterionique.

Liaisons datives

Dans la majorité des réactions chimiques, chacun des deux acteurs de la réaction met un électron en commun pour former une nouvelle liaison covalente (liaisons homolytiques). Le caractère zwitterionique des dimères peut permettre l'établissement d'un autre type de liaison : la liaison dative (appelée aussi liaison de coordinence). Un atome comportant une paire libre, peut donner deux électrons au silicium bas d'un dimère, électrophile, comme l'illustre la figure 5.14 pour former une liaison covalente.

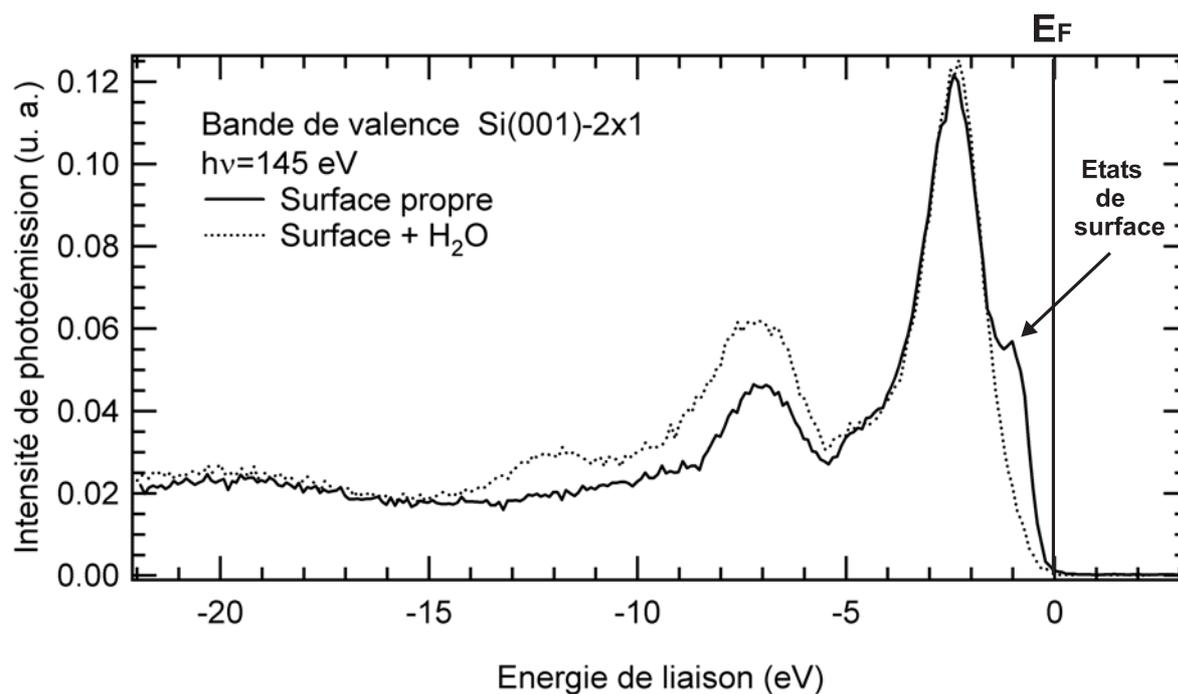


FIG. 5.13 – Spectre de photoémission de bande de valence d'une surface $Si(001)-2\times 1$ avant et après exposition à l'eau. Les états de surface (ODA) disparaissent entièrement au profit de nouveaux états moléculaires.

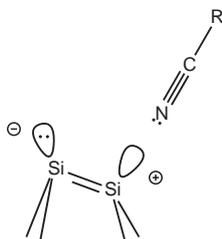


FIG. 5.14 – Donation de la paire non-liante de l'atome d'azote à un atome de silicium électrophile.

Quelques fonctions possédant une paire d'électrons non-liants, en mesure d'établir une liaison dative avec un silicium électrophile, sont données figure 5.15.

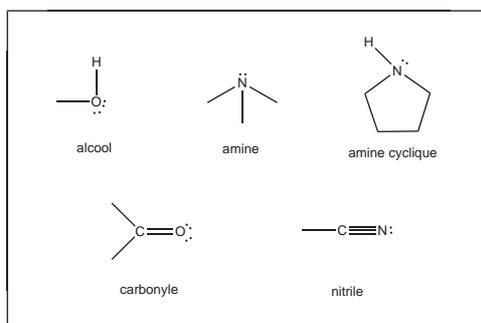


FIG. 5.15 – Fonctions susceptibles de former une liaison dative sur une surface de silicium.

Réactions de cycloaddition péricycliques

Le caractère π de la liaison entre les deux atomes de silicium d'un dimère, autorise des réactions de cycloaddition, au cours desquelles de nouvelles liaisons de type σ sont créées entre deux molécules pour former un produit cyclique. Parmi ces réactions de cycloaddition, deux des plus importantes sont la cycloaddition [2+2] et la cycloaddition [4+2].

Dans une cycloaddition de type [2+2] (Fig. 5.16(a)), une paire d'électron π de chaque alcène réagit pour former un cycle. Cette réaction n'est possible en géométrie suprafaciale qu'après une excitation ultra-violette. Un diène conjugué en revanche peut réagir avec un alcène sans l'intermédiaire d'une excitation, par une cycloaddition [4+2] (Figure 5.16(b)).

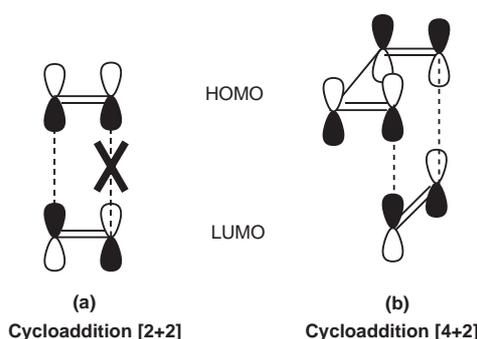


FIG. 5.16 – Représentation schématique de réactions de cycloaddition à l'aide d'orbitales frontières. (a) La réaction de cycloaddition [2+2] directe est interdite par symétrie dans une approche suprafaciale. (b) La réaction de cycloaddition [4+2] est autorisée.

Cette différence de réactivité peut être prédite par une analyse de la symétrie des orbitales frontières des deux réactifs. Cette analyse conduit aux règles de sélection de Woodward-Hoffman. La création d'une liaison covalente σ ne peut avoir lieu que si la parité des lobes π mis en jeu est identique. La cycloaddition [2+2] de la figure 5.16(a) est donc interdite de symétrie dans une approche suprafaciale. La cycloaddition [4+2] est en revanche autorisée.

Plusieurs études ont cependant confirmé la possibilité d'adsorber l'éthylène ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) sur la surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ [13], en apparence contradiction avec les règles de symétrie. La cycloaddition directe étant impossible, une réaction en deux temps est envisagée (Fig. 5.17) faisant intervenir la caractère zwitterionique d'un dimère de silicium [59, 60]. Dans un premier temps une approche est faite sur l'atome de silicium électrophile en établissant une liaison dative où les orbitales π fournissent les électrons. Dans un deuxième temps une liaison s'établit avec le second atome de silicium du dimère. Ce mécanisme peut être extrapolé au cas de deux dimères adjacents.

Quelques fonctions possédant un système π , en mesure d'établir de nouvelles liaisons covalentes σ par l'intermédiaire d'une cycloaddition, sont données figure 5.18.

Caractère acide d'un carbone α

Un atome de carbone en contact avec une fonction électrophile est susceptible d'acquérir un caractère acide, en raison du caractère accepteur imposé par la fonction. Ce phénomène a été mis en évidence dans le cas de l'acétone ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$) [61]. Cette remarque est applicable à un carbone avoisinant un groupe $\text{C}\equiv\text{N}$. Dans cette situation, les liaisons C-H sur ce carbone, appelé carbone α , sont affaiblies. Ce carbone α va donc avoir tendance à se séparer facilement d'un proton H^+ . Dans le cas d'une réaction sur un dimère de silicium, le proton peut être transféré vers le silicium nucléophile, et le carbanion α peut établir une liaison dative avec le silicium électrophile (Fig. 5.19).

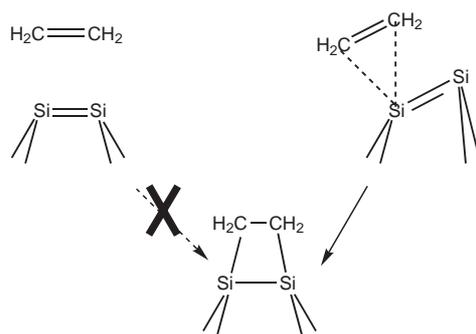


FIG. 5.17 – Puisque la réaction de cycloaddition [2+2] est interdite par symétrie, un chemin réactionnel en deux étapes doit être envisagé. Dans un premier temps une approche est faite sur l'atome de silicium électrophile. Dans un deuxième temps une liaison s'établit avec le second atome de silicium du dimère.

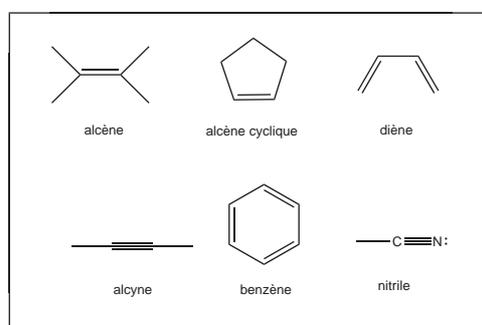


FIG. 5.18 – Fonctions susceptibles de réagir par cycloaddition sur une surface de silicium.

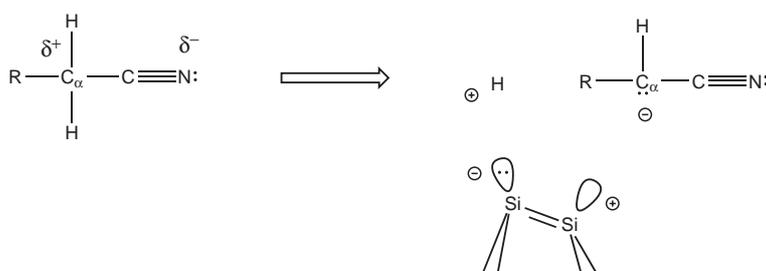


FIG. 5.19 – Le caractère acide du carbone α autorise le transfert d'un proton vers un atome de silicium nucléophile, et l'établissement d'une liaison dative entre la carbone α et un atome de silicium électrophile.

Réactions dipolaires

Le transfert de charge dans un groupe $C\equiv N$, du carbone vers l'azote électronégatif, associé au caractère zwitterionique des sites d'adsorption sur la surface, favorise des réactions chimiques de type dipolaire [1,2]. Si une molécule possède une forme mésomère favorisant un transfert de charge, d'autres réaction dipolaires [n,m] sont aussi possibles. Il est à noter que ce type de réaction dépend fortement de l'état des sites d'adsorption de surface. L'asymétrie dynamique et l'éventuelle corrélation des dimères seront décisives pour les réactions dipolaires.

5.2.4 Sélectivité des modes d'adsorption

Une réaction chimique est contrôlée soit par les vitesses de formation des produits, c'est l'aspect cinétique, soit par la stabilité relative en énergie des produits finals, c'est l'aspect thermodynamique. Sur une surface, une molécule peut s'adsorber sous différentes formes. Est-ce la cinétique ou la thermodynamique qui sélectionne les modes d'adsorption?

Un mode d'adsorption peut être atteint sans franchir nécessairement une barrière d'activation (Fig. 5.20(a)). Dans certain cas, le système doit franchir une barrière pour atteindre un état de transition, conduisant à un état final de plus basse énergie (Fig. 5.20(b)).

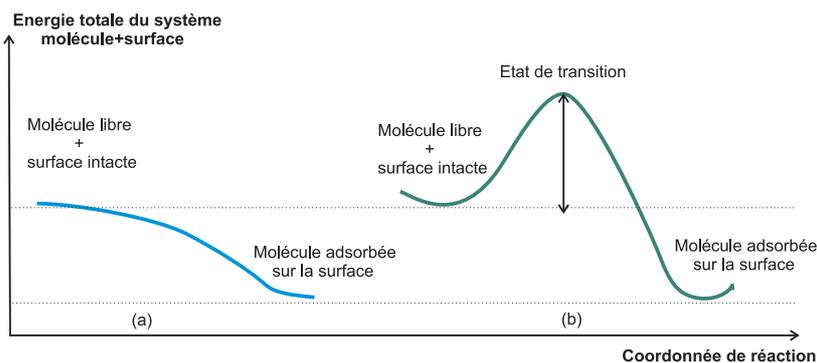


FIG. 5.20 – Chemins réactionnels. (a) Réaction non-activée. (b) Réaction nécessitant une énergie d'activation et passant par un état de transition.

Pour de basses températures, c'est donc l'aspect cinétique qui va sélectionner les géométries d'adsorption. Par une augmentation de la température, on pourrait espérer atteindre des géométries de plus basse énergie. Toutefois cette approche valable en solution, ne marche pas dans le cas des surfaces. Dans le cas de molécules organiques adsorbées sur silicium, une hausse de température entraîne le plus souvent la dissociation de la molécule sur la surface et ne permet pas d'atteindre des géométries thermodynamiquement plus stables [58]. La distribution des produits sur une surface de silicium Si(001)- 2×1 est donc essentiellement dictée par la cinétique des réactions.

Deuxième partie

Etude expérimentale

Chapitre 1

Acétonitrile

1.1 Introduction

1.1.1 Modes d'adsorption envisageables

Considérant la simplicité apparente de l'acétonitrile ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$), qui ne possède qu'une fonction $\text{C}\equiv\text{N}$, élément de réaction lors de l'adsorption avec la surface de silicium, nous sommes enclins à commencer notre étude par cette molécule. Cependant, la réalité est toute autre, et les distances caractéristiques entre atomes de silicium de la surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ (Fig. 1.1), ainsi que la chimie de l'acétonitrile, multiplient le nombre de modes d'adsorption envisageables pour cette molécule.

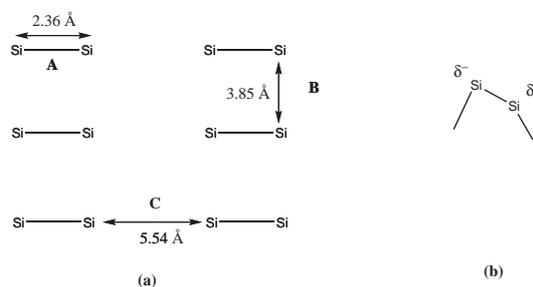


FIG. 1.1 – (a) Surface $\text{Si}(001)$ reconstruite 2×1 où trois sites d'adsorption possibles sont indiqués. (b) L'asymétrie des dimères de silicium, liée à un transfert de charge de l'atome le plus bas vers l'atome le plus haut (ODA), joue un rôle déterminant dans le chemin réactionnel d'adsorption.

Les premiers modes d'adsorption envisageables sont la cycloaddition de l'acétonitrile par ouverture de la liaison triple $\text{C}\equiv\text{N}$, avec formation d'un cycle Si-C=N-Si , sur un dimère de la surface reconstruite (Fig. 1.2(a)), ou entre deux dimères (Fig. 1.2(b)).

La paire non liante de l'atome d'azote offre de plus la possibilité d'établir une liaison dative sur un site acide de la surface de silicium, apparaissant en raison du transfert de charge de l'atome le plus bas d'un dimère de silicium vers l'atome le plus haut (Fig. 1.2(c)).

De plus, la nature acide des atomes d'hydrogène de l'acétonitrile (notés αH), permet d'envisager des modes d'adsorption dissociatifs [62]. Par exemple, le transfert d'un αH vers un des atomes du dimère autoriserait la formation d'une espèce CH_2CN sur l'autre atome dimère, pour donner soit une liaison double cumulative N=C=CH_2 (LDC) (Fig. 1.2(d)), si l'accrochage a lieu par l'azote, soit un cyanométhyle $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ (Fig. 1.2(e)), si l'accrochage a lieu par un carbone. L'espèce cyanométhyle étant de plus susceptible de tourner autour de l'axe Si-C , son atome d'azote qui possède une paire non liante, peut aussi interagir en liaison dative avec un silicium environnant (Fig. 1.2(f)).

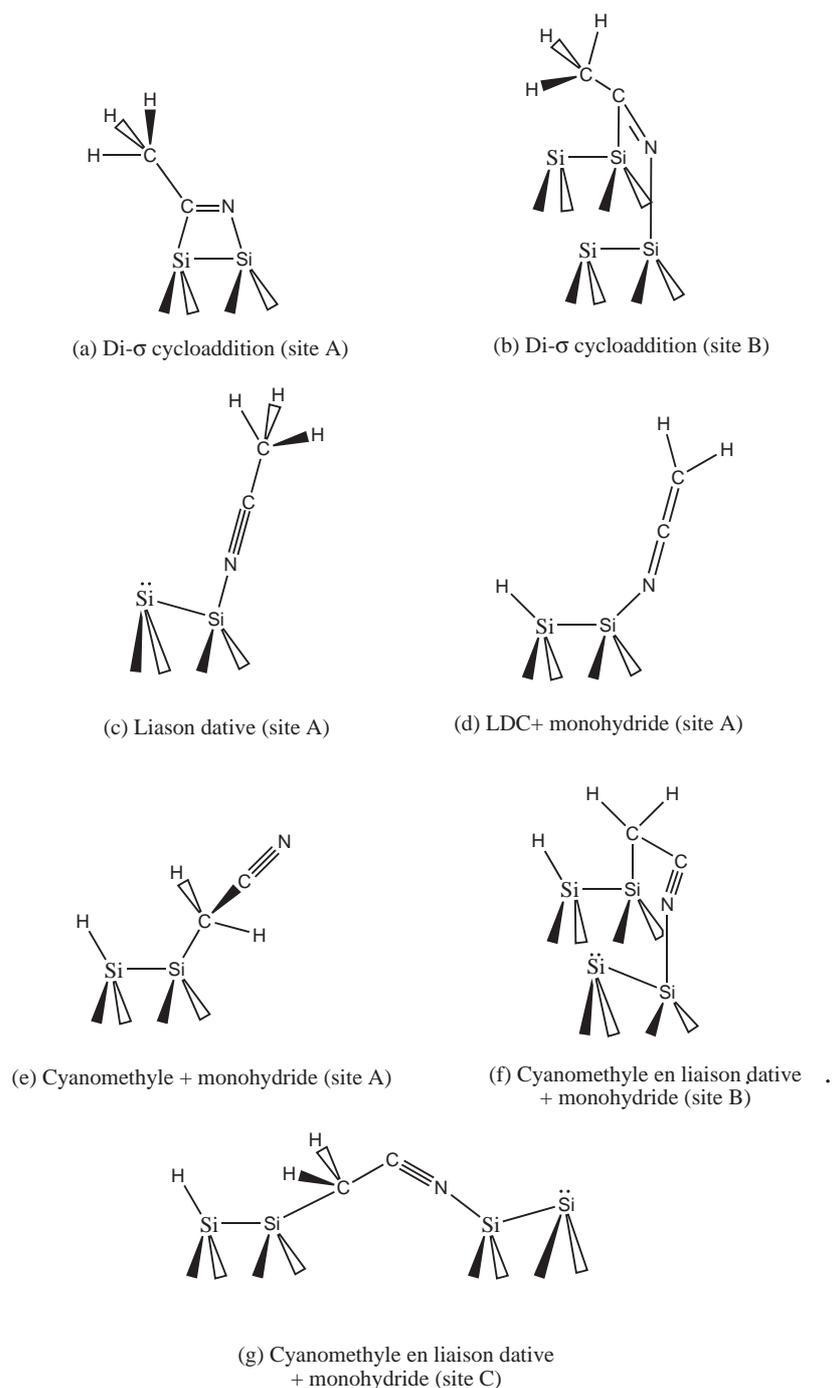


FIG. 1.2 – Possibles modes d'adsorption de l'acétonitrile sur la surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$.

1.1.2 Etat des recherches

Feng Tao et al. ont, les premiers, étudié expérimentalement à 110 K l'adsorption de l'acétonitrile sur la surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$, par spectroscopie d'électrons par perte d'énergie à haute résolution (nous utiliserons l'acronyme anglais HREELS par la suite) [63]. Le système ramené à 300 K présentant un mode de vibration à 1603 cm^{-1} , attribué à un mode de stretching d'un $\text{C}\equiv\text{N}$, et un mode de bending caractéristique d'un groupe méthyle, il fut conclu à une cycloaddition du $\text{C}\equiv\text{N}$ sur un dimère ou entre deux dimères. Bournel et al. ont ensuite étudié ce système par XPS et spectroscopie NEXAFS au seuil

1s de l'azote à 300 K [64]. Contrairement aux résultats précédents, au moins deux modes d'adsorption ont été mis en évidence. Deux transitions π_{CN}^* ont été attribuées à un Si-C=N-Si (possédant un système π dans le plan de la surface), ce qui est le cas pour une cycloaddition du C \equiv N, et à un C \equiv N (sans dichroïsme marqué en NEXAFS), signature d'une espèce dissociée ou d'une liaison dative par l'azote.

A la suite de ces expériences, plusieurs études théoriques visant principalement à calculer l'énergie d'adsorption de l'acétonitrile sur la surface Si(001)-2 \times 1 sous différentes formes ont suivi. Cho et Kleinman [65], en DFT périodique, ont restreint leur étude aux cas non dissociatifs sur une cellule 2 \times 2. Selon le taux de couverture, l'état le plus stable est soit la cycloaddition sur un dimère (couverture 0.5), soit la cycloaddition entre deux dimères de la figure 1.2(b)(couverture 1), une situation similaire au cas de l'acétylène [66]. Cho et Kleinman ont aussi calculé le chemin réactionnel aboutissant à ces deux structures en supposant la liaison dative comme structure de départ. La formation d'une cycloaddition sur un dimère nécessite de passer une barrière d'activation estimée à 0.26 eV, la cycloaddition sur deux dimères se fait pratiquement sans barrière d'activation. On peut donc s'attendre à ce que ce dernier mode d'adsorption soit cinétiquement favorisé. Mui et al. [67] dans une étude DFT sur un cluster, ont non seulement considéré ces deux cas, mais aussi un cas dissociatif, la formation d'une liaison double cumulative plus un monohydrure. Cette dernière structure apparaît alors plus stable de 0.44 eV par rapport à la cycloaddition sur un dimère. En partant de l'acétonitrile en liaison dative, les barrières d'activation calculées pour obtenir une liaison double cumulative ou une cycloaddition sont comparables. Miotto et al. [68] dans une étude en DFT périodique, concluent à la formation de la cycloaddition sur un dimère et à la possibilité de l'existence de l'acétonitrile en liaison dative. En revanche, ils concluent à l'impossibilité d'avoir, pour précurseur à la cycloaddition, la liaison dative.

1.2 XPS et NEXAFS N1s

Le spectre de photoémission de cœur d'une surface Si(001)-2 \times 1 bi-domaine, saturée par l'acétonitrile, est donné figure 1.3. Deux pics de photo-émission, référencés à partir du niveau de Fermi, sont observés à 398.78 (N1s^{FL}(1)) et 398.70 eV (N1s^{FL}(2)), avec un rapport d'intensité N1s^{FL}(1):N1s^{FL}(2) de 30:70, indiquant l'existence d'au moins deux modes d'adsorption pour l'acétonitrile.

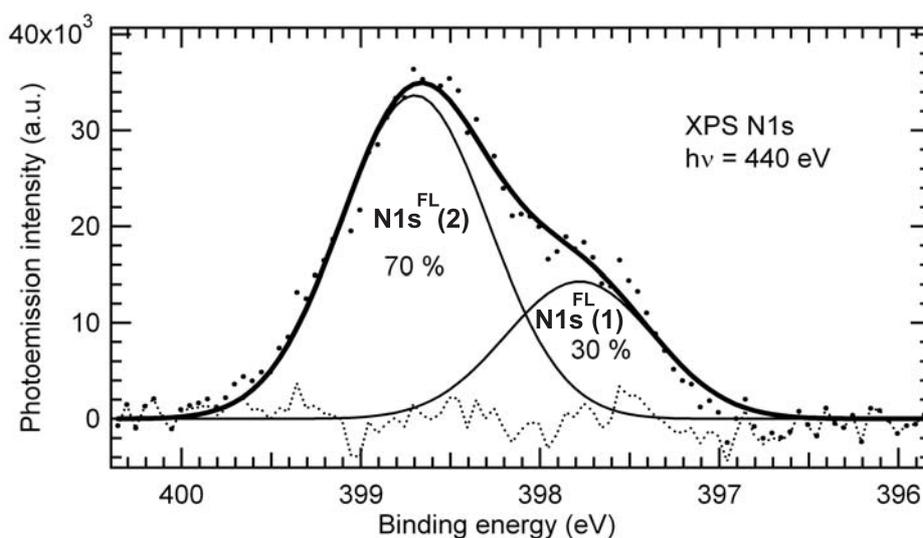


FIG. 1.3 – Spectre de photoémission de cœur N 1s d'une surface bi-domaine Si(001)-2 \times 1 exposée à l'acétonitrile à 300 K (surface saturée). La largeur à mi-hauteur de chaque composante est 0.97 eV

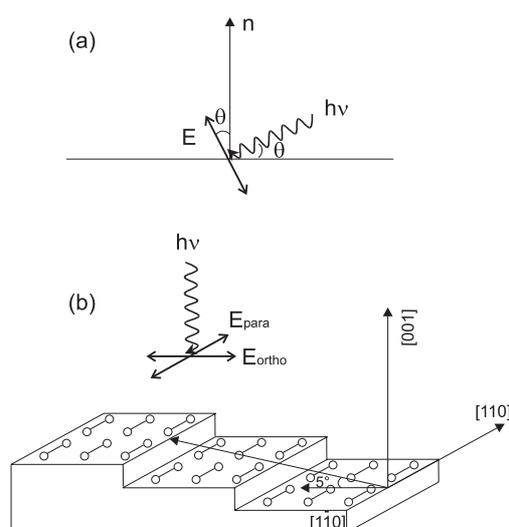


FIG. 1.4 – (a) Pour une incidence du faisceau de photons θ par rapport au plan de la surface, le champ électrique fait un angle θ avec la normale (\mathbf{n}) à la surface. (b) En incidence normale, le champ électrique peut être soit parallèle (E_{para}) soit orthogonal (E_{ortho}) à l'axe des dimères. Les directions cristallographiques sont indiquées sur le dessin.

L'utilisation de surfaces mono-domaine (Fig. 1.4) permet pour un faisceau en incidence normale, d'orienter le champ électrique parallèlement (E_{para}) ou perpendiculairement (E_{ortho}) à l'axe des dimères. La qualité des surfaces mono-domaine produites est vérifiée par LEED. La taille moyenne des terrasses d'une surface mono-domaine est très inférieure à celle d'une surface bi-domaine. Elles comportent donc plus de bords de marches et il est important de comparer les résultats obtenus sur les deux surfaces afin de vérifier que l'influence des marches est négligeable dans le processus d'adsorption.

Les spectres NEXAFS N 1s de l'acétonitrile chimisorbée sont donnés figures 1.5 pour une surface Si(001)-2 \times 1 vicinale (mono-domaine) et figure 1.6 pour une surface nominale (bi-domaine). Les spectres NEXAFS des deux surfaces présentent trois structures clairement définies et correspondant à des états liés du système à 397.8, 399 et 399.8 eV, et une structure plus large, de type σ^* autour de 408 eV. On ne détecte pas de mode d'adsorption particulier aux bord de marches puisque les spectres NEXAFS des surfaces mono- et bi-domaine présentent les mêmes structures.

Les spectres en incidence rasante, pour lesquels le champ électrique est perpendiculaire à la surface sont identiques dans les deux cas. En revanche, en incidence normale, pour retrouver le spectre de la surface nominale bi-domaine, il faut faire la moyenne des spectres NEXAFS de la surface vicinale mono-domaine, selon les directions du champs électrique, parallèle et perpendiculaire à l'axe des dimères. La signature NEXAFS et donc la répartition des espèces est identique pour les deux surface.

Le fort dichroïsme de la première structure NEXAFS, située à 397.8 eV entre l'incidence normale et l'incidence rasante, indique que l'orbitale π^* est contenue dans le plan de la surface. De plus, en incidence normale, l'intensité NEXAFS s'effondre lorsque le champ électrique est orienté parallèlement à l'axe des dimères, indiquant que l'orbitale π^* est orientée suivant la direction $[1\bar{1}0]$. La structure σ^* à l'inverse est maximale pour le champ électrique suivant l'axe des dimères. La troisième structure, de type π^* , observée à 399.8 eV, et faiblement dichroïque est située à la même énergie que la $\pi^*_{C\equiv N}$ du solide moléculaire acétonitrile.

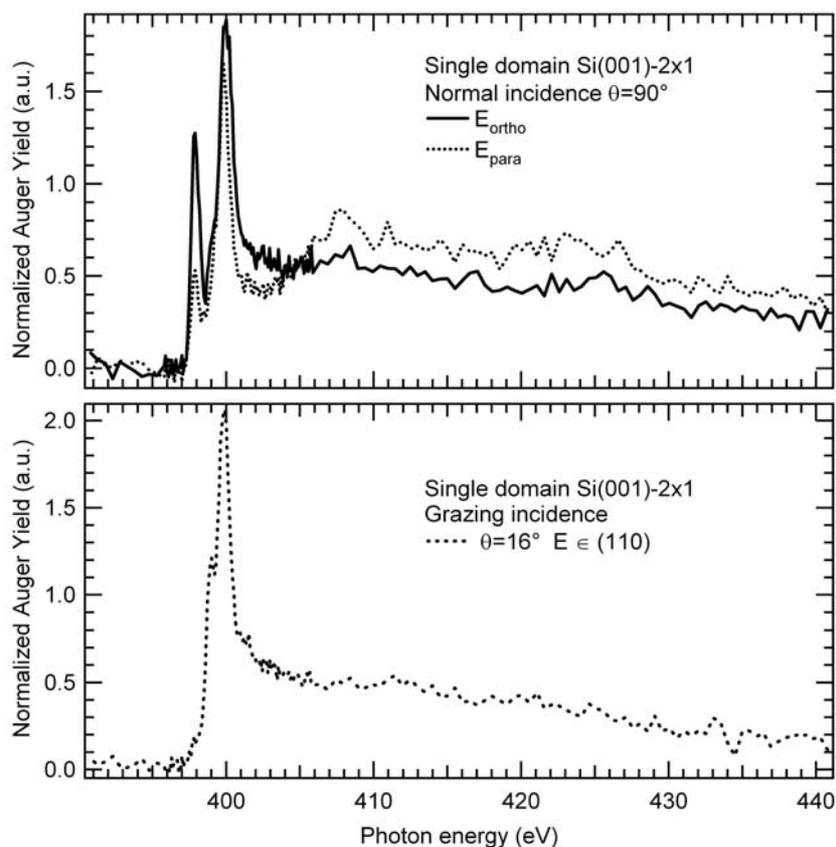


FIG. 1.5 – Spectres NEXAFS normalisés au seuil $N\ 1s$, pour une surface mono-domaine $Si(001)-2\times 1$ surface exposée à l'acetonitrile à une pression de 10^{-7} mbar pendant 600 s à 300 K. (a) Incidence normale. (b) Incidence rasante. Les rangées de dimères sont orientées suivant la direction $[1\bar{1}0]$. (Voir Fig. 1.4.)

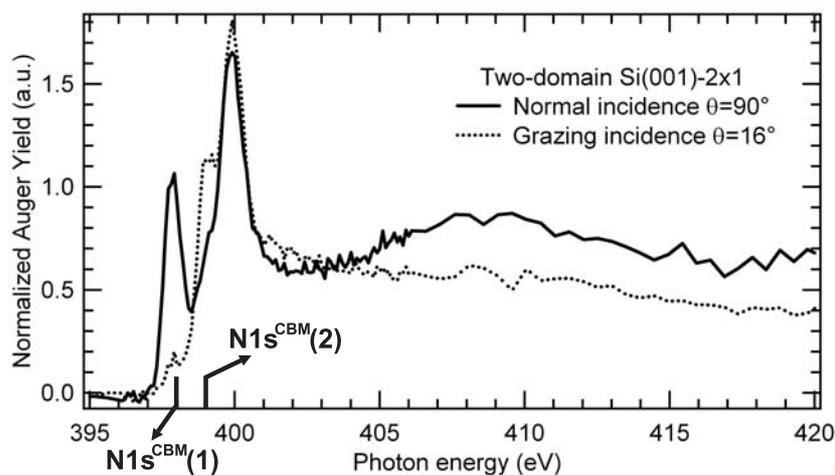


FIG. 1.6 – Spectre NEXAFS normalisé au seuil $N1s$, pour une surface bi-domaine $Si(001)-2\times 1$ exposée à l'acetonitrile sous une pression de 10^{-7} mbar pendant 600 s à 300 K.

1.3 Simulation de spectres NEXAFS au seuil 1s de l'azote

1.3.1 Détails de calculs

Le site A (Fig. 1.1) est simulé par un cluster Si_9H_{12} : les atomes de silicium simulent un dimère et trois plans atomiques, tandis que les atomes d'hydrogène assurent un environnement sp^3 aux atomes

de silicium. Tous les atomes sont laissés libres de relaxer lors de l'optimisation géométrique. Le site B (Fig. 1.1) est simulé par un cluster de type $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$. L'optimisation géométrique est réalisée en utilisant la fonctionnelle B3LYP, et les bases 6-311G* pour les atomes d'azote, de carbone et de silicium. Les atomes d'hydrogène sont décrits par une base 5s1p, polarisée contractée [3s,1p] ($\alpha = 1.1$). Le calcul des énergies d'ionisation et des énergies de transition NEXAFS sont calculés en utilisant une base IGLOO-III pour l'azote[69] sur l'atome d'azote. Une base spéciale diffuse [3s,3p,3d] a été utilisée pour mieux décrire les états ionisés.

1.3.2 Cycloaddition di- σ (site A)

Pour l'adsorption non dissociative de l'acétonitrile par cycloaddition di- σ par le groupe $\text{C}\equiv\text{N}$ sur un dimère de silicium (site A), un cluster Si_9H_{12} est utilisé. La distance CN obtenue après optimisation géométrique (1.29 Å) est caractéristique d'une liaison double $\text{C}=\text{N}$. Le cycle obtenu, avec des angles $\widehat{\text{SiCN}}=109^\circ$ et $\widehat{\text{CN Si}}=103^\circ$ beaucoup plus petits que la valeur de 120° attendue pour un environnement sp^3 , est très contraint. L'axe Si-N fait alors un angle de 13° avec la normale à la surface.

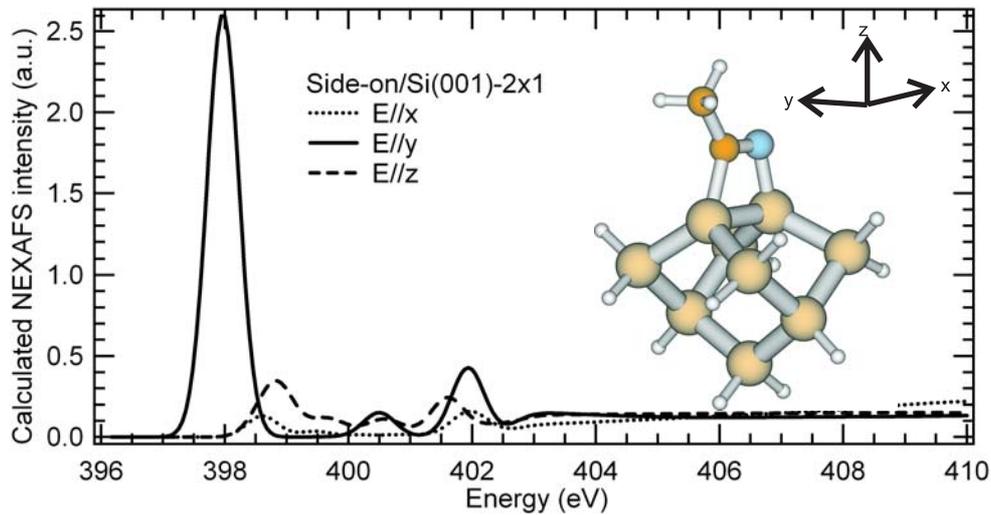


FIG. 1.7 – Spectre NEXAFS calculé pour une cycloaddition di- σ par le groupe $\text{C}\equiv\text{N}$ sur le site A, pour trois directions du champ électrique. La géométrie optimisée est donnée dans l'encart.

Les spectres NEXAFS calculés sont donnés dans la figure 1.7. La transition $\pi_{\text{C}=\text{N}}^*$ est calculée pour $h\nu=398$ eV. Elle est polarisée dans la direction \mathbf{y} (et disparaît donc dans les directions \mathbf{x} et \mathbf{z}). Dans le cas d'une surface mono-domaine, le spectre expérimental devrait être fortement dichroïque. En incidence rasante, pour un champ électrique normal à la surface, la contribution de cette transition devrait disparaître. En incidence normale, le spectre sera fortement dépendant de la direction azimuthale du champ électrique: l'intensité NEXAFS sera maximale pour un champ électrique perpendiculaire à l'axe des dimères (E_{ortho}) et nulle pour un champ électrique parallèle à l'axe des dimères (E_{para}).

La liaison Si-N étant proche de la normale à la surface, une transition non négligeable $\sigma_{\text{Si-N}}^*$, polarisée selon la direction \mathbf{z} , est trouvée à 399 eV.

Le potentiel d'ionisation (IP) est trouvé à 403.26 eV. Ce modèle offre le plus bas potentiel d'ionisation parmi toutes les géométries optimisées.

1.3.3 Liaison dative

Dans un modèle de type Lewis, un atome d'azote en liaison dative avec le silicium d'un dimère peut transférer sa paire non-liante au deuxième silicium du dimère de surface. Une asymétrie du dimère est

attendue, avec le silicium comportant la paire libre en position haute, et celui lié à l'azote en position basse (voir le cas du triéthylamine [70, 71]). Cette asymétrie est spécifique à la liaison dative qui laisse une paire libre sur le dimère.

Pour toutes les géométries étudiées, cela n'est pas le cas et le dimère est parallèle au plan de la surface. La géométrie optimisée ainsi que les spectres calculés sont donnés dans la figure 1.8. La distance CN conserve une valeur caractéristique d'une liaison triple $C\equiv N$ (1.15 Å). L'axe CN fait un angle de 11° par rapport à la normale à la surface, le système π est donc approximativement parallèle au plan de la surface. La transition NEXAFS correspondante, calculée à 400.3 eV est donc fortement polarisée dans le plan xy (Fig. 1.8). Le potentiel d'ionisation est calculé à 406.72 eV, soit 3.5 eV au dessus du mode d'adsorption par cycloaddition du $C\equiv N$.

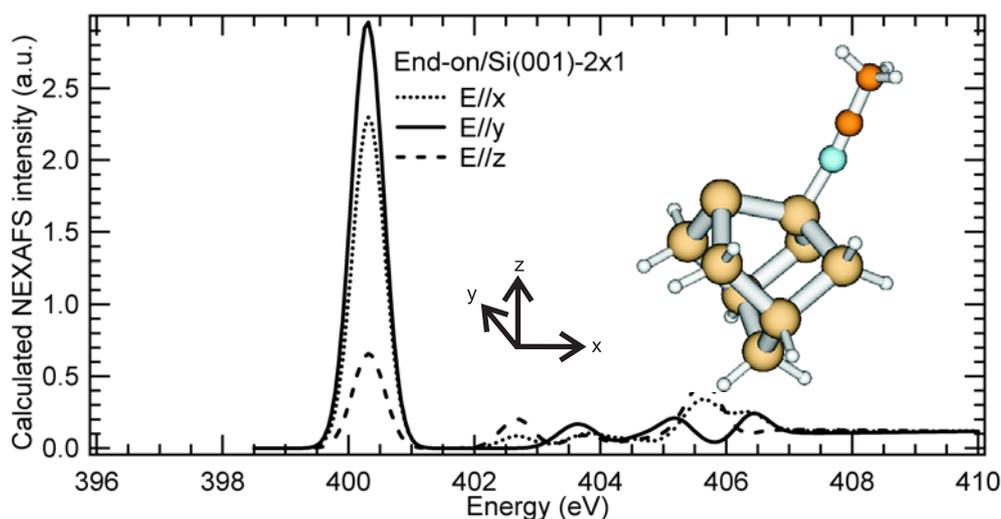


FIG. 1.8 – Spectre NEXAFS $N1s$ calculé pour une liaison dative sur le site A, pour trois directions du champ électrique. La géométrie optimisée est donnée en encart.

1.3.4 Liaison double cumulative

Le mode d'adsorption formant une liaison double cumulative $C=C=N$ est optimisé sur un cluster Si_9H_{12} . La molécule adsorbée ainsi que le dimère sont contenus dans un plan xz , perpendiculaire à la surface. Les distances $N=C$ et $C=C$ ont respectivement pour valeur 1.21 et 1.31 Å. L'axe $C=C=N$ faisant un angle de 16° par rapport à la normale à la surface, les liaisons π^* sont contenues dans un plan pratiquement parallèle à la surface. Une importante transition π^* est trouvée à 399.3 eV polarisée selon y , suivie d'une autre π^* située à 402.2 eV et polarisée selon x .

Le potentiel d'ionisation pour cette structure est trouvé à 404.48 eV, soit 1.2 eV au dessus du mode d'adsorption par cycloaddition du $C\equiv N$.

1.3.5 Cyanométhyle libre

La géométrie du cyanométhyle libre est optimisée sur un cluster Si_9H_{12} . La distance CN de 1.16 Å est caractéristique d'une liaison triple $C\equiv N$. La répulsion entre le Si-H et le groupe $C\equiv N$ provoque la rotation du cyanométhyle autour de l'axe Si-C hors du plan xz (l'angle dièdre \widehat{SiSiCC} est 57°). La transition $\pi_{C\equiv N}^*$ est calculée à 399.9 eV.

Le potentiel d'ionisation pour cette structure est trouvé à 404.68 eV, soit 1.4 eV au dessus du mode d'adsorption par cycloaddition du $C\equiv N$.

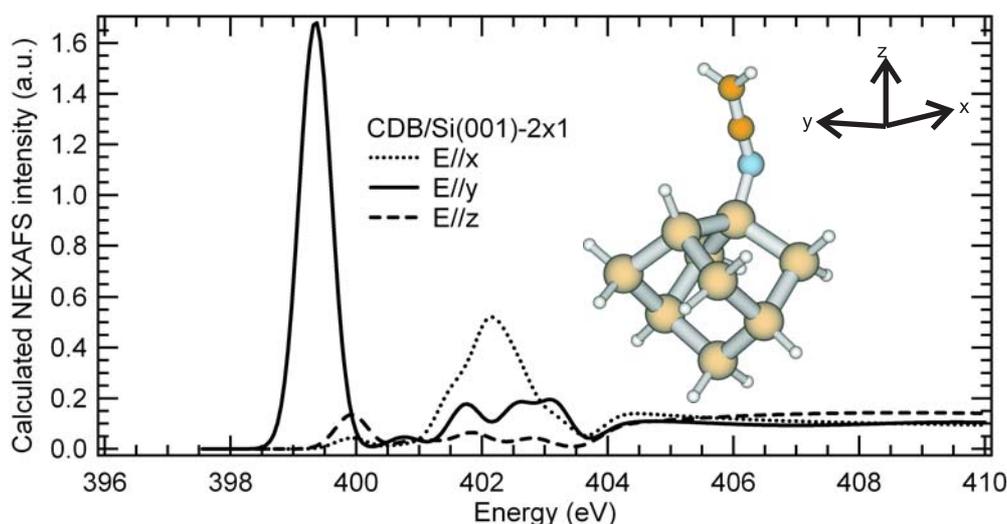


FIG. 1.9 – Spectre NEXAFS calculé pour une adsorption dissociative sur le site A, formant une liaison double cumulative (CDB) et un monohydrure, pour trois directions du champ électrique. La géométrie optimisée est donnée dans l'encart.

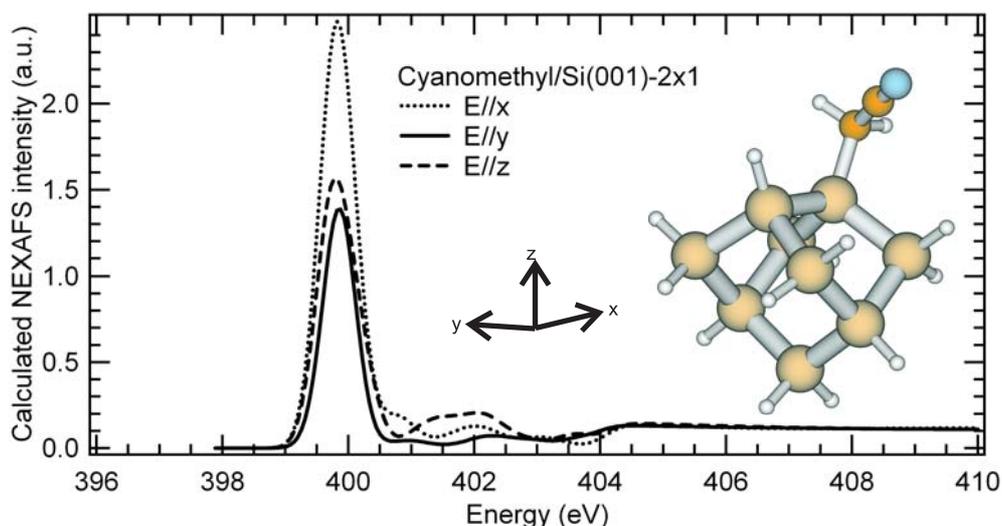


FIG. 1.10 – Spectre NEXAFS calculé pour une adsorption dissociative en cyanométhyle libre et monohydrure sur le site A, pour trois directions du champ électrique. La géométrie optimisée est donnée dans l'encart.

1.3.6 Cyanométhyle en interaction

En raison de sa mobilité autour de l'axe Si-C, le cyanométhyle peut aussi interagir avec un atome de silicium d'un dimère adjacent par liaison dative. Un cyanométhyle en interaction avec un dimère de la même rangée a donc été optimisé sur un cluster $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$ (Fig. 1.11).

La distance CN étant de 1.16 Å, la liaison triple $\text{C}\equiv\text{N}$ ne semble affectée ni par la liaison dative, ni par la contrainte imposée par le cycle Si-C-C \equiv N-Si (l'angle $\widehat{\text{SiNC}}$ mesure 125.4°, loin de la valeur proche de 180° obtenue pour une liaison dative simple). En revanche le spectre NEXAFS calculé indique un splitting de la $\pi_{\text{C}\equiv\text{N}}^*$ en deux structures π^* situées à 399.6 eV et 400.2 eV, polarisées respectivement selon z et selon y. La contrainte imposée par le pontage a donc un effet visible en NEXAFS.

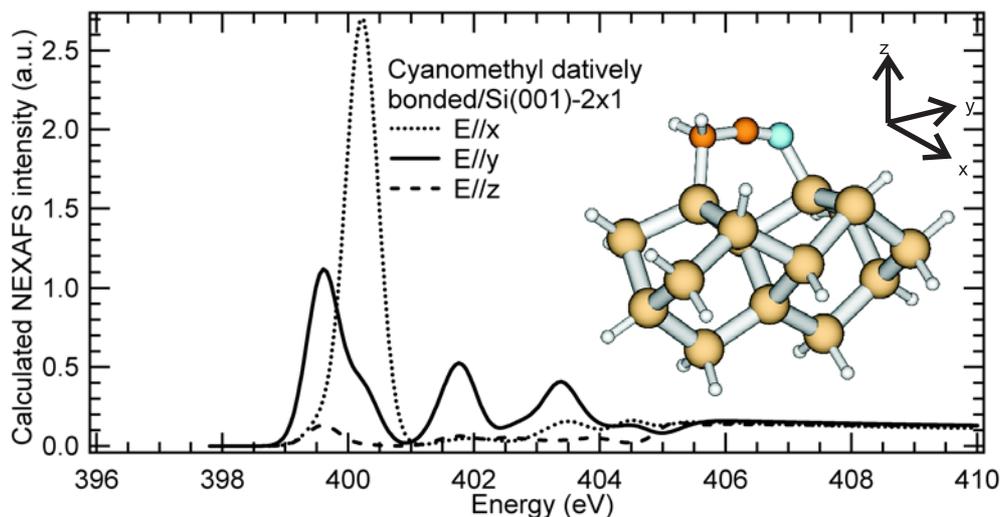


FIG. 1.11 – Spectre NEXAFS calculé pour une adsorption dissociative en cyanométhyle en interaction avec le silicium et en monohydrure sur le site B, pour trois directions du champ électrique. La géométrie optimisée est donnée dans l'encart.

Le potentiel d'ionisation pour cette structure est trouvé à 404.68 eV, soit 2.2 eV au dessus du mode d'adsorption par cycloaddition du $C\equiv N$.

Modèle	Cycloaddition	Liaison dative	LDC	Cyanométhyle libre	Cyanométhyle datif
d_{Si-Si}	2.35	2.39	2.41	2.40	2.38(N)/2.39(C)
d_{C-N}	1.29	1.15	1.21	1.15	1.16
d_{C-C}	1.50	1.45	1.31	1.45	1.42
d_{Si-C}	1.98	-	-	1.94	2.03
d_{Si-N}	1.83	1.91	1.77	-	2.00
d_{C-H}	1.09	1.09	1.08	1.09	1.09
$\angle CCN$	122.2	179.5	177.2	177.5	165.1
$\angle SiNC$	103.1	172.8	135.5	-	125.4
$\angle SiSiN$	79.2	107.9	118.1	-	106.7
$\angle HCH$	109.7	109.3	119.2	107.6	110.4

TAB. 1.1 – Distances (en Å) et angles (en °) obtenus pour les géométries optimisées des différents modèles.

1.4 Identification des modes d'adsorption

Les valeurs calculées des potentiels d'ionisation et la position et la polarisation des transitions NEXAFS pour les différents modèles considérés sont regroupées dans le tableau 1.2.

La transition NEXAFS trouvée à la plus basse énergie de photon pour l'acétonitrile en cycloaddition possède la bonne énergie 397.98 eV (397.8 eV expérimentalement) et le bon dichroïsme pour que ce modèle soit associé à la première transition observée expérimentalement. Cette transition n'est toutefois pas complètement éteinte expérimentalement lorsque le champ électrique est parallèle à l'axe des dimères. Ceci peut être dû à un mode d'adsorption concurrent: une cycloaddition du $C\equiv N$ sur un site B (Fig. 1.2) ou bien à une reconstruction de certaines terrasses en 1×2 (c'est à dire comportant

Modèle	Transition NEXAFS	Type de polarisation	PI
Cycloaddition	397.98	$\pi_{C=N}^* E//y$	403.3
	398.8 [†]	$\sigma_{Si-N}^* E//z$	
Liaison dative	400.3	$\pi_{C\equiv N}^* E//z$	406.72
LDC	399.32	$\pi_{C=C=N}^* E//y$	405.5
	402.2 [†]	$\pi_{C=C=N}^* E//x$	
Cyanométhyle libre	399.7	$\pi_{C\equiv N}^*$	404.68
Cyanométhyle datif	399.6	$\pi_{C=N}^* E//z$	405.67
	400.2 [†]	$\pi_{C\equiv N}^* E//x$	

TAB. 1.2 – Transitions NEXAFS ΔKS calculées ([†] valeurs obtenues avec la méthode du potentiel de transition, puis calibrée en ajustant la valeur de la première transition en TP à celle calculée en ΔKS) et potentiels d'ionisations pour différents modes d'adsorptions de l'acétonitrile. Les valeurs sont données en eV.

des dimères dont l'axe est suivant la direction $[1\bar{1}0]$) parmi les terrasses 2×1 de la surface Si(001) monodomaine. Les dimensions des terrasses 1×2 seraient trop petite pour être détectées en LEED. Dans tout les cas on peut attribuer à la première transition NEXAFS située à 397.8 eV, la cycloaddition du groupe $C\equiv N$. La structure N1s(2) observée en XPS (Fig. 1.3) à 397.8 eV peut donc être associée à ce même mode d'adsorption. Ceci donne un travail de sortie de 5.5 eV, comparable au travail de sortie d'une surface propre 4,6 eV [72].

La transition observée à 399 eV pourrait être attribuée à une liaison double cumulative comme le proposent Mui et al. [67] Mais le calcul NEXAFS indiquant que pour un tel mode d'adsorption, la transition doit être maximale en incidence normale, élimine cette solution puisque, expérimentalement, la transition apparaît maximale en incidence rasante. Le spectre NEXAFS calculé pour le cyanométhyle en liaison dative quant à lui possède une transition à 399.7 eV possédant le bon dichroïsme, mais son potentiel d'ionisation calculé à 405.57 eV est situé 2.3 eV au dessus de celui calculé pour la cycloaddition, ce modèle est donc aussi à écarter puisque 1 eV seulement sépare expérimentalement les deux structures XPS. En revanche, le spectre NEXAFS calculé pour la cycloaddition contient à 398.8 eV une structure σ_{Si-N}^* possédant la bonne polarisation hors-plan, qui doit être envisagée comme une possible candidate.

La troisième structure observée expérimentalement en NEXAFS à 399.8 eV est caractéristique d'une $\pi_{C\equiv N}^*$, et pourrait être attribuée à l'acétonitrile en liaison dative (calculée à 400.3 eV) ou à un cyanométhyle non datif (calculé à 399.7 eV) ou datif (calculé à 399.6 eV). Les modèles en liaison dative sont à écarter en raison de leurs potentiels d'ionisation trop importants: 3.5 eV et 2.2 eV au dessus de celui calculé dans le cas d'une cycloaddition, pour l'acétonitrile en liaison dative et le cyanométhyle datif. En revanche le potentiel d'ionisation calculé pour le cyanométhyle non datif n'est séparé que de 1.3 eV de celui calculé pour la cycloaddition. Le cyanométhyle non datif est donc le seul modèle possédant la bonne énergie de transition NEXAFS et un potentiel d'ionisation compatible avec l'écart de 1 eV observé expérimentalement. Cependant, le dichroïsme calculé dans le plan xy (Fig. 1.10) n'est pas observé sur une surface mono-domaine (Fig. 1.5. Il faut rappeler que le cyanométhyle est susceptible de tourner autour de l'axe Si-C à température ambiante, et que le calcul NEXAFS, qui ne prend en compte qu'une molécule adsorbée isolée, ne tient pas compte de l'environnement réel sur une surface, qui peut imposer au groupe $C\equiv N$ différentes orientations. L'absence de dichroïsme sur une surface réelle peut donc s'expliquer par le fait que le signal NEXAFS est le reflet d'une moyenne de l'orientation des groupes $C\equiv N$.

Un commentaire général peut être fait sur le résultat des calculs NEXAFS. Tout d'abord, l'accord entre les énergies des LUMO π^* calculées dans le formalisme ΔKS , en tenant compte des corrections relativistes et singulet, (tableau 1.2) et les énergies expérimentales (tableau 1.3) est frappant (un écart

Transitions NEXAFS expérimentales	Energies de liaison par rapport à FL	Energies de liaison par rapport au MBC	Attribution
397.8 399	397.8 N1s ^{FL} (1)	398.1±0.1 N1s ^{MBC} (1)	cycloaddition
399.8	398.7 N1s ^{FL} (2)	399.0±0.1 N1s ^{MBC} (2)	cyanométhyle libre

TAB. 1.3 – Energies de liaison mesurées par rapport au niveau de Fermi (FL) et par rapport au minimum de la bande de conduction du silicium (MBC), et énergies des transitions NEXAFS expérimentales attribuées à un mode d'adsorption.

de 0.18 eV entre ces deux valeurs est obtenu pour l'acétonitrile en cycloaddition). Le modèle du potentiel de transition utilisé ne reproduit pas en revanche le saut observé sur les spectres expérimentaux pour des énergies inférieures au potentiel d'ionisation (voir figures 1.5 et 1.6). Un saut dans un spectre NEXAFS est associé à des transitions vers un continuum d'état du substrat superposé à des transitions moléculaires discrètes [73]. Sa position est attendue pour une énergie de photon égale à l'énergie de liaison de l'état N1s mesuré depuis le minimum de la bande de conduction du silicium (MBC). On peut donc évaluer la position de deux sauts (correspondants aux niveaux N1s des deux modes d'adsorption) à $\sim 398\text{eV}$ (N1s^{MBC}(1)) et $\sim 399\text{eV}$ (N1s^{MBC}(2)). [74] Leurs positions sont indiquées figure 1.6. On observe à $h\nu=399$ eV un saut intense que ne reproduit pas la simulation. Une des raisons expliquant cette différence peut être la taille insuffisante du cluster pour décrire le continuum d'état. Une autre raison est mise en évidence par la photoémission résonnante.

La photoémission de bande de valence pour différentes énergies de photons est donnée figure 1.12. Pour une énergie de photon inférieure au seuil d'absorption, on obtient une image de la bande de valence du système. Pour une énergie loin après le seuil, le système peut être ionisé et on obtient une image des Auger normaux. Pour des énergies de photon ajustées sur les transitions NEXAFS, l'intensité de photoémission est amplifiée. En outre on observe deux comportements différents pour les deux transitions:

- Les Auger obtenus pour $h\nu=397.8$ eV sont caractérisés par un fort déplacement spectateur vers les hautes énergies cinétiques (~ 5 eV) par rapport aux Auger normaux obtenus à $h\nu=440$ eV.
- En revanche, les Auger obtenus pour $h\nu=399.8$ eV ne présentent pas ce déplacement.

A partir des spectres NEXAFS et XPS N1s, et des valeurs expérimentales mesurées pour le gap du silicium et pour la distance entre le niveau Si2p_{3/2} et le haut de la bande de valence [75, 76], il est possible de déterminer la position des orbitales virtuelles en fonction du haut de la bande de valence du silicium (Fig. 1.12). La première orbitale $\pi_{C=N}^*$ est située à la limite de la bande de conduction, tandis que la deuxième orbitale $\pi_{C\equiv N}^*$ est dégénérée avec des états de la bande de conduction.

L'absence de déplacement spectateur à $h\nu=399.8$ eV est donc due au fait qu'un électron promu dans l'orbitale $\pi_{C\equiv N}^*$ lors de l'absorption a toutes les chances d'atteindre des états de la bande de conduction du silicium et d'être ainsi délocalisé.

Si toute l'étude des mode d'adsorption de l'acétonitrile ne nécessitait qu'un point de vue "moléculaire", nous voyons ici que les processus physiques impliqués dans le processus de désexcitation Auger nécessite la prise en compte du couplage de l'état excité NEXAFS avec le continuum des états de conduction du substrat. Suivant une analyse développée par Brühwiler et al. [77], on peut considérer que le temps de transfert d'un électron porté dans une orbitale $\pi_{C=N}^*$ (respectivement $\pi_{C\equiv N}^*$) est très supérieur (respectivement très inférieur) à τ_c , où $\tau_c = \hbar/\Gamma$ avec $\Gamma=80$ meV, durée de vie du trou de cœur, soit $\tau_c \simeq 8$ fs.

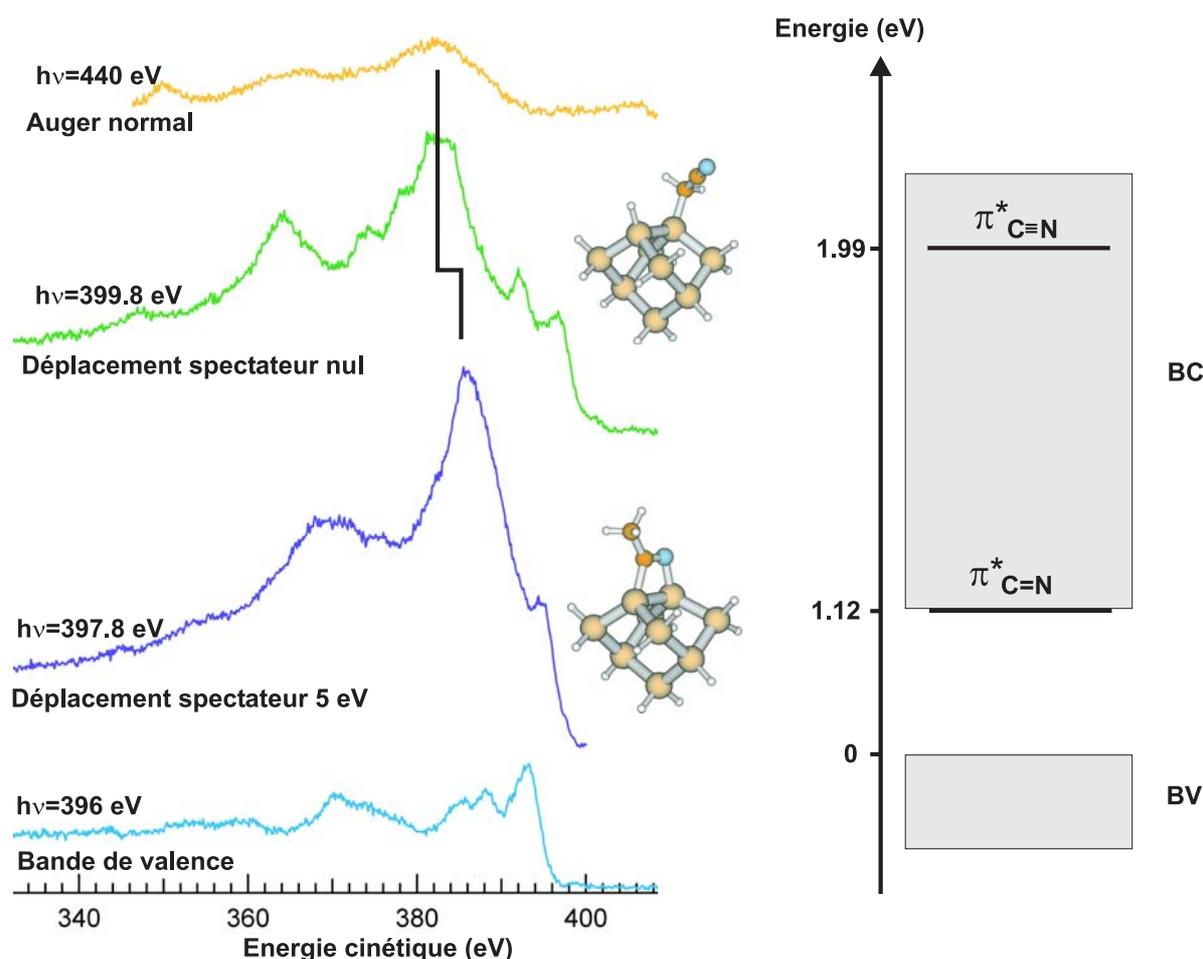


FIG. 1.12 – Mise en évidence de l'influence de la structure de bande du substrat dans un processus de désexcitation.

1.5 Conclusion

Le calcul des énergies d'ionisation du niveau 1s de l'azote, ainsi que la simulation de spectres NEXAFS N1s utilisant une méthode de potentiel de transition en DFT, permet la détermination des modes d'adsorption de l'acétonitrile sur la surface Si(001)-2×1 à partir des spectres expérimentaux réalisés sur des surfaces mono- et bi-domaine.

Les trois transitions principales, mesurées à 397.8 eV, 398.9 eV et 399.8 eV sont attribuées à deux géométries d'adsorption. La deux premières transitions, une $\pi_{C=N}^*$ et une σ_{Si-N}^* , proviennent d'un mode non-dissociatif, l'acétonitrile en cycloaddition di- σ par son groupe C≡N sur un dimère du silicium, et la dernière transition, une $\pi_{C\equiv N}^*$, d'un mode dissociatif, un cyanométhyle avec transfert d'un hydrogène sur un silicium, laissant un groupe C≡N libre de tourner autour de la liaison Si-C.

L'utilisation de surfaces vicinales a permis de déterminer que l'acétonitrile en cycloaddition est majoritairement située sur un dimère (de récents calculs semblaient indiquer que la structure la plus stable pour l'acétonitrile adsorbée était composée de deux molécules têtes-bêches en cycloaddition entre deux dimères)[65]. La présence éventuelle d'une espèce dissociative présentant une liaison double cumulative (Si-N=C=CH₂ et Si-H) proposée par Mui et al. [67] n'est pas observée. Le processus de dissociation menant à la formation d'un cyanométhyle semble bloqué à 110 K, puisque seule la cycloaddition est observée à cette température [63]. L'observation d'un cyanométhyle libre, due à la nature acide de l'hydrogène α , soulève des questions sur le rôle prédominant accordé à l'intermédiaire

de réaction, acétonitrile en liaison dative, dans les calculs de chemins réactionnels [67]. Des calculs de Miotto et al. ont en effet montré que toute tentative de tordre l'acétonitrile en liaison dative amenait à sa désorption [68].

Chapitre 2

Benzonitrile

2.1 Introduction

La molécule de benzonitrile (Fig. 2.1(a)) présente un degré de complexité supérieur à celui de la molécule précédente, l'acétonitrile: le benzonitrile possède en effet deux fonctions chimiques, un cycle phényl et une liaison triple $C\equiv N$, susceptibles d'interagir avec les siliciums de surface, ce qui, compte tenu des nombreux sites d'adsorption offerts par la surface $Si(001)-2\times 1$ (Fig. 2.1(b)), peut permettre un nombre important de géométries d'adsorption. En outre, le benzonitrile est une molécule conjuguée: des déplacements de liaisons sont donc envisageables.

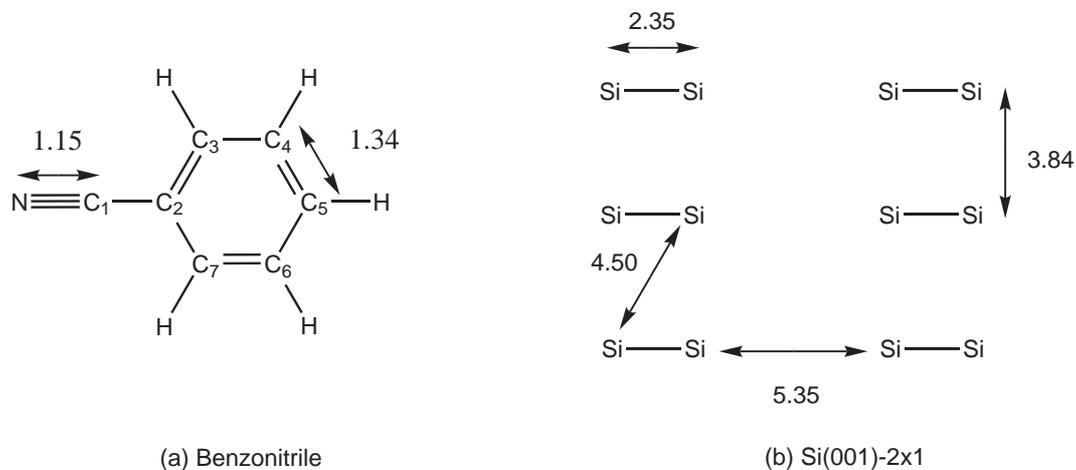


FIG. 2.1 – (a) La molécule de benzonitrile. (b) La surface reconstruite 2×1 . Les distances sont données en Å .

L'adsorption de la molécule de benzonitrile sur la surface $Si(001)-2\times 1$ a été étudiée à 110 K par Tao et al.[78], à l'aide de spectroscopie de photoémission de cœur (XPS), de spectroscopie de photoémission de bande de valence (UPS) et par perte d'énergie d'électrons à haute résolution (HREELS). Lors de l'adsorption du benzonitrile sur la surface à basse température, deux régimes sont à considérer: la chimisorption, suivie à plus haute exposition, par la croissance d'un solide moléculaire. Au cours de la chimisorption, les mesures HREELS indiquent que le mode d'élongation de la liaison triple $C\equiv N$ (2247 cm^{-1}), caractéristique de la molécule libre, disparaît au profit d'un mode d'élongation d'une liaison double $C=N$ (1629 cm^{-1}). Le mode d'élongation dans le plan du cycle phényl des C-H (3060 cm^{-1}) n'est quant à lui pas affecté par la chimisorption. Les auteurs concluent donc à un mode unique d'accrochage: une cycloaddition di- σ par le groupe cyano laissant le cycle phényl intact (Fig. 2.2(a)).

Le système réchauffé, la couche physisorbée désorbe à 180 K, ne laissant à 300 K sur la surface

que la signature du benzonitrile en cycloaddition par le groupe cyano. Les auteurs concluent donc à une haute sélectivité de l'adsorption du benzonitrile à 110 K, offrant la possibilité d'obtenir un réseau de cycles phényl sur la surface (001), à basse température comme à température ambiante.

Tao et al. ont calculé, par une méthode DFT, l'énergie d'adsorption de dix géométries différentes, sur des clusters comportant un ou deux dimères. Trois classes de géométrie peuvent être définies: (i) un accrochage par le $C\equiv N$, (ii) un accrochage par le cycle phényl, et (iii) un accrochage par un atome du cycle phényl (C_3) et par l'atome d'azote, menant à la formation d'une liaison double cumulative $C=C=N$. Les structures les plus stables appartiennent aux deux premières classe. Le benzonitrile accroché par le $C\equiv N$ de la figure 2.2(a) possède une énergie d'adsorption de -1.57 eV. Parmi les géométries en liaison par le cycle phényl, le modèle tetra- σ de la figure 2.2(b) a une énergie d'adsorption de -1.60 eV et les deux modèles di- σ par les atomes C_2C_5 (Fig. 2.2(c)) et C_3C_6 (Fig. 2.2(d)) ont pour énergie d'adsorption respectivement -1.40 eV et -1.27 eV. Le modèle di- σ phényl C_3C_6 peut être considéré comme un état intermédiaire vers le modèle tetra- σ de la figure 2.2(b), comme cela a été observé dans le cas de la molécule de benzène [79] – même si ces résultats sont controversés [80]. Ou bien encore, la fonction $C\equiv N$ du modèle di- σ phényl C_3C_6 , dont l'azote est à 3.4 Å au dessus d'un silicium d'un dimère adjacent, pourrait établir une liaison dative avec la liaison pendante de ce silicium (Fig. 2.2(e)), ce qui n'avait pas été envisagé auparavant.

Puisque plusieurs modes d'adsorption du benzonitrile possèdent des énergies d'adsorption très voisines, le rôle des barrières d'activation lors de la formation des espèces adsorbées doit être de première importance. Si à 110 K, des barrières cinétiques empêchent la formation d'autres géométries d'adsorption, à 300 K nous le verrons, ces barrières peuvent être franchies et d'autres espèces peuvent apparaître.

2.2 Spectres de photoémission N1s et spectres NEXAFS au seuil N1s

Dans cette étude, nous avons utilisé une surface Si(001) bi-domaine. Le spectre de photoémission N1s du benzonitrile adsorbé sur la surface Si(001)- 2×1 à 300 K à saturation est donné figure 2.3(b). Le spectre obtenu pour une multicouche à 90 K est donné figure 2.3(a) à titre de comparaison. Les pics de photoémission ont été fités par des fonctions de type Voigt (Largeur à mi-hauteur Gaussienne de 1.1 eV et Largeur à mi-hauteur Lorentzienne de 0.1 eV). Dans le cas du solide moléculaire à 90 K, la signature du $C\equiv N$ est trouvée à 400.0 eV, tandis que dans le cas de la couche chimisorbée, trois structures apparaissent à 397.7, 398.6 et 399.5 eV, avec des poids respectifs de 43%, 46% et 11%, indiquant deux modes d'adsorption majoritaires et un mode minoritaire pour le benzonitrile à 300 K.

Les spectres NEXAFS obtenus confirmeront la présence d'au moins deux modes d'adsorption et préciseront de plus l'ordre orientationnel des produits. Les spectres NEXAFS au seuil N1s sont donnés figures 2.4 et 2.6 pour la multicouche à 90 K et pour la monocouche à 300 K respectivement, pour deux incidences de photons, normale et rasante.

Pour le solide moléculaire, trois structures NEXAFS sont observées à 399.0, 399.7 et 401.8 eV. Avec une dispersion des photons de 50 meV, des structures vibrationnelles sont clairement résolues pour la transition située à 399.7 eV. Le comportement dichroïque des structures NEXAFS, dû probablement à une orientation préférentielle des molécules qui constituent le solide moléculaire, indique que les structures situées à 399.0 et 401.8 eV ont la même orientation, et que la structure située à 399.7 est probablement perpendiculaire à celles-ci. Un calcul des orbitales moléculaires du benzonitrile dans son état fondamental (B3LYP,6-311**), donne un aperçu des orbitales virtuelles sondées en NEXAFS. Quatre orbitales de type π^* sont obtenues classées par ordre croissant d'énergie sur la figure 2.5: $\pi^*(1)$ de symétrie B2, $\pi^*(2)$ (A2), $\pi^*(3)$ (B1) et $\pi^*(4)$ (B2). Les orbitales moléculaires de la figure 2.5 illustrent parfaitement comment la conjugaison entre le cycle phényl et le groupe cyano transforme deux niveaux dégénérés $\pi^*_{C\equiv N}$ en trois niveaux, l'un, $\pi^*(3)$, contenu dans le plan moléculaire et les deux

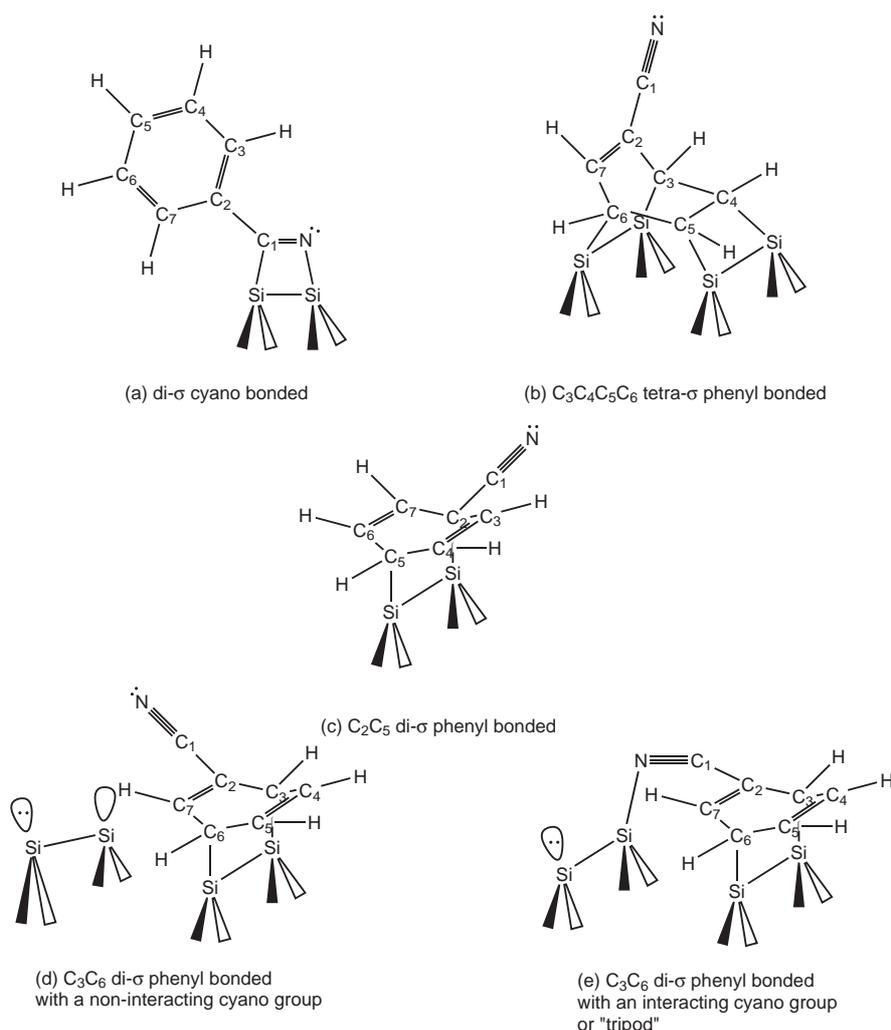


FIG. 2.2 – Schéma de différents modes d'adsorption pour le benzonitrile.

autres, $\pi^*(1)$ et $\pi^*(4)$, orthogonaux au plan moléculaire. Les règles de sélection dipolaire du NEXAFS interdisent les transitions de symétrie A2, les structures NEXAFS observées à 399.0, 399.7 et 401.8 eV sont donc attribuées à des transitions vers les orbitales $\pi^*(1)$, $\pi^*(3)$ et $\pi^*(4)$ respectivement. On notera que cette attribution est compatible avec le dichroïsme des pics NEXAFS. Un calcul détaillé des transitions NEXAFS pour la molécule de benzonitrile [81], confirme cette attribution et donne comme valeur d'énergie pour les transitions NEXAFS les valeurs 399 eV, 399.8 eV et 402.2 eV, très proches de celles mesurées dans le cas du benzonitrile solide.

Le spectre NEXAFS de la monocouche à 300 K est très différent de celui obtenu pour le solide moléculaire. Quatre structures apparaissent au lieu de trois:

- En incidence normale (le champ électrique est contenu dans le plan de la surface), deux importantes transitions à 397.5 eV (structure A) et 399.9 eV (structure C) sont observées.
- En incidence rasante (le champ électrique fait un angle de 16° avec la normale à la surface), deux structures apparaissent, la première étroite à 399.3 eV (structure B), la seconde large à 402.5 eV (structure D), tandis que les structures A et C sont fortement atténuées.

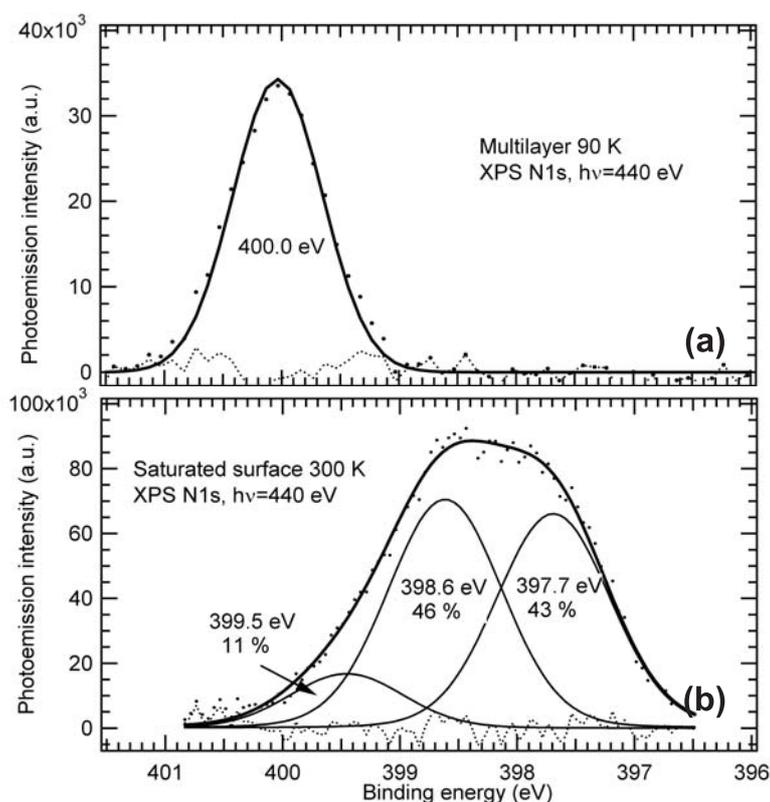


FIG. 2.3 – Spectre de photoémission N1s du benzonitrile: (a) Multicouche à 90 K (b) Surface saturée à 300 K. Les points expérimentaux sont ajustés par des fonctions de type Voigt, le fit total figure en trait épais, la différence entre points expérimentaux et fit figure en pointillés.

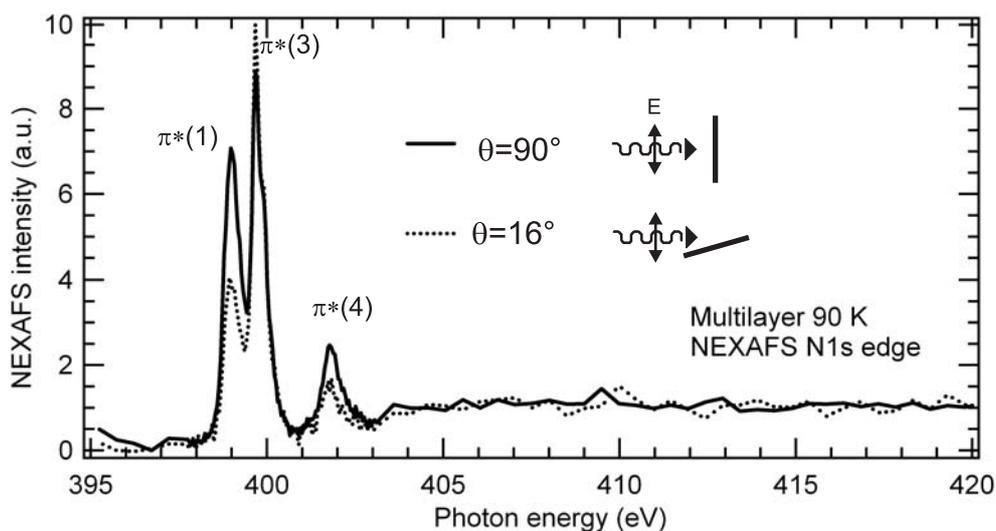


FIG. 2.4 – Spectre NEXAFS au seuil N1s du solide moléculaire benzonitrile à 90 K, sur la surface Si(001)-2x1 bi-domaine, pour deux orientations du champ électrique (incidence normale et rasante).

2.3 Simulation de spectres NEXAFS au seuil 1s de l'azote

2.3.1 Sélection des modèles

Tao et al. ont proposé une liste de dix géométries d'adsorption non dissociative, mais nous allons restreindre notre étude à quatre géométries, à l'aide:

- de la comparaison avec d'autres nitriles adsorbés

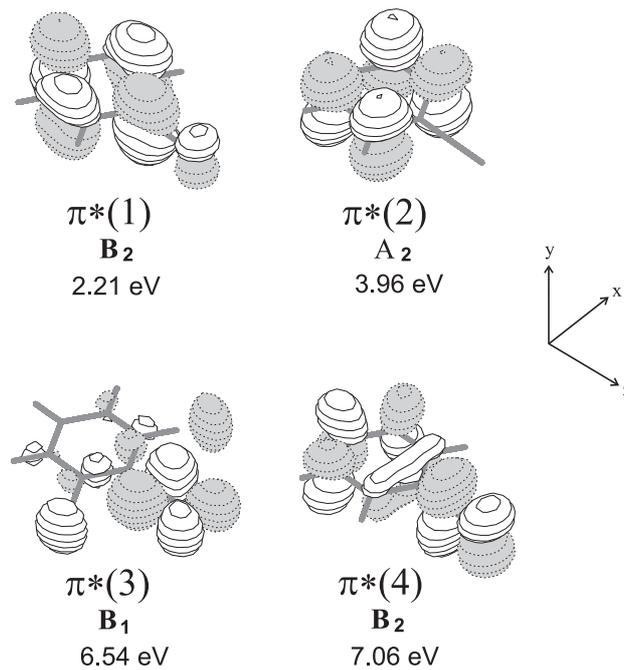
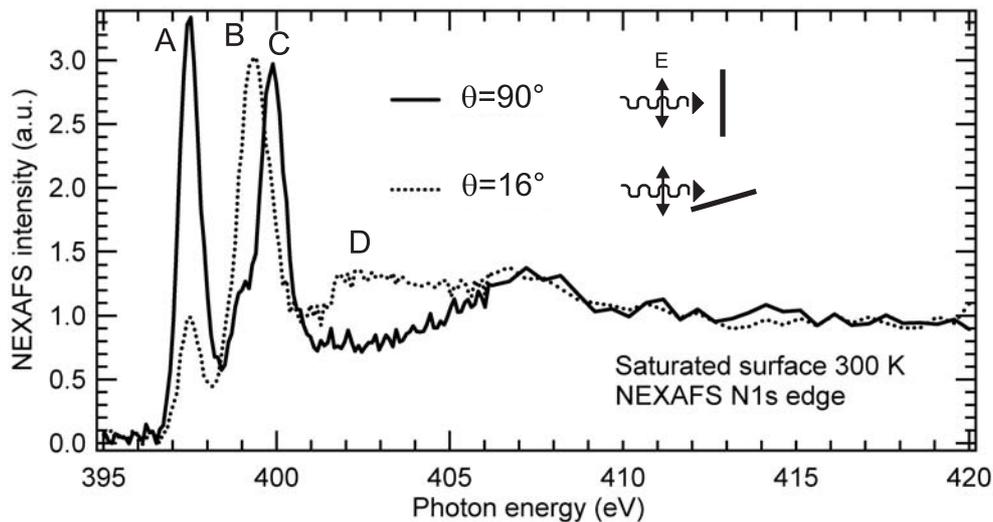


FIG. 2.5 – Orbitales moléculaires du benzonitrile dans l'état fondamental.

FIG. 2.6 – Spectre NEXAFS d'une monocouche de benzonitrile adsorbé sur la surface $Si(001)-2 \times 1$ à 300 K, au seuil $N1s$ pour deux orientations du champ électrique.

- d'une décomposition du spectre NEXAFS en terme de blocs unités
- d'une discussion sur le comportement dichroïque en NEXAFS des différentes géométries.

Tout d'abord le pic A du spectre NEXAFS, situé à $h\nu=397.5$ eV est très semblable à ce qui est observé à $h\nu=397.8$ eV dans le cas de la molécule d'acétonitrile ($CH_3C\equiv N$) accrochée par son groupe cyano sur un dimère de silicium [64]. Pour le benzonitrile comme pour l'acétonitrile, il résulte de ce mode d'accrochage une transition vers une orbitale $\pi^*_{C=N}$ polarisée dans le plan de la surface. Le modèle du benzonitrile accroché par son groupe $C\equiv N$ doit donc être simulé.

Les pics B, C et D, sont à rapprocher de ce qui est mesuré dans le cas la molécule d'acrylonitrile ($H_2C=CH-C\equiv N$, de symétrie C_s) sous forme solide [82]. Dans l'acrylonitrile, la présence de deux

fonctions C=C et C≡N confère à la molécule un caractère conjugué et les transitions observées (3a'' à 398.9 eV, perpendiculaire au plan de symétrie moléculaire, 13a' à 399.8 eV parallèle au plan de symétrie et 4a'' à 402.4 eV perpendiculaire) sont très proches en énergie de celles mesurées dans le cas du benzonitrile adsorbé (399.3 eV, 399.9 eV et 402.5 eV). Sous sa forme adsorbée, le benzonitrile doit conserver une conjugaison de même type avec l'existence d'un squelette N≡C-C=C. De plus le dichroïsme observé indique que ce groupe N≡C-C=C doit être à peu près parallèle au plan de la surface, ce qui n'est possible que dans le cas d'un accrochage par le phényl parallèle à la surface. Dans une représentation de type Lewis, le benzonitrile en cycloaddition di- σ par les carbones C₂C₅ du cycle phényl (Fig. 2.2(c)) devrait au moins abaisser si ce n'est faire disparaître la conjugaison du C≡N avec le cycle par rapport au benzonitrile en cycloaddition di- σ par les carbones C₃C₆ du cycle phényl (Fig. 2.2(d)). Dans la cas où le benzonitrile est adsorbé en cycloaddition di- σ par les carbones C₃C₆ du cycle phényl avec en plus un azote en liaison dative (Fig. 2.2(e)), un calcul DFT doit évaluer la perte de conjugaison induite par la perte de la coplanarité entre les atomes N≡C-C=C.

Deux autres géométries permettent de conserver la section N≡C-C=C: une cycloaddition di- σ par les carbones C₂C₅ du cycle phényl (Fig. 2.2(d)) et la géométrie tetra- σ présentée figure 2.2(b). Cette dernière peut être écartée en raison de l'angle de 53° que le bloc conjugué N≡C-C=C fait avec le plan de la surface, obtenu pour une géométrie optimisée de cette structure sur un cluster Si₁₅H₁₆.

2.3.2 Simulation de spectres NEXAFS et discussion

Quatre modèles ont été retenus pour la simulation de spectre NEXAFS: le benzonitrile en cycloaddition di- σ par le groupe cyano (Fig. 2.2(a)), le benzonitrile en cycloaddition di- σ par les carbones C₂C₅ (Fig. 2.2(c)) et C₂C₅ du cycle phényl, avec un azote libre ou en interaction avec le substrat (Fig. 2.2(e)). Les valeurs d'énergies calculées pour les potentiels d'ionisation et pour les transitions NEXAFS sont comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau 2.1. Les spectres NEXAFS sont représentés pour les angles d'incidence $\theta = 16^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ pour une surface bi-domaine.

Le benzonitrile en cycloaddition di- σ par le groupe cyano

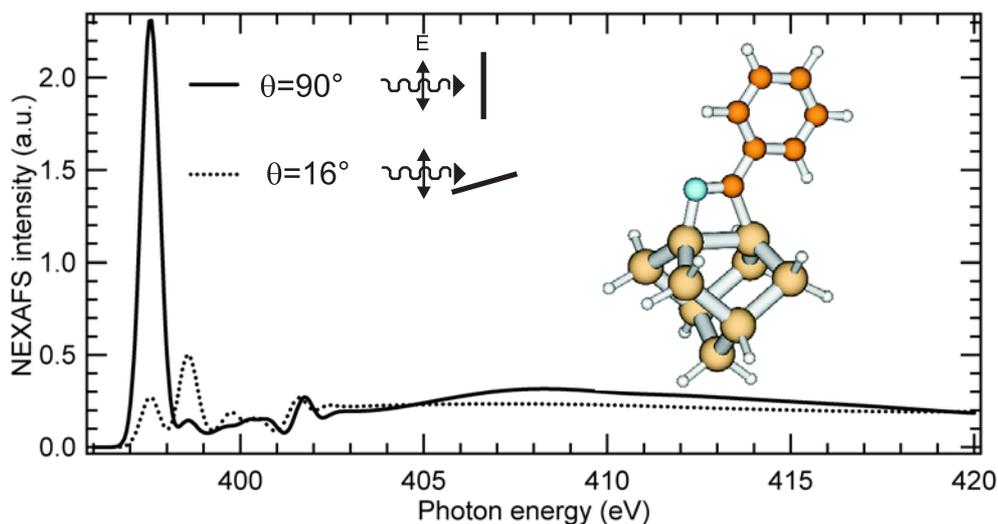


FIG. 2.7 – Spectre NEXAFS N 1s calculé pour le benzonitrile en cycloaddition par le groupe cyano pour deux incidences du champ électrique.

La géométrie optimisée du benzonitrile en cycloaddition par le groupe cyano sur le dimère du

cluster Si_9H_{12} est donnée figure 2.7. La distance CN est de 1.29 Å, une valeur attendue pour une liaison double C=N. Le cycle ainsi formé, possédant des angles $\angle \text{SiCN}$ (109°) et $\angle \text{CN Si}$ (103°) très inférieurs à 120° la valeur attendue pour une hybridation sp^2 , est fortement contraint. L'axe CN fait un angle d'environ 90° par rapport à la normale à la surface.

Le spectre NEXAFS calculé pour les incidences normale et rasante sont donnés dans la figure 2.7. Une importante transition π_{CN}^* est calculée à 397.55 eV, polarisée dans le plan de la surface. La transition NEXAFS mesurée à 397.5 eV peut donc être attribuée à cette géométrie d'adsorption.

Le potentiel d'ionisation pour cette structure est calculé à 402.81 eV, et est la valeur la plus basse parmi tous les modèles simulés. La structure de plus basse énergie de liaison mesurée en XPS N 1s est donc attribuée à cette géométrie.

Le benzonitrile en cycloaddition di- σ par les carbones C_2C_5 du cycle

La géométrie optimisée pour le benzonitrile en cycloaddition di- σ par les carbones C_2C_5 sur un cluster Si_9H_{12} est donnée figure 2.8. Le cycle phényl s'est plié avec l'adsorption pour donner aux carbones C_2 et C_5 , impliqués dans la liaison avec la surface, un environnement sp^3 : l'angle dièdre $\angle \text{C}_4\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_7$ est maintenant de 37.8° au lieu de 0° pour le benzonitrile libre. L'axe du CN fait donc un angle de 78° avec la normale à la surface, tandis que le CN conserve une distance de 1.15 Å, caractéristique d'une liaison triple C \equiv N libre.

Le calcul (Fig. 2.8) fournit deux structures π^* quasiment dégénérées en énergie à 399.85 eV et 399.97 eV: la distorsion de la molécule est telle, que la conjugaison entre le système π du cycle phényl et celui du C \equiv N, est fortement diminuée. Le splitting des transitions NEXAFS B, C et D n'est donc pas reproduit (voir Table 2.1).

De plus le potentiel d'ionisation calculé pour cette structure est 1.51 eV au dessus de celui calculé pour le modèle impliquant le C \equiv N, alors qu'expérimentalement une séparation de 1 eV est observée entre les deux pics XPS.

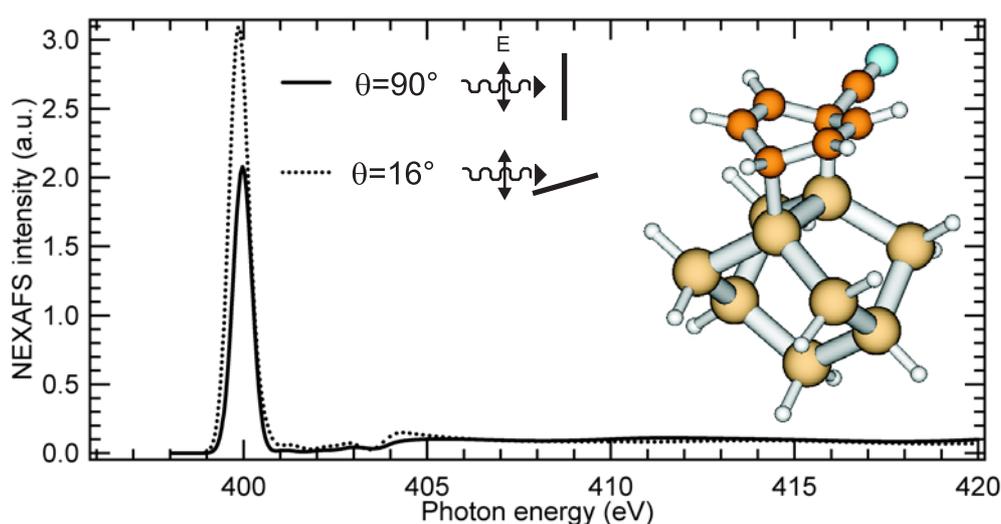


FIG. 2.8 – Spectre NEXAFS N 1s calculé pour benzonitrile en cycloaddition di- σ par les carbones C_2C_5 pour deux incidences.

Le benzonitrile en cycloaddition di- σ par les carbones C_3C_6

La géométrie optimisée pour le benzonitrile en cycloaddition di- σ par les carbones C_3C_6 sur un cluster Si_9H_{12} est donnée figure 2.9.

Là encore, le cycle phényl est plié après adsorption pour donner aux carbones C_3 et C_6 un environnement sp^3 avec un angle dièdre $\angle C_5C_4C_3C_2$ de 38.31° au lieu de 0° pour la molécule libre. L'axe du CN fait un angle de 74° avec la normale à la surface et la distance CN de 1.16 \AA est caractéristique d'une triple liaison. Contrairement au modèle précédent, cette géométrie autorise la conjugaison entre le $C\equiv N$ et les atomes C_2 et C_7 du cycle. La simulation (Fig. 2.9) indique que le système triple $\pi_{C\equiv N}^*$ est divisé en trois composantes sous l'effet de la conjugaison. On obtient: deux transitions normales à la surface à 398.83 eV et 402.5 eV , et une transition dans le plan de la surface à 399.69 eV . Les énergies des transitions ainsi obtenues ainsi que le comportement dichroïque calculé sont en très bon accord avec les valeurs obtenues pour les transitions B, C et D. Le potentiel d'ionisation calculé 404.24 eV , soit 1.34 eV au dessus de celui calculé pour le benzonitrile en interaction par le $C\equiv N$, est aussi en bon accord avec l'expérience puisque 1 eV sépare les deux structures obtenues en XPS.

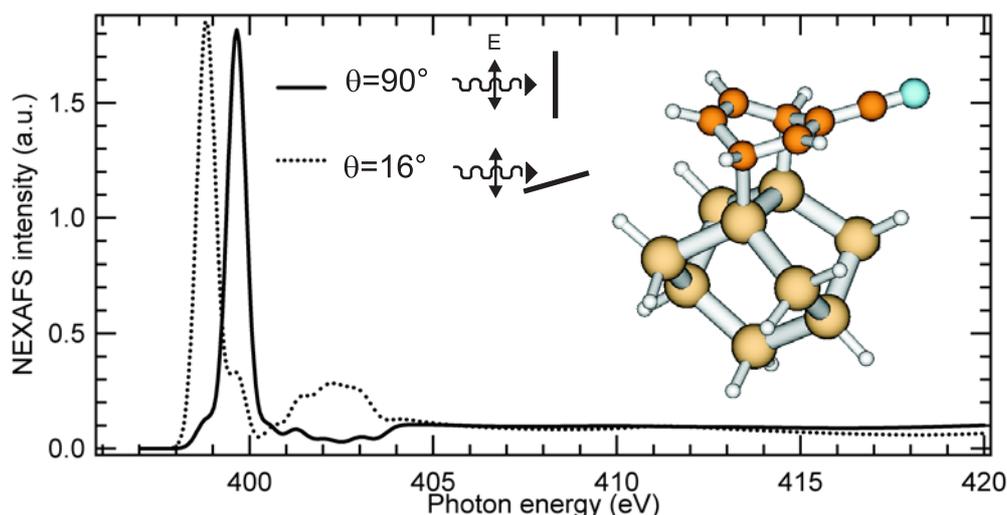


FIG. 2.9 – Spectre NEXAFS $N 1s$ calculé pour le benzonitrile en cycloaddition di- σ par les carbones C_3C_6 pour deux incidences.

Le benzonitrile en cycloaddition di- σ par les carbones C_3C_6 avec l'azote en liaison dative

La géométrie optimisée pour ce modèle est donnée figure 2.10. Le cycle phényl est déformé avec un angle dièdre $\angle C_5C_4C_3C_2$ (Fig. 2.2(e)) de 37.99° au lieu de 0° pour la molécule libre, et l'axe CN fait un angle de 158° avec la normale à la surface. Les liaisons SiN et CN mesurent respectivement 2.01 \AA et 1.18 \AA . La coplanarité des atomes $NC_1C_2C_7$ est perdue, mais la conjugaison est encore présente comme l'atteste le splitting du système $\pi_{C\equiv N}^*$ calculé en NEXAFS (Fig. 2.10). Deux transitions polarisées perpendiculairement au plan de la surface sont obtenues à 399.09 eV et 401.94 eV , et une transition polarisée dans le plan de la surface à 399.84 eV . Les énergies et le comportement dichroïque des transitions sont très proches de ce qui a été obtenu pour le modèle en cycloaddition di- σ par les atomes C_3C_6 du cycle. Le NEXAFS ne permet pas de distinguer les deux modèles. En revanche, la liaison dative de l'azote avec le substrat déplace le niveau du potentiel d'ionisation (calculé à 404.95 eV) de 0.8 eV par rapport au cas précédent ce qui rend la distinction possible entre les deux géométries. On attribue donc la faible composante observée sur le spectre XPS $N1s$ au benzonitrile accroché par

ses atomes C_3C_6 ayant un azote en liaison dative avec un silicium du dimère voisin de la même rangée. Cette espèce apparaît toutefois minoritaire.

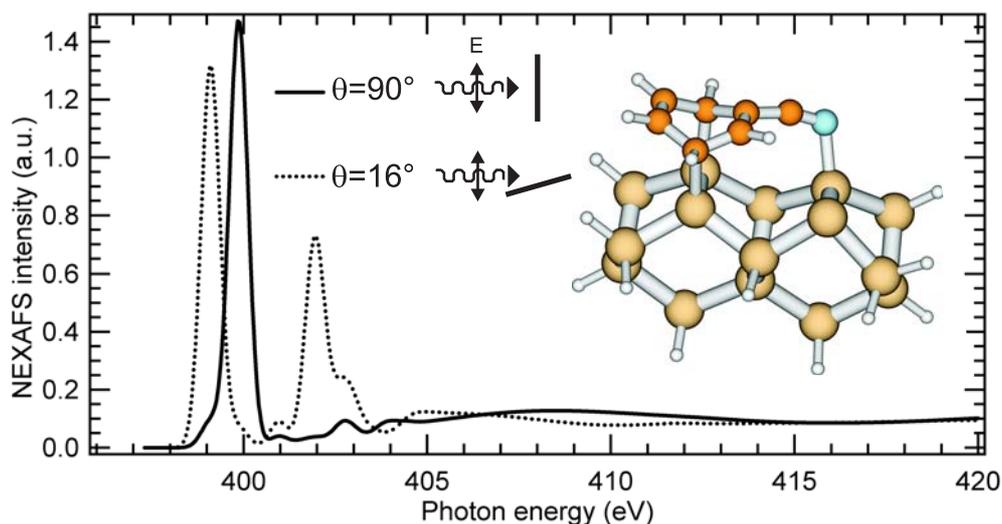


FIG. 2.10 – Spectre NEXAFS $N 1s$ calculé pour le benzonitrile en cycloaddition di- σ par les carbonnes C_3C_6 et un N datif pour deux incidences.

Géométrie	Calculs		Expérience	
	PI	NEXAFS	XPS	NEXAFS
Molécule libre	404.88*	399* 399.8 402.2		
Solide moléculaire			400	399 399.8 401.8
di- σ cyano	402.81* (0)	397.55*	397.8 (0)	A 397.5
C_2C_5 di- σ phényl	404.32* (1.51)	399.85* \perp 399.97	- -	- -
C_3C_6 di- σ phényl $C\equiv N$ libre	404.25* (1.34)	398.83* \perp 399.69 402.5 \perp	399.3 (1.0)	B 399.3 \perp C 399.9 D 402.5 \perp
C_3C_6 di- σ phényl $C\equiv N$ datif	404.95* (2.14)	399.1* \perp 399.8 401.9 \perp	399.5 (1.8)	

TAB. 2.1 – Potentiels $N 1s$ et énergie des transitions NEXAFS $N 1s$ comparées aux valeurs expérimentales XPS $N 1s$ et NEXAFS $N 1s$ (l'astérisque (*) indique un calcul ΔKS). || et \perp indique que les transitions NEXAFS sont respectivement parallèles ou perpendiculaires au plan de la surface. Entre parenthèses sont données des différences en énergie par rapport au modèle di- σ cyano. Les énergies sont données en eV.

2.4 Etude cinétique en rendement Auger N KVV

Une étude cinétique en rendement Auger, consistant à mesurer le nombre d'électrons Auger émis lors de l'adsorption d'un photon pour des énergies choisies, permet de suivre l'évolution des espèces sur la surface en temps réel. Pour s'affranchir de possibles extinctions de structures NEXAFS en fonction de l'angle d'incidence des photons, ces mesures sont réalisées en incidence magique, où toutes les structures NEXAFS sont visibles. Dans le cas du benzonitrile (Fig. 2.11), en incidence magique, les structures B et C sont confondues en un seul pic. Le rendement Auger N KVV est suivi en fonction du temps d'exposition au benzonitrile sous une pression de 10^{-8} mbar, aux énergies de photon: 390 eV (avant le seuil de l'azote, proportionnel à l'intensité du faisceau), 397.5 eV (benzonitrile en cycloaddition par le $C\equiv N$), 399.9 eV (benzonitrile en cycloaddition par les atomes C_3C_6 du cycle) et 415 eV (transitions vers le continuum, proportionnel à la quantité totale d'azote sur la surface).

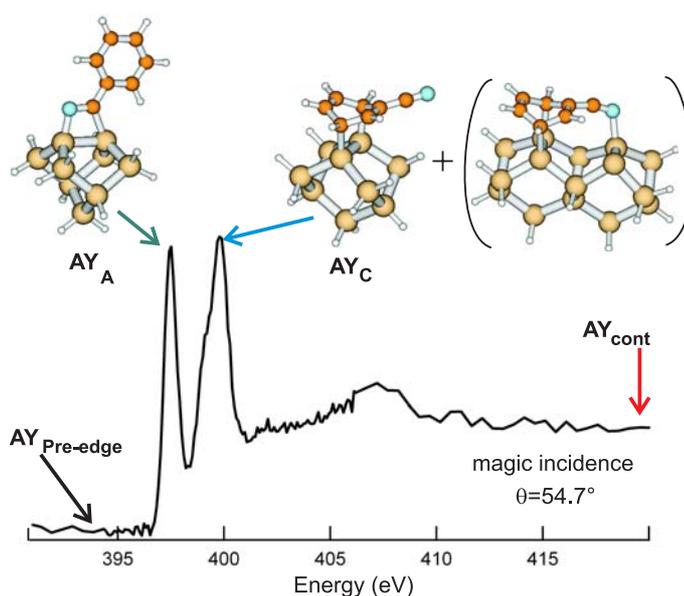


FIG. 2.11 – En incidence magique, aucune transition NEXAFS n'est éteinte et les pics NEXAFS correspondants aux deux modes d'adsorption du benzonitrile peuvent être suivis pendant un dosage de la surface. L'intensité avant le seuil de l'azote est supposée proportionnelle à l'intensité du faisceau, et l'intensité loin du seuil reflète la quantité totale d'azote sur la surface.

Les intensités AY obtenues sont normalisées en divisant par l'intensité avant seuil. Le résultat de la mesure est présenté figure 2.12. Les intensités AY_A^{corr} , AY_C^{corr} et AY_{cont}^{corr} ont une croissance constante jusqu'à saturation, indiquant un processus non-Langmuirien impliquant un précurseur moléculaire dans le mécanisme d'adsorption. Tous les modes d'adsorption sont présents dès le début du dosage, et il n'y a pas de changement des rapports entre les espèces liées par le CN ou liées par le phényle. Les intensités des espèces restent constantes pendant plus de 2000 s après la saturation, signe d'une absence d'interconversion entre espèces.

2.5 Conclusion

A 300 K, sur une surface Si(001)- 2×1 saturée, le benzonitrile est chimisorbé sous trois formes: un accrochage par le $C\equiv N$ (Fig. 2.2(a)), un accrochage par les carbones C_3 et C_6 du cycle phényle (Fig. 2.2(d)) et un accrochage minoritaire par les carbones C_3 et C_6 du cycle phényle avec un azote en liaison dative avec la substrat (Fig. 2.2(e)).

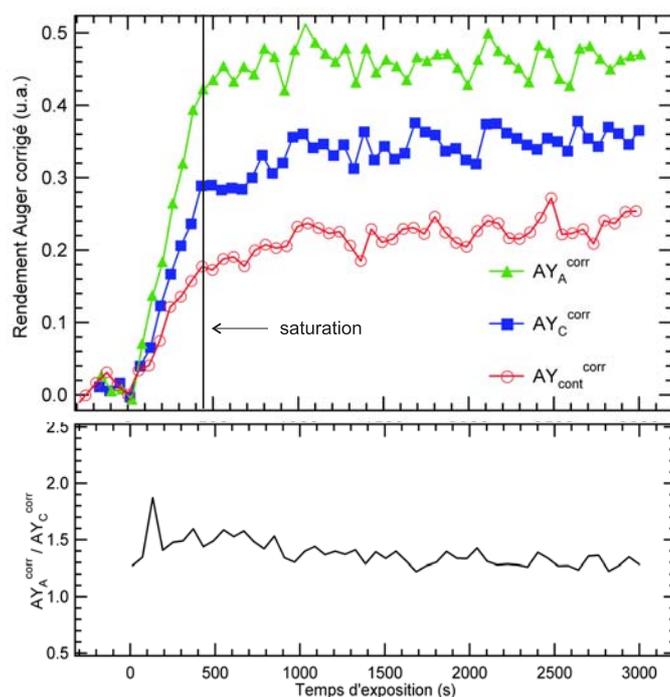


FIG. 2.12 – (a) Rendement Auger corrigé en fonction du temps d'exposition de la surface au benzonitrile sous une pression de 10^{-8} mbar. (b) Le rapport d'intensité A/C est constant durant le dosage.

A haut taux de couverture, les possibles interactions moléculaires entre les espèces adsorbées pourraient favoriser les géométries où le phényle est vertical, au détriment des géométries où le phényle est à plat sur la surface. Cependant l'étude cinétique en rendement Auger indique que les deux types d'espèces (liées par le CN ou liées par le cycle) sont présentes sur la surface dès le début de la chimisorption et gardent le même rapport avec le temps.

Contrairement à ce qui avait été observé à 110 K par Feng Tao [78], à température ambiante, la barrière cinétique permettant la formation d'autres modes d'adsorption, en plus de l'accrochage par le groupe $C\equiv N$, est franchie.

Chapitre 3

Acrylonitrile

3.1 Introduction

La première étude NEXAFS de l'adsorption de l'acrylonitrile (Fig. 3.1(a)) à 300 K sur la surface Si(001)-2×1 au seuil N 1s, jointe à une étude de photoémission de cœur N 1s, a suggéré l'existence d'au moins trois modes d'adsorption: une espèce minoritaire, l'adsorption par le groupe C≡N, et deux espèces majoritaires, une espèce comportant une liaison double cumulative C=C=N et une espèce probablement accrochée par le C=C, laissant libre le groupe C≡N [64].

L'observation de différents modes d'adsorption à 300 K diffère des résultats d'une étude HREELS antérieure (par Tao et al. [83]), où la surface est exposée à l'acrylonitrile à 110 K puis réchauffée à température ambiante. L'obtention d'un mode de vibration à 1669 cm⁻¹, associé à un mode d'étirement d'une liaison double C=N, amena ces auteurs à conclure à un unique mode d'adsorption par le groupe C≡N. Cependant, un mode de vibration à 2010 cm⁻¹, interprété comme un mode de torsion d'un CH₂, a été associé plus tard par les mêmes auteurs dans l'étude de l'adsorption de l'acrylonitrile sur la surface Si(111)-7×7 [84], à une liaison double cumulative.

Une autre étude de l'adsorption de l'acrylonitrile à 300 K sur la surface Si(001)-2×1, par spectroscopie MIR (Multiple Internal Reflection) - FTIR (Fourier Transform Infrared), a confirmé l'existence d'une liaison double cumulative C=C=N associée à un mode de vibration à 1985 cm⁻¹, et d'une liaison triple C≡N indiquée par un mode à 2218 cm⁻¹ [85].

Si ces résultats indiquent la présence de différents états chimiques, une liaison double cumulative C=C=N, une liaison triple C≡N et une liaison double C=N. Les sites d'adsorption sur la surface (Fig. 3.1(b)) sont en revanche inconnus.

Plusieurs études théoriques utilisant différentes méthodes d'approche ont tenté d'évaluer l'énergie d'adsorption de l'acrylonitrile sur la surface: "post Hartree-Fock" pour Choi et Gordon [86], DFT appliquées à des clusters pour Mui et al. [67] et DFT périodique pour Cobian et Boureau [87, 88] et Cho et Kleiman [89]. Les références [86, 67, 87, 88] concluent à la même hiérarchie des énergies d'adsorption pour les différents modèles sur un site A: l'adsorption par le C=C est la plus stable, suivie de la géométrie comportant une liaison double cumulative, et de l'adsorption par le C≡N. Les calculs de Cobian et Boureau [88] indiquent de plus que la LDC sur un site D est plus stable que les ces dernières structures de 0.3 eV.

Les résultats de Cho et Gordon [86] ainsi que Mui et al. [67] diffèrent de ceux de Cobian et al. [87] par le chemin réactionnel menant à l'accrochage par le C=C. Une haute barrière d'activation est calculée par Cho et Gordon (0.72 eV), ainsi que par Mui et al. (0.44 eV), alors qu'une barrière nulle est trouvée par Cobian et al.

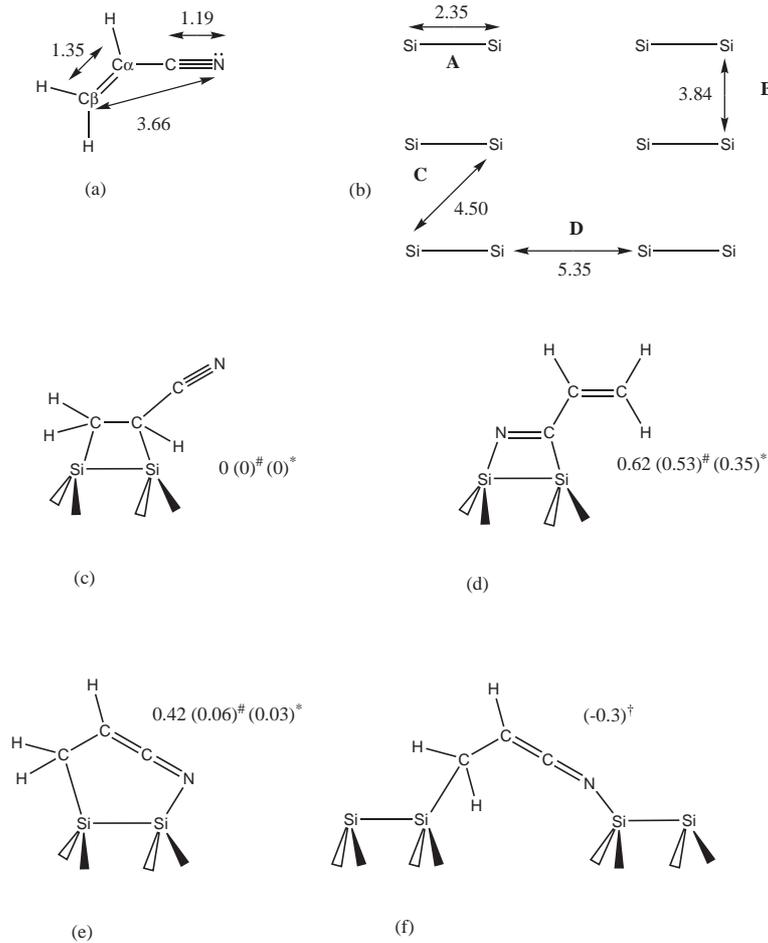


FIG. 3.1 – (a) Acrylonitrile (les distances sont données en Å). (b) Sites d'adsorption possible sur la surface $Si(001)-2 \times 1$: les distances entre chaque liaisons pendantes sont données en Å. (c) Acrylonitrile accrochée par le groupe $C=C$ sur un dimère (site A). (d) Acrylonitrile accrochée par le groupe $C \equiv N$ sur un site A. (e) Formation d'une liaison double cumulative sur un site A. (f) Liaison double cumulative sur un site D. Pour les géométries (c), (d), (e) et (f), les énergies d'adsorption relatives calculées sont données en eV (d'après Choi et Gordon [86], [#] d'après Mui et al. [67], * d'après Cobian et al. [87] et [†] d'après Cobian et Boureau [88]) par rapport à la configuration (c).

3.2 Faibles taux de couverture étudiés en microscopie à effet tunnel.

Au fur et à mesure du dosage de la surface avec l'acrylonitrile, une signature caractéristique apparaît (Fig. 3.2(a)): une empreinte moléculaire située au dessus d'une tranchée séparant deux rangées de dimères. L'adsorption induit une forte distorsion d'une des rangées de dimères mise en jeu dans l'accrochage, se propageant sur 5 à 7 dimères (Fig. 3.2(b)). La distance minimale entre deux liaisons pendantes au-dessus de la tranchée séparant deux rangées de dimères est de 5.35 Å (site D, Fig. 3.1(b)), suggérant un accrochage de l'acrylonitrile par ses atomes extrêmes, l'azote et le carbone β , avec la formation d'une liaison double cumulative comme dans le cas de la figure 3.1(f).

Une image à la résolution atomique des états occupés ($V_b = -1.7$ V et $I = 1.5$ nA) de l'acrylonitrile adsorbée est donnée figure 3.3(a) et 3.3(b). Elle est caractérisée par:

- une barre brillante au milieu de la tranchée séparant deux rangées de dimères, entre les atomes de silicium 2 et 3.
- une dépression apparente sur les atomes de silicium 2 et 3

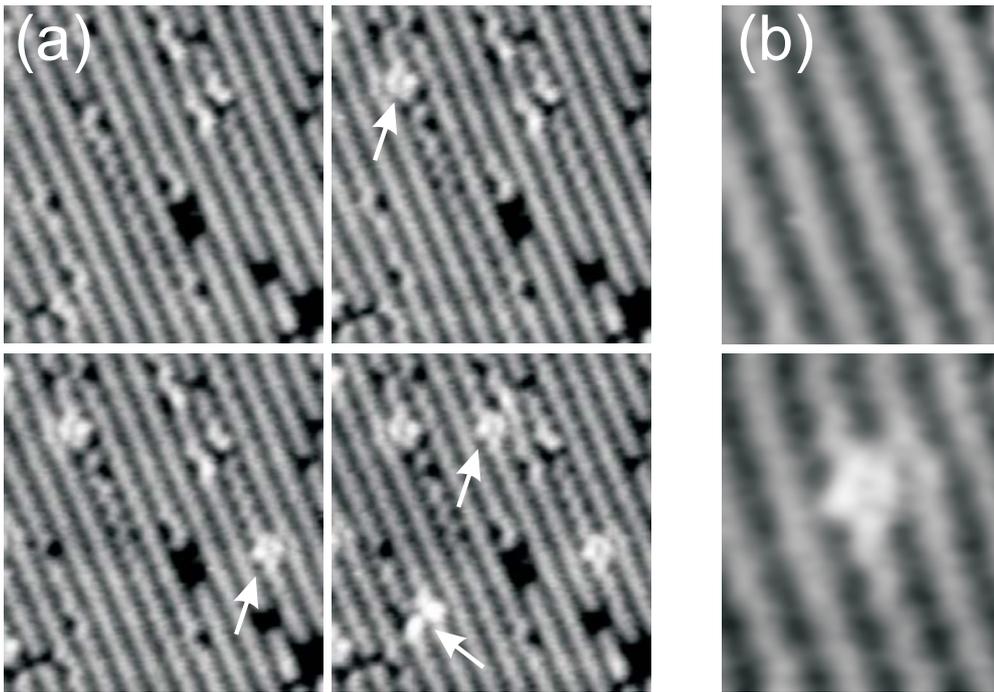


FIG. 3.2 – (a) Séquence d’adsorption à 300 K (pression = 10^{-9} mbar): le temps d’exposition augmente de façon non linéaire de l’image en haut à gauche jusqu’à l’image en bas à droite. Les flèches blanches indiquent de nouvelles molécules adsorbées. (b) Détail d’une molécule adsorbée: en haut, la surface propre, en bas la même zone après adsorption induit une forte distortion statique d’une rangée de dimères adjacente. Les images (a) et (b) ont été mesurées à 300 K, avec $V_b = -1.7$ V et $I = 0.5$ nA

– une boule brillante au dessus de l’atome de silicium 4.

Ceci peut indiquer de forts transferts de charge entre la molécule et le substrat, ou de fortes variations de hauteur sur la position des siliciums après adsorption. Les figures 3.3(c) et (d) représentent respectivement une image des états pleins ($V_b = -1.9$ V) du système et une image des états vides ($V_b = +1.8$ V), pour une même empreinte moléculaire. Tandis qu’une boule brillante est située en états occupés sur le silicium 4, une autre est située sur le silicium 1 en états vides. Ceci suggère que les atomes de silicium 2 et 3 sont liés aux extrémités carbone et azote de la molécule, tandis que les liaisons pendantes des atomes de silicium 1 et 4 sont respectivement vides et remplies d’électrons.

La réaction d’adsorption de l’acrylonitrile peut être schématisée comme suit (Fig. 3.4). La conjugaison de l’acrylonitrile (Fig. 3.4(a)) autorise une forme mésomère (Fig. 3.4(b)), comportant une charge positive (respectivement négative) sur son carbone β (respectivement sur son azote). Le carbone β , chargé positivement peut se lier avec un atome de silicium riche en électrons (un atome ”up”) tandis que l’azote, chargé négativement préférera un silicium vide d’électrons (un silicium ”down”). Le site d’adsorption doit être formé de deux dimères asymétriques ”en phase”, ce qui est tout à fait possible à 300 K puisque des calculs DFT ont montré que les reconstructions de la surface de silicium sous la forme $p(2 \times 1)$ ou $c(4 \times 2)$ sont quasiment dégénérées en énergie [90]. L’espèce adsorbée résultante possède une double liaison cumulative (Fig. 3.4(c)). Dans cette approche du type acido-basique de Lewis, la liaison pendante du dimère lié à l’azote est alors remplie d’électrons, et la liaison pendante du dimère lié au carbone est vide.

La barre brillante observée en états occupés (Fig. 3.3 (a)) mesure 9 Å de long et excède largement la dimension d’une molécule d’acrylonitrile (la distance entre le carbone β et l’azote est 3.7 Å). La grande dimension de l’empreinte moléculaire sur la surface pourrait s’expliquer par un mouvement

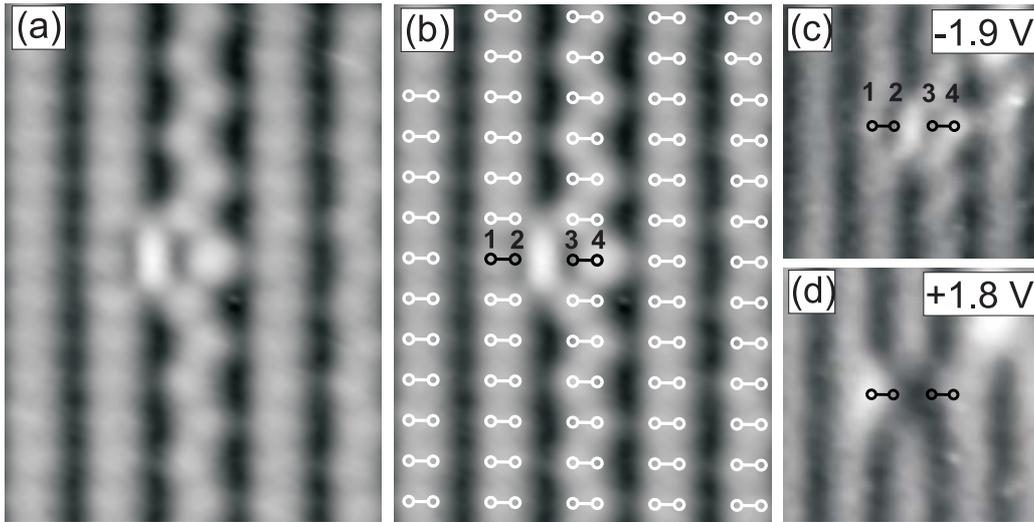


FIG. 3.3 – (a) Image en états occupés d'un site d'adsorption à la résolution atomique (à 300 K, $V_b = -1.7$ V, $I = 1.5$ nA). (b) Même image que (a), sur laquelle des cercles symbolisent la position des dimères de silicium. On peut noter une barre blanche (empreinte de la molécule adsorbée), au centre de la tranchée séparant les deux rangées de dimères impliquées dans l'adsorption, la boule située sur l'atome de silicium 4, et la distortion statique de la rangée de dimères située à droite de la barre. (c) États occupés ($V_b = -1.9$ V, $I = 0.5$ nA) et états vides ($V_b = +1.8$ V, $I = 0.5$ nA) d'un même site d'adsorption. Les images suggèrent que la liaison pendante du silicium 4 (respectivement 1) possède une importante densité de charge sous le niveau de Fermi (respectivement au dessus du niveau de Fermi).

thermiquement activé de l'adsorbat.

Afin de le vérifier, une surface dosée à 300 K (pendant 30 s sous une pression d'acrylonitrile de 10^{-9} mbar) a été refroidie à 80 K, afin de geler les déplacements moléculaires. Des images STM rapides (4s entre chaque image, $V_b = -3$ V, $I = 1$ nA) ont été enregistrées sur une molécule (Fig. 3.5(a)). Au lieu d'une longue barre brillante, apparaît une petite boule, oscillant entre deux positions (flèches blanches), symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan (110) contenant les axes Si-Si des dimères impliqués dans l'adsorption. Dans la figure 3.5(b), une optimisation géométrique (HF, STO-3G, Gamess [23]) de l'acrylonitrile adsorbée avec une double liaison cumulative, sur cluster simulant un site D, indique que l'hydrogène α est distant d'environ 2 Å du plan miroir. La fréquence d'oscillation de la balle étant de l'ordre de 1 Hz, en supposant un préfacteur de 10^{13} Hz, une barrière d'énergie d'activation de 200 meV est déduite.

La barre brillante observée à 300 K, n'est autre que l'image moyenne de la balle occupant deux positions d'équilibre symétriques à 80 K. Une image moyenne de la série d'images de la figure 3.5(a) est donnée figure 3.5(c). La dimension de la barre obtenue ainsi est en bon accord avec la dimension de celle obtenue à 300 K.

Les images STM des figures 3.2, 3.3 et 3.5 correspondent à de très faibles taux de couverture (de l'ordre de 10^{12} atomes par cm^2 , à comparer avec le nombre d'atomes de silicium de surface 6.8×10^{14} par cm^2). Des images STM ont été réalisées au cours du dosage d'une surface dans le but d'examiner des taux de couvertures plus hauts, et jusqu'à saturation, avec la procédure suivante: (i) la surface est dosée pendant 4 min sous une pression d'acrylonitrile de 10^{-9} mbar, avec la pointe du STM rétractée pour éviter un écrantage de la surface par la pointe, et le potentiel appliqué entre la pointe et la surface (V_b) est mis à zéro; (ii) la vanne de fuite est fermée pendant l'acquisition. La figure 3.6 présente 4 images STM obtenues suivant cette procédure. Après 4 min d'exposition (Fig. 3.6(b)), l'empreinte caractéristique de l'acrylonitrile adsorbée avec formation d'une liaison double cumulative apparaît.

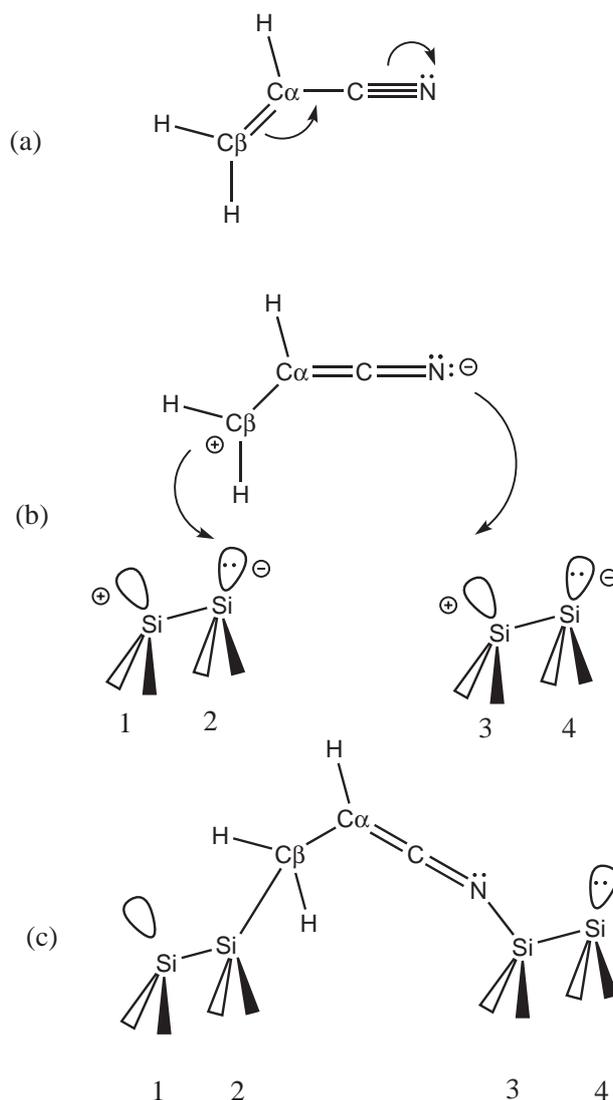


FIG. 3.4 – (a) Forme mésomère de l'acrylonitrile possédant des charges opposées sur son carbone β (chargé positivement) et sur son azote (chargé négativement). (b) Sur la surface propre, l'asymétrie des dimères de silicium induit un transfert de charge de l'atome le plus bas (chargé positivement) vers l'atome le plus haut (chargé négativement). La liaison chimique a lieu suivant le mécanisme réactionnel acide/base de Lewis: l'azote basique donne de la charge électronique au silicium acide 3, tandis que le carbone β se lie au silicium basique 2. (c) La géométrie d'adsorption qui en résulte comporte une liaison double cumulative et laisse une liaison pendante remplie sur le silicium 4 proche de l'azote et une liaison vide sur le silicium 1 près du carbone β .

Après 8 min (Fig. 3.6(c)), la surface apparaît désordonnée. Il n'y a plus d'ordre à longue distance de la couche adsorbée et d'autres sites d'adsorption apparaissent. Par exemple des taches blanches apparaissent centrée sur des rangées de dimères. Après 12 min (Fig. 3.6(d)), il est difficile d'observer des molécules individuelles. Les multiples modes d'adsorption présents et leur répartition désordonnée sur la surface, compliquent une éventuelle analyse détaillée des différentes configurations.

S'il n'est pas possible au-dessus de 10^{13} molécules/cm² (taux de couverture de l'image 3.6(c)) d'obtenir une vision claire des différents modes d'adsorption qui cohabitent sur la surface, en revanche, l'apparition d'une nouvelle empreinte sous forme de taches blanches, indique l'existence de multiples

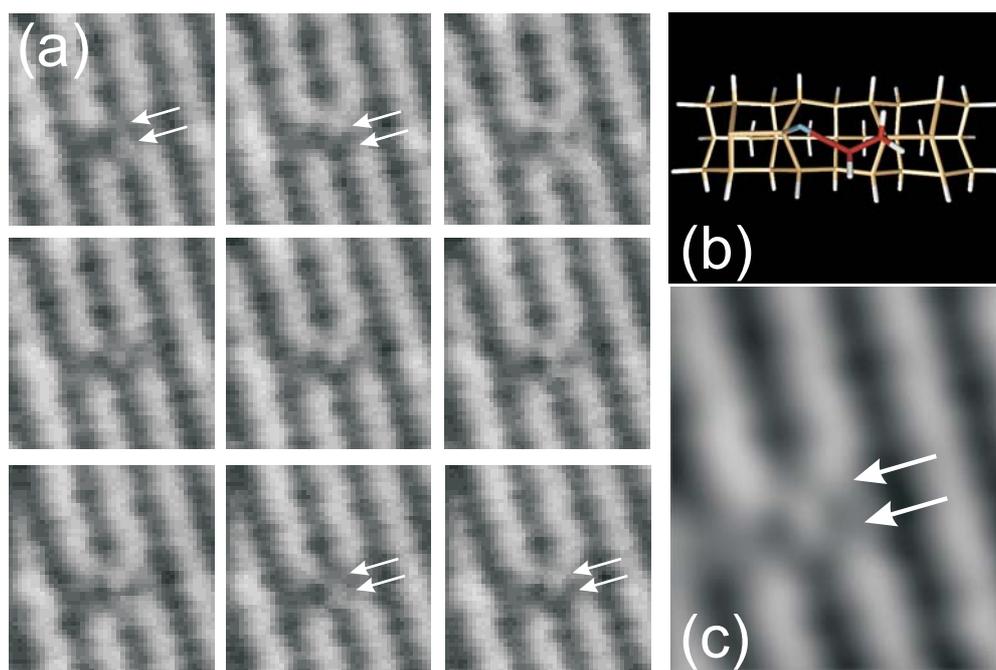


FIG. 3.5 – Images en états occupés ($V_b = -3$ V, $I = 1$ nA) mesurées à 80 K, après un dosage de la surface de 30 s à une pression de 10^{-9} mbar à 300 K. (a) Séquence chronologique montrant une boule (l’empreinte moléculaire) en deux positions indiquées par les flèches blanches. La lecture se fait de l’image en haut à gauche vers l’image en bas à droite. (b) Optimisation géométrique de la LDC sur un cluster $\text{Si}_{22}\text{H}_{14}$ (Gamess, Hartree-Fock, STO3G), l’hydrogène α est distant d’environ 2 Å du plan miroir (110) contenant la paire de dimères en interaction avec l’acrylonitrile. (c) Image moyennée dans le temps de la séquence (a).

modes d’adsorption à 300 K, confirmant ainsi les résultats NEXAFS antérieurs [64]. Pour étudier la distribution des espèces entre les faibles couvertures et la monocouche saturée, nous avons utilisé deux techniques spectroscopiques en temps-réel, en absorption résonnante en rendement Auger et en photoémission de bande de valence.

3.3 Hauts taux de couverture (300-400 K) étudiés par XPS et spectroscopie NEXAFS.

3.3.1 UPS en temps réel à 300 K

Dans le but de suivre l’évolution de la bande de valence, accompagnant l’adsorption de l’acrylonitrile sur la surface, des spectres de photoémission en temps-réel (un spectre toute les sept secondes) ont été réalisés à 300 K pendant un dosage de la surface sous une pression de 2×10^{-9} mbar (Fig. 3.7). Les états de surface, situés aux environs de 0.8 eV disparaissent sous l’exposition à la molécule, et un état moléculaire croît progressivement, centré sur 2.2 eV d’énergie de liaison. A saturation, tous les états de surface ont disparus, indiquant que toutes les liaisons pendantes des dimères de silicium sont affectées par la réaction de l’acrylonitrile avec la surface.

L’intensité de photoémission est ensuite intégrée sur deux fenêtres d’énergie de liaison (de 0.7 eV de large) centrées sur les états de surface et sur l’état moléculaire. Le résultat, donné figure 3.8, montre que le taux de disparition des états de surface ainsi que le taux d’apparition de l’état moléculaire sont constants pendant le dosage et jusqu’à saturation, indiquant un processus d’adsorption non-

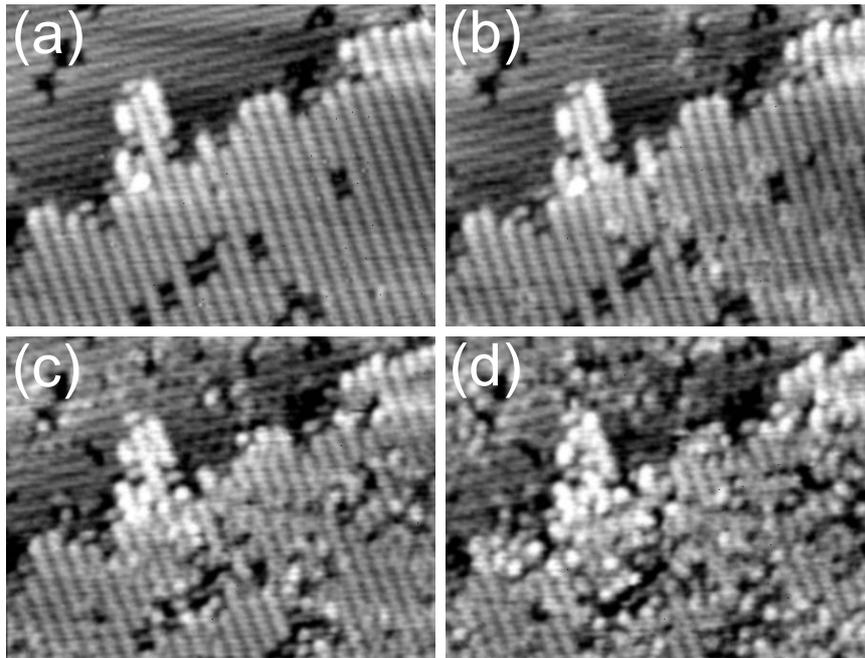


FIG. 3.6 – Images en états occupés ($V_b = -1.7$ V, $I = 1.5$ nA) mesurées à 300 K d’une séquence d’adsorption à température ambiante (la pression durant le dosage est 10^{-9} mbar). (a) Surface propre. (b) Après 4 min d’exposition: l’acrylonitrile est adsorbée sous une forme unique, la LDC. (c) Après 8 min: d’autres empreintes moléculaires apparaissent de façon désordonnée sur la surface (le taux de couverture est de l’ordre de 10^{13} molécules/cm²). (d) Après 12 min: le désordre limite l’interprétation des images.

Langmuirien, nécessitant l’intervention d’un précurseur moléculaire dans le mécanisme d’adsorption [91].

Ces mêmes mesures ont été répétées pour d’autres pressions jusqu’à 5×10^{-8} mbar, la pression maximale pouvant être atteinte tout en préservant la qualité du vide. Le taux de disparition des états de surface r_Q est exprimée comme le rapport $1/\tau_Q$, où $t=0$ est le temps où le gaz est introduit et τ_Q le temps au bout duquel la surface est saturée. La valeur absolue de r_Q tracée sur la figure 3.9 en fonction de la pression de dosage d’acrylonitrile, indique un comportement linéaire de r_Q en fonction de la pression (en tenant compte des barres d’erreurs estimées) compatible avec le modèle du précurseur moléculaire [91].

3.3.2 NEXAFS et cinétiques en temps réel en rendement Auger à 300 K

Les spectres NEXAFS en rendement Auger d’une surface Si(001)- 2×1 saturée d’acrylonitrile (4650 s sous une pression de 10^{-8} mbar) à 300 K sont donnés figure 3.10 pour trois angles d’incidence θ (incidence normale ($\theta = 90^\circ$), magique ($\theta = 54.7^\circ$) et rasante ($\theta = 16^\circ$)).

Une faible transition $\pi^*(1)$ apparaît à 397.3 eV, polarisée dans le plan de la surface, attribuée à une cycloaddition par le groupe $C \equiv N$ sur deux atomes de silicium (Fig. 3.11). Cette géométrie d’adsorption est visiblement très minoritaire. Deux espèces majoritaires sont détectées. La première donne lieu à deux transitions NEXAFS orthogonales entre elles, $\pi^*(2)$ à 398.8 eV, polarisée dans le plan de la surface et $\pi^*(4)$ à 401.5 eV polarisée hors du plan de la surface, attribuées à la formation d’une liaison double cumulative (Fig. 3.11). La deuxième espèce est caractérisée par une intense transition $\pi^*(3)$ située à 399.4 eV et faiblement dichroïque, attribuée à un accrochage par le $C=C$, laissant le $C \equiv N$ libre (Fig. 3.11) –si le $C \equiv N$ était en interaction avec la surface, la dégénérescence de la triple liaison

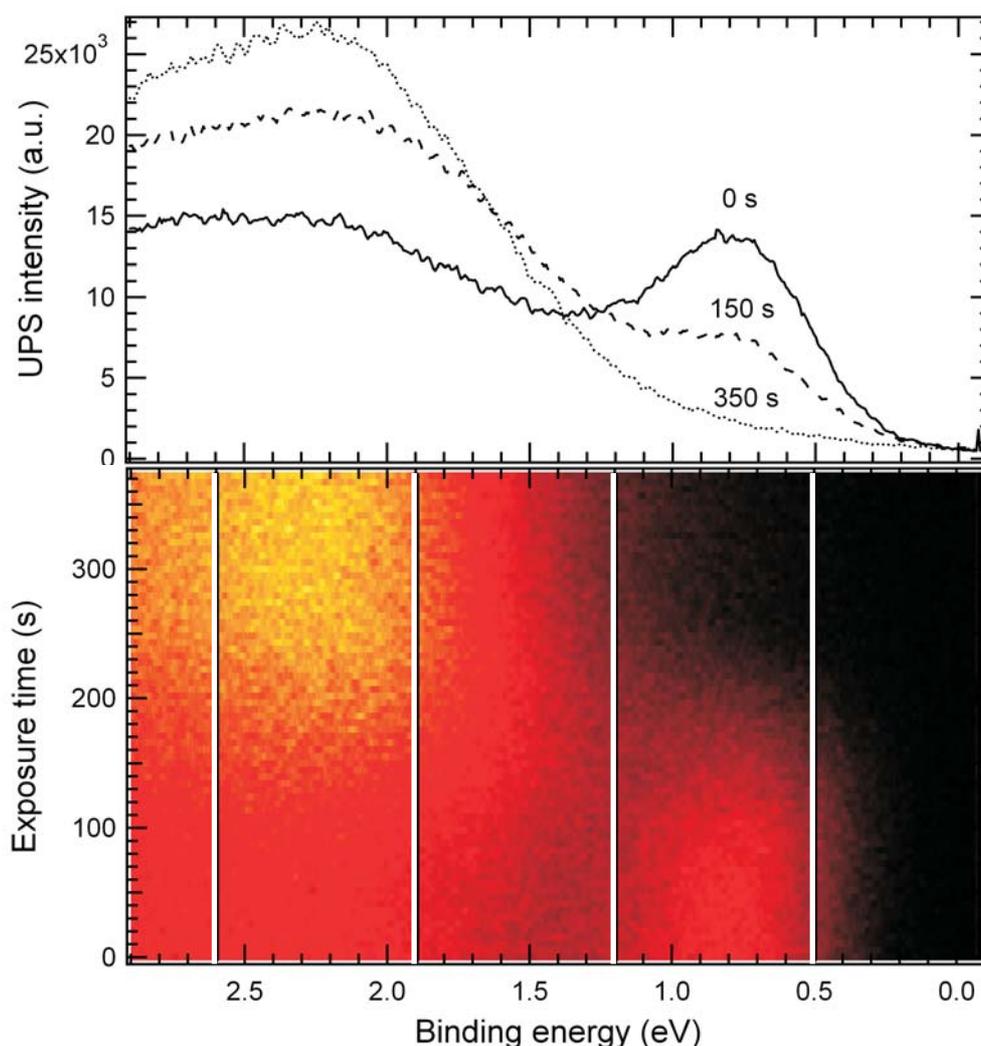


FIG. 3.7 – Spectroscopie UPS (He I) en temps-réel de la surface $\text{Si}(001)\text{-}2 \times 1$ exposée à l'acrylonitrile à 300 K sous une pression de 2.10^{-9} . En bas: intensité de photoémission traduite sur une échelle de couleur allant du noir (intensité nulle) au jaune (10^4 coups) en fonction de l'énergie de liaison (axe des x) et du temps d'exposition (axe des y). Un spectre est pris toutes les sept secondes. L'acrylonitrile est introduite au temps 0. Les barres verticales blanches délimitent les zones d'intégration des états de surface (centrés sur 0.85 eV d'énergie de liaison) et des états moléculaires (centrés sur 2.25 eV). Les cinétiques correspondantes sont reportées figure 3.8. En haut, intensité de photoémission en fonction de l'énergie de liaison aux temps 0 (surface propre), 150 et 350 s (surface saturée). Le niveau de Fermi marque l'origine des énergies de liaison.

$\text{C}\equiv\text{N}$ serait probablement levée. De récentes optimisations géométriques de l'acrylonitrile adsorbée (DFT périodique [87]) ont montré que l'angle γ (Fig. 3.11) entre l'axe de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ et la normale à la surface est de 50° . Cet angle est très proche de l'angle magique (54.7°), pour lequel la dépendance angulaire des transitions NEXAFS est identique à celle obtenue pour une orientation aléatoire du groupe $\text{C}\equiv\text{N}$ sur la surface, pour une surface de symétrie 3 ou plus [92].

Le spectre de photoémission N1s ne permet pas de séparer les deux espèces majoritaires [64] dont les énergies de liaison sont très proches.

Seule l'absorption résonante en rendement Auger va permettre de suivre la croissance de chaque espèce sur la surface pendant un dosage. Pour cela, le nombre d'électrons Auger est mesuré pour

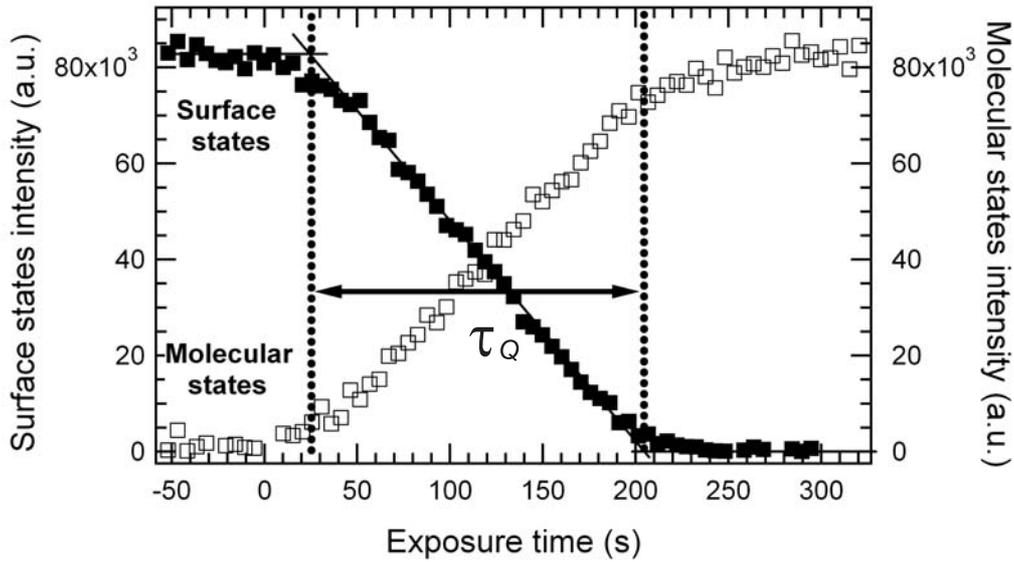


FIG. 3.8 – Intensités de photoémission intégrées des états de surface (carrés noirs) et des états moléculaires (carrés vides) issues des données de la figure 3.7, en fonction du temps d'exposition. Tous les états de surface ont disparu au temps caractéristique τ_Q .

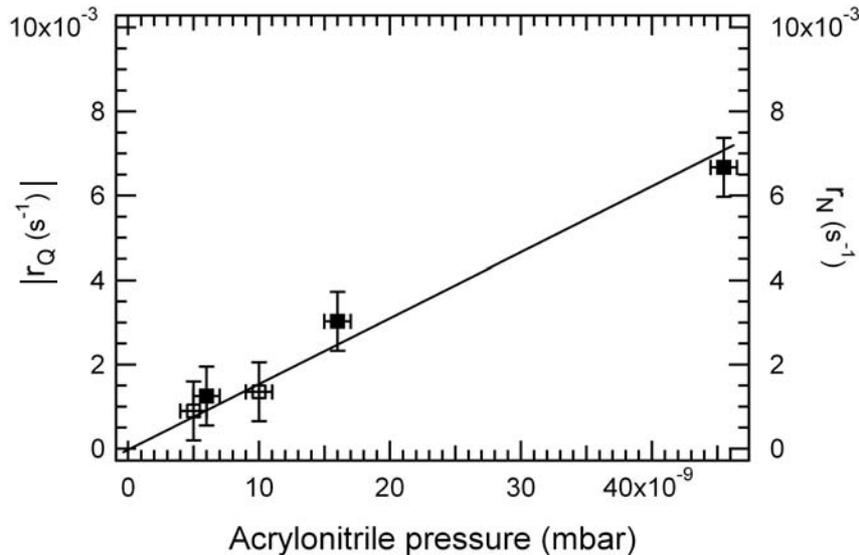


FIG. 3.9 – Taux de disparition des états de surface ($|r_Q|$, carrés noirs) et d'apparition d'azote sur la surface (r_N , carrés blancs) à 300 K, en fonction de la pression d'acrylonitrile.

trois énergies de photons, correspondant au trois modes d'adsorption sur la surface: 397.3 eV pour l'accrochage par le $C\equiv N$, 398.8 eV pour la liaison double cumulative et 399.4 eV pour l'accrochage par le groupe vinyl $C=C$, laissant le groupe $C\equiv N$ libre. Le rendement Auger est aussi mesuré loin du seuil d'absorption à 415 eV, dans le continuum dont l'intensité est proportionnelle à la quantité d'azote sur la surface (Fig. 3.12). Le dosage, sous une pression de 5×10^{-9} mbar d'acrylonitrile a été arrêté une fois la surface saturée (après 1300 s) pour faire un spectre d'adsorption complet, indiqué dans l'encart de la figure 3.12. La comparaison de ce spectre NEXAFS avec celui de la figure 3.10 indique une bonne reproductibilité des résultats.

Alors qu'à faible taux de couverture, les données STM n'indiquent qu'un unique mode d'adsorp-

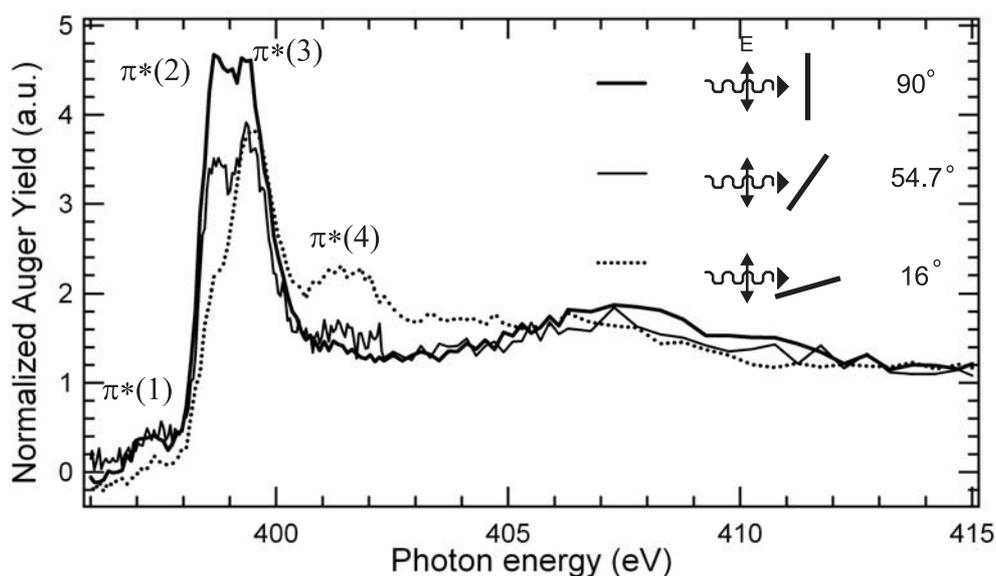


FIG. 3.10 – Spectre NEXAFS $N1s$ d'une surface $Si(001)-2 \times 1$ saturée d'acrylonitrile (à 300 K sous une pression de 10^{-8} mbar et pendant 4650 s), pour trois angles d'incidence des photons θ (incidences normale (90°), magique (54.7°) et rasante (16°)).

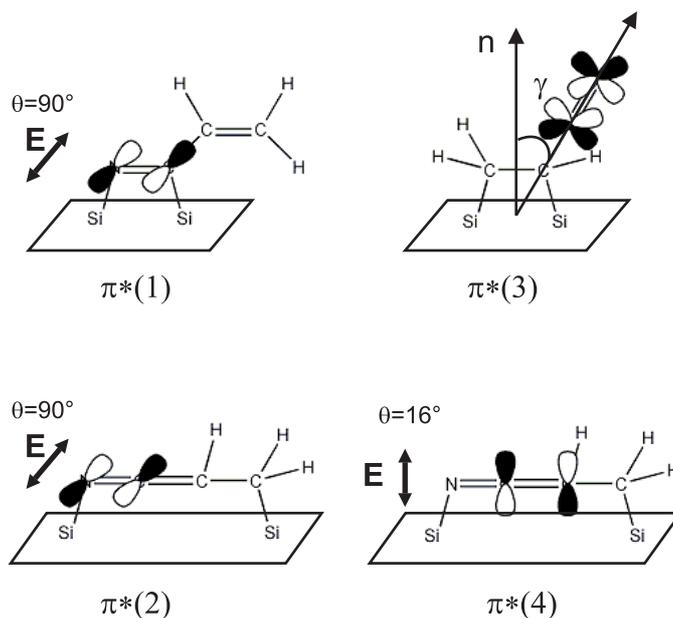


FIG. 3.11 – Schéma des trois modes d'adsorption de l'acrylonitrile à 300 K comportant l'orientation de leurs orbitales vides π^* . Pour l'espèce liée par le groupe vinyl, γ est l'angle entre la normale (\mathbf{n}) à la surface et l'axe $C \equiv N$. \mathbf{E} est la composante principale du champ électrique de la source synchrotron. θ est l'angle entre \mathbf{n} et \mathbf{E} . Les transitions $\pi^*(1)$ et $\pi^*(2)$ sont maximales pour $\theta = 90^\circ$ (incidence normale), tandis que $\pi^*(4)$ est maximale pour θ proche de 0° (incidence rasante). $\pi^*(3)$ est faiblement dichroïque, indiquant un angle γ proche de 54.7° .

tion, la liaison double cumulative, ici les trois espèces semblent croître simultanément sur la surface. L'explication de ces différences réside dans le domaine de taux de couverture sondé par ces deux méthodes. Un petit rectangle représente sur la figure 3.12, en bas à gauche, la dose équivalente (temps

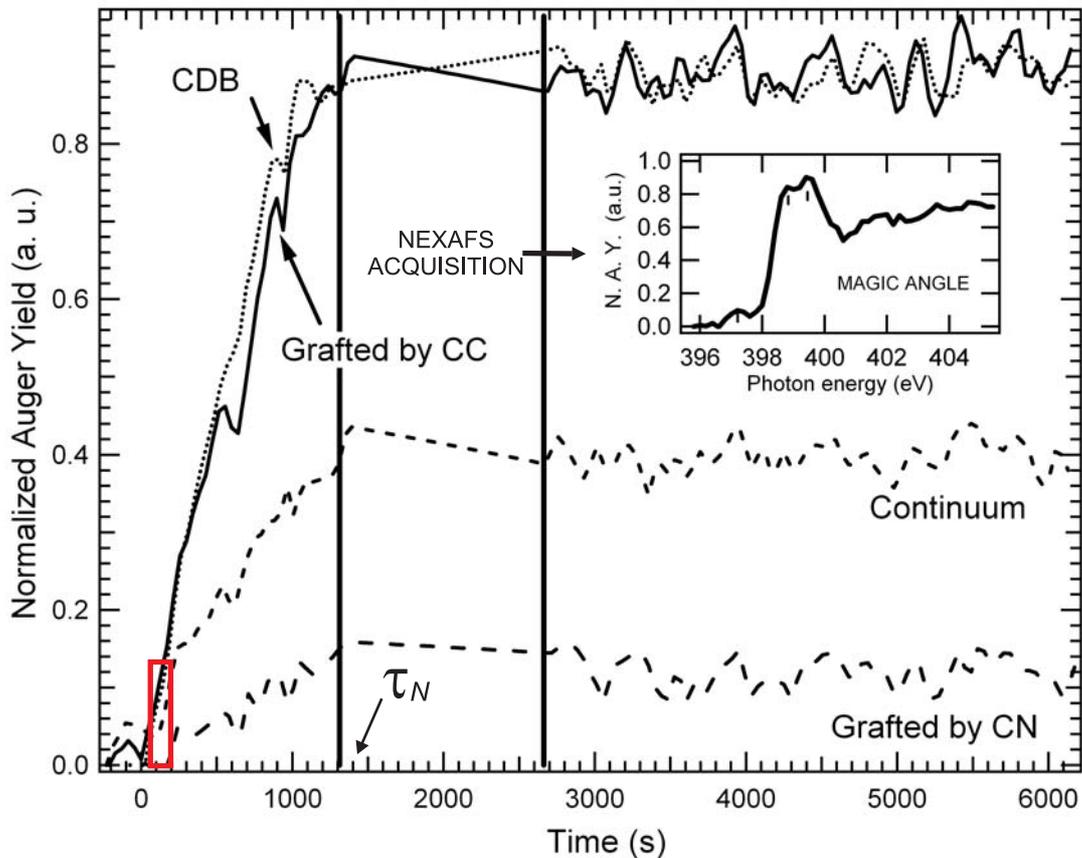


FIG. 3.12 – Mesure des Augers résonnant en temps-réel pendant une exposition à l'acrylonitrile à 300 K sous une pression de 5×10^{-9} mbar. Les trois structures NEXAFS (à 397.3, 398.8, et 399.4 eV), correspondent aux trois différents modes d'adsorption détectés (respectivement l'accrochage par le $C \equiv N$, liaison double cumulative, et accrochage par le $C=C$). L'intensité mesurée à 415 eV (continuum) est proportionnel à la quantité totale d'azote sur la surface. Les mesures ont été faites à $\theta = 54.7^\circ$ (angle magique). Le spectre NEXAFS à saturation est donné en encart. Le rectangle situé en bas à gauche représente une dose équivalente à celle de l'image STM de la figure 3.6(d).

d'exposition \times pression) correspondant à l'image STM de la figure 3.6(d) pour laquelle la résolution est totalement perdue. Les dimensions de ce rectangle étant du même ordre de grandeur que le bruit de l'intensité en rendement Auger, le domaine d'application de ces deux méthodes ne se recouvre pas.

La deuxième information apportée par cette expérience en temps réel est que la croissance des différentes espèces est constante jusqu'à la saturation de la surface (au temps τ_N), ce qui confirme l'existence d'un précurseur moléculaire. Le taux de dépôt d'azote sur la surface, défini comme ($r_N = 1/\tau_N$) est représenté figure 3.9 en fonction de la pression de dosage, avec la valeur absolue du taux de disparition des états de surface ($|r_Q|$) mesuré en photoémission de bande de valence. r_N et $|r_Q|$ sont des fonctions linéaires de la pression d'acrylonitrile.

La distribution des différentes espèces sur la surface ne varie pas pendant les heures qui suivent la saturation. Il n'y a pas d'interconversion moléculaire entre les espèces, ni de désorption observable, bien que des modifications de quelques empreintes de la LDC ont été observées en STM, peut-être dues à une interaction de la pointe avec les molécules. En revanche, un chauffage à 400 K de la surface saturée provoque un changement des intensités relatives des structures NEXAFS. L'intensité NEXAFS mesurée en rendement Auger à $h\nu=399.4$ eV (caractéristique d'un $C \equiv N$ libre) décroît par rapport à l'intensité mesurée à 398.8 eV (caractéristique d'une LDC). Afin d'examiner si ceci est due à une

isomérisation de l'accrochage par le C=C vers la structure C=C=N, l'adsorption sur une surface à 400 K a ensuite été étudiée.

3.3.3 Adsorption de l'acrylonitrile à 400 K

La surface propre Si(001)-2×1 a donc été exposée à 400 K à une pression d'acrylonitrile de 5.10^{-9} mbar. La saturation, attestée par la mesure de l'intensité NEXAFS à $h\nu=415$ eV, soit la quantité d'azote sur la surface, est atteinte au bout de 900 s, avec une densité d'azote de deux fois inférieure à celle mesurée pour une surface dosée à 300 K.

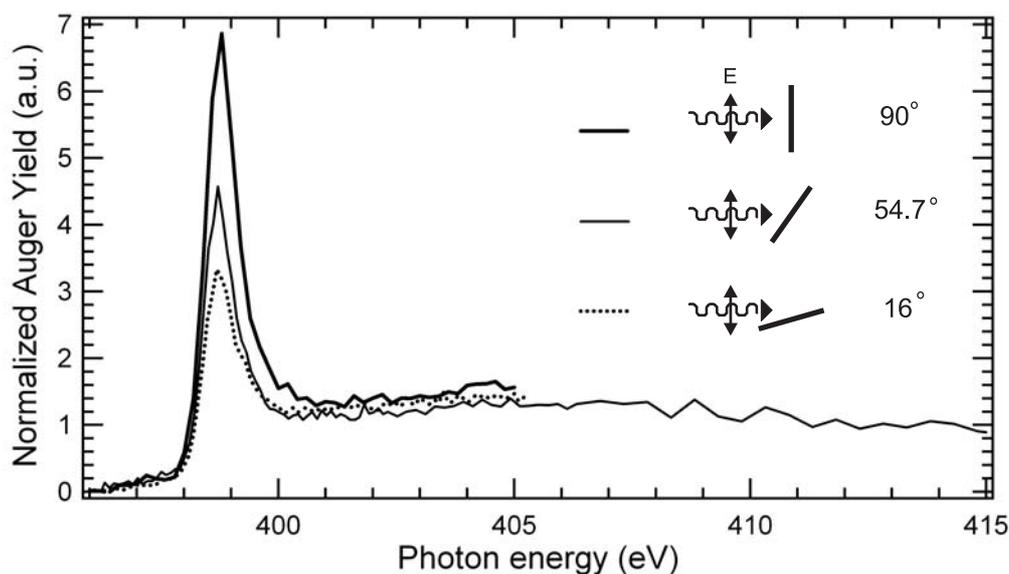


FIG. 3.13 – Spectre NEXAFS $N1s$ d'une surface $Si(100)-2\times 1$ surface, saturée d'acrylonitrile à 400 K, pour trois angles d'incidence de photons θ (incidence normale (90°), magique (54.7°) et rasante (16°)).

Le spectre NEXAFS de la surface saturée d'acrylonitrile à 400 K est donné figure 3.13 pour trois angles d'incidence du faisceau de photons. Une unique structure polarisée dans le plan de la surface est observée à 398.9 eV. La signature NEXAFS de la liaison C \equiv N a disparu et la structure NEXAFS observée ne possédant pas de contrepartie π^* à 401.5 eV, normale à la surface, il ne s'agit pas d'un accrochage impliquant la liaison double cumulative.

A 400 K, le franchissement de barrières d'activation rend possible un unique mode d'adsorption inexistant à 300 K, plus stable que les modes d'adsorption envisagés jusqu'à présent.

3.4 Conclusion

Quand la molécule est déposée à 300 K et pour un faible taux de couverture de la surface (inférieur à 10^{13} molécules par cm^2) un seul mode d'adsorption est observé en STM. Les images STM obtenues en états vides et occupés sont interprétées comme une adsorption de l'acrylonitrile par ses deux atomes extrêmes (l'azote et le carbone β) sur un site D et formant une liaison double cumulative. Cette géométrie d'adsorption a deux positions d'équilibre équivalentes et le passage entre ces deux positions est mis en évidence à 80 K en STM. L'adsorption de l'acrylonitrile à 300 K induit une forte distortion des dimères de l'une des deux rangées adjacentes à la molécule, indiquant une asymétrie du transfert de charge lors de la création des liaisons Si-N et Si- β C. Un chemin réactionnel est proposé, basé sur un processus acido-basique de Lewis, et met en évidence l'importance de l'asymétrie dynamique des

dimères de surface à 300 K ainsi que la polarité de l'acrylonitrile rendue possible par son caractère conjugué.

Pour des taux de couverture supérieurs à 10^{13} molécules par cm^2 , les mesures STM indiquent un changement de mode d'adsorption. Toutefois la qualité des images n'est pas telle que l'on puisse déterminer précisément la géométrie d'adsorption ou l'influence sur la réactivité, de la perturbation de la structure électronique de la surface autour d'un site LDC. L'asymétrie des dimères de la surface joue un rôle essentiel dans la sélection des modes d'adsorption. L'insertion d'une LDC sur un site D nécessite que de part et d'autre de la molécule, les dimères soient asymétriques "en phase" (Fig. 3.4 (b)), ce que permet l'asymétrie dynamique de la surface à 300 K. Cette situation peut être observée tant que les molécules adsorbées sont assez éloignées les unes des autres. L'asymétrie statique induit par une LDC sur un site D s'étend sur plus de 20 Å le long d'une rangée de dimères. Lorsque les sites se peuplent, des situations d'asymétrie statique hors phase apparaissent de plus en plus sur les sites D. Cette situation de frustration est susceptible d'élever la barrière d'activation de la formation d'une LDC et de favoriser par conséquent un canal de réaction concurrent (l'accrochage par le C=C). La complexité croissante des mécanismes d'absorption avec l'augmentation du taux de couverture de la surface est confirmée par les résultats obtenus en NEXAFS et par les cinétiques en temps-réel, qui ont pu fournir de façon plus claire qu'en STM une description des espèces en surface. Les études cinétiques ont ainsi montré que la distribution relative des trois espèces observées, une espèce minoritaire, l'acrylonitrile accrochée par le $\text{C}\equiv\text{N}$ et deux espèces majoritaires, l'acrylonitrile accrochée par le C=C et la LDC, ne varie pas pendant le processus d'adsorption. De plus une élévation de la température à 400 K n'a pas permis de modifier cette répartition, mais a favorisé l'apparition d'une nouvelle espèce, probablement dissociée, inexistante à 300 K.

Chapitre 4

Cyanure de vinyle

4.1 Introduction

La molécule de cyanure de vinyle (encore appelée cis-3-butènenitrile, Fig. 4.1(a)) possède les deux fonctions chimiques $C\equiv N$ et $C=C$. Mais contrairement aux molécules examinées dans les chapitres précédents, l'acrylonitrile (ou 2-propènenitrile, Fig. 4.1(b)) et le benzonitrile, la présence d'un groupe aliphatique entre ces deux fonctions chimiques ne permet pas la conjugaison. Ainsi, alors que la conjugaison permet à la molécule d'acrylonitrile, par l'intermédiaire d'une forme mésomère, de former une liaison double cumulative de type $C=C=N$ lors de l'adsorption sur la surface $Si(001)-2\times 1$, l'adsorption du cyanure de vinyle devrait simplement impliquer l'ouverture des groupes $C\equiv N$ et $C=C$, et ne devrait dépendre que de la conformation cis (Fig. 4.1(b)), gauche ou trans adoptée par la molécule dans son état de précurseur moléculaire. Les dimensions du cyanure de vinyle permettent par exemple d'envisager un accrochage impliquant les deux groupes simultanément, sur deux dimères d'une même rangée, si la molécule arrive sur la surface sous sa forme cis (en phase gazeuse à $20^\circ C$, la forme cis est majoritaire et représente $94\pm 18\%$ [93]). En revanche, les formes gauche et trans devraient favoriser un accrochage par l'une ou l'autre des fonctions chimiques. [94]

L'adsorption comparée de l'acrylonitrile, molécule conjuguée, et du cyanure de vinyle, non conjuguée, a été étudiée expérimentalement par spectroscopie infra-rouge par Schwartz et Hamers [95]. Dans le cas du cyanure de vinyle, les données IR indiquent une disparition du mode d'étirement du groupe $C\equiv N$ à 2255 cm^{-1} à 300 K, interprétée comme un accrochage par le $C\equiv N$ sur la surface. De plus l'absence de modes d'étirement d'hydrogènes liés à des carbones insaturés (au-dessus de 3000 cm^{-1}) semble aussi indiquer un accrochage par le $C=C$. Chose intrigante, les données IR indiquent toutefois la présence d'un mode de vibration situé à 1982 cm^{-1} , attribué à une liaison double cumulative $C=C=N$. Afin d'expliquer la présence d'une telle structure, intuitivement inattendue, un mécanisme de transfert d'hydrogène du carbone α au carbone γ (Fig. 4.1(a)) permettant la formation d'un groupe $C=C=N$ est invoqué [95].

Sur la surface $Ge(001)-2\times 1$, une étude infra-rouge n'a détecté qu'un seul mode d'adsorption pour le cyanure de vinyle, une géométrie comportant une liaison double cumulative [96]. L'obtention de cette géométrie a toutefois été interprétée comme une isomérisation du cyanure de vinyle par transfert d'un hydrogène du carbone α vers le carbone γ , à l'intérieur de la fiole contenant le produit et reliée à la chambre d'analyse, avant sa mise en contact avec la surface. Cependant, le même groupe d'auteurs a publié peu de temps après une étude de chemins réactionnels pour le cyanure de vinyle sur un dimère des surfaces $Ge(001)-2\times 1$ et $Si(001)-2\times 1$, donnant lieu à la formation d'une liaison double cumulative, plus favorable sur le silicium, et insistant sur le rôle du l'hydrogène α [67, 97].

Dans notre étude, la spectroscopie de photoémission, la spectroscopie d'absorption X, utilisées afin d'obtenir l'information nécessaire à la connaissance des liaisons chimiques formées, et de leur orientation par rapport à la surface, indiquent la formation de trois espèces lors de l'adsorption du

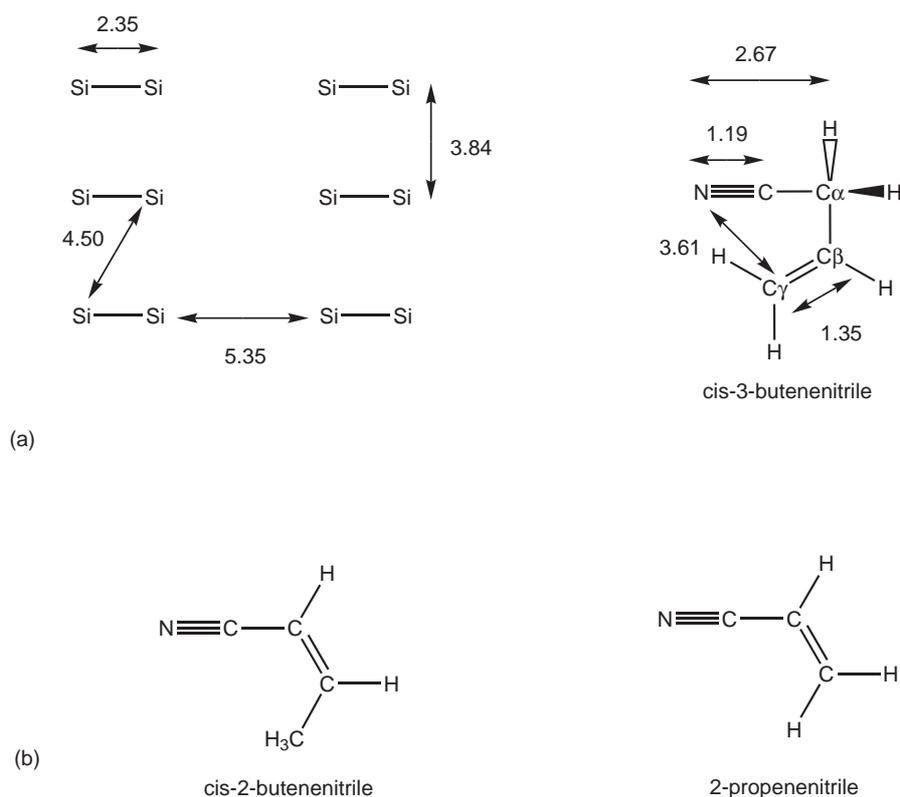


FIG. 4.1 – (a) Distances caractéristiques (en Å) de la surface reconstruite $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ comparées à celles du cyanure de vinyle (ou *cis*-3-butènenitrile). (b) Schéma du *cis*-2-butènenitrile (molécule conjuguée) et du 2-propènenitrile (molécule conjuguée). Dans le *cis*-3-butènenitrile l'hydrogène α est acide, et la distance $\text{C}_\gamma\text{-N}$ de 3.61 Å est proche de la distance entre deux dimères adjacents dans la même rangée (3.85 Å).

cyanure de vinyle sur la surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$. Une étude STM (à température ambiante et à basse température) permet ensuite de localiser le site d'adsorption et de déterminer les géométries présentes en surface. Le comportement cinétique des adsorbats est ensuite étudié par rendement Auger en temps réel.

4.2 Spectroscopies de photoémission N1s et NEXAFS au seuil N1s

Le spectre de photoémission de cœur du niveau N1s d'une surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$, exposée pendant 6000 s à une pression de cyanure de vinyle de 10^{-8} mbar à 300 K est donné figure 4.2. Nous verrons dans la partie consacrée à l'étude cinétique de l'adsorption, qu'une telle exposition sature la surface. Le spectre expérimental peut être décomposé en trois composantes N_a , N_b et N_c qui ont respectivement pour énergie de liaison 397.8 eV, 398.8 eV et 399.8 eV. Leur largeur à mi-hauteur (0.85 eV au total) suggère que ces structures correspondent chacune à un état chimique différent. Schwartz et Hamers [85] rapportent aussi trois états chimiques dans leur étude, et les résultats obtenus sont comparables aux leurs en ce qui concerne la photoémission.

Les spectres NEXAFS N1s d'une surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ exposée à des doses différentes de cyanure de vinyle sont donnés Fig. 4.3 et 4.4.

Dans la figure 4.3, le spectre NEXAFS a été mesuré après une exposition de 960 s à une pression de cyanure de vinyle de 2×10^{-8} mbar à 300 K. Un dichroïsme est clairement observé lorsque l'on

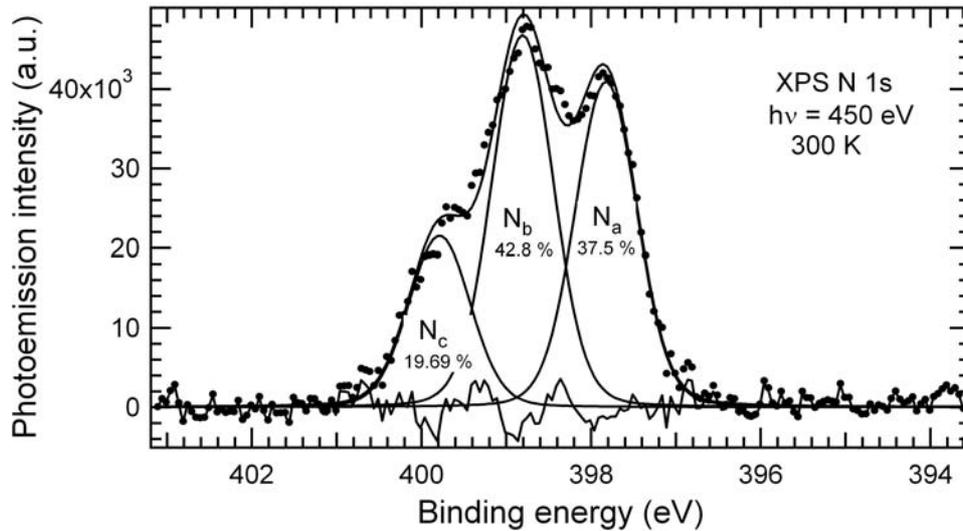


FIG. 4.2 – Spectre de photoémission $N1s$ (points) d’une surface $Si(001)-2\times 1$ exposée pendant 6000 s à une pression de cyanure de vinyle de 10^{-8} mbar à 300 K. Les fits correspondants (courbes continues) sont aussi données ainsi que le poids de chaque contribution. La composante gaussienne (respectivement lorentzienne) de largeur à mi-hauteur est de 0.8 eV (respectivement 0.1 eV).

compare les spectre mesurés en incidence normale ($\theta = 90^\circ$) et en incidence rasante ($\theta = 16^\circ$). Ceci est dû à l’orientation préférentielle des orbitales moléculaires des adsorbats sur la surface. Les règles de sélection dipolaire impliquent que l’intensité d’une transition NEXAFS est maximale lorsque le champ électrique de la source, polarisée linéairement, est parallèle à l’état final de type p, et nulle lorsqu’il est perpendiculaire.

Trois étroites résonances π^* sont mesurées à 397.4 (π_a^*), 398.6 (π_b^*) and 399.6 eV (π_c^*), suivies d’une structure plus large centrée autour de 402 eV ($\pi_{b'}^*$). π_a^* et π_b^* sont clairement contenues dans le plan de la surface, tandis que $\pi_{b'}^*$ est perpendiculaire au plan de la surface. π_c^* n’a pas de dichroïsme marqué.

Nous avons donc quatre structures NEXAFS correspondant à trois états chimiques différents pour l’azote. L’attribution des structures XPS et NEXAFS est basée sur les calculs réalisés pour le système parent, l’acétonitrile ($CH_3C\equiv N$) adsorbée sur la surface $Si(001)-2\times 1$. Nous rappelons les principaux résultats du chapitre Acétonitrile : le potentiel d’ionisation (PI) et les énergies des transitions NEXAFS $N1s$, ont été calculés dans le formalisme ΔKS pour quatre modes d’adsorption :

- une cycloaddition di- σ de type $Si-C=N-Si$
- une liaison double cumulative $Si-N=C=CH_2$
- un cyanométhyle libre $Si-CH_2-C\equiv N$
- et un cyanométhyle en liaison dative avec le silicium.

Les énergies calculées sont reportées dans le tableau 4.1. Le plus bas potentiel d’ionisation calculé correspond à la cycloaddition di- σ , suivie à 1.2-1.4 eV plus haut, du mode comportant une liaison double cumulative et du cyanométhyle libre. Le cyanométhyle en liaison dative avec le substrat est déplacé de 2.4 eV par rapport à la liaison $Si-C=N-Si$. Les blocs chimiques contenus dans l’acétonitrile adsorbé ont leurs équivalents dans le cyanure de vinyle adsorbé. On attribue donc les composantes obtenues expérimentalement N_a , N_b et N_c à la formation de liaisons $Si-C=N-Si$, $C=C=N$ et $C\equiv N$ en interaction dative avec le substrat. Les énergies des transitions NEXAFS mesurées dans le cas du cyanure de vinyle sont très proches de celles calculées pour l’acétonitrile et confirment l’attribution des composantes XPS $N1s$ (voir tableau 4.1).

La composante π_a^* du spectre NEXAFS est donc associée à la formation d’un cycle $Si-C=N-Si$,

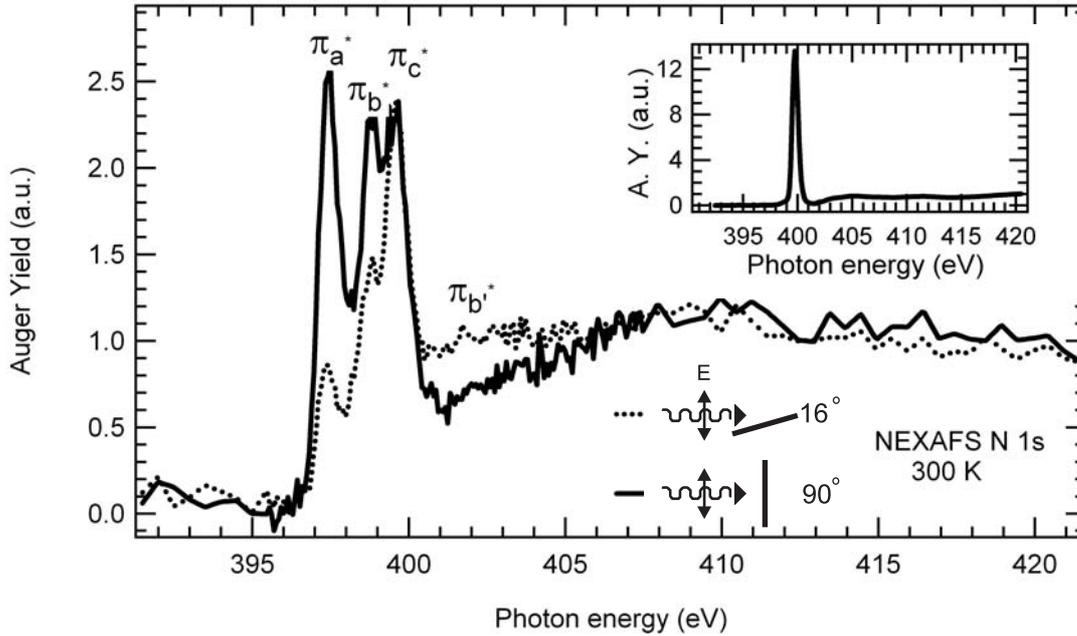


FIG. 4.3 – Spectres NEXAFS N1s d'une surface exposée pendant 960 s à une pression de 2×10^{-8} mbar à 300 K, mesurés en incidence normale ($\theta = 90^\circ$) et en incidence rasante ($\theta = 16^\circ$). Dans l'encart est donné le spectre NEXAFS N1s du solide moléculaire.

Acétonitrile (Calculs théoriques)			Cyanure de vinyle (Valeurs expérimentales)		
Bloc chimique	PI (eV)	NEXAFS (eV)	XPS Energie de liaison (eV)	NEXAFS Energie de photon (eV)	Attribution
Si-C=N-Si	403.3 (0) [†]	397.98	N _a 397.8 (0) [‡]	π_a^* 397.5	Si-C=N-Si
Si-N=C=C-CH ₂	404.5 (1.2) [†]	399.32 402.20	N _b 398.8 (1) [‡]	π_b^* 398.7 $\pi_{b'}^*$ 401.1	N=C=C
Si-CH ₂ -C≡N	404.7 (1.4) [†]	399.70			
-C≡N datif Si	405.7 (2.4) [†]	399.6 400.2	N _c 399.8 (2) [‡]	π_c^* 399.6	C≡N datif

TAB. 4.1 – Comparaison des potentiels d'ionisation et des transitions NEXAFS N1s calculés pour l'acétonitrile adsorbé sur la surface Si(001)-2×1, avec les valeurs d'énergies de liaison et des transitions NEXAFS N1s mesurées dans le cas du cyanure de vinyle. Les différences entre les potentiels d'ionisation calculés pour l'acétonitrile (indiquées par [†]) et les différences d'énergies de liaison mesurées (indiquées par [‡]) sont aussi données.

dont l'orbitale π^* est parallèle au plan de la surface. L'acétonitrile ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$) s'adsorbe aussi en formant un cycle Si-C=N-Si, et une intense transition NEXAFS N1s est mesurée à 397.7 eV [64, 98].

Les deux composantes π_b^* et $\pi_{b'}^*$ sont elles associées à une liaison double cumulative parallèle au plan de la surface (le dichroïsme des deux orbitales virtuelles et leur énergie de transition est tout à fait comparable au cas de l'acrylonitrile) [64]. Si l'existence d'une LDC est attestée par ces mesures, il est étonnant d'obtenir une telle structure C=C=N dans le cas d'une molécule non conjuguée. Lors d'une étude de l'adsorption du cyanure de vinyle sur une surface très proche de la notre, Ge(001)-2×1 [96], il fut conclu à une isomérisation à l'intérieur de la ligne de gaz, soit avant le dosage, du cyanure de vinyle (appelée encore cis-3-buténitrile) en cis-2-buténitrile (Fig. 4.1(b)), donnant naissance à un unique mode d'adsorption comportant une LDC. Afin de vérifier que l'existence de ce mode d'adsorption n'est

pas dû à une altération de la molécule, le spectre NEXAFS au seuil N1s du solide moléculaire de notre produit a été réalisé à 90 K (Encart de la figure 4.3). Le degré de conjugaison du cis-2-buténitrile étant comparable à celui de l'acrylonitrile (2-propénitrile, figure 4.1(b)), si le gaz introduit était du cis-2-buténitrile, la conjugaison devrait faire exploser la $\pi_{C\equiv N}^*$ en trois composantes. Le spectre NEXAFS du solide moléculaire ne comportant qu'une structure π^* correspondant aux composantes dégénérées d'une liaison triple $C\equiv N$, c'est bien l'adsorption du cyanure de vinyle qui est à l'origine d'une LDC.

Enfin la composante π_c^* , située à 399.6 eV est associée à un $C\equiv N$ en interaction avec un atome de silicium. En effet les calculs effectués pour la molécule d'acétonitrile indiquent que les transitions NEXAFS pour un $C\equiv N$ libre ou un $C\equiv N$ en interaction dative avec le silicium ont des énergies très proches, situées autour de 400 eV. La distinction entre les deux espèces ne peut pas être faite en NEXAFS, mais peut être faite en XPS puisque 1 eV sépare les PI calculés pour ces deux espèces. En effet, la donation électronique de l'azote vers le silicium déplace le potentiel d'ionisation d'un $C\equiv N$ datif vers une plus haute énergie par rapport à un $C\equiv N$ libre. Le faible dichroïsme mesuré en NEXAFS pour cette structure doit être pris en compte pour la modélisation de la géométrie d'adsorption.

4.3 Cinétiques en temps-réel en rendement Auger

Une surface saturée de cyanure de vinyle est susceptible d'évoluer dans le temps sous l'effet d'une exposition à la molécule. En effet à l'angle magique, c'est à dire pour une intensité NEXAFS indépendante de l'orientation des orbitales, un spectre NEXAFS pris après une exposition de 1080 s à 10^{-8} mbar, comparé au spectre NEXAFS de la même surface, mais ayant subi une exposition supplémentaire de 8000 s à 10^{-8} mbar, indique une diminution du pic π_a^* au profit du pic π_c^* (Fig. 4.4).

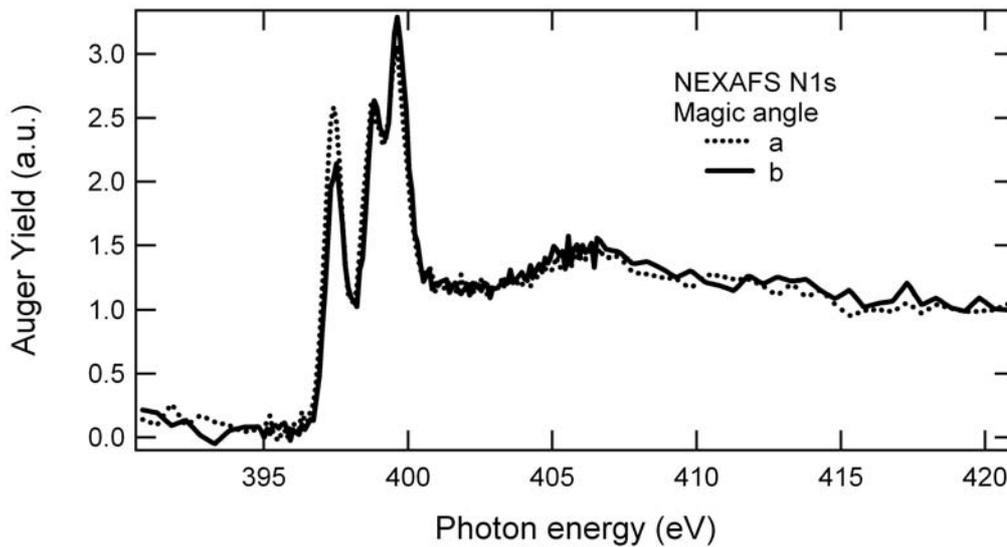


FIG. 4.4 – Spectres NEXAFS N1s mesurés à l'angle magique. La courbe (a) est mesurée à une pression de base de 10^{-10} mbar, après une exposition de 1080 s à 10^{-8} mbar; la courbe (b) est mesurée après une exposition supplémentaire de 8000 s à 10^{-8} mbar (temps total d'exposition 9080 s).

Après avoir constaté ce genre d'évolution, nous avons effectué des mesures en temps réel en rendement Auger, toujours à l'angle magique. Le résultat de ces mesures est donné figure 4.5, où sont données AY_a^{corr} , AY_b^{corr} , AY_c^{corr} et AY_{cont}^{corr} , mesurés respectivement aux énergies de photons correspondant aux transitions π_a^* (associée à Si-C=N-Si), π_b^* (C=C=N), π_c^* (C≡N) et à une mesure du continuum, proportionnel à la quantité d'azote sur la surface (mesuré à $h\nu=415$ eV).

Différentes mesures ont été faites:

1. Des expositions au gaz pendant 6000 s, sous une pression de 5×10^{-9} (courbe 4.5(a)), 10^{-8} (courbe 4.5(b)) et 3×10^{-8} mbar (courbe 4.5(c)).
2. Une exposition pendant 1080 s sous une pression de 10^{-8} mbar, interrompue pour mesurer le spectre NEXAFS (a) de la figure 4.4, puis après une exposition supplémentaire de 8000 s sous la même pression, pour mesurer le spectre NEXAFS (b) de la figure 4.4.
3. Enfin une exposition pendant 960 s sous une pression de 10^{-8} mbar, puis un arrêt du dosage et un retour à une pression de base de 10^{-10} mbar, pour examiner la cinétique d'une surface saturée par la molécule dans le vide résiduel de la chambre d'analyse (courbe 4.5(d)).

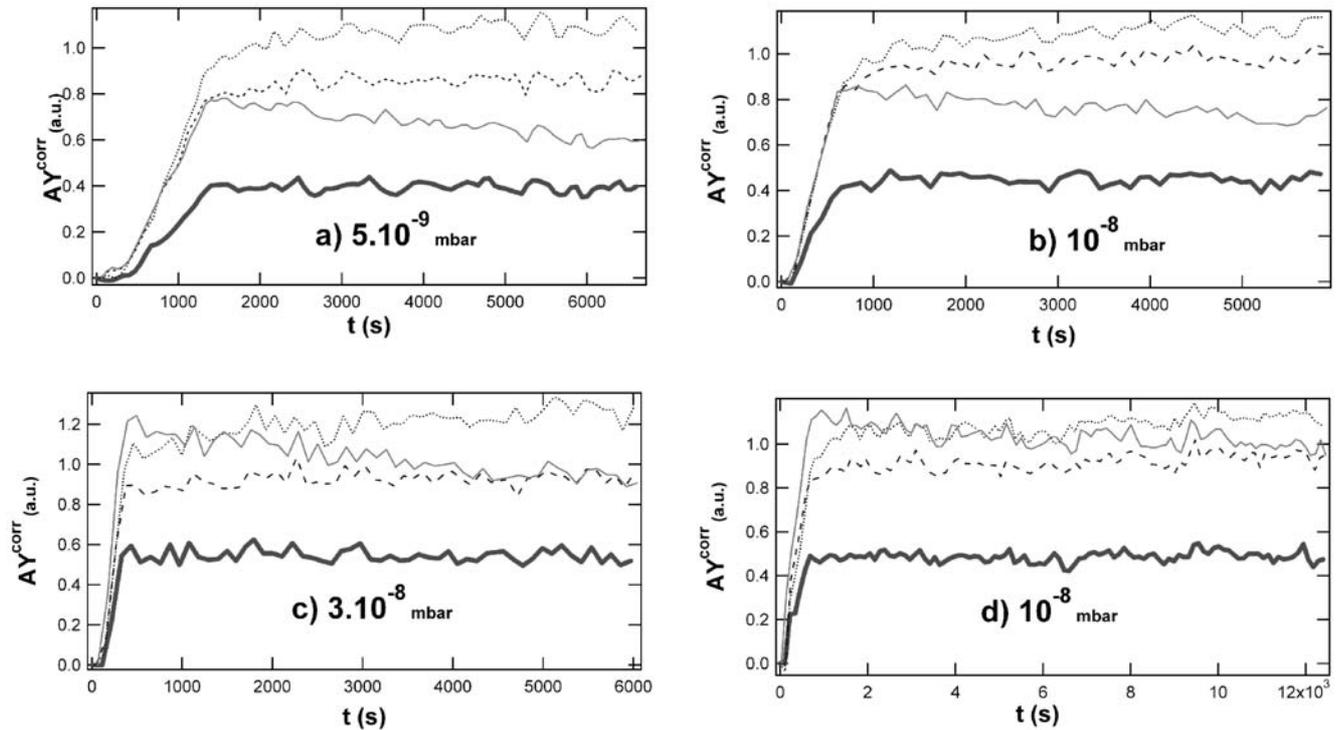


FIG. 4.5 – Cinétique en rendement Auger. Quatre structures sont suivies pendant les dosages: Le continuum (ligne épaisse continue), l'accrochage par les deux fonctions cyano+vinyl (ligne fine continue), la liaison double cumulative (ligne en pointillés), le $C \equiv N$ en interaction (ligne en points). La pression de cyanure de vinyle est indiquée pour chaque cinétique, et les conditions pour chaque dosage sont indiquées dans le texte.

Si on examine le comportement de AY_{cont}^{corr} , proportionnel à la quantité d'azote sur la surface, on constate que pour une pression donnée, l'adsorption d'azote sur la surface est constante jusqu'à la saturation. Ce comportement non Langmuirien suggère la présence d'un précurseur moléculaire sur la surface [91]. On peut définir un taux d'apparition d'azote sur la surface r_N (s^{-1}) pour caractériser la cinétique avant d'atteindre la saturation à τ_{sat} (tableau 4.2). Une interprétation est donnée par l'étape 1 de la figure 4.6. On peut noter que r_N croît de façon linéaire avec la pression de cyanure de vinyle, en accord avec le modèle du précurseur moléculaire [99].

Si on examine le comportement avec le temps des valeurs AY_a^{corr} , AY_b^{corr} et AY_c^{corr} des figures 4.5(a,b et c) correspondant aux expositions continues au gaz, avant la saturation, on constate que ces trois valeurs augmentent de façon linéaire avec le temps. Ceci signifie que chacun des trois modes d'adsorption fait intervenir un précurseur moléculaire, et que la constante de réaction du précurseur vers l'adsorbat (k_i) est du même ordre de grandeur dans les trois cas (étape 2 figure 4.6).

Dose (mbar×s)	5×10 ⁻⁹ (6000 s)	10 ⁻⁸ (6000 s)	3×10 ⁻⁸ (6000 s)	10 ⁻⁸ (960 s) + vide résiduel (9000 s)
r_N (s ⁻¹)	3.9×10 ⁻⁴	7.8×10 ⁻⁴	25.3×10 ⁻⁴	7.9×10 ⁻⁴
τ_{sat} (s)	1400	720	330	690
$K_{a\rightarrow c}$ (s ⁻¹)	5.2×10 ⁻⁵	3.2×10 ⁻⁵	4.7×10 ⁻⁵	9×10 ⁻⁶
$K_{a\rightarrow c}^{-1}$ (h)	5.3	8.6	5.9	30.4

TAB. 4.2 – Taux d'apparition d'azote sur la surface avant saturation (r_N), temps de saturation (τ_{sat}), inverse du temps ($K_{a\rightarrow c}$) et temps ($K_{a\rightarrow c}^{-1}$) caractéristiques de la transformation de a vers c pour t supérieur à τ_{sat} . Ces valeurs sont extraites des courbes de cinétiques en temps réel de la figure 4.5.

$\overset{\xi \times p}{M} \xrightleftharpoons[k_d]{} P$	(1) Physisorption d'un précurseur moléculaire P (p est la pression du gaz) et désorption vers la phase gaz (k_d est la constante de désorption de P)
$P + * \xrightarrow{k_i} C_i^*$, with $i=a, b, c$	(2) Chimisorption du précurseur moléculaire sur un site * avec formation des produits a, b and c (de constantes k_i)
$C_a^* + P \xrightarrow{k_{bi}} PC_a^*$	(3) Réaction bimoléculaire conduisant à la formation d'un complexe PC_a^* (de constante k_{bi})
$PC_a^* \xrightarrow{k_T} C_c^* + P$	(4) Transformation $a \rightarrow b$ à partir du complexe PC_a^* (de constante k_T)
$PC_a^* + P \xrightarrow{k_{ER}} C_a^* + P + P$	(5) Etape de type Rideal, où l'intervention d'un précurseur "chaud" fait disparaître le complexe PC_a^* (de constante k_{ER}).
$C_a^* \xrightarrow{k_{uni}} C_c^*$	(6) Transformation unimoléculaire directe $a \rightarrow c$ (de constante k_{uni})

FIG. 4.6 – Mécanisme de réaction du cyanure de vinyle sur la surface $Si(001)-2 \times 1$. M , P et * désignent respectivement une molécule de cyanure de vinyle dans sa phase gaz, un précurseur moléculaire physisorbé et un site de chimisorption. Les étapes 1 et 2 conduisent à la chimisorption des trois produits détectés par XPS et NEXAFS. Les étapes 3 à 5 décrivent la transformation $a \rightarrow b$ visible après saturation de la surface. Les étapes 3 et 4 sont nécessaires pour expliquer l'accélération de la transformation lorsque la surface est en contact avec le gaz. Un mécanisme de type Eley-Rideal est introduit pour interpréter l'absence de dépendance de $K_{a\rightarrow c}$ avec la pression (de 5×10^{-9} à 3×10^{-8} mbar). L'étape 6 est nécessaire pour expliquer la transformation unimoléculaire qui existe dans le vide résiduel (10^{-10} mbar).

Après la saturation, tandis que AY_b^{corr} demeure constant, AY_a^{corr} tend à décroître et AY_c^{corr} à augmenter. Cette transformation de $a \rightarrow b$ a lieu sans variation de la quantité totale d'azote sur la surface, c'est à dire sans désorption/adsorption mesurables. Les spectres NEXAFS de la figure 4.4 confirment cette évolution: l'espèce comportant une liaison Si-C=N-Si disparaît au profit de l'espèce comportant une liaison triple C≡N.

Pour des valeurs de $t > \tau_{sat}$, AY_a^{corr} peut être décrit par une fonction exponentielle décroissante du type:

$$AY_a^{corr} = AY_a^{corr}(\tau_{sat} \exp(-K_{a\rightarrow c}(t - \tau_{sat}))). \quad (4.1)$$

Les valeurs $K_{a \rightarrow c}$ sont reportés dans le tableau 4.2. A la différence de r_N qui croît avec la pression, $K_{a \rightarrow c}$ est quasiment constant (en tenant compte des erreurs sur la mesure) et égal à $4 \pm 1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Le temps caractéristique de transformation de a en c ($K_{a \rightarrow c}^{-1}$) peut donc être évalué à 7 heures. En revanche, sans exposition à la molécule, $K_{a \rightarrow c}$ a pour valeur 9×10^{-6} , et le temps caractéristique de transformation de a vers c est de 30 heures. Nous avons aussi vérifié que l'exposition de la surface saturée à l'oxygène n'induisait pas de transformation a \rightarrow c.

La transformation de l'espèce Si-C=N-Si (ou espèce C_a^*) est donc catalysée par la contact avec la molécule de cyanure de vinyle en provenance de la phase gazeuse. L'interaction d'une molécule physisorbée P avec l'espèce C_a^* pour former un complexe PC_a^* peut être envisagé (étape 3 de la figure 4.6), parallèlement avec une transformation de PC_a^* en C_c^* (étape 4 de la figure 4.6).

A partir de ces hypothèses, après la saturation, le taux de réaction $\frac{d}{dt}[C_a^*]$ est

$$\frac{d}{dt}[C_a^*] = -k_{bi}[P][C_a^*], \quad (4.2)$$

où $[P]$ est la concentration en surface en molécules physisorbées (précurseur). $K_{a \rightarrow c}$ peut alors être écrit sous la forme:

$$K_{a \rightarrow c} = k_{bi}[P]. \quad (4.3)$$

Si on considère que la concentration de P sur la surface est très faible (ce qui est un hypothèse raisonnable dans cette gamme de pression), alors $[P]$ est proportionnel à la pression p de cyanure de vinyle. $K_{a \rightarrow c}$ doit donc être proportionnel lui aussi à la pression, ce qui n'est pas observé expérimentalement dans la gamme de pression testée (de 5×10^{-9} à 3×10^{-8} mbar).

Le modèle nécessite donc l'intervention d'un autre mécanisme. Dans un processus de type Eley-Rideal, le complexe PC_a^* est détruit par des chocs avec des molécules physisorbées "chaudes" (étape 5 de la figure 4.6). A l'équilibre, la concentration $[PC_a^*]$ devient:

$$[PC_a^*] = \frac{k_{bi}[P][C_a^*]}{k_T + k_{ER}[P]}. \quad (4.4)$$

Le taux de transformation de a \rightarrow c satisfaisant la relation:

$$\frac{d}{dt}[C_a^*] = -\frac{d}{dt}[C_c^*] = -k_T[PC_a^*], \quad (4.5)$$

la constante $K_{a \rightarrow c}$ vaut

$$K_{a \rightarrow c} = \frac{k_{bi}k_T[P]}{k_T + k_{ER}[P]}. \quad (4.6)$$

Dans ce modèle, $K_{a \rightarrow c}$ devient indépendant de la pression p lorsque $k_T \ll k_{ER}[P]$ et devient

$$K_{a \rightarrow c} = \frac{k_{bi}k_T}{k_{ER}}. \quad (4.7)$$

Ceci pourrait en outre expliquer la transformation pseudo-unimoléculaire observée dans la gamme de pression étudiée (de 5×10^{-9} à 3×10^{-8} mbar).

Pour des valeurs de $k_T \gg k_{ER}[P]$, soit pour une très faible pression de cyanure de vinyle, $K_{a \rightarrow c}$ devient $k_{bi}[P]$, ce qui est similaire à l'étape 3 de la figure 4.6. La transformation très lente a \rightarrow c observée dans le vide résiduel pourrait être due à une très faible pression partielle de cyanure de vinyle. Toutefois une transformation unimoléculaire spontanée (étape 6 de la figure 4.6) ne peut pas être exclue.

4.4 Mesures STM

Si nous avons une bonne idée des fonctions chimiques présentes sur une surface Si(001)- 2×1 saturée de cyanure de vinyle, nous n'avons pas d'indication sur les sites d'adsorptions sur la surface, ni sur la

géométrie des modes d'adsorption. C'est pourquoi des mesures STM ont été réalisées sur ce système. Pour toutes les images STM, l'exposition au gaz s'est fait à 300 K, et les mesures ont été réalisées à 90 K ou 300 K.

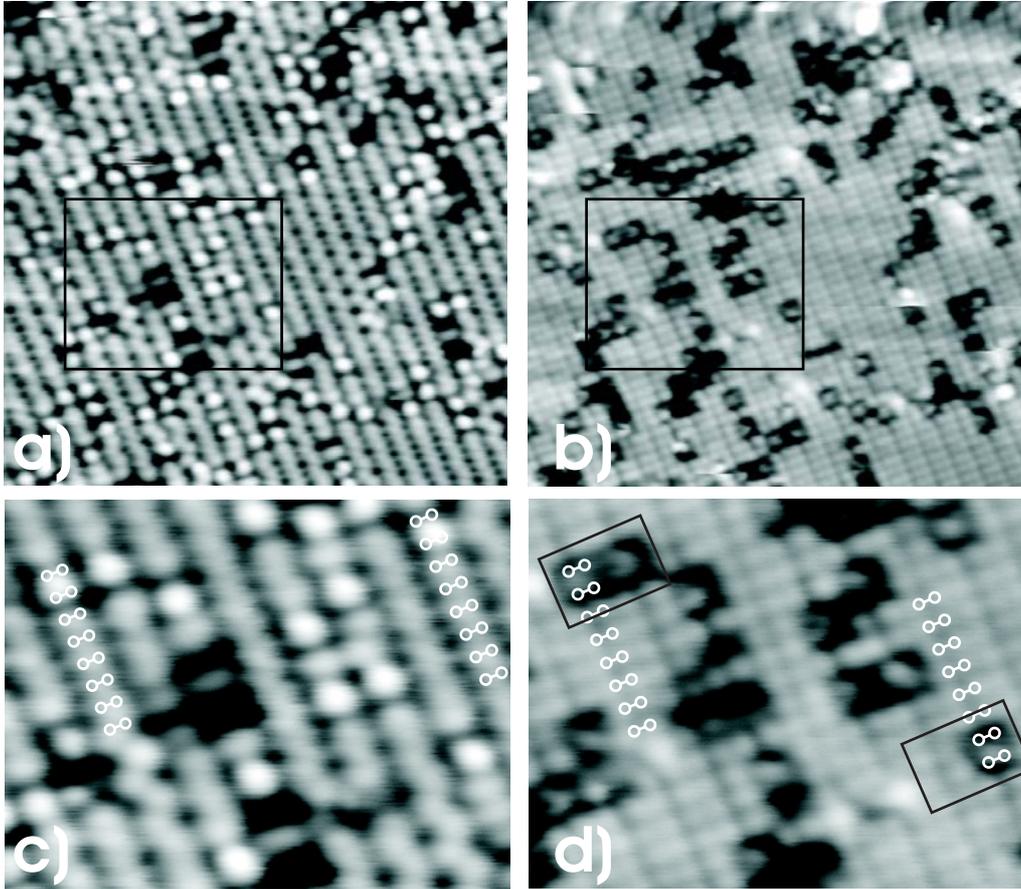


FIG. 4.7 – Images STM d'une surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ exposée au cyanure de vinyle à 300 K (5×10^{-9} mbar pendant 10 s). Les images sont obtenues sur une surface amenée à la suite du dosage à 80 K. (a) $V_b = -1.7$ V (états occupés); (b) $V_b = +1.7$ V (états vides). L'intensité appliquée est de 1 nA dans les deux cas.

Les figures 4.7 et 4.8 présentent des images STM d'une surface $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ non saturée, exposée à la molécule sous une pression de 5×10^{-9} mbar pendant 10s. Les images en états occupés (Fig. 4.7(a)) (respectivement états inoccupés (Fig. 4.7(b))) ont été obtenues avec une tension $V_b = -1.7$ V (respectivement $+1.7$ V), et un courant de 1 nA. Sur les figures 4.7(c) et (d) (zones agrandies des images respectives 4.7(a) et (b)), de petits cercles blancs indiquent la position des atomes de silicium. L'asymétrie statique des dimères à basse température est bien observée sur les images en états occupés, puisque la mesure est effectuée sous la température critique de transition dynamique/statique située à 120 K.

Sur les images en états occupés, les molécules adsorbées apparaissent sur la surface sous forme de taches rondes et blanches, situées au centre de deux dimères d'une même rangée, mais il est impossible de distinguer différents modes d'adsorption.

Sur les images en états inoccupés, les molécules apparaissent au centre d'un carré noir, indiquant une perte de charge sur les quatre atomes de silicium, et suggérant que les quatre atomes de silicium ont réagi avec la molécule. De plus, on peut observer deux empreintes moléculaires distinctes. Sur la figure 4.8, en haut, deux molécules adsorbées en forme de fer à cheval sont contiguës sur deux rangées de dimères adjacentes. Figure 4.8, en bas, une empreinte de forme triangulaire est observée.

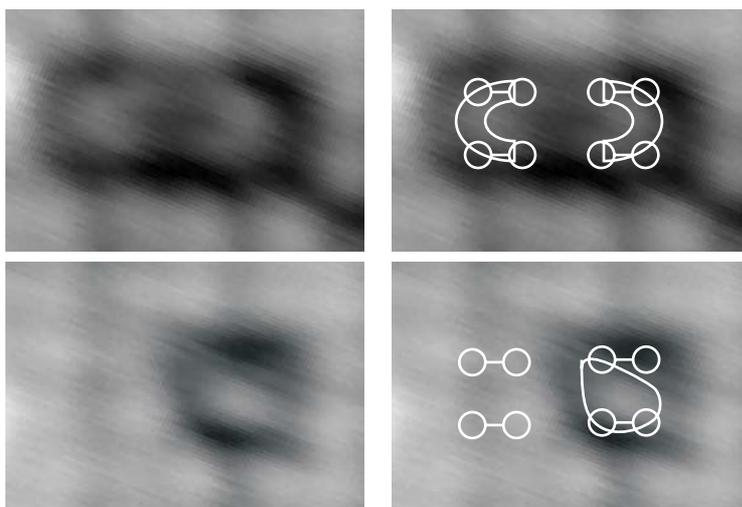


FIG. 4.8 – Zones agrandies (correspondant aux zones entourée de la figure 4.7(b)), montrant l'existence de deux modes d'adsorption: en haut le fer à cheval, en bas le triangle.

En considérant que tous les sites d'adsorption sont formés de deux dimères adjacents d'une même rangée et que tous les sites peuvent être occupés, le taux de couverture des images précédentes peut être évalué à 0.1 monocouche. Des images en états occupés ont été réalisées à 300 K pour des taux de couverture supérieurs, 0.5 monocouche (Fig. 4.9(a), 30s à 10^{-8} mbar, $V_b = -3$ V $I = 1$ nA) et une monocouche (Fig. 4.9(a), 120s à 10^{-8} mbar, $V_b = -2$ V $I = 0.3$ nA). Toutes les empreintes moléculaires sont situées entre deux dimères d'une même rangée (moins de 2% des empreintes apparaissent sur d'autres sites) et peuvent être ou non contiguës. Certains dimères intacts se retrouvent isolés entre ces empreintes moléculaires: l'adsorption, soit pour des raisons d'encombrement stérique ou de barrières d'activation, ne semble pas pouvoir avoir lieu sur un seul dimère.

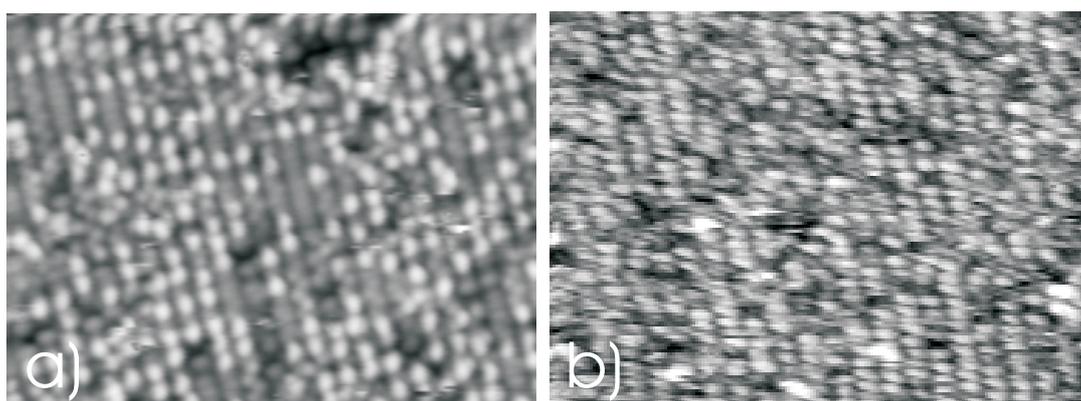


FIG. 4.9 – Images STM des états occupés d'une surface $Si(100)-2 \times 1$ exposée au 3-butènenitrile à 300 K. Les doses pour chaque image sont: (a) 30 s à 10^{-8} mbar, (b) 120 s à 10^{-8} mbar. Les images sont obtenues à 300 K pour (a) $I = 1$ nA, $V_b = -3$ V et (b) $I = 0.3$ nA, $V_b = -2$ V. Les empreintes moléculaires sont toutes localisée sur deux dimères adjacents de la même rangée. Deux sites d'adsorption peuvent être contigus.

4.5 Modélisation des géométries d'adsorption

L'information déterminante apportée par l'imagerie STM est que le cyanure de vinyle est adsorbée sur deux dimères adjacents d'une même rangée. Ceci réduit considérablement le nombre de modes d'adsorption envisageables, puisque les modes d'accrochage par une seule des fonctions chimiques de la molécule sont à éliminer.

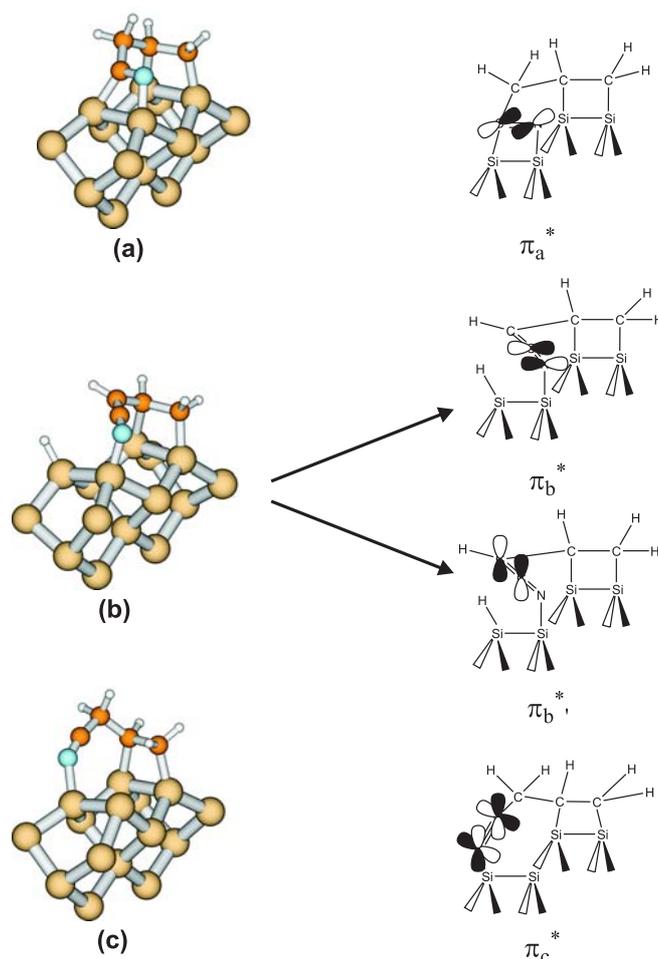


FIG. 4.10 – Géométries d'adsorption calculées [100] et schéma des orbitales virtuelles de type π attendues. (a) Pour une double cycloaddition, l'orbitale π_a^* est parallèle au plan de la surface. (b) Dans le cas d'une LDC et d'un monohydride, deux orbitales π_b^* et $\pi_b'^*$, mutuellement orthogonales sont formées. (c) Le $C\equiv N$ en liaison dative avec le silicium fournit une orbitale π_c^* , dont l'axe fait un angle de 55.6° avec la normale à la surface. Ceci explique l'absence de dichroïsme observé. Les hydrogènes terminaux ont été omis pour plus de clarté sur les images.

Le premier mode d'adsorption envisageable est un accrochage par ouverture des liaisons $C=C$ et $C\equiv N$ en cycles $Si-C-C-Si$ et $Si-C=N-Si$, chacune sur un dimère. La géométrie calculée correspondante est donnée Fig. 4.10(a) [100]. Ceci est consistant avec les données XPS, avec les données IR qui confirment la réaction du $C=C$ avec la surface [85], et avec le dichroïsme observé sur le spectre NEXAFS N1s (Fig. 4.3), puisque dans cette géométrie, la liaison π_a^* est parallèle au plan de la surface (Fig. 4.10(a)). Nous associons ce mode d'adsorption à l'empreinte en forme de fer à cheval (4.8) observée en STM.

Le deuxième mode d'adsorption, comportant une liaison double cumulative attestée en IR [85], ainsi que par nos données XPS et NEXAFS, doit aussi se former sur deux dimères. Dans la mesure où

les dimères de silicium ne semblent plus comporter de liaisons pendantes, une géométrie comportant l'accrochage du groupe C=C sur un premier dimère, l'établissement d'une liaison entre l'atome d'azote et une liaison pendante du deuxième dimère et nécessitant le transfert d'un hydrogène α (issu d'un carbone acide) vers la liaison pendante restant du deuxième dimère. Dans cette géométrie, la liaison double cumulative est parallèle au plan de la surface. Les deux orbitales moléculaires associées aux transitions NEXAFS sont donc parallèles (π_b^* , Fig. 4.10(b)) ou perpendiculaires (π_c^* , Fig. 4.10(b)) au plan de la surface. Le système π de la liaison double cumulative étant situé sur la diagonale du "carré" formé par les dimères, nous associons cette géométrie à l'empreinte triangulaire de la figure 4.8.

Le troisième mode d'adsorption doit contenir un C \equiv N en interaction avec la surface d'après les résultats XPS et NEXAFS. De plus, le faible dichroïsme du pic NEXAFS indique soit une orientation aléatoire du groupe C \equiv N, soit que l'axe du CN fait avec la normale à la surface un angle proche de l'angle magique (54.7°). Un mode d'adsorption envisageable est celui d'une molécule non-dissociée en cycloaddition par son groupe C=C sur un dimère, et le groupe cyano donnant sa paire non-liante à un atome de silicium d'un autre dimère de la même rangée. L'angle entre le groupe C \equiv N et la normale à la surface (Fig. 4.10(c)) est de 55.6°, soit proche de l'angle magique ce qui est compatible avec le faible dichroïsme observé pour la transition π_c^* .

Les cinétiques en rendement Auger indiquent que l'accrochage par les deux fonctions C=C et C \equiv N (fer à cheval, Fig. 4.10(a)) est instable et qu'il y a reformation d'un C \equiv N. La transformation spontanée d'une géométrie vers l'autre peut indiquer que cette dernière est plus favorable en énergie. Mais la situation est probablement plus complexe puisque la transformation est accélérée par la présence de la molécule. Dans l'étude cinétique, nous avons considéré le rôle des molécules physisorbées sur la surface (précurseur moléculaire) pour interpréter nos résultats. Figure 4.11 est proposé un mécanisme dans lequel le Si-C=N-Si est transformée en C \equiv N en interaction dative avec le silicium.

Nous proposons qu'il existe un espace suffisant pour qu'une molécule de cyanure de vinyle en phase gaz opère une attaque nucléophile sur l'atome Si $_{\#1}$ chargé positivement (Fig. 4.11(a)). Le déplacement chimique mesuré en XPS pour le bloc Si-C=N-Si, de 1 eV vers les basses énergies de liaison par rapport au C \equiv N libre, suggère en effet un caractère chargé et positif pour le Si $_{\#1}$ lié à l'azote. Un complexe est alors formé (Fig. 4.11(b)) comme le suggèrent les cinétiques. La liaison dative formée par le groupe C \equiv N sur l'atome Si $_{\#2}$ cause ensuite un transfert de charge vers l'atome Si $_{\#1}$, et la molécule de cyanure de vinyle supplémentaire est alors repoussée.

4.6 Conclusion

Les spectres XPS N1s et NEXAFS N1s du cyanure de vinyle chimisorbée à 300 K indique la coexistence de trois modes d'adsorption sur la surface Si(001)-2 \times 1, caractérisés par les blocs Si-C=N-Si, C=C=N et C \equiv N en interaction dative avec le silicium. Nous avons vérifié que la formation de la liaison double cumulative n'était pas due à un artefact de l'expérience (isomérisation du produit dans la ligne de gaz) en mesurant le spectre NEXAFS N1s du cyanure de vinyle condensé. Les images STM indiquent au moins deux modes d'adsorption différents sur la surface. Les sites d'adsorption sont composés de deux dimères adjacents d'une même rangée et la très bonne résolution des images obtenues permet de séparer les deux empreintes observées en un fer à cheval et un triangle, attribués à une adsorption du cyanure de vinyle par ses deux fonctions C=C et C \equiv N, et à une adsorption menant à la formation d'une liaison double cumulative C=C=N ou d'une liaison C \equiv N en interaction avec le silicium. Le rôle de molécules physisorbées est discuté pour expliquer la transformation d'un Si-C=N-Si en C \equiv N datif.

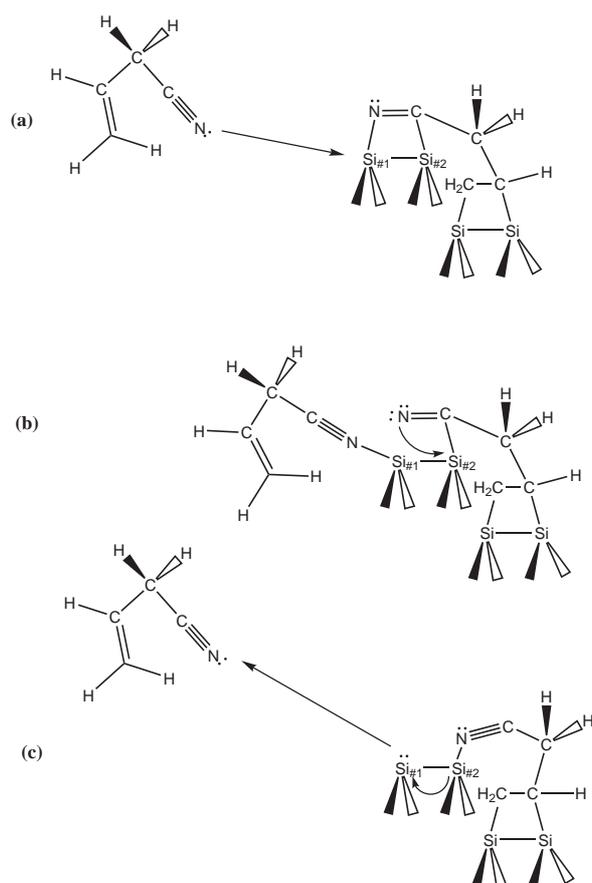


FIG. 4.11 – (a) Attaque nucléophile sur l'atome de silicium $Si_{\#1}$ (déficient en électron en raison d'un transfert de charge en direction du CN) par une molécule physisorbée. (b) Formation du complexe. (c) Le $C\equiv N$ forme une liaison dative avec le $Si_{\#2}$. Une paire d'électron est alors transférée vers $Si_{\#1}$, causant le départ de la molécule supplémentaire.

Troisième partie
Etude comparative

Chapitre 1

Signatures XPS et NEXAFS

La comparaison des résultats obtenus pour nos quatre molécules, l'acrylonitrile, le cyanure de vinyle, l'acétonitrile et le benzonitrile, permet de dresser un tableau des signatures XPS N1s et NEXAFS N1s des différents blocs formés lors de l'adsorption sur la surface de silicium.

1.1 Le bloc Si-C=N-Si

Le mécanisme de formation du bloc Si-C=N-Si est l'ouverture d'une liaison triple C≡N sur un dimère de silicium. On retrouve la signature de ce mode d'accrochage pour les quatre molécules (Fig. 1.1). Toutefois ce mode est très minoritaire dans le cas de l'acrylonitrile.

L'énergie de liaison (XPS) de l'azote 1s dans cette configuration est trouvée aux alentours de 397.8 eV. La signature NEXAFS de ce bloc est très claire: une transition fortement dichroïque, polarisée dans le plan de la surface, et située à 397.5 ± 0.3 eV, due à une $\pi_{C=N}^*$ parallèle au plan de la surface. Une σ_{Si-N}^* très prononcée est aussi visible dans le cas de l'acétonitrile à 398.8 eV. Cette structure est moins visible dans le spectre NEXAFS du benzonitrile ou du cyanure de vinyle car d'autres transitions π^* se superposent à celle-ci.

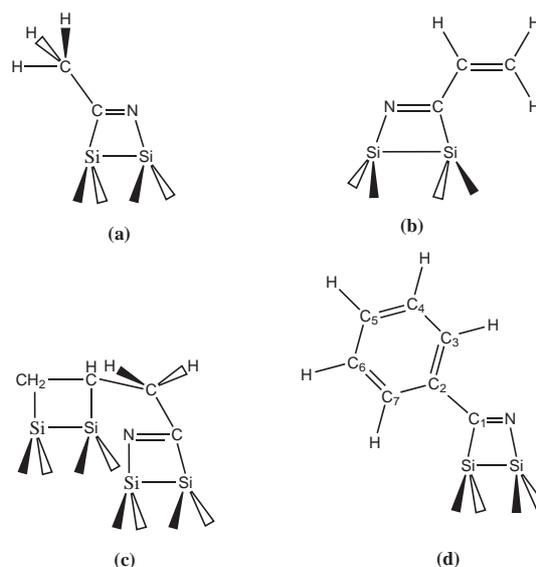


FIG. 1.1 – Le bloc C=N se est formé lors de l'adsorption de l'acétonitrile (a), de l'acrylonitrile (b), du cyanure de vinyle (c) et du benzonitrile.

1.2 Le bloc C=C=N

Deux mécanismes de formation d'une liaison double cumulative C=C=N ont été proposés. Pour l'acrylonitrile une réaction dipolaire 1,4 est permise par la conjugaison de la molécule (Fig. 1.2(a)). Dans le cas du cyanure de vinyle, un carbone aliphatique empêche le déplacement de liaison, toutefois une liaison C=C=N a aussi été mise en évidence. Dans ce cas c'est la nature acide d'un carbone α , qui permet le transfert d'un hydrogène α vers la surface et une réorganisation interne des électrons (Fig. 1.2(b)).

La signature XPS N1s de cette structure est située aux environs de 398.8 eV. En NEXAFS, la liaison double cumulative est caractérisée par ses deux composante π^* orthogonales entre elles et situées à 398.8 eV pour la composante la plus intense et 401.5 eV pour la composante la plus faible.

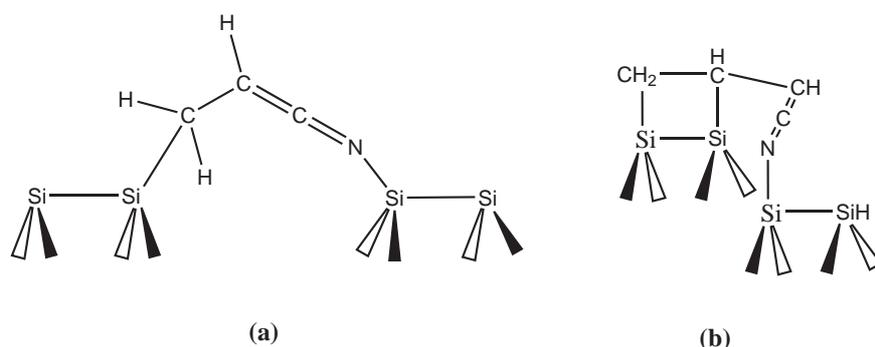


FIG. 1.2 – Le bloc C=C=N est formé lors de l'adsorption de l'acrylonitrile (a) et du cyanure de vinyle (b).

1.3 Le bloc non conjugué C≡N libre

Le C≡N est observé intact dans le cas de l'acrylonitrile et de l'acétonitrile adsorbés et résulte de l'accrochage par d'autres fonctions chimiques présentes sur les molécules. Dans le cas de l'acétonitrile, c'est le caractère acide de son hydrogène α , qui transféré sur le silicium permet la création d'un cyanométhyl (Fig. 1.3(a)). Dans le cas de l'acrylonitrile, c'est l'ouverture de la double liaison C=C par cycloaddition sur un dimère de silicium qui permet un mode d'adsorption laissant un C≡N libre dont l'axe fait un angle proche de 50° avec la normale à la surface (Fig. 1.3(b)).

La signature XPS d'un C≡N libre a été trouvée à la même position que celle d'une liaison C=C=N, et est située autour de 398.8 eV. En NEXAFS, la signature de la $\pi_{C\equiv N}$ se trouve à 399.8 eV et présente un dichroïsme peu marqué dans les deux cas. Dans le cas de l'acétonitrile, le cyanométhyl formé peut tourner librement autour de sa liaison Si-C. Le signal NEXAFS, moyenné sur les différentes positions du C≡N, ne présente donc pas de caractère dichroïque. Pour l'acrylonitrile en revanche, c'est l'orientation de la liaison C≡N, dont l'axe est situé à l'angle magique (54.7°) par rapport à la normale à la surface, qui en raison de la symétrie d'ordre quatre de la surface Si(001)- 2×1 bi-domaine, rend le signal NEXAFS non dichroïque.

1.4 Le bloc C≡N en interaction dative avec le silicium

L'azote d'un groupe C≡N présentant une paire non liante, et la surface de silicium comportant des site électrophile (atomes bas des dimères), il est possible de créer une liaison dative: la paire non-liante de l'atome d'azote fournit les électrons nécessaires à l'établissement de la liaison chimique. Ce type de

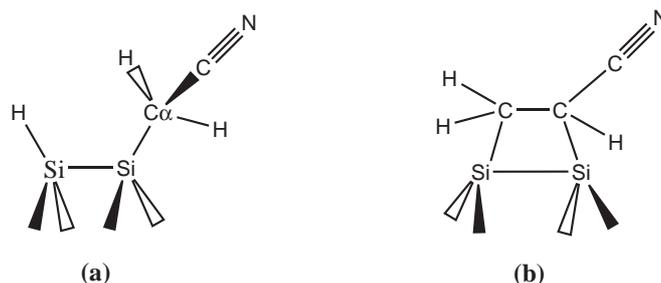


FIG. 1.3 – Le C≡N est observé lors de l'adsorption dissociative de l'acétonitrile sous forme de cyanométhyl (a) et lors de l'adsorption de l'acrylonitrile par son groupe C=C.

liaison est mis en évidence dans le cas du cyanure de vinyle, qui, accroché sur un dimère de silicium par son groupe C=C a son groupe C≡N en interaction dative avec le silicium d'un dimère voisin (Fig. 1.4).

En XPS, le transfert de charge de l'atome d'azote vers le silicium déplace l'énergie de liaison de son niveau N 1s à plus haute énergie. Le C≡N datif est donc situé à 399.8 eV soit 1 eV au dessus d'un C≡N non interagissant. En NEXAFS, les spectres calculés pour l'acétonitrile en liaison dative et un cyanométhyl datif présentent des caractères très différents dépendant de l'angle \widehat{SiNC} . Pour un angle \widehat{SiNC} proche de 180°, le nuage électronique de la triple liaison est peu modifié par la liaison dative, les deux π^* sont dégénérée en énergie et le spectre NEXAFS correspondant est composé d'une seule transition située à 400.3 eV. Pour un angle de 125° dans le cas du cyanométhyl datif, le calcul NEXAFS indique une levée de dégénérescence des deux niveaux π^* et le spectre NEXAFS est composée de deux structures orthogonales entres elles et situées à 399.6 et 400.2 eV. Le cyanure de vinyle est une situation intermédiaire avec un angle de 150°, qui ne permet visiblement pas le splitting des composantes NEXAFS. On trouve donc expérimentalement une unique composante à la même position que celle d'un C≡N non interagissant.

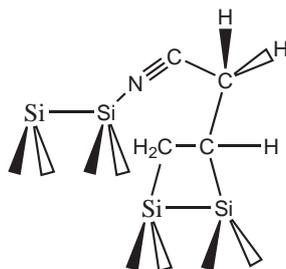


FIG. 1.4 – La liaison dative n'est observée expérimentalement que pour le cyanure de vinyle accrochée par son groupe C=C.

1.5 Le bloc conjugué C=C-C≡N

Le groupe conjugué C=C-C≡N est présent dans la molécule d'acrylonitrile à l'état libre (Fig. 1.5(a)), mais aussi dans le benzonitrile adsorbé par deux des atomes de carbone opposés de son cycle phényle (carbones 3 et 6), laissant au groupe C≡N la possibilité d'une conjugaison avec le système π des carbones 2 et 7 (Fig. 1.5(b)).

La signature XPS d'un C≡N conjugué, diffère peu de celle d'un C≡N non conjugué et est trouvée expérimentalement à 399.3 eV d'énergie de liaison. En NEXAFS en revanche, la conjugaison conduit

à la formation de trois niveaux π^* mesurés à 399.3, 399.9 et 402.5 eV, le niveau intermédiaire étant orthogonal aux deux autres de même symétrie.

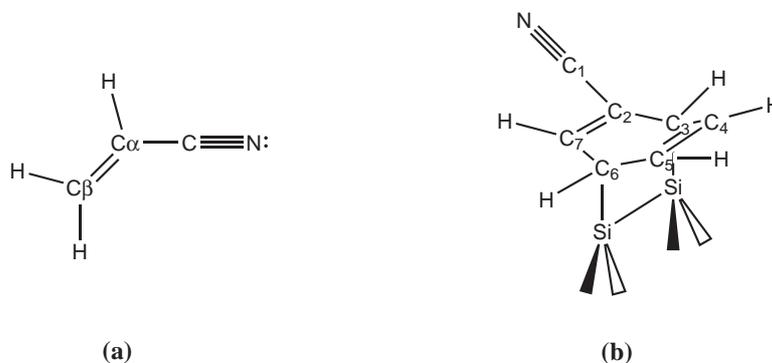


FIG. 1.5 – Le bloc $C=C-C\equiv N$ présent dans la molécule d'acrylonitrile (a) est mis en évidence lors de l'adsorption du benzonitrile par ses atomes de carbone 3 et 6 (b).

1.6 Signatures chimiques des spectres XPS et NEXAFS

Le tableau 1.1 résume les valeurs moyennes d'énergie de liaison et des transitions NEXAFS observées (ou calculées) en fonction de l'environnement chimique de l'adsorbat.

Bloc chimique	XPS	NEXAFS
C=N	397.8 (0)	$\pi_{C=N}^*$ à 397.8
C=C=N	398.8 (+1)	Deux $\pi_{C=C=N}^*$ orthogonales à 398.8/401.5
C≡N	398.7 (+1)	$\pi_{C\equiv N}^*$ autour de 400
C≡N / $\widehat{SiCN} \sim 180^\circ$	399.8 (+2)	$\pi_{C\equiv N}^*$ autour de 400
C≡N / $\widehat{SiCN} \sim 120^\circ$	399.8 [†] (+2)	$\pi_{C\equiv N}^*$ splittée 399.6/400.2 [†]
C≡N conjugué	399.3 (+1.5)	Trois π^* à 399/400/402

TAB. 1.1 – Energies de liaison et transitions NEXAFS moyennes (en eV) associées à leur environnement chimique. Entre parenthèses est donné l'écart moyen des énergies de liaison par rapport à une liaison C=N. [†]Le C≡N en interaction avec le silicium, avec un angle \widehat{SiCN} très inférieur à 180° n'a pas été observé expérimentalement.

Les spectres comparés XPS N1s et NEXAFS N1s sont donnés respectivement dans les figures 1.6 et 1.7.

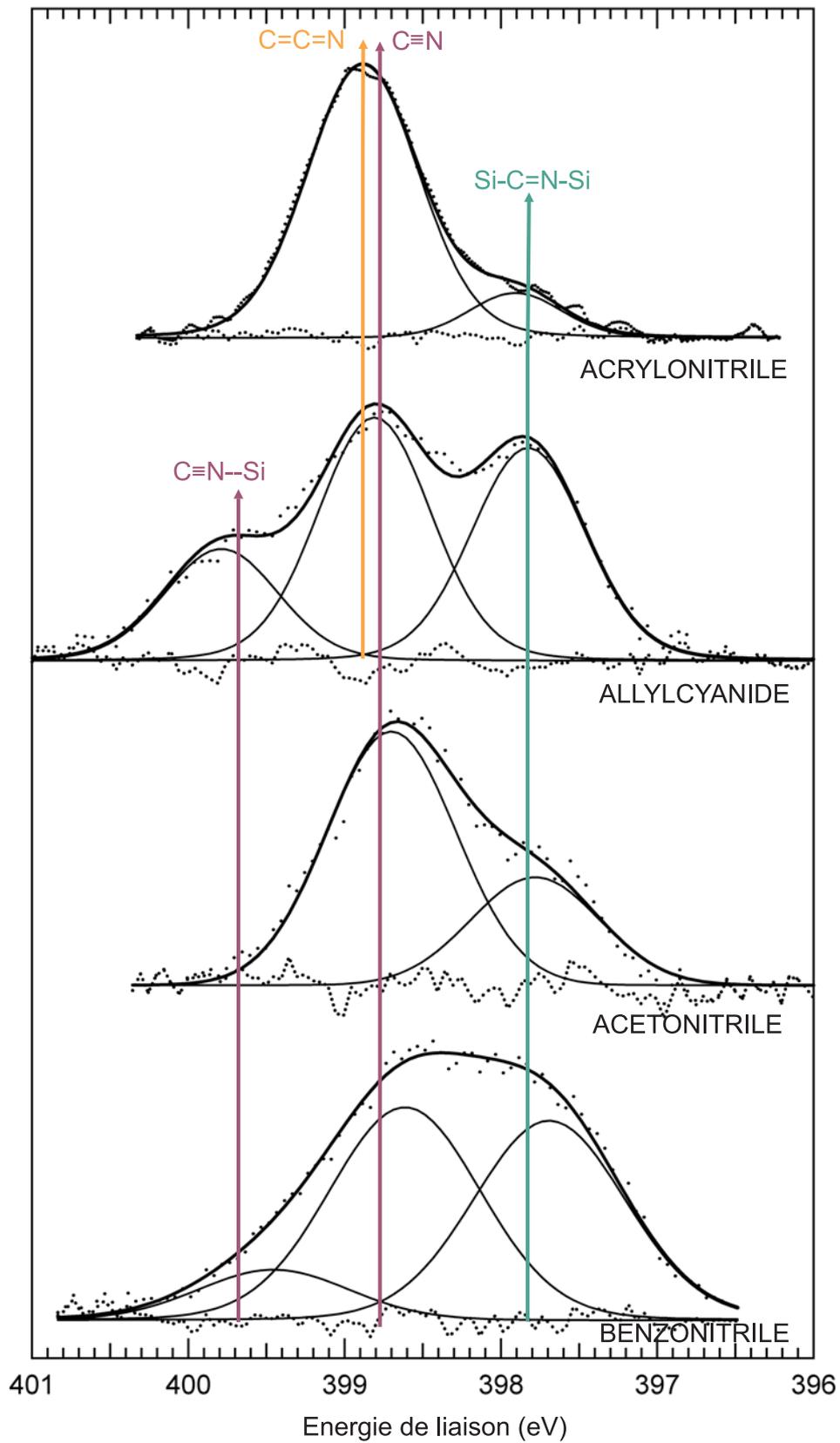


FIG. 1.6 – Spectres XPS N1s comparés de l'acrylonitrile, du cyanure de vinyle, de l'acétonitrile et du benzonitrile avec attribution des structures.

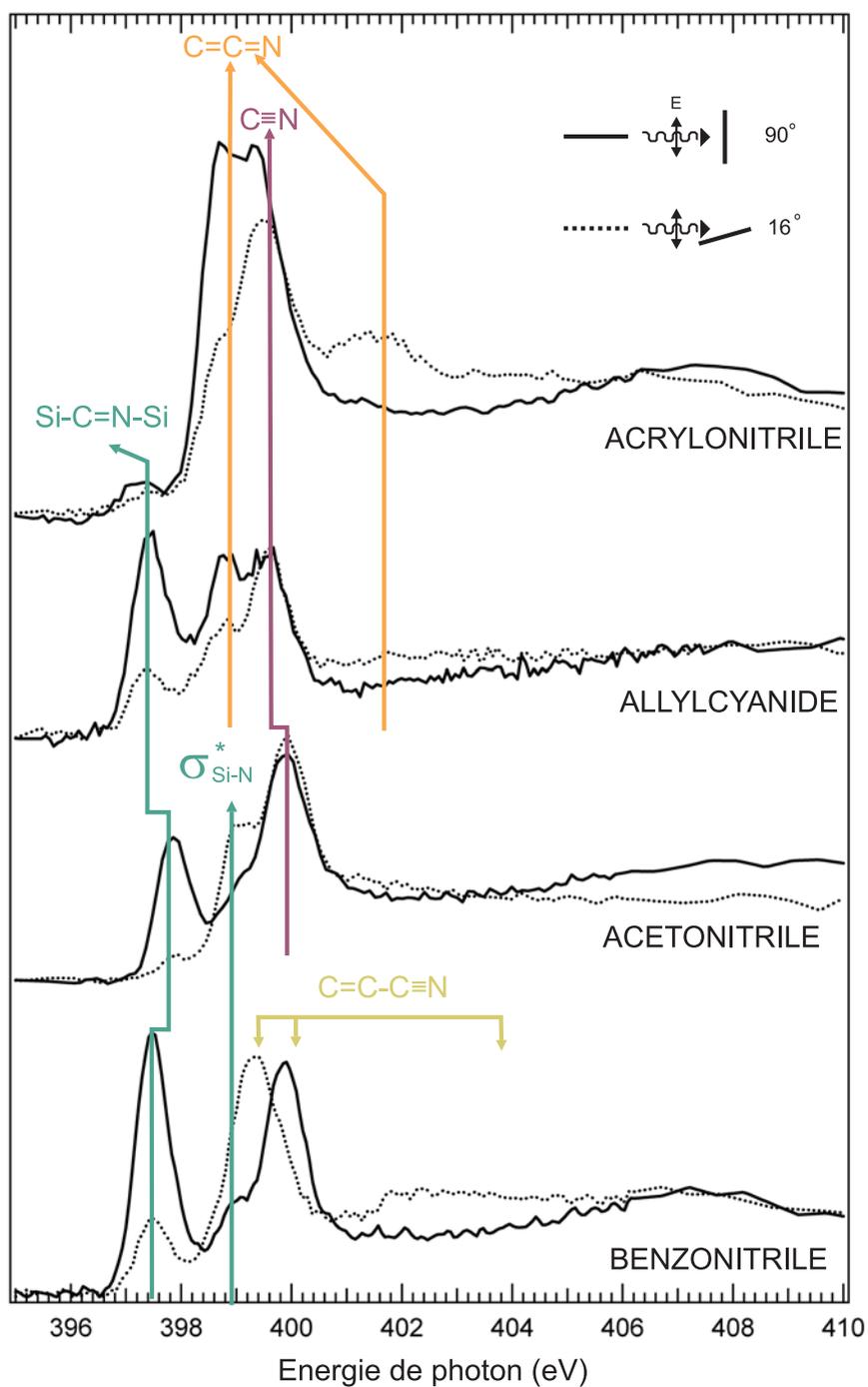


FIG. 1.7 – Spectres NEXAFS N1s comparés de l'acrylonitrile, du cyanure de vinyle, de l'acétonitrile et du benzonitrile avec attribution des structures.

Chapitre 2

Réactivité et sélectivité des modes d'adsorption

La comparaison des résultats obtenus pour les différentes molécules permet de rationaliser le processus d'adsorption, en mettant en évidence les principaux acteurs de la réaction chimique.

2.1 Mécanismes réactionnels

Les quatre molécules étudiées ont pour point commun une liaison triple $C\equiv N$ (Fig. 2.1). L'ajout de fonctions supplémentaires allyl ou phényl, conjuguées ou non au $C\equiv N$, ouvre de nouvelles voies de réaction sur la surface.

Le caractère zwitterionique des dimères de la surface $Si(001)-2\times 1$, ainsi que la faible barrière énergétique entre les reconstruction $p(2\times 2)$ et $c(4\times 2)$, favorisent les réactions dont les précurseurs comportent une séparation de charge, sur un ou plusieurs dimères (Fig. 2.1).

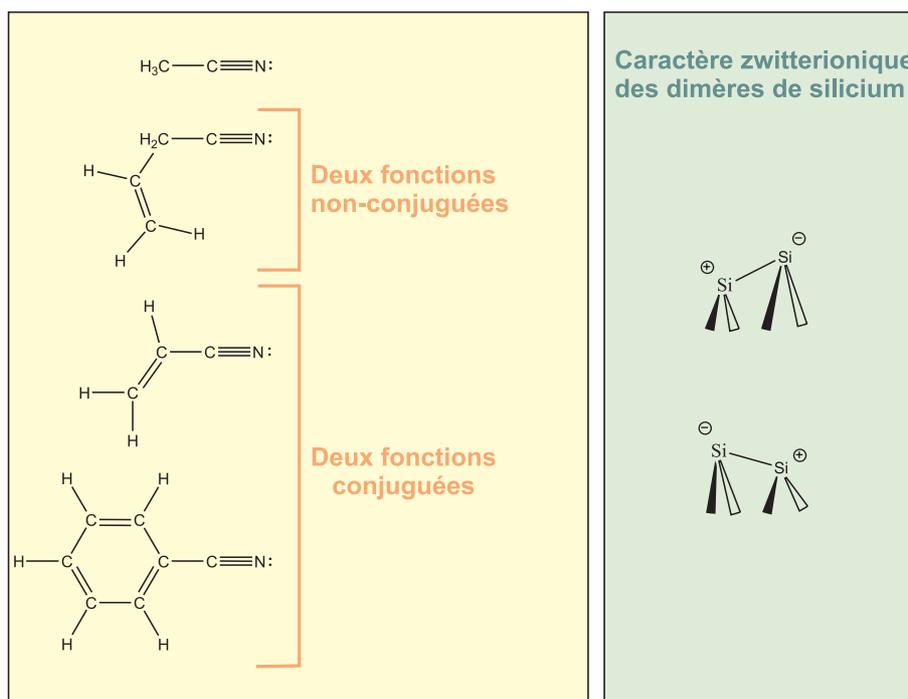


FIG. 2.1 – Réactifs mis en jeu lors du processus d'adsorption.

La chimie organique fournit le cadre des réactions possibles lors de l'adsorption d'une molécule sur la surface (Fig. 2.2):

- La paire non-liante portée par l'azote de la fonction $C\equiv N$ offre tout d'abord la possibilité d'établir une liaison dative avec un site électrophile de la surface de silicium.
- L'ouverture d'une liaison π du $C\equiv N$ permet la formation de liaisons di- σ , dont le chemin réactionnel reste à discuter.
- L'acidité des hydrogènes du carbone α , causée par un transfert de charge vers le groupe $C\equiv N$ accepteur, favorise la dissociation de la molécule, et peut conduire à une réorganisation électronique du système.
- La présence d'un groupe allyl ou phényl permet la création de liaisons di- σ .
- La conjugaison d'une molécule permet une réorganisation électronique. Dans le cas de l'acrylonitrile, l'existence d'une forme mésomère autorise une addition 1,4 dipolaire.

1. Paire non-liante de N	liaison dative
2. Liaison triple CN	di- σ
3. Acidité du H α	dissociation
4. Allyl ou phényl	di- σ
5. Conjugaison	1,4 dipolaire

FIG. 2.2 – Fonctions chimiques et réaction associées inspirées par la chimie organique.

Sur l'ensemble des molécules étudiées, les cinq types de réaction décrites par la chimie organique sont observées.

2.2 Sélectivité des modes d'adsorption

Quelques remarques s'imposent sur la sélectivité des modes d'adsorption. En effet, nombre de modes d'adsorption qu'autorisent les règles de la chimie organique ne sont pas observés expérimentalement. Il existe par exemple pour le benzonitrile, onze géométries non-dissociatives possibles, en ne considérant qu'un seul dimère ou deux dimères adjacents d'une même rangée. Pour chacune des molécules étudiées, seul un petit nombre de géométries est observé (Fig. 2.3). Peut-on alors tirer de nos résultats des règles de sélection des modes d'adsorption? Quels sont les rôles respectifs de la cinétique et de la thermodynamique? Quelle est l'influence du taux de couverture sur l'adsorption?

2.2.1 Critères cinétiques

La formation d'une liaison di- $\sigma_{C=N}$ est observée dans tous les cas à 300 K (Fig. 2.3(a)). Ce mode d'adsorption est toutefois minoritaire dans le cas de l'acrylonitrile. A 90 K, seul ce mode d'adsorption a été observé pour les molécules d'acétonitrile [63] et de benzonitrile [78]. Ceci semble indiquer une faible barrière d'activation ou une absence de barrière d'activation pour cette réaction. Mui et al. [67] calculent pourtant pour l'acétonitrile et l'acrylonitrile, une barrière d'énergie de formation d'une di- $\sigma_{C=N}$ à partir de molécules en liaison dative par l'azote, de 0.43 eV et 0.35 eV respectivement. Ces valeurs supérieures à 25 meV, l'énergie thermique à 300 K, suggèrent soit que le mode de calcul surestime les barrières de réaction, soit que le chemin réactionnel est différent de celui proposé.

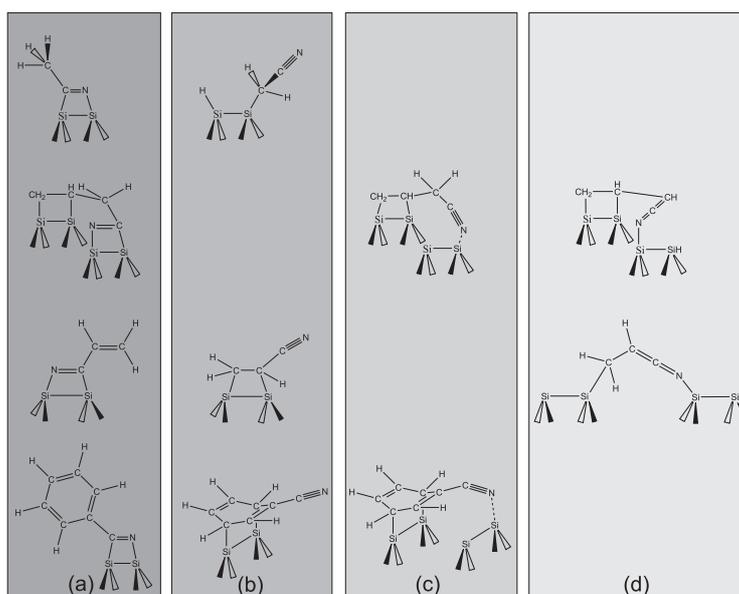


FIG. 2.3 – Modes d'adsorption observés expérimentalement pour l'acétonitrile, le cyanure de vinyle, l'acrylonitrile et le benzonitrile. Ces modes peuvent être regroupés en fonction de la nature de l'environnement de l'azote: (a) $di-\sigma_{CN}$, (b) CN libre, (c) CN datif et (d) $C=C=N$.

La liaison dative par l'azote n'est observée que lorsque la molécule est adsorbée par une autre de ses fonctions chimiques (Fig. 2.3(c)), indiquant soit une faible barrière énergétique de désorption quand la liaison dative est le seul point d'ancrage, soit que la liaison dative est un état intermédiaire vers d'autres modes d'adsorption plus stables. De nombreuses études théoriques utilisent l'approche en liaison dative par l'azote, pour initier l'accrochage d'une molécule [67, 70, 101, 102]. Cependant, le rôle central accordé à la liaison dative dans la littérature, comme état intermédiaire conduisant vers des modes d'adsorption plus stables, est remis en question par Miotto et al.[68]. Leurs calculs (DFT périodique) semblent en effet indiquer que toute tentative de plier l'acétonitrile en liaison dative sur une surface $Si(001)-2\times 1$ conduit à la désorption de la molécule. Les auteurs expliquent le désaccord avec les résultats de Mui et al. [67], par la modélisation inadéquate de la surface par des clusters dans les études précédentes. Faut-il alors imaginer un autre type d'approche?

La possibilité de réorganisations électroniques dues à la conjugaison semble faciliter l'accrochage par le $C=C$ dans le cas de l'acrylonitrile. Cobian et al. [87] constatent en effet l'absence de barrière de réaction pour obtenir une $di-\sigma_{CC}$ à partir de la forme mésomère $H_2C^+-HC=C=N^-$. Un déplacement de charges peut aussi expliquer la géométrie d'accrochage du benzonitrile, molécule conjuguée, possédant elle aussi une forme mésomère de même type (Fig. 2.4). Dans un premier temps, on a une approche par le carbone chargé positivement sur le silicium négatif d'un dimère. Dans un deuxième temps, il y a établissement d'une liaison entre le carbone du cycle phényle opposé au premier point d'attachement, et deuxième silicium du dimère (Fig. 2.3(b)).

2.2.2 Critères thermodynamiques

Le gain en énergie du système molécule plus surface, lors de l'adsorption peut être traduit comme un équilibre entre le nombre de liaisons chimiques établies avec la surface et la distorsion de la molécule et la surface.

Dans le cas du cyanure de vinyle, la transformation de l'accrochage très contraint *fer-à-cheval* formant quatre liaisons chimiques avec les deux dimères de silicium, en un accrochage par le $C=C$ et une liaison dative de l'azote avec un silicium –il n'y a donc plus que trois liaisons chimiques– relâche la

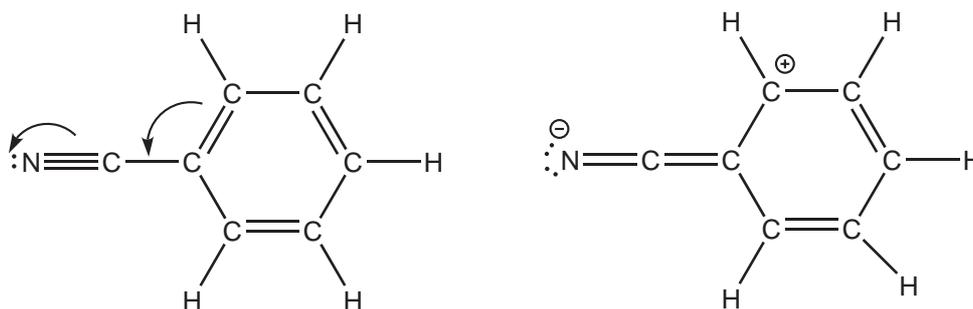


FIG. 2.4 – Le déplacement de charge au sein du benzonitrile rendu possible par la conjugaison, explique peut être la géométrie d'adsorption du benzonitrile par son cycle phényl.

contrainte imposée par la distance entre dimères. L'évaluation des gains et pertes doit passer par une étude théorique approfondie. La modélisation de la surface est alors cruciale pour reproduire au mieux la relaxation des plans atomiques, qui apporte une contribution importante à l'énergie du système adsorbat plus surface.

Si la sélection de modes d'adsorption est possible en abaissant la température –comme cela est observé pour l'acétonitrile et le benzonitrile [78, 63]– une hausse de température ne permet pas d'atteindre un mode d'adsorption de plus grande stabilité, mais mène à la dissociation. La tentative de chauffage à 400 K de l'acrylonitrile adsorbée à 300 K, a produit une espèce dissociée.

2.2.3 Taux de couverture

L'étude de l'adsorption de l'acrylonitrile en utilisant une méthode locale, la microscopie STM, et des méthodes spectroscopiques intégrées l'XPS et le NEXAFS, a permis de mettre en évidence l'importance du taux de couverture de la surface sur la sélectivité des modes d'adsorption. Les mesures STM montrent clairement que les premières molécules d'acrylonitrile arrivant sur la surface sont adsorbées sous la forme d'une liaison double cumulative et induisent une géométrie asymétrique statique d'une rangée de dimères sur 20 Å autour du site d'adsorption. L'encombrement de la surface favorise l'apparition de deux autres modes d'adsorption, observé à plus haut taux de couverture lors d'études cinétiques en rendement Auger.

Dans la perspective d'élaboration de nanostructures auto-organisée, ce point devient crucial et mérite une attention toute particulière.

Annexe A

Spectroscopie Auger résonnante

La spectroscopie Auger résonnante, aussi appelée spectroscopie de désexcitation non radiative, permet de mettre en évidence les différents canaux de désexcitation qui suivent la formation d'une lacune de cœur et permet d'évaluer par exemple le degré de localisation de certaines orbitales moléculaires.

A.1 Désexcitations non-radiatives

Les états finals des processus de photoémission ou d'absorption contenant une lacune de cœur (Fig. A.1), ne sont pas de états stables. Les deux états peuvent se désexciter par des processus radiatifs (émission X) ou non-radiatifs (émission d'électrons). Pour des systèmes de faibles numéros atomiques –donc pour nos systèmes– ces processus non-radiatifs sont dominants et prennent différentes formes:

- Si l'état intermédiaire est ionique –c'est le cas après un processus de photoémission– l'état final comporte deux électrons de moins que l'état fondamental (noté $2h$). Ce processus est appelé *Auger normal*. L'énergie cinétique d'un électron issu d'un Auger normal est indépendante de l'énergie du photon à l'origine de la lacune de cœur.
- Si l'état intermédiaire est neutre –c'est le cas après l'absorption X– le système peut se désexciter selon deux processus d'auto-ionisation:
 - Un électron différent de celui impliqué dans le processus d'absorption comble la lacune de cœur et transfère de l'énergie cinétique à un électron qui est éjecté. L'électron impliqué dans le processus d'absorption n'intervenant pas dans la désexcitation, ce processus est appelé *Auger spectateur*. L'état final comporte par rapport à l'état fondamental deux lacunes et un électron dans une orbitale virtuelle (noté $2h\ 1e$). Cet état ne diffère d'un état final d'un processus Auger normal ($2h$) que par la présence de l'électron spectateur localisé sur une orbitale virtuelle, qui écranterait partiellement les lacunes $2h$. L'énergie cinétique de l'électron éjecté est alors supérieure à celle obtenue pour un électron issu d'un processus Auger normal.
 - L'électron promu sur une orbitale virtuelle lors de l'absorption d'un photon retombe sur son niveau de cœur d'origine, et transfère de l'énergie cinétique à un électron qui est éjecté. Puisque l'électron impliqué dans l'absorption participe à la désexcitation, on appelle ce processus *Auger participant*. L'état final comporte une lacune ($1h$) par rapport à l'état fondamental. Cet état final est identique à celui obtenu pour un processus de photoémission.

A.2 Formalisation des processus Auger résonnants

Lors d'un processus Auger résonnant, un photon d'énergie $h\nu$ excite un atome de son état fondamental $|0\rangle$ vers un état intermédiaire $|m\rangle$, par interaction dipolaire D . L'état intermédiaire se

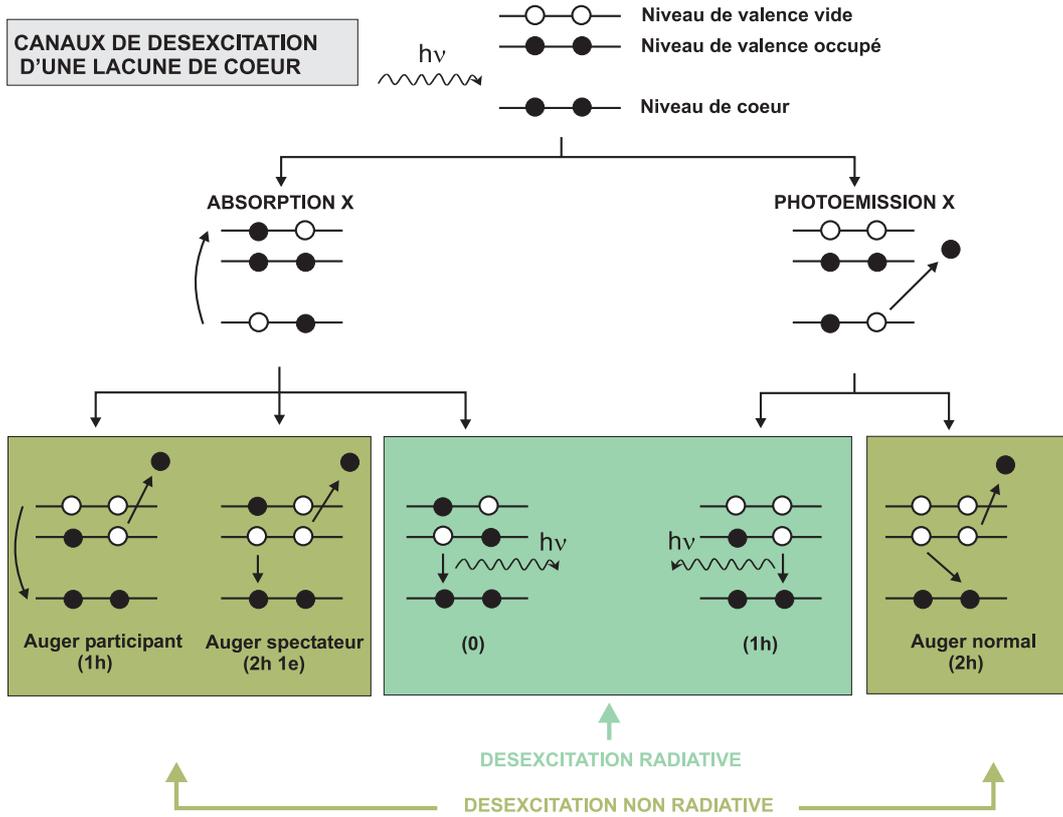


FIG. A.1 – Processus de désexcitation d'une lacune de cœur

désexcite à son tour par émission d'un électron Auger causée par l'interaction Coulombienne Q produite par la présence de la lacune de cœur. L'amplitude de ce processus, d'état final $|f\rangle$, est donnée, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, par la formule généralisée de Kramers-Heisenberg:

$$F_{0 \rightarrow f}^R = \sum_m \frac{\langle f | Q | m \rangle \langle m | D | 0 \rangle}{h\nu - (E_m - E_0) - i(\frac{\Gamma_m}{2})} \quad (\text{A.1})$$

où E_0 est l'énergie de l'état fondamental $|0\rangle$, E_m celle de l'état $|m\rangle$ et Γ_m la largeur de l'état $|m\rangle$.

La section efficace du processus Auger résonnant s'écrit:

$$\sigma^R(\epsilon, h\nu) = \sum_f |F_{0 \rightarrow f}^R(h\nu)|^2 \delta((E_f - E_0) - h\nu + \epsilon) \quad (\text{A.2})$$

où E_f est l'énergie de l'état final et ϵ l'énergie de l'électron Auger.

Sur un spectre de bande de valence, les électrons issus de la photoémission non résonnante s'ajoutent et la section efficace totale est donnée par:

$$\sigma^{Totale}(\epsilon, h\nu) = \sum_f |F_{0 \rightarrow f}^R(h\nu) + F_{0 \rightarrow f}^{NR}(h\nu)|^2 \delta((E_f - E_0) - h\nu + \epsilon). \quad (\text{A.3})$$

Les termes d'interférence – lors du développement – conduisent à des profils de type Fano. Ces effets sont négligeables si les section efficaces des processus résonnants et non résonnant sont très différentes.

Annexe B

Le rayonnement synchrotron

B.1 Caractéristiques d'un rayonnement synchrotron

Le rayonnement produit dans un synchrotron est un rayonnement électromagnétique polychromatique émis par des particules chargées (électrons ou positrons) animés d'une vitesse relativiste (pour des énergies allant de quelques centaines de MeV à quelques GeV) sur des trajectoires courbes.

B.1.1 Formalisme

Selon la théorie électromagnétique classique, la puissance irradiée d'une particule chargée non relativiste, soumise à une accélération \vec{a} , suit l'expression de Larmor:

$$I = \frac{2e^2 \vec{a}^2}{3c^3} \quad (\text{B.1})$$

où e est la charge de Coulomb et c la célérité de la lumière.

Pour une particule relativiste, l'utilisation du formalisme quadrivectoriel permet d'obtenir une expression de la puissance irradiée où les termes d'espace et d'énergie sont séparés:

$$I = \frac{2e^2}{3m_0^2 c^3} \left\{ \left(\frac{d\vec{p}}{d\tau} \right)^2 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dE}{d\tau} \right)^2 \right\} \quad (\text{B.2})$$

où m_0 est la masse de la particule au repos, \vec{p} la quantité de mouvement relativiste ($\vec{p} = \gamma m_0 v^2$) et $d\tau = (1/\gamma)dt$ est l'intervalle de temps propre.

Pour une particule chargée en orbite circulaire (de rayon de courbure R) de vitesse $|\vec{v}|$ constante, les variations d'énergie sont faibles par rapport aux variations de quantité de mouvement et le terme en énergie de l'équation B.2 peut être négligé. Le terme spatial peut être exprimé dans le plan de l'orbite par l'équation:

$$F = \frac{dp}{dt} = \frac{\gamma m_0 v^2}{R}. \quad (\text{B.3})$$

Finalement la puissance irradiée s'exprime comme:

$$I \approx \frac{2e^2 c}{3R^2} \beta^4 \left(\frac{E}{m_0 c^2} \right)^4 \quad (\text{B.4})$$

où $\beta = v/c$.

On peut remarquer dans cette expression l'importance de la masse au repos m_0 de la particule, de l'énergie E conférée à la particule, et du rayon de courbure R de la trajectoire imposée.

Pour avoir une idée des ordres de grandeur pour ces valeurs: le synchrotron Super-ACO (LURE, Orsay) des positrons étaient maintenus sur une orbite de rayon de courbure $R = 72$ m, avec une énergie de 0.8 GeV.

L'intérêt d'utiliser des particules relativistes tient dans la géométrie d'émission radiative. Pour des particules non relativistes, l'émission est isotrope autour du vecteur accélération. Pour des particules relativistes en revanche, l'émission se projette dans le sens de la vitesse, conférant à la distribution radiative une forme en fuseau.

B.1.2 Propriétés du rayonnement synchrotron

On peut résumer les propriétés du rayonnement synchrotron émis par un électron (ou un positron) sur une orbite circulaire de la façon suivante:

1. **Continuité spectrale depuis l'infrarouge jusqu'aux X.**
2. **Collimation naturelle de l'ordre du milliradian.** Le rayonnement est émis dans un cône d'ouverture très faible, dont l'axe est tangent à la trajectoire, et la direction orienté vers l'avant. L'angle est de l'ordre de $\chi \sim m_0c^2/E$.
3. **Source de grande brillance** (nombre de photons émis pendant un seconde à l'intérieur d'une bande de fréquence donnée, divisé par l'angle solide d'émission du rayonnement et par l'aire d'une section de la source).
4. **Emission polarisée.** La composante principale du rayonnement émis est polarisée linéairement selon le plan de l'orbite du synchrotron. La polarisation permet d'accéder à l'anisotropie des structures électroniques étudiées.
5. **Structure temporelle pulsée.** Dans un synchrotron de troisième génération (SOLEIL), les particules sont injectées sous forme de paquets, ce qui confère au rayonnement un caractère pulsé dans la gamme du MHz (7 MHz) avec des durées d'impulsion de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes (50 ps). Cette caractéristique peut permettre d'accéder à des informations temporelles sur des structures électroniques (dynamique de relaxation des états excités).

B.2 Dispositif expérimental

Les mesures présentées dans ce travail ont été réalisées à Super-ACO sur la ligne de lumière SB7 (Fig. B.1) équipée du dispositif expérimental ABS6.



FIG. B.1 – Ligne de lumière SB7 sur l'anneau Super-ACO.

B.2.1 Ligne de lumière SB7

La ligne de lumière SB7 est équipée d'un monochromateur de type Dragon à quatre réseaux sphériques (500t/mm: 170 à 350 eV, 800t/mm: 270 à 550 eV, 1200t/mm: 400 à 830 eV, 1800t/mm: 600 à 1300 eV), situé derrière un aimant de courbure, et permettant d'atteindre une large gamme d'énergie (170-1300 eV)[103]. La ligne offre la possibilité d'obtenir une polarisation linéaire à 95%. L'obtention d'une polarisation linéaire est de première importance dans la spectroscopie NEXAFS, où des règles de sélection dipolaire permettent d'obtenir l'orientation des orbitales moléculaires.

B.2.2 Dispositif expérimental ABS6

L'expérience est constituée d'une chambre de préparation d'échantillons et d'une chambre d'analyse (C-SEAL) (Fig. B.2).

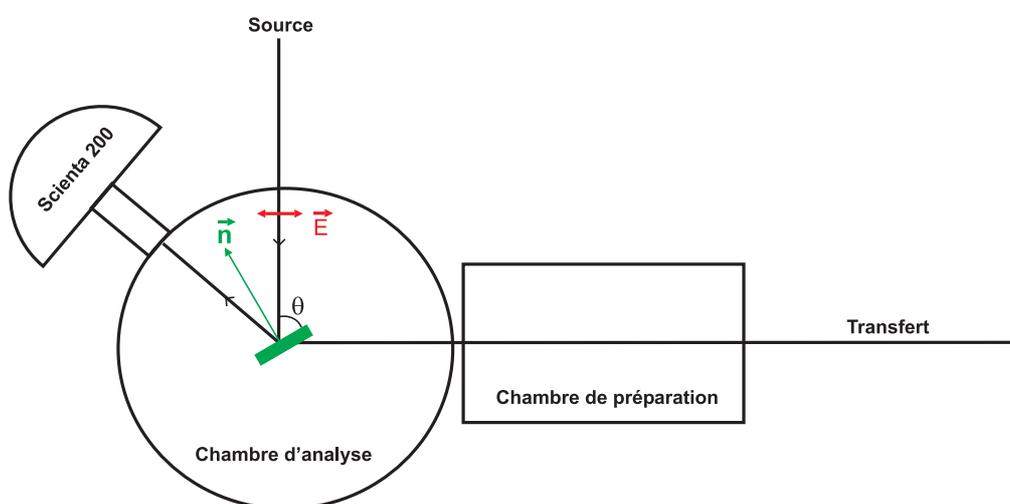


FIG. B.2 – Vue du dessus du dispositif expérimental ABS6. En polarisation linéaire, la composante principale du champ électrique E est située dans le plan de l'orbite du synchrotron. La normale à la surface n est indiquée.

La chambre de préparation est adaptée à de nombreuses techniques de fabrication d'échantillons et contient:

- un sas d'entrée rapide pour échantillons
- un carousel pouvant contenir plusieurs porte-échantillons
- plusieurs parking chauffants permettant la préparation d'échantillons
- des évaporateurs
- des balances à quartz

La chambre d'analyse contient:

- un porte-échantillon à température variable (refroidi à l'azote, température minimale de 120 K) avec deux degrés de liberté pour la rotation de façon à pouvoir changer:
 - l'angle d'incidence θ avec le faisceau (Fig. B.3)
 - l'angle azimuthal, la rotation autour de l'axe [001] du silicium (Fig. B.3)
- un analyseur d'électrons à haute résolution Scienta 200 (Fig. B.4)
- une lampe UV He permettant les études en bande de valence.
- un diffracteur LEED

En polarisation linéaire, la composante principale du champ électrique, située dans le plan de l'orbite du synchrotron, est toujours comprise dans le plan (110) des échantillon de silicium étudiés (figures B.2 et B.3).

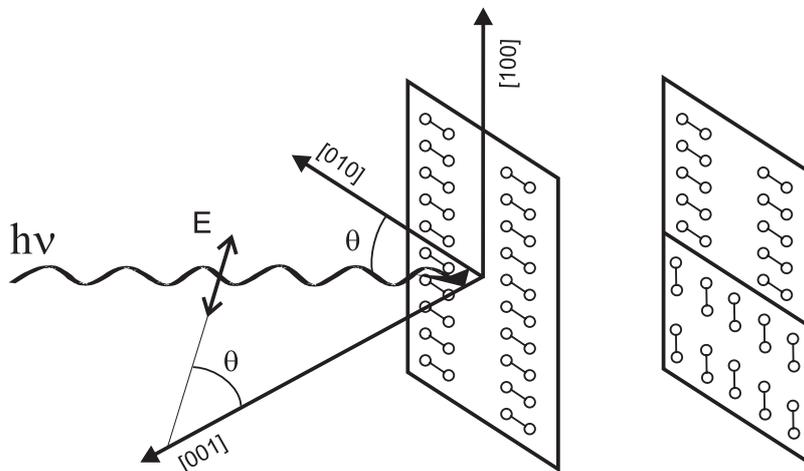


FIG. B.3 – Orientation de la composante principale du champ électrique par rapport aux surfaces $Si(001)$ - 2×1 mono ou bi-domaines.

B.2.3 Detection

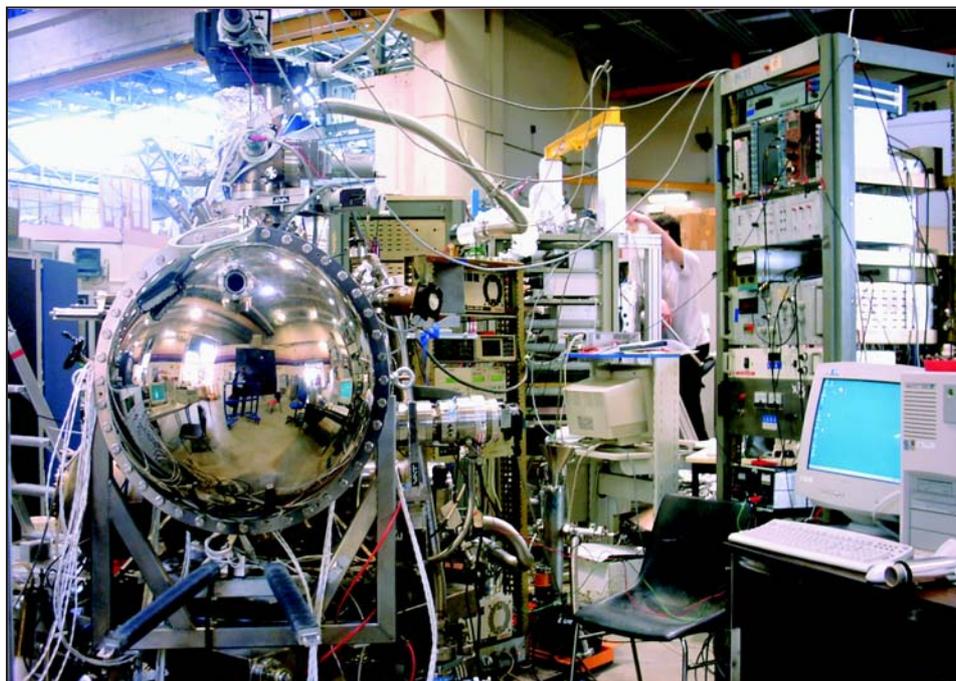


FIG. B.4 – Ligne de lumière SB7. A gauche, l'analyseur hémisphérique Scientia SES 200.

Un analyseur d'électrons de type Scientia 200 (Fig. B.4) fonctionne selon le schéma suivant.

- Une série de lentilles électrostatiques focalise les électrons émis par un échantillon vers l'entrée de l'analyseur.

- La dispersion des électrons a lieu dans l’analyseur hémisphérique. La trajectoire des électrons est plus ou moins courbée par l’application d’un champ électrostatique radial entre deux hémisphères concentriques, suivant l’énergie cinétique des électrons à l’entrée du détecteur. Cette configuration permet l’obtention d’une image bi-dimensionnelle à la sortie de l’analyseur, comportant dans une direction une information en énergie et dans la direction perpendiculaire (dans la direction de la fente de sortie) une information sur l’angle d’émission ou sur la position (Fig. B.5).
- La détection bi-dimensionnelle est constituée de deux Micro-Channel Plates (MCP). Les électrons sont ensuite dirigés vers un écran phosphorescent dont l’image est réalisée par une caméra CCD.

Un tel type d’analyseur permet:

- d’obtenir une image bi-dimensionnelle en énergie et position (ou angle),
- en mode ”balayage”, des acquisitions moyennées sur l’intégralité du détecteur pour compenser les possibles irrégularités des MCP,
- en mode fixe, de faire une série de ”photographies rapides” d’une fenêtre choisie d’énergie cinétique, dont la taille est typiquement 10% de l’énergie de passage utilisée,
- une très bonne résolution (voir tableau B.1).

E_{passage}	fente 0.2 mm	fente 0.5 mm
100 eV	60 meV	110 meV
200 eV	120 meV	219 meV

TAB. B.1 – Résolution de l’analyseur Scienta 200 en fonction de l’énergie de passage et de la taille de la fente d’entrée.

B.3 Application aux adsorbats

B.3.1 NEXAFS en rendement Auger

Le mode fixe du Scienta 200 permet de sélectionner une fenêtre d’énergie cinétique et de prendre une photo des spectres contenu dans cette fenêtre en fonction de l’énergie de photon. Pour obtenir des spectres NEXAFS au seuil N1s en rendement Auger, nous avons suivi par exemple des fenêtres de 18 eV de large, et centrées sur 363, 373 ou 383 eV, recouvrant les augers NKVV. L’utilisation de deux fenêtres suffisamment larges se chevauchant est nécessaire pour éviter une déformation des spectres NEXAFS en raison d’un déplacement des électrons Auger hors de la fenêtre d’acquisition (ce qui peut arriver dans le cas d’électrons Auger spectateur par exemple).

Figure B.6 est donné un exemple de spectre en rendement Auger pour le benzonitrile condensé à 100 K. Une fenêtre d’énergie cinétique est centrée sur 383 eV, pour chaque énergie de photon, un spectre d’électrons Auger est mesuré en mode fixe et chaque ligne horizontale de (a) représente un spectre Auger. L’intensité des spectres Auger est codée en couleur (du noir: 0, vers le jaune: intensité maximale). L’intégration sur la fenêtre d’énergie cinétique donne le spectre NEXAFS N1s du benzonitrile en phase condensée (b). Les Augers normaux sont mesurés à 377.4 eV. Une ligne indique le mouvement des électrons Augers spectateurs. La conservation de l’énergie impose une relation linéaire avec l’énergie de photon pour le déplacement en énergie cinétique des électrons Auger spectateurs.

La visualisation apportée par le Scienta 200 permet de voir immédiatement le passage de pics de photoémission susceptibles, par un apport d’intensité indépendant de l’adsorbat, de déformer un spectre NEXAFS. La figure B.7 montre trois fenêtres d’énergie cinétique mesurées sur un même échantillon pour les mêmes énergies de photon. Sur la fenêtre du centre, un pic de photoémission du tantale traverse la fenêtre d’acquisition. Une intégration ”à l’aveugle” aurait donné pour cette fenêtre un spectre NEXAFS déformé.

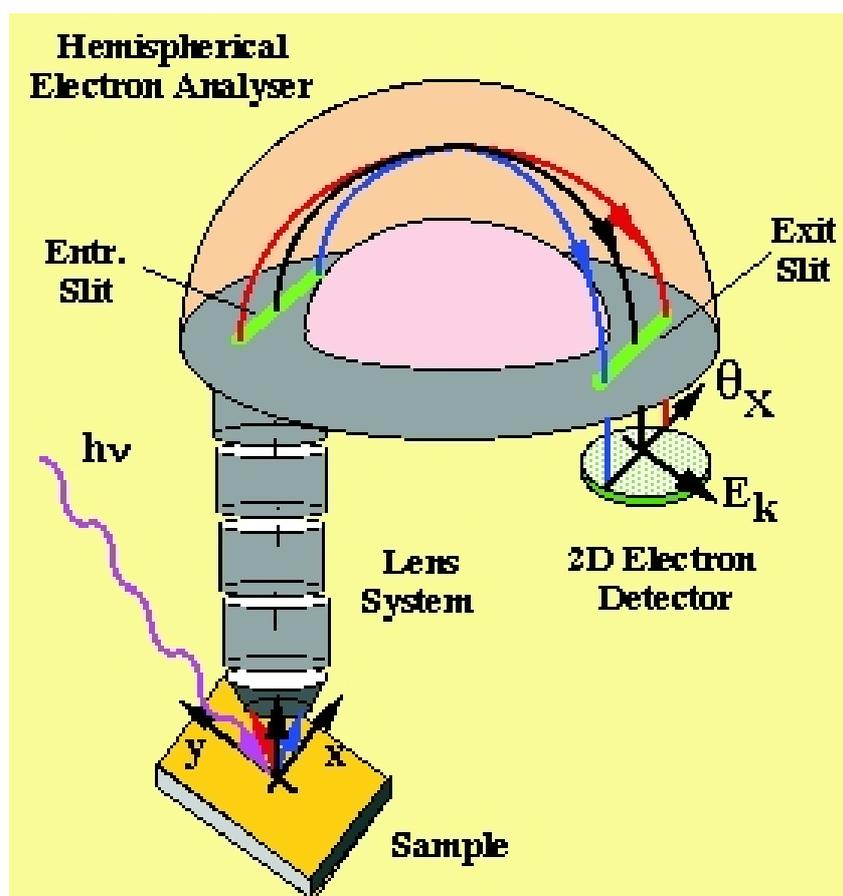


FIG. B.5 – Représentation schématique d'un analyseur d'électrons bi-dimensionnel. Les électrons sont convoyés par un jeu de lentilles électrostatiques jusqu'à la fente d'entrée de l'analyseur. Les électrons sont ensuite séparés en énergie et sont envoyés après la fente de sortie sur un détecteur 2D.

B.3.2 Cinétiques en temps réel

Le mode fixe du Scienta 200 permet une acquisition rapide de spectres de photoémission de bandes de valence (de l'ordre de la seconde): l'évolution des états de surface et l'apparition d'états moléculaires peuvent être suivies en temps réel.

Le fait de se trouver derrière un aimant de courbure ne favorise pas l'acquisition en temps réel de spectres de photoémission de cœur, en raison d'un nombre insuffisant de photons. Pour des énergies de photon proches de pics d'absorption, la photoémission résonnante permet d'obtenir un nombre suffisant d'électrons pour étudier la croissance d'adsorbats moléculaires. Elle permet de plus de sélectionner les états moléculaires suivis, en fonction de l'énergie de photon choisie.

Une application de ces deux méthodes de trouve dans le chapitre concernant l'acrylonitrile.

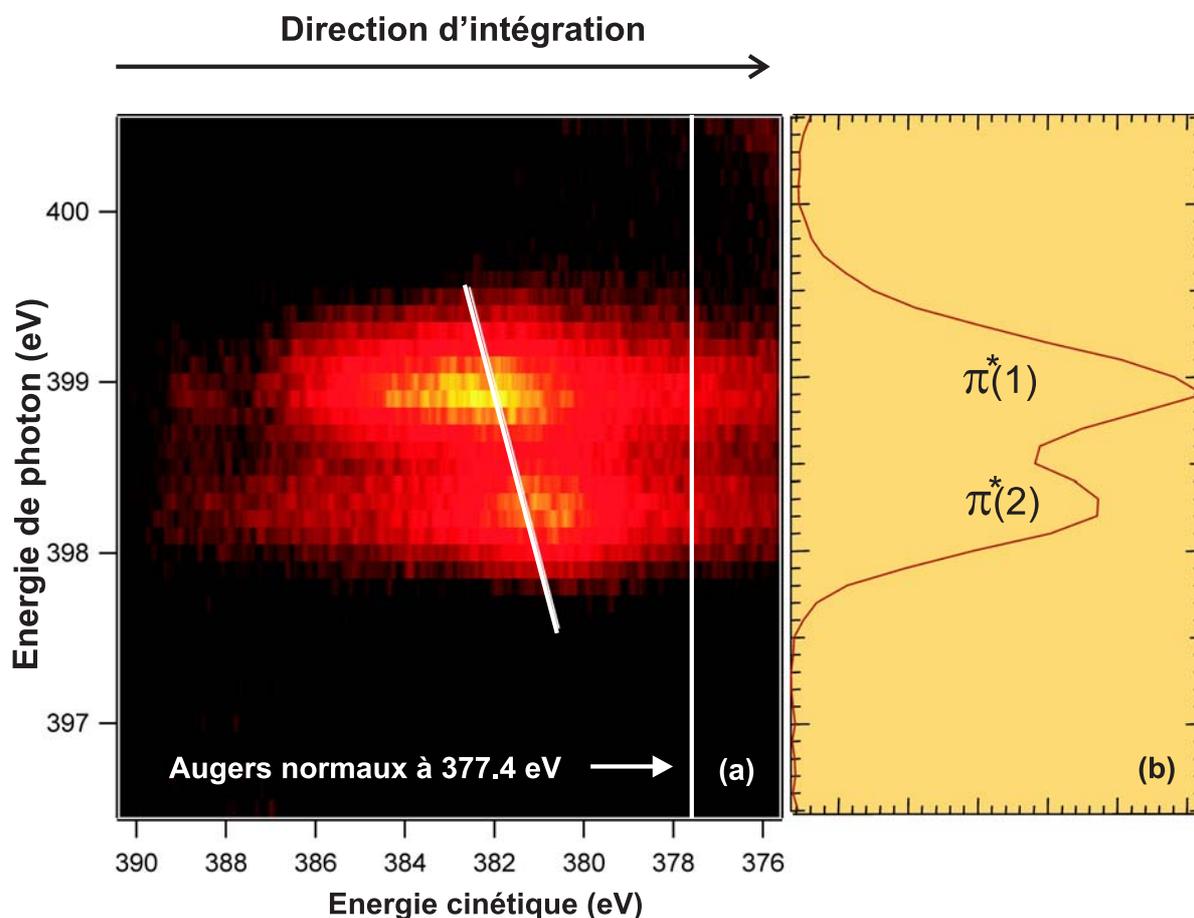


FIG. B.6 – Principe de l'acquisition en rendement Auger d'un spectre NEXAFS. Le spectre NEXAFS du benzonitrile en phase condensée est obtenu en intégrant la fenêtre d'énergie cinétique des électrons Auger sélectionnés.

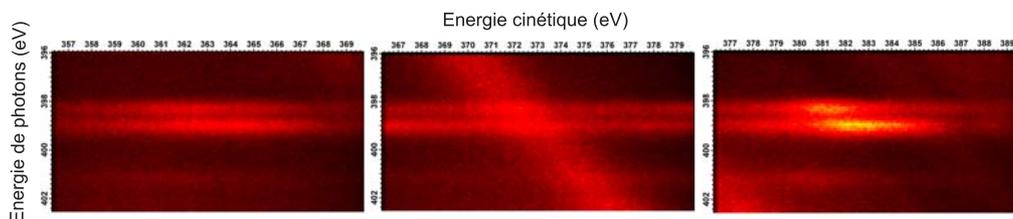


FIG. B.7 – Sur trois fenêtres Auger mesurées simultanément sur un même échantillon, une des fenêtres comporte un pic de photoémission du tantale ($4f_{5/2}$) dû à une contamination métallique par le porte-échantillon. Une intégration "à l'aveugle" de cette fenêtre Auger donne un spectre NEXAFS déformé.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons montré qu'il est possible de déterminer avec précision la géométrie d'adsorption des petites molécules organiques de type nitrile, sur la surface Si(001)-2×1, que sont l'acétonitrile, le benzonitrile, l'acrylonitrile et le cyanure de vinyle.

La spectroscopie de photoélectrons et la spectroscopie NEXAFS, confrontées au calcul de potentiels d'ionisation et de spectres NEXAFS, ont permis de caractériser les *blocs chimiques* formés lors de l'adsorption de ces nitriles sur la surface Si(001)-2×1: Si-N=C-Si, C=C=N, C≡N libre, C≡N en interaction dative avec le silicium et le bloc conjugué C=C-C≡N. Utilisée en parallèle avec ces méthodes, la microscopie à effet tunnel a permis d'identifier pour l'acrylonitrile et le cyanure de vinyle, les sites d'adsorption sur la surface. La combinaison de ces deux approches a ainsi permis de déterminer de façon non équivoque les géométries d'adsorption.

Les études cinétiques *temps-réel* menées en rendement Auger, ou en bande de valence, montrent que l'adsorption implique dans tous les cas un précurseur moléculaire. Pour les taux de couverture accessibles aux méthodes spectroscopiques –taux de couverture supérieurs à 20%– les vitesses de croissance des différents adsorbats sont constantes et du même ordre de grandeur.

Ces résultats apportent un éclairage nouveau sur les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du processus d'adsorption. La chimie organique fournit le cadre général des réactions possibles à la surface du silicium, en autorisant:

- la liaison dative par la paire non-liante de l'azote,
- la formation de liaisons di- σ par les groupes C≡N, C=C et phényl,
- la dissociation en raison de l'acidité des hydrogènes du carbone α ,
- l'addition 1,4 dipolaire pour le groupe conjugué C=C-C≡N.

Ce sont des considérations d'ordre cinétique qui sélectionnent les modes d'adsorption des molécules.

Ce type d'étude pose d'intéressantes questions pour ce qui est du traitement théorique de la réactivité de surface du silicium. L'accumulation de données expérimentales permettra d'améliorer la modélisation de la structure électronique du silicium par une prise en compte des effets de solide (relaxation sur plusieurs plans atomiques en profondeur, transfert électronique...). Dans le cas de l'acrylonitrile, le changement de mode d'adsorption en fonction du taux de couverture est un bon exemple de ces effets à longue distance.

Une approche de la réactivité de surface doit passer par le suivi des différents modes d'adsorption. L'utilisation du rendement Auger résonant nous a permis de réaliser cet objectif dans les conditions de flux de la ligne SB7. Une approche XPS (niveaux de cœur) temps-réel, toute aussi informative, doit être envisagée. Elle pourra être réalisée commodément sur la ligne TEMPO de Soleil [104], à l'échelle de la ms.

Dans les conditions UHV actuelles, l'excursion en pression se limite à la gamme 10^{-10} - 10^{-6} mbar.

Or la pression peut avoir une influence sur la cinétique et la thermodynamique des réactions. La conception d'une expérience fonctionnant à pression élevée (quelques mbar [105]) permet d'ouvrir des champs de recherche entièrement nouveaux, sur des surfaces non classiques, mais plus proches de l'expérience quotidienne (glace en fusion [106], saumure...). La mise en place d'un tel schéma expérimental doit être étudiée dans l'environnement de la ligne TEMPO. Cela nécessitera une très grande rapidité d'acquisition des spectres, permise par le haut flux de la ligne.

Publications et communications

Publications

An experimental and theoretical NEXAFS/XPS study of room temperature adsorption of acetonitrile on the Si(001)-2×1 surface

S. Rangan, F. Bournel, J.-J. Gallet, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, S. Carniato and V. Ilakovac

Accepted Phys. Rev. B

Adsorption of benzonitrile on Si(001)-2×1 at 300 K

S. Rangan, J.-J. Gallet, F. Bournel, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, S. Carniato and V. Ilakovac

Accepted Phys. Rev. B

Dynamic and kinetic aspects of the adsorption of acrylonitrile on Si(001)-2×1

S. Rangan, S. Kubsky, J.-J. Gallet, F. Bournel, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, R. Funke, M. Knepe, G. Piaszenski, U. Köhler, F. Sirotti

Accepted Phys. Rev. B

Surface reactions of 3-butenitrile on the Si(001)-2×1 surface at room temperature

S. Rangan, F. Bournel, J.-J. Gallet, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, R. Funke, M. Knepe, G. Piaszenski, U. Köhler, F. Sirotti

Submitted

Communications

Allylcyanide adsorption on a Si(100)-2×1 surface studied by synchrotron electron spectroscopies and STM

IVC 16 Conference, Venice, Italy 2004

Présentation orale

Adsorption de l'acrylonitrile sur la surface Si(001)-2×1

Journées Surfaces et Interfaces JSI 2004, Mulhouse, France 2004

Poster

Molécules organiques sur silicium

Journée SMART, Thiais, France 2003

Présentation orale

Adsorption of benzonitrile on Si(001)-2×1 studied by XPS and NEXAFS spectroscopy

Gordon Conference 2003, Ventura, United States 2003

Poster

Adsorption of allylcyanide on Si(001)-2×1 studied by synchrotron radiation with XPS and NEXAFS spectroscopies

European Material Research Society 2002, Strasbourg, France 2002

Présentation orale

Adsorption du vinylacétonitrile sur la surface Si(001)-2×1 étudiée par spectroscopie XPS et NEXAFS

Journées Surfaces et Interfaces JSI 2002 Toulouse, France 2002

Poster

Bibliographie

- [1] C. Joachim and J.K. Gimzewski. *Chem. Phys. Lett.*, 265:353, 1997.
- [2] C. Joachim, J.K. Gimzewski, and H. Tang. *Phys. Rev. B*, 58:16407, 1998.
- [3] C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram. *Nature*, 408:541, 2000.
- [4] Zhang Lin, Todd Strother, Wei Cai, Xiaoping Cao, Lloyd M. Smith, and R. J. Hamers. *Langmuir*, 18:788, 2002.
- [5] M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler. *Science*, 262:218, 1993.
- [6] J. S. Hovis, H. Liu, and R. J. Hamers. *Surf. Sci.*, 402:1, 1998.
- [7] Sang Wong Lee, Jennifer S. Hovis, Sarah K. Coulter, Robert J. Hamers, and C. Michael Greenlief. *Surf. Sci.*, 462:6, 2000.
- [8] Jun-Hyung Cho and Leonard Kleinman. *Phys. Rev. B*, 67:115314, 2003.
- [9] G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, and R. A. Wolkow. *Nature*, 406:48, 2000.
- [10] W. A. Hofer, A. J. Fisher, G. P. Lopinski, and R. A. Wolkow. *Chem. Phys. Lett.*, 365:129, 2002.
- [11] Nathan P. Guisinger, Mark. E. Green, Rajiv Basu, Andrew S. Baluch, and Mark C. Hersam. *Nano Letters*, 4:55, 2004.
- [12] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima. *J. Chem. Phys.*, 87:7332, 1987.
- [13] F. Rochet, F. Jolly, F. Bournel, G. Dufour, F. Sirotti, and J.-L. Cantin. *Phys. Rev. B*, 58:11029, 1998.
- [14] Franz Hennies, Alexander Fohlich, Wilfried Wurth, Nadine Witkowski, Mitsuru Nagasono, and Maria Novella Piancastelli. *Phys. Rev. B*, 62:17128, 2000.
- [15] R. Miotto, A. C. Ferraz, and G. P. Srivastava. *Phys. Rev. B*, 65:075401–1, 2002.
- [16] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1996.
- [17] J. Tersoff. *Phys. Rev. B*, 31:805, 1985.
- [18] J. Bardeen. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57, 1961.
- [19] W.A. Hofer and J. Redinger. *Surf. Sc.*, 447:51, 2000.
- [20] H. Ness, W.A. Hofer, and G.A.D. Briggs. *Surf. Sc.*, 380:479, 1997.
- [21] A.J. Fisher W.A. Hofer. *Surf. Sc.*, 498:65, 2002.
- [22] C.J. Cramer. *Essential of Computational chemistry*. Wiley, 2002.
- [23] <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>.
- [24] L. Triguero, O. Plashkevych, L.G.M. Pettersson, and H. Agren. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 104:195, 1999.
- [25] L. Triguero, L.G.M. Pettersson, and H. Agren. *Phys. Rev. B*, 58:8097, 1998.
- [26] Mats Nyberg, Yi Luo, Luciano Triguero, , Lars G. M. Pettersson, and Hans Agren. *Phys. Rev. B*, 60:7956, 1999.
- [27] T. Ziegler, A. Rauk, and E. J. Baerends. *Theor. Chim. Acta.*, 43:261, 1977.
- [28] S. Carniato, V. Ilakovac, J.-J. Gallet, E. Kukk, and Y. Luo. *Phys. Rev. A*, Accepted in July 2004.
- [29] P.W. Langhoff. *Chem. Phys. Lett.*, 22:60, 1973.

- [30] J. Shoemaker, L.W. Burggraf, and M.S. Gordon. *J. Chem. Phys.*, 112:2994, 2000.
- [31] R.E. Schlier and Farnsworth. *J. Chem. Phys.*, 30:917, 1959.
- [32] M.C. Desjonquères and D. Spanjaard. *Concepts in surface physics*. Springer-Verlag, 1993.
- [33] R.J. Hamers, R.M. Tromp, and J.E. Demuth. *Phys. Rev. B*, 34:5343, 1986.
- [34] T. Yokoyama and K. Takayanagi. *Phys. Rev. B*, 61:5078, 2000.
- [35] M. Ono, A. Kamoshida, N. Matsuura, E. Ishikawa, T. Egushi, and Y. Hasegawa. *Phys. Rev. B*, 67:201306, 2003.
- [36] T. Uda, H. Shigekawa, Y. Sugawara, S. Mizuno, H. Tochiyama, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, K. Nakatsuji and H. Kawai, and F. Komori. *Progress in Surface Science*, 76:147, 2004.
- [37] T. Uzomi, Y. Tomiyoshi, N. Suehira, Y. Sugawara, and S. Morita. *Applied Surface Science*, 188:279, 2002.
- [38] M. Matsumoto, K. Fukutani, and T. Okano. *Phys. Rev. Letters*, 90:106103–1, 2003.
- [39] S. Machida, M. Nagao, S. Yamamoto, Y. Kakefuda, K. Mukai, Y. Yamashita, and J. Yoshinobu. *Surf. Sci.*, 532:716, 2003.
- [40] M.S. Gordon, J. Shoemaker, and L.W. Burggraf. *J. Chem. Phys.*, 113:9355, 2000.
- [41] J.S. Hess and D.J. Doren. *J. Chem. Phys.*, 113:9353, 2000.
- [42] K. Hata, T. Kimura, S. Ozawa, and H. Shigekawa. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18:1933, 2000.
- [43] G. S. Hwang. *Surf. Sci. Lett.*, 465:789, 2000.
- [44] A.I. Shkrebtii, R. Di Felice, C.M. Bertoni, and R. Del Sole. *Phys. Rev. B*, 51:50, 1995.
- [45] Y. Widjaja and C.B. Musgrave. *J. Chem. Phys.*, 120:1555, 2003.
- [46] Chu-Chun Fu and Mariana Weissmann and Andres Saul. *Surface Science*, 494:119, 2001.
- [47] D. E. Aspnes and J. Ihm. *Phys. Rev. Letters*, 57:3054, 1986.
- [48] N. C. Bartelt, E. D. Williams, R. J. Phaneuf, Y. Yang, and S. Das Sarma. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7:1898, 1989.
- [49] Ray Kaplan. *Surf. Sci.*, 93:145, 1980.
- [50] D. Aberdam. *Adsorption et adhésion*. Les éditions de physique, 1983.
- [51] F.J. Himpsel, G. Hollinger, and R.A. Pollack. *Phys. Rev. B*, 28:7014, 1983.
- [52] F.J. Himpsel and T. Fauster. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2:815, 1984.
- [53] R.J. Hamers, R.M. Tromp, and J.E. Demuth. *Surf. Sci.*, 181:346, 1987.
- [54] Y. Chabal. *Phys. Rev. B*, 29:3677, 1984.
- [55] C. U. S. Larsson, A. L. Johnson, A. Flodström, and T. E. Madey.
- [56] Y. Okamoto. *Phys. Rev. B*, 60:10632, 1999.
- [57] Florence Jolly, Francois Rochet, Georges Dufour, Christoph Grupp, and Amina Taleb-Ibrahimi. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 280:150, 2001.
- [58] M.A. Filler and S.F. Bent. The surface as molecular reagent: organic chemistry at the semiconductor interface. *Progress in Surf. Science*, 73:1, 2003.
- [59] H. Liu and R. Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:4082, 1995.
- [60] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, D. D. M. Wayner, and R. A. Wolkow. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:3548, 2000.
- [61] George T. Wang, Collin Mui, Charles B. Musgrave, and Stacey F. Bent. *J. Phys. Chem. B*, 105:12559, 2001.
- [62] Dans la molécule $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$, le don d'une pseudo orbitale π du groupe méthyl à la triple liaison π affaiblit la liaison C-H. Voir P.M. Mayer, M. S. Taylor, M.W. Wong, L. Radom, *J. Phys. Chem. A*, 102, 7074 (1998).
- [63] Feng Tao, Zhong Hai Wang, M.H. Qiao, Q. Liu, W.S. Sim, and G.Q. Xu. *J. Chem. Phys.*, 115:8563, 2001.

- [64] F. Bournel, J.-J. Gallet, S. Kubsky, G. Dufour, F. Rochet, M. Simeoni, and F. Sirotti. *Surf. Sci.*, 513:37, 2002.
- [65] J.H. Cho and L.Kleinman. *J. Chem. Phys.*, 119:6744, 2003.
- [66] J.H. Cho and L.Kleinman. *Phys. Rev. B*, 69:075303, 2004.
- [67] C. Mui, M A Filler, and S F Bent. *J. Phys. Chem. B*, 107:12256, 2003.
- [68] R. Miotto, M. C. Oliveira, M. M. Pinto, F. de León-Pérez, and A. C. Ferraz. *Phys. Rev. B*, 69:235331, 2004.
- [69] W. Kutzelnig, U. Fleisher, and M. Schindler. *Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities*, volume 23. Springer-Verlag, 1990.
- [70] C. Mui, G. T. Wang, S. F. Bent, and C. B. Musgrave. *J. Chem. Phys.*, 114:10170, 2001.
- [71] X. Cao and R.J. Hamers. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20:1614, 2002.
- [72] F.J. Himpsel, B.S. Meyerson, F.R. McFeely, J.F. Morar, A. Taleb-Ibrahimi, and J.A. Yarmoff. *Core-level spectroscopy at silicon surfaces and interfaces, Proceedings of the Enrico Fermi School on photoemission and Photoabsorption Spectroscopy of Solids and Interfaces with Synchrotron Radiation*, ed. by M. Campagna and R. Rosei, p. 203. North Holland, Amsterdam, 1990.
- [73] J. Stöhr. *NEXAFS spectroscopy p.225-238*. Springer, 1992.
- [74] L'énergie de liaison mesurée à partir du minimum de la bande de conduction ($N1s^{MBC}$) est obtenue de la façon suivante. On a $|N\ 1s - MBC| = |N\ 1s - Si2p_{3/2}| + |Si2p_{3/2} - MBV| + |MBV - MBC|$, où MBV est le maximum de la bande de valence du silicium. La distance en énergie $|N\ 1s - Si\ 2p_{3/2}|$ est mesurée expérimentalement, $|Si\ 2p_{3/2} - MBV|$ est égal à 98.74 eV d'après Himpsel et al. (Himpsel et al. *Phys.Rev.B* 28, 7014 (1996)) ou 98.56 ± 0.05 eV, d'après Ley et al. (Ley et al., *J. Vac. Sci. Technol.B* 14,3008 (1996)). $|MBV-MBC|$ est le gap du silicium (1.12 eV).
- [75] F.J. Himpsel, G. Hollinger, and R.A. Pollak. *Phys. Rev. B*, 28:7014, 1996.
- [76] L. Ley and et al. *J. Vac. Sci. Technol.B*, 14:3008, 1996.
- [77] P. A. Bruhwiler, O. Karis, and N. Martensson. *Rev. Mod. Phys.*, 74:703, 2002.
- [78] Feng Tao, Zhong Hai Wang, and Guo Qin Xu. *J. Phys. Chem. B*, 106:3557, 2002.
- [79] W. A. Hofer, A. J. Fisher, G. P. Lopinski, and R. A. Wolkow. *Phys. Rev. B*, 63:085314, 2001.
- [80] N. Witkowski, F. Hennies, A. Pietzsch, S. Mattsson, A. Föhlisch, W. Wurth, M. Nagasono, and M. N. Piancastelli. *Phys. Rev. B*, 68:115408, 2003.
- [81] S. Carniato, V. Ilakovac, J.-J. Gallet, E. Kukk, and Y. Luo.
- [82] J.J. Gallet, F. Bournel, S. Kubsky, G. Dufour, and F. Rochet. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 122:285, 2002.
- [83] Feng Tao, Xiang Feng Chen, Zhong Hai Wang, and Guo Qin Xu. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:7170, 2002.
- [84] Feng Tao, Wee Sun Sim, Guo Qin Xu, and Ming Hua Qiao. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:9397, 2002.
- [85] M. P. Schwartz and R.J. Hamers. *Surf. Sci.*, 515:75, 2002.
- [86] Cheol Ho Choi and Mark S. Gordon. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:6162, 2002.
- [87] M. Cobian, V. Ilakovac, S. Carniato, N. Capron, G. Boureau, R. Hirschl, and J. Hafner. *J. Chem. Phys.*, 120:9793, 2004.
- [88] M. Cobian and G. Boureau.
- [89] J.H. Cho and L.Kleinman. *J. Chem. Phys.*, 121:1557, 2004.
- [90] A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, 65:115318, 2002.
- [91] H. Chuan Kang and W.H. Weinberg. *Surf. Sci.*, 299:755, 1993.
- [92] See J. Stöhr in *NEXAFS Spectroscopy, second edition*, (Springer, 1998), p. 284.
- [93] S.H. Schei. *Journal of Molecular Structure*, 98:141, 1983.

- [94] Une situation rencontrée pour le 1,4-pentadiène pour lequel une seule des fonctions réagit avec la surface, voir F. Bournel, F. Jolly, F. Rochet, G. Dufour, F. Sirotti, P. Torelli, *Phys. Rev. B* 2000, 62, 7645.
- [95] M.P. Schwartz and R.J. Hamers. *Surf. Sci.*, 515:75, 2002.
- [96] Michael A. Filler, Collin Mui, Charles B. Musgrave, and Stacey F. Bent. *J. Phys. Chem. B*, 125:4928, 2003.
- [97] Le don d'une pseudo orbitale π située sur le carbone α vers la liaison triple π^* affaiblit la liaison C-H.
- [98] S. Rangan, F. Bournel, J.-J. Gallet, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, S. Carniato, and V. Ilakovac. *Soumis*, 2004.
- [99] Si on ignore les effets des étapes (3-5), la dérivée de la concentration en surface des espèces C_i avant la saturation de la surface est, $\frac{d}{dt}[C_i] \approx \frac{k_i \xi p}{\sum_i k_i}$ pour $k_d \ll k_i$. La dérivée par rapport au temps de la concentration totale en molécules est $\frac{d}{dt}[C_i] \approx \xi p$ et r_N est proportionnelle à p .
- [100] Les calculs de structure électronique sont réalisées avec le programme GAMESS (<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>), en DFT (B3LYP). Les géométries ont été optimisées avec une base SBKJC+1d pour le silicium, le carbone, et l'azote, et avec une base 3-21+1p pour l'hydrogène. La surface est modélisée par un cluster $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$, correspondant à deux dimères adjacents d'une même rangée. Les quatre plus hauts atomes de silicium représentent les dimères de surface, tandis que les 11 atomes restant représentent trois couches sous la surface. Des hydrogènes assurent la terminaison sp^3 de la structure diamant du solide.
- [101] Stacey F. Bent. Organic functionalization of group iv semiconductor surfaces: principles, examples, applications, and prospects. *Surf. Sci.*, 500:879, 2002.
- [102] Stacey F. Bent. Attaching organic layers to semiconductor surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 106:2830, 2002.
- [103] F. Sirotti, F. Polack, J.L. Cantin, M. Sacchi, R. Delaunay, M. Meyer, and M. Liberati. *J. Synchr. Rad.*, 7:5, 2000.
- [104] <http://www.synchrotron-soleil.fr/francais/lignes/TEMPO.htm>.
- [105] D. F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, and C. S. Fadley. *Rev. Sci.*, 73:3872, 2002.
- [106] Hendrik Bluhm, D. Frank Ogletree, Charles S. Fadley, Zahid Hussain, and Miquel Salmeron. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:227, 2003.

Les spectroscopies de photoémission, d'absorption X –assistées par des calculs DFT d'états de cœur excités – et la microscopie tunnel, ont permis de déterminer avec précision les géométries d'adsorption, sur la surface Si(001)-2×1, de quatre molécules possédant un groupe cyano, monofonctionnelle - comme l'acétonitrile - ou polyfonctionnelles - comme le benzonitrile, l'acrylonitrile et le cyanure de vinyle. La chimie organique fournit le cadre général des réactions possibles à la surface. Ce sont des considérations d'ordre cinétique qui sélectionnent les modes d'adsorption des molécules organiques. Un réglage fin des conditions expérimentales permettrait donc d'obtenir les modes d'adsorption désirés en vue d'application dans le domaine de l'électronique moléculaire.

Mots clés :

Rayonnement synchrotron
Spectroscopie de photoémission (XPS)
Spectroscopie d'absorption X (NEXAFS)
Microscopie tunnel (STM)
Simulation de structures électroniques
Surface de silicium
Adsorbats moléculaires
Electronique moléculaire
Nitriles

The combined use of photoemission and X-ray absorption spectroscopies – assisted by DFT calculations of core excited states –, and scanning tunnelling microscopy, has enabled the precise determination of adsorption geometries on the Si(001)-2×1 surface for four organic molecules with a cyano group, monofunctional – the acetonitrile– or polyfunctional – the benzonitrile, the acrylonitrile and the allylcyanide. It is shown that organic chemistry rules the reaction possibilities on the surface. Adsorption modes are then determined by kinetics. A specific tuning of the experimental conditions would enable to obtain the desired adsorption modes with applications in molecular electronics.

Keywords:

X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS)
Near Edge X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy (NEXAFS)
Scanning Tunnelling Microscopy (STM)
Silicon surface
Molecular adsorbates
Reactivity
Nitriles
