



**HAL**  
open science

**Fabrication et étude d'une diode moléculaire à  
résistancedifférentielle négative greffée sur silicium  
terminé hydrogène.**

Laurent Baraton

► **To cite this version:**

Laurent Baraton. Fabrication et étude d'une diode moléculaire à résistancedifférentielle négative greffée sur silicium terminé hydrogène.. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT: . tel-00150238

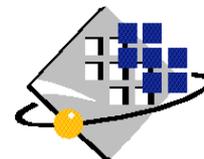
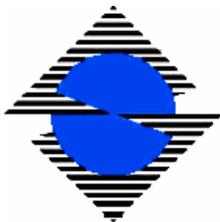
**HAL Id: tel-00150238**

**<https://theses.hal.science/tel-00150238>**

Submitted on 29 May 2007

**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.



N° D'ORDRE :

**UNIVERSITE PARIS XI  
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

**THESE**

**Présentée**

**Pour obtenir**

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES**

**DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

**PAR**

**LAURENT BARATON**

**Sujet : Fabrication et étude d'une diode moléculaire à résistance différentielle négative greffé sur silicium terminé hydrogène.**

**Soutenue le vendredi 5 novembre 2004 devant la commission d'examen**

**M. Rabah BOUKHERROUB**

**M. Talal MALLAH**

**M. Serge PALACIN**

**M. Jean PINSON**

**M. Alain ROCHEFORT**

**M. Dominique VUILLAUME**



*A ma famille,  
A Audrey et aux trèfles.*



## Remerciements

---

*Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces (LCSI) au sein du Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces (SPCSI) du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) et dirigé par le professeur Jean PINSON (Université Paris VI).*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Serge PALACIN, directeur du LCSI, pour son encadrement, sa confiance et l'attention qu'il a porté au bon déroulement de ce projet, tant scientifiquement qu'humainement. Je remercie également l'ensemble de l'équipe du LCSI pour son aide quotidienne : Pascale JEGOU et Julienne CHARLIER pour leur expérience en XPS, Pascal VIEL et Guy DENIAU pour m'avoir fait partager leurs connaissances en spectroscopie infra rouge et en électrochimie, Brigitte MOUANDA pour ses conseils en chimie, Gilles LECHEVALIER pour son aide technique et le prêt de son établi et enfin Cédric LEGER et Guillaume ANGENEAU pour leur participation directe à certains des résultats présentés ici.*

*Une partie de ce travail n'aurait pas pu être réalisée sans l'appui et la disponibilité de Jean Philippe BOURGOIN, directeur du Laboratoire d'Électronique Moléculaire (CEA/LEM) et des membres de son équipe - Vincent DERYCKE, Erik DUJARDIN et Julien BORGHETTI - qui m'ont initié aux joies de la microfabrication et de la microscopie à champ proche.*

*Je remercie également Claude CHEVROT et François VAN-TRAN de l'Université de Cergy Pontoise qui ont synthétisé certaines molécules utilisées au cours de ce travail.*

*Je remercie Alain ROCHEFORT et Rabah BOUKEHROUB d'avoir accepté le rôle de rapporteur de cette thèse, ainsi que Talal MALLAH et Dominique VUILLAUME pour leur participation au jury.*

*Je remercie enfin tout ceux que j'ai croisés au cours de ces trois années de thèse, Benoît, Stéphane, Caroline, Roland, Elisabeth, Aurélie, Thibault, Laurent, Tatie, Laetitia et toute l'équipe d'Alchimer... mes plus humbles excuses à ceux que j'oublie.*



# Table des Matières

---

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CONTEXTE ET OBJECTIFS.</b> .....	<b>3</b>
<b>1 Le silicium cristallin, propriétés et applications.</b> .....	<b>4</b>
1.1 Le silicium : le matériau de l'électronique. ....	4
1.2 Quelques propriétés du silicium. ....	5
<b>2 L'électronique moléculaire.</b> .....	<b>8</b>
2.1 La microélectronique entre dans le nanomonde. ....	8
2.2 Les réalisations de l'électronique moléculaire. ....	11
2.2.1. Mesures par spectroscopie de courant tunnel. ....	13
2.2.2. Mesures jonctions cassées. ....	14
2.2.3. Les diodes moléculaires : mesures dans des dispositifs métal / molécule / métal microfabriqués. ....	15
<b>3 Vers le composant moléculaire intégré : la fabrication d'une diode RDN moléculaire sur silicium hydrogéné.</b> .....	<b>19</b>
3.1 La diode à résistance différentielle négative. ....	19
3.2 L'approche suivie et les moyens mis en œuvre. ....	22
<b>FABRICATION D'UN EDIFICE MOLECULAIRE STRUCTURE PAR REACTION CHIMIQUE DOUCE SUR UNE SURFACE DE SILICIUM TERMINEE HYDROGENE.</b> .....	<b>24</b>
<b>1 Les techniques d'analyse de surface.</b> .....	<b>26</b>
1.1 Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier. ....	26
1.1.1. Généralités .....	26
1.1.2. Dispositif expérimental. ....	26
1.1.3. Intérêt pratique de l'analyse par réflexion interne multiple. ....	28
1.2 Spectroscopie de photoémission sous rayons X.....	29
1.2.1. Généralités. ....	29
1.2.2. Estimation de la fraction de surface oxydée. ....	30
1.3 Microscopie à force atomique.....	32
<b>2 La surface de silicium terminée hydrogène.</b> .....	<b>35</b>
2.1 Bibliographie. ....	35
2.1.1. Les surfaces passivées par l'acide fluorhydrique sont terminées hydrogènes... ..	35
2.1.2. Elucidation du mécanisme de gravure : Vers des surfaces terminées hydrogènes atomiquement planes. ....	36
2.2 Etudes complémentaires. ....	43

---

2.2.1. Analyse spectroscopique des surfaces de silicium hydrogénées.....	43
2.2.2. Topologie des surface terminées hydrogènes.....	45
2.2.3. Stabilité des surfaces terminées hydrogène à l'air ambiant. ....	46
2.3 Conclusions. ....	48
<b>3 Obtention de monocouches alkyles simples sur silicium terminé hydrogène.....</b>	<b>49</b>
3.1 Obtention de monocouches alkyles : Bibliographie.....	49
3.1.1. La voie chimique. ....	49
3.1.2. La voie photochimique. ....	50
3.1.3. La voie thermique.....	51
3.1.4. La voie électrochimique. ....	52
3.2 Etude de la voie thermique.....	54
3.3 Etude de la voie électrochimique.....	58
3.4 Conclusions. ....	60
<b>4 Obtention de monocouches fonctionnalisées sur silicium hydrogéné <i>via</i> hydrosylation thermique d'alcènes.....</b>	<b>62</b>
4.1 Bibliographie.....	62
4.2 Etude préliminaire.....	63
4.2.1. Préparation d'une surface présentant une fonction chimique terminale.....	63
4.2.2. Premiers essais de post fonctionnalisation des surfaces. ....	67
4.3 Réalisation d'un édifice $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ greffé sur silicium hydrogéné.....	71
4.3.1. Greffage de l'acide 5-hexénoïque.....	72
4.3.2. Greffage de l'ester N-succinimidyle de l'acide 5-hexénoïque.....	74
4.3.3. Estérification de la monocouche terminée N-succinimidyle.....	78
4.4 Greffage électrochimique de composés dihalogénés.....	79
4.4.1. Electrogreffage du 1,10-diiododécane sur une surface de silicium <111> terminée hydrogène. ....	80
4.4.2. Electrogreffage du 1-chloro, 6-iodohexane sur une surface de silicium <111> terminée hydrogène. ....	82
4.4.3. Mécanisme « d'oligomérisation » du 1,10-diiododécane.....	85
4.5 Conclusion.....	86
<b>INTEGRATION DE L'EDIFICE MOLECULAIRE DANS UN DISPOSITIF ELECTRONIQUE MACROSCOPIQUE.....</b>	<b>88</b>
<b>1 Méthodes de microfabrication. ....</b>	<b>89</b>
1.1 Lithographies. ....	89
1.1.1. Le spin coating. ....	89
1.1.2. La photolithographie.....	89
1.1.3. La lithographie électronique.....	91
1.2 La gravure ionique réactive. ....	92
1.3 L'évaporation de métaux. ....	93

---

<b>2 Elaboration et fabrication du dispositif.....</b>	<b>95</b>
2.1 Des molécules au coeur d'une puce.....	95
2.1.1. Conception du composant. ....	95
2.1.2. Les nanotubes de carbones.....	98
2.1.3. Connecter le nanomonde.....	102
2.2 Procédé de fabrication.....	103
2.2.1. Généralités.....	103
2.2.2. Caractérisation de la gravure humide BHF.....	105
2.2.3. Réalisation du dispositif sur une puce portant des électrodes macroscopiques. ....	110
2.2.4. Dépôt et connexion des nanotubes de carbone. ....	113
2.3 Conclusion et perspectives.....	115
 <b>CONCLUSION .....</b>	 <b>116</b>
 <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	 <b>118</b>
 <b>ANNEXES .....</b>	 <b>I</b>
 <b>1 Synthèse de différentes molécules de type <math>\pi</math>-<math>\sigma</math> en vue de la construction de monocouches <math>\sigma</math>-<math>\pi</math>-<math>\sigma</math>. ....</b>	 <b>i</b>
 <b>2 Synthèse du N-succinimidyle de 5-hexénoate.....</b>	 <b>iii</b>
 <b>3 Synthèse du N-succinimidyle de 11-bromoundécanoate. ....</b>	 <b>v</b>
 <b>4 Etude de l'électrogreffage sur silicium &lt;111&gt; de l'ester N-succinimidyle de 11-bromoundécanoate.....</b>	 <b>vii</b>
4.1 Transhalogénéation <i>in situ</i> .....	vii
4.2 Electrogreffage de ( VIII ) sur une électrode silicium <111> terminée hydrogène. ....	viii



# Introduction

---

L'électronique fait aujourd'hui partie de nos vies quotidiennes. L'avènement du microprocesseur a modifié nos loisirs, notre travail, jusqu'à notre façon de communiquer. En un peu plus de cinquante ans, entre leur invention en 1947 et l'Internet à haut débit, les transistors se sont invités par millions chez nous. Et la révolution n'est pas finie. La miniaturisation des composants a permis de les regrouper sur un unique support physique, tout d'abord sur des circuits intégrés ; puis la densité d'intégration et le nombre d'opérations réalisables par ces puces devenant de plus en plus important, le circuit intégré est devenu microprocesseur. En 1971, le premier processeur commercial, fabriqué par la jeune société *Intel* comportait 2250 transistors, gravés à 3,3  $\mu\text{m}$ . En 2004, le géant du microprocesseur lance sur le marché l'Itanium II qui compte 4.100.000 transistors, gravés à 90 nm. En 1996, l'industrie des semiconducteurs est devenue la première industrie du continent nord américain. Si l'évolution extrêmement rapide de ce secteur et de la technologie sur laquelle elle repose suit son cours, aux alentours de 2010, les transistors ne mesureront plus qu'une trentaine de nanomètres. A cette échelle, les effets quantiques de la matière doivent être pris en compte et le principe du transistor à effet de champ basé sur la technologie Métal Oxyde Semiconducteur (MOS) est remis en question. De plus, les moyens financiers à déployer pour mettre en place la technologie 35 nm sont tout bonnement gigantesques. Le défi lancé aux chercheurs est donc de développer des technologies capables de prendre la suite de la technologie MOS, en termes de miniaturisation, de fiabilité et de coût.

Les voies explorées à l'heure actuelle sont nombreuses et portent aussi bien sur l'architecture des circuits que sur la fabrication des composants. L'électronique moléculaire est l'une d'elles. Elle cherche à mettre à profit le transport des électrons dans une ou un petit nombre de molécules. Bien que la théorie sur laquelle elle repose date de 1974, les premiers résultats expérimentaux ont moins de 10 ans<sup>1</sup>.

Le travail présenté ici s'inscrit dans cette recherche. La confection d'un dispositif électronique totalement organique demeurant à ce jour un objectif à long terme, nous avons tenté de poser les premiers jalons de l'intégration d'un dispositif moléculaire dans une puce traditionnelle. Ce type de dispositif hybride peut constituer à relativement court terme une étape de transition entre la technologie MOS et une technologie tout organique<sup>2</sup>.

Ce dispositif vertical est composé d'une molécule relativement complexe placée entre une électrode inférieure constituée par un substrat de silicium et un nanotube de carbone jouant le rôle d'électrode supérieure. Pour cela nous avons travaillé dans deux directions. Nous avons étudié dans un premier temps la construction en plusieurs étapes d'une monocouche organique structurée liée de façon covalente à un substrat de silicium. Dans un deuxième temps, nous avons développé un procédé de lithographie nous permettant à la fois de connecter le nanotube à des électrodes macroscopiques et de l'amener en contact avec la monocouche organique.

---

Dans la première partie de ce manuscrit, nous précisons le contexte dans lequel s'inscrit ce travail. Nous rappellerons quelques faits marquants sur notre substrat : le silicium cristallin, puis nous approfondirons l'histoire et les perspectives de la microélectronique. Nous exposerons ensuite quels peuvent être les avantages d'une technologie hybride, exploitant les propriétés électroniques d'objets organiques mais basée en grande partie sur les techniques de fabrication de la microélectronique actuelle. Nous ferons à cette occasion un état de l'art des réalisations de l'électronique moléculaire à l'heure actuelle. Nous décrirons enfin de façon détaillée l'objet que nous avons cherché à réaliser ainsi que les mécanismes de transport électronique à l'œuvre dans son fonctionnement.

Dans la seconde partie, nous exposerons le travail réalisé pour construire la monocouche organique liée à un substrat de silicium terminé hydrogène. Partant d'un substrat de silicium classique, couvert d'une couche de passivation d'oxyde natif, nous décrirons le mécanisme de gravure humide qui nous permet d'obtenir une surface de silicium terminée hydrogène atomiquement plane<sup>3</sup>. Après avoir réalisé un état de l'art de l'ensemble des procédés connus à ce jour permettant de former une monocouche liée de façon covalente à une surface de silicium hydrogénée *via* la formation d'une liaison silicium – carbone<sup>4</sup>, nous appliquerons deux de ces procédés, le greffage par initiation thermique puis le greffage par électrochimie. Ces deux procédés seront utilisés dans un premier temps pour construire une monocouche alkyle simple. Dans un deuxième temps, nous les utiliserons pour former des monocouches portant à leurs extrémités des groupements chimiques réactifs. Cette monocouche d'accroche composée de chaînes aliphatiques est la première partie de l'enchaînement chaîne aliphatique / groupement aromatique / chaîne aliphatique ou  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$  que présentera l'édifice moléculaire final. Nous décrirons donc une voie de synthèse de la monocouche  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ , à partir de la monocouche d'accroche *via* des réactions de chimie organique classique. Un intérêt particulier sera porté à l'influence de ces traitements chimiques sur la stabilité du substrat de silicium sous jacent.

Enfin, dans la dernière partie, nous décrirons le procédé de fabrication que nous avons mis au point afin de connecter l'ensemble silicium – molécule dans une structure électrode macroscopique / molécule / électrode macroscopique à l'aide de nanotubes de carbone<sup>5</sup>. Ce procédé, faisant intervenir plusieurs étapes successives de lithographie électronique – gravure, nécessite plusieurs réalignements de masque.

## **Contexte et objectifs.**

---

L'apparition dans les années 50 du transistor à effet de champ a ouvert l'aire digitale dans laquelle nous vivons. Elle est également à l'origine d'une industrie qui en moins de 50 ans est devenue l'une des plus rentables de l'économie mondiale. Cependant, les propriétés même de la matière constituent aujourd'hui une limite technologique infranchissable. Il appartient donc à la communauté scientifique de proposer des voies de développement alternatives.

Ces nouvelles technologies doivent offrir une fiabilité équivalente à celle des procédés actuels mais aussi des coûts de production réduits et une capacité d'intégration plus importante.

L'électronique moléculaire est une des voies étudiées aujourd'hui dans les laboratoires. Basée sur le transport électronique à l'intérieur d'une ou d'un groupe de molécules, elle a l'avantage de proposer un développement à très long terme. En effet, cette science jeune, dont les premiers résultats expérimentaux ont moins de 10 ans, propose dans un premier temps de développer des composants électroniques hybrides, dont les éléments actifs sont effectivement des molécules organiques mais dont la connectique est encore basée sur la technologie actuelle, avant de s'orienter vers des circuits intégralement moléculaires. Elle représente donc une possibilité de réponse à court terme aux problèmes de l'industrie de la microélectronique mais aussi un champ d'exploration vierge et prometteur.

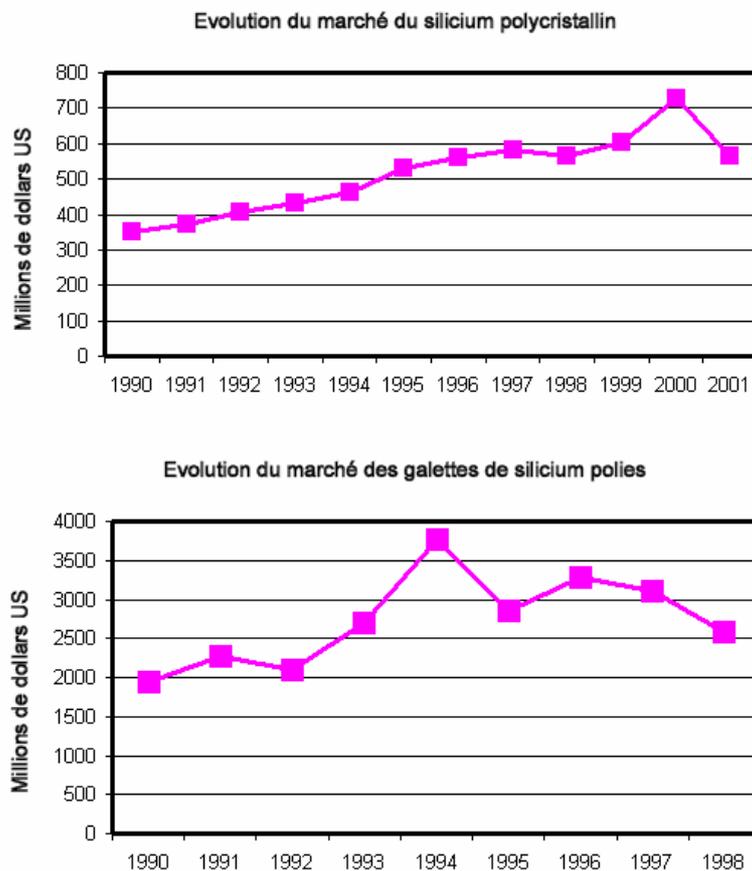
Après avoir décrit les enjeux du développement de la micro électronique et quelques réussites de l'électronique moléculaire, nous nous attarderons sur le dispositif que nous avons cherché à réaliser : une diode à effet tunnel résonnant.

## 1 Le silicium cristallin, propriétés et applications.

Le silicium est l'un des matériaux les plus abondants sur terre. C'est l'un des matériaux les plus purs qui ait été obtenu par un procédé humain. Ce sont ses propriétés physiques, et essentiellement ses propriétés de semiconducteur qui en ont fait l'élément de base de l'industrie électronique.

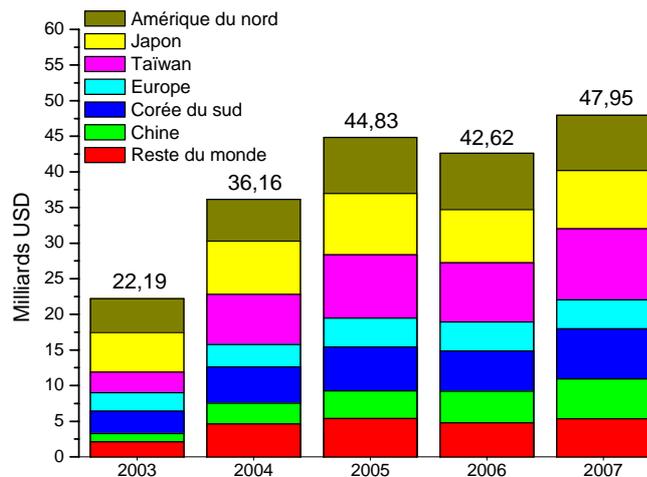
### 1.1 Le silicium : le matériau de l'électronique.

Second composant le plus abondant de la croûte terrestre, le silicium est à la base de l'industrie de la microélectronique. N'existant à l'état naturel que sous forme de mélange, et principalement d'oxyde dans le sable, il doit être purifié. Le produit de cette étape de purification est le silicium polycristallin. Le silicium polycristallin est la matière première utilisée pour produire des monocristaux Czochralski dans lesquels sont découpées les galettes de silicium.



**Figure 1.1 : Evolution des marchés du silicium poly cristallin et des galettes de silicium polies au cours des dix dernières années. Source : SEMI (<http://www.semi.org>).**

L'alliance de ses propriétés électroniques et de son faible coût de production font du silicium le matériau essentiel de l'industrie de la microélectronique qui, quasi inexistante il y a cinquante ans, représente aujourd'hui plusieurs milliards d'euros de bénéfices annuels et dont la production ne cesse de croître. Le graphique ci-dessous (figure 1.2) donne les prévisions concernant le marché des semiconducteurs sur les quatre prochaines années.



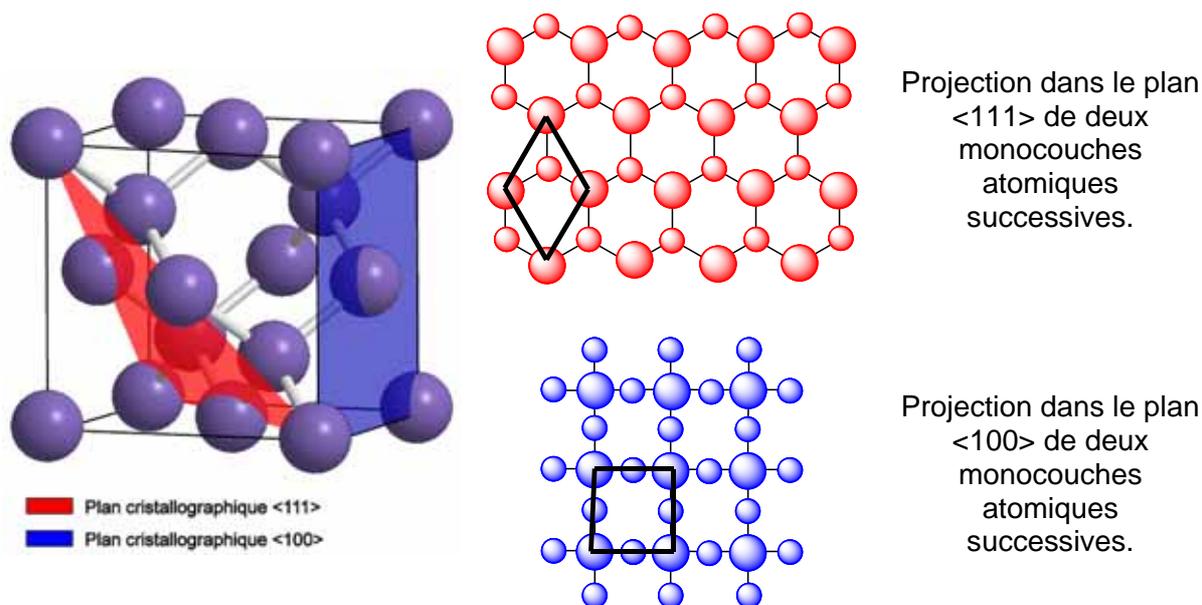
**Figure 1.2 : Prédiction du marché des semiconducteurs sur les quatre prochaines années. Source : SEMI (<http://www.semi.org>) – août 2004.**

Devant le poids économique d'un tel secteur, on comprend que les innovations ou technologies alternatives se doivent de prendre en compte la technologie préexistante pour pouvoir être économiquement viables. Nous rappellerons donc quelques propriétés physiques du silicium.

### 1.2 Quelques propriétés du silicium.

D'un point de vue cristallographique, le silicium cristallin possède une maille cubique faces centrées identique à celle du diamant (figure 1.3) dont le paramètre de maille est de 5,43 Å à température ambiante.

Les deux plans cristallins représentés dans la figure 1.3 sont importants car ils sont les deux plans de coupe du cristal les plus utilisés d'un point de vue pratique. Alors que les gallettes de silicium <100> constituent le substrat de prédilection de l'industrie de la microélectronique pour des raisons pratiques dans leur découpe, celles de silicium <111> constituent, comme nous le verrons au chapitre 2 de la seconde partie de ce rapport, des objets expérimentaux de choix du fait qu'elles peuvent fournir facilement des surfaces atomiquement planes. Pour chacune des deux surfaces, on déduit de la maille élémentaire la densité atomique de la surface (Tableau 1.1).



**Figure 1.3 : Maille élémentaire du silicium cristallin et plans cristallins importants. Pour les deux plans cristallins, le paramètre de maille élémentaire est de 3,84 Å.**

Plan cristallin	Aire de la maille élémentaire	Densité atomique de la surface	
		Atomes.cm <sup>-2</sup>	Mol.cm <sup>-2</sup>
$\langle 111 \rangle$	12,8 Å <sup>2</sup>	7,8.10 <sup>14</sup>	13,0.10 <sup>-10</sup>
$\langle 100 \rangle$	29,5 Å <sup>2</sup>	3,4.10 <sup>14</sup>	5,6.10 <sup>-10</sup>

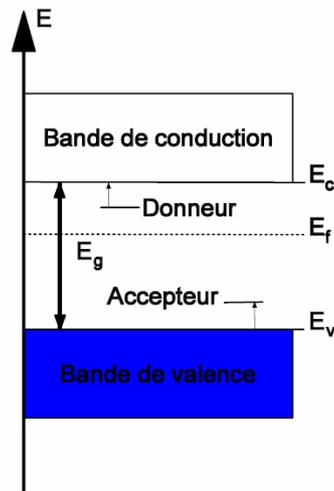
**Tableau 1.1 : Densités atomiques surfaciques d'un cristal de silicium pour les plans de coupe  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ .**

Une partie de notre travail consistant à fonctionnaliser des surfaces de silicium terminées hydrogène, ces densités atomiques surfaciques mettent en avant une propriété de la chimie de surface : la faible quantité de matière mise en jeu. Il sera donc essentiel de veiller à la pureté des produits utilisés, ainsi qu'au soin apporté aux manipulations.

La structure électronique du silicium est celle d'un cristal classique. Elle présente deux types de bandes d'énergie, les bandes autorisées et les bandes interdites. Alors que dans un métal, le niveau de Fermi, qui marque la limite entre les niveaux d'énergie occupés et les niveaux d'énergie vides, est situé dans une bande d'énergie autorisée, dans un semi conducteur, il se trouve dans une bande interdite. Il en découle qu'un semi-conducteur présente une dernière bande occupée totalement remplie, appelée bande de valence et que la bande autorisée juste au-dessus, dite bande de conduction, est totalement vide (figure 1.4).

---

Dans ce cas le niveau de Fermi décrit l'équilibre entre les porteurs de charge de la bande de conduction et de la bande de valence et correspond au potentiel chimique des électrons dans le semiconducteur. La largeur de la bande interdite  $E_g$  dépend de la force des liaisons chimiques du cristal. Dans le cas du silicium,  $E_g$  vaut 1,12 eV à température ambiante.  $E_g$  peut être réduit par le dopage du cristal. Une réduction de 100 mV de la largeur de la bande interdite correspond à une concentration en dopant de  $10^{19}$  atome/cm<sup>3</sup>.<sup>6</sup>



**Figure 1.4 : Diagramme de structure de bande d'un semiconducteur.**

Les phénomènes de conduction dans le silicium peuvent donc faire intervenir des transferts de porteurs de charge entre la bande de valence et la bande de conduction (conduction intrinsèque) ou des transferts de porteurs de charges entre l'un des deux niveaux d'énergie et une impureté ou un défaut du cristal (conduction extrinsèque). Dans un semiconducteur intrinsèque, les porteurs de charge sont issus de l'excitation thermique d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Des trous en nombre équivalent sont créés dans la bande de valence. Sous l'action d'un champ électrique, ces trous se comportent comme des charges positives et sont aussi, pour partie, responsables de la conduction. Dans un semiconducteur extrinsèque, le dopant, impureté ou défaut du cristal, fait apparaître des niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite. On distingue deux types de dopage. Le dopage de type *n* dans lequel le dopant introduit un niveau d'énergie peuplé près de la bande de conduction. Le dopant est alors un donneur. Le dopage de type *p* dans lequel le dopant introduit un niveau d'énergie vide près de la bande de valence. Le dopant est alors un accepteur. Le phosphore est un dopant *n* classique du silicium alors que le bore est un dopant *p*.

## 2 L'électronique moléculaire.

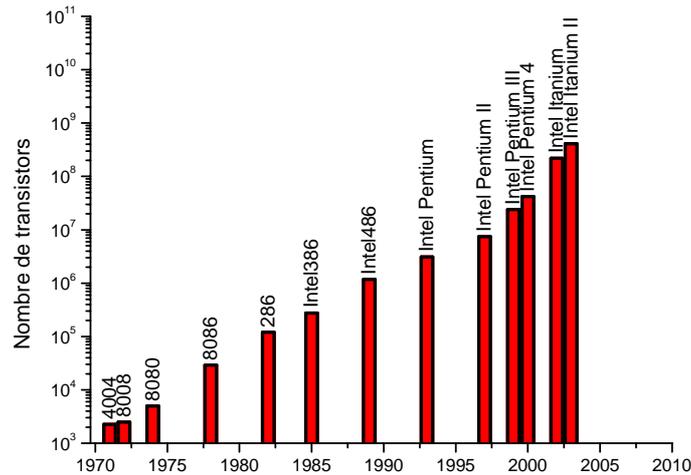
Bien qu'économiquement puissante, l'industrie de la microélectronique doit aujourd'hui faire face aux conséquences de sa course à la miniaturisation. La technologie classique, dite MOS pour Métal Oxyde Semiconducteur, montre ses limites et, si l'habileté des chercheurs a jusqu'à aujourd'hui permis de toujours repousser l'échéance, de nouveaux concepts doivent être approfondis et des technologies alternatives développées pour pouvoir améliorer encore les dispositifs électroniques, en terme de taille, de coût et de consommation d'énergie. L'électronique moléculaire est une de ces voies alternatives.

### 2.1 La microélectronique entre dans le nanomonde.

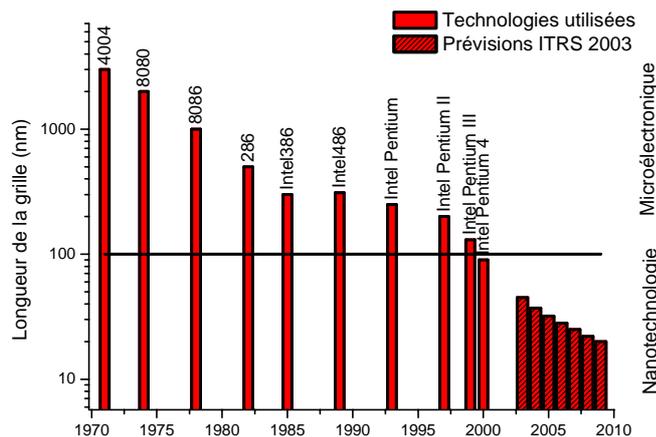
C'est la compréhension des phénomènes quantiques se déroulant dans le cristal de silicium qui a permis, en 1947, l'invention par trois chercheurs du laboratoire *Bell* (J. Baarden, W. Brattain et W. Schokley) de la brique élémentaire de l'électronique actuelle : le transistor. Le développement toujours plus rapide de ce qu'il est aujourd'hui convenu d'appeler les nouvelles technologies de l'information (téléphone cellulaire, microordinateurs personnels et Internet) repose sur la miniaturisation et l'amélioration des caractéristiques de ce composant. En une cinquantaine d'années, l'électronique domestique, à la suite de l'électronique industrielle, a envahi nos vies.

Le transistor permet de contrôler le courant circulant entre deux électrodes (source et drain) au moyen d'une troisième (grille). Cette invention a valu à ses auteurs le Prix Nobel de Physique 1957. D'objets discrets à l'origine, les composants furent regroupés en grand nombre dans les circuits intégrés à partir de 1958, suite aux travaux de J. Kilby pour *Texas Instrument*. Dès lors, les circuits intégrés ont suivi une évolution décrite par la loi de Moore (co-fondateur d'*Intel*), le nombre de transistors au sein du même microprocesseur doublant tous les deux ans, depuis le premier processeur commercial d'*Intel*, qui comportait en 1974 2520 transistors, jusqu'aux microprocesseurs modernes qui en renferment plusieurs centaines de millions (Figure 2.1).

Cette augmentation du nombre de composants dans une puce n'a été possible que grâce à la miniaturisation de ces derniers. Ainsi, la longueur de grille, qui est la dimension significative des transistors, est passée en trente ans de plusieurs microns à la dizaine de nanomètres. Comme le montre la figure 2.2, c'est au tournant du millénaire que la microélectronique est devenue nanoélectronique en atteignant des dimensions inférieures à la centaine de nanomètres.



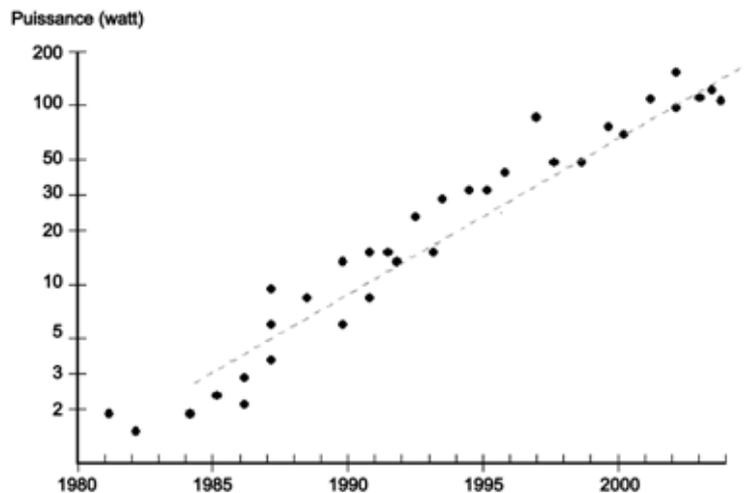
**Figure 2.1 : Evolution du nombre de transistors dans un microprocesseur.**  
Sources : Intel (<http://www.intel.com>).



**Figure 2.2: Evolution de la longueur de grille d'un transistor dans un microprocesseur.**  
Sources : Intel (<http://www.intel.com>) et  
International Technology Roadmap for Semiconductors 2003 (<http://public.itrs.org>).

Cependant, les techniques de fabrication réclament de plus en plus de capitaux immobilisés, le prix de revient des microprocesseurs suit la loi de Rock selon laquelle l'investissement nécessaire au développement des infrastructures de manufacture des composants double tous les quatre ans. A ce rythme, la production de microprocesseurs ne sera plus rentable d'ici 15 à 20 ans à moins d'un changement de technologie.

De plus, alors que la consommation d'énergie d'un transistor seul n'a fait que diminuer, la consommation totale d'un microprocesseur n'a pas cessé d'augmenter. Ceci est dû à l'architecture toujours plus complexe et à des fréquences d'utilisation toujours plus élevées.



Cette tendance s'est encore accentuée récemment, l'énergie dissipée par les courants de fuite et l'effet Joule augmentant rapidement d'une génération de processeur à l'autre. Ainsi alors que la puissance dissipée dans un microprocesseur gravé à 180 nm ne représentait que 5% de la puissance totale consommée, elle représente 22% de la puissance totale consommée par un processeur gravé à 130 nm. En une génération, la dissipation d'énergie par unité de surface a été multipliée par cinq.

Enfin, à l'échelle nanométrique, les phénomènes quantiques de la matière deviennent aussi importants que les phénomènes macroscopiques. Les principes physiques utilisés jusqu'ici ne seront bientôt plus applicables.

Face à cette double impasse, financière et technologique, il devient donc nécessaire de développer des technologies alternatives afin d'assurer l'évolution des produits électroniques vers des dispositifs toujours plus performants. Ces technologies doivent permettre une miniaturisation toujours plus grande, mais aussi se montrer plus efficaces en terme de consommation d'énergie et offrir une production à moindre coût.

Plusieurs voies sont actuellement en développement dans les laboratoires. On peut citer pour l'exemple l'électronique de spin, ou spintronique<sup>7</sup>, basée sur les propriétés magnétiques de l'électron ou encore les composants à un seul électron<sup>8</sup>. (SED pour Single Electron Device) mais la voie qui nous intéresse est l'électronique moléculaire qui vise à exploiter le comportement des électrons dans les orbitales d'une molécule.

---

## 2.2 Les réalisations de l'électronique moléculaire.

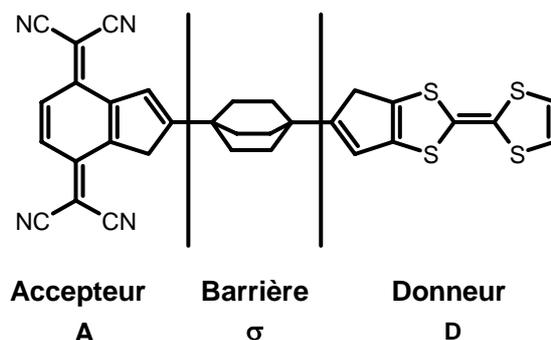
Utiliser les composés organiques pour conduire l'électricité peut sembler déroutant tant l'électronique est, dans les esprits, liée aux matériaux minéraux que sont les métaux ou les semiconducteurs III-V. Pourtant les propriétés conductrices du polyacétylène sont connues depuis le début des années 70, et les polymères conducteurs sont utilisés dans l'industrie depuis la fin des années 90, principalement pour remplacer les cristaux liquides dans les affichages digitaux. En effet, certains polymères conducteurs émettent de la lumière lorsqu'ils sont placés sous tension et ne nécessitent donc pas de rétroéclairage contrairement aux cristaux liquides. Certains polymères conducteurs modernes tel que le mélange PSS/PEDOT ont des conductivités proches de certains composés minéraux semiconducteurs.

Quoiqu'il en soit, un polymère est le plus souvent exploité comme un matériau macroscopique composé de macromolécules que comme un ensemble de molécules distinctes. De plus contrôler une réaction de polymérisation pour obtenir un polymère monodisperse, c'est à dire dont toutes les chaînes ont exactement la même longueur, est quasi impossible. *A contrario*, la chimie de synthèse permet de construire de grandes quantités de molécules ( $6,02 \cdot 10^{23}$  molécules par mole de produit) totalement identiques les unes aux autres en une seule manipulation.

A mesure que la taille des objets fabriqués en microélectronique, s'approche de celle de grosses molécules (plusieurs dizaines de nanomètres), il devient évident que l'approche la plus rapide et la moins coûteuse sera celle proposée par l'électronique moléculaire, dite approche montante ou « bottom up », dans laquelle le composant actif est construit par assemblage séquentiel de nano-objets préexistants, plutôt que l'approche descendante ou « top down » dans laquelle le composant actif est construit par lithographie, gravure et implantation dans des matériaux macroscopique déposés en couches.

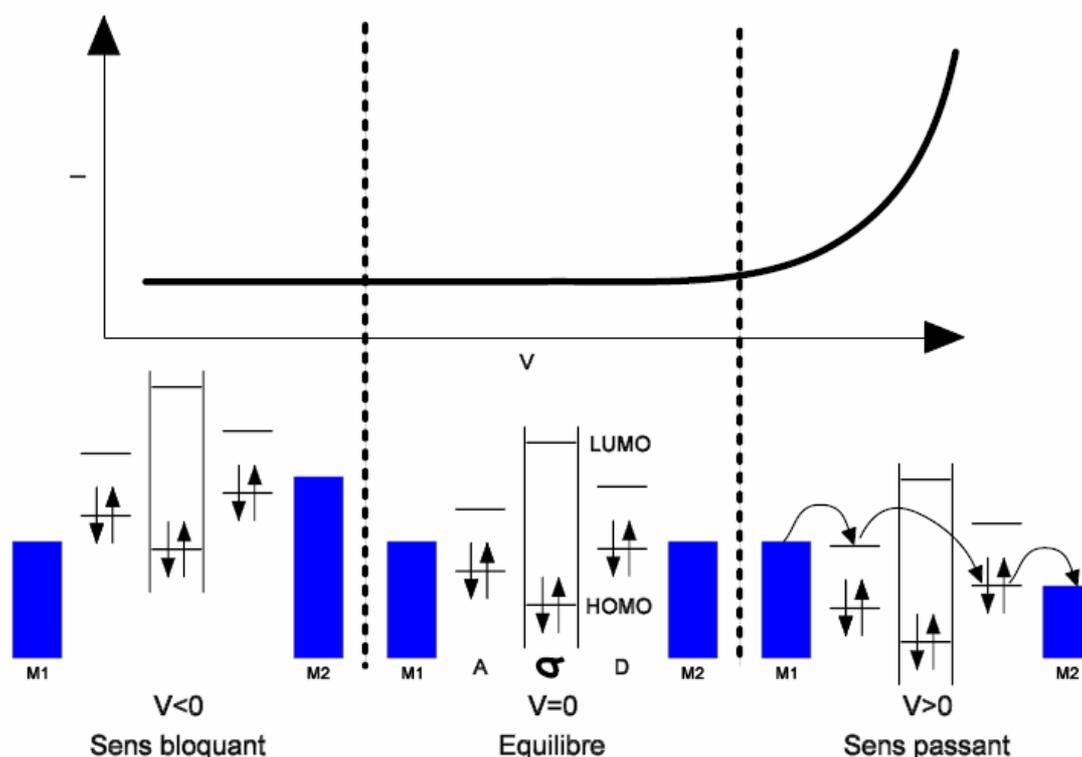
Les progrès toujours croissants de la chimie de synthèse offrent de plus un choix de structures beaucoup plus vaste que celui offert par les semiconducteurs minéraux. Cette capacité de conception à façon des briques élémentaires du dispositif électronique est un autre atout de l'électronique moléculaire.

L'idée d'utiliser une molécule comme élément électroactif a été introduite en 1974 par Aviram et Ratner<sup>9</sup> dans un article considéré comme l'événement fondateur de l'électronique moléculaire. Dans cette étude théorique, les auteurs modélisent le comportement d'une molécule ayant une structure groupement conjugué accepteur d'électron / barrière aliphatique / groupement conjugué électrodonneur (figure 2.3). On notera que la molécule que ces auteurs ont utilisée dans leur modèle n'a pas été synthétisée à ce jour.



**Figure 2.3 : Molécule utilisée par Aviram et Ratner pour leur modèle de diode moléculaire rectificatrice A- $\sigma$ -D.**

La diode rectificatrice fonctionne théoriquement sur le principe schématisé ci-dessous (Figure 2.4). Les auteurs justifient l'effet redresseur du dispositif par une plus grande facilité pour les électrons de passer de l'accepteur A au donneur D que l'inverse.



**Figure 2.4 : Fonctionnement et caractéristique courant - tension théoriques d'une diode moléculaire rectificatrice A- $\sigma$ -D entre deux métaux M1 et M2, M1 étant relié à la masse.**

L'obstacle majeur de l'étude expérimentale des propriétés électroniques d'une molécule unique, ou d'un petit nombre de molécules, est la prise de contacts électriques sur cette dernière et son interfaçage avec les instruments de mesure. De plus, la nature du contact entre la molécule et les électrodes influe sur la caractéristique électronique du dispositif<sup>10</sup> et isoler les propriétés de transport électronique intrinsèques de la molécule étudiée constitue une des problématiques les plus importantes de l'électronique moléculaire.

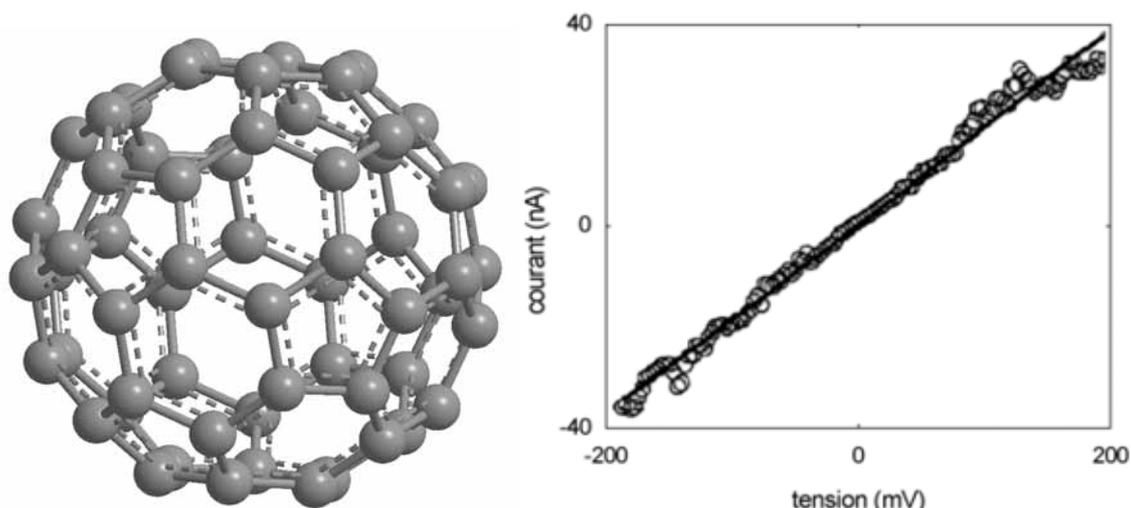
---

L'invention et le développement de la microscopie à sonde locale, et plus particulièrement de la microscopie par effet tunnel (STM) sous ultra vide, ont permis les premières mesures électriques à travers des molécules isolées. D'autres dispositifs expérimentaux ont ensuite été mis au point tels que les jonctions cassées<sup>11-13</sup>, les nanopores<sup>14,15</sup> et d'autres méthodes basées sur le dépôt de métal en phase vapeur, permettant d'éclairer chaque jour un peu plus les propriétés de conduction électrique de matériaux organiques.

### 2.2.1. Mesures par spectroscopie de courant tunnel.

La spectroscopie de courant tunnel consiste en le positionnement de la pointe d'un STM sous ultra vide au dessus d'une molécule. La pointe demeurant immobile, le potentiel appliqué entre la pointe et le substrat varie et les variations du courant tunnel passant entre le substrat et la pointe sont enregistrées.

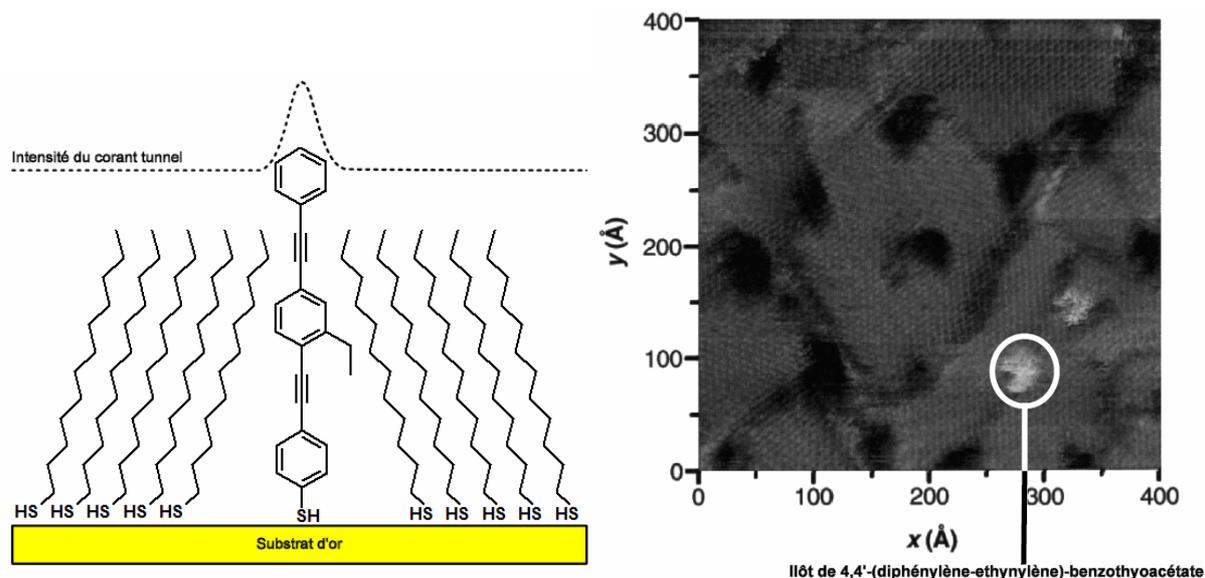
C'est cette méthode expérimentale qui a permis à Joachim et Gimzewski d'effectuer la toute première mesure de conduction à travers une molécule, en l'occurrence une molécule de fullerène<sup>16</sup>.



**Figure 2.5 : Un fullerène en C60 et sa caractéristique courant - tension obtenue par spectroscopie de courant tunnel. D'après Joachim et Gimzewski<sup>16</sup>.**

La caractéristique courant – tension est linéaire, le régime de conduction est donc ohmique et la résistance mesurée est de 5 M $\Omega$ , ce qui rapporté aux dimensions du fullerène donne une conduction de 4 S.cm<sup>-1</sup>. Cependant, la distance entre la pointe et la molécule influe fortement sur la caractéristique courant – tension.

Un an après ces premières mesures, Bumm *et al*<sup>17</sup> réalisent l'expérience suivante. Dans un film monomoléculaire auto-assemblé de dodécane-thiol déposé sur un substrat d'or, ils intercalent des molécules de 4,4'-(diphénylène-éthynylène)-benzothioacétate. Le courant tunnel mesuré par STM en maintenant la tension et la distance entre la pointe et l'échantillon constantes montre un pic d'intensité en certains points de la monocouche organique. Ce phénomène est attribué à une meilleure conductivité de la molécule fortement conjuguée par rapport à celle des chaînes aliphatiques. Cette expérience met en évidence la possibilité de moduler les propriétés conductrices d'une molécule en agissant sur sa structure.



**Figure 2.6 : Principe de l'expérience de Bumm *et al.*<sup>17</sup> (gauche) et image STM à tension et distance pointe / surface constante.**

En effet, dans le cas d'une molécule fortement conjuguée, les orbitales frontières sont de type  $\pi$ . Elles sont issues du recouvrement des orbitales 2p non hybridées ( $2p_z$  pour un carbone  $sp^2$ ,  $2p_z$  et  $2p_y$  pour un carbone  $sp$ ). Elles forment un espace de part et d'autre du plan de la molécule où la probabilité de présence des électrons est quasi homogène sur toute la longueur du squelette carboné. Les électrons de la HOMO sont donc délocalisés et libres de se déplacer.

Dans le cas d'une chaîne aliphatique les électrons sont localisés le long des liaisons entre deux atomes consécutifs et tous engagés dans des liaisons  $\sigma$ . Leur impossibilité à se déplacer le long de la molécule justifie le caractère isolant de ce type de chaîne.

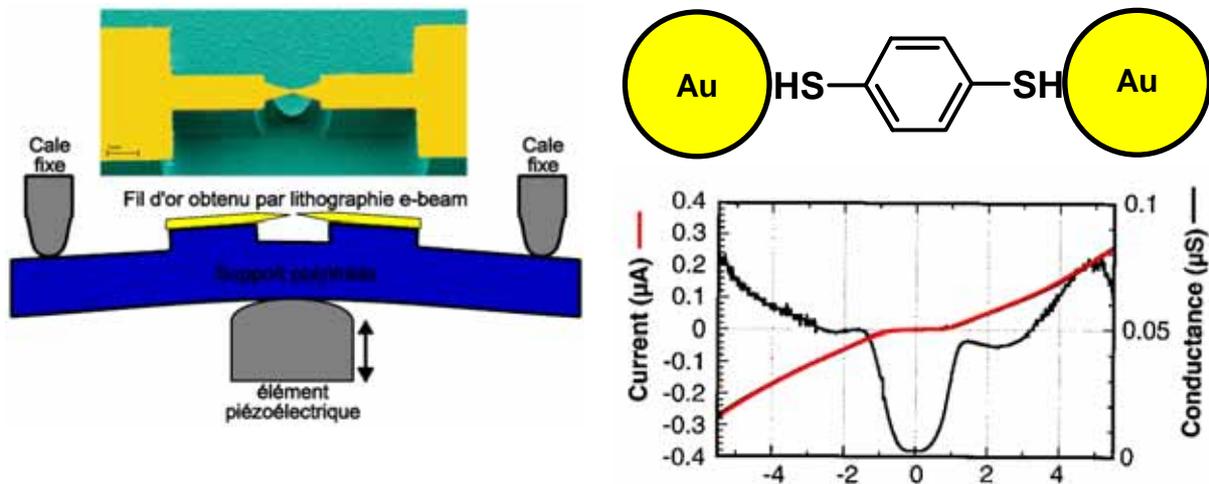
L'introduction d'une chaîne aliphatique dans une molécule conjuguée, en brisant la conjugaison, introduit une rupture de la conductivité de type barrière tunnel. On voit donc qu'il est possible de reproduire dans une molécule les enchaînements de structures conductrices et de structures isolantes qui sont la base des composants semiconducteurs.

### 2.2.2. Mesures jonctions cassées.

La seconde méthode mise au point pour mesurer le transport électronique à travers une molécule est celle des jonctions cassées mécaniquement contrôlées (Figure 2.7). Elle est utilisée par Reed *et al.*<sup>11,12</sup>, pour caractériser les propriétés de conduction d'un petit nombre de molécules placées entre deux électrodes d'or séparées de quelques angström.

Dans ce dispositif, les deux contacts d'or sont formés par rupture mécanique d'une structure d'or en X au point de plus faible dimension. La distance entre les deux contacts est contrôlée grâce à un dispositif piézoélectrique, ce qui permet de l'ajuster aux dimensions de la molécule insérée dans cet espace.

La molécule étudiée par Reed *et al.* est le 1,4-dithiobenzène. Le contact entre la monocouche et les électrodes est assuré par les deux fonctions thiols terminales. Les mesures électriques sur ce système montre une conductance nulle sur la gamme  $\pm 1$  V et un régime ohmique au-delà de cette gamme. La conductivité de la molécule est de  $8 \text{ S.cm}^{-1}$ .



**Figure 2.7 : Jonction cassée telle que réalisée actuellement (Schönenberger *et al.*<sup>18</sup>) et mesure électrique de Reed *et al.*<sup>11</sup> sur le 1,4-dithiobenzène.**

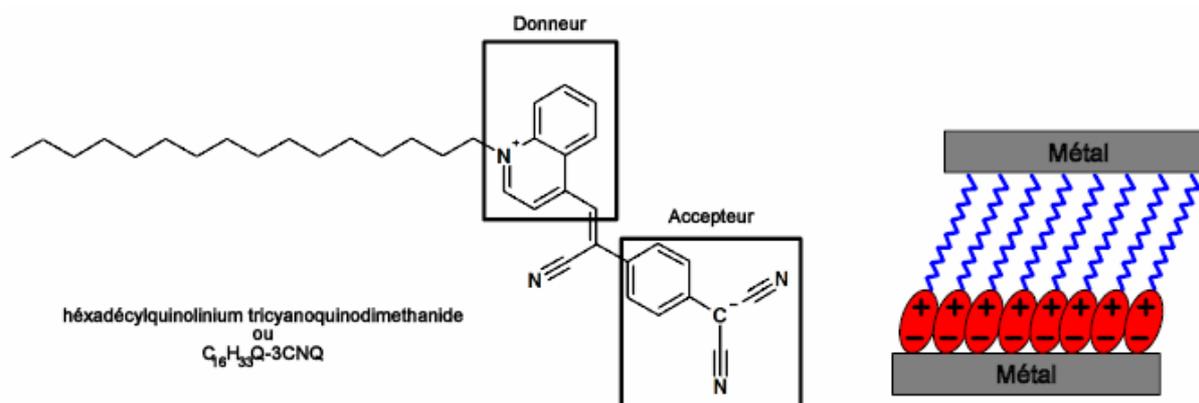
Cette manipulation montre qu'une molécule est capable de supporter de fortes densités de courant sans être détruite, ce qui tendrait à prouver que la dissipation d'énergie est très limitée. Pour une tension de 5 V, les molécules de 1,4-dithiobenzène sont parcourues par un courant de  $0,2 \mu\text{A}$  soit  $10^{12}$  électrons par seconde.

Les dispositifs nanométriques utilisés pour caractériser les propriétés de transport électronique d'un petit ensemble de molécules sont nombreux, essentiellement basés sur la construction et l'utilisation de nanofils, ils seront plus amplement détaillés dans la troisième partie de ce manuscrit.

### 2.2.3. Les diodes moléculaires : mesures dans des dispositifs métal / molécule / métal microfabriqués.

Il est naturel que l'un des premiers composants à passer du champ théorique au champ expérimental soit celui suggéré dans l'article fondateur de l'électronique moléculaire : la diode rectificatrice. Cependant l'échelle d'analyse est longtemps restée macroscopique.

Les premières structures métal / molécule / métal ont été fabriquées au début des années 90 à partir de film de Langmuir – Blodgett (LB) disposés en sandwich entre deux métaux. En 1990, Ashwell *et al.*<sup>19</sup> réalisent les premières mesures électriques montrant un effet redresseur de tension sur un film LB composé de molécules ayant une structure accepteur – espaceur - donneur (Figure 2.8) comme celle suggérée par Aviram et Ratner. L'utilisation d'électrodes de platine d'un coté du film et de magnésium de l'autre ne fournit pas de bon contact et il est possible que l'effet redresseur proviennent de la formation d'ion  $Mg^{2+}$  à l'interface molécule / magnésium. L'introduction par le même groupe<sup>20,21</sup> d'une structure argent / film LB de protection / film LB actif / film LB de protection / magnésium améliore le contact électrique en bloquant toute interaction chimique entre le film LB actif et les électrodes. De plus, la suppression du film LB entraîne la disparition de l'effet redresseur. Ceci tendrait à prouver que l'effet redresseur est bien dû au film LB actif. En effet, l'asymétrie du dispositif peut également être à l'origine de l'effet redresseur du fait de la différence de travail de sortie des électrons de chaque électrode.

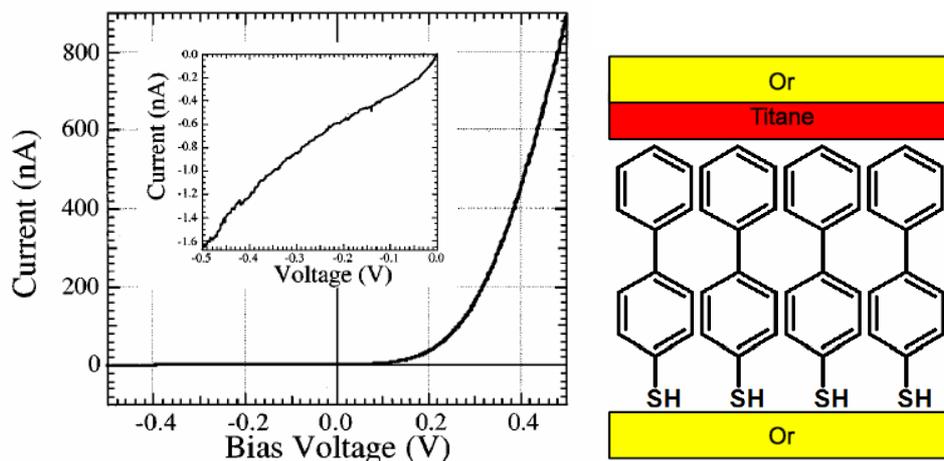


**Figure 2.8 : Zwitterion hexadécylquinolinium tricyanoquinodiméthanide ( $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ ) utilisé en film de Langmuir-Blodgett par Ashwell *et al.* on notera que l'espaceur est ici un groupement  $\pi$  contrairement au modèle de Aviram et Ratner.**

L'équipe de Metzger poursuit l'étude des films LB de  $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$  en utilisant deux électrodes d'aluminium<sup>22,23</sup>, puis d'or. L'effet redresseur du film est confirmé expérimentalement mais le ratio rectificateur qui caractérise la diode varie d'un ordre de grandeur d'une mesure à l'autre. De plus, une étude théorique des films LB de  $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$  montre que l'effet rectificateur provient de la chaîne alkyle seule, les parties accepteuses et donneuses n'étant pas suffisamment isolées l'une de l'autre par le pont conjugué.<sup>24</sup>

Quoiqu'il en soit, dans tous ces cas, la surface des électrodes reste macroscopique et il est difficile de dire si l'effet redresseur provient d'un comportement global du film ou des propriétés de transport des molécules qui le composent.

La surface des électrodes et donc le nombre de molécules connectées diminue fortement lorsque Zhou *et al.* introduisent la technique des nanopores (cf. Figure 2.2 du troisième chapitre). La surface des électrodes est alors réduite à une centaine de nanomètres carrés. Ce procédé de mesure leur a permis de mettre en évidence un effet redresseur de courant dans un film de biphényl-4-thiol entre une électrode d'or et une électrode de titane.

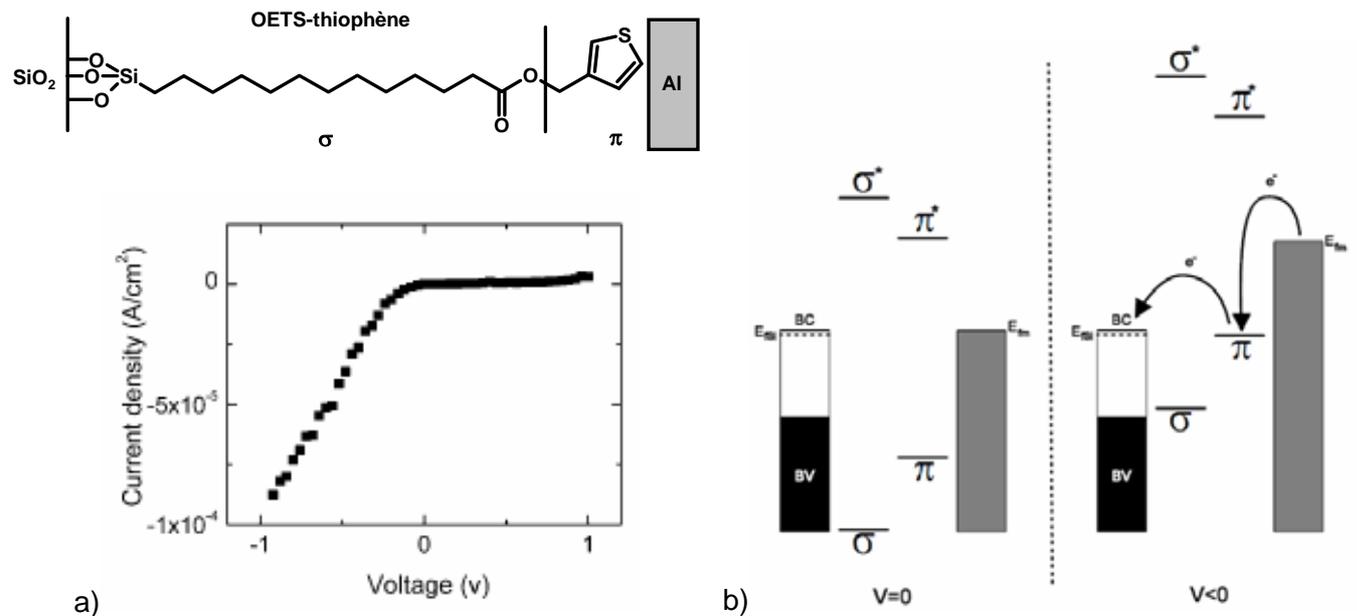


**Figure 2.9 : Mesure électrique (à gauche) montrant l'effet rectificateur de courant de la monocouche de 4-thiobiphényl entre deux électrodes métalliques. D'après Zhou et al.<sup>14</sup>**

La technologie des nanopores permet d'obtenir des surfaces d'électrodes de l'ordre de la dizaine de nanomètres carrées. La structure de la molécule étudiée n'a cependant rien de commun avec celle proposée par Aviram et Ratner et d'après les auteurs, le phénomène de rectification du courant est dû à une injection préférentielle de électrons de conduction du titane dans la monocouche. Ceci est corroboré par les travaux de sortie des deux métaux, 4,3 eV pour le titane et 5,1 eV pour l'or. C'est donc la nature des électrodes qui est à l'origine de l'effet de diode et non la molécule.

Toutes ses études montrent que le choix des matériaux utilisés pour sonder ou exploiter les propriétés de transport d'une molécule est aussi important que le choix de la molécule elle-même.

Récemment, Lenfant *et al.*<sup>25,26</sup> ont montré un effet rectificateur sur un film  $\sigma$ - $\pi$  construit en plusieurs étapes sur l'oxyde natif de cristaux de silicium. Le mécanisme de rectification est ici bien dû à la molécule puisque issu de phénomènes de résonance entre la HOMO du groupement  $\pi$  et la bande de conduction du substrat de silicium  $n^+$  (Figure 2.10). La modélisation du système par un modèle de liaisons fortes auto-cohérentes ayant confirmé le mécanisme proposé. Les contres électrodes sont ici en aluminium évaporé à travers un masque physique et leur surface est de l'ordre de  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>.



**Figure 2.10 : Diode moléculaire rectificatrice de Lenfant *et al.* a) caractéristique courant - tension typique de la molécule rectificatrice OETS-thiophène ; b) mécanisme de résonance entre la HOMO du groupement thiophène ( $\pi$ ) et la bande de conduction (BC) du silicium à potentiel négatif. La différence de potentiel nécessaire pour établir la résonance entre la bande de conduction et la LUMO du groupement thiophène ( $\pi^*$ ) est trop importante pour que ce phénomène soit observé.**

Cette étude a montré que l'effet rectificateur était bien dû à la structure électronique de la molécule connectée. De plus l'édifice moléculaire étudié est construit en plusieurs étapes chimiques à partir du substrat de silicium couvert de sa couche d'oxyde native. Elle constitue en cela un des travaux précurseurs de notre projet.

### 3 Vers le composant moléculaire intégré : la fabrication d'une diode RDN moléculaire sur silicium hydrogéné.

Alors qu'une diode rectificatrice possède un sens passant et un sens bloquant, une diode à effet tunnel résonnant laisse passer le courant quelle que soit la polarité, mais pour un potentiel donné, sa caractéristique courant - tension présente un pic d'intensité. On peut donc définir deux états de la diode, un état *on* au maximum de courant dit courant de pic ( $I_{pic}$ ) et l'état *off* hors de cet état caractérisé par un courant de vallée ( $I_{vallée}$ ). Entre ces deux états, la diode présente une résistance différentielle négative (RDN). La diode est caractérisée par son ratio  $I_{pic} : I_{vallée}$ .

#### 3.1 La diode à résistance différentielle négative.

Les premières manipulations ayant montré une résistance différentielle négative dans une monocouche organique ont été réalisées par l'équipe de Reed et Tour<sup>15,27</sup>, soit en utilisant la technologie nanopore, soit par jonction cassée. Cependant, la modification de la conduction à travers la molécule est attribuée, dans ces cas là, à une modification de la conformation de la molécule et au passage à un état chargé lorsque le champ électrique est appliqué. Le transport n'est donc pas dû à des effets de résonance entre les orbitales moléculaires et le niveau de Fermi d'une des deux électrodes.

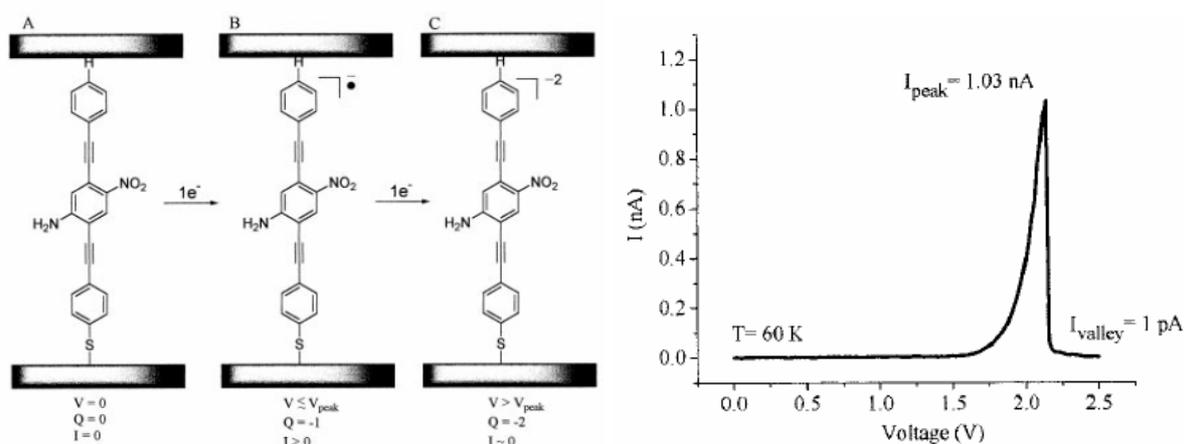


Figure 3.1 : Effet de résistance différentielle négative observée dans un film de polyphénylènes. D'après Chen *et al.*<sup>15</sup>.

Très récemment, des travaux tant théoriques qu'expérimentaux ont démontré l'existence de phénomènes de résistance différentielle négative dans des objets de types barrière tunnel / puits de potentiel / barrière tunnel assez proches de ceux que nous avons cherché à réaliser.

Il y a quelques mois, Guisinger *et al.* ont publié leurs observations de spectroscopie de courant tunnel de différentes molécules isolées sur des surfaces de silicium <100> sous ultra vide. Les deux molécules étudiées par ce groupe, le styrène et le TEMPO, ont montré des phénomènes de résistance différentielle négative. Nous nous concentrerons sur le styrène car il a également fait l'objet d'une étude théorique détaillée.

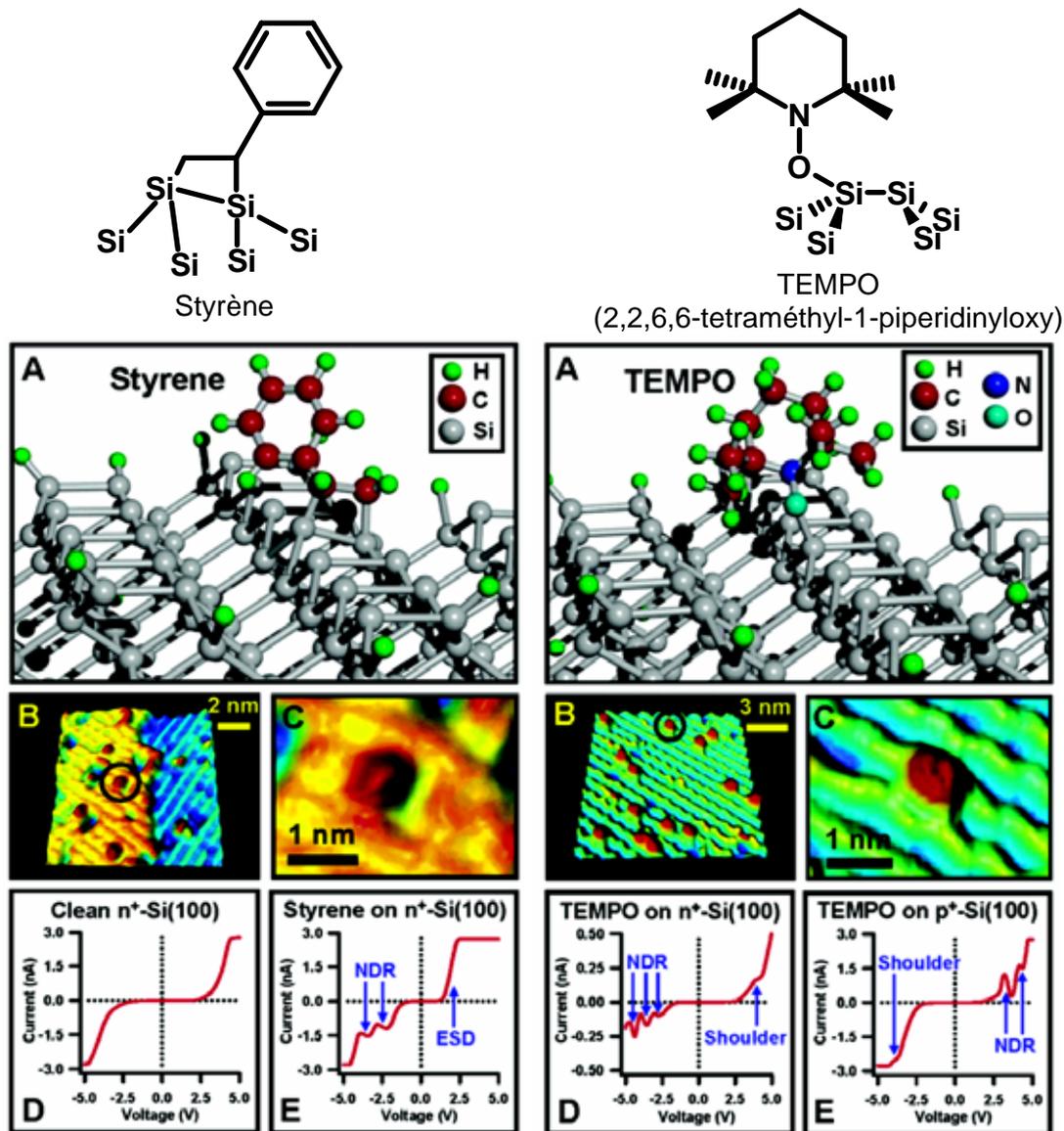
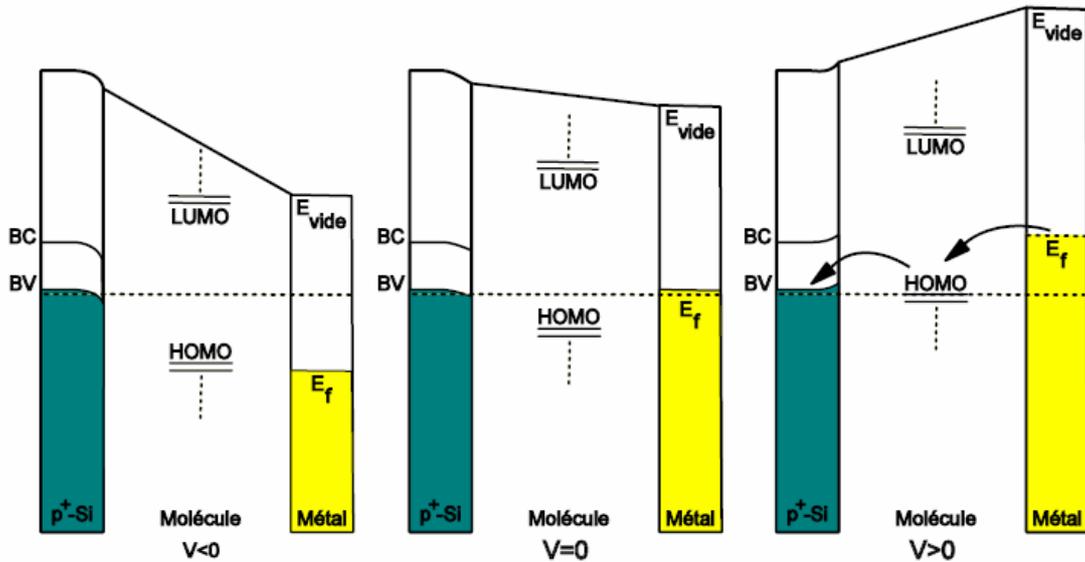


Figure 3.2 : Observation d'une résistance différentielle négative à travers une molécule unique de styrène (à gauche) greffée sur une surface de silicium  $\langle 100 \rangle$  dopé  $n^+$  (E), et à travers une molécule de TEMPO (à droite) sur du silicium  $n^+$  (D) et  $p^+$  (E). (A) – modèle atomique optimisé ; (B) et (C) – images STM . D'après Guisinger *et al.*<sup>28,29</sup>

L'équipe de S.Datta<sup>30</sup> a modélisé le transport la structure semiconducteur – molécule en combinant une description semiempirique du silicium et le calcul du potentiel électrostatique de la molécule. Il découle de leur calcul que l'effet de résistance différentielle négative observé par Guisinger est piloté par l'énergie des orbitales frontières de la molécule. Dans le cas d'un silicium doté  $p^+$ , la pointe du STM étant le potentiel de référence, la RDN apparaît pour des potentiels positifs et est pilotée par la résonance de la HOMO avec la bande de valence du silicium. Le mécanisme suggéré dans ce cas (résonance par la HOMO) est présenté dans la figure 3.3.

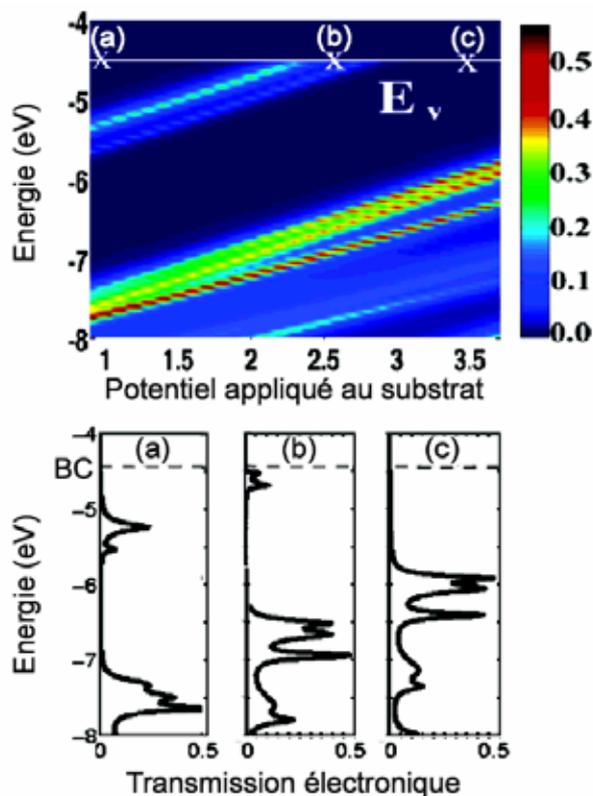


**Figure 3.3 : Mécanisme de résonance entre la bande de valence d'un silicium dopé  $p^+$  et la HOMO d'un groupement  $\pi$  pour un différence de potentiel positive entre le silicium et un métal. D'après Rakshit *et al.*<sup>30</sup>**

On remarque que pour un potentiel négatif, dans le cas considéré ici, la différence d'énergie entre la LUMO et la bande de valence du silicium est trop importante pour que la résonance ait lieu. De plus lorsque le potentiel positif devient supérieur à celui où la résonance HOMO – BC a lieu, la HOMO entre dans la bande interdite du silicium et le transfert des électrons du métal vers le silicium est réduit. Le modèle élaboré par l'équipe de Datta, en calculant la transmission comme une fonction de l'énergie et du potentiel appliqué montre bien ce phénomène (Figure 3.4).

L'effet de résistance différentielle négative que nous supposons au début de notre projet à donc été prouvé récemment aussi bien théoriquement qu'expérimentalement.

Ayant exposé le fonctionnement théorique d'une diode moléculaire RDN, nous allons maintenant aborder plus précisément la démarche suivie pour parvenir à confectionner un dispositif électronique fonctionnel à l'échelle macroscopique.



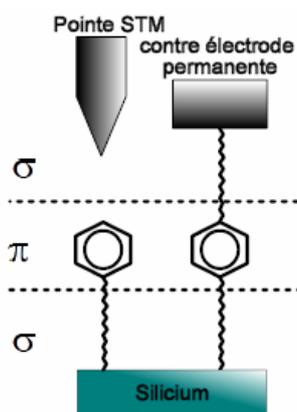
**Figure 3.4 : Transmission électronique calculée en fonction de l'énergie et du potentiel appliqué entre le métal et le semiconducteur, dans le cas d'une molécule de styrène adsorbée sur une surface de silicium <100>. (a) avant la résonance, (b) au potentiel de résonance qui correspond au pic de conductivité, (c) après la résonance, le niveau d'énergie de la HOMO du styrène se trouve dans la bande interdite du semiconducteur.**

### 3.2 L'approche suivie et les moyens mis en œuvre.

Le but du projet dont le travail présenté ici pose les premiers jalons est de concevoir et de réaliser un dispositif électronique macroscopique, fonctionnel dans des conditions normales de température et de pression mais dont l'élément actif est un petit nombre de molécules.

Pour cela, nous avons d'un côté adopté une approche « bottom up » pour l'assemblage de la molécule et d'une électrode de silicium et d'un autre côté une approche « top down » pour la réalisation du dispositif qui accueillera les molécules.

La molécule utilisée dans le dispositif est issue de calculs réalisés à l'IEMN de Lille. Elle présente une structure  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ , proche de celle modélisée par Datta, la dernière chaîne aliphatique remplaçant l'espace libre entre le noyau aromatique et la pointe et permettant de supporter l'électrode supérieure (Figure 3.5). Elle a été choisie de façon à ce que les orbitales frontières du groupement  $\pi$  se trouvent dans une gamme de 2 eV autour du niveau de Fermi du silicium de façon à pouvoir envisager une résonance avec la LUMO aussi bien qu'avec la HOMO de la molécule.



**Figure 3.5 : Parallèle entre les étude de Guisinger et Datta et notre projet.**

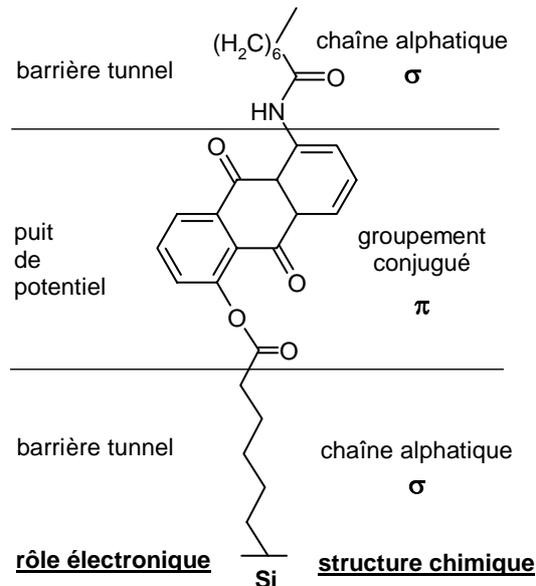
L'approche « bottom up » fait appel à la physico chimie des surfaces de silicium, à la chimie organique et à l'électrochimie. L'approche « top down » fait quant à elle appel à toutes les technologies modernes de lithographie et de gravure.

Ce travail est donc pluridisciplinaire, à l'image de la recherche actuelle qui doit savoir faire appel à toutes les compétences et toutes les disciplines pour relever les défis scientifiques et technologiques que la société lui lance.

## Fabrication d'un édifice moléculaire structuré par réaction chimique douce sur une surface de silicium terminée hydrogène.

---

Nous nous attacherons ici à construire sur un substrat de silicium terminé hydrogène la molécule qui constitue l'élément actif de la diode moléculaire. Cette molécule  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$  mime la structure barrière tunnel / puits de potentiel / barrière tunnel d'une diode à effet tunnel résonnant tout silicium.



### Mise en parallèle de la structure de la molécule qui constituera l'élément actif de la diode et du rôle électronique de chacune de ses parties.

L'utilisation de surfaces de silicium hydrogénées comme substrats de départ se justifie par la possibilité de former des monocouches liées à l'électrode de façon covalente en mettant à profit la réactivité des liaisons pendantes silicium – hydrogène. La liaison covalente de l'édifice moléculaire avec le substrat de silicium est nécessaire pour assurer l'établissement du courant tunnel le long des chaînes carbonées. En comparant les courants tunnels circulant à travers des chaînes alkyles relativement longues (entre 10 et 18 carbones) soit liées de façon covalente à une des deux électrodes, soit déposées en film LB, Selzer *et al.*<sup>31</sup> ont montré que la contribution de la liaison covalente à un meilleur courant tunnel au travers des chaînes alkyles était double. Tout d'abord mécaniquement, elle limite la déformation de la chaîne sous l'action du champ électrique ou du poids de l'électrode supérieure. Ensuite énergétiquement, elle rend le déplacement par effet tunnel le long de la chaîne plus efficace que tout autre type de transport. De plus la fonctionnalisation du cristal limite les états de surface et facilite la conduction dans le semiconducteur.

---

Après avoir décrit les méthodes d'analyse que nous utiliserons pour caractériser les monocouches, nous décrirons comment, à partir d'un cristal de silicium, il est possible d'obtenir une surface de silicium terminée hydrogène atomiquement plane. Nous décrirons le mécanisme complexe de la gravure humide du silicium par des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique, puis nous donnerons le procédé que nous avons suivi pour réaliser nos substrats de départ.

Nous verrons ensuite comment mettre à profit la réactivité de la liaison silicium - hydrogène pour construire des monocouches organiques liées de façon covalente au cristal. Nous commencerons par construire des monocouches simples, constituées uniquement de chaînes alkyles suivant deux méthodes de greffage : le greffage thermique et le greffage électrochimique. Puis nous montrerons qu'il est possible de greffer sur la surface de silicium terminée hydrogène des molécules bifonctionnelles simples pour obtenir des monocouches fonctionnalisées.

Enfin nous montrerons que ces monocouches fonctionnalisées peuvent être engagées dans des réactions classiques de la chimie organique pour, à partir d'une monocouche relativement simple, construire des édifices plus complexes.

Nous cherchons à greffer la monocouche organique directement sur le cristal de silicium afin de limiter les états de surfaces sur l'électrode de silicium et de faciliter les transferts électroniques entre la monocouche et l'électrode de silicium. Nous porterons donc, tout au long des traitements chimiques que subira le substrat de silicium, un intérêt à la stabilité du substrat de départ, et en particulier vis-à-vis de l'oxydation.

## 1 Les techniques d'analyse de surface.

### 1.1 Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier.

#### 1.1.1. Généralités

Spectroscopie de choix pour la détermination des fonctions chimiques présentes dans un échantillon, la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'excitation par une onde électromagnétique du dipôle constitué par deux atomes liés de façon covalente, ce dipôle étant assimilé à un oscillateur harmonique et la force de la liaison chimique à une constante de raideur.

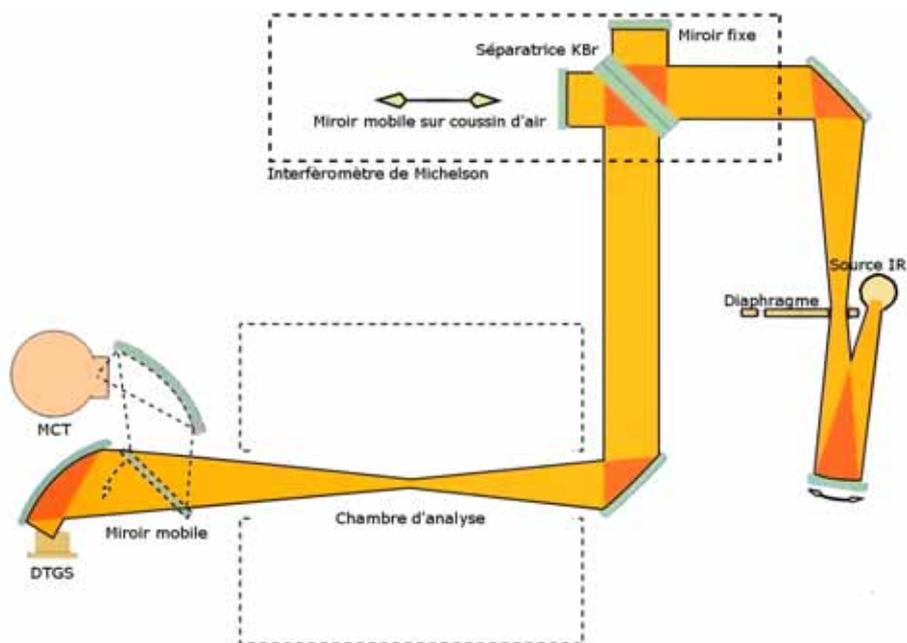
La lumière incidente est polychromatique. Les longueurs d'ondes considérées sont comprises entre 16 et 2,5  $\mu\text{m}$  ou 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  si l'on utilise l'unité courante de cette spectroscopie. Dans cette gamme de longueur d'onde, un grand nombre d'oscillateurs sont excités. L'application de la transformée de Fourier au traitement du signal à permis un gain de temps considérable lors de l'acquisition des spectres puisque toute les fréquences du domaine d'étude sont maintenant scrutées en même temps. En outre, l'analyse infra rouge est non destructive et ne nécessite pas d'équipements ultravide lourds contrairement à l'XPS.

#### 1.1.2. Dispositif expérimental.

La majorité de nos analyses infra rouge ont été réalisées sur un spectroscope BRUKER IFS 66.

La source infrarouge est un Globar, filament de carbure de tungstène chauffé à 800°C, refroidi par circulation d'eau et présentant un maximum d'émission autour de 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

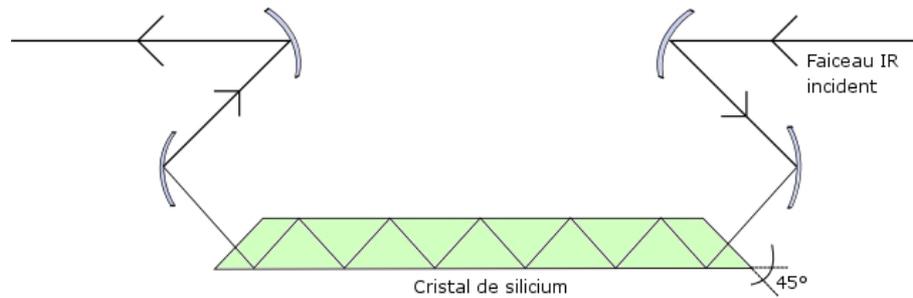
La lumière infra rouge émise est dirigée vers un interféromètre de Michelson. Une séparatrice en bromure de potassium scinde le faisceau en deux faisceaux perpendiculaires. Une partie du faisceau est dirigée vers un miroir fixe, l'autre vers un miroir mobile (Figure 1.1). On provoque ainsi une différence de chemin optique entre les deux faisceaux, ce qui induit l'apparition d'interférences constructives ou destructives lorsqu'ils se recombinent sur la séparatrice. Ces interférences sont fonctions de la position du miroir mobile et de la longueur d'onde considérée.



**Figure 1.1. Schéma de principe du spectromètre FTIR**

A la sortie de l'interféromètre de Michelson, l'interférogramme passe par l'échantillon où il interagit avec la matière, certaines fréquences étant plus ou moins absorbées par les dipôles présents. Le faisceau est ensuite recueilli par un détecteur. Nous avons deux types de détecteur à notre disposition. Un détecteur deutérium triglycérade sulfate (DTGS) qui est peu sensible mais rapide et permet d'acquérir des spectres sur une large gamme de longueur d'onde. Un détecteur mercure cadmium tellure (MCT), refroidi à l'azote liquide, qui présente une plus grande sensibilité que le DTGS mais une gamme spectrale moins large et un temps d'acquisition plus élevé. Nous avons utilisé le détecteur DTGS pour l'analyse des composés organiques, qu'ils soient commerciaux ou obtenus par synthèse. Le détecteur MCT est utilisé lors de l'analyse des monocouches par réflexion multiple interne (ATR). Le signal de sortie du détecteur est traité informatiquement.

Pour réaliser les analyses ATR, on a fait tailler, dans des wafers de silicium de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de face cristalline et de dopage souhaités, des guides d'onde trapézoïdes de 35 mm de long et 17,5 mm de large. Les faces taillées d'entrée et de sortie forment un angle de  $45^\circ$  par rapport à la base. On obtient ainsi environ 75 réflexions le long du guide d'onde. Le cristal est monté sur un banc optique constitué de quatre miroirs concaves permettant de régler finement l'entrée et la sortie du faisceau par rapport au cristal (Figure 1.2). Dans cette configuration, nous n'avons pas accès aux vibrations de fréquences inférieures à  $1500\text{ cm}^{-1}$ . En effet, à partir de cette fréquence, le silicium utilisé absorbe la majorité du rayonnement infrarouge, rendant l'analyse impossible. Cependant la majorité des dipôles que nous considérerons vibrent au dessus de  $1500\text{ cm}^{-1}$ .



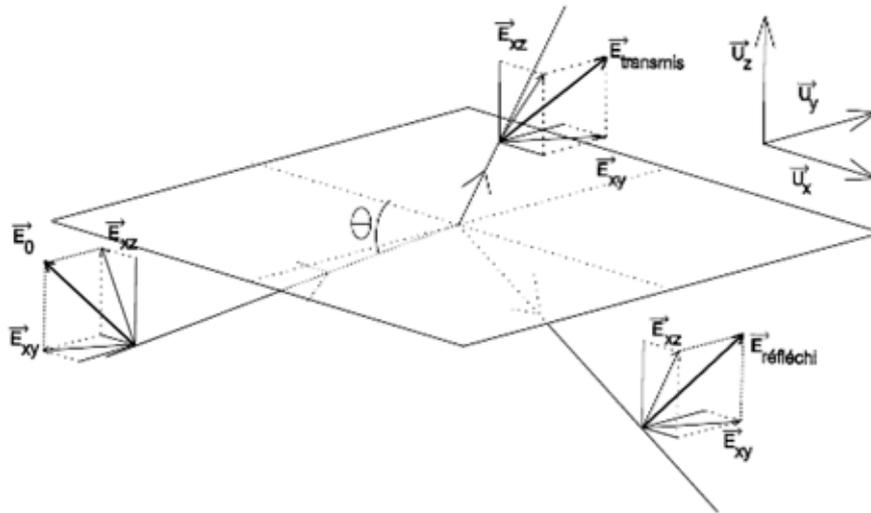
**Figure 1.2. Dispositif d'analyse par réflexion multiple interne en vue de dessus**

### 1.1.3. Intérêt pratique de l'analyse par réflexion interne multiple.

La technique d'analyse classique de couche mince sur un substrat réfléchissant est la réflexion spéculaire en incidence rasante. Cependant elle n'est pas applicable dans notre cas. En effet, si il est possible d'analyser des monocouches autoassemblées de thiols sur substrat d'or, les substrats de silicium ne sont pas suffisamment réfléchissants. De plus la réflexion externe entraîne une polarisation de lumière qui interdit l'accès aux composantes vibrationnelles parallèles à la surface.

Dans le cas du dispositif ATR, la multiplication des réflexions dans le guide d'onde, et donc des points d'analyse, permet en premier lieu d'augmenter le rapport signal sur bruit. Mais ceci ne constitue pas le seul avantage sur la réflexion spéculaire.

Lors d'une réflexion interne, ce n'est pas l'onde réfléchie qui excite les dipôles à la surface mais l'onde transmise qui est évanescente. En effet, le guide d'onde ayant un indice élevé et purement réel, le vecteur de propagation de l'onde transmise est purement imaginaire dans les conditions de réflexion totale (Figure 1.3). Les composantes du champ de l'onde évanescente dans le plan de la surface ne sont donc pas annulées. Il en résulte que la réflexion interne permet de scruter tous les modes vibrationnels d'une couche dans la portée de l'onde évanescente soit environ  $3 \mu\text{m}$ . Ceci représente un avantage non négligeable sur la simple réflexion spéculaire, qui additionné à l'augmentation du rapport signal sur bruit fait de l'analyse ATR une technique de choix pour l'analyse des monocouches sur silicium.

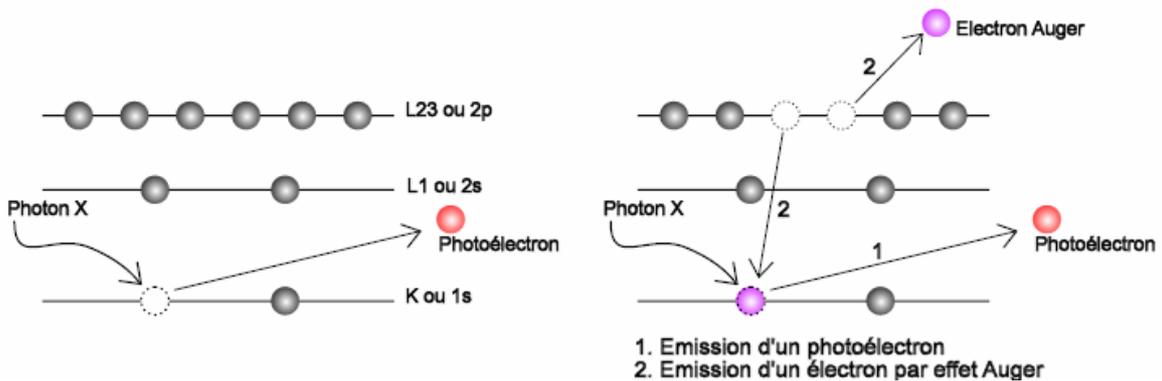


**Figure 1.3 : Représentation schématique de la réflexion externe pour les deux polarisations considérées**

## 1.2 Spectroscopie de photoémission sous rayons X.

### 1.2.1. Généralités.

La spectroscopie de photoélectrons émis sous rayons X, ou XPS pour X-ray Photoemission Spectroscopy, est une spectroscopie propre à l'étude des surfaces. Elle consiste en l'irradiation de l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatique et en l'analyse des électrons émis par la surface à la suite de l'excitation produite par les rayons incidents. Il faut noter qu'une telle irradiation, entraîne l'émission de photoélectrons et d'électrons Auger. Les deux types d'électrons sont détectés par l'appareil mais leurs énergies respectives sont bien distinctes.



**Figure 1.4 : Emission de photoélectron induite par exposition à des photons X**

L'énergie cinétique du photoélectron émis est  $E_K = E_B - h\nu - e_\phi$ , avec  $h\nu$  l'énergie du photon incident,  $E_B$ , l'énergie de liaison de l'électron émis et  $e_\phi$ , le travail d'extraction du matériau à fournir par l'électron. Ce dernier terme, s'il est trop important, implique que l'électron reste piégé dans le matériau. Ce terme dépend de la profondeur de l'électron : les électrons de la masse du matériau ne peuvent donc pas être émis, c'est ce qui fait de l'XPS une méthode d'analyse propre aux surfaces.

Les rayons X sont obtenus par bombardement d'électrons accélérés sur une anode d'aluminium. Le faisceau obtenu est rendu monochromatique par diffraction sur un monocristal. Les raies  $AlK_{\alpha 1}$  et  $AlK_{\alpha 2}$  de l'anode sont ainsi séparées et le fond continu atténué. Afin de ne pas perturber les photoélectrons émis par des chocs avec les molécules environnantes, il est nécessaire de réaliser cette analyse sous ultravide (UHV).

L'appareillage utilisé au CEA est un spectromètre XPS muni d'une anticathode d'aluminium émettant la raie  $K_{\alpha 1}$  à 1486.6 eV. Le détecteur est un photomultiplicateur et la pression dans l'enceinte d'analyse est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-8}$  Pa.

L'analyse XPS des cristaux de silicium terminés hydrogène et des monocouches greffées permet l'accès à deux données fondamentales : la composition atomique de l'interface et le taux d'oxydation du substrat.

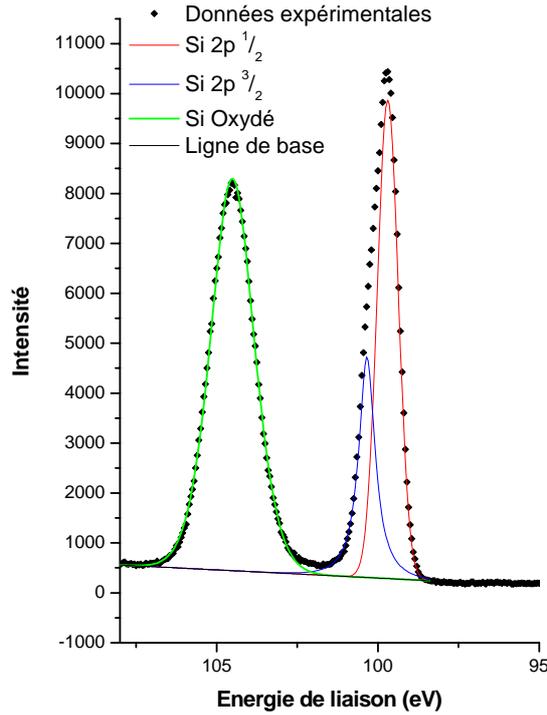
Les niveaux d'énergie des orbitales de cœur d'un atome donné étant connues, la composition qualitative de l'interface est obtenue de façon immédiate en parcourant l'ensemble de la gamme des énergies de liaisons, de 0 à 1200 eV. La composition quantitative est quand à elle déduite de l'intensité du pic d'une orbitale donnée. En effet, l'intensité du pic d'une orbitale est liée à la densité de l'élément auquel l'orbitale appartient par l'équation Eq. 1.1, où  $n$  est la densité volumique de l'élément considéré,  $l$  la profondeur d'analyse et  $\sigma$  la section efficace de l'orbitale. Il est ainsi possible d'accéder à la composition atomique d'un échantillon.

$$I = n \cdot \sigma \cdot l \quad \text{Eq. 1.1}$$

Ceci nous permettra de déterminer le rapport des espèces organiques entre elles et donc de comparer la composition de la monocouche avec la composition atomique de l'espèce greffée. On comparera également l'abondance du carbone par rapport au silicium non oxydé pour évaluer qualitativement la densité de la monocouche greffée.

### 1.2.2. Estimation de la fraction de surface oxydée.

Le taux d'oxydation des substrats est obtenu par analyse du niveau de cœur Si2p aux alentours de 100 eV. En effet, les électrons de cœur émis par des atomes de silicium de degré d'oxydation élevé n'ont pas la même énergie que les électrons de cœur émis par des atomes au niveau d'oxydation 0 (99,6 eV). Ainsi la présence de silicium oxydé à la surface sera trahie par la présence d'un pic très élargi aux alentours de 104 eV (Figure 1.5).



**Figure 1.5: Spectre XPS d'une surface de silicium passivée par un oxyde natif**

Dans le cas de l'étude de monocouches organiques greffées sur une surface de silicium terminée hydrogène, des échantillons dont le taux d'oxydation serait trop important et *a fortiori* supérieur à la monocouche d'oxyde ne présenteraient pas un grand intérêt. On cherchera donc à quantifier des taux d'oxydation inférieurs à la monocouche d'oxyde. Le modèle que nous avons choisi pour quantifier la réoxydation du substrat est donc le suivant, issu des travaux de Webb *et al.*<sup>32</sup>

Considérons l'expression approchée de l'intensité totale du signal du silicium donnée par l'équation Eq. 1.2 où  $n_{Si}$  est la densité atomique du silicium ( $5.10^{22}$  atomes. $cm^{-3}$ ),  $\sigma_{Si}$  est la section efficace de photoionisation de l'atome de silicium et  $l_{Si}$  est la profondeur de matière sondée. Ce dernier paramètre est fonction de l'angle d'analyse  $\theta$  et du libre parcours moyen des électrons de cœur de l'orbitale Si 2p du silicium  $\lambda_{Si}$  qui est de 1,6 nm (Eq. 1.3).

$$I_{Si} \approx n_{Si} \sigma_{Si} \int_0^{l_{Si}} \exp(-z / l_{Si}) dz = n_{Si} \sigma_{Si} l_{Si} \quad \text{Eq. 1.2}$$

$$l_{Si} = \lambda_{Si} \sin \theta \quad \text{Eq. 1.3}$$

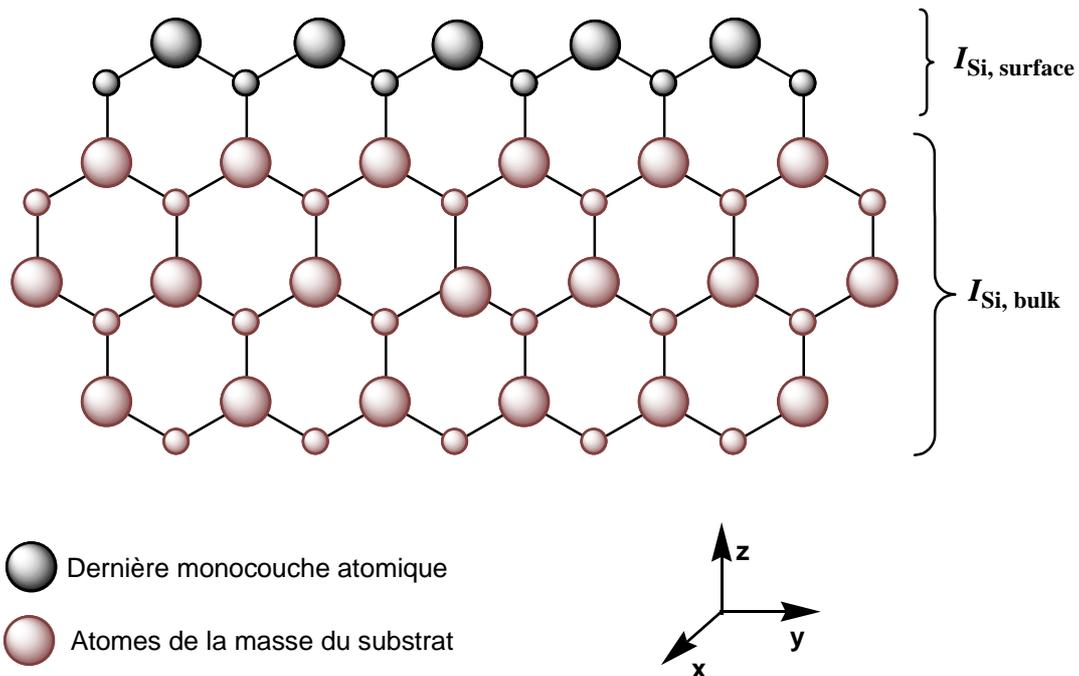
L'apport des atomes de la dernière monocouche atomique du silicium (Figure 1.6) à l'intensité totale du signal ne dépend pas de la profondeur de matière sondée. Elle ne dépend que de la densité surfacique des atomes ( $n_{Si,surf} = 7,8.10^{14}$  atomes. $cm^{-2}$  dans le cas du silicium <111>) et de la section efficace des atomes de silicium (Eq. 1.4).

$$I_{Si,Surf} = n_{Si,Surf} \cdot \sigma_{Si} \quad \text{Eq. 1.4}$$

Il devient alors possible de calculer un rapport montrant la contribution des atomes de la surface par rapport à celle des atomes du cœur du matériau (Eq. 1.5). Ce rapport ne dépend que de  $l_{Si}$  et donc de l'angle de collection  $\theta$ .

$$\frac{I_{Si,Surf}}{I_{Si,Bulk}} = \frac{n_{Si,Surf} \cdot \sigma_{Si}}{n_{Si} \cdot \sigma_{Si} \cdot l_{Si} - n_{Si,Surf} \cdot \sigma_{Si}} = \frac{n_{Si,Surf}}{n_{Si} \cdot l_{Si} - n_{Si,Surf}} \quad \text{Eq. 1.5}$$

Dans le cas d'une analyse faite normalement à la surface, ce rapport vaut 0,108, ce qui signifie que le rapport de l'aire du pic du silicium oxydé (104 eV) par rapport au silicium au degré d'oxydation 0 (99,6 eV) dans le cas où tous les atomes de dernière monocouche atomique sont oxydés doit être de 0,108. Nous utiliserons cette constante de normalisation pour déterminer la fraction de surface oxydée de nos échantillons.



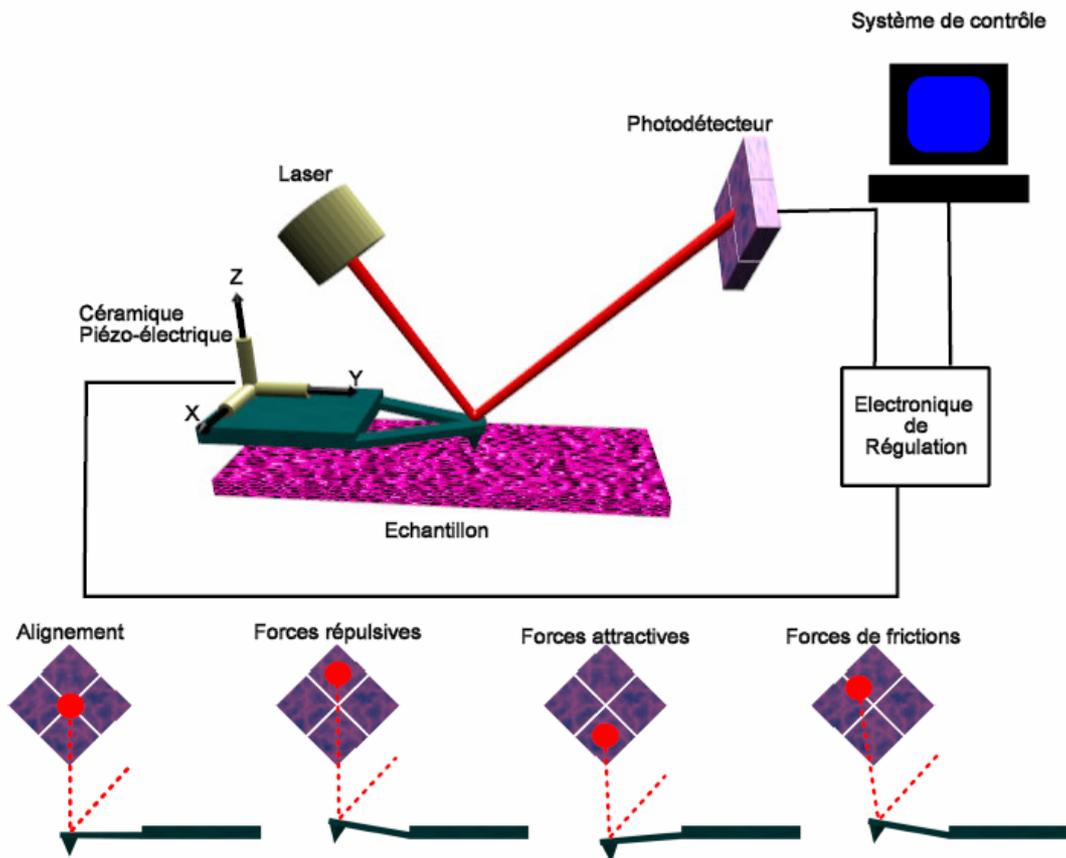
**Figure 1.6 : Vue en coupe du réseau cristallin du silicium.**

Il est important de noter que ce modèle ne prend pas en compte l'oxydation d'atomes de la masse du cristal par rupture de liaisons silicium – silicium du réseau. Le taux d'oxydation calculé ne constitue donc qu'une moyenne rapportée à la surface.

### 1.3 Microscopie à force atomique.

La microscopie à force atomique doit son invention en 1986 à G. Binnig, C.F. Quate et Ch. Gerber<sup>33</sup>. Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles à l'échelle nanométrique.

Le principe de fonctionnement du microscope est basé sur la détection des forces inter-atomiques (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) s'exerçant entre une pointe associée à un levier de constante de raideur fixe, et la surface d'un échantillon (Figure 1.7).

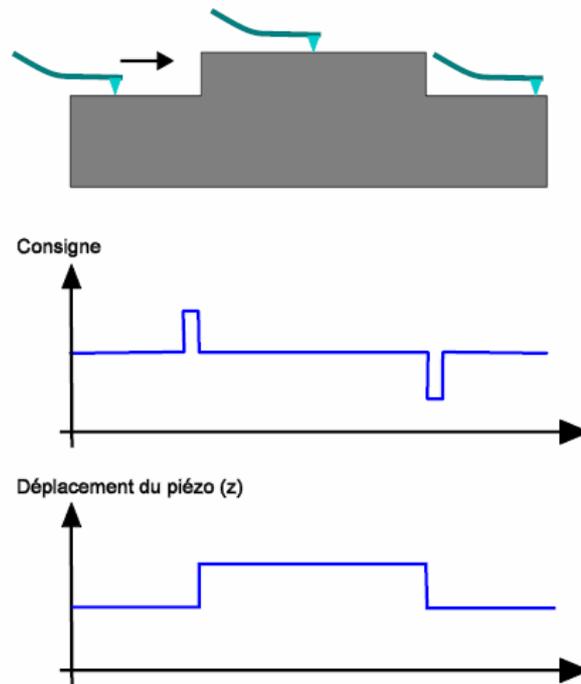


**Figure 1.7 : Principe du microscope à force atomique.**

La pointe est placée à une distance  $d$  (quelques nanomètres) de la surface de l'échantillon. Elle est solidaire d'un dispositif qui guide son déplacement. Grâce à un système de céramiques piézoélectriques, elle peut être finement déplacée par rapport à l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace : X, Y (plan de la surface) et Z (perpendiculaire à la surface). La position de la sonde est mesurée par l'intermédiaire d'un laser focalisé à l'extrémité du levier (au dessus de la pointe). La réflexion de ce signal laser est collectée sur un photodétecteur constitué de quatre cellules photoélectriques. Cette réflexion permet de détecter les variations locales des forces (cf. schéma 1). Cette analyse nécessite un alignement au préalable du spot réfléchi au centre des quatre cellules photosensibles.

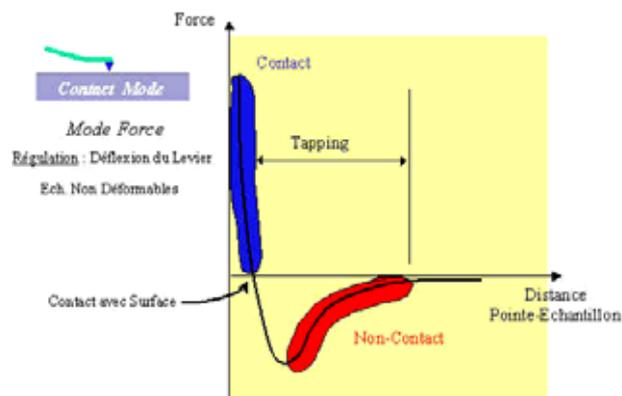
Deux modes opératoires sont appliqués pour contrôler la position verticale de la sonde : le mode interaction constante et le mode hauteur constante. Le premier mode permet d'acquérir des images en maintenant une force constante entre la pointe et la surface. En revanche, le second mode permet de mesurer l'intensité des forces à une hauteur donnée et de ce fait d'obtenir les courbes forces en fonction de la distance (pointe/échantillon).

L'AFM permet d'acquérir des images tridimensionnelles de la surface d'un échantillon en maintenant une force constante entre la pointe et la surface. Un système d'asservissement ajuste en permanence la position de la sonde perpendiculairement à la surface, dans le but de maintenir constante la consigne au cours du balayage (Figure 1.8).



**Figure 1.8 : Principe du système d'asservissement. Lorsque la consigne n'est plus respectée, par exemple par la présence d'un objet plus haut, le système remonte le levier à l'aide du piézo (Z) pour retrouver la consigne initiale. C'est la valeur de ce déplacement du piézo en Z qui fournit les informations de hauteur de la surface étudiée.**

Cette consigne suivant le mode d'imagerie est liée soit à la déflexion du levier (mode contact) soit à l'amplitude d'oscillation de ce même levier (mode non contact, contact intermittent ou tapping). Dans notre cas, on se contentera de travailler en mode contact, l'essentiel étant de vérifier l'homogénéité de la couche greffée.



**Figure 1.9 : diagramme force - distance classique pour une pointe AFM. On remarque que la force entre la pointe et la surface s'inverse avant la perte du contact. Ceci est dû à la présence d'une couche d'adhésion (typiquement une couche d'eau) qui retient le pointe. On définit ainsi deux domaines et deux modes AFM, le mode contact (bleu) où la pointe est en contact réel avec la surface et le mode non contact (rouge).**

---

## 2 La surface de silicium terminée hydrogène.

### 2.1 Bibliographie.

Le traitement des surfaces de silicium par l'acide fluorhydrique est une étape clef dans les procédés d'obtention de surfaces libres de tout contaminant et chimiquement stables, primordiales à la réalisation de dispositifs électroniques performants, et dès la fin des années 70 elle entre dans les procédés industriels *via* la procédure de nettoyage RCA<sup>34</sup> des wafers.

Pendant longtemps, les propriétés hydrophobes des surfaces traitées par l'acide fluorhydrique ont été expliquées par la présence de liaisons pendantes silicium-fluor, une des liaisons les plus solides de la chimie ( $\approx 6$  eV contre  $\approx 3,5$  eV pour la liaison silicium-hydrogène). Ce n'est qu'à partir du milieu des années 80, grâce au développement des techniques infra rouges par réflexions multiples internes<sup>35-37</sup> et en particulier aux travaux de Chabal<sup>38</sup>, que l'idée que ces surfaces puissent être composées de liaisons pendantes Si-H émerge.

#### 2.1.1. Les surfaces passivées par l'acide fluorhydrique sont terminées hydrogènes...

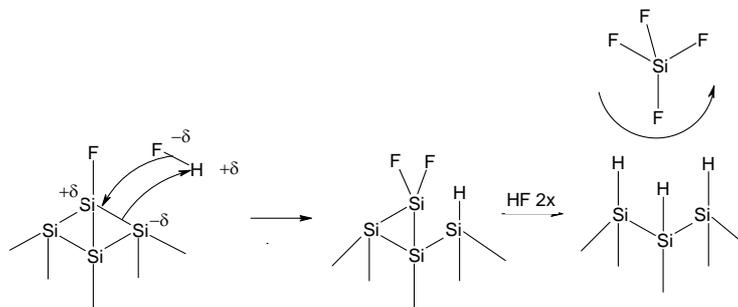
A la fin des années 80, il apparaît comme acquis que la structure chimique de la surface d'un semiconducteur joue un rôle important dans ses propriétés électroniques. A la recherche de matériaux à faible vitesse de recombinaison électron/trou, utilisables dans les cellules photovoltaïques, Yablonovitch *et al.*<sup>39</sup> observent en 1986, sur des échantillons de silicium ayant subi une oxydation chimique puis un décapage dans l'acide fluorhydrique, un abaissement dramatique de la vitesse de recombinaison des porteurs de charges à la surface. Ce traitement passive le semi conducteur, le rendant quasi idéal pour une application photovoltaïque.

Deux explications de ce phénomène sont envisageables : i) La surface présente une charge importante. Il en résulte une forte courbure de bande qui repousse un des types de porteurs de charges dans le cristal, ii) Il n'existe que très peu de centres de recombinaison à la surface.

La première hypothèse est rapidement écartée car, ce phénomène, s'il existait, serait dépendant de la quantité de porteurs de charge injectés dans la masse du cristal. Or, les mesures montrent que la vitesse de recombinaison électron/trou est indépendante de la quantité de porteurs injectés. Le phénomène de passivation est donc dû à un nombre anormalement bas de sites de recombinaison à la surface du cristal. Ces résultats qui ont dans un premier temps été interprétés par la présence de liaisons silicium - fluor à la surface du cristal ont été complétés par des analyses de la composition chimique de la surface par XPS et IR ATR.

Les spectres XPS des surfaces traitées par l'acide fluorhydrique montrent très peu de fluor et dans des quantités variables d'un échantillon à l'autre. L'analyse infra rouge montre quand à elle une bande de vibration aux alentours de  $2100\text{ cm}^{-1}$ , en accord avec les travaux de Chabal, caractéristique de la liaison silicium hydrogène. Il est donc établi que ces surfaces sont terminées par des liaisons pendantes silicium - hydrogène.

Dès 1990, Higashi, Chabal *et al*<sup>40</sup>. proposent un premier mécanisme élucidant la présence de liaisons pendantes silicium - hydrogène sur les surfaces traitées par l'acide fluorhydrique (Figure 2.1). Si la surface débarrassée de son oxyde est initialement constituée de liaisons pendantes silicium - fluor, la liaison silicium - silicium adjacente est polarisée comme montrée ci-dessous. Il est alors permis à une molécule d'acide fluorhydrique de s'insérer dans cette liaison. Le processus se répète jusqu'à l'élimination d'une molécule de  $\text{SiF}_4$ . Des calculs *ab initio* des états de transition de ce modèle ont montré que le mode d'insertion le plus probable de la molécule de HF était bien celui décrit ci-dessous. Ces calculs ont également montré que l'insertion d'une molécule d'acide fluorhydrique dans une liaison silicium - hydrogène ou dans une liaison silicium - silicium adjacente à celle-ci était peu probable.



**Figure 2.1 : Mécanisme proposé par Higashi, Chabal *et al*<sup>40</sup>. afin d'expliquer la terminaison hydrogène des surfaces de silicium traitées par l'acide fluorhydrique.**

#### 2.1.2. Elucidation du mécanisme de gravure :

Vers des surfaces terminées hydrogènes atomiquement planes.

L'analyse des surfaces de silicium hydrogénées, essentiellement dans le cas de surfaces  $\langle 111 \rangle$ , a rapidement montré que si leurs propriétés électroniques étaient particulièrement prometteuses, leurs propriétés chimiques et topologiques n'en étaient pas moins intéressantes. Elles sont alors apparues comme des substrats prometteurs pour le développement de la micro et de la nano électronique, de par leur régularité à l'échelle atomique et la facilité d'obtention de surfaces ultra propres. De nombreux chercheurs se sont alors attelés à la compréhension du mécanisme de gravure du silicium par le fluorure d'ammonium, mécanisme qui n'est pas à ce jour totalement élucidé.

Toujours en 1990, Higashi, Chabal *et al.*<sup>41</sup> rapportent une première observation. Le pH de la solution de gravure influe sur la structure de la surface de silicium terminée hydrogène. Ils montrent, par l'analyse des bandes d'absorption d'élongation des liaisons silicium – hydrogène, que plusieurs types d'hydrures sont présents à la surface. Lorsque que le pH de la solution d'acide fluorhydrique est ramené dans le domaine basique par ajout d'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>4</sub>OH) jusqu'à obtention d'une solution tampon de fluorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>F) de pH = 9-10, les modes correspondants aux hydrures  $\nu\text{SiH}_2$  (D) et  $\nu\text{SiH}_3$  (T) disparaissent au profit du mode monohydrure  $\nu\text{SiH}$  (M) dont la bande d'absorption est centrée sur 2083,7 cm<sup>-1</sup>. (Figure 2.2 et Figure 2.3).

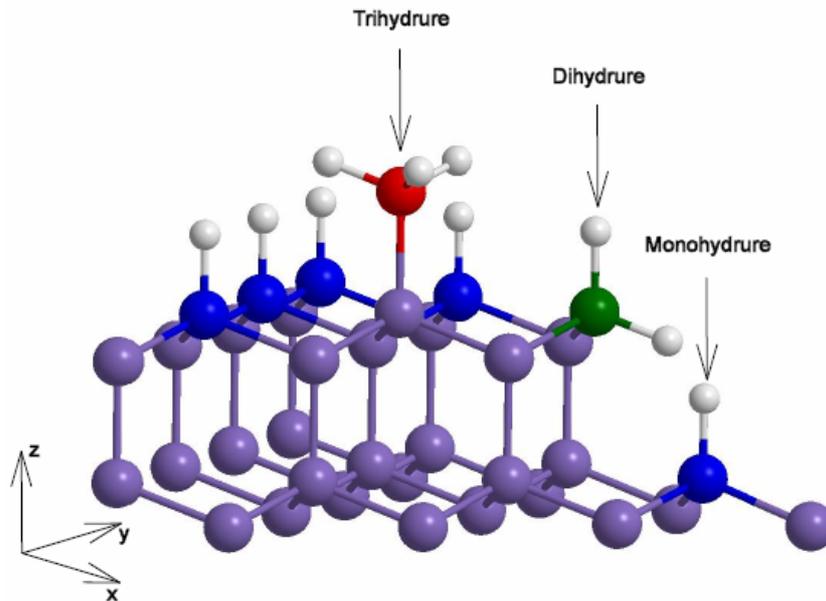


Figure 2.2 : Les différents types d'hydrures d'une surface de silicium terminée hydrogène.

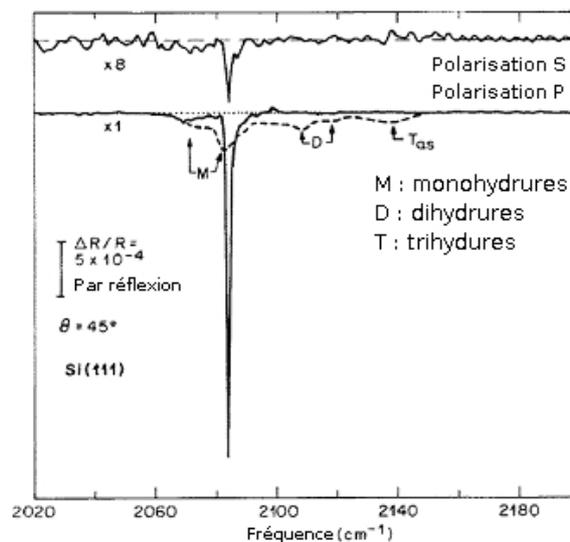
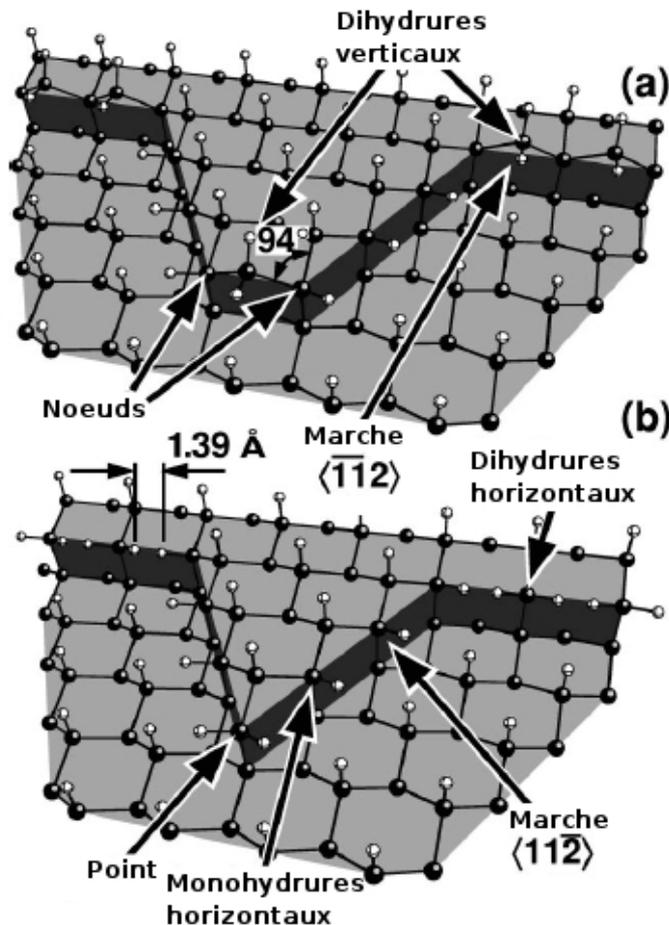
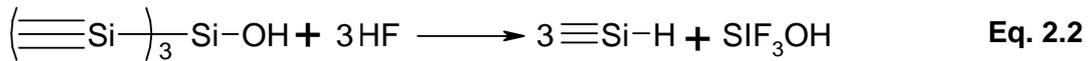
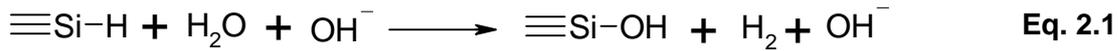


Figure 2.3 : Spectre IR ATR de surfaces de silicium décapées à l'acide fluorhydrique i) par une solution tampon de pH 9-10 (ligne pleine) ii) par une solution diluée (100:1 H<sub>2</sub>O:HF) de pH 2 (ligne pointillée). D'après Higashi *et al.*<sup>42</sup>.

Cette première observation montre que le mécanisme proposé précédemment (Figure 2.1) est incomplet car il ne permet pas l'aplanissement de la surface, aplanissement mis en évidence par la présence majoritaire de monohydrures et donc de terrasses sur la surface. En effet, dans ce mécanisme, une fois la terminaison hydrogène de la surface réalisée, le processus s'arrête. C'est effectivement ce qui se produit lorsque qu'une surface de silicium est décapée par de l'acide fluorhydrique concentré. Dans ce cas, la surface décapée correspond à l'interface silicium / oxyde tel qu'il existait et ne subit aucune reconstruction. Il semble donc évident que la solution de fluorure d'ammonium dissout le silicium lui-même et ce de façon anisotrope, procédant à une reconstruction de la surface.

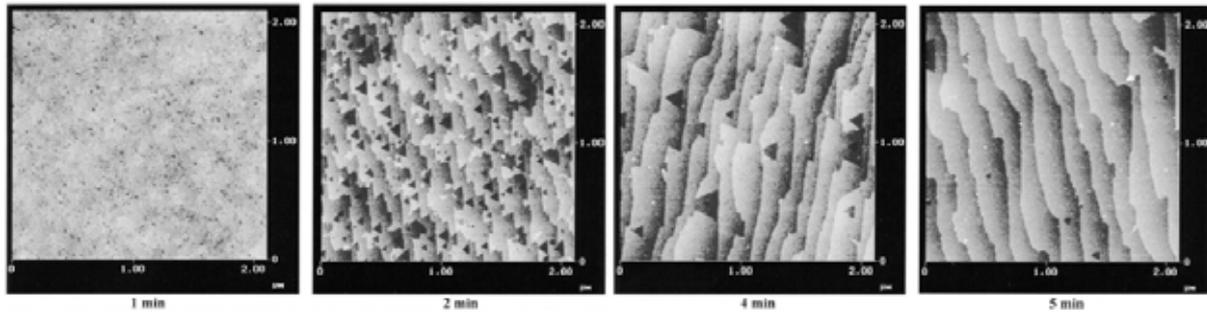
Si la dissolution du silicium dans le fluorure d'ammonium est anisotrope, c'est-à-dire que la vitesse de dissolution varie selon la face cristalline, alors l'angle de désorientation du cristal doit influencer la topologie de la surface terminée hydrogène. En 1993, Pietsch *et al.*<sup>43</sup> étudient par microscopie à effet tunnel des surfaces de silicium hydrogéné obtenues à partir de cristaux ayant dans un cas un faible angle de désorientation ( $<1^\circ$ ) dans l'autre cas un angle important ( $>1^\circ$ ). Ils remarquent effectivement une topologie de la surface finale différente en fonction de l'angle de désorientation du cristal, mais certaines de leurs observations, telles que la formation de puits triangulaires, peuvent avoir une autre origine, en l'occurrence, la présence d'oxygène dissous dans la solution de gravure. Dix ans plus tard, des travaux complémentaires<sup>44-48</sup> ont montré que l'influence de l'angle de désorientation sur la topologie finale de la surface de silicium gravée par le  $\text{NH}_4\text{F}$  est due à une réoxydation et l'attaque préférentielle de certains sites par les ions hydroxydes en solution. Ceci rejoint la première observation, à savoir l'influence du pH de la solution de gravure.



**Figure 2.4 : Modèle atomique d'une surface de silicium <111> décapé en solution aqueuse. Les boules sombres représentent les atomes de silicium, les boules claires les atomes d'hydrogènes. D'après Flidr *et al.*<sup>44</sup>**

Le mécanisme à considérer est décrit par les équations Eq. 2.1 et Eq. 2.2. La cinétique de l'étape limitante d'oxydation est déterminée par le site de l'hydruire attaqué. Ainsi, un noeud est plus réactif qu'un dihydruire lui-même plus réactif qu'un monohydruire. De plus il existe une anisotropie entre les différents types de marche. Les marches <112> composées de dihydruire verticaux sont dissoutes beaucoup plus rapidement que les marches <112>, ces dernières étant stabilisées par la présence de dihydrures horizontaux (Figure 2.4).

Récemment, l'équipe de Fu<sup>46</sup> a montré en imageant des surfaces de silicium <111> à différent temps de gravure que la gravure du silicium se réalise par dissolution des défauts de la surface puis croissance par dissolution dans la direction <112>, d'où la formation de puits de gravure triangulaires dont la profondeur est d'une hauteur de marche, puis la coalescence de ces puits avec des bords de marche pour obtenir de larges terrasses séparées par des marches <112> (Figure 2.5).

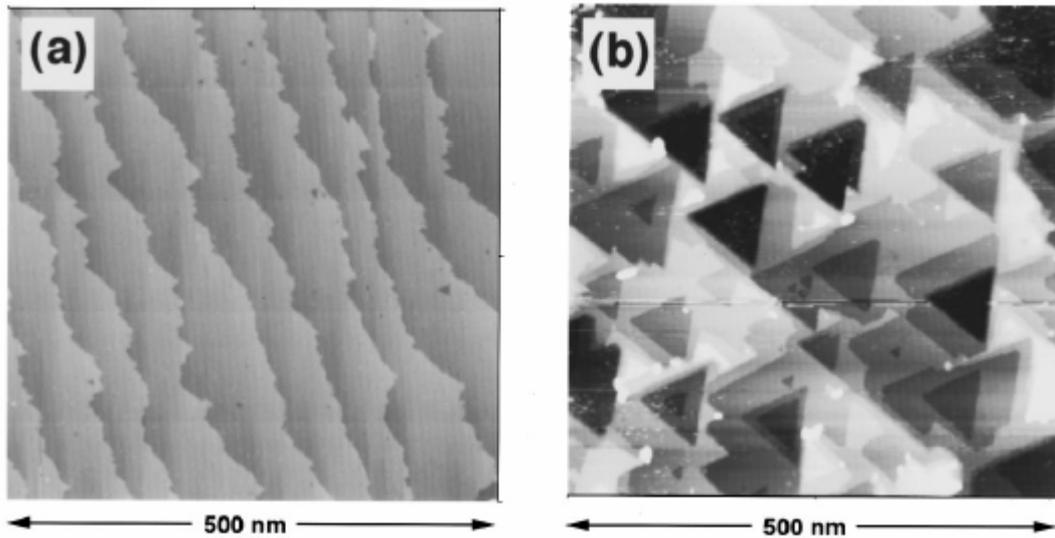


**Figure 2.5 : Série d'images AFM d'une surface de silicium <111>, d'angle de désorientation de 0,15°, gravée par une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  en fonction du temps de gravure. D'après Fu *et al.*<sup>46</sup>.**

L'anisotropie de la gravure par le fluorure d'ammonium dépend donc de la cristallographie de la surface et donc de l'angle de désorientation du cristal, la réactivité des liaisons silicium hydrogène dépendant du type de site considéré.

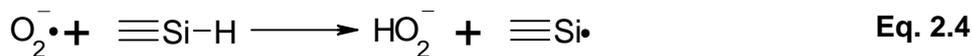
Cependant, les observations de Dumas *et al.*<sup>49,50</sup> en 1994 ont montré que le dopage du substrat influe également sur la topographie de la surface obtenue par gravure au fluorure d'ammonium 40%. Ainsi, un silicium dopé n offrira une rugosité finale ( $\text{RMS}^2$  de l'ordre de l'angström carré au bout de 15 minutes de gravure) bien inférieure à un silicium dopé p+ ( $\text{RMS}^2=1,5 \text{ nm}^2$  au bout de 15 minutes de gravure). Ceci sous-entend que le mécanisme de gravure n'est pas purement chimique, la présence des impuretés dopantes en faible quantité n'expliquant pas la différence entre les deux types de surfaces. En outre, la différence fondamentale entre ces deux types de silicium est la nature des porteurs de charges dans le substrat. Dans le cas d'un silicium dopé p+, il semble que l'oxydation d'une liaison silicium hydrogène (Eq. 2.1) soit favorisée par un phénomène de migration de trous vers la surface, ces porteurs de charge libres permettent la formation d'espèces  $\text{Si}^*$  instables qui réagissent plus rapidement avec les ions hydroxyles présents dans la solution. Il apparaît alors un mécanisme de gravure électrochimique à courant nul capable de dissoudre le silicium de façon aléatoire et isotrope, amenant à une surface rugueuse.

Plus tardivement, Chidsey et ses collaborateurs<sup>51,52</sup> montrent que la gravure du silicium dans du fluorure d'ammonium désoxygéné par barbotage à l'argon évite la formation de puits à la surface du silicium et conduit à de larges terrasses monoatomiques (Figure 2.6).

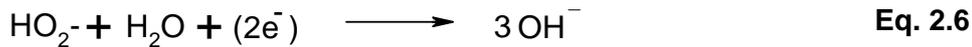


**Figure 2.6 : images STM *ex situ* de 500 nm x 500 nm d'une surface de silicium <111> terminée hydrogène a) après 4 minutes dans une solution de NH<sub>4</sub>F dégazée par un barbotage à l'argon et b) après 4 minutes dans une solution de NH<sub>4</sub>F non dégazée. Le potentiel de l'échantillon est  $E_s = -1.5$  V (pointe à la masse) et le courant tunnel est de 50 pA pour les deux images. L'échelle verticale varie de 0 nm (noir) à 3 nm (blanc) pour les deux images. D'après Wade *et al.*<sup>51</sup>**

En examinant les potentiels de circuit ouvert et les potentiels de bande plate des différents types de silicium utilisés pour leurs manipulations, il apparaît aux auteurs que dans tous les cas, la réduction de l'oxygène moléculaire à la surface du silicium est thermodynamiquement possible (Eq. 2.3). Cette espèce est susceptible de réagir directement avec la liaison pendante silicium hydrogène (Eq. 2.4). Une fois le radical formé à la surface, il réagit avec les ions fluorure ou les ions hydroxydes présents dans la solution pour former une liaison forte Si-F ou Si-OH et par la même en injectant un électron dans le cristal. Ceci active le clivage d'une liaison Si-Si adjacente et initie la croissance d'un puits sur la surface. On introduit ainsi un second mécanisme électrochimique à courant nul pouvant introduire des défauts sur une surface de silicium <111> terminée hydrogène.



Récemment, Allongue *et al.*<sup>3</sup> ont approfondi ce phénomène de formation de puits en présence d'oxygène. Il a ainsi été montré que la réduction électrochimique de l'oxygène n'attaque pas directement la surface de silicium hydrogéné comme proposé par Chidsey mais induit une augmentation locale du pH selon le mécanisme suivant, les électrons étant pris à la bande de valence du silicium. Une augmentation locale du pH accélère la gravure et induit la formation d'un puits là où la réduction électrochimique de l'oxygène a lieu.



Ce groupe a également mis en évidence le fait que l'utilisation d'un cristal en partie dépoli améliore la qualité de la surface terminée hydrogène obtenue sur la partie polie. En effet, des mesures électrochimiques montrent que le potentiel de circuit ouvert d'une surface de silicium rugueuse est plus anodique que celui d'une surface de silicium polie. Il en découle, à l'équilibre, une protection cathodique de la surface polie par la surface rugueuse.

Il semble donc acquis aujourd'hui que la dissolution du silicium dans une solution de fluorure d'ammonium résulte de la compétition de deux mécanismes. Un mécanisme chimique (CE), anisotrope conduisant dans le cas de surfaces de silicium <111> à des surfaces atomiquement plates composées de larges terrasses et de marches monoatomiques et un mécanisme électrochimique à courant nul (EC) isotrope et responsable des défauts de la surface (Figure 2.7). La présence d'oxygène dans le milieu, en augmentant localement le pH de la solution, favorise le mécanisme électrochimique et par là, la formation de puits à la surface du silicium. On prendra donc en compte l'ensemble des paramètres décrits ci-dessus lorsque nous chercherons à obtenir des surfaces de silicium terminées hydrogène atomiquement planes.

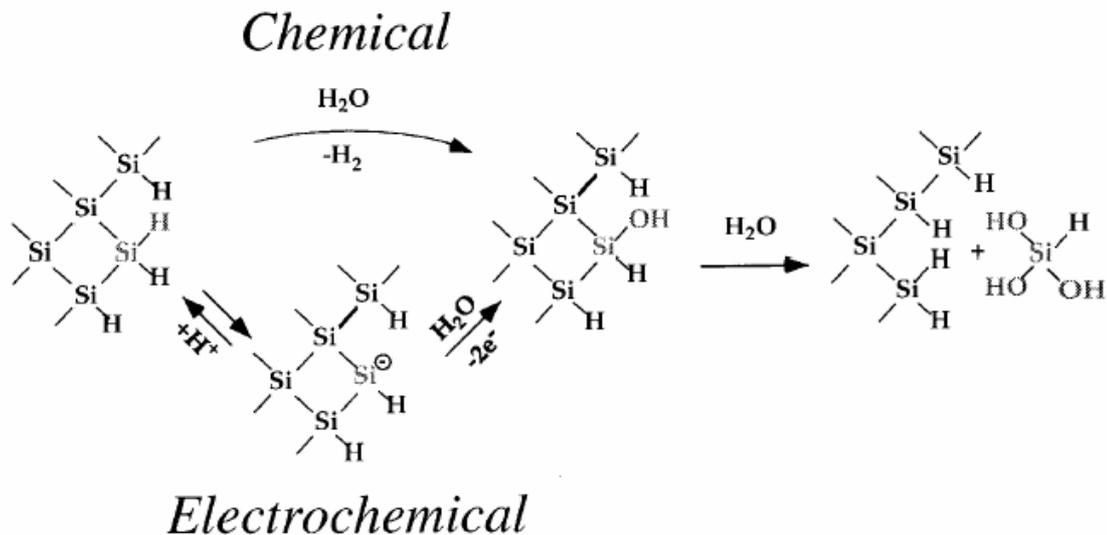


Figure 2.7 : Schéma simplifié du mécanisme de gravure du silicium menant à une surface terminée hydrogène.

---

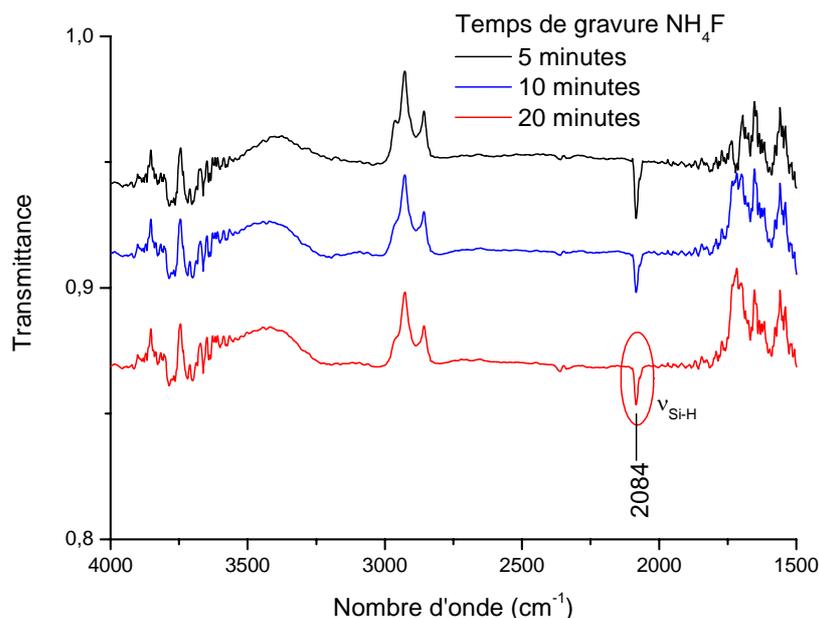
## 2.2 Etudes complémentaires.

Avant d'entamer la réalisation d'un greffage, nous avons caractérisé les surfaces de silicium hydrogénées obtenues dans le laboratoire et défini un protocole de réalisation. Nous avons également étudié deux paramètres peu documentés dans la littérature et pourtant d'un intérêt pratique indiscutable pour les manipulations suivantes. Ces deux paramètres sont d'une part le temps de gravure et d'autre part, la vitesse de réoxydation des surfaces obtenues par le protocole défini.

### 2.2.1. Analyse spectroscopique des surfaces de silicium hydrogénées.

L'ensemble de ces manipulations a été réalisé sur du silicium d'orientation  $\langle 111 \rangle$ , de type n peu dopé au phosphore (5-15  $\Omega\text{cm}$ ), possédant un angle de désorientation assez important de  $4^\circ$ . Le mélange de gravure  $\text{NH}_4\text{F}$  40% est un mélange commercial de qualité VLSI fourni soit par Merck soit par Carlo Erba. Le protocole mis en place est le suivant. Des cristaux de silicium taillés comme décrit au 1.1.2 sont dégraissés dans du trichloréthylène bouillant durant 15 minutes puis rincés à l'acétone et à l'eau MilliQ (18,2  $\Omega\text{cm}$ ) avant d'être nettoyées 30 minutes dans le mélange, dit piranha, composé d'un volume d'eau oxygénée à 33% pour trois volumes d'acide sulfurique concentré et maintenu à chaud. Le cristal de silicium est alors abondamment rincé à l'eau MilliQ avant d'être immergé dans une solution de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 40%, ayant subi un barbotage à l'argon d'au moins 30 minutes, pour un temps variant de 5 à 20 minutes.

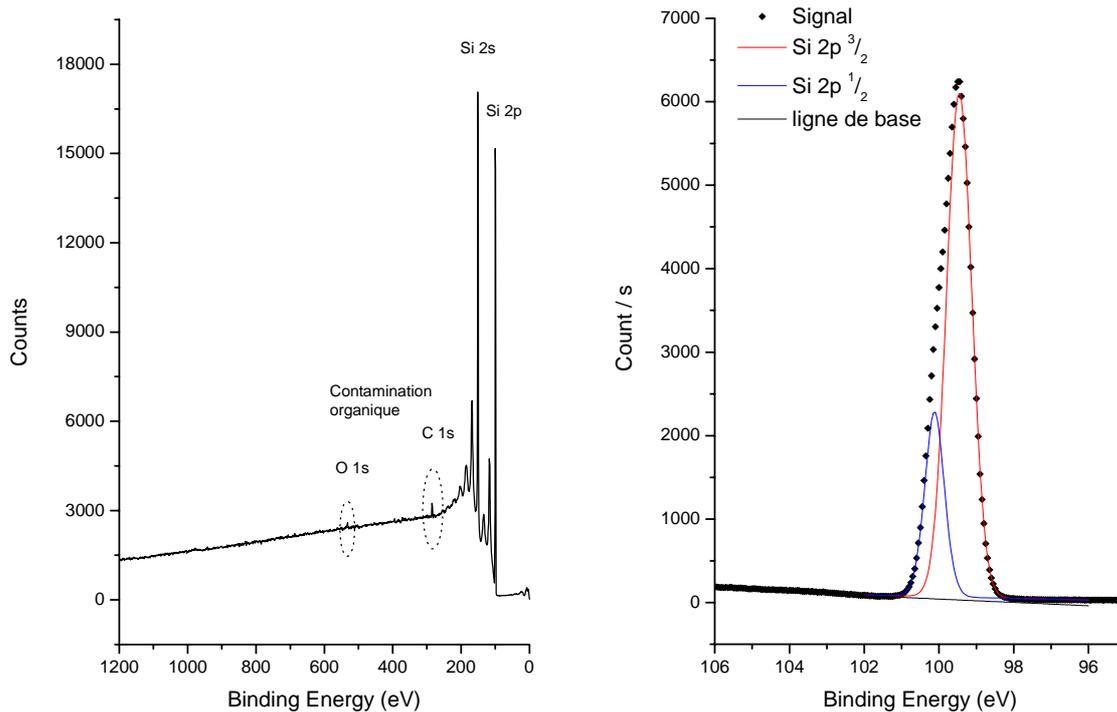
Les cristaux ainsi obtenus sont analysés par IR ATR. La référence pour chaque mesure est le même cristal n'ayant subi aucun traitement. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 2.8.



**Figure 2.8 : Analyse IR ATR des surfaces de silicium terminées hydrogènes obtenues au laboratoire en fonction du temps de gravure dans  $\text{NH}_4\text{F}$  dégazé par barbotage à l'argon.**

On remarque que les trois spectres obtenus sont sensiblement les mêmes. Nous avons donc fixé un temps de gravure de 20 minutes. En effet, comme nous l'avons exposé précédemment, la planarisation des surfaces par le mélange tampon  $\text{HF}/\text{NH}_3$  est due à la réoxydation du substrat par les ions hydroxydes présents dans la solution. On choisit donc le temps de gravure le plus long pour permettre à tous les équilibres chimiques de s'établir. L'analyse IR ATR montre que ce choix n'a pas d'incidence sur la surface obtenue. En effet, le mode de vibration  $\nu_{\text{Si-H}}$  à  $2083,7 \text{ cm}^{-1}$  ne s'élargit pas avec le temps de gravure, ce qui confirme la présence majoritaire de terminaisons monohydrures à la surface.

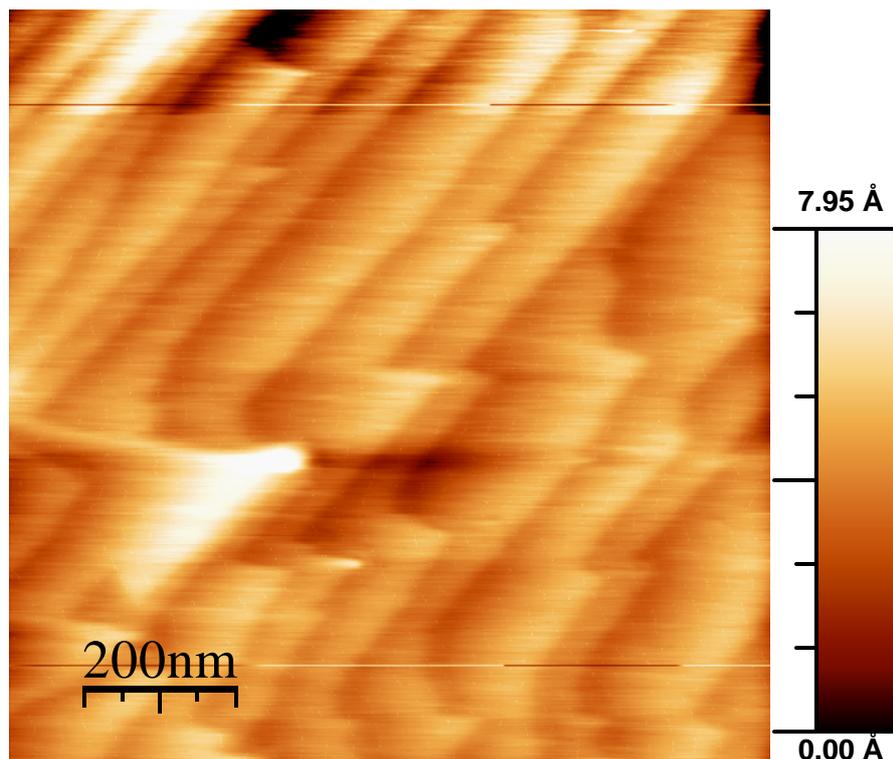
L'analyse XPS de surfaces obtenues par ce protocole (Figure 2.9) montre une très faible contamination organique sur la surface. L'analyse du niveau de cœur 2p du silicium montre un seul pic centré à 99,50 eV qui correspond au silicium au degré d'oxydation zéro. Ce pic peut être déconvolué en deux composantes centrées respectivement à 99,47 eV et 100,13 eV. Ces deux composantes correspondent à une levée de dégénérescence des électrons de cœur du niveau 2p du silicium. Le pic à 99,47 eV correspond aux électrons du niveau d'énergie  $2p_{3/2}$ . Le pic à 100,13 eV correspond aux électrons du niveau d'énergie  $2p_{1/2}$ . L'aire sous le pic de ce dernier correspond d'ailleurs à un tiers de l'aire sous le pic du précédent, traduisant le rapport des populations attendu des deux niveaux d'énergies considérés. On notera également l'absence de pics au dessus de 101 eV qui indiquerait la présence d'oxyde de silicium à la surface de l'échantillon.



**Figure 2.9 : Analyse XPS des surfaces de silicium terminées hydrogènes obtenues par notre protocole. A gauche, spectre global, à droite HR XPS du niveau de coeur 2p du silicium.**

### 2.2.2. Topologie des surface terminées hydrogènes

Pour finir de valider notre mode opératoire, nous avons réalisé des analyses AFM sur des morceaux de silicium peu dopé, d'angle de désorientation faible de 0,2°, comportant une face polie et une face dépolie. L'analyse est réalisée sur un AFM Picoscan de Molecular Imaging, en mode contact. La Figure 2.10 est représentative des images obtenues sur l'ensemble des échantillons étudiés.



**Figure 2.10 : Image AFM d'une surface de silicium terminée hydrogène obtenue selon le protocole décrit page 43 (1 $\mu$ x1 $\mu$ ).**

On observe bien des terrasses dont la largeur varie entre 50 et 100 nm séparées par des marches monoatomiques (1,5 Å).

### 2.2.3. Stabilité des surfaces terminées hydrogène à l'air ambiant.

Afin d'estimer le temps disponible à la manipulation à l'air des cristaux de silicium terminés hydrogène, nous avons réalisé l'expérience suivante. Un cristal de silicium, préparé selon le protocole énoncé au 2.2.1, est placé dans la chambre d'analyse du spectromètre infra rouge et abandonné ainsi durant 6 heures. La chambre n'est pas fermée et le cristal demeure ainsi exposé à l'air ambiant. On enregistre un spectre infra rouge toutes les 4 minutes.

Nous enregistrons l'évolution de l'aire du pic de vibration  $\nu$ SiH normalisé à l'instant  $t_0$  de l'expérience. On obtient une décroissance exponentielle du signal Si-H (Figure 2.11). et un « temps de demi-vie » de la surface terminée hydrogène de 227 minutes soit près de 4 heures.

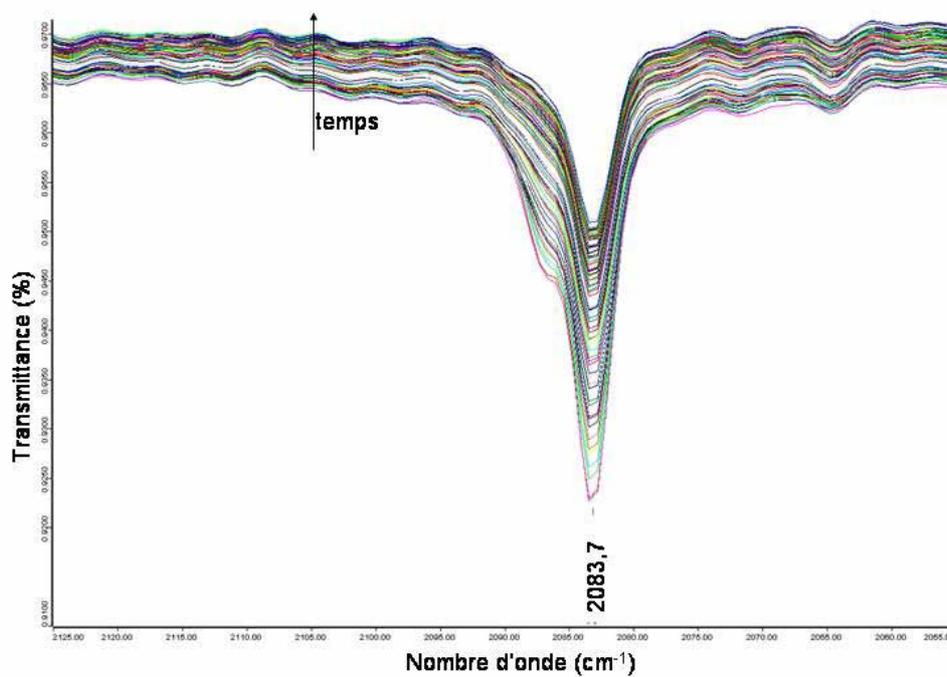
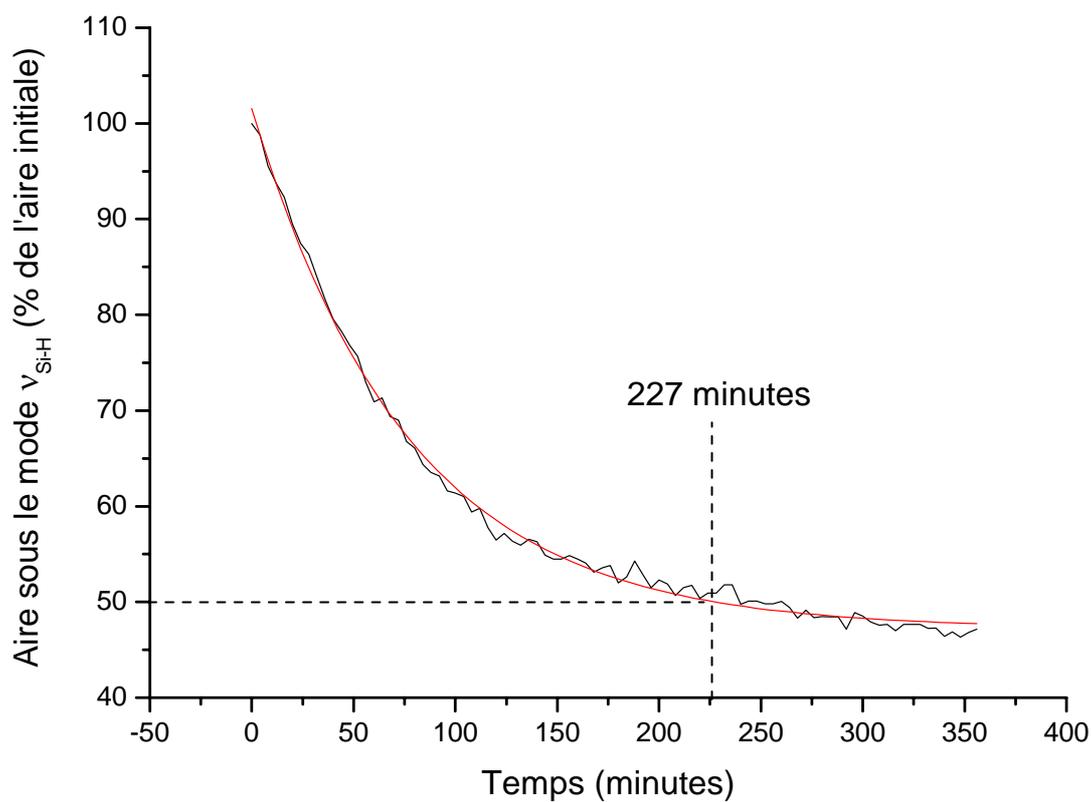


Figure 2.11 : Etude cinétique de la réoxydation d'une surface de silicium terminée hydrogène par IR ATR.

### 2.3 Conclusions.

Nous avons donc vu que le traitement de surface du silicium par des solutions d'acide fluorhydrique, bien que ce soit une étape de nettoyage utilisée en micro électronique depuis plus de trente ans recouvre un ensemble de phénomènes complexes. Ces phénomènes, chimiques et électrochimiques, de par leurs compétitions peuvent mener, sur des surfaces de silicium  $\langle 111 \rangle$ , soit à des surfaces quasi idéales, composées de larges terrasses séparées par des marches monoatomiques, soit à des surfaces anarchiques, rugueuses et donc moins stables. La sensibilité à la réoxydation des liaisons pendantes silicium - hydrogène est, comme nous l'avons vu, fonction du type de site considéré.

Cependant, une fois, les paramètres importants identifiés, à savoir, le pH de la solution de gravure, l'angle de désorientation du cristal par rapport au plan  $\langle 111 \rangle$ , le niveau de dopage du substrat et l'absence d'oxygène, il est possible d'obtenir des substrats de silicium terminés hydrogène de bonne qualité, manipulables à l'air et donc de mettre à profit les propriétés chimiques de tels substrats pour la réalisation de monocouches organiques greffées de façon covalente.

---

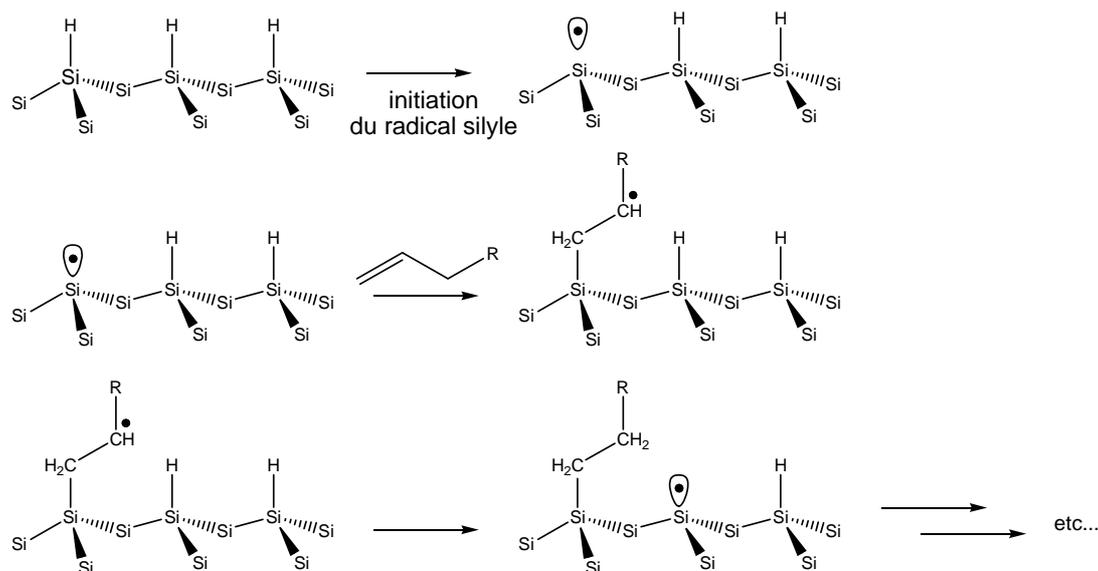
### 3 Obtention de monocouches alkyles simples sur silicium terminé hydrogène.

#### 3.1 Obtention de monocouches alkyles : Bibliographie.

Au cours des dix dernières années un nombre toujours croissant de chercheurs s'est penché sur les différents moyens de former des monocouches organiques liées par une liaison silicium - carbone à une surface de silicium. Cette idée provient d'une analogie avec la chimie des silanes en solution, la liaison silicium - carbone étant une liaison forte. Ainsi, on a vu varier les groupements d'accrochage des molécules chimisorbées aussi bien que la nature chimique de la surface. Un certain nombre de travaux ont cherché à activer la surface de silicium terminée hydrogène, par exposition à des halogènes gazeux ou par l'utilisation d'un initiateur radicalaire. L'utilisation d'espèces réactives tels que les organométalliques a également été explorée. Tous ces procédés de formation de la liaison silicium - carbone à l'interface font appel aux propriétés chimiques intrinsèques des espèces en présence. Nous les regrouperons donc sous le terme de greffage chimique. D'autres méthodes, faisant appel à une force motrice extérieure ont été mises au point. On recense les méthodes de greffage par voie photochimique, et ce qui nous intéresse plus particulièrement puisque ce sont les deux méthodes que nous utiliserons par la suite, la voie thermique où l'apport d'énergie seul initie le greffage et la voie électrochimique.

##### 3.1.1. La voie chimique.

La chimie en solution des organosilanes décrit de façon assez documentée la réaction d'hydrosilylation. Par analogie avec cette réaction qui consiste en l'insertion d'une liaison carbone - carbone insaturée dans une liaison silicium - hydrogène, Lindford *et al.*<sup>53,54</sup> furent les premiers à réaliser une liaison silicium - carbone à la surface d'un cristal de silicium préalablement débarrassé de son oxyde. Leur mode opératoire est le suivant ; un cristal de silicium terminé hydrogène est plongé dans un mélange de peroxyde de type  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$  ( $n=10-16$ ) et d'un alcène maintenu à 100°C durant 1h. La qualité des couches obtenues et la faible oxydation à l'air ambiant observée a mis en évidence l'utilité de cette approche pour des applications technologiques. Le mécanisme proposé est un mécanisme radicalaire où la décomposition du peroxyde en deux radicaux alkyles accompagnée du départ d'une molécule de  $\text{CO}_2$  permet la formation de radicaux silyles à la surface du silicium par abstraction de l'atome d'hydrogène pendant et formation d'un alcane. Le radical silyle formé réagit rapidement avec la liaison insaturée de l'alcène, formant la liaison silicium - carbone et déplaçant le radical en position  $\alpha$ . Ce radical réagit avec la liaison pendante silicium hydrogène la plus proche et le greffage se propage ainsi le long de la surface (Figure 3.1).



**Figure 3.1 : Mécanisme du greffage de alcènes en présence d'un initiateur radicalaire**

Ce mécanisme pose des problèmes de compréhension, notamment parce que l'intermédiaire réactionnel permettant l'abstraction de l'hydrogène de la liaison pendante adjacente est, d'après des calculs, trop tendu pour être stable. Il est cependant appuyé par une série de manipulations de Cicero *et al.*<sup>55</sup>. A l'aide de la pointe d'un STM, ils ont formé localement un radical silyle sous ultra vide. Introduisant ensuite quelques langmuirs de styrène, ils ont observé par STM la croissance d'îlots autour du radical initialement formé. Ceci montre que si le radical silyle est effectivement formé à la surface du cristal, la propagation décrite par le mécanisme ci-dessus a bien eu lieu.

D'autres processus chimiques de formation de monocouches organiques à la surface d'un cristal de silicium terminé hydrogène ont été explorés. On citera entre autres un processus en deux étapes consistant dans un premier temps à halogéner la surface terminée hydrogène avec des agents de types  $\text{PCl}_5$  ou N-bromosuccinimide puis la mise en présence d'organolithiens ou de Grignard<sup>56,57</sup>. On retiendra également la réaction directe de réactifs de Grignard sur la surface terminée hydrogène et l'hydrosilylation d'alcènes catalysée par un acide de Lewis<sup>58</sup>.

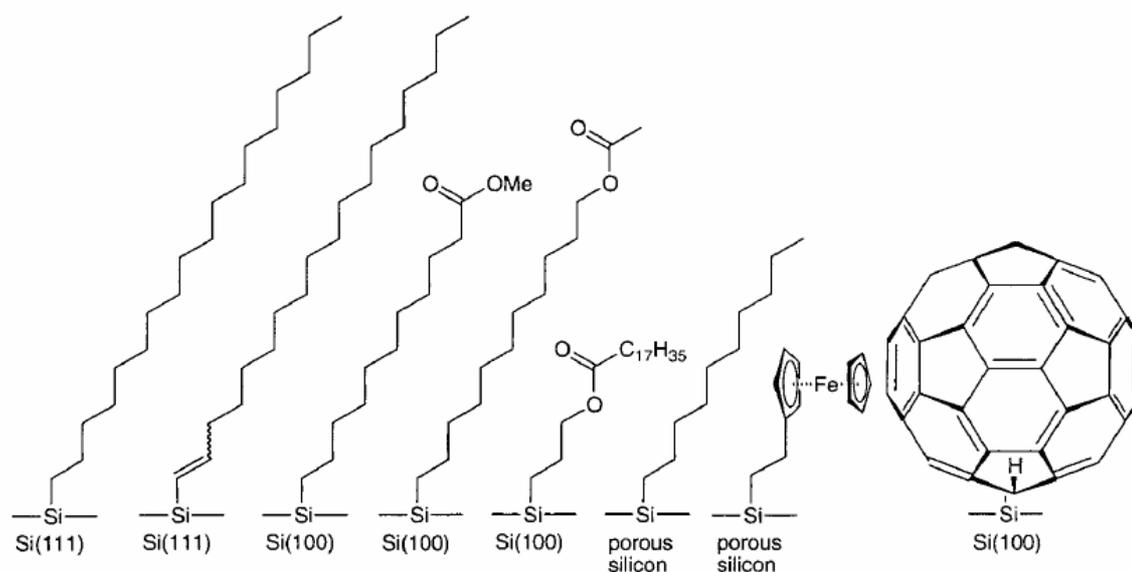
### 3.1.2. La voie photochimique.

Par analogie à la chimie organique, où il est connu qu'une radiation UV peut initier l'hydrosilylation d'un composé insaturé *via* la rupture homolytique d'une liaison silicium – hydrogène. Lindford et ses collaborateurs<sup>59-62</sup> ont réalisé des monocouches par irradiation UV (185 et 253,7 nm) durant deux heures d'une lame de silicium terminée hydrogène en présence de différents composés insaturés. Les monocouches obtenues ont montré une forte organisation.

L'avantage principal d'une initiation photochimique du greffage est l'absence de chauffage. En effet, l'apport thermique doit être limité afin de ne pas endommager d'éventuels motifs fragiles présents sur les molécules à greffer ou au voisinage de la surface à modifier. De plus, l'utilisation d'une radiation lumineuse a rapidement orienté les chercheurs vers un greffage localisé *via* l'utilisation de masques. Ainsi, utilisant un masque physique, à savoir une grille d'or plaquée sur le cristal de silicium durant l'illumination, Wojtyk *et al.*<sup>63</sup> ont réalisé un pavage de zones hydrophiles séparées par des lignes hydrophobes.

### 3.1.3. La voie thermique.

Poursuivant les travaux de Lindford exposés au 3.1.1, Chidsey *et al.*<sup>64</sup>, ont montré que le peroxyde qui initie l'hydrosilylation n'est pas nécessaire. En effet à plus haute température, il semble que la rupture homolytique de la liaison silicium - hydrogène est possible, la formation de radicaux silyles à la surface du cristal étant alors « spontanée ». Une grande variété d'alcènes a ainsi été greffée sur des cristaux de silicium ou sur du silicium poreux (Figure 3.2).



**Figure 3.2 : exemples d'alcènes greffés sur silicium par hydrosilylation thermique.**

La diversité des molécules envisageables pour un greffage sur une surface de silicium terminée hydrogène a alors fait apparaître un facteur limitant. En effet, si les alcènes sont peu chers, il n'en va pas de même pour des molécules plus complexes dont le coût de fabrication peut être très élevé. Or l'hydrosilylation thermique avait jusqu'alors été réalisée dans le composé pur. Sieval et ses collaborateurs ont donc réalisé une étude de l'hydrosilylation en milieu dilué<sup>65</sup>. Le tableau ci-dessous reproduit les résultats obtenus, qui montrent que la dilution n'influence pas de manière significative sur la qualité du film formé.

Solvant	$\Theta_a$	$\Theta_r$
n-décane	105	93
n-butylbenzène	102	88
Anisole	104	92
Toluène	107	94
xylène (mélange d'isomères)	107	96
Cumène	107	96
t-butylbenzène	108	97
Mésitylène	109	98
1-hexadécène pur (référence)	109	95

**Tableau 3.1 : angle de mouillage avançant et reculant de l'eau pour une surface de silicium greffée par l'hexadécène dans différents solvants.**

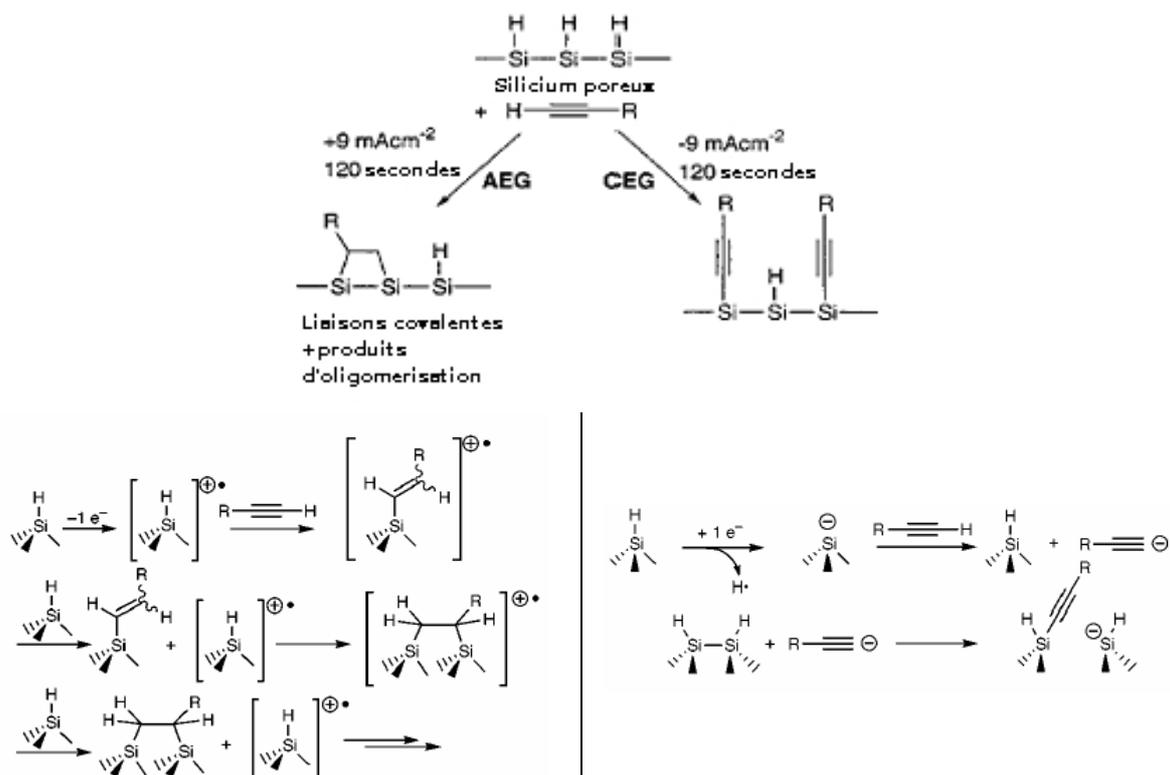
Une surface de silicium hydrogénée ayant réagi thermiquement avec le 1-hexadécène pur constitue la référence de la manipulation. Les auteurs ont caractérisé par leurs angles de mouillage les surfaces obtenues à partir de solutions 10% en volume d'1-hexadécène dans différents solvants à haut point d'ébullition. Il semble que l'excellente qualité de la monocouche obtenue dans le mésitylène soit due au fait que les molécules volumineuses du solvant ne s'intercalent pas dans la couche, et donc n'en altèrent pas la compacité. La concentration de l'alcène greffé ne semble pas influencer de façon notable sur la qualité de la monocouche.

#### 3.1.4. La voie électrochimique.

L'oxydation électrochimique de réactifs de Grignard sur du silicium poreux ou la réduction de sels de phényldiazonium sur du silicium cristallin<sup>66</sup> constituent les premiers exemples de fonctionnalisation électrochimique de surfaces de silicium terminées hydrogène. Nous nous concentrerons sur deux exemples particuliers : le greffage d'alcynes et le greffage d'halogénoalcanes.

##### a) Greffage d'alcynes

La fonctionnalisation du silicium avec des triples liaisons présente *a priori* un intérêt pour leurs propriétés électroniques ainsi que dans le domaine des polymères conducteurs. La nature de la monocouche greffée dépend de la polarisation de la surface de silicium lors du processus électrochimique. Lorsque le silicium constitue la cathode de la cellule électrochimique (Cathodic Electro Grafting ou CEG), les chaînes alcynyles sont greffés directement à la surface par une liaison silicium - carbone. Lorsque le silicium est polarisé de façon anodique (Anodic Electro Grafting ou AEG), la triple liaison des chaînes alcynyles est perdue.



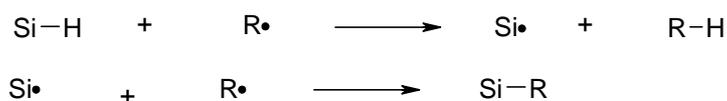
**Figure 3.3 : Mécanisme du greffage électrochimique d'un alcyne sur une surface de silicium terminée hydrogène selon la polarisation de l'électrode de travail.**

Cette méthode, largement étudiée par Stewart, Buriak *et al.* a été récemment mise à profit pour obtenir un greffage localisé en appliquant un potentiel cathodique entre une pointe AFM conductrice enduite d'alcyne et un cristal de silicium terminé hydrogène<sup>67</sup>. Cependant, les densités de courants fournies dans la littérature sont énormes. En effet, la surface d'une des faces de nos prismes ATR, qui nous serviront également d'électrodes, est de 6,125 cm<sup>2</sup>. Les courants nécessaires pour obtenir le greffage seraient donc de l'ordre de la cinquantaine de milliampère. Or nos manipulations ultérieures n'ont jamais montré de courants de réduction aussi importants pour une électrode de silicium. De plus le mécanisme décrit passe par une réduction ou une oxydation du silicium lui-même, ce qui peut entraîner une détérioration du substrat. Pour cette raison ce procédé de greffage ne sera pas abordé par la suite.

#### b) Greffage d'halogénoalcane

Une méthode électrochimique rapide et efficace de fonctionnalisation d'une surface de silicium poreux terminée hydrogène est basée sur l'électrolyse de iodures et de bromures<sup>68</sup>. Cette méthode étant celle que nous nous proposerons d'utiliser, nous en décrivons le mécanisme. Tout d'abord, un halogénoalcane est réduit électrochimiquement en un radical alkyle et un halogénure. Trois réactions de greffage sont alors envisageables :

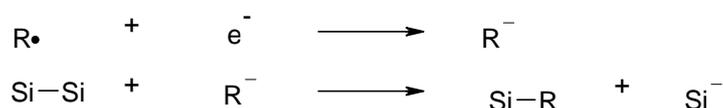
- (i) Une liaison silicium - hydrogène réagit avec un radical  $R^\bullet$ . Puis le radical silyle forme directement une liaison silicium - carbone avec un autre radical alkyle,



- (ii) Le radical silyle est réduit et forme un anion silyle. Ce dernier réagit de façon nucléophile sur l'halogénoalcane.



- (iii) Le radical alkyle peut subir une seconde réduction en carbanion qui s'insère dans une liaison faible Si-Si du réseau cristallin, on retrouve alors le processus chimique.

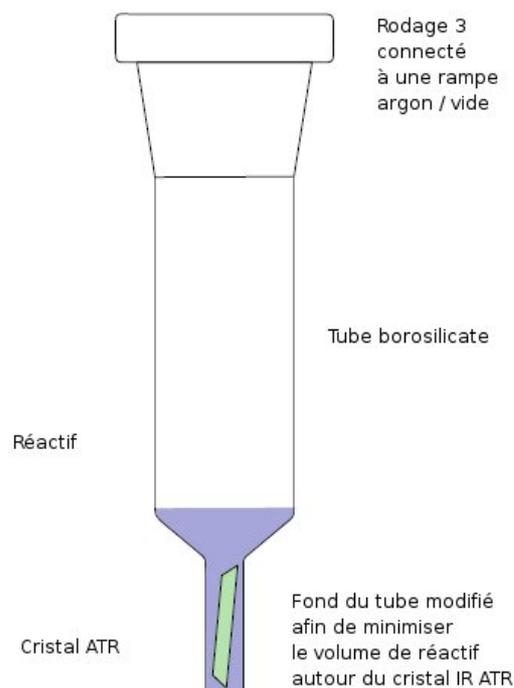


Ici, l'espèce réactive formée électrochimiquement est le radical alkyle. C'est lui qui réagit avec la surface de silicium terminée hydrogène. Il est donc probable que ce procédé de greffage soit plus respectueux vis-à-vis de la surface. C'est donc ce type de greffage que nous tenterons de mettre en œuvre.

### 3.2 Etude de la voie thermique.

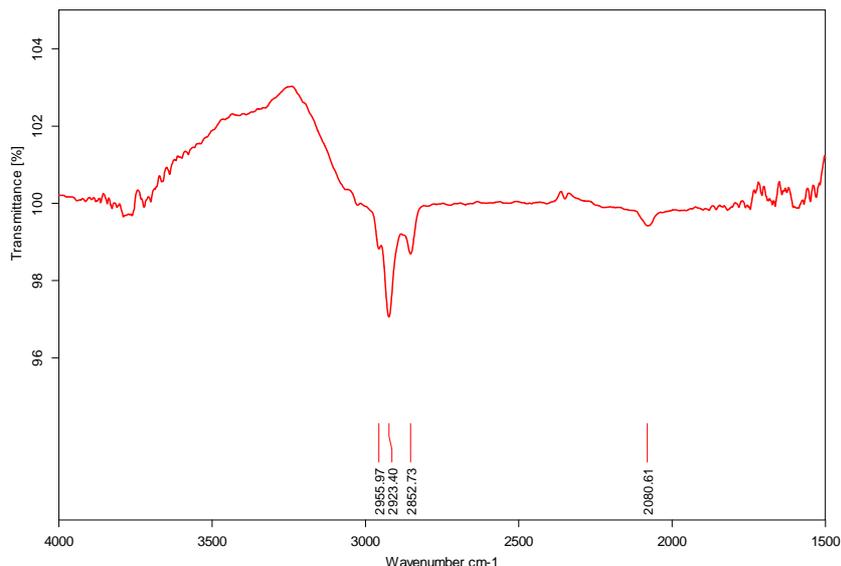
Les surfaces de silicium hydrogénées ayant été caractérisées et le mode opératoire validé, nous nous sommes penchés sur la réalisation d'une monocouche organique simple. Afin de limiter le volume de réactif utilisé pour le greffage un tube spécial est fabriqué (Figure 3.4). Une lame de silicium hydrogénée fraîchement préparée est chauffée durant une nuit à 55°C dans du 1-hexène pur. L'hexène a préalablement été dégazé par trois cycles de congélation, pompage, décongélation. Le milieu est maintenu sous atmosphère inerte par un balayage d'argon. En fin de réaction, la lame est rincée successivement à l'acétone, l'eau MilliQ (18,2 M $\Omega$ .cm) et l'éthanol puis séchée sous un flux d'azote.

La faible température utilisée pour le greffage, comparée à celles données par la littérature (>120°C) se justifie par la faible température d'ébullition de l'hexène (64°C). De plus, le but de cette étude étant à terme de greffer à la surface du silicium des molécules fonctionnalisées et donc sensibles à la chaleur, on cherche à montrer qu'il est possible de greffer une monocouche à faible température.



**Figure 3.4 : Vue de coté du tube aplati réalisé pour l'étude du greffage par voie thermique.**

L'analyse IR ATR de la monocouche (Figure 3.5), établie en utilisant la lame oxydée nettoyée de contaminant organique comme référence, montre tout d'abord la présence de groupements méthylènes ( $\nu\text{CH}_2_{\text{as}}$  :  $2923\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{CH}_2_{\text{s}}$  :  $2853\text{ cm}^{-1}$ ) et de groupements méthyles ( $\nu\text{CH}_3_{\text{as}}$  :  $2956\text{ cm}^{-1}$ ) qui correspondent aux chaînes alkyles greffées. L'intensité de la bande  $\nu\text{CH}_2$  antisymétrique est de 3,5% soit 0,7% par méthylène. De plus aux alentours de  $2100\text{ cm}^{-1}$  un pic large montre qu'il reste des liaisons silicium – hydrogène pendants à la surface. Enfin, la référence utilisée pour réaliser cette analyse est le même cristal, portant encore sa couche d'oxyde natif et ayant subi un dégraissage à l'acétone puis un nettoyage dans un bain de piranha. Ceci explique le massif positif au dessus de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , les liaisons hydroxyles de l'oxyde ayant disparu.



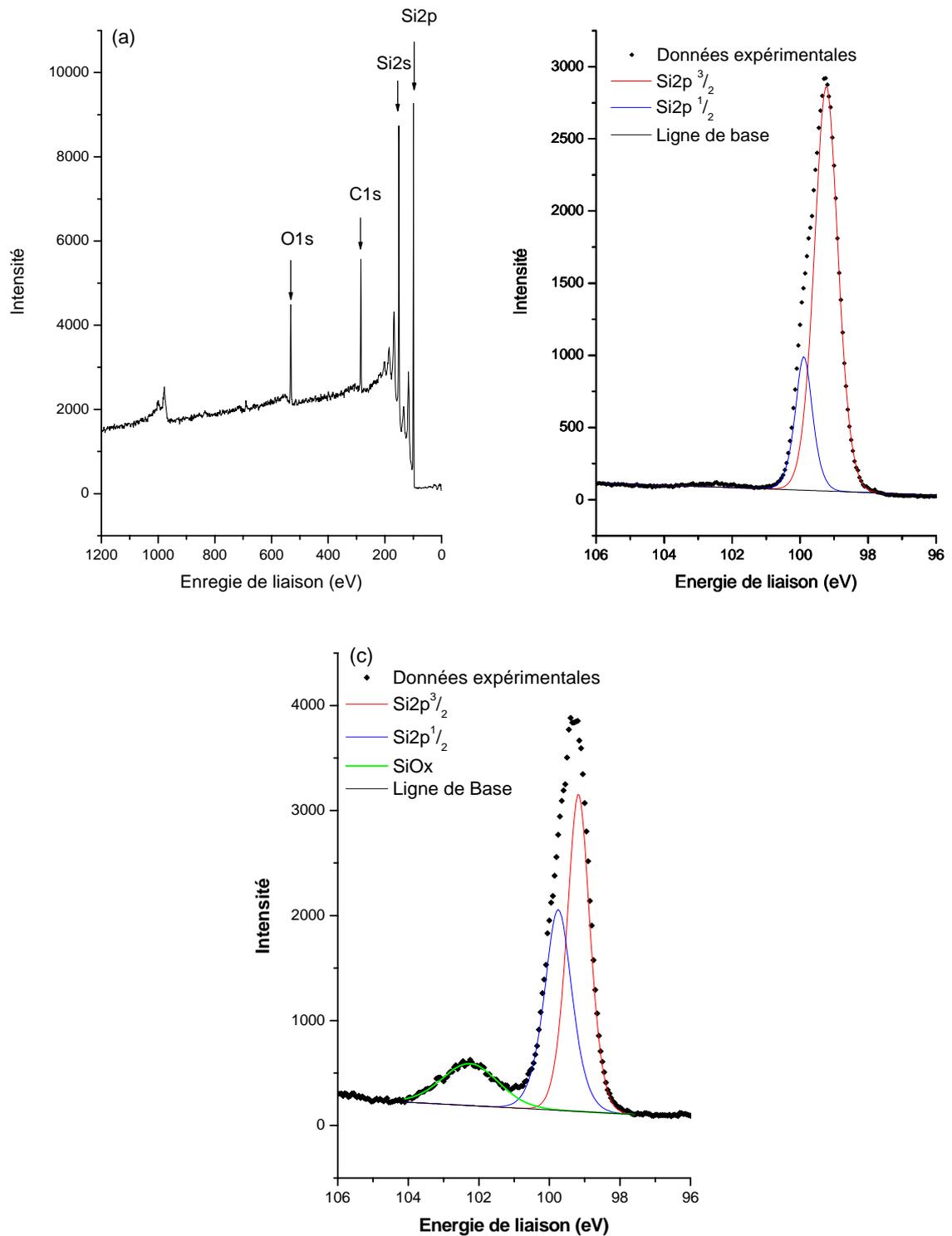
**Figure 3.5 : Analyse IR ATR d'une lame de silicium hydrogénée greffée hexyle par voie thermique.**

La comparaison des surfaces sous les bandes  $\nu\text{SiH}$  avant et après greffage montre qu'il reste environ 54% des liaisons silicium – hydrogène initiales, ce qui est en accord avec les données issues de la littérature<sup>69</sup>.

L'analyse XPS du cristal (Figure 3.6 (a) et (b)) montre la présence de carbone mais aussi d'oxygène, cependant, l'analyse HR XPS du niveau de cœur Si 2p ne semble pas montrer de réoxydation du substrat. La présence d'oxygène peut donc avoir deux sources, soit une contamination organique du substrat, soit une réoxydation du substrat dans des proportions non décelables dans les conditions d'analyse XPS classique.

Afin d'augmenter la sensibilité de l'XPS à la composition de l'interface, nous avons modifié l'angle d'analyse  $\theta$ , passant de  $90^\circ$  à  $15^\circ$  par rapport à la surface. L'analyse du niveau de cœur Si2p montre alors un pic élargi centré à 104 eV, caractéristique de la présence d'oxyde de silicium à la surface (Figure 3.6 (c)).

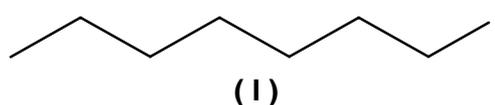
En appliquant la nouvelle valeur de  $\theta$  dans l'équation Eq. 1.3, on calcule la nouvelle profondeur d'analyse  $l_{\text{Si}}$  et on accède ainsi au taux d'oxydation du substrat. Dans notre cas, la réoxydation du substrat correspond à 10% des atomes de silicium de surface.



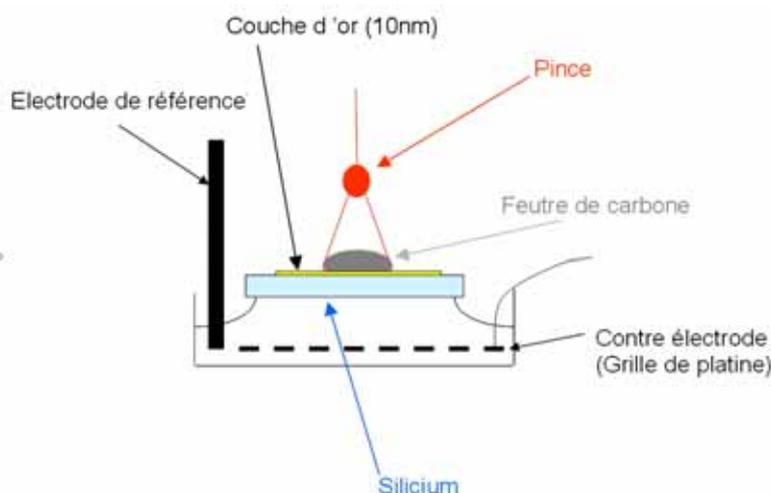
**Figure 3.6 : Analyse XPS d'une surface de silicium terminée hydrogène greffée hexyle. (a) spectre global, (b) niveau de cœur Si2p en HR XPS avec un angle de collection de 90° par rapport à la surface, (c) niveau de cœur Si2p en HR XPS avec un angle de collection de 15° par rapport à la surface.**

### 3.3 Etude de la voie électrochimique.

Dans le but de comparer plusieurs modes de greffage de monocouches organiques sur une surface de silicium terminée hydrogène, nous avons ensuite entrepris le greffage d'une chaîne alkyle simple par réduction d'un halogénoalcane. Le composé choisi est le 1-iodoheptane (1). L'utilisation d'un iodure se justifie par leur potentiel de réduction faible par rapport aux autres types d'halogénoalcanes<sup>70</sup>.

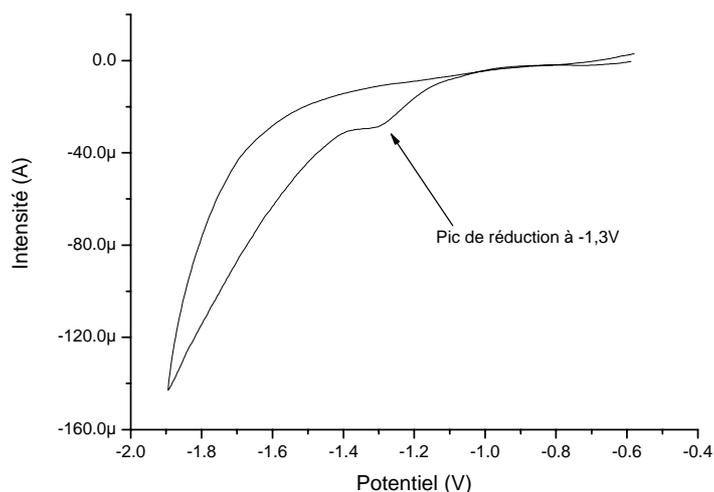


Le dispositif électrochimique est représenté Figure 3.7. Il s'agit d'une cellule à trois électrodes pilotée par un potentiostat interfacé à un ordinateur. L'électrode de référence est un système Ag/AgClO<sub>4</sub>. On a déposé une couche d'or sur une face des cristaux de silicium taillés pour l'ATR, afin d'améliorer le contact électrique entre l'électrode de silicium et l'ensemble du montage électrique. Le contact avec l'électrolyte se fait par capillarité. Le contact électrique est assuré par du feutre de carbone et une pince crocodile. La contre électrode, au fond de la cellule est une grille de platine. La manipulation est réalisée dans l'environnement inerte d'une boîte à gant sous balayage d'argon.



**Figure 3.7 : Montage utilisé pour la fonctionnalisation d'un cristal de silicium terminé hydrogène par électrochimie.**

Cette géométrie de cellule a été choisie de façon à maximiser la surface de contact entre le cristal et l'électrolyte. Ce dernier est une solution de tétrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) à 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> dans l'acétonitrile. La concentration en 1-iodoheptane est de 3.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Les voltammogrammes sont enregistrés avec une vitesse de balayage de 10 mv.s<sup>-1</sup>. Ils ont, dans ces conditions, l'allure de celui représenté Figure 3.8 et présentent un pic de réduction large centré sur -1,3 V. Une fois le greffage réalisé, le cristal est rincé sous ultrasons 15 minutes dans le trichloréthylène puis dans l'acétone avant d'être séché sous balayage d'argon.

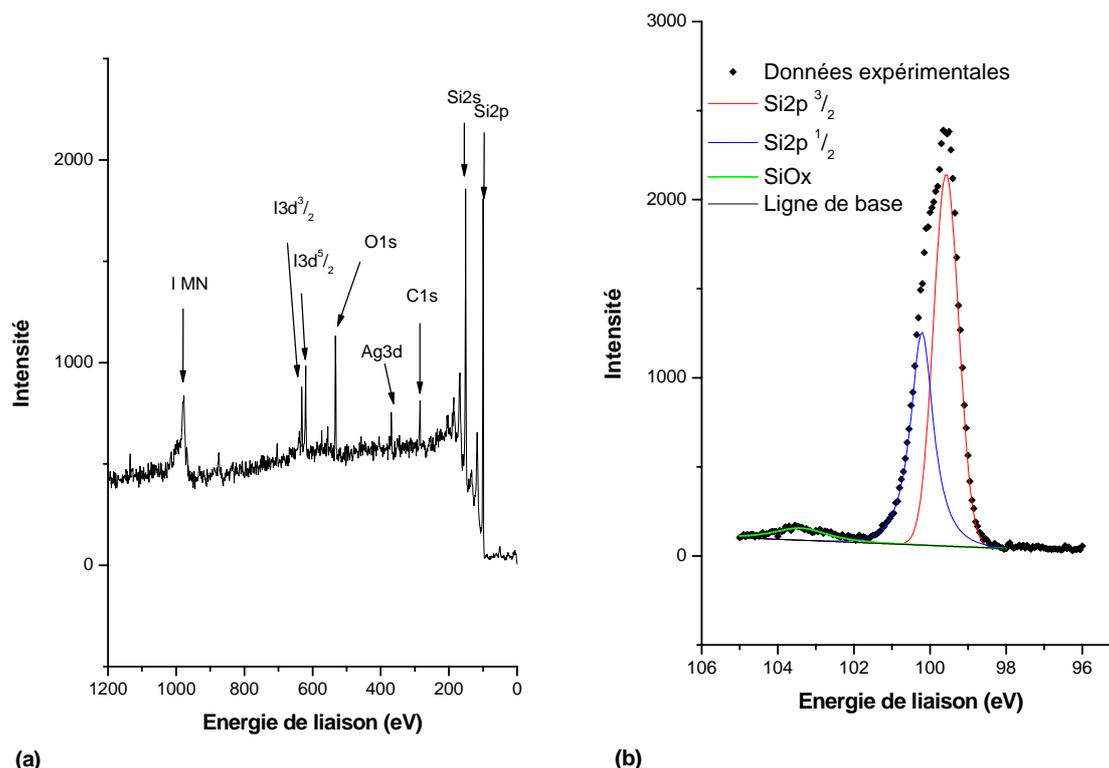


**Figure 3.8 : Voltammogramme montrant la réduction du 1-iodoheptane à la surface d'une électrode de silicium terminée hydrogène.**

Le contact entre le feutre de carbone et l'or déposé sur le cristal de silicium change d'une manipulation à l'autre, avec la pression appliquée par la pince sur le cristal. Le courant mesuré peut donc varier : cependant, on observe toujours la réduction de l'halogénoalcane à -1,3 V.

L'analyse de la surface de silicium fonctionnalisée ainsi s'est révélée complexe. En effet, suite à leur métallisation en face arrière, les cristaux de silicium deviennent absorbants de la lumière infrarouge. L'analyse par IR ATR devient quasiment inexploitable. On observe bien un massif de trois pics correspondant aux vibrations  $\nu\text{CH}$  symétriques et antisymétriques mais seules leurs fréquences de vibration sont accessibles. Du fait de la faible intensité du signal infrarouge et donc de la mauvaise ligne de base des spectres, les intensités de ces bandes ne sont pas prises en compte. On observe donc une bande  $\nu\text{CH}_3$  antisymétrique à  $2955\text{ cm}^{-1}$ , un bande  $\nu\text{CH}_2$  antisymétrique à  $2928\text{ cm}^{-1}$  et enfin une bande  $\nu\text{CH}_2$  symétrique à  $2853\text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse XPS (Figure 3.9) quant à elle montre que la lame présente une contamination provenant de toute évidence des conditions expérimentales (traces d'iode en provenance du produit de départ, traces d'argent pouvant provenir de l'électrode de référence). Cependant, les sections efficaces importantes de ces composés, à savoir 33,64 pour l'orbitale 3d de l'iode et 18,04 pour celle de l'argent contre 1 pour l'orbitale 1s du carbone, permettent de relativiser l'importance de la contamination de la surface. L'analyse HR XPS du niveau de cœur 2p du silicium montre en outre une réoxydation du substrat plus importante que dans le cas du greffage thermique du 1-hexène, à savoir 20% des atomes de silicium de la surface.



**Figure 3.9 : (a) Analyse XPS globale d'un cristal de silicium terminé hydrogène électrogreffé heptyle, (b) Analyse HR XPS du niveau de coeur Si2p ( $\theta = 90^\circ$ ).**

### 3.4 Conclusions.

Il a donc été possible de réaliser une monocouche organique simple sur une surface de silicium terminée hydrogène suivant deux procédés : une simple activation thermique et la réduction d'un halogénoalcane.

Dans le cas du greffage électrochimique la métallisation d'une des faces du substrat pour améliorer le contact électrique au niveau du cristal rend l'analyse IR ATR difficile. Une explication envisageable de ce phénomène est la présence d'inhomogénéités spatiales à l'échelle de la longueur d'onde infrarouge dans l'interface silicium / chrome / or, ce qui entraînerait une diffusion de la lumière dans l'interface et donc la diminution importante de l'intensité du signal qui est observée.

Quoi qu'il en soit, même s'il est impossible de comparer les intensités des bandes infrarouges entre les deux types de greffages, les fréquences de ces bandes apportent une information quand à la compacité de la couche obtenue<sup>71</sup>. En effet, les deux modes  $\nu\text{CH}_2$  de la monocouche obtenue thermiquement ont des fréquences plus basses que ceux de la monocouche obtenue par réduction du 1-iodoheptane (Tableau 3.2). La monocouche thermique est donc plus cristalline et par là même plus compacte que la monocouche électrogreffée.

	Vibration infrarouge (cm <sup>-1</sup> )		
	vCH <sub>3</sub> antisymétrique	vCH <sub>2</sub> asymétrique	v CH <sub>2</sub> symétrique
1-Hexène (greffage thermique)	2955	2923	2852
1-Iodoheptane (greffage électrochimique)	2952	2928	2854

**Tableau 3.2 : Comparaison des bandes d'absorptions infrarouges des massifs méthyles et méthylènes après un greffage thermique et un greffage électrochimique.**

Ce résultat est confirmé par l'analyse XPS. En effet, le *ratio* carbone / silicium est plus important dans le cas du greffage thermique que dans le cas de l'électrogreffage (Tableau 3.3), un nombre d'atomes de carbone plus important par atome de silicium plus grand allant dans le sens d'une couche plus compacte.

	Réoxydation du substrat			Rapport stœchiométrique carbone / silicium	
	<i>Ratio</i> Si <sub>Oxydé</sub> /Si <sub>bulk</sub>		% de la surface réoxydé	<i>Ratio</i> Carbone / Silicium	Normalisation par le nombre d'atomes de carbone de la chaîne.
	Mesuré	100% calculé			
1-Hexène (greffage thermique)	0,058	0,604	10%	0,165	0,027
1-Iodoheptane (greffage électrochimique)	0,022	0,108	20%	0,070	0,010

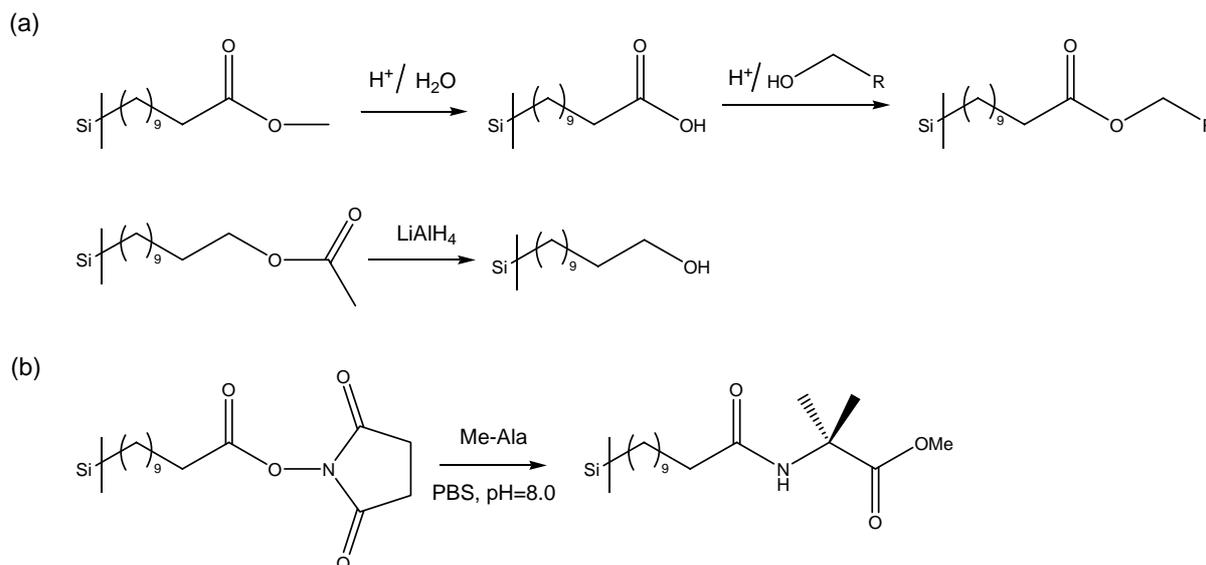
**Tableau 3.3 : Comparaison des analyses XPS d'une lame greffée thermiquement et d'une lame greffée électrochimiquement.**

Il apparaît donc que le greffage par simple activation thermique conduit à une monocouche plus compacte et une réoxydation du substrat plus faible. De plus le greffage thermique est d'un point de vue pratique plus simple à mettre en œuvre et à analyser. Il est important de noter que le greffage thermique de l'1-hexène a été réalisé à 55°C, ce qui constitue une température de greffage bien plus faible que celle traditionnellement indiquée dans la littérature (100°C-200°C)<sup>69,72</sup>, laissant espérer la possibilité de diminuer de façon significative l'apport thermique nécessaire au greffage et donc de rendre cette méthode plus compatible des molécules plus complexes et donc sensibles à la chaleur ou tout autre élément fragile proche de la surface greffée.

## 4 Obtention de monocouches fonctionnalisées sur silicium hydrogéné *via* hydrosilylation thermique d'alcènes.

### 4.1 Bibliographie

Si le greffage d'une large gamme d'alcènes simples est déjà décrit dans la littérature, la réalisation de réactions chimiques postérieures au greffage et l'obtention de monocouches à structure complexe est plus rare. Deux approches sont envisageables pour la fonctionnalisation *a posteriori* d'une monocouche greffée sur un cristal de silicium terminé hydrogène : le greffage direct d'un alcène portant une fonction réactive en position  $\omega$  ou le greffage d'un alcène portant un groupement protégé à cette position. Puisqu'un certain nombre de groupements chimiques, tels que les groupements hydroxyles (OH) ou amines primaires (NH<sub>2</sub>) sont réputés réactifs vis-à-vis de la surface de silicium terminée hydrogène, c'est souvent la seconde approche qui est choisie par les chercheurs. On notera les travaux de Sieval *et al.*<sup>73</sup> sur le greffage puis la réduction ou la transestérification de monocouches terminées ester (Figure 4.1 (a)) et ceux de Wojtyk *et al.*<sup>74</sup> sur le greffage d'esters activés N-succinimidyles (Figure 4.1 (b)) sur le silicium poreux. Ce dernier exemple est particulièrement intéressant car si les esters activés sont inertes vis-à-vis de la surface terminée hydrogène, ils n'en constituent pas moins des groupements réactifs directement engageables dans une réaction chimique.



**Figure 4.1 : Exemple de réactions chimiques réalisées sur des monocouches greffées sur du silicium terminé hydrogène.**

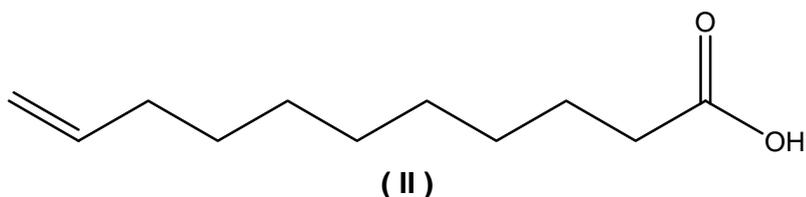
Une dernière approche, appliquée par Chidsey *et al.*<sup>75</sup> consiste à fonctionnaliser une monocouche terminée méthyle par une série de réactions chimiques. Cette approche présente trop de problèmes de mise en œuvre, de risques de pollution du substrat de silicium du fait de la multiplication des étapes et de contraintes quant à la fonction terminale introduite. Nous avons donc choisi la première approche qui consiste à greffer directement un alcène comportant une fonction en position  $\omega$  de façon à limiter le nombre de traitements chimiques subis par la surface.

---

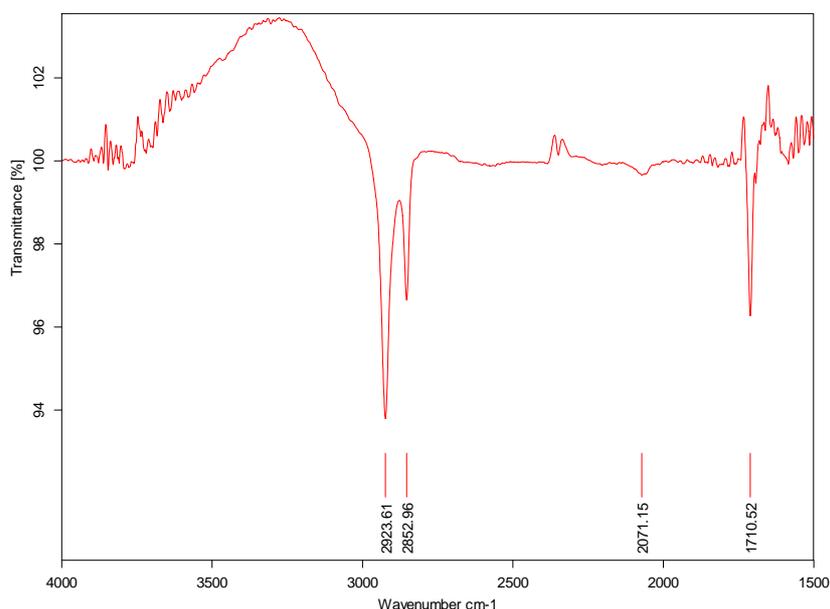
## 4.2 Etude préliminaire.

### 4.2.1. Préparation d'une surface présentant une fonction chimique terminale.

Dans un premier temps et afin de faire apparaître les écueils potentiels nous avons étudié un système simple l'acide 10-undécénoïque ( II ). Ce produit, peu cher, facilement purifié par simple distillation peut être utilisé pur lors du greffage. Il présente la fonction alcène et une fonction acide en position  $\omega$  .



Le greffage est réalisé de la façon suivante. L'acide 10-undécénoïque fraîchement distillé est placé dans un tube et dégazé par au moins trois cycles de congélation / pompage / décongélation sous atmosphère inerte. La lame de silicium terminée hydrogène est introduite dans le tube balayé par un gaz inerte et l'ensemble subit un dernier cycle de dégazage. Le milieu est ensuite abandonné une nuit à 100°C. La lame est ensuite rincée à l'acétone et soumis à des ultrasons (30 W) durant 10 minutes dans un bain de dichlorométhane avant d'être analysée.



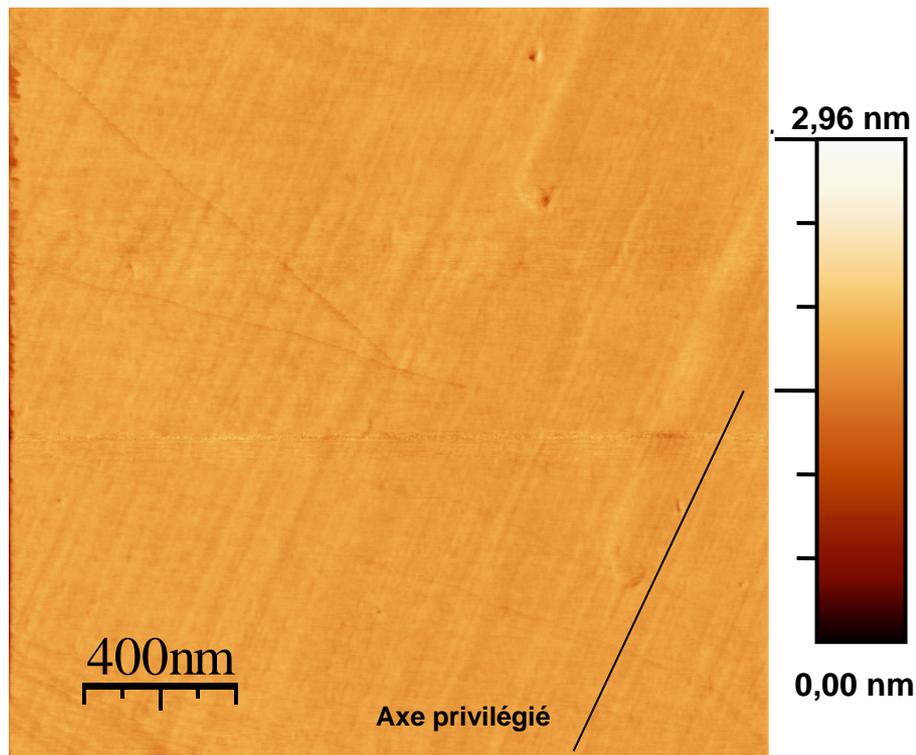
**Figure 4.2 :IR ATR d'une lame greffée acide 10-undécénoïque.**

Dans ce spectre, on a bien les signatures des chaînes  $\text{CH}_2$  ainsi que la bande de vibration due au groupement carbonyle de l'acide ( $1711 \text{ cm}^{-1}$ ). On note aussi la présence d'une bande élargie autour de  $2071 \text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière correspond aux liaisons silicium - hydrogène n'ayant pas réagi. Les fréquences des bandes méthylènes de la monocouche, à  $2924 \text{ cm}^{-1}$  et  $2853 \text{ cm}^{-1}$ , sont certes proches de celles obtenues pour la monocouche 1-hexène mais la chaîne carbonée est plus longue. Or plus la chaîne carbonée est longue plus la fréquence des bandes de vibrations  $\nu\text{CH}_2$  d'une monocouche ordonnée est basse<sup>71</sup>. La monocouche terminée acide semble donc moins compacte que la monocouche obtenue à partir du 1-hexène. Cependant l'intensité de la bande  $\nu\text{CH}_2$  reste comparable avec une transmittance moyenne de 0,60% par méthylène dans le cas de la chaîne carboxyundécyle contre 0,70% dans le cas de la chaîne hexyle.

L'analyse XPS (Figure 4.5) des cristaux ainsi fonctionnalisés montre un substrat très peu réoxydé (3% des atomes de silicium de la surface en moyenne) et une stœchiométrie de la molécule greffée respectée avec une composition atomique de l'ordre de 82% de carbone et 18% d'oxygène à comparer avec les valeurs théoriques (85% de carbone et 15% d'oxygène). Le rapport carbone sur silicium normalisé par la longueur de la chaîne de 0,015, contre 0,027 dans le cas du greffage de l'hex-1-ène confirme le fait que la monocouche est moins compacte. Elle demeure cependant plus compacte que celle obtenue par électrogreffage du 1-iodoheptane.

La topographie des surfaces greffées par l'acide 10-undécénoïque a également été étudiée par AFM en mode contact (Figure 4.3). La surface est homogène avec une rugosité moyenne de l'ordre de l'angström. Sur l'image ci-dessous, les terrasses qui apparaissaient sur la Figure 2.10 ne sont pas visibles car l'angle de désorientation du cristal est ici bien plus important ( $4^\circ$  contre  $0,2^\circ$ ). Il semble cependant exister un certain ordre sur la surface ; en effet, l'axe privilégié visible sur l'image n'est pas un artefact puisqu'il suit la rotation de l'échantillon, bien qu'il n'ait pu être observé sur la surface terminée hydrogène.

Il est peu probable que cette organisation de la monocouche soit le fait d'une auto-organisation des molécules. En effet, si dans le mécanisme proposé, le greffage se propage de proche en proche les points d'amorçage à la surface sont multiples et la nature covalente de la liaison silicium carbone interdit toute réorganisation ultérieure de la monocouche, contrairement à ce qui peut être observé dans le cas de monocouche de thiols sur or. Cette organisation est donc plus sûrement un reflet de la surface de silicium atomiquement plane sous jacente.



**Figure 4.3 : Image AFM d'une surface greffée par l'acide 10-undécénoïque (2x2 $\mu$ ).**

La monocouche terminée acide a été réalisée ici sur un cristal présentant une surface  $\langle 111 \rangle$  qui est le type de silicium le moins utilisé au niveau industriel. Dans l'optique de pouvoir réaliser une puce intégrant l'édifice moléculaire, nous avons également procédé au greffage thermique de l'acide 10-undécénoïque sur un cristal de silicium  $\langle 100 \rangle$  terminé hydrogène.

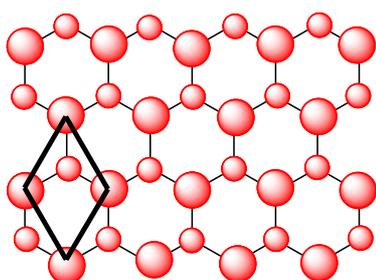
L'anisotropie de la gravure du silicium par une solution de fluorure d'ammonium tend à faire apparaître des facettes  $\langle 111 \rangle$  lors de la gravure d'un cristal  $\langle 100 \rangle$ . Ceci rend impossible l'obtention d'une surface terminée hydrogène atomiquement plane. On observe dans ce cas une augmentation de la rugosité de la surface et ultimement l'obtention de silicium poreux<sup>76</sup>. Sous certaines conditions, il est possible d'obtenir des surfaces présentant de petits domaines atomiquement résolus mais la structure de l'interface n'est pas uniforme<sup>37,77</sup>.

Dans ces conditions, nous nous sommes limités à faire apparaître la surface de silicium non reconstruit en décapant l'oxyde natif par un bain d'acide fluorhydrique. Le cristal, après un nettoyage dans un mélange piranha est donc simplement immergé dans de l'acide fluorhydrique 2,5% durant deux minutes. L'analyse XPS d'un tel cristal montre une surface dépourvue d'oxyde et très faiblement contaminée par des impuretés organiques. Le greffage de l'acide 10-undécénoïque est réalisé exactement dans les mêmes conditions que dans le cas d'un cristal  $\langle 111 \rangle$ . L'analyse de la monocouche par IR ATR montre les mêmes caractéristiques que pour un cristal  $\langle 111 \rangle$ , à savoir un massif positif au dessus de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , des modes de vibrations  $\nu\text{CH}_2$  antisymétriques et symétriques, une bande élargie aux alentours de 2100  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes  $\nu\text{Si-H}$  et enfin un mode de vibration  $\nu\text{C=O}$  à 1717  $\text{cm}^{-1}$ . Il faut cependant noter que la monocouche est moins compacte que dans le cas d'un greffage sur un cristal  $\langle 111 \rangle$ , même si la quantité de matière reste du même ordre de grandeur (Tableau 4.1).

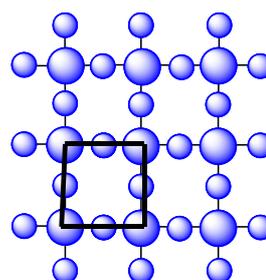
	Type de silicium	$\nu\text{CH}_2$ antisymétrique	Intensité du mode de vibration par groupement méthylène
Hex-1-ène	<111>	2923 $\text{cm}^{-1}$	0,70
Acide 10-undécénoïque	<111>	2924 $\text{cm}^{-1}$	0,60
Acide 10-undécénoïque	<100>	2928 $\text{cm}^{-1}$	0,50

**Tableau 4.1 : Comparaison des analyses IR ATR de trois monocouches obtenues par greffage thermique.**

La différence de compacité de la monocouche peut être comprise en reprenant les mailles élémentaires de chacune des surfaces. Si, comme le suggère l'analyse infrarouge, la quantité de matière greffée est comparable dans les deux cas, la densité atomique étant plus faible dans le cas de la surface <100>, la couche sera forcément moins dense.

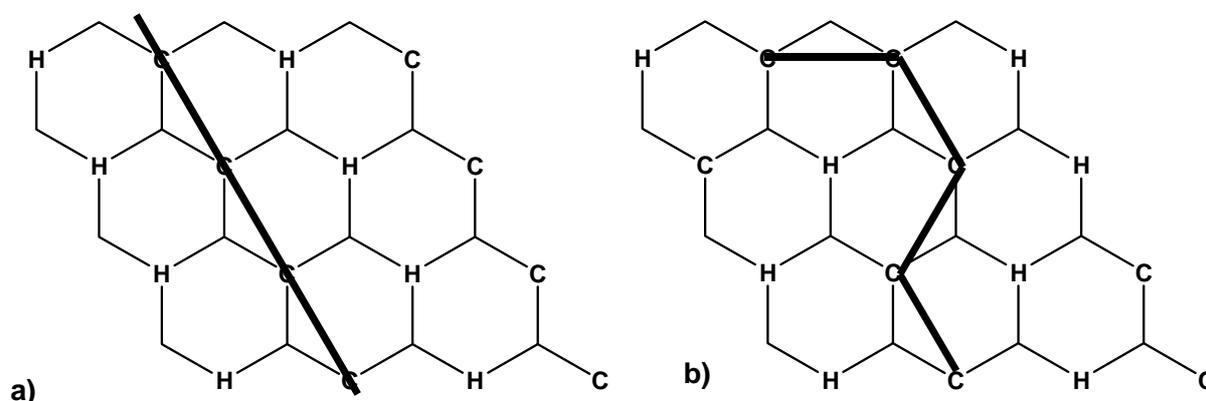


Maille élémentaire de la face cristalline  
<111>  
Aire de la maille 12,8 Å<sup>2</sup>

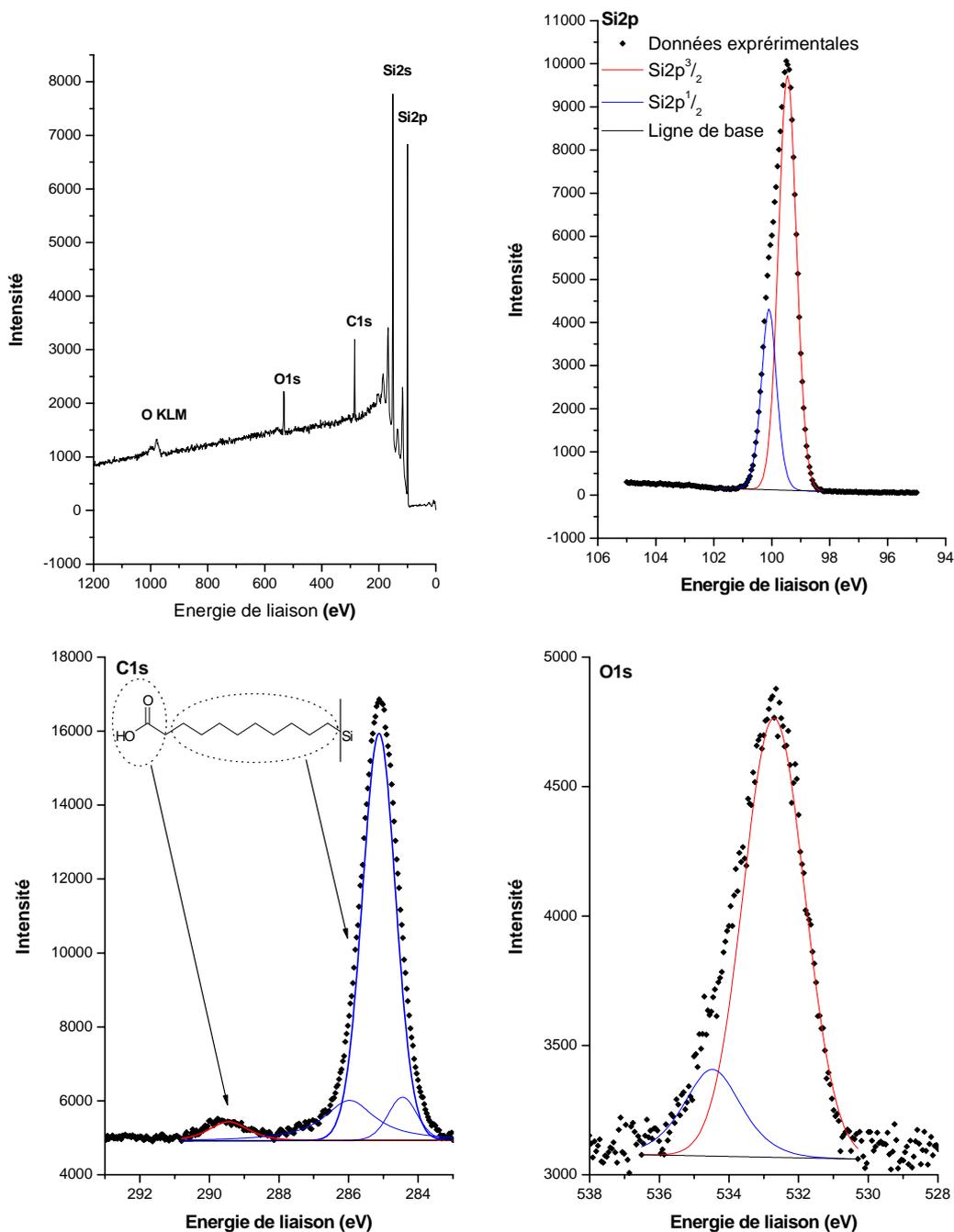


Maille élémentaire de la face cristalline  
<100>  
29,5 Å<sup>2</sup>

Précisons que, par modélisation de la monocouche greffée sur silicium, Sieval *et al.*<sup>78</sup> ont montré que pour une substitution de 50% sur une surface de silicium <111>, l'arrangement optimale était de type zigzag et non linéaire (Figure 4.4).



**Figure 4.4 : a) arrangement linéaire et b) arrangement zigzag d'une monocouche sur silicium <111>. La maille hexagonale correspond aux dernières couches du réseau cristallin. C représente une chaîne alkyle et H une liaison silicium – hydrogène.**

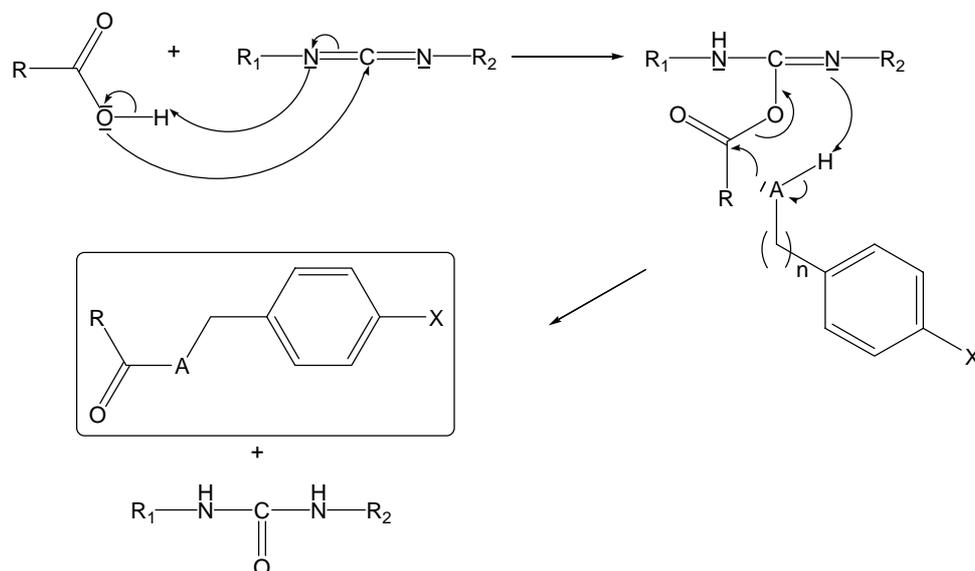


**Figure 4.5 : Etude XPS d'une monocouche obtenue par greffage thermique de l'acide 10-undécénoïque.**

#### 4.2.2. Premiers essais de post fonctionnalisation des surfaces.

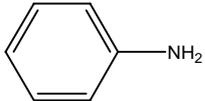
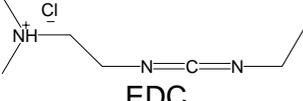
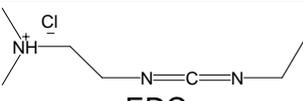
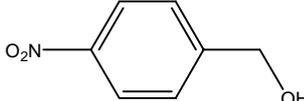
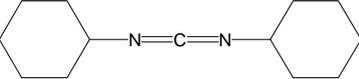
Une monocouche liée de façon covalente à un substrat de silicium et présentant une fonction chimique à l'interface avec l'extérieur est donc réalisable. Il convient à présent de montrer que cette fonction chimique terminale peut être utilisée comme point de départ pour la construction d'un édifice moléculaire complexe directement à la surface du silicium. Pour ce faire, nous avons cherché à former dans un premier temps un amide puis un ester à partir des fonctions carboxyles de la surface.

La réaction choisie pour la formation d'amide et d'ester est un couplage de l'acide terminal avec une amine ou un alcool aromatique assisté par un agent de type carbodiimide (Figure 4.6). Dans cette réaction, l'acide réagit avec le carbodiimide afin de former *in situ* un ester activé, exacerbant le caractère électrophile du carbone de la fonction carboxylique. L'amine ou l'alcool réagit alors dans une substitution nucléophile *via* un doublet libre, libérant le produit désiré et une molécule d'urée.

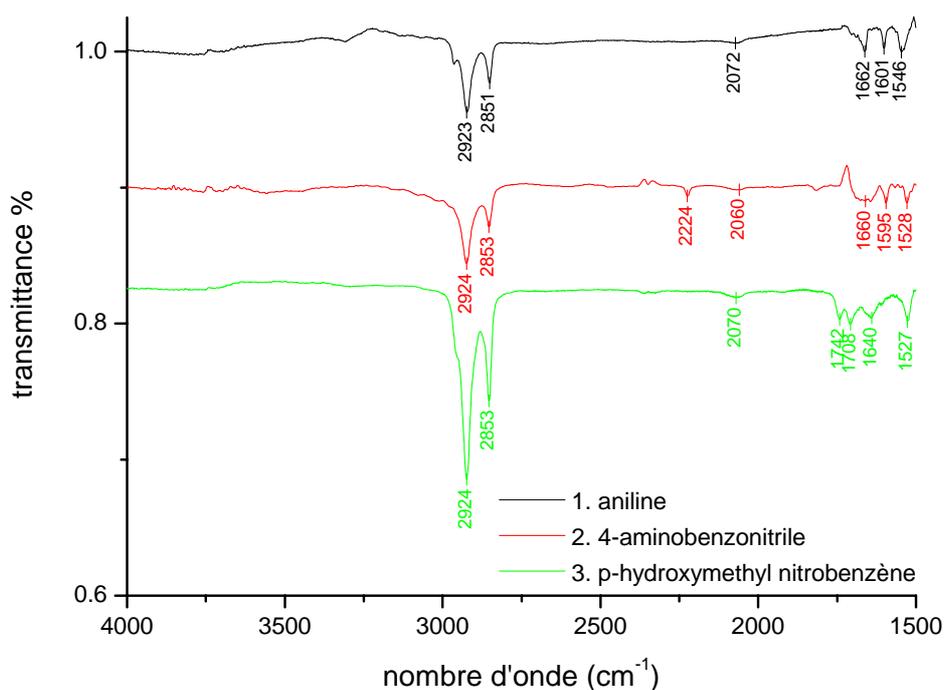


**Figure 4.6 : Mécanisme de la réaction de couplage assisté par un carbodiimide.**

Les différents essais réalisés et leurs conditions expérimentales sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau 4.2). Dans tous les cas, le carbodiimide et le réactif sont dissous dans le solvant et le mélange est dégazé par barbotage à l'argon. Un cristal de silicium greffé acide, fraîchement préparé, est placé dans un tube de Schlenck balayé à l'argon. Le mélange réactionnel est alors transféré grâce à une canule sur la lame. Le mélange est abandonné sous atmosphère inerte, à température ambiante et à l'abri de la lumière. En fin de réaction, le cristal est rincé abondamment au dichlorométhane et séché par balayage d'argon. Le cristal est ensuite analysé par IR ATR.

Entrée	Réactif	Agent de couplage	Solvant	Temps de réaction
1		 EDC	DCM/DMF 9/1	12 h
2		 EDC	DCM	12 h
3		 DCCI	DCM	4 jours

**Tableau 4.2 : Récapitulatif des groupements  $\pi$  couplés à une surface fonctionnalisée acide.**



**Figure 4.7 : Spectres IR ATR des monocouches amidifiées (1 et 2) ou estérifiées (3).**

Le choix de l'agent de couplage est guidé par la solubilité de celui-ci dans le solvant de réaction mais aussi par la solubilité de l'urée correspondante dans les solvants de rinçage du cristal. En l'occurrence, l'EDC et le DCCI et leurs urées respectives sont très solubles dans le dichlorométhane. De plus la douceur des conditions expérimentales laisse à penser que ce type de traitement est respectueux du substrat.

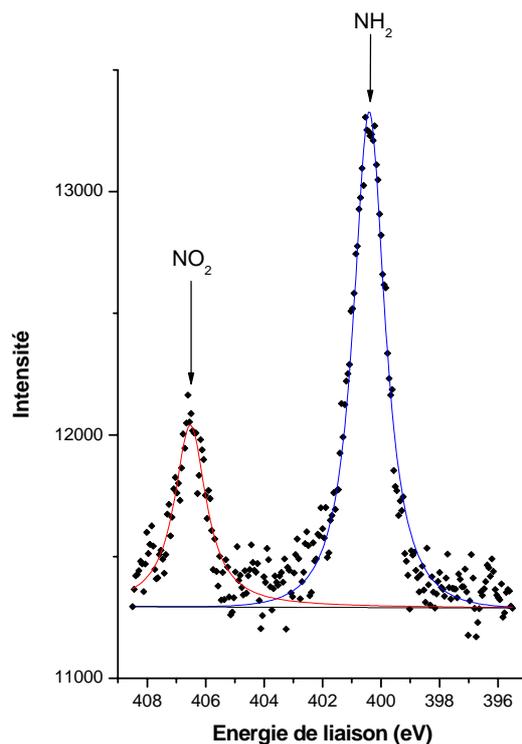
Dans les trois cas, la bande de vibration  $\nu\text{C}=\text{O}$  de l'acide disparaît au profit de mode de vibration  $\nu\text{C}=\text{O}$  du produit attendu, à savoir  $1660\text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'un amide (cas 1 et 2) et  $1742\text{ cm}^{-1}$  pour un ester (cas 3). Dans le cas 2, on note également l'apparition du mode de vibration  $\nu\text{CN}$  à  $2224\text{ cm}^{-1}$  de la fonction nitrile. On observe également l'apparition des signatures des noyaux aromatiques ajoutés à la molécule (Tableau 4.3). Les trois couplages semblent donc avoir eu lieu.

Entrée	$\nu\text{C}=\text{C}_{\text{aromatique}} (\text{cm}^{-1})$		$\nu\text{C}=\text{O} (\text{cm}^{-1})$
	Antisymétrique	Symétrique	
1	1601	1546	1662
2	1595	1528	1660
3	1640	X	1742

**Tableau 4.3 : modes de vibration caractéristiques des surfaces post fonctionnalisées.**

Dans le cas de l'estérification, le mode de vibration à  $1527\text{ cm}^{-1}$  peut tout aussi bien correspondre à la vibration antisymétrique du groupement  $\text{NO}_2$  qu'aux vibrations symétriques des liaisons  $\text{C}=\text{C}$  aromatiques. Cependant, le manque de résolution des bandes d'absorption ne nous permet pas de trancher.

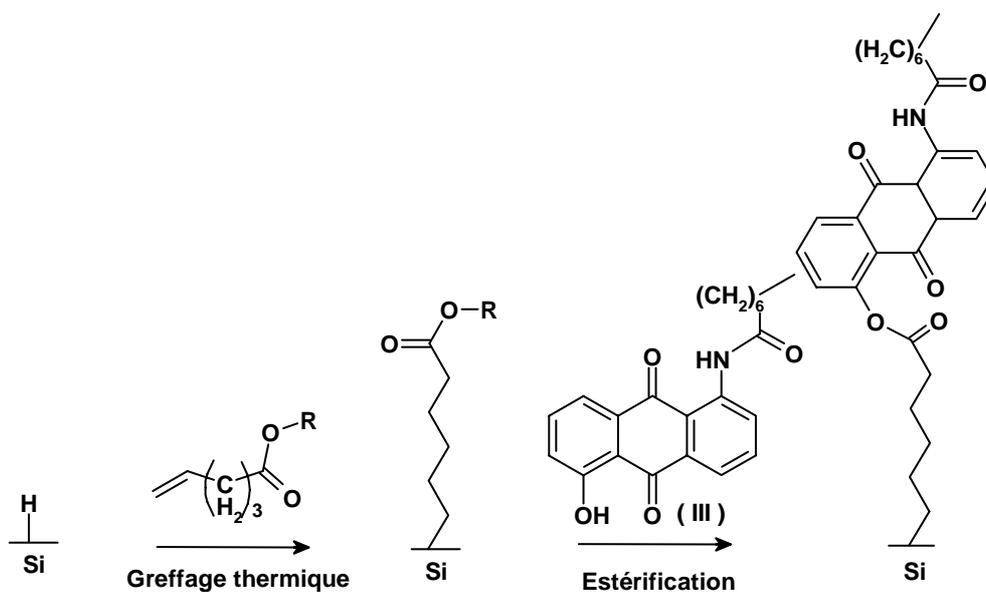
On notera également que l'intensité de la bande de vibration  $\nu\text{SiH}$  résiduelle varie peu au cours du couplage, indiquant que la réoxydation du substrat est faible. Ceci est confirmé par l'analyse XPS du substrat, le pic Si 2p des substrats montrant un taux d'oxydation de l'ordre de 7%. De même la composition atomique de l'interface est très proche de la composition théorique. Dans le cas 3, la composition atomique est de 76% de carbone, 20% d'oxygène et 4% d'azote pour une composition théorique de 78% de carbone, 17% d'oxygène et 4% d'azote. Au niveau du pic d'azote on observe une particularité intéressante. En effet, ce pic est double (Figure 4.8) : une de ses composantes correspond effectivement aux atomes d'azote à degré d'oxydation élevé des groupement nitro, mais la composante à 400 eV correspond à des atomes d'azote au degré d'oxydation 0 de type amine. On assiste ici à la réduction des groupements nitro en groupement amine sous l'irradiation du faisceau de rayons X et donc une modification de l'échantillon lors de l'analyse.



**Figure 4.8 : Réduction des groupements nitro de la monocouche ester sous le faisceau de rayons X.**

#### 4.3 Réalisation d'un édifice $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ greffé sur silicium hydrogéné.

Les études préliminaires de greffage d'une monocouche portant directement un groupement réactif en position  $\omega$  et de post fonctionnalisation de ces surfaces ayant été concluants, nous nous sommes attachés à la réalisation d'un édifice  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$  selon le chemin réactionnel décrit ci-dessous (Figure 4.9).

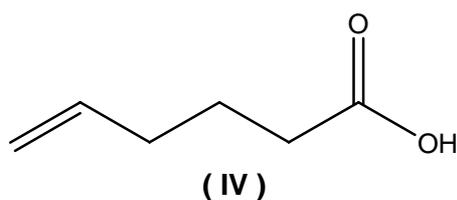


**Figure 4.9 : Chemin réactionnel conduisant à un édifice cible  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ .**

La synthèse du groupement conjugué anthraquinone ( III ) a été réalisée au LPME à l'Université de Cergy-Pontoise et est reportée en annexe 1. Des calculs sur les niveaux d'énergie des orbitales frontières de ce groupement ont montré qu'il était probable que sa LUMO se trouve à moins d'un électronvolt du niveau de Fermi du silicium, ce qui laisse espérer l'observation du phénomène de résonance entre ces deux niveaux qui est le cœur du fonctionnement de la diode RDN.

Le calcul qui nous a amené à ce choix a été réalisé à l'IEMN de Lille. C'est un calcul simple (MOPAC PM3) comparé et calibré *a posteriori* pour un groupement de référence de type thiophène, à un calcul, plus détaillé, par liaisons fortes autocohérentes de la structure silicium/C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>-thiophène.

Le courant tunnel à travers une monocouche organique diminue de façon exponentielle lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. Les chaînes aliphatiques de l'édifice doivent donc être suffisamment longues pour constituer une barrière tunnel, mais aussi suffisamment courtes pour que le courant tunnel puisse exister dans la gamme de potentiel envisagée pour le fonctionnement de la diode. La chaîne de onze carbones utilisée dans l'étude précédente étant trop longue pour satisfaire à ces conditions, nous nous sommes intéressés à un alcène plus court, comportant toujours une fonction acide carboxylique en position ω, l'acide 5-hexénoïque ( IV ).



#### 4.3.1. Greffage de l'acide 5-hexénoïque.

L'acide ( IV ) est purifié par distillation et greffé sur un cristal de silicium terminé hydrogène fraîchement préparé dans les mêmes conditions que l'acide ( II ) (Cf. 4.2.1. L'analyse IR ATR du cristal (Figure 4.10) présente bien les bandes caractéristiques de l'acide carboxylique notamment un mode de vibration  $\nu_{\text{C=O}}$  à 1715  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, les modes de vibrations  $\nu_{\text{CH}_2}$  sont particulièrement haut en énergie (2930  $\text{cm}^{-1}$  et 2857  $\text{cm}^{-1}$ ) indiquant une couche particulièrement peu compacte. De plus, on observe une large bande au dessus de 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à des vibrations  $\nu_{\text{O-H}}$ .

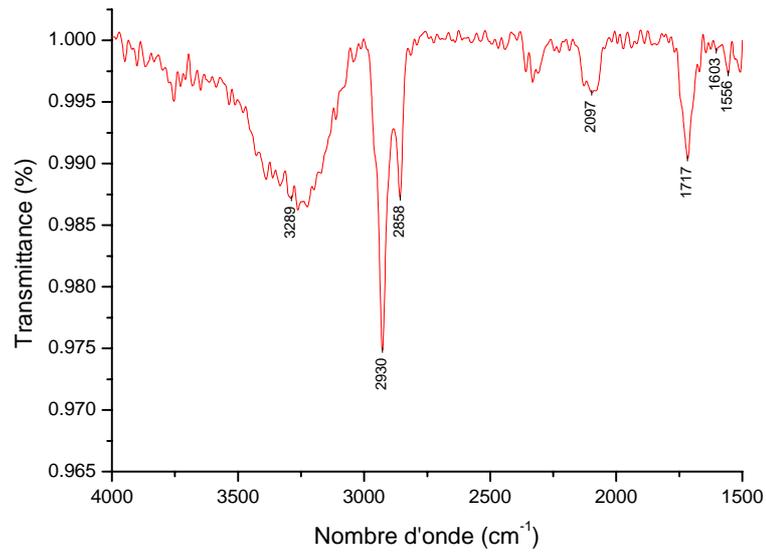


Figure 4.10: Spectre IR ATR du cristal ayant été exposé à l'acide 5-hexénoïque.

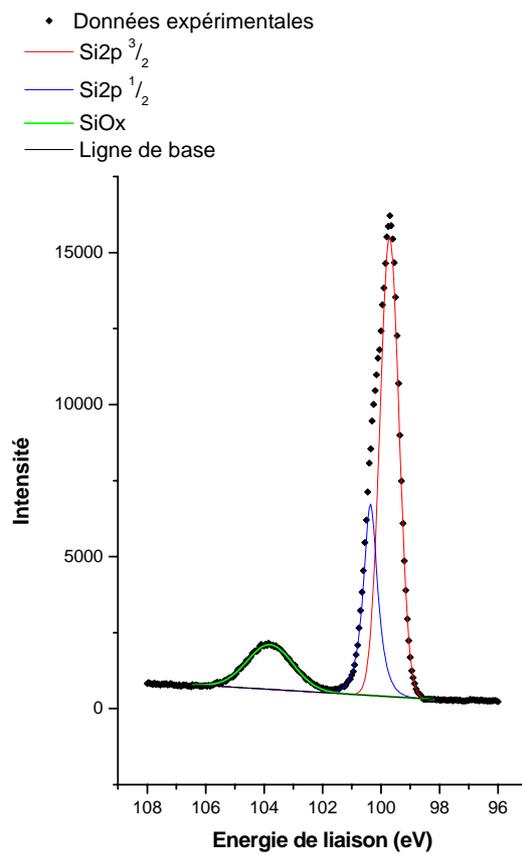
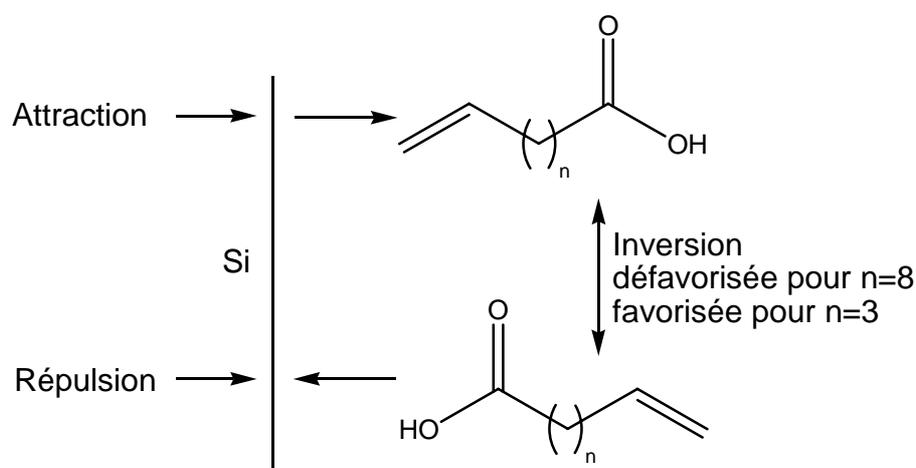


Figure 4.11 : Analyse HR XPS du niveau de coeur Si2p du cristal ayant été exposé à l'acide 5-hexénoïque.

L'analyse XPS (Figure 4.11) quand à elle montre un substrat fortement oxydé (85% de la dernière monocouche atomique). La fonction acide de l'acide 5-hexénoïque est donc bien plus réactive vis-à-vis de la surface que celle de l'acide 10-undécénoïque.

Puisque les acides ( II ) et ( IV ) sont purifiés et greffés de la même façon, la différence de réactivité de ces deux composés doit provenir de leur différence de longueur de chaîne. Il semble donc que la chaîne en alkyle de ( II ) soit suffisamment longue pour permettre la formation d'un film de auto-organisé de type Langmuir à la surface du silicium ; ce film étant orienté terminaison acide vers l'extérieur du fait du caractère hydrophobe de la surface de silicium terminée hydrogène. Par contre dans le cas de l'acide 5-hexénoïque ( IV ), les chaînes alkyles sont trop courtes et les fonctions acides carboxyliques se retrouvent statistiquement plus souvent en interaction avec la surface du cristal du fait de l'agitation thermique.

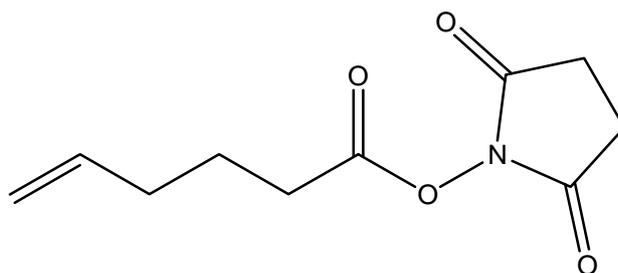


**Figure 4.12 : Comportement d'une molécule amphiphile à l'interface milieu réactionnel / silicium hydrogéné.**

Le greffage d'une chaîne courte portant un groupement acide en position  $\omega$  ne semble donc pas envisageable. Nous avons donc choisi de protéger la fonction acide avant de procéder au greffage. Cependant pour limiter le nombre d'étapes chimiques à faire subir au substrat après le greffage, nous avons choisi un groupement protecteur inerte vis-à-vis de la surface mais réactif vis-à-vis des alcools ou des amines. Suivant l'exemple de Wojtyk *et al.*<sup>74</sup>, nous avons choisi de protéger l'acide carboxylique en formant l'ester N-succinimidyle.

#### 4.3.2. Greffage de l'ester N-succinimidyle de l'acide 5-hexénoïque.

La synthèse de l'ester N-succinimidyle ( V ) est reportée en annexe 2. L'intérêt du groupement N-succinimidyle est d'exacerber le caractère électrophile du carbone de la fonction acide carboxylique de la même façon que l'ester activé formé à partir d'un carbodiimide (Figure 4.6) et donc de favoriser l'estérification et l'amidification mais d'être également relativement stable. Cet ester étant un produit de synthèse et étant solide contrairement aux acides ( II ) et ( IV ) qui sont liquides, le greffage de ce produit doit être réalisé en milieu dilué. Plusieurs solvants ont donc été testés pour le greffage (Tableau 4.4).



( V )

Dans tous les cas, un cristal de silicium terminé hydrogène fraîchement préparé est introduit dans un tube rodé contenant 100 mg d'ester dissous dans 20 ml de solvant. Ce mélange est préalablement dégazé par au moins trois cycles de congélation / pompage / décongélation sous atmosphère inerte. Le milieu est ensuite abandonné une nuit sous pression d'argon dans un bain chauffant muni d'un thermostat. Quand la température de greffage est supérieure au point d'ébullition du solvant, le tube est surmonté d'un réfrigérant. En fin de réaction, le cristal est abondamment rincé avec le solvant utilisé lors du greffage puis dans un bain de dichlorométhane sous ultrasons durant 10 minutes.

Solvant	P <sub>éb.</sub>	Traitement du solvant	Température du greffage	Remarques
Pentane	36°C	Distillé	100°C	L'ester n'est pas soluble dans le pentane à température ambiante.
Heptane	98°C	Non distillé	50°C	Mode de vibration important à 1650 cm <sup>-1</sup> . très forte réoxydation du substrat
tetrahydrofurane	65-67°C	Distillé sur sodium / benzophénone	55°C	Oxydation du substrat ; présence d'un mode de vibration IR à 1630 cm <sup>-1</sup> . provenant du solvant
Toluène	110°C	Non distillé	100 C	Absence des trois modes de vibration C=O de l'ester activé
Toluène	110°C	distillé en boite à gants sur tamis moléculaire 4 Å	90°C	Le greffage à lieu et les analyses montrent que la monocouche est de bonne qualité.

**Tableau 4.4 : Recherche du solvant le plus adapté au greffage de l'ester activé ( V ).**

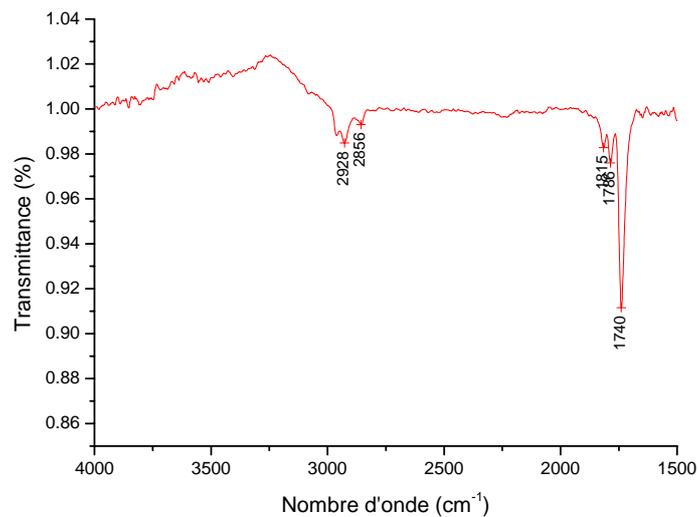
Le pentane et l'heptane posent des problèmes de solubilité du réactif ou de température d'ébullition trop basse pour que le greffage puisse avoir lieu.

Le THF a quant à lui montré une réactivité vis-à-vis de la surface terminée hydrogène. En effet, lorsqu'un cristal fraîchement décapé est abandonné une nuit dans le THF, dans les conditions du greffage mais en l'absence d'ester, l'analyse IR ATR montre qu'une espèce a été greffée, expliquant l'apparition d'un mode de vibration à  $1630\text{ cm}^{-1}$  qui n'avait pas pu être attribué lors des essais de greffage. L'analyse XPS de ce blanc montre en outre une forte réoxydation du substrat. Des essais équivalents avec la diméthylformamide (DMF) séchée sur tamis moléculaire en boîte à gants ont mené à des résultats similaires.

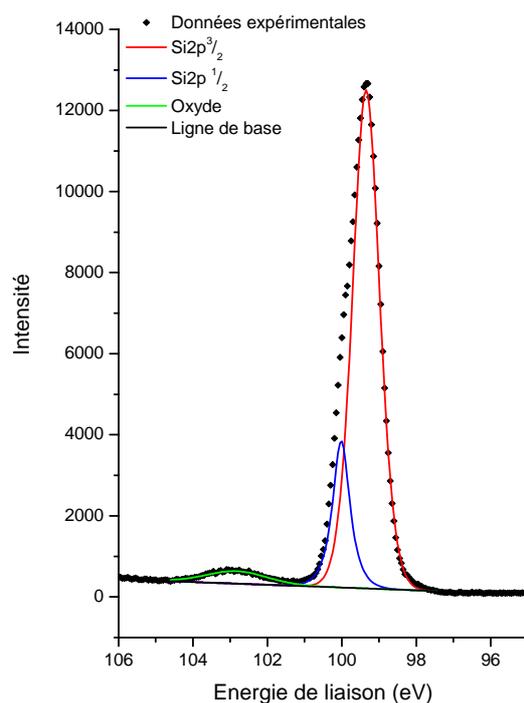
Ces différents essais nous ont donc amené à choisir le toluène distillé en boîte à gants sur tamis moléculaire comme solvant de greffage. Il faut également noter que le réactif est en large excès dans ces conditions expérimentales. Cependant, il peut être recyclé par l'évaporation du solvant et une nouvelle purification par chromatographie.

L'analyse IR ATR du cristal greffé dans ces conditions (Figure 4.13) montre bien les trois modes de vibration  $\nu\text{C}=\text{O}$  caractéristiques de l'ester activé ( $1815\text{ cm}^{-1}$ ,  $1786\text{ cm}^{-1}$  et  $1740\text{ cm}^{-1}$ ). Les modes de vibration  $\nu\text{CH}_2$  sont plutôt élevés ( $2928\text{ cm}^{-1}$  et  $2856\text{ cm}^{-1}$ ), indiquant une couche moins compacte que celle obtenue avec l'acide 10-undécénoïque. Ceci peut se comprendre assez aisément, en effet, le groupement ester activé constitue une gêne stérique importante. De plus, les chaînes courtes comme celles de l'ester greffé ici ne donnent jamais de couche compacte à température ambiante. La monocouche est donc semblable à celle obtenue lors du greffage de l'acide 10-undécénoïque sur du silicium  $\langle 100 \rangle$ . Enfin, on remarque l'apparition d'un mode de vibration correspondant à des groupements méthyles, ce qui suggère qu'une partie de la monocouche a perdu la fonction ester.

L'analyse XPS du niveau de cœur 2p du silicium (Figure 4.14) de cette surface montre un substrat légèrement plus oxydé que dans le cas de l'acide 10-undécénoïque (20% de la dernière monocouche atomique). Cependant, le rapport carbone / silicium non oxydé (normalisé par le nombre de carbones dans la molécule) est comparable, avec 0,013 dans le cas de l'ester et 0,015 pour l'acide. La composition atomique est faussée du fait de l'oxydation. Il est en effet difficile de séparer l'oxygène provenant de l'oxyde de silicium de l'oxygène organique par déconvolution du pic de l'orbitale O1s. Elle reste pourtant proche de la composition théorique (C :64%, N :12%, O :24% contre C :67%, N :7% et O :26% théorique).



**Figure 4.13 : IR ATR d'un cristal de silicium terminé hydrogène greffé par l'ester activé ( V ) dans le toluène distillé en boîte à gants sur tamis moléculaire.**

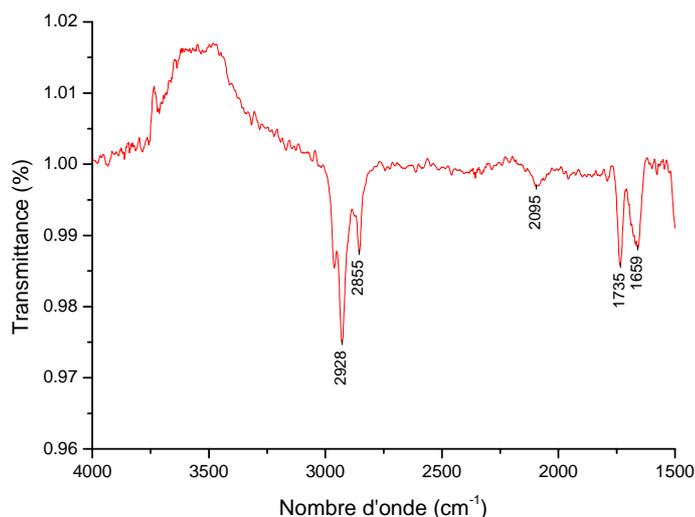


**Figure 4.14 : HR-XPS du niveau de coeur 2p du silicium d'un cristal greffé thermiquement par le N-succinimidyle d'hexénoate. On remarque la présence d'un pic d'oxyde à 103 eV.**

#### 4.3.3. Estérification de la monocouche terminée N-succinimidyle.

Le couplage entre l'ester activé et l'antraquinone modifiée (Figure 4.9) est réalisé dans les conditions suivantes : Dans un tube de Schlenk balayé à l'argon, on place 100 mg d'antraquinone et une quantité catalytique de DMAP. Le tout est couvert par 30 ml de toluène. L'agitation du milieu est assurée par un tube de verre plongeant dans la solution par lequel on fait barboter de l'argon. Un cristal de silicium fonctionnalisé par l'ester ( V ) fraîchement préparé est alors introduit dans le milieu. Le tout est porté à 60°C durant 3h. Le cristal est ensuite sorti du milieu et rincé abondamment au toluène puis dans un bain de trichloroéthylène sous ultrasons durant 15 minutes avant d'être analysé.

L'analyse IR ATR (Figure 4.15) montre une disparition totale des trois modes de vibration  $\nu\text{C}=\text{O}$  de l'ester activé. Une bande ester classique à  $1735\text{ cm}^{-1}$  apparaît. Les bandes de vibration  $\nu\text{C}=\text{C}$  du noyau aromatique et  $\nu\text{C}=\text{O}$  de l'amide se chevauchent dans la bande large à  $1659\text{ cm}^{-1}$ . Il semble donc que l'estérification a bien eu lieu. On notera également que les modes de vibration  $\nu\text{CH}_2$  sont aux mêmes fréquences que pour la monocouche terminée N-succinimidyle.



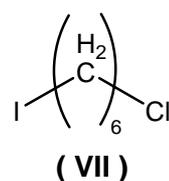
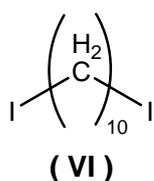
**Figure 4.15 : Analyse IR ATR d'un cristal greffé N-succinimidyle ayant subi un couplage avec une anthraquinone modifiée.**

Cependant, l'analyse XPS de l'échantillon montre un substrat fortement réoxydé (83% de la dernière monocouche atomique). Le spectre IR ATR montrant la présence de liaison silicium – hydrogène (bande large aux alentours de  $2100\text{ cm}^{-1}$ ), l'oxydation du substrat ne doit pas avoir lieu de façon homogène sur la première couche d'atome de silicium mais plutôt par rupture de liaison silicium – silicium du réseau et se propager dans la masse du cristal. Ceci explique les observations contradictoires de l'infrarouge et de l'XPS. En effet, on n'observe pas non plus de groupement hydroxyle à la surface du cristal. Le mode de vibration d'élongation de la liaison silicium – oxygène ayant une fréquence d'environ  $1100\text{ cm}^{-1}$ , elle ne nous est pas accessible du fait de la trop grande absorption du guide d'onde en dessous de  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

Il est probable que la réoxydation du substrat soit en partie due à la faible compacité de la monocouche d'accroche. En effet, le groupement succinimide est assez volumineux et la gêne stérique qu'il occasionne peut nuire à la compacité de la couche. Afin de limiter la taille du groupement d'accroche au minimum, nous avons choisi de reprendre les essais de greffage électrochimique.

#### 4.4 Greffage électrochimique de composés dihalogénés.

L'utilisation de composés dihalogénés tels que le 1,10-diiododécane ( VI ) ou le 1-chloro,6-iodohexane ( VII ) de par leurs structures permettent d'envisager la formation de monocouche fonctionnalisées dont le groupement chimique terminal n'est constitué que d'un seul et unique atome de chlore ou d'iode.



On notera que le greffage d'ester N-succinimidyle portant un brome en position ω a été étudié, mais les résultats étant peu probants, cette étude est reportée en annexe 4.

Afin d'éviter la métallisation en face arrière des cristaux de silicium, le dispositif expérimental est modifié (Figure 4.16). La connexion du silicium à l'électrode de travail est assurée par une pince crocodile dont les mâchoires sont garnies d'un fil d'indium. L'indium est connu pour assurer un bon contact ohmique avec le silicium. La surface du cristal en contact représente environ deux tiers de la surface totale. Afin d'uniformiser les lignes de champ sur les deux faces du cristal, nous utilisons deux contre électrodes.

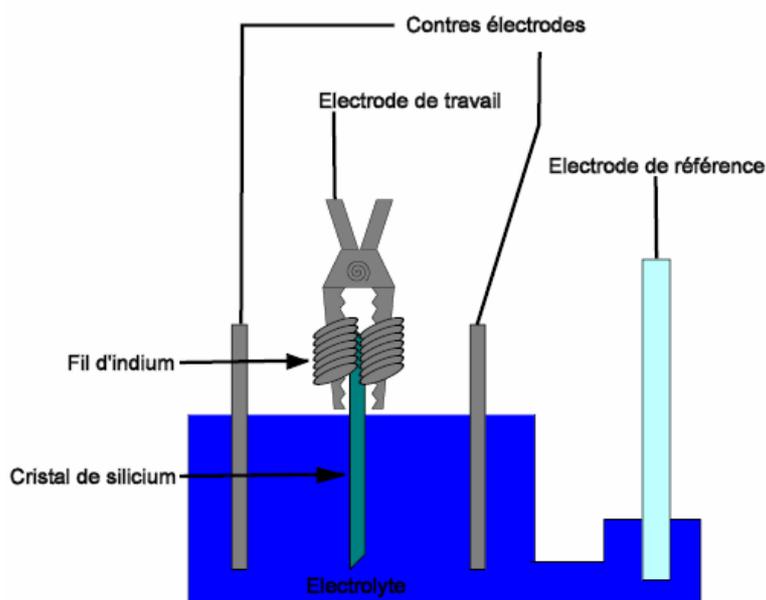


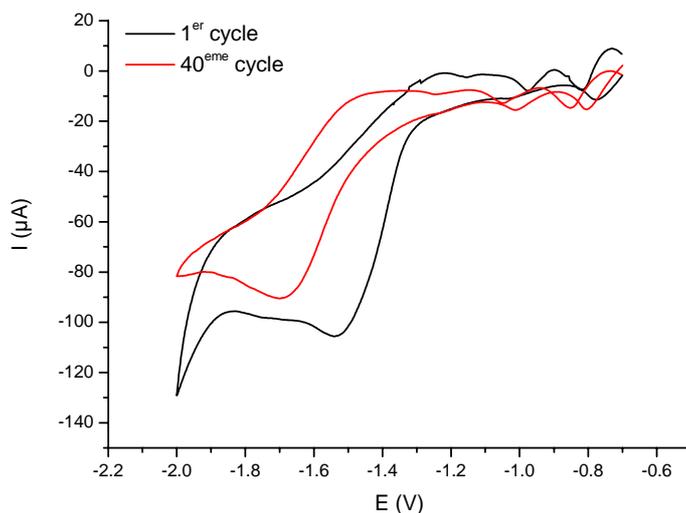
Figure 4.16 : Nouveau montage d'électrogreffage.

Les deux greffages sont réalisés, en boîte à gant sous balayage d'argon, dans les mêmes conditions. L'électrolyte est une solution de iodure de sodium (NaI) à  $5 \cdot 10^{-2}$  M dans l'acétonitrile. Les contres électrodes sont constituées d'une couche de platine évaporée sur une lame de verre. L'électrode de référence est un système Ag/AgClO<sub>4</sub>. La concentration en réactif est de 0,2 mol.L<sup>-1</sup>.

Une fois le greffage réalisé, le cristal est immédiatement rincé à l'acétonitrile puis sorti de la boîte à gant. Il est alors à nouveau rincé à l'eau MilliQ 18,2 MΩ dégazée par barbotage à l'argon et à l'acétone. Enfin, il est soumis 10 minutes aux ultrasons (30 W) dans un bain de dichlorométhane et séché par balayage d'argon.

#### 4.4.1. Electrogreffage du 1,10-diiododécane sur une surface de silicium <111> terminée hydrogène.

Le greffage est réalisé par voltammétrie cyclique. On réalise 40 cycles entre le potentiel d'équilibre du système et -2 V à 20 mV.s<sup>-1</sup>. Les voltammogrammes du premier et du dernier cycle sont présentés sur la figure 4.17.



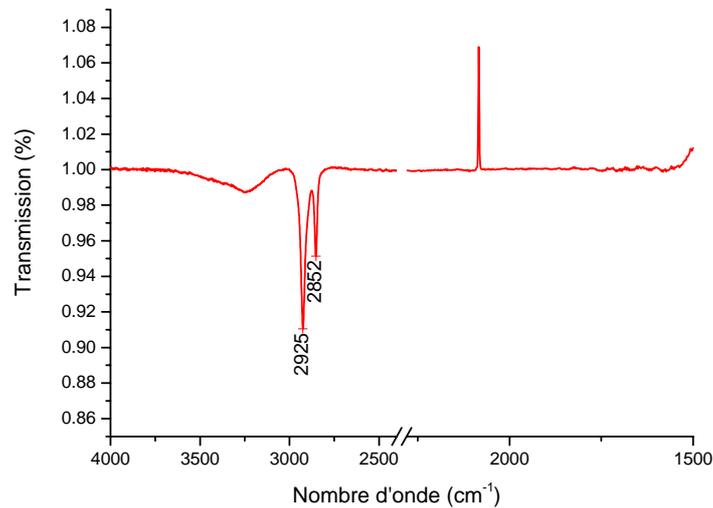
**Figure 4.17 : Voltammogramme des 1<sup>er</sup> et 40<sup>ème</sup> cycle du greffage du diiododécane.**

Le voltammogramme du premier cycle présente un pic de réduction à -1,5 V. Ce pic semble se déplacer vers les potentiels plus négatifs au cours du temps et apparaît à -1,7 V au quarantième cycle. Parallèlement, l'intensité du courant observé décroît. Il est donc possible qu'une passivation de l'électrode ait lieu, imposant des potentiels plus grands pour permettre la réduction de l'espèce diiodée.

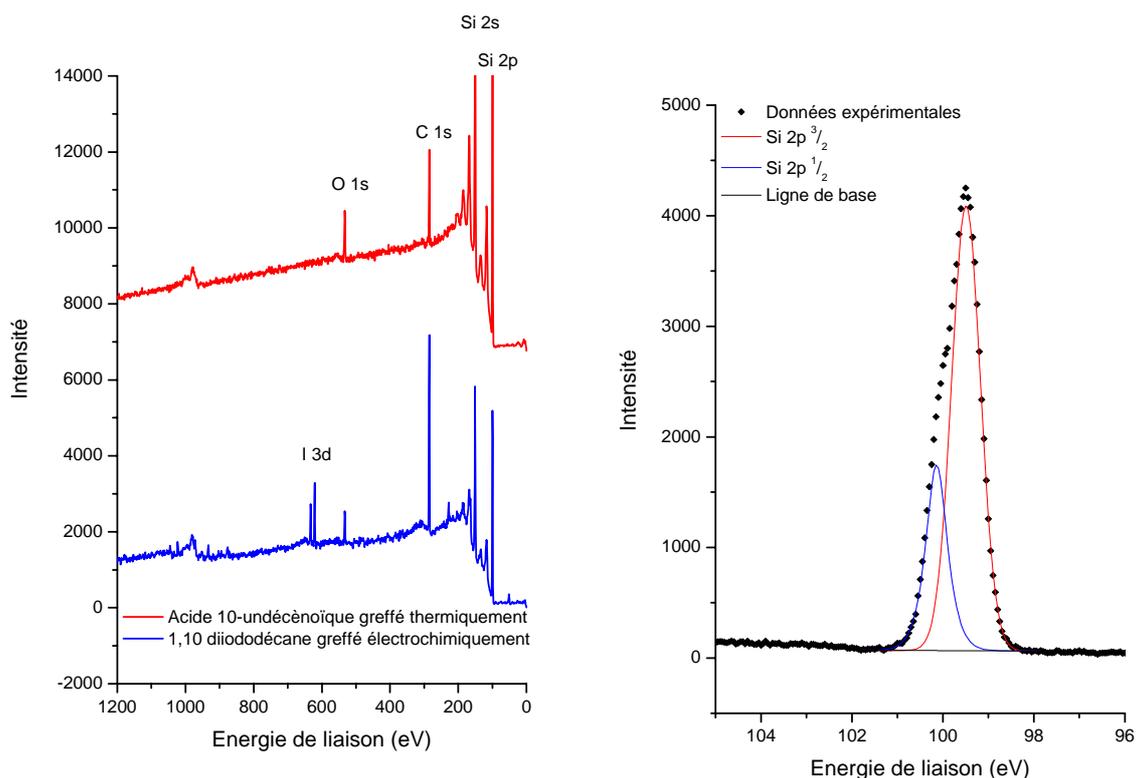
L'analyse IR ATR du cristal ainsi greffé (Figure 4.18) montre des bandes de vibrations  $\nu\text{CH}_2$  très comparables à celles obtenues pour le greffage thermique de l'acide 10-undécénoïque. Le gain en compacité de la couche attendu n'est donc pas atteint. En prenant en considération le fait que seuls deux tiers de la lame ont été en contact avec l'électrolyte au moment du greffage, l'intensité de la vibration  $\nu\text{CH}_2$  antisymétrique est de 1,5 % par groupement méthylène, soit deux fois plus que pour les greffages précédents, qu'ils soient thermiques ou électrochimiques.

---

Il semble donc qu'à l'issue du greffage, le cristal présente un excès de matière par rapport aux greffages précédents. L'analyse XPS de la surface confirme ce fait. En effet, le pic du niveau de cœur C1s est beaucoup plus intense que pour les manipulations précédentes. De plus les niveaux de cœur Si 2p et Si 2s sont moins intenses qu'à l'accoutumée (Figure 4.19). Toutes ces observations pointent vers une couche organique plus épaisse.



**Figure 4.18 : analyse IR ATR d'un cristal de silicium greffé électrochimiquement par le 1,10-diiododécane. La référence est ici le cristal de silicium terminé hydrogène, ce qui explique le pic positif à  $2084,7 \text{ cm}^{-1}$ . Le massif hydroxyle situé au dessus de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à une réoxydation de la partie de la surface n'ayant pas subi le greffage.**

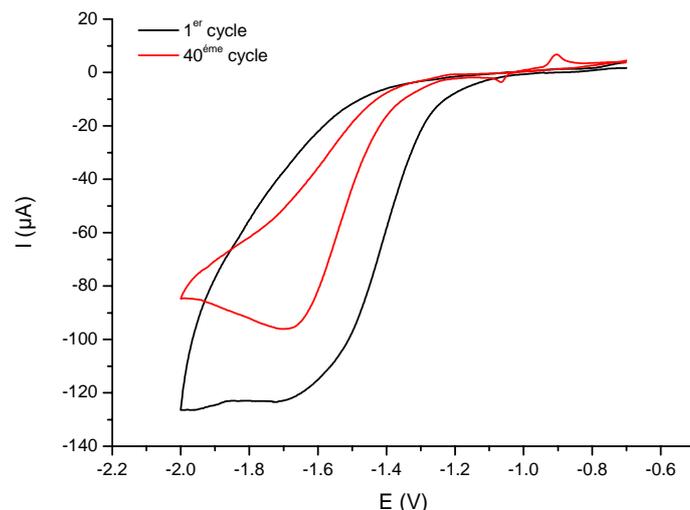


**Figure 4.19 : Comparaison des analyses XPS globales d'une surface de silicium greffée thermiquement par l'acide 10-undécénoïque et d'une surface de silicium greffée électrochimiquement par le 1,10-diiododécane et analyse HR XPS du niveau de coeur Si 2p**

L'analyse du niveau de cœur Si 2p (Figure 4.19) sous un angle de collection normale à la surface ne montre pas de réoxydation du substrat, cependant la présence d'oxygène sur le spectre global suggère une légère réoxydation que l'analyse sous angle de collection rasant confirme. Enfin, l'analyse XPS met en évidence la présence d'iode, il est donc probable que la couche organique formée ici présente encore des sites réactifs. Le mécanisme « d'oligomérisation » sera discuté plus loin.

#### 4.4.2. Electrogreffage du 1-chloro, 6-iodohexane sur une surface de silicium <111> terminée hydrogène.

Le greffage du 1-chloro, 6-iodohexane est lui aussi réalisé par voltammétrie cyclique. On réalise 40 cycles entre l'état d'équilibre du système et -2 V à 20 mV.s<sup>-1</sup>. Le voltammogramme obtenu (Figure 4.20) présente un pic de réduction à -1,5 V.

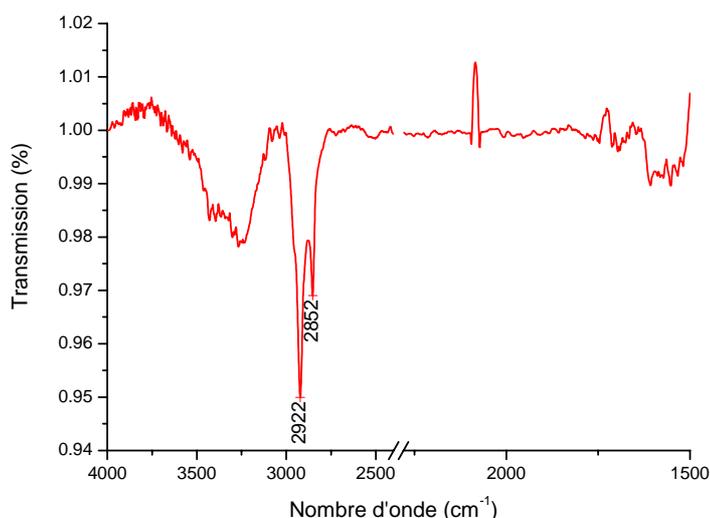


**Figure 4.20 : Voltammogramme du greffage du 1-chloro,6-iodohexane sur un cristal de silicium <111> terminé hydrogène.**

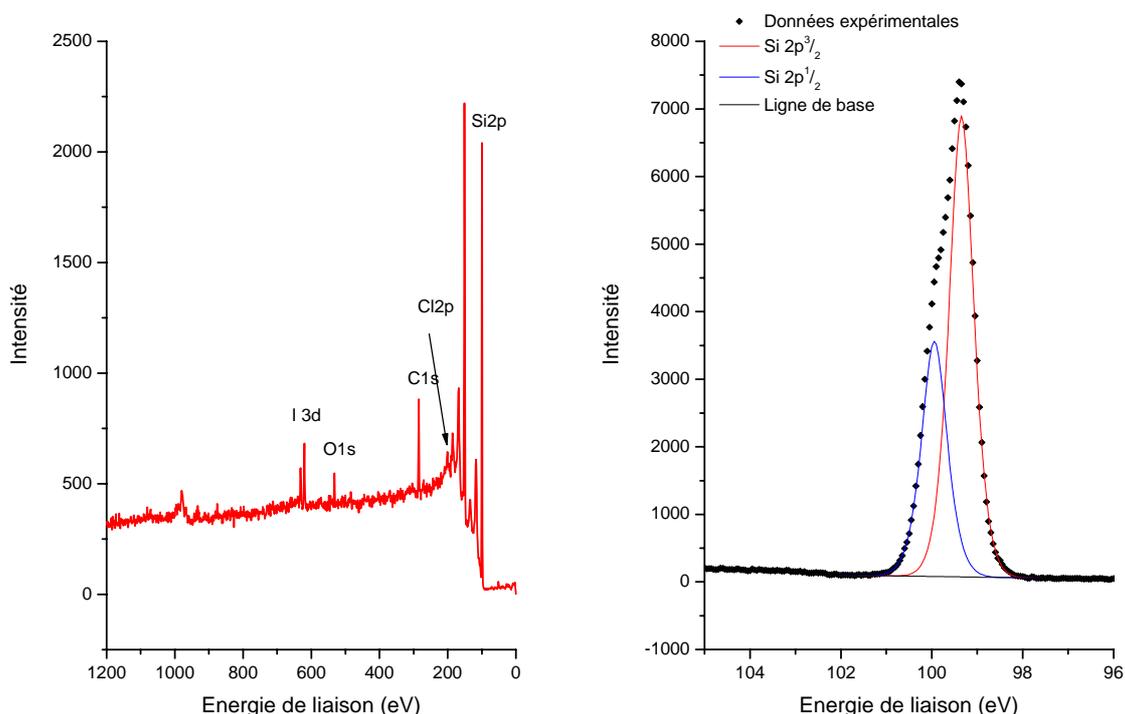
L'analyse IR ATR du cristal ayant subi le greffage (Figure 4.21) montre les vibrations  $\nu\text{CH}_2$  des chaînes alkyles. L'intensité de ces vibrations ramenée au nombre de groupements méthylène est de 1,25%. Elle est moins importante que dans le cas du greffage du 1,10-diiododécane, mais plus importante que dans les autres cas de greffage. On notera que le massif des vibrations  $\nu\text{OH}$  au dessus de  $3000\text{ cm}^{-1}$  que nous avons attribué à la partie du cristal n'ayant pas subi le greffage a la même intensité (2%) que dans le cas du greffage du 1,10-diiododécane. Le nombre d'onde des modes de vibration  $\nu\text{CH}_2$  est ici particulièrement bas. Même si elle reste désordonnée, cette monocouche est la plus compacte que nous ayons obtenue.

L'analyse XPS du niveau de cœur 2p du silicium ne montre pas de réoxydation du substrat sous un angle de collection normal à la surface. Cependant, la présence d'oxygène sur l'analyse globale suggère la présence d'oxyde de silicium. La composition atomique de la monocouche donnée par les rapports des aires normalisées des pics C1s et Cl3d est de 74 % de carbone et 26 % de chlore, ce qui est assez proche de sa composition théorique (85 % de carbone et 15% de chlore). Le rapport carbone / silicium non oxydé est de 0,018. Ce rapport est également le plus élevé que nous ayons obtenu au cours de nos essais de greffage.

La fréquence basse et l'intensité rapportée à un méthylène plus importante des modes de vibrations  $\nu\text{CH}_2$ , ainsi qu'un rapport carbone / silicium plus élevé constitue un faisceau de preuves que la monocouche ainsi obtenue est plus compacte que celles obtenues précédemment.



**Figure 4.21 : analyse IR ATR d'un cristal de silicium greffé électrochimiquement par le 1-chloro, 6-iodohexane. La référence est ici le cristal de silicium terminé hydrogène, ce qui explique le pic positif à 2084,7  $\text{cm}^{-1}$ . Le massif hydroxyle situé au dessus de 3000  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à une réoxydation de la partie de la surface n'ayant pas subi le greffage.**



**Figure 4.22 : Analyse XPS globale du cristal de silicium ayant subi un greffage par le 1-chloro,6-iodohexane et analyse HR XPS du niveau de cœur 2p du silicium.**

Le fait que dans le cas du composé dihalogéné non symétrique, la couche organique greffée a les caractéristiques d'une monocouche nous permet de proposer un mécanisme pour la « croissance » qui est apparue lors du greffage électrochimique du composé diodé.



#### 4.5 Conclusion

L'obtention de monocouches terminées par un groupement chimique réactif sur une surface de silicium terminée hydrogène représente un intérêt tout particulier car elle ouvre la voie à l'obtention de différents édifices moléculaires complexes à partir d'un unique substrat de départ. Cependant, l'introduction de ces groupements chimiques semble en contradiction avec la réactivité de la surface de silicium terminée hydrogène. L'ensemble des phénomènes entrant en jeu lors du greffage thermique d'alcènes fonctionnalisés en position  $\omega$  ne se résume pas à une simple question de réactivité de ces fonctions avec le substrat. Ainsi nous avons montré que s'il était possible d'obtenir une monocouche de bonne qualité par greffage direct de l'acide 10-undécénoïque, le greffage d'un acide à chaîne aliphatique plus courte conduit à une très forte réoxydation du substrat, imposant l'introduction d'un groupement protecteur.

L'apport du groupement protecteur N-succinimidyle à la qualité de la monocouche par rapport au greffage de l'acide 5-hexénoïque est indéniable, mais celle-ci reste toujours de moins bonne qualité que dans le cas d'une chaîne longue. L'amélioration de la compacité de la couche avec des chaînes aussi courtes est peu probable, il a en effet été montré que les chaînes courtes auto-organisées ne formaient jamais de couches compactes à température ambiante.

De plus l'utilisation d'un produit de synthèse incite à réduire la quantité de réactif engagée lors du greffage. Se pose alors la question du greffage en milieu dilué et par conséquent du choix du solvant. En effet, le solvant choisi doit répondre à trois critères, (i) avoir un point d'ébullition suffisamment élevé pour permettre d'atteindre la température de greffage ; (ii) être inerte vis-à-vis de la surface de silicium terminée hydrogène ; (iii) bien évidemment solubiliser la molécule greffée. Nous avons ainsi montré que le toluène distillé en boîte à gants sur tamis moléculaire 4 Å est un bon choix.

Produit greffé	Mode de greffage	Analyse IR ATR du mode $\nu\text{CH}_2$ asymétrique		Analyse XPS	
		Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité par méthylène	Rapport C/Si	Réoxydation
1-hexène	Thermique	2923	0,70%	0,027	10%
1-iodohexane	électrochimique	2928	X	0,010	20%
Acide 11-undécénoïque	Thermique	2924	0,60%	0,015	3%
Ester N-succinimide de l'acide 5-hexénoïque	Thermique	2928	0,30%	0,014	20%
1,10-diiododécane	électrochimique	2925	1,50%	0,080	10%
1-chloro, 6-iodohexane	électrochimique	2922	1,25%	0,018	>10%

**Tableau 4.5: Tableau récapitulatif des résultats obtenus lors du greffage des différentes monocouches.**

Les résultats, synthétisés dans le tableau ci-dessus, montrent bien que les monocouches dont la longueur de chaîne est faible ne forment jamais de couches compactes. Cependant ces résultats mettent également en lumière le fait qu'un groupement terminal présentant un faible encombrement stérique conduit à une couche plus compacte. En effet, nous avons testé trois groupements terminaux dans le cas d'une chaîne à six carbones. Classés par encombrement stérique croissant, ces groupements sont : un atome de chlore, un groupement méthyle, une fonction ester N-succinimide. Les fréquences de vibration du mode  $\nu\text{CH}_2$  antisymétrique sont respectivement  $2922 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2923 \text{ cm}^{-1}$  et  $2928 \text{ cm}^{-1}$ , montrant des couches de compacité décroissante.

Nous avons également montré que la post-fonctionnalisation *via* des réactions de chimie organique est réalisable. Cependant, si ces réactions n'entraînent pas de réoxydation du substrat dans le cas d'une « couche d'accroche » de onze carbones, l'estérification d'une monocouche de départ de six carbones a conduit à un substrat fortement oxydé.

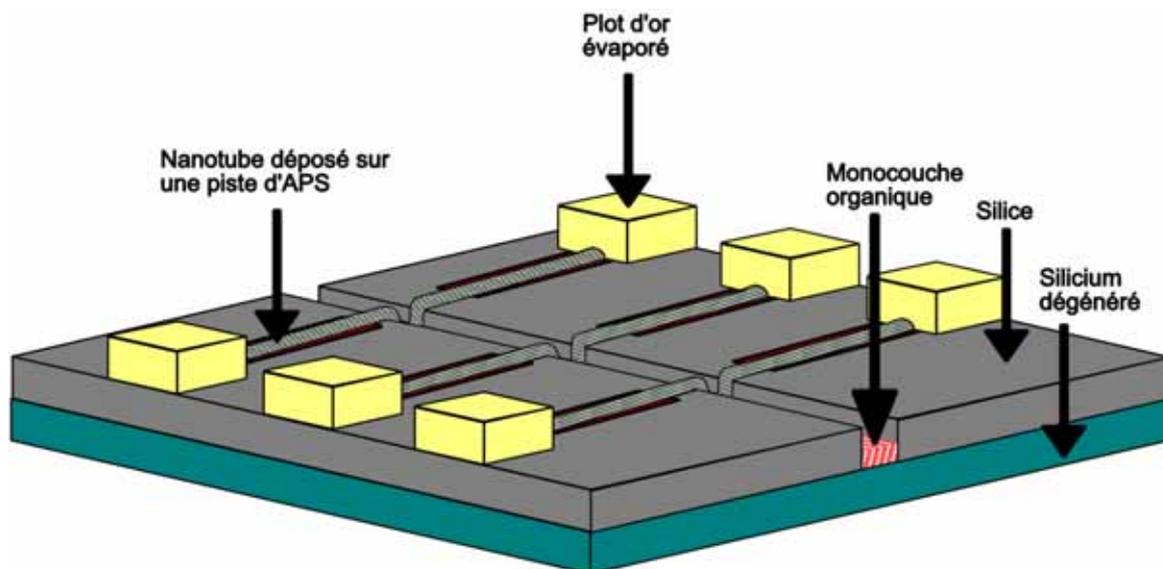
La réalisation d'un édifice  $\sigma\text{-}\pi\text{-}\sigma$  sur silicium hydrogéné utilisable dans le cas d'une diode moléculaire RDN est donc subordonnée à l'obtention d'une surface non réoxydée. L'utilisation d'un groupement protecteur moins encombrant et moins réactif comme dans le cas du greffage du 1-chloro, 6-iodohexane, peut constituer une première piste. Cela peut permettre d'obtenir une « couche d'accroche » plus dense et donc plus protectrice du substrat. Dans le cas d'un greffage thermique, l'étude de l'influence de la température à laquelle le greffage est réalisé sur la compacité de la monocouche peut également apporter des indications dans ce sens.

## Intégration de l'édifice moléculaire dans un dispositif électronique macroscopique.

---

La réalisation d'une monocouche organique greffée de façon covalente sur une surface de silicium terminée hydrogène permet de réaliser une connexion entre une électrode macroscopique, le cristal de silicium, et un nombre faible de molécule (de l'ordre de  $3,9 \cdot 10^{14}$  molécules par  $\text{cm}^2$  soit  $6,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Cependant, le système électronique est incomplet et une contre électrode est nécessaire pour exploiter le comportement des électrons des orbitales frontières de la molécule greffée.

Nous avons donc cherché à réaliser un dispositif électronique complet, intégrant une monocouche greffée sur silicium hydrogéné dans une puce manipulable à l'échelle macroscopique. Les diodes à effet tunnel résonnant minérales à base d'InP, en développement actuellement sont des composants prometteurs pour la confection de mémoires ultrarapides<sup>79</sup>. Nous avons choisi de produire une structure en réseaux, qui permet un haut niveau d'intégration, par l'utilisation de jonctions croisées. L'architecture envisagée est décrite ci-dessous



### Architecture du réseau de jonctions croisées silicium – molécule – nanotube.

La fabrication d'un tel objet fait intervenir des techniques de microfabrication classiques telles que la lithographie UV et la lithographie électronique, ainsi que des méthodes de gravure sèches et humides. Nous rappellerons donc dans un premier temps le principe de fonctionnement de ces techniques. Nous décrirons ensuite les avantages d'un tel dispositif ainsi que les problèmes technologiques que pose sa fabrication. Enfin, nous détaillerons le procédé de fabrication que nous avons mis au point.

---

# 1 Méthodes de microfabrication.

## 1.1 Lithographies.

Une des techniques les plus utilisées par l'industrie de la microélectronique est la lithographie. Elle consiste en l'application d'une résine sensible sur une surface, son insolation puis son développement. Si les parties insolées sont conservées on parlera d'une résine négative, dans le cas contraire la résine est dite positive. Dans tous les cas on parvient par ces méthodes à masquer de façon sélective certaines parties d'un substrat homogène. Nous avons utilisé au cours de ce travail deux types de lithographies, la photolithographie et la lithographie électronique, qui se différencient essentiellement par leur mode d'insolation.

### 1.1.1. Le spin coating.

Le spin coating est une méthode simple et efficace de dépôt de couches minces uniformes sur des substrats plans à partir de solutions liquides. Ces solutions sont généralement composées d'un solvant volatil et du composé à déposer, non volatil. La surface est couverte par la solution puis mise en rotation à une vitesse donnée. On a alors, à la fois une expulsion latérale uniforme du fluide et l'évaporation du solvant. En ajustant la vitesse de rotation et le temps durant lequel le substrat est entraîné, on ajuste l'épaisseur et l'homogénéité du film déposé. Nous utiliserons le spin coating pour réaliser nos masques de lithographie. En général, dans le cas de résines de lithographie, la couche déposée est ensuite recuite au dessus de la température de transition vitreuse du polymère pour diminuer sa solubilité dans les solvants de développement. On a déposé lors de ce travail deux types de résines (Tableau 3.1).

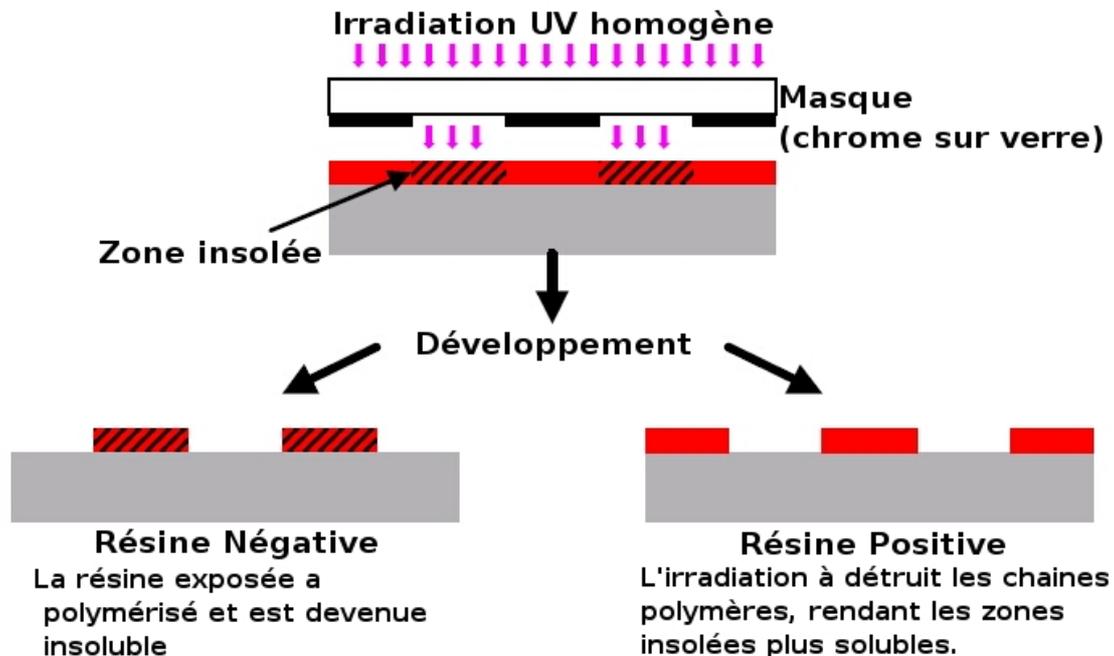
Résine	Vitesse de rotation	Temps
Photosensible S1805	4000 tr/min	60 sec.
	8000 tr/min	5 sec.
Electrosensible PMMA 950K A4	4000 tr/min	60 sec.

**Tableau 1.1 : Types de résines utilisées lors de ce travail. La résine photosensible est recuite 1 minute à 115°C. La résine électrosensible est recuite 15 minutes à 175°C**

### 1.1.2. La photolithographie.

Dans cette technique, la résine est photosensible. Un « masqueur », couplant un microscope et une lampe UV, permet de positionner puis de presser un masque contre la résine photosensible avant de l'insoler. La lumière utilisée est du domaine ultra violet ou proche de façon à utiliser une longueur d'onde faible et ainsi éviter autant que possible les phénomènes de diffraction sur les petits motifs du masque.

Il apparaît ici la principale limite de la méthode de photolithographie. En effet, les motifs lithographiés ne peuvent être plus petits que la longueur d'onde de la lumière utilisée sans le développement de méthodes complexes telles que les lentilles à immersion. Sa résolution est donc à ce jour légèrement inférieure à la centaine de nanomètres. Ce problème justifie également l'effort de recherche dans le domaine de sources de rayons X, qui permettraient un gain de résolution sans changement radical de technologie.



**Figure 1.1 : Principe de la photolithographie**

La photolithographie sera donc utilisée dans ce travail pour réaliser les électrodes métalliques micrométriques. La résine insolée est développée puis l'échantillon est métallisé par évaporation. L'ensemble de la résine restante est ensuite supprimé grâce à un « remove » qui solubilise la résine restante (étape de lift-off). D'un point de vue pratique, la photolithographie est réalisée avec un aligneur de masque Karl Suss MJB3. Nous avons utilisé la résine photosensible SHIPLEY S1805. Nous pouvons atteindre une résolution de l'ordre du micron.

---

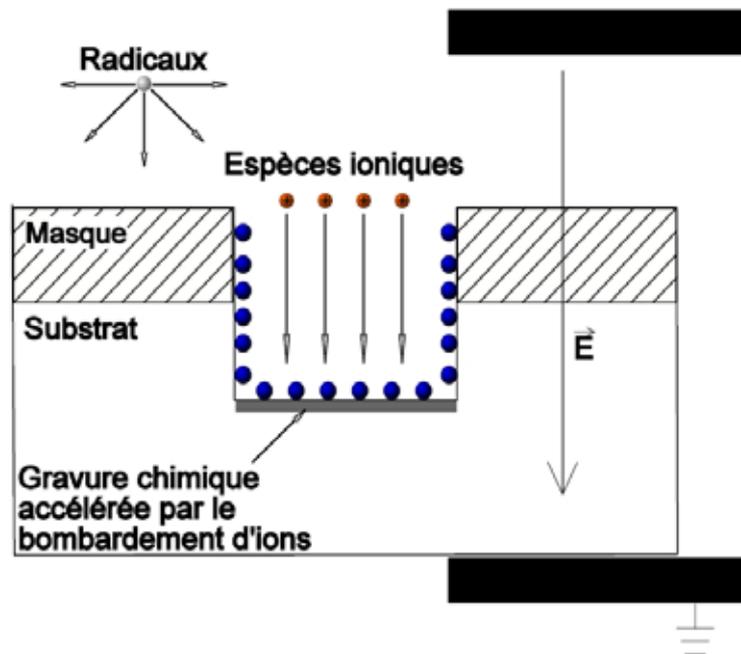
### 1.1.3. La lithographie électronique.

La lithographie électronique est une méthode de lithographie directe dans laquelle un faisceau d'électrons focalisé balaye une résine électrosensible. Elle ne nécessite pas de masque, le motif lithographié est généré *via* le pilotage du faisceau d'électrons par un ordinateur. C'est une technologie qui permet d'atteindre de très hautes résolutions puisque la taille du faisceau d'électrons focalisé peut être réduite à quelques dizaines de nanomètres. De plus le faisceau étant celui d'un microscope électronique à balayage, la qualité du réaligement entre deux niveaux de lithographie est d'une grande précision. L'une des limites principales de cette méthode de lithographie est la rétrodiffusion d'électrons du substrat vers la résine qui induit une surexposition. D'autres problèmes existent tels que le piégeage de charges dans la résine ou le substrat qui entraînent des distorsions dans le motif lithographié. Cette méthode de lithographie étant très lente, elle est peu utilisée en production.

La résine électrosensible que nous avons utilisée pour nos lithographies est une simple couche de PMMA déposée par spin coating. Ce polymère constitue une résine positive classique. Lorsque la résine est bombardée par le faisceau d'électrons, les chaînes polymères sont brisées. Le raccourcissement des chaînes entraîne une augmentation de la solubilité. Le développement de la lithographie est donc réalisé par un simple bain de solvant qui dissoudra mieux la résine exposée, laissant la résine non exposée intacte. En l'occurrence toutes nos étapes de lithographie électronique ont nécessité un développement par une immersion de soixante secondes dans un mélange 3 : 1 méthylisobutylcétone : isopropanol suivi par un rinçage de quarante cinq secondes dans de l'isopropanol pur et un séchage sous flux d'azote. L'instrument utilisé pour nos manipulations est un microscope JEOL JSM-840 piloté par un système Raith Elphy Quantum.

## 1.2 La gravure ionique réactive.

Souvent, la dernière étape de réalisation d'un dispositif électronique par lithographie est le transfert du motif réalisé dans la résine vers la masse du substrat. Ceci est réalisé par l'ablation sélective de la matière non masquée. L'industrie de la microélectronique a développé plusieurs méthodes de gravure basées sur l'établissement et l'utilisation de plasmas. La plus répandue d'entre elles est la gravure ionique réactive ou RIE (Reactive Ion Etching). C'est une technique de nettoyage / gravure qui consiste à exposer l'échantillon à un plasma réactif généré par radio fréquence. Un gaz réactif est introduit dans l'enceinte à basse pression. Lorsque le plasma est établi, les molécules du gaz réactif sont fragmentées et certains fragments sont ionisés. Les ions formés sont accélérés par un champ électrique vers la surface de l'échantillon (Figure 1.2). Les espèces gazeuses du plasma réagissent avec les atomes de la surface et forment des espèces qui quittent la surface de façon thermique si leur tension de vapeur est suffisamment haute ou sont éjectées de façon mécanique sous l'effet du bombardement d'ions. L'avantage majeur de cette technique est l'anisotropie de la gravure. Celle-ci est due majoritairement au bombardement ionique, les processus de gravure chimiques étant souvent isotropes. Le caractère chimique de la gravure à l'interface lui confère une sélectivité que l'on ne retrouve pas dans la plupart des méthodes purement physiques, par bombardement ou abrasion. La RIE est donc dans une première approche une technique de gravure anisotrope et sélective.

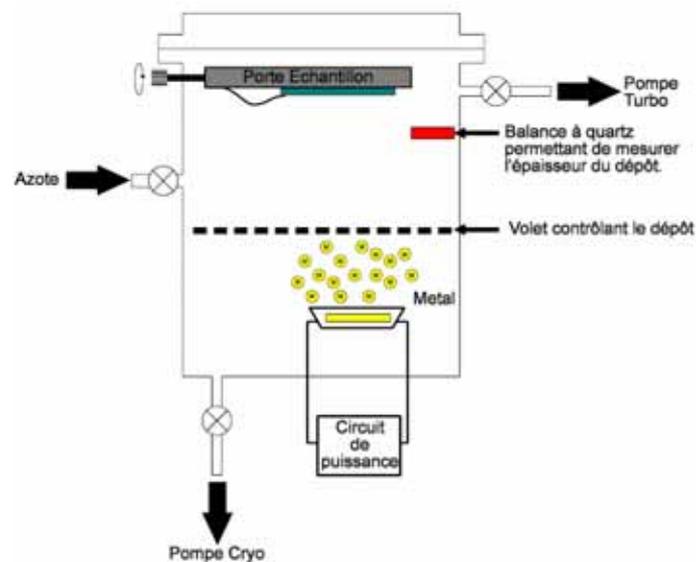


**Figure 1.2 : Schéma de principe de la gravure ionique réactive.**

Lors de notre travail, la technique de gravure ionique nous a essentiellement servi à nettoyer les substrats de silice d'impuretés organiques par des plasmas d'oxygène et graver de la silice par des plasmas d'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ).

### 1.3 L'évaporation de métaux.

L'évaporation de métaux sous vide est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD). L'utilisation d'un vide poussé a ici deux intérêts : elle permet d'atteindre la température de vaporisation du métal et permet au métal vaporisé d'atteindre l'échantillon sans entrer en collision avec d'autres particules. Les sources de métal que nous avons utilisées sont des morceaux de métal solides vaporisés par effet joule. La pression dans le bâti d'évaporation est en général comprise entre  $10^{-3}$  Pa et  $10^{-5}$  Pa, en fonction de la pureté du dépôt attendue. Pour atteindre une vitesse de dépôt raisonnable, le métal déposé doit atteindre une température où sa tension de vapeur est de l'ordre de 1 Pa.



**Figure 1.3 : Schéma de principe du bâti d'évaporation de métaux sous vide.**

Le bâti est ramené à la pression atmosphérique afin de charger l'échantillon par introduction d'azote dans l'enceinte. L'utilisation d'un gaz pur et inerte et non de l'air évite l'introduction d'impuretés dans le bâti et en particulier d'un film d'eau sur les parois, ceci permet un retour à la basse pression plus rapide. Le vide est ensuite rétabli dans le bâti par une pompe turbo, jusqu'à une pression de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa, un système de pompage secondaire prend ensuite le relais pour atteindre la pression de travail de  $10^{-5}$  Pa. Le métal est alors porté à ébullition par effet joule. L'ouverture du volet au milieu du bâti permet aux vapeurs d'atteindre l'échantillon. L'épaisseur du dépôt est contrôlée par une balance à quartz. Une fois l'épaisseur désirée atteinte, le volet est refermé.

Les avantages de cette technique de dépôt sont multiples. Des dépôts de bonne pureté peuvent être réalisés à partir de sources métalliques très pures, le contrôle de la vitesse de dépôt et l'épaisseur finale sont relativement simples et ce procédé de PVD est le moins cher. Cependant, la source n'étant pas ponctuelle, le rendement du dépôt est très faible et des phénomènes d'ombrages peuvent exister dans le cas d'un échantillon texturé. De plus, les dimensions du bâti doivent être suffisantes pour maintenir l'échantillon à distance de la source chaude.

Nous avons utilisé cette méthode de dépôt pour la confection des électrodes métalliques de nos dispositifs de test. Ces électrodes sont des dépôts d'or sur silice dont l'adhésion est assurée par un voile de chrome.

---

## 2 Elaboration et fabrication du dispositif.

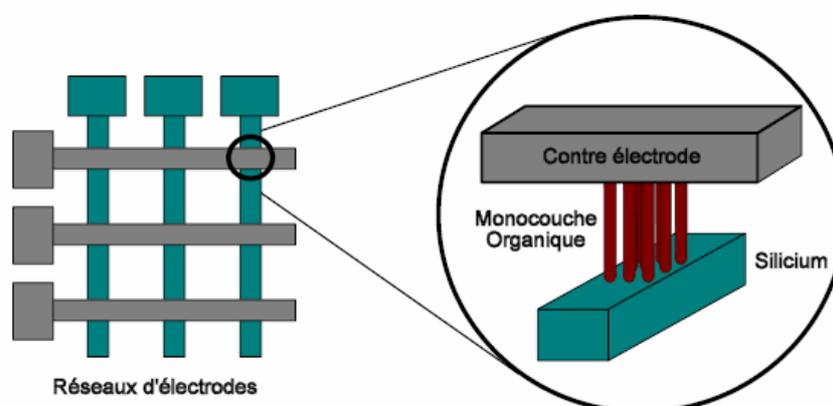
### 2.1 Des molécules au coeur d'une puce.

#### 2.1.1. Conception du composant.

La configuration à une dimension d'une monocouche organique greffée sur silicium impose d'emblée l'élaboration d'un dispositif vertical silicium / système  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$  / contre-électrode. Dans ces conditions quel type d'électrode supérieure et quelle géométrie est il possible d'envisager ? En effet, il ne faut pas perdre de vue que le but d'un système hybride est de connecter un petit nombre de molécules, idéalement une molécule unique. Un certain nombre de méthodes ont été développées pour parvenir à ce résultat. On notera parmi celles-ci, les jonctions cassées et les techniques basées sur les microscopies à sondes locales.

Bien que les jonctions cassées contrôlées mécaniquement aient permis de mesurer le transport électronique de très petits ensembles de molécules et même probablement d'une molécule unique<sup>12,14</sup>, elle n'est pas applicable dans notre cas, de par sa géométrie horizontale et de par les traitements chimiques subis par la surface de silicium. Les méthodes basées sur les microscopies à sondes locales telle la CSAFM<sup>80</sup> (Current Sensing Atomic Force Microscopy) dans laquelle une pointe d'AFM est couverte d'un dépôt conducteur, ou même la spectroscopie de courant tunnel ne sont pas adaptées à des mesures rapides et l'usure ou la contamination de la sonde rend la mesure peu répétable. Enfin, si ces systèmes électrodes / molécule / électrodes constituent des dispositifs expérimentaux de choix ils sont inadaptés à la fabrication d'un composant électronique à grande échelle.

*A contrario*, l'architecture verticale en jonctions croisées est elle tout à fait adaptée à la fabrication d'un objet technologique et outre le fait qu'elle offre une surface de recouvrement des électrodes faible par rapport à leurs largeurs respectives, elle ouvre également la voie à la réalisation de réseaux.



**Figure 2.1 : Géométrie d'électrodes croisées choisie pour le dispositif.**

Cette géométrie a été étudiée par Heath *et al.*<sup>81</sup> dans le cadre du projet TERAMAC qui visait à développer une architecture logique tolérante aux défauts. Cette architecture en réseaux permet au dispositif de rester fonctionnel même lorsque un certain pourcentage des nœuds qui composent le réseau est inopérant.

La géométrie du composant étant déterminée, la question de la nature de la contre électrode se présente. Le choix des nanotubes de carbones par rapport à d'autres types d'électrodes, essentiellement métalliques ou polymères se justifie par un ensemble de propriétés tout à fait adaptées à notre projet.

Si une contre électrode métallique évaporée sur la monocouche peut sembler un choix évident de prime abord, sa réalisation pose de réels problèmes techniques. En effet, les conditions d'évaporation du métal endommagent le plus souvent la monocouche organique, créant des courts circuits entre les deux électrodes. Certaines équipes ont développé des procédés contournant cet obstacle. L'équipe de Reed<sup>15</sup> a utilisé une méthode dite de nanopore pour évaporer de l'or sur une monocouche de thiols. En minimisant la surface de contact entre la monocouche et l'électrode supérieure, la probabilité de créer un court circuit diminue.

Collier *et al.*<sup>82</sup> ont réalisé une architecture d'électrodes croisées en évaporant des électrodes de titane et d'aluminium sur une monocouche de rotaxanes déposée sur des électrodes alumine – aluminium, les conditions d'évaporation du titane étant moins dures pour la monocouche, et la couche supérieure d'aluminium protégeant le titane de l'oxydation à l'air (Figure 2.2). Quoiqu'il en soit, l'incorporation de métal dans les défauts de la monocouche et l'apparition de courts-circuits limitent fortement ce type de procédé Li *et al.*<sup>83</sup> ont contourné ce problème en déposant de façon aléatoire des nanofils de palladium sur une monocouche de thiols déposée sur des électrodes d'or. Dans ce cas, le dépôt aléatoire impose un examen de l'échantillon afin de repérer les nanofils positionnés correctement.

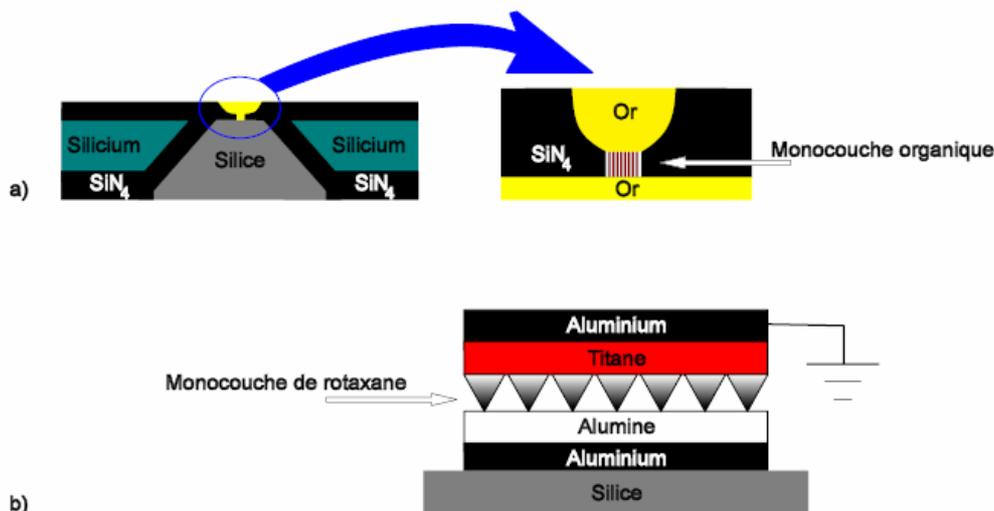
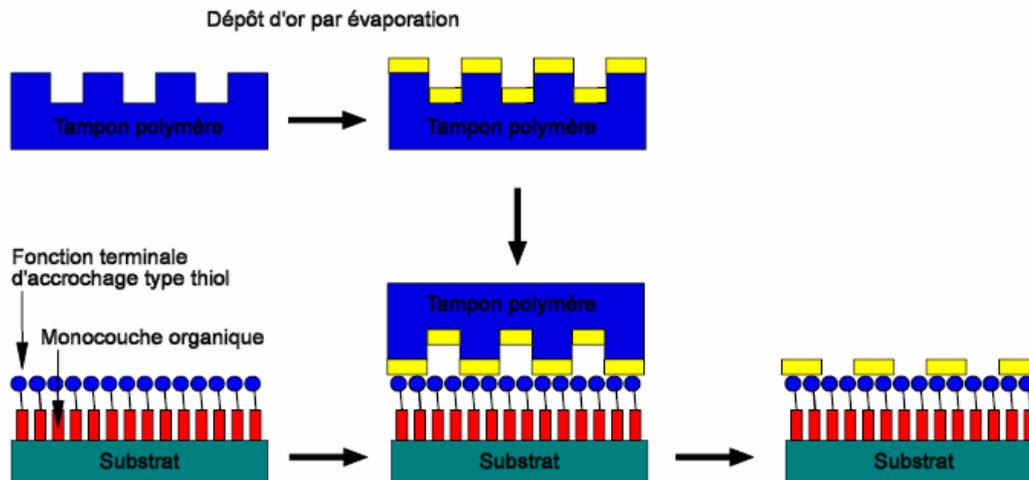


Figure 2.2 : Exemples de dispositifs métal - molécules - verticaux. a) technique des nanopores utilisée par Reed *et al.*<sup>15</sup> b) dispositif utilisé par Collier *et al.*<sup>82</sup>.

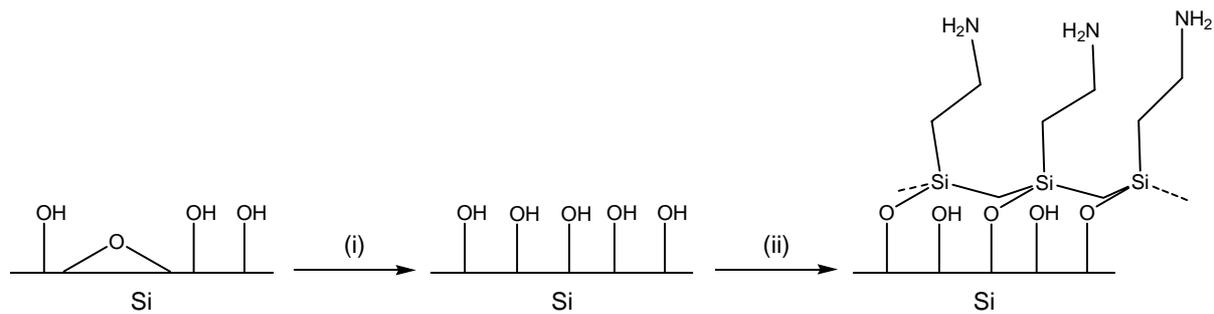
Le positionnement aléatoire d'une électrode déposée utilisé par Li *et al.* peut être évité par le dépôt d'électrodes métalliques préexistantes à partir d'un tampon polymère<sup>84</sup> (Figure 2.3). Cependant, cette technique est limitée par la faible tenue mécanique des tampons présentant des motifs trop fins. De plus ce procédé nécessite d'avoir une monocouche terminée par une fonction chimique permettant l'accrochage du métal et le transfert total des électrodes. Or Patrone *et al.*<sup>10</sup> ont montré que la présence du groupement d'accroche influe sur le transport au niveau de la jonction molécule - métal.



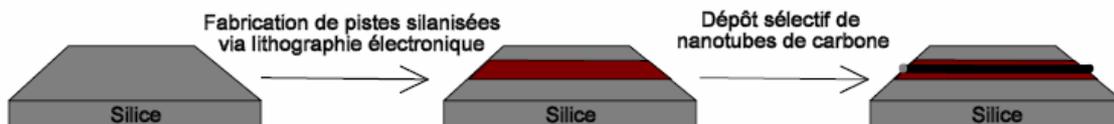
**Figure 2.3 : fonctionnement d'un dépôt par transfert micro contact.**

Enfin, il est également possible d'envisager l'utilisation d'un polymère conducteur comme électrode supérieure. Si le polymère peut être déposé par simple spin coating, ce qui le rend non destructif pour la monocouche, l'obtention d'électrodes de faible largeur est moins évident. De plus même les polymères les plus conducteurs, tel que le copolymère PEDOT/PSS, demeurent moins conducteurs que les électrodes métalliques avec une résistivité de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  contre  $3 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  dans le cas des nanofils de palladium utilisés dans les travaux de Li *et al.*<sup>83</sup>, et typiquement de l'ordre de  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  pour une électrode métallique.

L'utilisation des nanotubes de carbone compense les inconvénients des techniques exposées ci-dessus. En effet, dans ce cas, l'électrode supérieure n'est pas évaporée ce qui évite d'endommager la monocouche organique. De plus, le dépôt aléatoire peut être évité en utilisant un dépôt localisé. De récents travaux<sup>85,86</sup> ont montré qu'il était possible d'orienter le dépôt de nanotubes de carbone sur un substrat de silice en fonctionnalisant localement la surface au préalable. Pour cela, des pistes de silane fonctionnalisées amine sont réalisées au moyen d'un masque réalisé en lithographie électronique. Les nanotubes se déposent alors sélectivement là où la surface est fonctionnalisée amine (Figure 2.4).



- (i) activation de la surface par gravure ionique réactive  
 (ii) silanisation par le  $\gamma$ APS



**Figure 2.4 : Mécanisme de silanisation d'une surface d'oxyde et dépôt localisé des nanotubes de carbone.**

De plus, les dimensions nanométriques des CNTs permettent de connecter un nombre réellement limité de molécules, la surface de recouvrement entre l'électrode de silicium et un nanotube se résumant dans le cas idéal à une droite. De plus, la possibilité de localiser leur dépôt grâce à des pistes de silane laisse espérer une intégration excessivement importante et dispense la monocouche  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$  de porter une fonction terminale pour l'accrochage des CNTs. Enfin, leurs propriétés électroniques particulières en font de bien meilleurs conducteurs qu'une électrode polymère. Les nanotubes présentant un certain nombre d'atouts dans le cas de notre projet, nous allons nous attarder sur ces objets.

### 2.1.2. Les nanotubes de carbones.

Les nanotubes de carbone sont des objets cylindriques, proches des fullerènes, constitués d'un ou plusieurs feuillets de graphène repliés sur eux-mêmes (Figure 2.5). Ils ont été découverts par Iijima<sup>87</sup> en 1991 et ont fait depuis l'objet de recherches intensives. Ces objets, dont la longueur varie d'une centaine de nanomètres à plusieurs microns existent sous deux formes : les nanotubes à parois multiples (MWNTs pour MultiWall NanoTubes) constitués de plusieurs cylindres imbriqués les uns dans les autres et les nanotubes à paroi simple (SWNTs pour Single Wall NanoTubes) constitués d'un cylindre unique. Les SWNTs étant le seul type de nanotubes que nous utiliserons, nous ne discuterons pas ici des MWNTs.

---

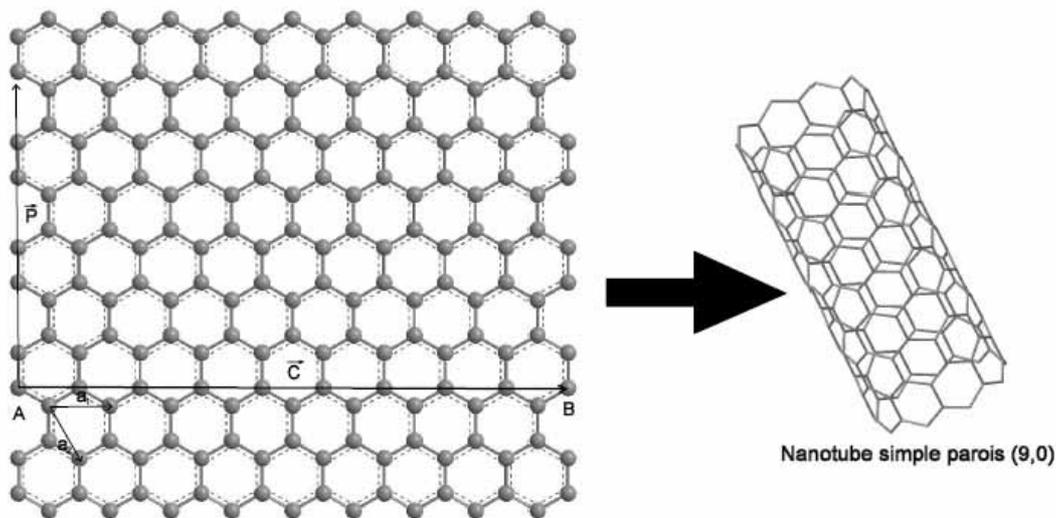
On distingue aujourd'hui trois modes de fabrication des nanotubes de carbone. La plus ancienne est l'utilisation d'un arc électrique<sup>88</sup>. Pour ce procédé, deux électrodes de graphite sont placées à environ 1mm l'une de l'autre et un potentiel d'une vingtaine de volts est appliqué, créant un arc électrique ou plasma chaud. L'extrémité d'une des deux électrodes est ainsi vaporisée et un dépôt apparaît sur la contre électrode. Le rendement de cette synthèse varie entre 30% et 90% et dépend de l'uniformité et de la température du plasma. Si l'utilisation d'électrodes de graphite pur conduit uniquement à la formation de MWNTs, l'utilisation d'une anode dopée par un métal conduit sélectivement à la synthèse de SWNTs. Cette synthèse présente l'avantage d'être relativement simple à mettre en œuvre. Cependant les nanotubes obtenus présentent souvent des défauts structurels et sont de tailles et d'orientations diverses. Une purification est souvent nécessaire.

La seconde méthode de fabrication est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)<sup>89</sup>. Dans ce procédé, la source de carbone est un gaz tel que le méthane, l'acétylène et le monoxyde de carbone. Le gaz est décomposé par une source d'énergie, le plus souvent un plasma ou une simple source de chaleur, et forme du carbone atomique réactif. Ce carbone diffuse vers un substrat chauffé et recouvert d'un catalyseur métallique. Les nanotubes croissent alors à la surface. Cette méthode permet de faire croître des nanotubes de façon localisée sur le substrat et d'en contrôler la vitesse de croissance ainsi que le diamètre. L'utilisation du catalyseur approprié conduira de façon préférentielle à des SWNTs. Cependant, la gamme de température classique de la CVD est 650°C-900°C, ce qui limite ce genre de croissance localisée à des substrats inorganiques. De plus le rendement de cette synthèse est généralement de 30%, ce qui est assez faible, et conduit le plus souvent à des nanotubes à parois multiples.

Enfin, la dernière méthode de fabrication, qui est aussi la plus récente à avoir été mise au point par Smalley *et al.*<sup>90</sup> est l'ablation laser. Un laser est utilisé pour vaporiser une cible de graphite dans un four à 1200°C maintenu sous une pression de  $7.10^4$  Pa par insertion d'un gaz inerte de type argon ou hélium. Les particules vaporisées se répandent dans la chambre et refroidissent rapidement, les atomes de carbone s'agglomèrent pour former des édifices plus grands. Le catalyseur, présent dans la cible et également vaporisé, commence à se condenser et s'attache aux édifices carbonés, les empêchant de se refermer sur eux-mêmes. C'est à partir de ces édifices carbonés que les nanotubes à paroi simple commencent à croître. La croissance stoppe lorsque la particule de catalyseur devient trop grosse, ou jusqu'à ce que l'ensemble soit trop froid pour permettre à la croissance de se poursuivre. Les SWNTs ainsi formés sont liés les uns aux autres par les interactions de Van Der Waals et forment des fagots (bundles). Cette voie de synthèse est particulièrement efficace avec des rendements en SWNTs supérieurs à 70%. Les fagots obtenus sont longs (entre 2 et 5  $\mu\text{m}$ ) et d'un diamètre de 1 à 2 nm bien contrôlé. Les nanotubes présentent peu de défauts structurels et sont relativement purs. L'inconvénient majeur de ce procédé est son coup élevé du fait des lasers de puissances nécessaires.

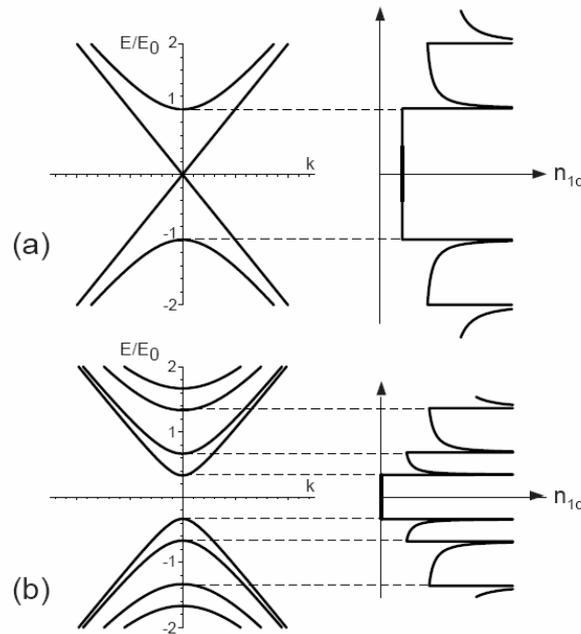
Quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, les nanotubes contiennent toujours des impuretés. Les contaminants les plus fréquents sont des feuillets de graphite, du carbone amorphe, les résidus des catalyseurs métalliques et de petits fullerènes. De plus, pour bien comprendre les mesures effectuées, la distribution en taille des SWNTs synthétisés doit être la plus homogène possible. Pour cela, un certain nombre de techniques de purification ont été mises au point au cours du temps, pour la plupart basées sur l'oxydation sélective des impuretés. Un autre type de purification consiste à rendre les nanotubes solubles en les fonctionnalisant chimiquement et de façon réversible afin de les purifier par chromatographie.

La structure électronique ainsi que les propriétés des nanotubes à simple paroi découlent de celles du graphène, le nanotube pouvant être assimilé à une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Un grand nombre d'enroulements sont possibles. On définit donc un vecteur de chiralité  $\vec{C}$  qui décrit un enroulement et par là même un nanotube unique  $(n,m)$  (Figure 2.5). Selon le vecteur de chiralité considéré, le nanotube sera soit métallique, soit semiconducteur. Un nanotube est métallique lorsque  $n-m=3i$ , où  $i$  est un entier ; il est semiconducteur dans les autres cas. Sur l'ensemble des nanotubes envisageables, un tiers est métallique, deux tiers sont semi-conducteurs.



**Figure 2.5 : Génération d'un nanotube de carbone par enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même. Le nanotube et l'enroulement sont caractérisés par le vecteur de chiralité  $\vec{C}$ ,  $a_1$  et  $a_2$  sont les vecteurs unitaires de la maille hexagonale du réseau. En ramenant le point B sur le point A, le vecteur de chiralité  $\vec{C}=9a_1+0a_2$  et on obtient un nanotube  $(9,0)$ .**

L'enroulement du feuillet de graphène sur lui-même introduit une condition de quantification des niveaux d'énergie. La structure de bandes des orbitales du plan de graphène  $\sigma, \sigma^*, \pi$  et  $\pi^*$  est alors divisée en sous structures composées de bandes unidirectionnelles. Pour un nanotube semiconducteur, ces niveaux ne coupent pas le niveau de Fermi. Il en résulte une bande interdite autour du niveau de Fermi. Pour un nanotube métallique, ces sous niveaux coupent le niveau de Fermi, la densité d'état autour du niveau de Fermi est alors constante et non nulle (Figure 2.6).



**Figure 2.6 : Dispersion unidirectionnelle approchée (gauche) et les densités d'états correspondantes (droite) d'un nanotube simple paroi (SWNT) métallique (a) et semiconducteur (b) près du niveau de Fermi.  $E_0=2h v_F/d_t$  où  $v_F$  est la vélocité de Fermi et  $d_t$  le diamètre du tube. D'après Saito *et al.*<sup>91</sup>.**

Les propriétés électroniques particulières des nanotubes de carbone simple paroi métalliques sont dues au confinement des électrons à la circonférence du tube qui n'autorise leur mouvement que dans deux directions le long de l'axe du tube. Ceci réduit les possibilités de diffusion responsables de la résistance électrique dans le nanotube. La diffusion réduite ainsi que l'absence d'électromigration due à la stabilité des liaisons  $sp^2$  permettent aux nanotubes métalliques de supporter des densités de courant de  $10^9$  A/cm<sup>2</sup> sans être détruits<sup>92</sup>, ce qui est entre vingt et trente fois plus grand que la densité de courant supportée par le cuivre ou l'aluminium.

Considérons un nanotube métallique connecté à deux électrodes métalliques. En l'absence de toute diffusion, lorsque le transport des électrons dans le nanotube est balistique, la conductance du système à une dimension est donnée par l'équation de Landauer<sup>93</sup> :

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_i^N T_i \quad \text{Eq. 2.1}$$

où  $2e^2/h$  est le quantum de conductance et  $T_i$  le facteur de transmission de chacun des canaux de conduction du tube qui sont les sous niveaux croisant le niveau de Fermi. Dans notre hypothèse d'un transport balistique, la transmission est totale ( $T_i = 1$ ) et la résistance au transport des électrons proches du niveau de Fermi  $R=1/G=h/4e^2$  est donnée par l'équation Eq. 2.1 où  $N = 2$ , puisque deux bandes croisent le niveau de Fermi, et vaut environ 6,5 k $\Omega$ . Cette résistance provient de la non concordance entre le nombre de canaux de conduction du nanotube et le nombre de canaux de conduction des électrodes métalliques le contactant<sup>5</sup>.

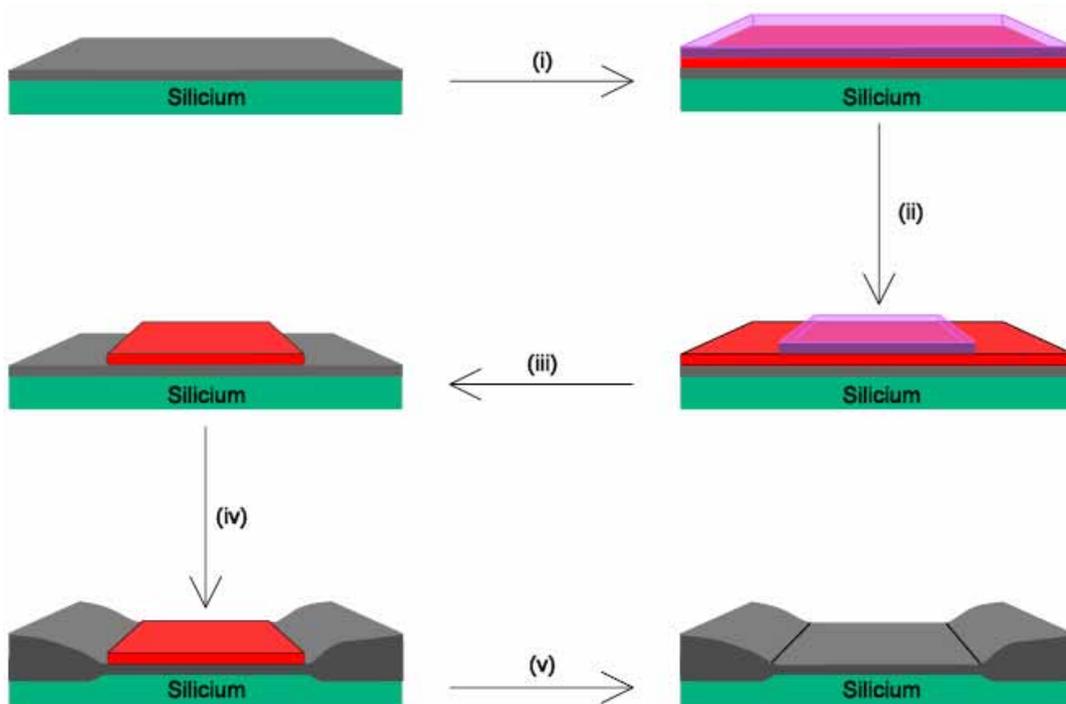
Cette résistance est la seule rencontrée dans le nanotube par les électrons. Le nanotube constitue donc en quelque sorte une électrode supérieure idéale dans notre cas, à condition de disposer d'un nanotube métallique. Or à ce jour, aucune méthode ne permet de synthétiser uniquement des nanotubes métalliques. Cependant, des travaux récents présentent des méthodes de tri sélectif des nanotubes en solution<sup>94-96</sup>, il est donc possible que dans un avenir très proche, des sources de nanotubes uniquement métalliques ou uniquement semiconducteurs existent. Dans notre cas, nous utiliserons soit des fagots composées de plusieurs nanotubes et contenant statistiquement des nanotubes métalliques, soit des tubes isolés dont un tiers au maximum des tubes utilisés seront alors métalliques. La résistance de ce type d'objet reste inférieure à celle d'un polymère conducteur.

### 2.1.3. Connecter le nanomonde.

Un des problèmes majeurs de ce travail est de pouvoir connecter un objet de quelques nanomètres à des électrodes macroscopiques. En effet, la monocouche étant greffée directement sur le silicium celle-ci se trouvera au fond d'une tranchée creusée dans l'oxyde. Or pour que le nanotube de carbone puisse reposer sur celle-ci, l'oxyde au voisinage de la tranchée doit, dans le cas idéal, être de la même épaisseur que la monocouche et dans le pire des cas être suffisamment fin pour permettre au nanotube de toucher la monocouche tout en restant accessible pour être connecté à une électrode d'or.

D'un autre côté, pour que ces électrodes d'or soient exploitables à un moment à l'échelle macroscopique, elles doivent reposer sur un oxyde épais de façon à ce qu'il n'existe pas de courant de fuite entre ces dernières et le substrat de silicium. Les courants de fuites sont des courts-circuits dus au passage d'électrons à travers la couche d'oxyde isolante du fait du champ électrique appliqué. Les électrons passent principalement par des défauts dans la couche d'oxyde.

La technologie couramment utilisée pour faire cohabiter des oxydes fins et des électrodes macroscopiques sur un même dispositif est la technologie dite LOCOS pour LOCAL Oxidation of Silicon. Elle consiste à faire croître localement l'oxyde épais sur lequel seront déposées les électrodes macroscopiques en conservant des zones d'oxyde fin (Figure 2.7).



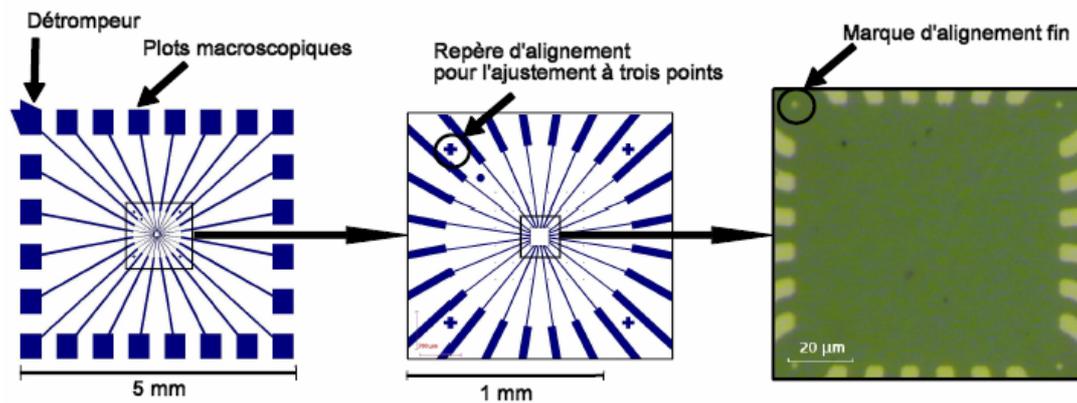
**Figure 2.7 : Fabrication simplifiée d'un oxyde local (LOCOS) à partir d'un oxyde fin. (i) Dépôt d'un couche de nitrure de silicium (rouge) et d'une résine photosensible (violet). (ii) exposition et développement de la résine (iii) gravure du nitrure de silicium et lift off. (iv) croissance thermique de l'oxyde dans les zones non masquées. (v) gravure sélective de la couche de nitrure de silicium.**

Cette technologie étant complexe dans sa mise en pratique et demandant des moyens de microfabrication que nous n'avions pas à notre disposition, elle n'a pu être utilisée dans notre cas. Elle a cependant inspiré notre réflexion lors de l'élaboration de notre dispositif.

## 2.2 Procédé de fabrication.

### 2.2.1. Généralités.

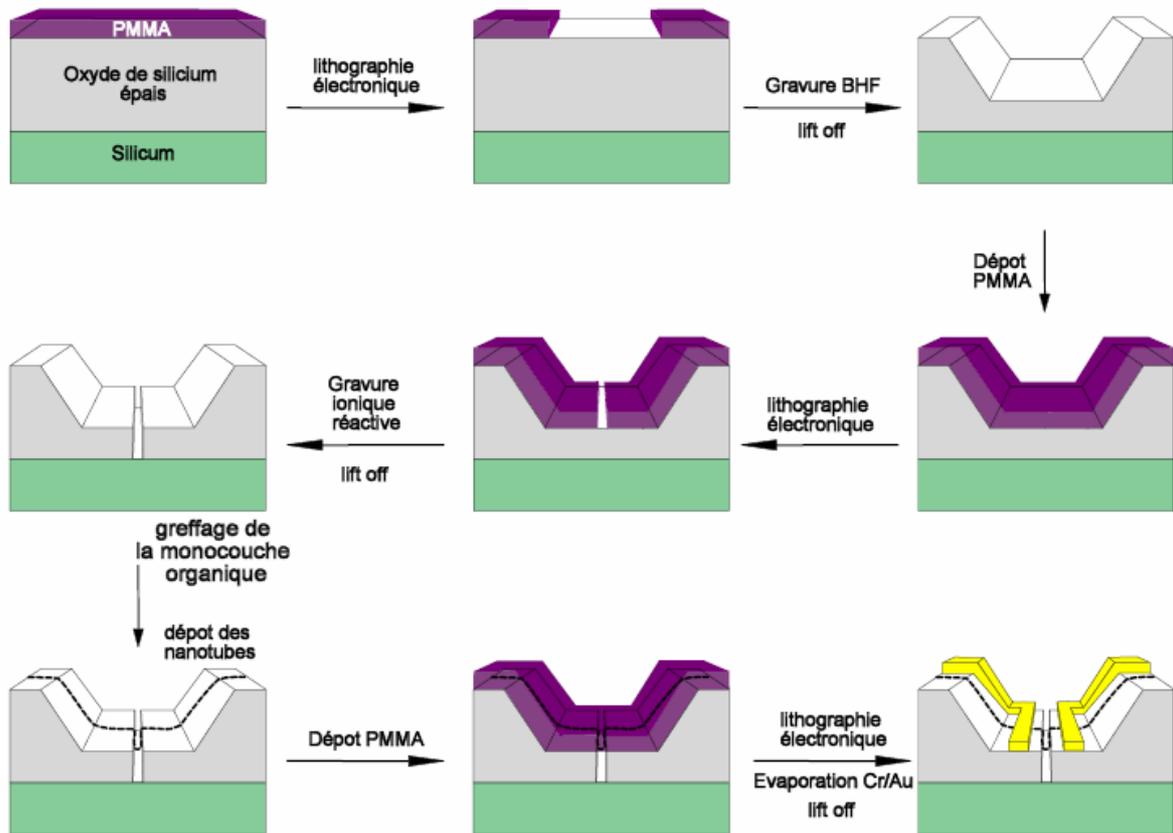
Partant d'un wafer de silicium <100> de type p+ dégénéré, recouvert d'un oxyde épais (250 nm ou 160 nm selon le lot considéré), on réalise un ensemble de puces dites 6x6 qui comportent un ensemble d'électrodes macroscopiques et des repères d'alignement pour les étapes de lithographie électronique ultérieures (Figure 2.8).



**Figure 2.8 : Puce 6x6 et champ de 100μmx100μm.**

On remarque sur ces puces deux types de repères : (i) quatre grosses croix, formant une zone de 1mmx1mm autour de la zone de travail de 100μmx100μm et qui permettent d'ajuster grossièrement la puce et de repérer la zone de travail sans l'irradier, (ii) quatre autres repères, à l'intérieur de la zone de travail, permettent le réaligement précis de la puce d'une lithographie à l'autre. La zone de 100μmx100μm correspond au champ d'observation du microscope électronique à un grossissement de 800x.

Ne pouvant utiliser la technologie LOCOS, nous avons choisi de réaliser un dispositif en double tranchée dans un oxyde épais (Figure 2.9). Dans un premier temps, la silice de 150 nm d'épaisseur est dissoute localement grâce à un masque de PMMA et une gravure humide dans un bain de BHF. Afin de conserver une épaisseur d'oxyde suffisante pour pouvoir amener les électrodes d'or au fond de cette première tranchée, la gravure par l'acide fluorhydrique doit être calibrée. Lorsque cette première étape est réalisée, on obtient des régions d'oxyde fin au milieu d'un oxyde épais. Un second dépôt de PMMA est réalisé et une seconde tranchée plus petite est lithographiée au milieu de la première. La silice est alors gravée par gravure ionique réactive jusqu'à atteindre le silicium. La monocouche est alors greffée et les étapes de synthèse de l'édifice réalisées. Les nanotubes sont ensuite déposés sur la surface et connectés aux électrodes macroscopiques. Pour cela, des électrodes fines sont fabriquées entre les nanotubes et les électrodes préexistantes de la puce.



**Figure 2.9 : Procédé lithographique mis en oeuvre pour obtenir une structure en double tranchée.**

On notera que l'utilisation de la gravure humide par le BHF est isotrope en l'absence de masque de PMMA et offre ainsi un profil qui ne posera pas de problème d'ombrage au moment de l'évaporation des électrodes métalliques. Une gravure sèche, qui est elle anisotrope car essentiellement physique, aurait des problèmes d'ombrage.

### 2.2.2. Caractérisation de la gravure humide BHF.

Afin d'obtenir une épaisseur d'oxyde reproductible au fond de la première tranchée, deux paramètres doivent être connus, la vitesse de dissolution de la silice et son épaisseur exacte. Pour cela, six tranchées de largeur variable et de 30  $\mu\text{m}$  de long sont ouvertes dans un masque de PMMA par lithographie électronique (Figure 2.11). Plusieurs puces ont ainsi été préparées et plongées dans un bain de BHF qualité ULSI durant des durées comprises entre une et trois minutes. La puce est ensuite plongée dans un bain d'eau MilliQ durant une minute. Le masque de PMMA est dissous dans un bain de trichloroéthylène chaud. Les tranchées sont ensuite observées par AFM en mode tapping. On détermine ainsi une vitesse moyenne de gravure. Le profil de la tranchée obtenue est trapézoïdal dans la plupart des cas, indiquant une certaine isotropie de la gravure de la silice. On détermine alors également la pente  $p$  de la tranchée (Figure 2.10).

L'étude de la pente de la tranchée est importante. En effet, nous allons chercher à amener des électrodes métalliques au fond de cette première tranchée. Pour que ces électrodes ne présentent pas de défauts ou de ruptures, cette pente doit être faible, cependant, plus la  $p$  est faible, plus la tranchée sera ouverte. Or une tranchée trop ouverte diminue la quantité de motifs envisageables sur une puce.

L'ensemble de ces manipulations a été réalisé sur deux oxydes différents. Un oxyde de 250 nm d'épaisseur et un oxyde de 160 nm d'épaisseur. Les différentes mesures sont reportées ci-dessous (Figure 2.12).

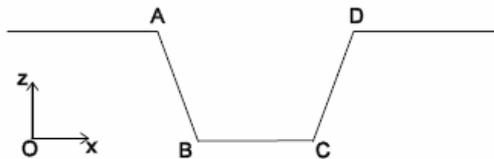


Figure 2.10 : profil de la tranchée obtenue par gravure BHF.

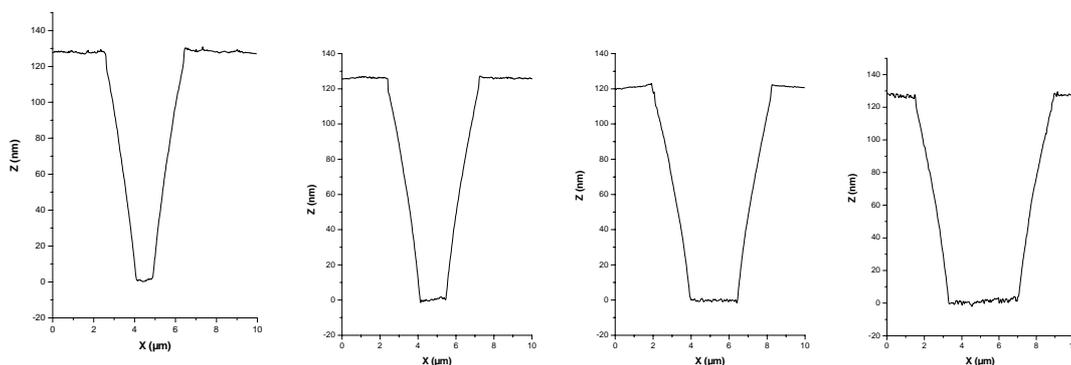
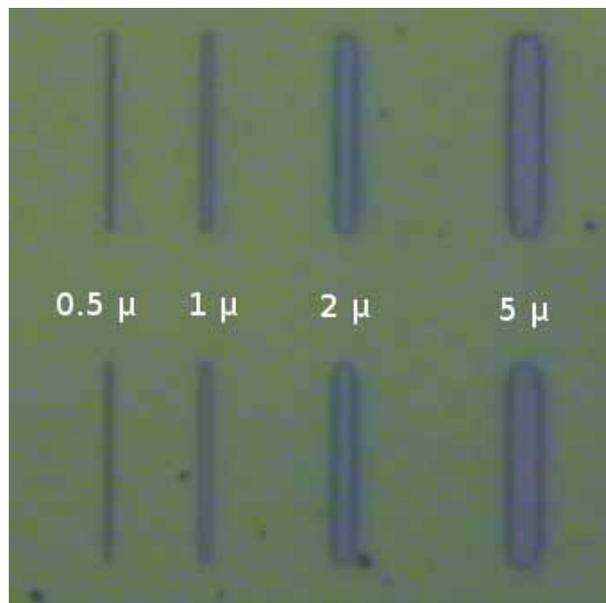
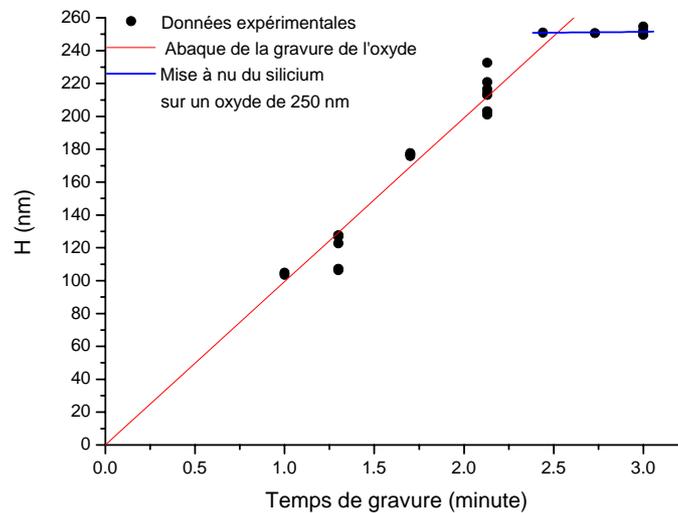


Figure 2.11 : Motif lithographié pour l'étude de la gravure de l'oxyde et profils AFM des tranchées obtenues après 1 minute et 18 secondes de gravure dans le BHF.

---

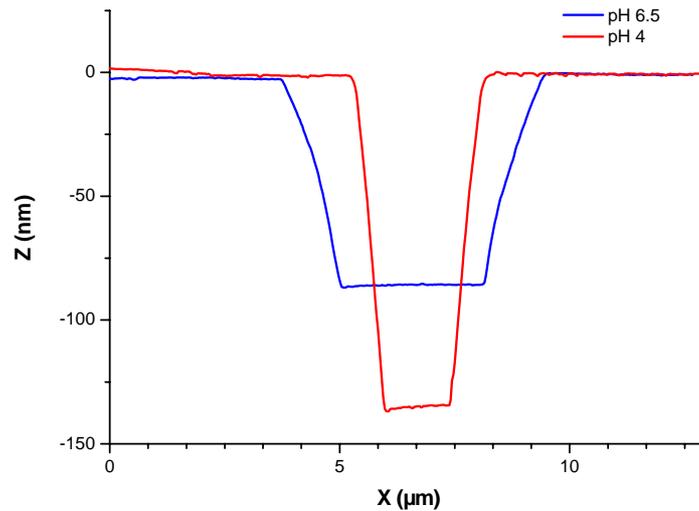
La vitesse de gravure déduite de ces mesures est de  $99 \pm 1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  qui correspond à celle communément acceptée dans la littérature <sup>97</sup> à température ambiante. Il est également intéressant de noter que la solution d'acide fluorhydrique tamponnée dissout sélectivement la silice. C'est donc cette méthode que nous utiliserons pour déterminer l'épaisseur de silice présente au départ sur notre wafer.



**Figure 2.12 : Abaque de vitesse de gravure de l'oxyde par une solution d'acide fluorhydrique tamponné.**

Nous avons de plus étudié l'influence du pH de la solution de gravure. Ce point est intéressant car au cours du temps, le pH de la solution commerciale peut varier. Une solution de BHF commerciale est un mélange 7 : 1 de fluorure d'ammonium 40% et d'acide fluorhydrique à 48% ; classiquement son pH est de 4. Nous avons donc augmenté le pH jusqu'à 6,5 par ajout d'ammoniac 23%, le pH étant contrôlé par papier pH. Une puce est exposée une minute à ce mélange. On obtient un ralentissement de la gravure, ainsi qu'un élargissement de la gravure. En effet, si la tranchée finale est moins profonde, elle est aussi plus large, ce qui signifie que la gravure latérale a accéléré, lorsque la gravure horizontale ralentissait. On remarquera que le BHF utilisé pour cette étude provient d'un flacon non entamé. Ce qui peut expliquer la gravure plus rapide ( $130 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) par le BHF commercial.

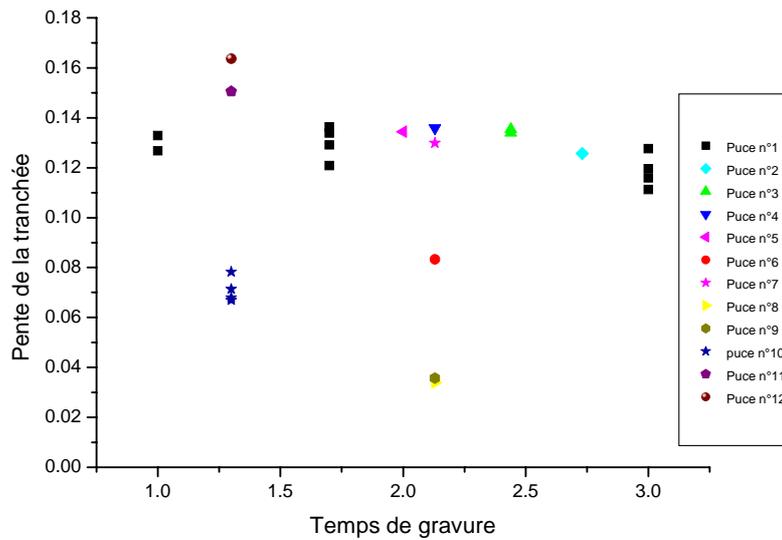
L'influence du pH sur la vitesse de gravure et le profil de la tranchée obtenue nous invite à être particulièrement attentif à la solution utilisée pour la gravure de la première tranchée. Cette étape est donc réalisée en salle blanche, en utilisant une solution de BHF ULSI commerciale. De plus la gravure est calibrée avant chaque série de manipulation. Ceci permet également de déterminer l'épaisseur de la silice utilisée pour graver la double tranchée.



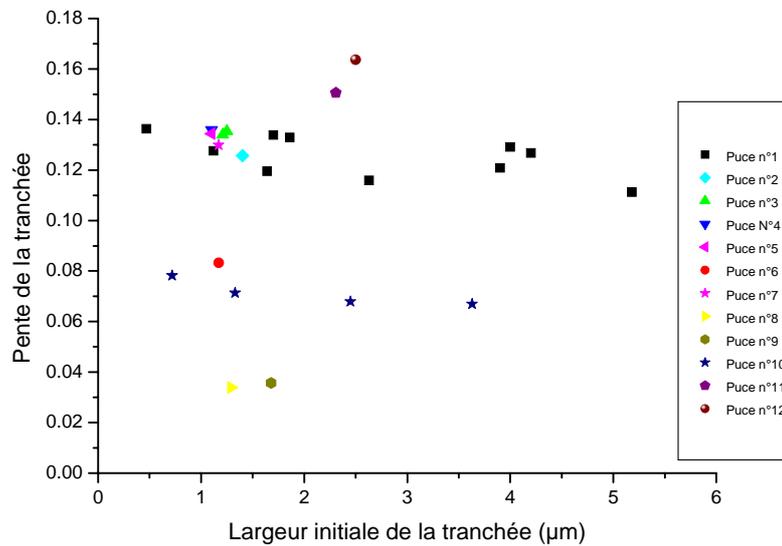
**Figure 2.13 : Influence d'une augmentation du pH sur la gravure de la silice par du BHF commercial.**

Le profil trapézoïdal de la tranchée obtenue est quant à lui plus particulier. En effet la pente de la tranchée est peu reproductible sur l'ensemble des manipulations réalisées. Elle ne dépend en tout cas, ni du temps de gravure, ni de la largeur initiale de la tranchée (Figure 2.14). Elle dépend en fait totalement de l'état de surface et du mouillage du masque de PMMA par la solution de BHF.

Cependant, la pente de la tranchée semble être reproductible sur une courte période de temps, les puces n°1 à n°7 ayant été réalisées sur une même campagne, les autres puces ayant été réalisés en trois autres campagnes réalisées chacune à un mois d'écart (puces 8 et 9, puis puce 10 et enfin puces 11 et 12). Un facteur qui n'a pu être pris en compte pour analyser cette évolution est le pH exact de la solution de gravure. En effet, cette mesure nécessite l'utilisation d'électrodes spécifiques résistante à l'acide fluorhydrique. Or, l'étude de l'influence du pH sur la vitesse de gravure montre également une variation dans la pente de la tranchée ( $p = 0,17$  à pH 6,5 et  $p = 0,06$  à pH 4). Une étude intéressante à réaliser serait donc l'étude fine de l'influence du pH sur le profil.



(a)



(b)

**Figure 2.14 : valeur de  $p$  en fonction (a) du temps de gravure, (b) de la largeur initiale de la tranchée.**

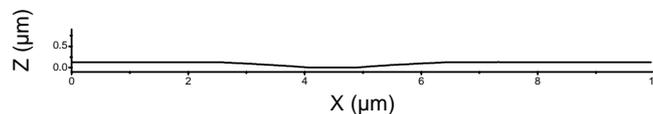
Enfin, il faut noter que la cinétique de gravure par l'acide fluorhydrique tamponné dépend de la qualité de la silice. Il a été montré que le taux de gravure augmente lorsque des défauts sont intentionnellement formés dans la silice par irradiation d'électrons ou d'ions.<sup>98</sup>. De même, le taux de gravure peut varier selon la méthode de croissance de l'oxyde (Tableau 2.1).

Méthode de croissance de l'oxyde	Taux de gravure dans le BHF.
Thermique à 1100°C en présence de vapeur	62,0 nm/min
PECVD (déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma)	120,0-200,0 nm/min

**Tableau 2.1 : Variation du taux de gravure d'un mélange BHF en fonction de la méthode de croissance de l'oxyde, d'après Bühler et al.<sup>97</sup>**

Ceci peut aussi expliquer les variations observées dans le profil des tranchées, les différents échantillons provenant de lots différents.

Quoiqu'il en soit, la pente de la tranchée reste toujours faible, ceci permet d'envisager le dépôt d'électrodes métalliques dans le fond de la tranchée, sans que la morphologie du substrat n'induisse de rupture. Afin de s'en persuader, nous avons représenté une tranchée avec un rapport d'échelle de un pour un (Figure 2.15).



**Figure 2.15 : Représentation d'une tranchée avec un rapport d'échelle de un pour un.**

### 2.2.3. Réalisation du dispositif sur une puce portant des électrodes macroscopiques.

Nous allons maintenant détailler les différentes étapes de fabrication du dispositif. Dans le champ de 100μm par 100μm d'une puce portant une photolithographie 6x6, 6 tranchées de 2μm de large et 30μm de long sont ouvertes dans un masque de PMMA par lithographie électronique. Cette première étape est contrôlée par microscopie optique (Figure 2.16).

La puce est ensuite plongée dans un bain de BHF durant 1 minute 18 secondes, puis rincée 1 minute dans un bain d'eau. Le masque de PMMA est alors enlevé dans un bain de trichloroéthylène et la puce séchée par un balayage d'azote. La profondeur de la tranchée est contrôlée par AFM en mode tapping sur toutes les tranchées.

---

Un nouveau masque de PMMA est déposé par spin coating sur la puce et une tranchée de 500 nm de large est ouverte au centre de cinq des six tranchées. La sixième tranchée est conservée intacte pour évaluer d'éventuels courants de fuite à travers l'oxyde restant au fond de la première tranchée. Une fois les tranchées ouvertes dans la résine, la silice est gravée jusqu'au silicium par gravure ionique réactive. Cette gravure est réalisée en deux étapes, tout d'abord une gravure courte dans un plasma d'oxygène afin de nettoyer le fond de la tranchée ouverte dans le masque de PMMA, puis une gravure dans un plasma d'hexafluorure de soufre pour graver la silice. Ces deux gravures sont réalisées sous une pression de  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa. L'enceinte est nettoyée par un pompage de quelques minutes entre les deux gravures. Le masque de PMMA est ensuite rapidement supprimé dans un bain d'acétone chaud sous ultrasons (60 % de la puissance nominale 2x40 W). Les doubles tranchées ainsi formées dans la silice sont imagées par AFM en mode tapping. L'ensemble du procédé ainsi que des exemples d'analyses sont présentés dans la Figure 2.16.

Au cours de ce procédé, un certain nombre de défauts possibles sont apparus. Le défaut majeur est une gravure par l'acide fluorhydrique mal résolue. Il apparaît que ce phénomène se produit principalement avec des masques de PMMA préparés longtemps avant la gravure humide, parfois plusieurs semaines à l'avance. Afin de limiter ce phénomène, on utilisera donc des résines électrosensibles fraîchement déposées.

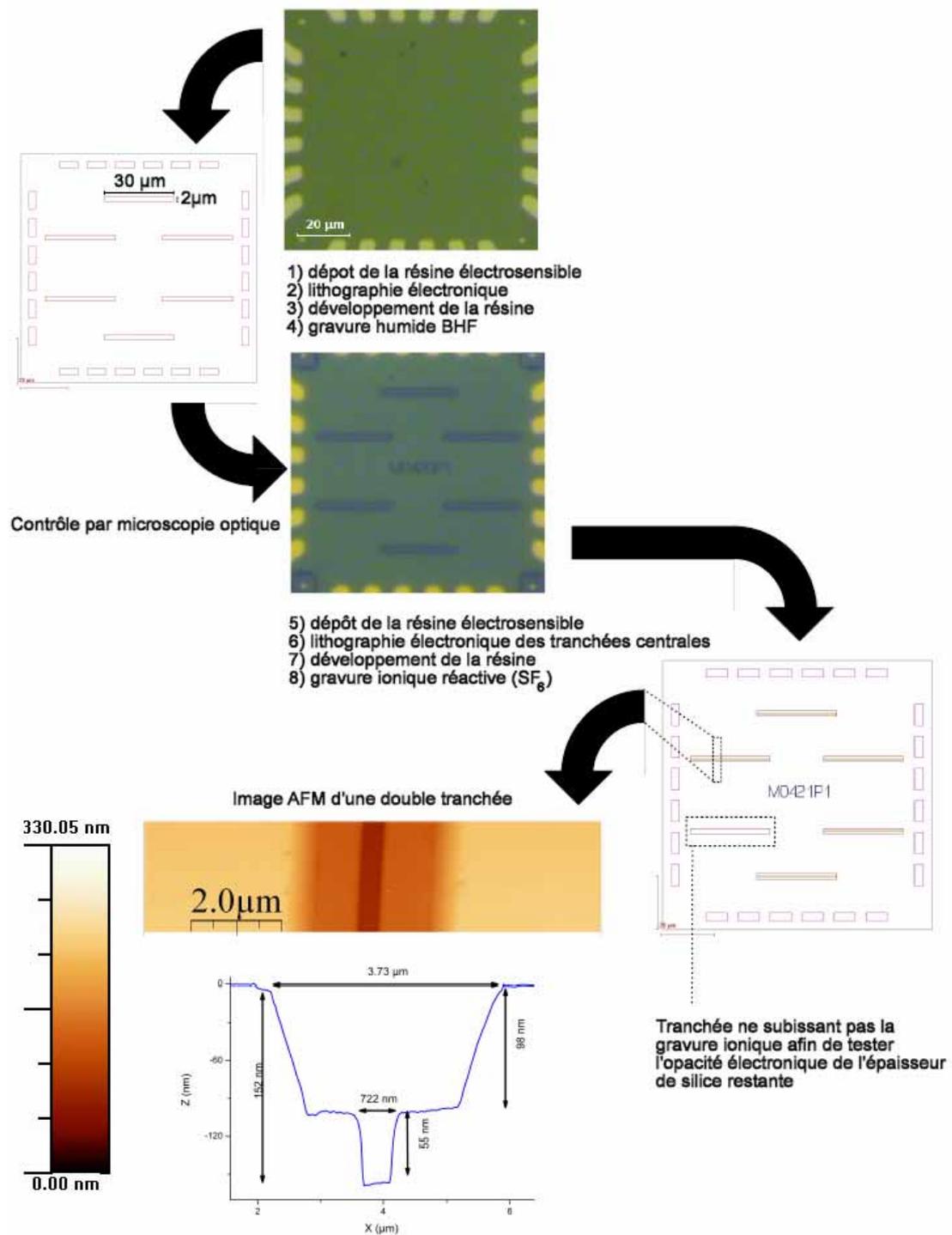


Figure 2.16 : Résumé du procédé de fabrication des doubles tranchées et exemples d'analyses pratiquées à chaque étape.

---

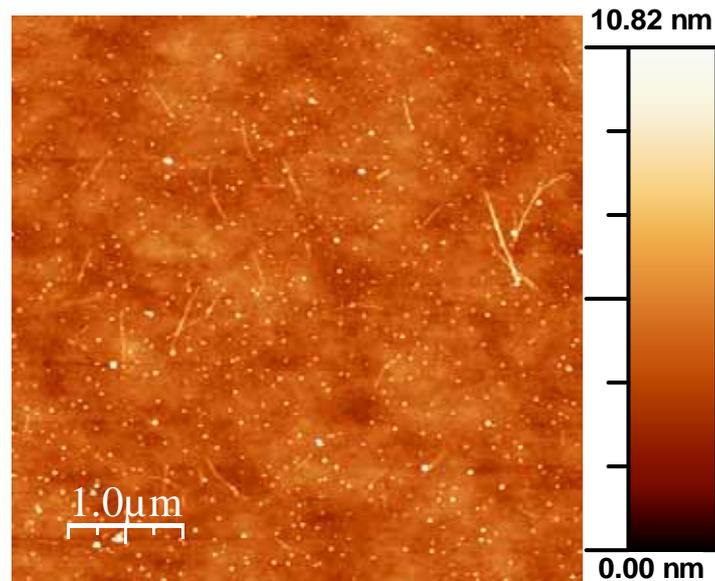
#### 2.2.4. Dépôt et connexion des nanotubes de carbone.

La double tranchée étant préparée nous avons tenté de préparer un dispositif de référence dans lequel la monocouche organique n'est pas déposée. Ce dispositif présente l'intérêt d'isoler les éventuels phénomènes liés au dispositif lui-même et non à la monocouche greffée au fond de la tranchée. De plus, nous aurons dans ce cas précis une corde de nanotubes reposant sur un oxyde natif, et les propriétés de ce dispositif sont peu documentées.

Les nanotubes simple paroi sont déposés à partir d'une suspension dans le dichloroéthane. Les nanotubes sont peu solubles dans ce solvant et afin d'utiliser une suspension la plus homogène possible, elle est passée aux ultrasons (1h00 à 20% de puissance puis 5 minutes 100% de puissance – puissance du bain : 120 W). Une goutte de la suspension est prélevée à la pipette pasteur et déposée sur la puce. La goutte reste ainsi trente secondes puis est soufflée à l'azote. Ce soufflage permet une élimination du solvant avant son évaporation complète. En effet, si on laisse la goutte de solvant s'évaporer le retrait du bord de la goutte contamine la surface. Cette opération de dépôt est répétée plusieurs fois.

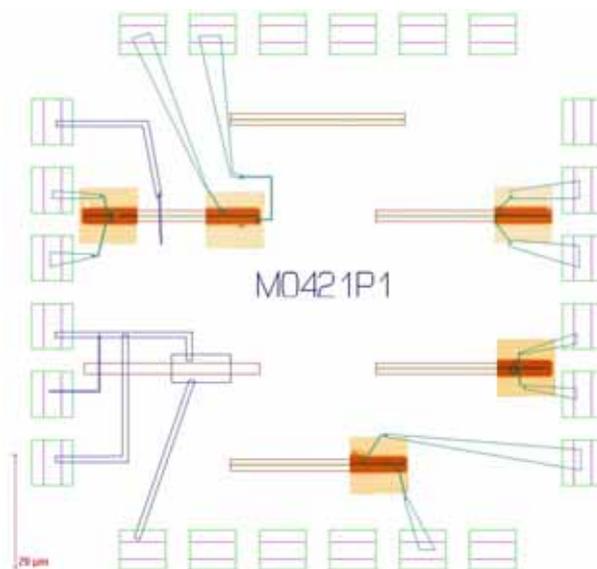
Ce dépôt est aléatoire. Nous avons choisi dans un premier temps de ne pas utiliser de pistes silanisées afin de ne pas augmenter le nombre d'étapes déjà important du procédé.

Ce dépôt est tout d'abord réalisé sur un morceau de silice vierge, cette surface est analysée par AFM afin d'évaluer la densité du dépôt (Figure 2.17). Une fois les bonnes conditions de dépôt déterminées, à savoir le nombre de gouttes qui conduit à une densité de tubes raisonnable sur la surface, le même mode opératoire est appliqué à la puce 6x6. Lors du dépôt des nanotubes sur la puce 6x6, les gouttes de suspension sont soufflées perpendiculairement aux tranchées afin de profiter d'un effet de peignage de nanotubes lors de leur dépôt.



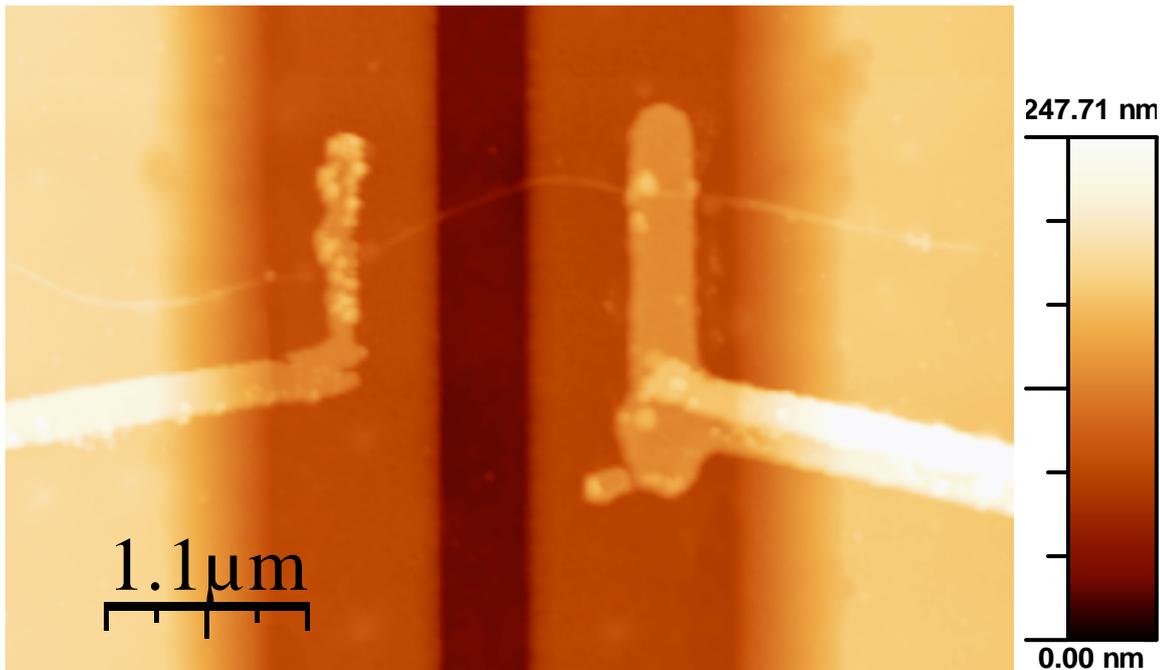
**Figure 2.17 : Image AFM d'un dépôt de nanotubes sur une surface de silice. Le dépôt réalisé ici est jugé suffisamment dense (surface 5μm\*5μm).**

Une fois le dépôt réalisé, chaque extrémité des cinq doubles tranchées est observée par AFM à la recherche d'un nanotube traversant la double tranchée. Cette observation est limitée aux extrémités des tranchées car les images obtenues devront être superposées au masque de lithographie. Les deux bords de la tranchée serviront donc à aligner le masque et les images (Figure 2.18).



**Figure 2.18 : Superposition du masque de lithographie électronique des électrodes métalliques et des images AFM des nanotubes traversant une double tranchée.**

Une résine photosensible est ensuite déposée sur la puce, le masque lithographié est développé et les électrodes évaporées (4 Å de chrome et 400 Å d'or). Après retrait du masque dans un bain de trichloroéthylène chaud, les électrodes sont contrôlées par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique (Figure 2.19). Parallèlement aux contacts des nanotubes on réalise sur la sixième tranchée témoin trois électrodes afin de tester l'opacité de la silice et d'évaluer d'éventuels courants de fuites.



**Figure 2.19 : Image AFM d'un nanotube connecté à deux électrodes d'or et traversant une double tranchée. La lithographie des électrodes d'or est ici sous exposée.**

### 2.3 Conclusion et perspectives.

Ce procédé comportant seize étapes dont trois réalignements de lithographie a conduit à une jonction verticale croisée entre une électrode inférieure de silicium et un fagot de nanotubes de carbone. Malheureusement, le rendement de ce procédé est très faible et un seul échantillon a pu être réalisé. Il n'a pas permis de mesure électrique, le contact entre les fagots de nanotubes et les électrodes métalliques offrant généralement une résistance trop importante (de l'ordre de la centaine de  $M\Omega$ ).

Cependant, ce travail est un premier pas vers un réseau organisé et dense de diodes moléculaires greffées sur silicium.

Le dépôt aléatoire des nanotubes et la multiplication des étapes handicapent ce procédé. Comme nous l'avons déjà dit, le dépôt aléatoire peut être remplacé par un dépôt sélectif sur des pistes silanisées. La multiplication des étapes nous a amené à faire d'autre choix technologiques, restant à tester.

Ainsi, S. LENFANT de l'IEMN de Lille a réalisé des puces spéciales permettant d'éliminer l'étape de gravure humide. Ces puces réalisées sur un oxyde fin de 10 nm comportent des électrodes macroscopiques déposées sur des plots d'oxyde épais. La différence de ce dispositif avec un LOCOS est le rapport d'aspect. Si dans un LOCOS, la zone entre l'oxyde fin et l'oxyde épais est en pente douce, dans notre système, la démarcation est abrupte. L'utilisation de tels systèmes devrait permettre de réaliser à court terme un dispositif qui fonctionne.

## Conclusion

---

L'industrie de la microélectronique est aujourd'hui face à des obstacles physiques qui marquent la fin de la technologie sur laquelle elle s'appuie depuis plus de cinquante ans. Le poids économique de cette industrie et la demande de produits toujours plus performants imposent le développement de technologies alternatives fiables à court terme. L'électronique moléculaire, qui propose d'exploiter les propriétés de transport électronique d'un nombre réduit de molécules, peut constituer une réponse.

Au cours des trois années qu'a duré le projet décrit ici, nous nous sommes attachés à démontrer la faisabilité d'un composant électronique hybride, c'est-à-dire exploitant le comportement des électrons dans une molécule organique complexe mais connectée à des électrodes macroscopiques classiques. Notre démarche a été double.

Dans une première partie, la faisabilité, selon une approche séquentielle montante, d'une monocouche complexe liée de façon covalente à un substrat de silicium hydrogéné a été démontrée. La liaison covalente silicium – carbone étant importante pour faciliter le transfert d'électrons entre l'électrode semiconductrice et la monocouche, nous avons particulièrement porté attention à la stabilité du substrat au cours des différents traitements de surface.

Partant d'un substrat de silicium classique, couvert d'une couche de passivation d'oxyde native, nous avons réalisé des surfaces de silicium terminées hydrogène atomiquement planes et, dans un premier temps, greffé des monocouches simples, composées de chaînes alkyles courtes (six ou sept carbones) selon deux modes de greffages : soit par simple activation thermique, soit par réduction électrochimique d'halogénures sur une électrode de silicium hydrogéné. L'analyse des monocouches obtenues suivant ces modes de fabrication a montré que les meilleurs résultats étaient obtenus par la voie thermique.

La seconde étape a consisté en l'étude du greffage de produits bifonctionnels afin de disposer d'une monocouche portant un groupement chimique réactif en bout de chaîne ; ces monocouches fonctionnalisées constituant le point de départ de la construction d'un édifice complexe de type  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$  *via* des réactions classiques de la chimie organique. Les premières molécules bifonctionnelles testées sont les alcènes fonctionnalisés en position  $\omega$  greffés par voie thermique. L'utilisation de fonction acide en position  $\omega$  s'est montrée aléatoire ; alors qu'une chaîne de onze carbones oxyde peu le substrat, une chaîne à six carbones l'oxyde fortement. Nous avons donc introduit un groupement réactif *a priori* inerte vis-à-vis de la surface, en l'occurrence un ester N-succinimidyle. L'analyse des couches ainsi obtenues a montré que la gêne stérique occasionnée par le groupement protecteur menait à une couche peu dense. Les seconds composés bifonctionnels testés sont les dihalogénures greffés par voie électrochimique. La compacité des couches obtenues est bien meilleure, le groupement terminal ayant un encombrement stérique bien moins important.

---

Certaines monocouches fonctionnalisées ont permis la construction d'édifices moléculaires complexes *via* des réactions chimiques simples telles que l'estérification ou l'amidification. La compacité de la couche a alors montré son importance, des monocouches trop peu denses, comme c'est le cas pour l'ester de N-succinimidyle, ayant conduit à une réoxydation inacceptable du silicium sous jacent.

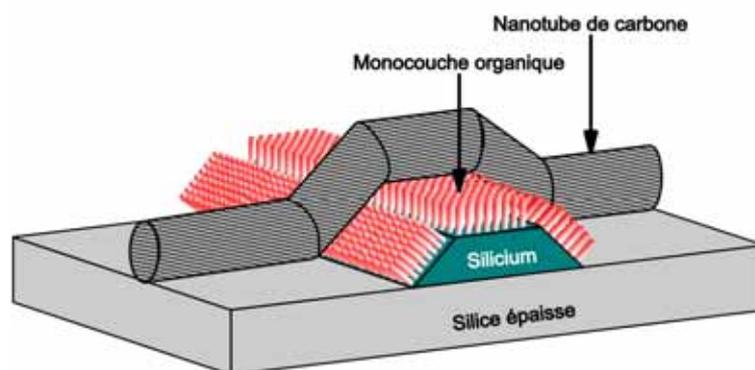
La réactivité des monocouches obtenues par électrogreffage de composés dihalogénés de type 1-chloro,  $\omega$ -iodoalcane reste à mettre en évidence, mais la qualité des couches obtenues laisse présager de bon résultats.

Dans une seconde partie du travail, une approche descendante a été suivie pour concevoir, sur une puce de silicium classique, un dispositif permettant d'accueillir la monocouche et de la connecter à des électrodes macroscopiques.

Le design choisi est une jonction croisée verticale silicium / molécule / nanotube de carbone placée au fond d'une double tranchée réalisée dans un oxyde de silicium épais. Le procédé menant à la réalisation de ce dispositif comporte seize étapes dont trois réalignements de lithographie électronique et nécessite la calibration de deux étapes de gravure.

La complexité de ce procédé qui reflète la difficulté de relier des objets nanométriques à des électrodes macroscopique, ne nous a pas permis à ce jour de réaliser de mesures électriques sur les édifices réalisés dans la première partie. L'utilisation de puces passivées par un oxyde fin mais portant des électrodes macroscopiques déposées sur un oxyde épais pourra constituer une amélioration du procédé en le raccourcissant.

Une autre approche pourra faire appel à des nanofils de silicium construit sur un oxyde épais grâce à l'utilisation de la technologie SOI (Silicon On Insulator). De tels objets représentent certes un intérêt technologique, mais ils sont aussi de formidables objets d'études expérimentales, la fonctionnalisation de ces nanofils modifiant leurs états de surfaces et par la même leurs propriétés de transport électronique.<sup>99,100</sup>



### **Jonction croisée verticale composée d'un nanofil de silicium fonctionnalisé et d'un nanotube de carbone.**

La conception de composants électroniques à base de matériaux organique est une perspective d'avenir et les semiconducteurs minéraux, du fait du poids économique de cette industrie, ne sont pas près de disparaître. Dans cette optique, l'élaboration de dispositifs hybrides constitue un pont entre les deux technologies et une perspective d'évolution à long terme, ce qui en fait un champ d'exploration scientifique riche de promesses.

## Bibliographie.

---

- (1) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Molecular Electronics: Science and Technology*; New York Acad. Sci.: New York, 1998, Ed.
- (2) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541.
- (3) Allongue, P.; Henry de Villeneuve, C.; Morin, S.; Boukherroub, R.; Wayner, D. D. M. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4591
- (4) Buriak, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271
- (5) Avouris, P. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1026.
- (6) Muller, R. S.; Kamins, T. I. *Device Electronics for Integrated circuits*; John Wiley & Sons: New York, 1977, Ed.
- (7) Flam, F. *Science* **1993**, *260*, 290.
- (8) Likharev, K. K. *Proc. IEEE* **1999**, *87*, 606.
- (9) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- (10) Patrone, L.; Palacin, S.; Charlier, J.; Armand, F.; Bourgoïn, J. P.; Tang, H.; Gauthier, S. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*.
- (11) Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Science* **1997**, *278*, 252.
- (12) Kergueris, C.; Bourgoïn, J.-P.; Palacin, S.; Esteve, D.; Urbina, C.; Magoga, M.; Joachim, C. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12505.
- (13) Reichert, J.; Ochs, R.; Beckmann, D.; Weber, H. B.; Mayor, M.; Lohneysen, H. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 176804.
- (14) Zhou, C.; Deshpande, M. R.; Reed, M. A.; Il, L. J.; Tour, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 611.
- (15) Chen, J.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M. *Science* **1999**, *286*, 1550.
- (16) Joachim, C.; Gimzewsky, J. K. *Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 409.

- 
- (17) Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Cygan, M. T.; Dunbar, T. D.; Burgin, T. P.; Jones, L., II; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Science* **1996**, *271*, 1705.
- (18) Schönenberger, C. <http://www.unibas.ch/phys-meso/>; 2004
- (19) Ashwell, G. J.; Sambles, J. R.; Martin, A. S.; Parker, W. G.; Szablewski, M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 1374.
- (20) Martin, A. S.; Sambles, J. R.; Ashwell, G. J. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 218.
- (21) Geedes, N. J.; Sambles, J. R.; Martin, A. S. *Adv. Mat. Opt. Elec.* **1995**, *5*, 305.
- (22) Metzger, R. M.; Chen, B.; Höpfener, U.; Lakshmikantham, M. V.; Vuillaume, D.; Kawai, T.; Wu, X.; Tachibana, H.; Hughes, T. V.; Sakurai, H.; Baldwin, J. W.; Hosch, C.; Cava, M. P.; Brehmer, L.; Ashwell, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10455.
- (23) Vuillaume, D.; Chen, B.; Metzger, R. M. *Langmuir* **1999**, *15*, 4011.
- (24) Krzeminski, C. Thèse, Université de Lille I, 2001.
- (25) Lenfant, S.; Krzeminski, C.; Delerue, C.; Allan, G.; Vuillaume, D. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 741.
- (26) Lenfant, S. Thèse, Université Lille 1, 2001.
- (27) Chen, J.; Wang, W.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Price, D. W.; Tour, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *21*, 1224.
- (28) Guisinger, N. P.; Greene, M. R.; Basu, R.; Baluch, A. S.; Hersam, M. C. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 55.
- (29) Guisinger, N. P.; Basu, R.; Greene, M. R.; Baluch, A. S.; Hersam, M. C. *Nanotechnol.* **2004**, *15*, S452.
- (30) Rakshit, T.; Liang, G.-C.; Ghosh, A. W.; Datta, S. *Nano Lett.* **2004**, ASAP.
- (31) Selzer, Y.; Salomon, A.; Cahen, D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10432.
- (32) Webb, L. J.; Nathan, S. L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5404.
- (33) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
-

- (34) Kern, W. *Semicond. Int* **1984**, 94.
- (35) Burrows, V. A.; Chabal, Y. J.; Higashi, G. S.; Raghavachari, K.; Christman, S. B. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 998.
- (36) Chabal, Y. J. *Springer Ser. Surf. Sci.* **1988**, 10, 109.
- (37) Chabal, Y. J.; Higashi, G. S.; Raghavachari, K.; Burrows, V. A. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1989**, 7, 2104.
- (38) Chabal, Y. J. *Surf. Sci.* **1986**, 168, 594.
- (39) Yablonovitch, E.; Allara, D. L.; Chang, C. C.; Gmitter, T.; Bright, T. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 249.
- (40) Trucks, G. W.; Raghavachari, K.; Higashi, G. S.; Chabal, Y. J. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 504.
- (41) Higashi, G. S.; Chabal, Y. J.; Trucks, G. W.; Raghavachari, K. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 656.
- (42) Higashi, G. S.; Chabal, Y. J.; Trucks, G. W.; Raghavachari, K. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 656.
- (43) Pietsch, G. J.; Köhler, U.; Henzler, M. *J. Appl. Phys.* **1993**, 73, 4797.
- (44) Flidr, J.; Huang, Y. C.; Hines, M. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 6970.
- (45) Flidr, J.; Huang, Y.-C.; Newton, T. A.; Hines, M. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 5542.
- (46) Fu, J.; Zhou, H.; Kramar, J.; Silver, R.; Gonda, S. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 3014.
- (47) Hoffmann, P. M.; Vermeir, I. E.; Natarajan, A.; Searson, P. C. *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 1545.
- (48) MacLaren, D. A.; Curson, N. J.; Atkinson, P.; Allison, W. *Surf. Sci.* **2001**, 490, 285.
- (49) Roche, J. F.; Ramonda, M.; Thibaudau, F.; Dumas, P.; Salvan, F.; Allongue, P. *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1994**, 5, 291.
- (50) Ramonda, M.; Dumas, P.; Salvan, F. *Surf. Sci.* **1998**, 411, L839.
- (51) Wade, C.; Chidsey, C. E. D. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 1679.

- 
- (52) Wade, C. P.; Chidsey, C. E. D. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1679.
- (53) Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631.
- (54) Linford, M. R.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145.
- (55) Cicero, R.; Chidsey, C. E. D.; Lopinski, G. P.; Wayner, D. D. M.; Wolkow, R. A. *Langmuir* **2002**, 305.
- (56) Bansal, A.; Li, X.; Lauermann, I.; Lewis, N. S.; Yi, S. I.; Weinberg, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7225.
- (57) He, J.; Patitsas, S. N.; Preston, K. F.; Wolkow, R. A.; Wayner, D. D. M. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 508.
- (58) Boukherroub, R.; Morin, S.; Bensebaa, F.; Wayner, D. D. M. *Langmuir* **1999**, *15*, 3831.
- (59) Terry, J.; Linford, M. R.; Wigren, C.; Cao, R.; Pianetta, P.; Chidsey, C. E. D. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1056.
- (60) Terry, J.; Linford, M. R.; Wigren, C.; Cao, R.; Pianetta, P.; Chidsey, C. E. D. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 213.
- (61) Terry, J.; Mo, R.; Wigren, C.; Cao, R.; Mount, G.; Pianetta, P.; Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1997**, *133*, 94.
- (62) Cicero, R. L.; Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D. *Langmuir* **2000**, *16*, 5688.
- (63) Wojtyk, J. T. C.; Tomietto, M.; Boukherroub, R.; Wayner, D. D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1535.
- (64) Sung, M. M.; Kluth, G. J.; Yauw, O. W.; Maboudian, R. *Langmuir* **1997**, *13*, 6164.
- (65) Sieval, A. B.; Vleeming, V.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Langmuir* **1999**, *15*, 8288.
- (66) Allongue, P.; de Villeneuve, C. H.; Pinson, J.; Ozanam, F.; Chazalviel, J. N.; Wallart, X. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2791.
- (67) Hurley, P. T.; Ribbe, A. E.; Buriak, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11334.
- (68) Gurtner, C.; Wun, A. W.; Sailor, M. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 1966.
-

- (69) Sieval, A. B.; Linke, R.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1457.
- (70) Andrieux, C. P.; Gallardo, I.; Savéant, J. M.; Su, K.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 639.
- (71) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press: Boston, 1991, Ed.
- (72) Buriak, J. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271.
- (73) Sieval, A. B.; Demirel, A. L.; Nissink, J. W. M.; Linford, M. R.; van der Maas, J. H.; de Jeu, W. H.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Langmuir* **1998**, *14*, 1759.
- (74) Wojtyk, J. T. C.; Morin, K. A.; Boukherroub, R.; Wayner, D. D. M. *Langmuir* **2002**, *18*, 6081.
- (75) Wagner, P.; Nock, S.; Spudich, J. A.; Volkmuth, W. D.; Chu, S.; Cicero, R. L.; Wade, C. P.; Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D. *J. Struct. Bio.* **1997**, *119*, 189.
- (76) Cullis, A. G.; Canham, L. T.; Calcot, P. D. J. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 909.
- (77) Arima, K.; Endo, K.; Kataoka, T.; Oshikane, Y.; Inoue, H.; Mori, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 463.
- (78) Sieval, A. B.; van den Hout, B.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Langmuir* **2000**, *16*, 2987.
- (79) Seabaugh, A.; Brar, B.; Broekaert, T.; Morris, F.; van der Wagt, P.; Frazier, G. *Solid-State Electron.* **1999**, *43*, 1355.
- (80) Wold, D.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5549.
- (81) Heath, J. R.; Kuekes, P. J.; Snider, G. S.; Williams, R. S. *Science* **1998**, *280*, 1716.
- (82) Collier, C. P.; Wong, E. W.; Belohradsk&yacute;, M.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Kuekes, P. J.; Williams, R. S.; Heath, J. R. *Science* **1999**, *285*, 391.
- (83) Li, C.; Zhang, D.; Liu, X.; Han, S.; Tang, T.; Zhou, C.; Fan, W.; Koehne, J.; Han, J.; Meyyappan, M.; Rawlett, A. M.; Price, D. W.; Tour, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 645.
- (84) Kumar, A.; Abbott, N. A.; Kim, E.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 219.
- (85) Valentin, E.; Auvray, S.; Goethals, J.; Lewenstein, J.; Capes, L.; Filoramo, A.; Ribayrol, A.; Tsui, R.; Bourgoïn, J.-P.; Patillon, J.-N. *Microelec. Engin.* **2002**, *61-62*, 491.

- 
- (86) NATO Science Series *Molecular Nanowires and Other Quantum Objects*, 2004, Ed. Alexandrov, A. S., Demsar, J., Yanson, I. K.
- (87) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56.
- (88) Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature* **1992**, *358*, 220.
- (89) Endo, M.; Takeuchi, K.; Igarashi, S.; Kobori, K.; Shiraishi, M.; Kroto, H. W. *J. Phys. Chem. Sol.* **1993**, *54*, 1841.
- (90) Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 49.
- (91) Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes*; Imperial College Press: London, 1998, Ed.
- (92) Yao, Z.; Kane, C. L.; Dekker, C. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2941.
- (93) Imry, Y.; Landauer, R. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, S306.
- (94) Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; McLean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N. G. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 338.
- (95) Chattopadhyay, D.; Galeska, I.; Papadimitrakopoulos, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3370.
- (96) Chen, Z.; Du, X.; Du, M. H.; Rancken, C. D.; Cheng, H. P.; Rinzler, A. G. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1245.
- (97) Bühler, J.; Steiner, F.-P.; Baltes, H. *J. Micromech. Microeng.* **1997**, R1.
- (98) Bell, G.; Hoepfner, J. *Etching for pattern definition*; Electrochemical Society: Princeton, New Jersey, 1976, Ed. Hughes, H. G., Rand, M. J.
- (99) Fujii, H.; Kanemaru, S.; Matsukawa, T.; Itoh, J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3986.
- (100) Fujii, H.; Kanemaru, S.; Matsukawa, T.; Itoh, J. *Jap. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 7237.
-



## Annexes

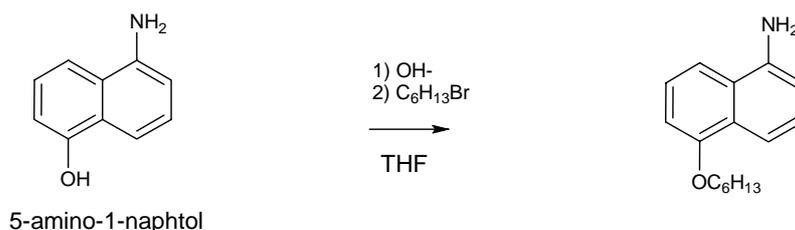
---

### 1 Synthèse de différentes molécules de type $\pi$ - $\sigma$ en vue de la construction de monocouches $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ .

Sur la base de groupements  $\pi$  identifiés grâce aux calculs de liaisons fortes autocohérentes, trois molécules de type  $\sigma$ - $\pi$  ont été synthétisées au laboratoire LPME de l'université de Cergy-Pontoise dirigé par le Pr. Chevrot pour compléter l'édifice  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$  à partir d'une monocouche terminée acide ou ester N-succinimidyle. Nous reportons ici leurs principes de synthèse.

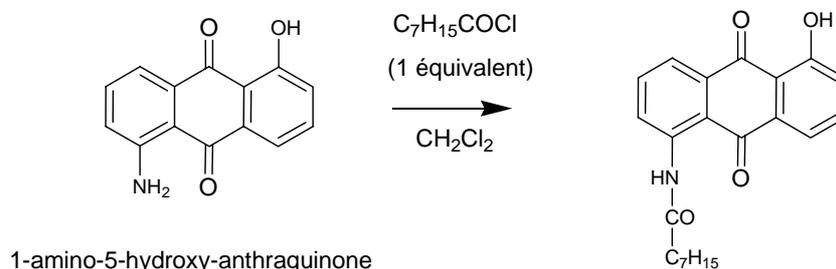
#### 1) 5-(hexyloxy)-1-aminonaphtalene :

Cette molécule est synthétisée à partir du 5-amino-1-naphtol *via* une réaction de substitution nucléophile d'un bromure d'alkyle sur le 5-amino-1-naphtol en milieu basique permet de fixer la chaîne carbonée sur la molécule conjuguée. La différence d'acidité entre le groupement naphtol et le groupement aminonaphtalene permet, en choisissant une base telle que la soude, de former préférentiellement l'alcoolate. Le groupement amine libre permet le couplage ultérieur sur une monocouche terminée acide carboxylique ou ester. Le rendement de la synthèse est de 45%.



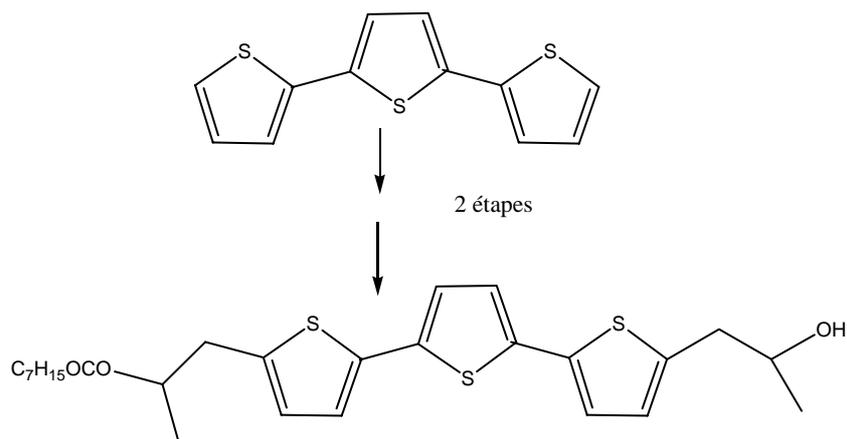
#### 2) 1-amidoheptyl-5-hydroxy-antraquinone :

La réactivité de l'alcoolate de la 1-amino-5-hydroxy-antraquinone vis-à-vis des bromures d'alcane n'étant pas suffisante pour donner lieu à une substitution nucléophile du même type que la précédente, une autre approche est utilisée pour former la molécule  $\sigma$ - $\pi$  à partir du noyau anthraquinone. Une amidification est réalisée sur l'amine aromatique grâce au chlorure d'octanoyle dans le dichlorométhane. Le groupement hydroxyle restant permet le couplage à la monocouche par estérification. Le rendement de la synthèse est de 66%.

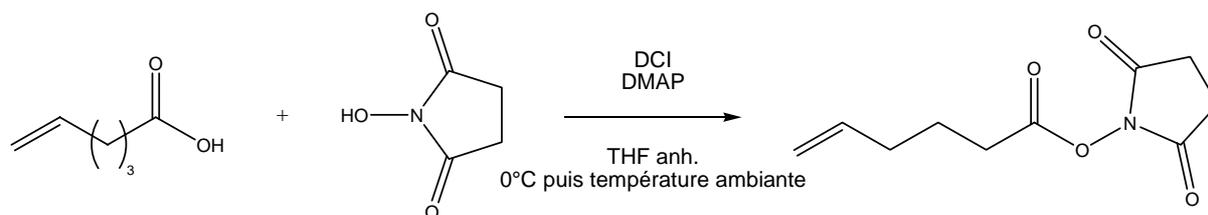


## 3) Terthiophène modifié

Un terthiophène modifié par un groupement alcool et une chaîne isolante sur les positions  $\alpha, \alpha'$  de l'oligomère a également été synthétisé. Cette synthèse s'effectue en deux étapes via la formation d'un dihydroxypropyl terthiophène. L'esterification sur un seul groupement alcool s'effectue par réaction sur un équivalent de chlorure d'octanoyle. Après purification sur colonne de silice pour éliminer le produit disubstitué, on obtient le monomère de structure chimique décrite ci-dessous. Le groupement hydroxyle restant permet le couplage à la monocouche par estérification. Le rendement de la synthèse est de 35%



## 2 Synthèse du N-succinimidyle de 5-hexénoate.



### Produits et quantités :

	Produit	m (g)	M (g/mol <sup>-1</sup> )	N (mol)	d	V (ml)	Equivalent
1	Acide 5-hexénoïque	3	114,14	$2,6 \cdot 10^{-2}$			1
2	N-hydroxysuccinimide	3,327	115,09	$2,8 \cdot 10^{-2}$			1,1
3	Diisopropyl carbodiimide (DCI)	3,649	126,20	$2,8 \cdot 10^{-2}$	0,8	4,56	1,1
4	Diméthyl aminopyridine (DMAP)	0,353	122,17				0,11

Solvant : 50 ml de THF distillé sur sodium / benzophénone.

### Mode opératoire :

Le N-hydroxysuccinimide est pesé dans un ballon de 250 ml et placé dans un bain de glace. Dans un ballon de 100 ml, l'acide 5-hexénoïque, préalablement purifié par distillation, est dilué dans 25 ml de THF anhydre. Le mélange est alors transféré sur le N-hydroxysuccinimide au moyen d'une canule et d'un balayage d'argon. Le mélange est agité 30 minutes à 0°C.

Le diisopropyl carbodiimide et la diméthyl aminopyridine sont placés dans un ballon de 100 ml et couvert par 25 ml de THF anhydre. Ce mélange est alors transféré goutte à goutte sur le mélange précédent au moyen d'une canule et d'un balayage d'argon. On observe la formation quasi immédiate d'un précipité blanc.

Le milieu réactionnel est maintenu à 0°C, sous agitation et pression d'argon durant 30 minutes. Il est ensuite sorti du bain de glace et ramené à température ambiante. Il est abandonné 24 heures. L'agitation magnétique et la pression d'argon sont maintenues.

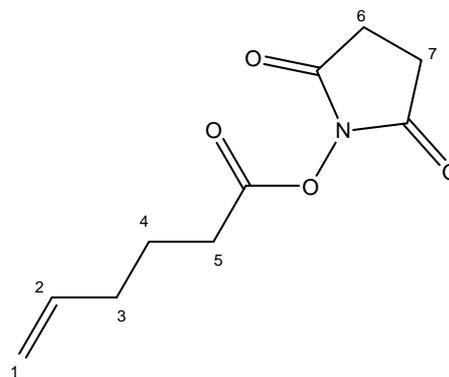
Le précipité blanc est filtré sur un verre fritté et rincé au THF anhydre froid. Le filtrat est évaporé. On obtient 4g d'une huile brune (rendement brut : 72 %). Cet huile est purifiée par chromatographie flash (75g de silice ; éluant : dichlorométhane ;  $R_{f_{\text{produit}}} = 0.33$ ). On obtient après purification 3,2 g d'un solide blanc (rendement final : 58%).

**Analyses :**

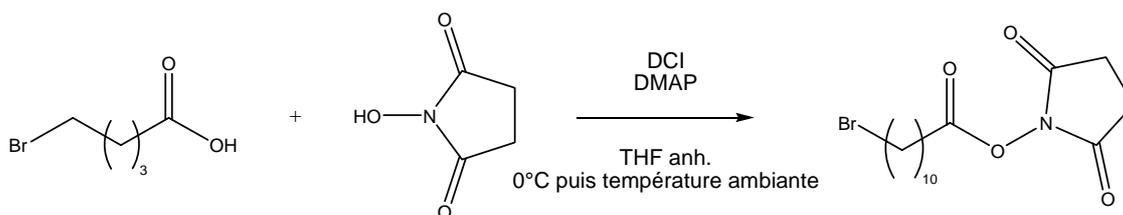
IR (pastille KBr 1% en masse ; DTGS) :  $3081\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}}$ ) ;  $2948\text{ cm}^{-1}$ ,  $2858\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$ ) ;  $1815\text{ cm}^{-1}$ ,  $1784\text{ cm}^{-1}$ ,  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) ;  $1638\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ).

RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$  ; 200 MHz) :

$\delta$ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	
5,80	Multiplet	0.9	$\text{H}_2$
5,04	Multiplet	1.7	$\text{H}_1$
2,75	Singulet	4	$\text{H}_{6,7}$
2,61	Triplet	2	$\text{H}_5$
2,14	Multiplet	2	$\text{H}_3$
1,80	Quintuplet	2,1	$\text{H}_4$



### 3 Synthèse du N-succinimidyle de 11-bromoundécanoate.



#### Produits et quantités :

	Produit	m (g)	M (g/mol <sup>-1</sup> )	N (mol)	d	V (ml)	Equivalents
1	Acide 11-bromoundécanoïque	10	265,19	$3,77 \cdot 10^{-2}$			1
2	N-hydroxysuccinimide	4,77	115,09	$4,14 \cdot 10^{-2}$			1,1
3	Diisopropyl carbodiimide (DCI)	5,23	126,20	$4,14 \cdot 10^{-2}$	0,8	6,53	1,1
4	diméthyl aminopyridine (DMAP)	0,5	122,17				0,11

Solvant : 80 ml de THF anhydre sur tamis moléculaire.

#### Mode opératoire :

Dans un ballon bicol de 500 ml, on dilue le N-hydroxysuccinimide dans 40 ml de THF anhydre. Le milieu est porté à 0°C dans un bain de glace et balayé à l'argon. On dilue ensuite l'acide 11-bromoundécanoïque dans 20 ml de THF anhydre et on l'additionne au milieu.

Le diisopropyl carbodiimide et la DMAP sont dilués ensemble dans le THF anhydre (20 ml) et additionnés goutte à goutte. On a immédiatement formation d'un précipité, voire d'une gomme qui disparaît lorsque le milieu est ramené à température ambiante. Le milieu est alors abandonné 24h.

Le milieu est légèrement brun et on observe une grande quantité de précipité blanc. En CCM on observe trois spots dont les Rf sont : 0/0,26/0,72 (éluant Acétate d'éthyle : heptane 3 : 7). L'ester correspond au Rf 0,26. La révélation à l'iode colore le spot en rose.

Le milieu réactionnel est filtré. On ajoute au filtrat 10g de silice et le solvant est évaporé. On réalise alors un dépôt sec sur 90g de silice. Le produit est purifié par chromatographie dans l'éluant utilisé pour les CCM. Les fractions sont d'environ 100ml et le produit est recueilli entre les fractions 6 et 14. Le produit est enfin séché.

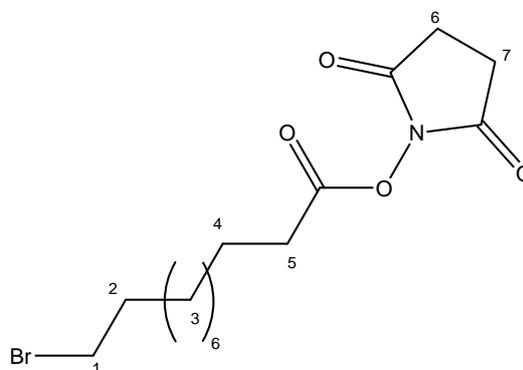
On obtient 9.96 g d'un solide blanc. (Rendement final : 73%).

**Analyses :**

IR (pastille KBr 1% en masse ; DTGS) :  $2933\text{ cm}^{-1}$ ,  $2851\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ) ;  $1823\text{ cm}^{-1}$ ,  $1788\text{ cm}^{-1}$ ,  $1742\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ).

RMN (DMSO  $\text{D}_6$  ; 200 MHz) :

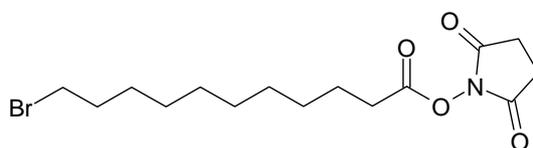
$\delta$ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	
3,46	triplet	2,2	$\text{H}_1$
2,75	Singulet	4,0	$\text{H}_6, \text{H}_7$
2,60	Triplet	1,7	$\text{H}_5$
1,82	Multiplet	3,4	$\text{H}_2, \text{H}_4$
1,68	Multiplet	3,4	$\text{H}_2, \text{H}_4$
1,30	Multiplet	13,7	$\text{H}_3$



---

## 4 Etude de l'électrogreffage sur silicium <111> de l'ester N-succinimidyle de 11-bromoundécanoate.

Le greffage du N-succinimidyle de 5-hexénoate ayant permis de synthétiser une molécule  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ , nous avons donc entrepris de greffer par voie électrochimique un composé portant une fonction ester N-succinimidyle en bout de chaîne. Les composés iodés ont montré une électroactivité à la cathode à des potentiels relativement faibles. Malheureusement, les acides carboxyliques portant un iode en position  $\omega$  sont commercialement peu courants. Nous avons donc choisi de synthétiser le N-succinimidyle de 11-bromoundécanoate ( VIII ) (Annexe 3). Ce composé sera le précurseur du N-succinimidyle de 11-iodoundécanoate formé *in situ* par transhalogénéation avec le sel de fond. Nous montrerons donc tout d'abord, qu'en utilisant un sel de fond de type iodure d'alcalin (LiI, KI, NaI...), il est possible de réaliser une réaction de transhalogénéation et de former *in situ* un composé plus électroréductible que le bromure de départ. Nous exposerons ensuite les résultats obtenus lors de ce greffage.

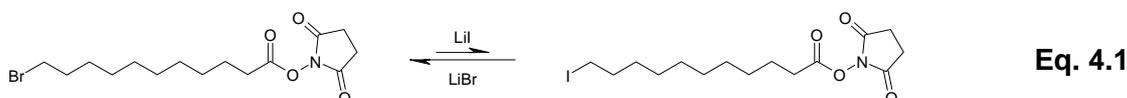


( VIII )

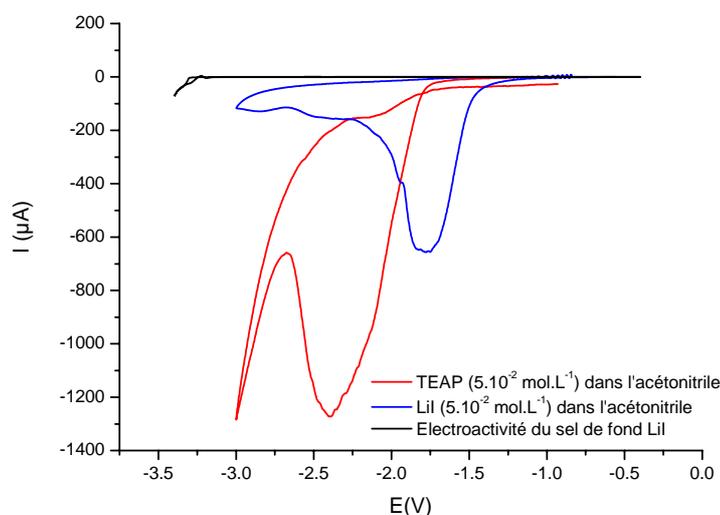
### 4.1 Transhalogénéation *in situ*.

Le mode opératoire utilisé est identique à celui décrit page 79 (figure 4.16), la concentration du produit dans l'électrolyte est de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le système redox de référence est  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

La transhalogénéation décrite par l'équation ci-dessous (eq. 4.1) est thermodynamiquement favorisée dans le sens de formation du bromure. Le principe de la transhalogénéation *in situ* est basé sur un déplacement de la loi d'action de masse dû à la consommation du produit iodé à proximité de l'électrode. Dès que l'iodure est formé par échange d'halogène avec le sel de fond, il est réduit électrochimiquement, on déplace ainsi l'équilibre thermodynamique dans le sens de sa formation.



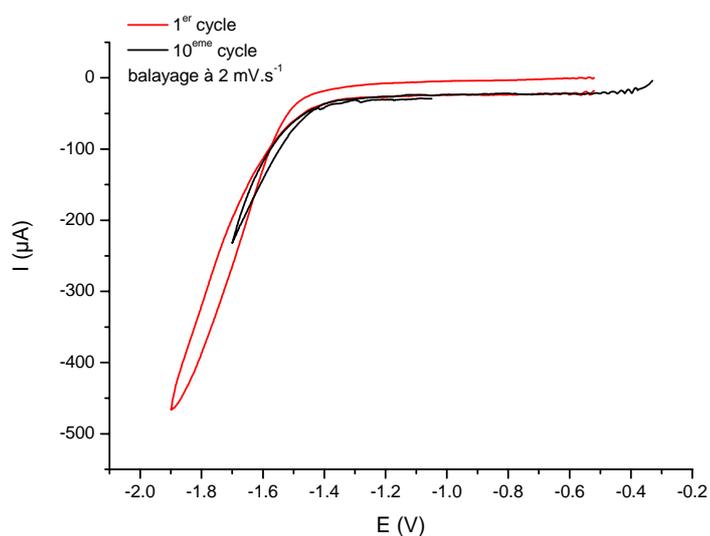
Les voltammogrammes enregistrés lors de la réduction électrochimique de ( VIII ) successivement dans le tétraéthylammonium perchlorate (TEAP) et dans le iodure de lithium (LiI), montrent que le pic de réduction se déplace de -2,4 V vers -1,7 V lorsqu'on utilise un sel de fond iodé. L'étude du sel de fond seul montre qu'il ne présente aucune électroactivité avant -3 V. La différence entre les deux potentiels de réduction correspond de plus à celle qu'on observe classiquement entre un bromure et un iodure<sup>70</sup>. On a donc dans le cas de l'utilisation d'un sel de fond iodé formation *in situ* de l'espèce réactive à savoir le N-succinimidyle de 11-iodoundécanoate.



**Figure 4.1 : Comportement en réduction du N-succinimide de 11-bromoundécanoate en fonction du sel de fond de l'électrolyte.**

#### 4.2 Electrogreffage de ( VIII ) sur une électrode silicium <111> terminée hydrogène.

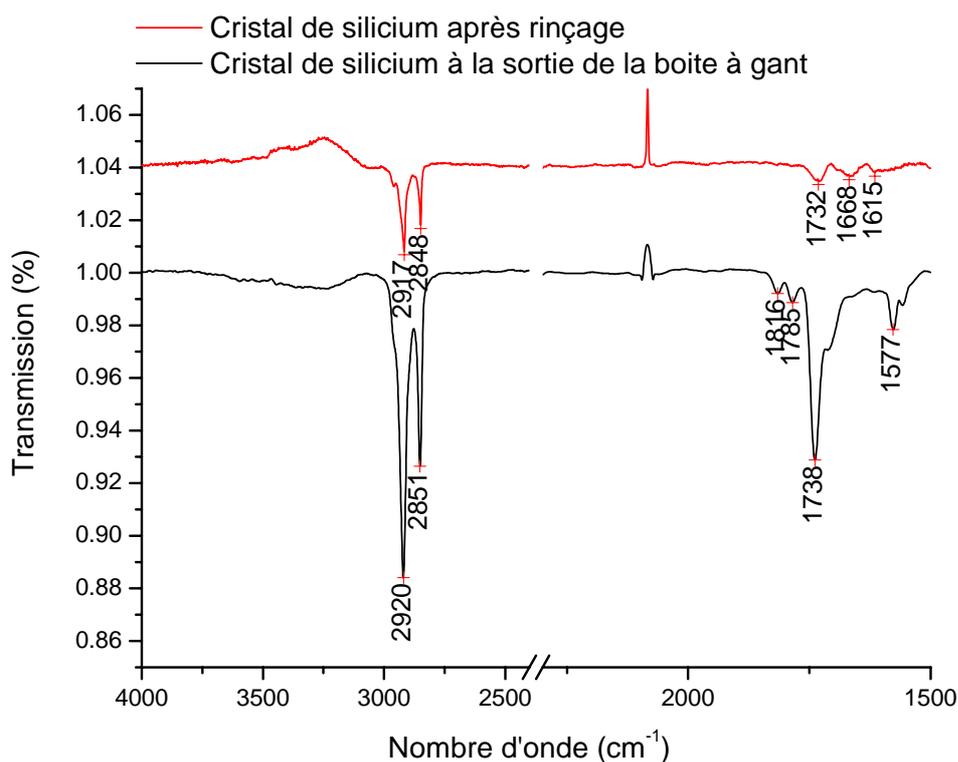
Le produit ( VIII ) est réduit par voltamétrie cyclique. Nous avons tout d'abord réalisé un cycle entre le potentiel d'équilibre et  $-1,9$  V puis 9 cycles entre le potentiel d'équilibre et  $-1,7$  V. Le courant de réduction est de  $450 \mu\text{A}$ . La figure 4.2 montre le premier et le dernier voltammogramme.



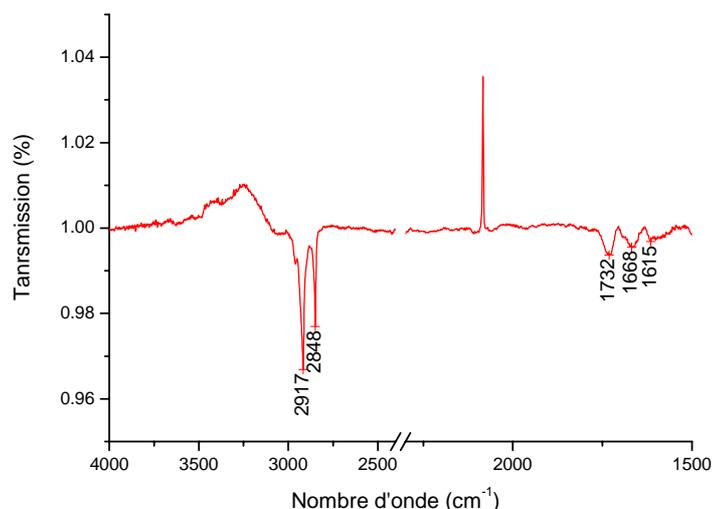
**Figure 4.2 : voltammogramme à  $2\text{mVs}^{-1}$  de ( VIII ) à une concentration de  $5.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$  dans un électrolyte acétonitrile / Lil  $5.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$  jusqu'à  $-1.9\text{V}$  pour le premier cycle et jusqu'à  $-1.7\text{V}$  pour le 10ème cycle.**

A la sortie de la cellule la lame subit un simple rinçage par de l'acétonitrile en boîte à gants et est analysée par IR ATR (figure 4.3). On observe des pics caractéristiques de la chaîne terminée N-succinimide, à savoir les trois vibrations  $\nu\text{C=O}$  à  $1816\text{ cm}^{-1}$ ,  $1785\text{ cm}^{-1}$  et  $1738\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations  $\nu\text{C-H}$  à  $2920\text{ cm}^{-1}$  et  $2851\text{ cm}^{-1}$  montrent une couche plus organisée que celle obtenue par greffage thermique de l'acide 10-undécénoïque. Cependant l'intensité de la vibration antisymétrique de l'ordre de 1,5% par méthylène est plus importante que celle attendue (0,6%). Il semble donc que des molécules d'ester soient physisorbées sur la monocouche. Nous procédons donc à un rinçage supplémentaire. On notera de plus la présence de pics à  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $1577\text{ cm}^{-1}$  et  $1555\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait correspondre à des vibrations  $\nu\text{C=O}$  d'acides carboxyliques et d'ions carboxylates. Il est donc probable qu'une partie des fonctions N-succinimides a été hydrolysée.

Nous procédons donc à un rinçage à l'eau désionisée dégazée par un barbotage à l'argon, puis à l'acétone et enfin au dichlorométhane sous ultrasons (30 W) durant 10 minutes. La lame est à nouveau analysée par IR-ATR. La quantité de matière présente sur le cristal diminue fortement.



**Figure 4.3 : spectre IR ATR de la surface de silicium (111) électrogreffée par (VIII). Courbe verte : spectre de lame rincée à l'acétonitrile. Courbe noire : spectre de lame rincée à l'acétonitrile, à l'eau désionisée et désoxygénée, l'acétone et enfin au dichlorométhane sous ultrasons durant 10 minutes. La référence est ici la lame de silicium hydrogénée d'où le pic positif à  $2084\text{ cm}^{-1}$ .**

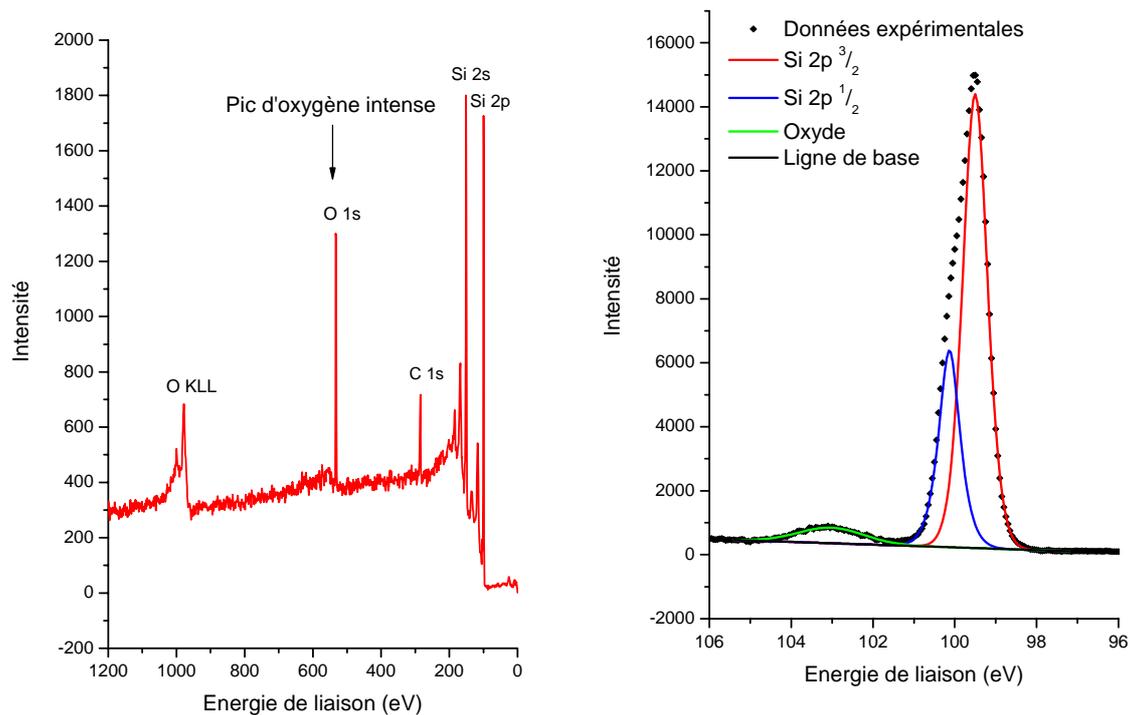


**Figure 4.4 : IR-ATR d'un cristal de silicium <111> électrogréffé par le N-succinimidyle de 11-bromoundécanoate après rinçage abondant.**

Une analyse plus précise (figure 4.4) montre bien des vibrations  $\nu\text{CH}_2$  et l'intensité de la vibration antisymétrique correspond à celle observée dans le cas du greffage thermique de l'acide 10-undécénoïque (0,60%). Cependant, les bandes correspondant au groupement N-succinimidyle sont bien plus faibles que dans le cas du greffage thermique du N-succinimidyle d'hexénoate ; seule la bande la plus intense à  $1732\text{ cm}^{-1}$  est visible. Cela confirme qu'une partie des groupements N-succinimidyle a été hydrolysée lors du greffage. La bande à  $1666\text{ cm}^{-1}$  peut d'ailleurs être attribuée à des groupements carboxylates.

L'hydrolyse de l'ester est certainement favorisée par la formation potentielle de bases lors de la réduction de l'halogénure, à savoir le carbanion issu de la réduction du radical  $\text{R}^\bullet$  et le silylure  $\text{Si}^-$  issu de la réduction du radical  $\text{Si}^\bullet$  initialement formé à la surface. La différence de potentiel importante qui règne dans la double couche électrochimique lors de la réduction peut également être à l'origine de cette hydrolyse.

L'analyse XPS du cristal montre principalement une surabondance d'oxygène (Figure 4.5). Le taux de réoxydation est évalué à 33% des atomes de la dernière monocouche atomique de la surface, ce qui est 10 fois supérieur à celui observé dans le cas du greffage thermique de l'acide 10-undécénoïque (3%) et supérieur aux 20% obtenus dans le cas du greffage thermique du N-succinimidyle d'hexénoate. De plus, si l'analyse HR-XPS du niveau de cœur 1s de l'azote prouve qu'il en reste sur la surface, le rapport carbone : azote qui est théoriquement de 15 : 1 est ici de 22 : 1. Ceci montre définitivement que la fonction N-succinimidyle ne résiste pas aux conditions du greffage.



**Figure 4.5 : Analyse XPS globale et niveau de coeur 2p du silicium d'un cristal greffé électrochimiquement par le N-succinimidyle de 11-bromoundécanoate.**

Les surfaces greffées étant assez fortement oxydées et la fonction terminale ester N-succinimidyle étant hydrolysée lors du greffage, cette méthode d'obtention de monocouches fonctionnalisées a été abandonnée.