



HAL
open science

**Étude des propriétés électroniques et de transport
multi-échelle de jonctions tunnel
Au/Alcanethiols/n-GaAs(001)**

Alexandra Junay

► **To cite this version:**

Alexandra Junay. Étude des propriétés électroniques et de transport multi-échelle de jonctions tunnel Au/Alcanethiols/n-GaAs(001). Electronique. Université de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015REN1S024 . tel-01196975

HAL Id: tel-01196975

<https://theses.hal.science/tel-01196975>

Submitted on 10 Sep 2015

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.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Physique

Ecole doctorale « Sciences de la Matière »

présentée par

Alexandra Junay

Préparée à l'unité de recherche UMR 6251, IPR
Institut de Physique de Rennes
Département Matériaux Nanosciences
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Etude des propriétés
électroniques et de
transport multi-échelle
de jonctions tunnel
Au/Alcanethiols/n-
GaAs(001)**

**Thèse soutenue à Rennes
le 10 juillet 2015**

devant le jury composé de :

Sébastien Gauthier

DR, CEMES / *Rapporteur*

Pierre Seneor

Pr, CNRS/Thales / *Rapporteur*

Maria-Carmen Asensio

Pr, Synchrotron SOLEIL / *Examinatrice*

Charles Cornet

MC, INSA Rennes / *Examineur*

Denis Morineau

DR, IPR Rennes / *Examineur*

Ayelet Vilan

Pr, Weizmann Institute of Science / *Examinatrice*

Francine Solal

Pr, IPR Rennes / *Directrice de thèse*

Sophie Guézo

MC, IPR Rennes / *Co-directrice de thèse*

Pascal Turban

MC, IPR Rennes / *Co-directeur de thèse*

UN GRAND MERCI

Trois ans, cela passe très vite ! Trop vite même, surtout lorsque l'on est entouré de gens formidables.

Pour commencer, j'aimerais remercier les premières personnes à avoir lu ce manuscrit, Pierre Seneor et Sébastien Gauthier, je leur suis très reconnaissante d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Merci également à Maria-Carmen Asensio, Ayelet Vilan, Charles Cornet et Denis Morineau d'avoir accepté d'être membres du jury. Denis, merci de m'avoir accueillie au sein de du département Matériaux Nanosciences. J'en profite également pour remercier Jean-Pierre Landesman, directeur de l'Institut de Physique de Rennes.

On me l'avait dit, et je le confirme, j'ai eu la chance d'avoir un encadrement exceptionnel tout au long de ces trois ans. Je commencerai tout d'abord par remercier mes directrices et directeur de thèse : Francine Solal, Sophie Guézo, et Pascal Turban. Un énorme MERCI à tous les trois, pour m'avoir fait confiance au départ, pour votre disponibilité et votre aide très précieuse tout au long de ces trois années. Vous m'avez énormément appris. Francine, merci pour le temps que tu m'as consacré, parfois à rester tard pour finir des manip (et assister à des remontées de pression stressantes!) ou lire et relire les différents chapitres ! J'en profite pour remercier Alice pour sa compréhension. Merci Alice pour ton sourire, je te souhaite tout plein de bonnes choses pour la suite, je suis sûre que tu iras loin. Sophie et Pascal, merci de m'avoir formée sur la microscopie en champ proche. Merci Sophie pour tous tes conseils, que ce soit sur les manips, les enseignements, les posters et j'en passe ! Tu as l'œil pour repérer la moindre faute d'orthographe ! Merci aussi pour m'avoir entraînée dans les différents événements de vulgarisation scientifique. En tout cas, le plus bel échantillon, c'est toi qui l'as fait ! Pascal, merci pour tes conseils, tes relectures, tes corrections. Après une rousse et une brune, tu as le droit au "What is BEEM ?" d'une blonde, quelle chance !

Cela va bientôt faire trois ans que je partage le bureau de Soraya Ababou-Girard, il va maintenant falloir me trouver un(e) remplaçant(e) ! Un grand merci à toi Soraya, pour tous ces moments partagés et pour ta grande générosité, malgré un emploi du temps surchargé, tu es toujours là pour aider ton prochain. Je crois que les notions de disponibilité et d'entraide sont les premières qualités que l'on retrouve chez toutes les personnes de l'équipe : Cristelle Mériadec, Gabriel Delhaye, Christian Godet, Jean-Christophe Le Breton, Bruno Lépine, Arnaud Le Pottier, Philippe

Schieffer, Sylvain Tricot. Vous répondez tous toujours présents quand on a besoin de vous!

Un énorme merci à Bruno et Arnaud avec qui j'ai énormément appris sur l'environnement ultra-vide. Ces trois années ont été riches en poisse/ouverture/étuvage! Bruno, merci pour tes explications très riches et ta disponibilité. Je crois que l'adjectif qui te correspond le mieux, c'est "GRAND" par le cœur. Arnaud, merci pour ton énorme travail sur le développement des manips, et pour ton aide à chaque soucis technique ("Heu... Arnaud, j'ai un p'tit problème!") Tu es le MacGyver de l'équipe!

Gabriel, merci pour tous ces bons moments, en particulier les anecdotes avec tes étudiants et toutes tes critiques cinématographiques (alors cette saison 5, t'en penses quoi?) N'oublie pas de me tenir informée des différents ragots!

Philippe et Sylvain, les rois du transport! Un grand merci à vous pour votre aide, et merci Sylvain pour tout le développement informatique, c'est fou, tu sais tout faire!

Cristelle, la sportive de l'équipe! Merci pour ton aide lors des transferts, ouverture/fermeture et pour tous les récits de tes aventures en kayak, bateau, etc. Profites bien du stage dans les Alpes!

Enfin merci à JC (le pécheur de graphène), et à Christian (tu souhaiteras bon courage à Victor pour la fin de sa thèse!). Merci également aux théoriciens, Sergio Di Matteo et Didier Sebilleau et à toute l'équipe technique, Guy Pécheul, Didier Biet, Steve Bouhier et Ludovic Frein.

Un gros merci à Marie Hervé pour l'année passée à ses côtés. Je n'ai pas pu rivaliser avec toi, je t'arrive à peine à la cheville concernant l'organisation des pots! Je te souhaite tout plein de réussite pour la suite de ton post-doc. Merci également à tous les non-permanents rencontrés durant ces trois années, Mahmoud, Yann, Ramona, Nicolas, Alexandre, Martin, Sébastien, Andrea, Damien, Céline,... Simon et Pierre, pour vous, l'aventure ne fait que commencer!

Merci aussi à toutes les personnes croisées chaque jour dans les couloirs du 11E pour leur sourire et leur gentillesse : Emmanuelle, Véronique, Sylvie, Ronan, Gilles, Bruno B., etc. Je tiens à remercier ensuite toutes les personnes que j'ai côtoyées pendant les enseignements, notamment Philippe Nouet, qui a toujours le mot pour rire, et Jean-René Thebault, toujours présent pour apporter son aide en TP. Merci également aux personnes du pôle administratif, Magali et les Nathalie's, pour leur aide dans le cadre des missions.

Un grand merci à ma famille, Lélé (enchantée de son passage au labo) qui a la fibre scientifique c'est sûr! Duco, qui l'a moins, c'est sûr aussi ^^, mes parents Sylvie et Rémy ("Alors tu trouves?"). Un grand merci, Laurent, pour ton soutien tout au long de la thèse et pour ta compréhension, notamment en période de rédaction

où je n'étais pas trop présente.

Pour terminer, merci à mes amis, Angéline (Courage miss!), Julie, Viviane, Charlotte, Mael (PS : tu veux ma thèse?), Élise, Tivivien... Merci aussi aux joueurs de badminton de Cesson, en particulier à l'équipe de choc dont j'ai eu la chance de faire partie : Amandine, Lucie, Sandrine, Eva, Fabien ("Ce soir, l'équipe est née"), Julien, Nico, Benoit et Marc. "Et bim" on monte en D3 (bon OK surement pas grâce à moi!)

J'espère n'avoir oublié personne, et j'adresse une pensée à tous les enseignants que j'ai pu rencontrer durant toute ma scolarité, et qui ont su transmettre avec pédagogie leurs savoirs et leur passion des sciences (merci A.Bulou). A tous, un grand **Merci!**

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
I Hétérostructures Métal/Molécules organiques/Semiconducteur : introduction aux propriétés de transport et à la Microscopie à Émission d'Électrons Balistiques (BEEM)	5
I.1 Rappels sur la physique des contacts Schottky et MIS	7
I.1.1 Formation d'une barrière Schottky	7
I.1.2 Mécanismes de transport dans une jonction Schottky	10
I.1.3 Insertion d'une couche isolante à l'interface Métal/Semiconducteur	11
I.2 Contexte scientifique : état de l'art des propriétés de transport dans les jonctions Métal/Molécules/Semiconducteur	13
I.2.1 Modification des alignements de bandes par l'insertion d'une monocouche organique à l'interface métal/semiconducteur . . .	14
I.2.2 Propriétés de transport à l'échelle macroscopique dans des jonctions Métal/Alcanethiols/Semiconducteur	15
I.3 Introduction à la Microscopie à Émission d'Électrons Balistiques . . .	18
I.3.1 Présentation de la technique BEEM	18
I.3.2 Description théorique du courant BEEM : modèles à électrons libres	20
I.3.3 Système de référence : cas du contact Schottky Au/GaAs(001)	25
I.3.4 Étude des jonctions Métal/Molécules/Semiconducteur par BEEM	28
II Contrôle de la croissance des hétérostructures Métal/Alcanethiols/GaAs(001) :	
Analyse de surface	31
II.1 Aspects théoriques de la photoémission appliquée à l'étude d'hétéro- structures Métal/Alcanethiols/Semiconducteur	35
II.1.1 Présentation de la technique	35
II.1.2 Analyse quantitative de surface	38
II.1.3 Propriétés électroniques obtenues par photoémission	42
II.2 Préparation et greffage de la surface de GaAs	43
II.2.1 Préparation de la surface de GaAs	43
II.2.2 Greffage de la surface en phase vapeur	45
II.2.3 Observation par microscopie à effet tunnel (STM) de la surface greffée	46
II.2.4 Contrôle par photoémission de l'étape du greffage	49
II.2.5 Détermination de l'alignement des bandes par photoémission .	53

II.3	Dépôt du contact métallique	56
II.3.1	Méthodes de dépôt du contact métallique	57
II.3.2	Observation par microscopie à effet tunnel (STM) de la surface après dépôt du contact métallique	58
II.3.3	Caractérisation par photoémission X des contacts Schottky de référence Au/GaAs(001)	61
III Propriétés de transport multi-échelles dans les hétérostructures		
Au/alcanethiols/GaAs(001)		63
III.1	Étude locale du transport par BEEM	65
III.1.1	Dispositif expérimental	65
III.1.2	Hétérostructures Au/hexadecanethiols/ GaAs(001) réalisées à température ambiante	66
III.1.3	Influence de la longueur et de la terminaison des chaînes molé- culaires organiques : greffage d'octanethiols et 1,8-octanedithiols	79
III.1.4	Hétérostructures Au/hexadecanethiols/GaAs(001) réalisées à froid avec couche tampon de Xénon	86
III.2	Photoémission à l'échelle des plots par rayonnement Synchrotron	92
III.2.1	Identification des plots et espèces chimiques présentes	92
III.2.2	Détermination de la hauteur de barrière	94
III.3	Études J(V) en température et C(V) à l'échelle macroscopique	97
III.3.1	Dispositif expérimental	97
III.3.2	Mesures de transport à l'échelle macroscopique	97
III.3.3	Étude en température : tracés de Richardson	100
III.3.4	Détermination de la hauteur de barrière par mesures C(V)	102
III.4	Bilan sur les propriétés électroniques et de transport des hétérostruc- tures Au/Alcane(di)thiols/GaAs(001)	105
Annexe A		109
Annexe B		111
Bibliographie		113

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans les années 1980, Porter et Allara mettent en évidence l'auto-organisation spontanée de molécules organiques (alcanethiols) sur des métaux nobles [1]. Peu de temps après, ces mêmes propriétés sont observées sur semiconducteurs, en particulier sur GaAs(001) [2].

L'association de molécules organiques aux métaux et semiconducteurs ouvre de larges possibilités pour modifier les propriétés des composants électroniques actuels et ainsi améliorer leurs performances. Récemment, des jonctions tunnel magnétiques à base de chaînes organiques se sont révélées efficaces, ouvrant la voie à leur utilisation dans le domaine de l'électronique de spin pour des composants de type spin OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) [3].

Les chaînes alcanes ont l'avantage de présenter une structure simple (chaîne linéaire saturée $-sp^3$ - d'atomes de carbone), de longueur variable, formant des couches denses et ordonnées sur les surfaces. Leur nature isolante - pouvant être supérieure à celle d'un oxyde de même épaisseur [4]- fait de ces molécules de bonnes candidates pour des jonctions Métal/Isolant/Métal (MIM) ou Métal/Isolant/Semiconducteur (MIS). Cependant, le dépôt du contact métallique sur ces molécules reste un verrou technologique important pour leur utilisation et pour la compréhension de leurs propriétés électroniques et de transport. En effet, la qualité des interfaces est actuellement toujours limitée par les problèmes de réalisation, de fiabilité et de reproductibilité du contact métallique supérieur. Outre le frein que cela représente pour leur utilisation dans des dispositifs, il en résulte que les mesures de transport à l'échelle macroscopique sont souvent faussées par les phénomènes de pénétration du métal qui court-circuitent la jonction [5], rendant difficile l'interprétation des résultats.

Une des thématiques de recherche de l'équipe *Surfaces et Interfaces* du département Matériaux-Nanosciences de l'Institut de Physique de Rennes concerne l'étude d'hétérostructures Métal/Oxyde/Semiconducteur (MOS) avec des oxydes dans la limite ultra-mince pour la spintronique. En particulier, les hétérojonctions Au/MgO/GaAs(001) et Fe/MgO/GaAs(001) ont été précédemment étudiées au laboratoire [6], à la fois par des caractérisations structurales et électroniques de surface (photoémission, diffraction de photoélectrons), mais aussi par des mesures de transport, qui ont permis une étude complète des différentes interfaces et la détermination des alignements de bandes. De plus, l'acquisition et le développement d'un Microscope à Émission d'Électrons Balistiques (BEEM) en 2006 au laboratoire a permis

d'étudier localement ces hétérostructures MOS, et de mettre en évidence l'existence de canaux de conduction dans le gap de l'oxyde accessibles aux électrons chauds, associés à la présence d'états de défauts dans le gap de MgO [7].

C'est dans ce contexte que s'est inscrit notre intérêt pour les barrières tunnel à base de molécules organiques à l'interface métal/semiconducteur. En nous appuyant sur l'ensemble complet des méthodes et techniques expérimentales présentes au laboratoire, nous avons décidé de combiner croissance des hétérostructures en phase vapeur (entièrement préparées sous ultra-vide) et mesures de transport locales (par BEEM), ce qui constitue un environnement encore peu fréquent dans le domaine des études de jonctions Métal-Molécules organiques-Semiconducteur. Partant du système modèle Au/GaAs(001), préalablement étudié au laboratoire [8], le but de ce travail est de réussir à intercaler une monocouche de molécules organiques à l'interface Au/GaAs(001) pour former une barrière tunnel de type organique.

La réalisation du top-contact métallique étant problématique, c'est à sa formation que cette étude s'intéresse. Nous avons commencé par travailler sur des contacts obtenus simplement par évaporation à température ambiante dont la pénétration dans la couche moléculaire est connue [5]. Nous avons cherché à qualifier ces contacts grâce à l'utilisation du BEEM, en exploitant le caractère local et quantitatif de cette technique. Une méthodologie a été élaborée : différentes épaisseurs du dépôt d'or, différentes longueurs de chaînes de même que des chaînes mono- et di-thiols ont été considérées. Pour améliorer le top-contact, il avait été envisagé dans l'équipe d'utiliser une méthode proposée par Wadill et al. en 1989 [9] pour limiter la réactivité et obtenir une interface abrupte Co/GaAs. Il s'agit de condenser sur la surface un gaz rare, le xénon, puis de réaliser le dépôt métallique, pour finalement laisser l'ensemble revenir lentement à température ambiante. Cette méthode, nommée Buffer Layer Assisted Growth (BLAG) a récemment montré son efficacité dans la réalisation de jonctions Métal-Molécules organiques-Métal [10] de bonne qualité. Un dispositif expérimental spécifique, opérationnel à la fin de la deuxième année du travail de thèse, a été développé pour mettre en œuvre cette méthode. Le cœur de ce travail porte sur l'étude de ces systèmes par BEEM, technique locale permettant de mettre en évidence les éventuelles inhomogénéités présentes aux interfaces, d'identifier les zones court-circuitées par le contact métallique et de déterminer localement le schéma d'alignement de bandes. Une analyse quantitative des résultats BEEM est proposée pour comprendre les mécanismes de transport mis en jeu. L'ensemble de ces données est confronté à des mesures de transport à l'échelle macroscopique et à des mesures de photoémission.

La présentation de ce travail de thèse s'articule autour de trois chapitres :

- ▷ Dans le premier chapitre, après une introduction générale à la physique des contacts Métal/Semiconducteur et Métal/Isolant/Semiconducteur, un bref état de l'art des propriétés de transport de systèmes Métal/Molécules organiques/Semiconducteur est présenté, afin de positionner ce travail de thèse dans le contexte scientifique actuel de ce domaine. Ensuite, la technique de

Microscopie à Émission d'Électrons Balistiques (BEEM) est présentée et les possibilités offertes par cette technique sont mises en avant pour l'étude des propriétés électroniques de telles jonctions.

- ▷ Le second chapitre est consacré à la présentation des procédés de croissance des échantillons, et à leur caractérisation étape par étape par des techniques de surface, notamment par photoémission. Les études menées par ces techniques représentent une première source d'information sur les propriétés électroniques des hétérostructures.
- ▷ Enfin, le dernier chapitre présente les résultats obtenus en BEEM sur les différentes hétérostructures. Ces résultats seront mis en regard des mesures de transport à l'échelle macroscopique.



HÉTÉROSTRUCTURES
MÉTAL/MOLÉCULES
ORGANIQUES/SEMICONDUCTEUR :
INTRODUCTION AUX PROPRIÉTÉS DE
TRANSPORT ET À LA MICROSCOPIE À
ÉMISSION D'ÉLECTRONS BALISTIQUES
(BEEM)

L'insertion d'une couche moléculaire entre deux électrodes est la configuration la plus étudiée, notamment dans le but de réaliser des jonctions tunnel moléculaire ou des diodes [11]. Les études menées pour comprendre les propriétés physiques (alignements de bandes, mécanismes de transport) au sein de ces hétérostructures prennent souvent appui sur les modèles existants pour des jonctions de référence Schottky et Metal-Isolant-Semiconducteur (MIS), c'est pourquoi la première partie de ce chapitre va être dédiée à la présentation de ces modèles. Un bref état de l'art des propriétés électroniques et de transport obtenues sur des hétérostructures Métal/Molécules organiques/Semiconducteur est ensuite proposé avant de présenter la technique de microscopie à émission d'électrons balistiques et le potentiel qu'elle offre dans le cadre de ces études.

I.1 Rappels sur la physique des contacts Schottky et MIS

Il existe plusieurs modèles qui décrivent la formation de la barrière de potentiel créée lors de la mise en contact d'un métal et d'un semiconducteur (appelée barrière Schottky). Le modèle de Schottky-Mott est l'approche la plus simple, utilisée dans le cas de jonctions "idéales", c'est-à-dire ne présentant pas d'états d'interfaces. Ces états d'interfaces ont été introduits dans le modèle de Bardeen, puis repris par la suite par Cowley et Sze.

I.1.1 Formation d'une barrière Schottky

Pour comprendre la formation de la barrière de potentiel créée à l'interface métal/semiconducteur, considérons le métal et le semiconducteur séparément et dans un état électriquement neutre comme représenté figure I.1 (a). Nous nous intéresserons uniquement au cas d'un semiconducteur de type n, que nous avons utilisé pour l'ensemble de cette étude. Le métal et le semiconducteur sont caractérisés par leur travail de sortie (ϕ_m pour le métal et ϕ_s pour le semiconducteur), défini comme étant l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi à un niveau du vide. Pour un semiconducteur, on parle également d'affinité électronique χ (correspondant à la différence d'énergie entre la bande de conduction du semiconducteur et le niveau du vide).

Modèle de Schottky-Mott

D'après le modèle de Schottky-Mott (1938) [12], lors de la mise en contact du métal et du semiconducteur (de type n et pour $\phi_s < \phi_m$) illustrée Figure I.1 (b), la différence des travaux de sortie des deux matériaux va imposer la création d'une barrière Schottky de hauteur ϕ_{SB} , donnée par :

$$\phi_{SB} = \phi_m - \chi \tag{I.1.1}$$

Un autre paramètre important est la zone de charge d'espace qui s'étend dans le semiconducteur, elle est créée lors de la formation de la jonction et implique une

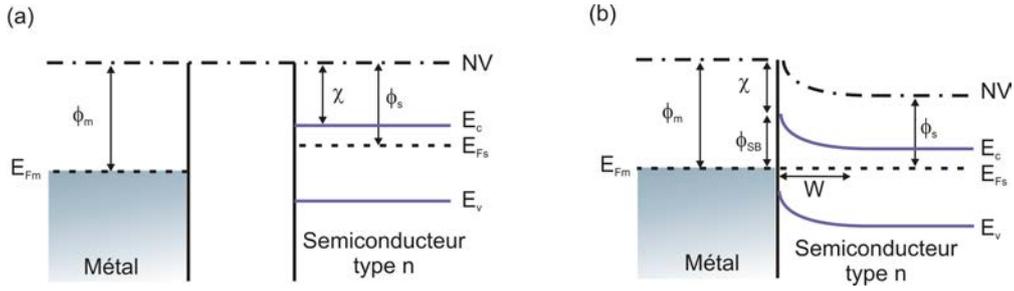


FIGURE I.1 – Diagramme d'énergie expliquant la formation d'une barrière Schottky : (a) avant contact ; (b) après contact (modèle de Schottky-Mott). Avec NV : Niveau du vide ; $\phi_{s/m}$: Travail de sortie du semiconducteur/métal ; ϕ_{SB} : Hauteur de barrière Schottky ; χ : affinité électronique ; $E_{Fm/s}$: Niveau de Fermi du métal/semiconducteur ; $E_{c/v}$: Bande de conduction/valence du semiconducteur.

courbure des bandes dans le semiconducteur. A l'équilibre thermodynamique, la largeur de cette zone, notée W , est donnée par :

$$W(V) = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{eN_D}(\phi_m - \phi_s)} \quad (\text{I.1.2})$$

avec ε_s la permittivité du semiconducteur et N_D la concentration de donneurs dans le semiconducteur.

La relation (I.1.1) suppose que la hauteur de barrière Schottky varie linéairement avec le travail de sortie du métal avec un paramètre de pente $S = \frac{\partial\phi_{SB}}{\partial\phi_m}$ égal à 1. Cependant, il s'avère que cela ne correspond pas aux résultats expérimentaux, où ce paramètre est en général inférieur à 1.

Modèle de Bardeen

Cette déviation fut attribuée par Bardeen en 1947 à la présence d'états de surface intrinsèques au niveau du semiconducteur [13]. Avant contact avec le métal, ces états sont occupés jusqu'à un niveau ϕ_0 (mesuré à partir du maximum de la bande de valence) qui assure la neutralité de charge de la surface. Ainsi, lorsque le niveau de Fermi du métal ne coïncide pas avec ϕ_0 , une charge Q_{ss} apparaît à l'interface. Lorsque ϕ_0 se situe au-dessus (en-dessous) du niveau de Fermi, les états sont chargés positivement (négativement), ce qui implique une diminution (augmentation) du potentiel et donc une diminution (augmentation) de la hauteur de barrière Schottky.

Bardeen fait l'hypothèse que, pour une densité d'états de surface très élevée (de l'ordre de $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$), le niveau ϕ_0 serait aligné avec le niveau de Fermi du métal et la hauteur de barrière serait alors entièrement déterminée par ces états de surface (et donc indépendante du travail de sortie du métal). Dans ce cas, il se

produit un ancrage du niveau de Fermi par ces états et la hauteur de la barrière Schottky est donnée par :

$$\phi_{SB}^{Bardeen} = E_g - \phi_0 \quad (\text{I.1.3})$$

où E_g correspond au gap du semiconducteur.

Dans le modèle de Bardeen, cela signifie que la hauteur de barrière est indépendante de la nature du métal et dépend seulement des états de surface du semiconducteur. Ce modèle représente à nouveau un cas limite qui ne permet pas d'expliquer à lui seul les résultats expérimentaux obtenus dans la littérature.

Modèle de Cowley et Sze

En 1965, Cowley et Sze reprennent ces deux modèles et les unifient pour tenir compte à la fois du travail de sortie du métal et des états d'interface [12]. Ce modèle illustré figure I.2 implique la présence d'une couche dipolaire transparente aux électrons d'épaisseur δ à l'interface métal-semiconducteur.

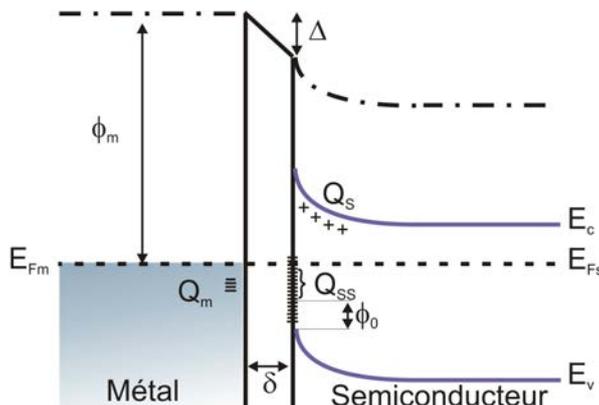


FIGURE I.2 – Diagramme d'énergie expliquant la formation d'une barrière Schottky (modèle de Cowley et Sze).

Trois sources de charges sont mises en jeu : Q_m qui est la densité de charges du côté du métal, Q_s correspondant à la densité de charge d'espace dans le semiconducteur et Q_{ss} déterminée par la densité d'états d'interface et la probabilité d'occupation de ces états.

Sans polarisation, la condition de neutralité impose :

$$Q_m + Q_s + Q_{ss} = 0 \quad (\text{I.1.4})$$

A l'interface, le champ électrique dans la couche dipolaire est relié aux charges à la surface du métal et aux états d'interface par le théorème de Gauss :

$$E = \frac{Q_{ss}}{\epsilon_i \epsilon_0} = -\frac{Q_m}{\epsilon_i \epsilon_0} \quad (\text{I.1.5})$$

(avec ε_i la permittivité de la couche interfaciale). En intégrant cette relation sur l'épaisseur de la couche δ , la variation du potentiel Δ dans la couche interfaciale est alors donnée par :

$$\Delta = \frac{Q_{ss}\delta}{\varepsilon_i\varepsilon_0} \quad (\text{I.1.6})$$

Dans ce cas, la hauteur de barrière Schottky formulée par Cowley et Sze devient :

$$\phi_{SB}^{C-S} = \phi_m - \chi - \Delta \quad (\text{I.1.7})$$

Cette relation peut également s'écrire en fonction du paramètre de pente S et des deux modèles précédents :

$$\phi_{SB}^{C-S} = S(\phi_m - \chi) + (1 - S)(E_g - \phi_0) \quad (\text{I.1.8})$$

$$\text{avec } S = \left(1 + \frac{e^2}{\varepsilon_i\varepsilon_0} D_i \delta\right)^{-1}$$

où D_i correspond à la densité d'états d'interface.

A partir de ce modèle, on retrouve les cas de Schottky-Mott et de Bardeen pour des densités d'états d'interface tendant vers zéro et l'infini, respectivement.

I.1.2 Mécanismes de transport dans une jonction Schottky

Lorsque la jonction est soumise à une polarisation directe entre le métal et le semiconducteur (en prenant comme convention la borne positive côté métal), la barrière vue par les électrons dans le semiconducteur diminue et les électrons diffusent du semiconducteur vers le métal, créant ainsi un courant dans la jonction (représenté figure I.3 (a)). En polarisation inverse (figure I.3 (b)), en revanche, la hauteur de barrière Schottky s'oppose à la diffusion des électrons. Ce comportement redresseur est caractéristique d'une diode Schottky.

Différents mécanismes de transport (représentés figure I.3) sont mis en jeu, dépendant à la fois des conditions de polarisation et des propriétés intrinsèques du semiconducteur. Pour un semiconducteur de type n modérément dopé, le courant est principalement dû aux porteurs majoritaires (les électrons) et le mécanisme de transport dominant est l'émission thermoïonique. Dans ce cas, la densité de courant est exprimée par :

$$J_{tot} = J_0 \left(\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad (\text{I.1.9})$$

$$\text{avec } J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{SB}}{k_B T}\right)$$

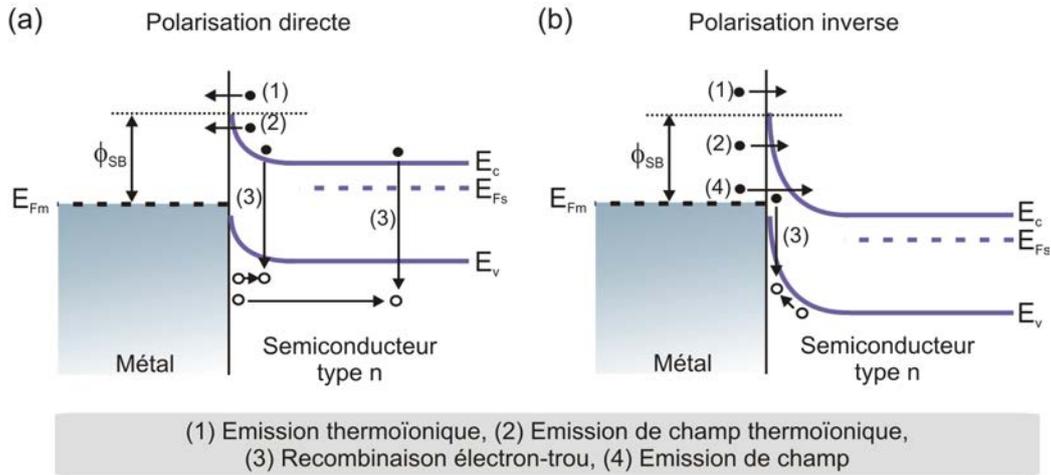


FIGURE I.3 – Schéma des mécanismes de transport possibles dans un contact Schottky, en polarisation (a) directe et (b) inverse, d'après [14].

où V est la polarisation de la jonction Schottky, T la température et A^* la constante de Richardson définie par :

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3} \quad (\text{I.1.10})$$

avec m^* la masse effective de l'électron dans le semiconducteur, et h la constante de Planck. Dans le cas de GaAs, $A^* = 8,04 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$ [12].

La relation (I.1.9) correspond au cas d'un contact Schottky idéal. Pour inclure les phénomènes de dépendance de la hauteur de barrière en fonction de la tension appliquée (notamment pour prendre le compte l'effet du potentiel image), la relation (I.1.9) est remplacée par l'équation suivante [13] :

$$J_{tot} = J_0 \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{-qV}{k_B T}\right)\right) \quad (\text{I.1.11})$$

avec n , le facteur d'idéalité, traduisant la conformité de la diode si il est proche de 1. Cette équation est utilisée pour l'exploitation des mesures de transport présentées dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

I.1.3 Insertion d'une couche isolante à l'interface Métal/Semiconducteur

La présence d'une couche isolante à l'interface métal/semiconducteur implique des mécanismes de transport différents comparé à la jonction Schottky qui dépendent entre autres de l'épaisseur de la couche interfaciale.

Pour des isolants d'épaisseur très importante ($> 7 \text{ nm}$ dans le cas de jonctions Au/ SiO_2 /Si [12]), le transport des charges à travers l'isolant est négligeable et la structure MIS est équivalente à une capacité MIS conventionnelle. Sachant que

l'épaisseur de la couche moléculaire n'excède pas 3 nm (taille des plus longues chaînes moléculaires utilisées dans ce travail), les propriétés associées aux capacités MIS ne seront pas présentées ici.

Pour des épaisseurs moins importantes, plusieurs effets vont découler de la présence de cette couche isolante. Le transport des électrons se fait par effet tunnel à travers la barrière présentée par l'isolant [13]. Le courant est donc plus faible que dans le cas d'une jonction Schottky et se manifeste par une réduction du pré-facteur lors de mesures de transport. La densité de courant, dans le cas d'une jonction Schottky (émission thermoïonique), est donc corrigée d'un facteur $e^{-\beta d}$ correspondant au transport tunnel dans la barrière isolante.

$$J_0 = A^* e^{-\beta d} T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{SB}}{k_B T}\right) \quad (\text{I.1.12})$$

où β est le facteur d'atténuation défini par :

$$\beta = 4\pi \sqrt{\frac{2m^* \phi_T}{h^2}} \quad (\text{I.1.13})$$

avec m^* la masse effective des électrons, h la constante de Planck, et ϕ_T la hauteur de barrière tunnel.

Ainsi, plus l'épaisseur de la couche isolante est faible, plus elle devient transparente pour le transport de charges, impliquant un comportement de la jonction proche d'une caractéristique Schottky. La figure I.4 illustre cette influence pour une couche isolante de SiO_2 à l'interface Au/Si [15]. Lors de la polarisation de la jonction, la différence de potentiel va se répartir entre la couche isolante et le semiconducteur, ce qui induit également une modification de la hauteur de barrière en fonction de la tension et modifie la forme de la caractéristique I-V. Cet effet peut être décrit par la modification du facteur d'idéalité n .

Après avoir présenté la physique des contacts Schottky et MIS, nous allons maintenant présenter le contexte scientifique dans lequel s'inscrit ce travail de thèse.

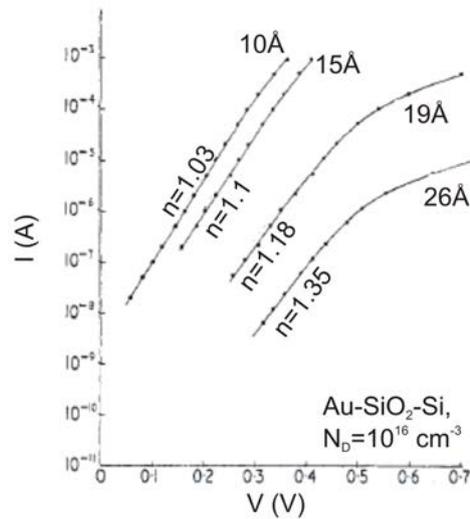


FIGURE I.4 – Caractéristiques I-V de diodes tunnel MIS Au/ SiO_2 /Si pour différentes épaisseurs de SiO_2 . Plus l'épaisseur est importante et plus le comportement de la jonction s'éloigne d'une caractéristique Schottky, avec une augmentation du facteur d'idéalité n [15].

I.2 Contexte scientifique : état de l'art des propriétés de transport dans les jonctions Métal/Molécules/Semiconducteur

Ce travail de thèse a été réalisé en choisissant une barrière isolante organique modèle insérée à l'interface Au/GaAs(001). Les alcanethiols, molécules organiques dont le greffage covalent sur GaAs a été mis en évidence par Allara et al. dans les années 1990 [2], sont les molécules utilisées dans ce travail. Il s'agit en effet de systèmes simples, de longueur variable permettant d'obtenir une barrière isolante modèle. Elles sont constituées de trois parties :

- ▷ Un groupe d'accroche (groupement thiol -SH) permettant une liaison stable (cf. partie II.2.2) et à caractère covalent avec le substrat [16].
- ▷ Une chaîne alcane constituée de liaisons simples et saturées carbone-carbone. D'après [17], plus la chaîne est longue (>14 atomes de carbone), plus le peigne moléculaire est organisé à la surface du semiconducteur (la cohésion et l'ordre de la couche moléculaire étant assurés par les liaisons intermoléculaires de type van der Waals).
- ▷ Un groupe terminal (-CH₃ ou -SH dans le cadre de cette étude).

Plusieurs groupes ont inséré des alcanethiols à l'interface de jonctions Au/ GaAs [18–21], Au/Si [22, 23], Hg//GaAs [24–26], ou Hg//Si [4, 27–32] afin de déterminer les propriétés physiques (électroniques, de transport,...) de telles hétérojonctions.

Cependant, comme nous allons le voir par la suite, les résultats obtenus ne convergent pas toujours vers les mêmes interprétations du fait des différentes méthodes de réalisation des jonctions (préparation du substrat menant à différents états de surface, greffage en phase liquide ou vapeur, dépôt du contact métallique par diverses techniques [33, 34]). Malgré des méthodes de préparation et caractérisation différentes, quelques résultats issus de la littérature vont être cités afin de positionner cette étude dans le contexte scientifique actuel.

I.2.1 Modification des alignements de bandes par l'insertion d'une monocouche organique à l'interface métal/semiconducteur

Les molécules ont pour propriété intrinsèque de porter leur propre moment dipolaire (exprimé en Debye : $1 D = \frac{1}{3}10^{-29} \text{ C.m}$). Si elles forment une monocouche organisée, il en résulte un dipôle (positif ou négatif) perpendiculaire à la surface qui induit une modification des propriétés électroniques du substrat, en particulier du travail de sortie [35].

Considérons une monocouche d'alcanethiols greffée sur la surface d'un semiconducteur de type n comme représenté schématiquement figure I.5 (a). Le dipôle de la couche moléculaire est orienté de telle sorte que le pôle négatif se trouve côté semiconducteur et le pôle positif à l'opposé. Dans le cas d'une couche moléculaire ordonnée sur une surface orientée avec un angle α par rapport à la normale, le champ électrique créé dans la couche induit une chute de potentiel $\Delta\phi_{dip}$ donnée par l'équation d'Helmholtz [35] :

$$\Delta\phi_{dip} = \frac{N\mu_g \cos(\alpha)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (\text{I.2.1})$$

où N est la densité de dipôles sur la surface, ε est la constante diélectrique effective et μ_g le moment dipolaire en phase gazeuse. Les molécules utilisées dans ce travail présentent un moment dipolaire de l'ordre de quelques Debyes : $\mu(\text{decanethiols}) = 2,24 D$ [36] et $\mu(\text{hexadecanethiols}) = 1,95 D$ [37].

Cette chute de potentiel représentée figure I.5 (b) implique un changement du travail de sortie ϕ_s^* de la surface. Pour les semiconducteurs, cela signifie la modification de l'affinité électronique et/ou de la courbure de bande [38, 39]. Expérimentalement, ces deux contributions peuvent être mesurées séparément [40]. L'étude de la variation de l'affinité électronique et de la courbure de bande a mis en évidence une dépendance linéaire avec le dipôle moléculaire [41, 42]. Le changement de la courbure de bande du semiconducteur est interprété comme une modification dans la distribution des états de surface due au greffage moléculaire, modifiant ainsi la densité de charges de surface D_i définie dans la partie I.1.1 [43].

De même, lorsqu'une couche moléculaire est présente, non plus en surface, mais à l'interface entre un métal et un semiconducteur, la hauteur de barrière Schottky est

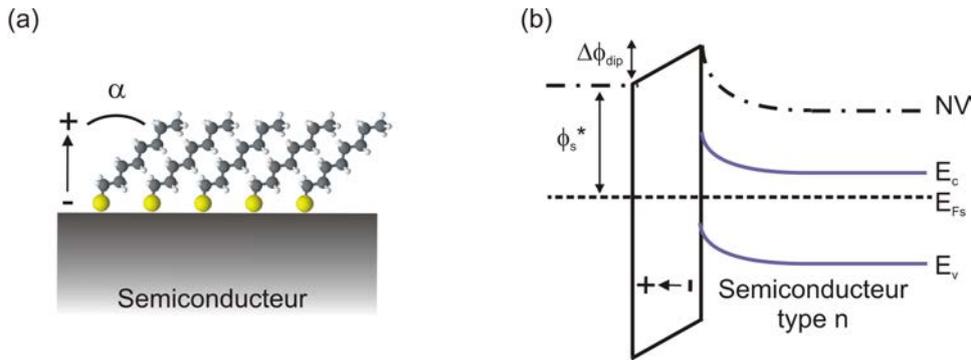


FIGURE I.5 – (a) Représentation schématique d’une couche d’1-octanethiols greffée sur un semiconducteur (b) Diagramme d’énergie d’une surface semiconductrice greffée.

impactée. Dans le cas de contacts Au/octadecanethiols/ GaAs(001) [18], une augmentation de la hauteur de la barrière Schottky de 40 meV a été mesurée. En faisant varier le type de molécules utilisées à l’interface Au/GaAs, le groupe de D.Cahen a montré une dépendance linéaire de la hauteur de barrière Schottky avec le moment dipolaire des molécules [44].

Pour résumer, plusieurs études expérimentales ont montré l’influence de la présence de molécules organiques sur les propriétés électroniques : en surface, ces molécules impactent la courbure de bande et l’affinité électronique du semiconducteur sur lequel elles sont greffées. A l’interface d’une jonction métal/semiconducteur, elles modifient la hauteur de barrière Schottky. Nous allons maintenant nous intéresser à leur influence sur les mécanismes de transport lors de la polarisation des hétérostructures.

I.2.2 Propriétés de transport à l’échelle macroscopique dans des jonctions Métal/Alcanethiols/Semiconducteur

De nombreuses études de transport sur des structures métal/molécules organiques/semiconducteur ont été réalisées. Pour plus de concision, seuls les résultats obtenus pour des structures métal/alcanethiols/GaAs vont être présentés et comparés aux résultats obtenus sur silicium (semiconducteur le plus étudié dans ce domaine).

Les premières mesures électriques réalisées sur Au/alcanethiols/GaAs(001) par Nakagawa et al. en 1991 ont montré un comportement Schottky de la structure (avec pour seule différence avec la diode de référence une augmentation de la hauteur de barrière de 40 meV comme cité précédemment [18]). Par la suite, les mesures réalisées sur le même type d’hétérostructures et présentant un comportement Schottky ont été attribuées aux défauts dans l’hétérostructure dus à la pénétration de l’or (ou à des défauts dans la couche moléculaire) provoquant des court-circuits dans

la jonction [45]. Ces mêmes interprétations ont également été faites sur substrat de silicium [23, 46].

Pour s'affranchir des problèmes de pénétration de l'or, de nombreuses études de transport ont été menées avec une goutte liquide de mercure comme électrode supérieure présentant une tension de surface élevée et réduisant ainsi la probabilité de formation de court-circuits.

Les résultats de transport obtenus par Neshet et al. sur des jonctions Hg//alkanethiols/GaAs préparées en voie liquide sont présentés Figure I.6 pour différentes longueurs de chaîne moléculaire. L'interprétation donnée (équivalente à celle faite sur silicium [4,31]) implique la présence de deux mécanismes de transport différents :

- ▷ A faible polarisation, le transport serait limité par la barrière Schottky.
- ▷ A plus forte polarisation ($>0,4$ V), l'effet tunnel à travers la barrière moléculaire deviendrait le facteur limitant.

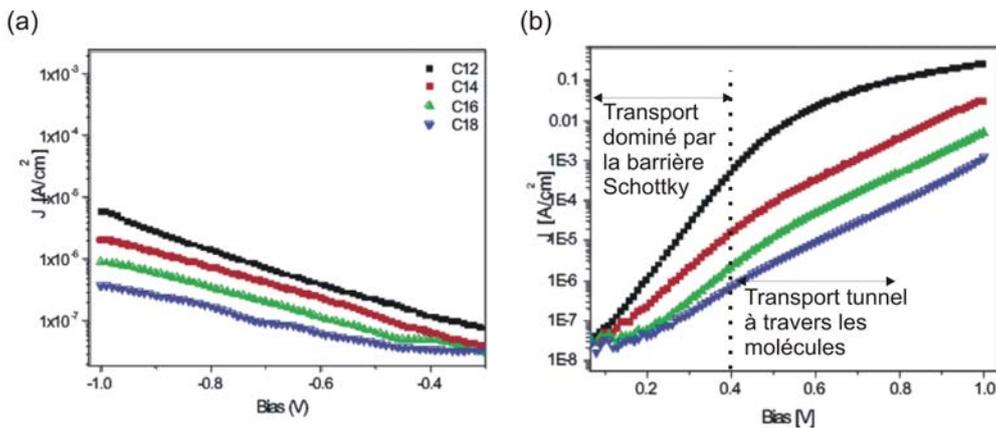


FIGURE I.6 – Mesures J-V pour des jonctions Hg//alkanethiols/n-GaAs pour différentes longueurs de molécules en polarisation (a) inverse (b) et directe (d'après [25]).

Dans le cas du silicium où la liaison -SH est absente (puisqu'il s'agit d'un greffage créant une liaison Si-C entre le silicium et la chaîne alkyle), le comportement est indépendant de la longueur des chaînes moléculaires à faible tension, et au contraire dépendant de cette longueur à forte tension. Dans le cas de GaAs, une dépendance avec la longueur des chaînes est obtenue quelle que soit la tension appliquée. Il faut noter que, dans ce cas, ces échantillons réalisés en phase liquide présentent une couche d'oxyde de l'ordre de 0,2 nm. Ne considérant pas comme majeure la présence de cet oxyde dans l'interprétation qui est donnée, deux hypothèses sont faites pour expliquer la différence entre le cas du silicium et celui de GaAs à faible tension. La première hypothèse repose sur l'existence d'un couplage entre l'effet tunnel et l'émission thermoïonique à travers la barrière, qui se manifesterait par une augmentation du facteur d'idéalité pour les épaisseurs plus importantes de la couche moléculaire. Ceci expliquerait la dépendance en fonction de la longueur de chaîne observée dans

le cas de GaAs. La deuxième hypothèse, quant à elle, repose sur la nature même du greffage qui, à nombre d'atomes de carbone identique, introduit une liaison supplémentaire (avec le soufre) dans le cas de GaAs. Cette liaison, ajoutée à l'épaisseur de la couche d'oxyde, suffirait pour atteindre une épaisseur assez importante pour que les mesures de transport y soient sensibles. En effet, les simulations effectuées par Green et al. [47] sur des jonctions MIS Si-isolant-Al montrent que les caractéristiques I-V sont dépendantes de l'épaisseur de l'isolant au-delà d'une valeur critique (qui est de 2,8 nm dans le cas Si-isolant-Al). Par ailleurs, il faut également noter que la présence d'une couche d'oxyde est de nature à modifier de manière conséquente le comportement en transport, ce que montre une étude récente sur des échantillons Hg//alcanes/Si [48].

Dans le cas des jonctions sur silicium [30], Yaffe et al. ont proposé récemment une autre interprétation des résultats basée sur le transport des porteurs minoritaires à faible polarisation et polarisation inverse. Le transport serait dominé par la diffusion et la recombinaison des porteurs minoritaires comme dans le cas de diodes tunnel MIS. Cette interprétation est proposée pour expliquer le comportement des courbes de transport qui est indépendant de la longueur des chaînes moléculaires à faible polarisation. D'après leurs mesures, le semiconducteur est en régime d'inversion. En cas de forte inversion, la recombinaison électron-trou dans la zone de charge d'espace du semiconducteur et la diffusion des porteurs minoritaires dans le volume dépendent principalement des propriétés intrinsèques du semiconducteur, et ne sont pas sensibles à la barrière tunnel induite par l'isolant [47]. Le silicium serait amené en régime d'inversion par la présence de la couche moléculaire qui, par l'introduction d'un dipôle en surface, changerait le potentiel électrostatique comme présenté dans le paragraphe I.2.1.

Outre ces travaux, la majorité des études de transport menées dans la littérature sur des jonctions métal/molécules organiques/semiconducteur se restreint à l'étude avec une goutte de mercure comme contact supérieur au vu des inhomogénéités créées lors de dépôts de divers métaux. Pour contourner ces inhomogénéités, une autre approche consiste à utiliser la Microscopie à Émission d'Électrons Balistiques (BEEM), technique dérivée de la Microscopie à Effet Tunnel, sur les hétérostructures de type métal/molécules organiques/semiconducteur. Comme les mesures sont locales, elles permettent de s'affranchir localement des inhomogénéités amenées par la prise de contact métallique et d'étudier le transport d'électrons balistiques dans ces hétérostructures hybrides. De plus, les mesures de transport réalisées par ce biais sont faites à l'équilibre thermodynamique, la jonction n'est donc pas polarisée contrairement aux mesures de transport à l'échelle macroscopique. Des mesures BEEM antérieures à cette étude ont par exemple permis de révéler des variations de hauteurs de barrière existantes dans des jonctions Schottky [49]. La présentation de cette technique de caractérisation locale, qui est au cœur des études menées au cours de cette thèse, est réalisée dans la partie suivante, et de manière plus précise dans le cas du contact Schottky Au/GaAs(001).

I.3 Introduction à la Microscopie à Émission d'Électrons Balistiques

Développée en 1988 par Kaiser et Bell [50, 51], la Microscopie à Émission d'Électrons Balistiques (BEEM) a été initialement utilisée pour l'étude de jonctions métal-semiconducteur afin de déterminer notamment les hauteurs de barrière Schottky et les longueurs d'atténuation des électrons chauds dans les films métalliques en fonction de l'épaisseur du métal [52]. Les potentialités offertes par le BEEM ont été très vite étendues à l'étude d'hétérostructures de type MIS [53], mais aussi à l'étude de systèmes Métal/Molécules/Semiconducteur [21, 54]. Par exemple, une étude récente a permis de déterminer pour la première fois par BEEM la position des états "LUMO" de molécules individuelles (fullerènes) déposées sur Bi(111)/Si(100) [55].

I.3.1 Présentation de la technique BEEM

Principe

Prenons le cas d'une jonction Schottky représentée figure I.7 (a) : des électrons chauds sont injectés à partir d'une pointe STM sous forme d'un courant tunnel I_T à la surface d'une base métallique. L'énergie des électrons est définie par la tension tunnel U_{gap} appliquée entre la pointe et la surface de l'échantillon ($E = eU_{gap}$). La plupart des électrons chauds injectés se thermalise à la traversée de la couche métallique et est évacuée par le retour de masse pris en surface du film métallique (Figure I.7 (a)). Un faible pourcentage des électrons chauds injectés se propage de façon balistique (sans perte d'énergie) dans la couche mince métallique et atteint l'interface métal/semiconducteur. Si leur énergie est supérieure à la hauteur de barrière Schottky, ils peuvent entrer dans la bande de conduction du semiconducteur et ainsi être collectés à l'arrière de l'échantillon, définissant le courant BEEM noté I_c . Lors d'une expérience BEEM, la tension tunnel U_{gap} varie typiquement entre 0 et 10 V, le courant tunnel I_t est de l'ordre de 5-10 nanoampères et le courant BEEM collecté à l'arrière de l'échantillon I_c de l'ordre de quelques picoampères.

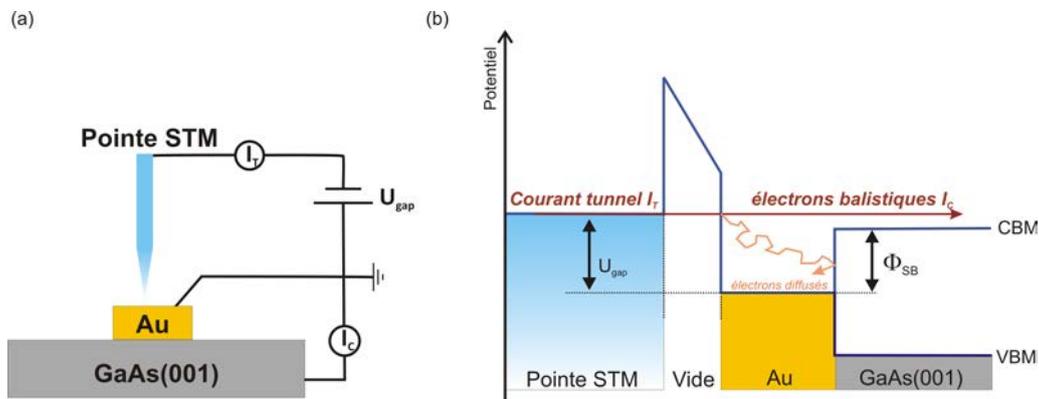


FIGURE I.7 – (a) Schéma de principe et (b) diagramme du potentiel vu par les électrons chauds dans le cas d'un contact Schottky.

Modes de fonctionnement

Les expériences BEEM peuvent être réalisées suivant deux modes de mesure :

- ▷ En mode imagerie, la pointe STM balaie la surface de l'échantillon à courant tunnel constant. Le courant BEEM est mesuré simultanément en tout point de la surface balayée. Il est ainsi possible de cartographier avec une résolution latérale nanométrique la transparence de l'échantillon en fonction de l'énergie des électrons. La figure I.8 présente la topographie STM et la cartographie en courant BEEM d'une jonction Schottky Au(5nm)/GaAs(001) pour différentes valeurs de tension tunnel. Pour des électrons ayant une énergie supérieure à la hauteur de barrière Schottky d'Au/GaAs (qui est de l'ordre de 0,8 eV), un courant BEEM est détecté. En revanche, pour une énergie des électrons inférieure à la hauteur de barrière Schottky, les électrons balistiques ne peuvent traverser l'interface métal-semiconducteur et aucun signal n'est détecté (bande sombre sur l'image BEEM).

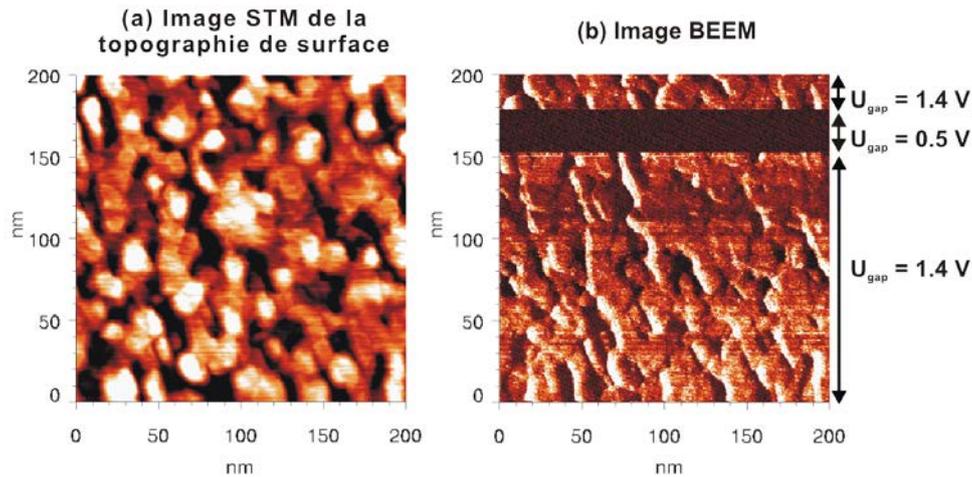


FIGURE I.8 – (a) Image STM de la topographie de surface d'un échantillon Au(5nm)/GaAs(001) et (b) image BEEM correspondante (pour deux tensions tunnel U_{gap} différentes, $I_T = 5 \text{ nA}$) (Échelles de couleur : (a) 0 à 0,9 nm, (b) 0 à 83 pA).

- ▷ En mode spectroscopie, la position de la pointe STM est fixée dans le plan de l'échantillon et les variations du courant BEEM sont enregistrées en fonction de la tension tunnel U_{gap} appliquée (en gardant un courant tunnel constant). La figure I.9 présente une courbe de spectroscopie BEEM réalisée sur une jonction Au/GaAs(001). Pour des valeurs de la tension tunnel inférieures à la barrière Schottky (énergie seuil), aucun courant BEEM n'est détecté. À partir d'une énergie seuil (hauteur de barrière Schottky), un courant BEEM est détecté, correspondant à l'injection des électrons chauds dans la bande de conduction du GaAs, et augmente avec la tension tunnel.

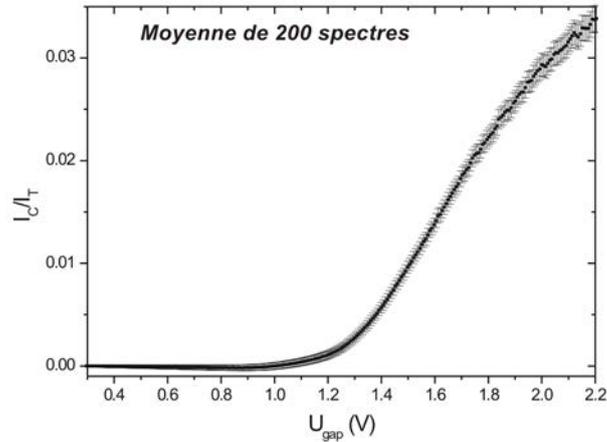


FIGURE I.9 – Moyenne de 200 spectres BEEM obtenus sur un échantillon Au(5nm)/GaAs(001).

Mécanismes de transport des électrons balistiques

Le transport des électrons à travers l'hétérostructure est principalement gouverné par les mécanismes de diffusions élastiques (interactions électron-phonon, électron-impureté, électron-défaut, réflexion des électrons aux interfaces vide/métal et métal/semiconducteur) [56]. A plus haute énergie, les mécanismes de diffusions inélastiques dans la couche métallique (interactions électron-électron) et d'ionisation par impact dans le semiconducteur (excitation d'une paire électron-trou) deviennent non négligeables, ce qui rend l'interprétation des spectres difficile. C'est pourquoi les études menées se restreignent aux énergies proches de la barrière Schottky, c'est-à-dire jusqu'à 1,5 eV environ.

Remarque : L'appellation "microscopie à émission d'électrons balistiques" n'est donc pas adaptée. En effet, la détection du transport purement balistique dans une couche métallique nécessite des mesures à très basse température.

I.3.2 Description théorique du courant BEEM : modèles à électrons libres

Afin de décrire le transport du courant BEEM et déterminer les énergies seuil sur ces spectres, différents modèles théoriques ont été développés. Les premiers modèles développés par Kaiser et Bell [50, 51] puis repris par Ludeke et Prietsch [56], sont basés sur l'hypothèse des électrons libres. Ces modèles, souvent satisfaisants pour modéliser les courbes BEEM mesurées, sont couramment utilisés pour l'exploitation des spectres BEEM dans la littérature [57–59].

Expression générale du courant BEEM

Le courant BEEM est évalué en prenant en compte chaque étape du transport des électrons chauds en partant de la pointe STM jusqu'au semiconducteur. Le calcul du courant BEEM repose sur quatre étapes dans le transport électronique, chacune basée sur différentes hypothèses :

- ▷ Le courant est émis de la pointe à la surface du métal par effet tunnel.
- ▷ Le faisceau d'électrons balistiques est atténué de façon exponentielle en fonction de l'épaisseur de métal traversé suite aux phénomènes de diffusions cités précédemment.
- ▷ L'interface métal/semiconducteur est décrite par une marche de potentielle abrupte et caractérisée par un coefficient de transmission $T(E, \vec{k})$, avec conservation de la composante parallèle à l'interface du vecteur d'onde \vec{k} des électrons.
- ▷ Dans le semiconducteur, les phénomènes d'ionisation par impact peuvent entrer en jeu, ce qui tend à amplifier le signal BEEM. Ce mécanisme, principalement présent aux énergies relativement élevées, est négligé ici puisqu'on s'intéresse aux énergies proches du seuil de la barrière Schottky.

L'énergie des électrons chauds mis en jeu est définie en utilisant le diagramme énergétique représenté figure I.10. L'origine des énergies est prise au bas de la bande de conduction de la pointe STM. E_0 représente l'énergie du bas de bande de conduction de la couche mince métallique et E^{Tip} l'énergie des électrons injectés à partir de la pointe STM.

En prenant en compte les contributions précédentes, le courant BEEM, correspondant au flux d'électrons balistiques entrant dans le semiconducteur, peut être exprimé par [60] :

$$I_c(U_{gap}) = e \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} [\vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{n}] [F(E, \mu = eU_{gap}, T) - F(E, \mu = 0, T)] T(E, \vec{k}) \theta(E - \phi_{SB}) \quad (I.3.1)$$

avec $\vec{v}(\vec{k})$ la vitesse des électrons, \vec{n} la normale à l'interface, $F(E, \mu = eU_{gap}, T)$ et $F(E, \mu = 0, T)$ les distributions de Fermi dans la pointe et le métal, respectivement (le niveau de Fermi du métal servant de référence pour les énergies), et $\theta(E - \phi_{SB})$ la fonction de Heaviside, donnant la condition en énergie pour entrer dans le semiconducteur.

En considérant la limite à $T=0K$, l'expression précédente peut être simplifiée :

$$I_c(U_{gap}) = \frac{e}{\hbar(2\pi)^2} \int_0^{eU_{gap}} dE \theta(E - \phi_{SB}) \int T(E, k_{\parallel}) k_{\parallel} dk_{\parallel} \quad (I.3.2)$$

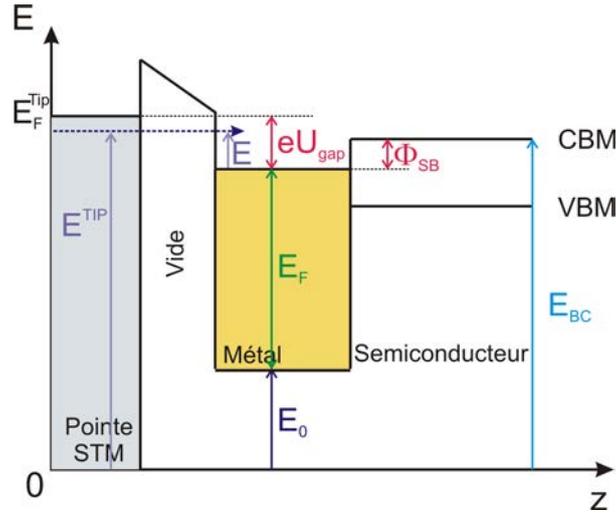


FIGURE I.10 – Diagramme en énergie du dispositif BEEM vu par des électrons d'énergie E^{Tip} dans le cas d'une barrière Schottky. Le bas de la bande de conduction de la pointe est défini comme référence des énergies et celui de la bande de conduction de la couche mince métallique est noté E_0 .

où k_{\parallel} est le module de la composante parallèle à l'interface dont dépend le coefficient de transmission.

Transmission à l'interface métal/semiconducteur

Le calcul du courant par l'équation précédente a été établi par Ludeke et Prietsch en évaluant tout d'abord le coefficient de transmission à l'interface métal/semiconducteur. Pour cela, il est nécessaire de définir les conditions d'entrée dans le semiconducteur sur le vecteur d'onde \vec{k} des électrons. Celui-ci est défini par deux composantes : une composante normale k_{\perp} et une composante parallèle à l'interface k_{\parallel} . La transmission à l'interface, supposée parfaite, repose sur l'hypothèse de la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde :

$$k_{\parallel} = k_{\parallel}^m = k_{\parallel}^{sc} \quad (\text{I.3.3})$$

L'énergie cinétique des électrons (considérés comme des particules libres) peut être définie dans chaque milieu (la pointe, le métal et le semiconducteur), en reprenant les notations de la figure I.10, de la manière suivante :

$$E^{TIP} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^m{}^2}{2m} + E_0 = \frac{\hbar^2 k^{sc}{}^2}{2m^*} + E_{BC} \quad (\text{I.3.4})$$

avec m , la masse de l'électron libre dans la pointe et le métal et m^* , la masse effective des électrons dans le semiconducteur. La composante parallèle du vecteur d'onde, supposée identique pour les deux milieux, est donnée par :

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E^{TIP} - E_0) - k_{\perp}^m{}^2} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E^{TIP} - E_{BC}) - k_{\perp}^{sc}{}^2} \quad (\text{I.3.5})$$

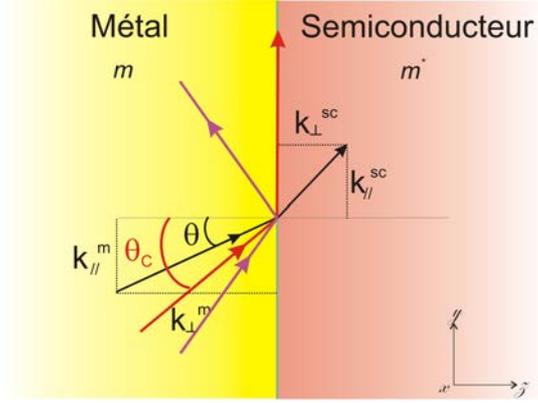


FIGURE I.11 – Schéma représentant la condition de réfraction des électrons arrivant à l'interface métal-semiconducteur [8].

Pour qu'il y ait propagation dans le semiconducteur, la composante normale à l'interface doit être strictement positive : $k_{\perp}^{sc} > 0$. Il existe donc une valeur maximale du module de la composante parallèle du vecteur d'onde permettant d'accéder au semiconducteur :

$$k_{\parallel}^{max}(E^{TIP}) = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}(E^{TIP} - E^{BC})} \quad (\text{I.3.6})$$

Les électrons arrivent à l'interface métal/semiconducteur avec un angle d'incidence θ , illustré figure I.11 (On peut noter ici l'analogie avec le phénomène de réflexion totale de la lumière en optique géométrique). La condition d'entrée dans le semiconducteur est définie géométriquement par un cône d'acceptance : pour une énergie E^{TIP} donnée, seuls les électrons avec une composante parallèle inférieure à $k_{\parallel}^{max}(E^{TIP})$ franchissent l'interface métal/semiconducteur. Les autres électrons sont réfléchis totalement dans la couche métallique. D'après la figure I.11, l'angle d'incidence critique est défini par :

$$\sin^2(\theta_C) = \frac{k_{\parallel}^2}{k^2} = \frac{m^*}{m} \frac{E^{TIP} - E_{BC}}{E^{TIP} - E_0} \quad (\text{I.3.7})$$

Les électrons entrant dans le métal ont une énergie comprise entre $E_F^{TIP} - eU_{gap}$ et E_F^{TIP} . Le cône d'acceptance défini par l'angle θ_C est donc totalement fermé pour des électrons ayant une énergie $E^{TIP} = E_{BC}$ et est maximal pour des électrons d'énergie $E^{TIP} = E_F^{TIP}$, ce qui permet d'écrire :

$$\sin^2(\theta_C^{max}) = \frac{m^*}{m} \frac{E_F^{TIP} - E_{BC}}{E_F^{TIP} - E_0} \quad (\text{I.3.8})$$

Avec $E_F^{TIP} = E_0 + E_F + eU_{gap}$ et $E_{BC} = E_0 + E_F + \phi_{SB}$, la relation précédente devient :

$$\sin^2(\theta_C^{max}) = \frac{m^*}{m} \frac{eU_{gap} - \phi_{SB}}{eU_{gap} + E_F} \quad (\text{I.3.9})$$

L'expression du cône d'acceptance maximal permet de définir la résolution latérale du BEEM à une interface métal/semiconducteur pour une couche métallique d'épaisseur d :

$$\Delta x = 2d \tan \theta_C^{max} \quad (\text{I.3.10})$$

Pour le système Au(5nm)/GaAs et pour une tension tunnel de 1 V ($m^* = 0,067m_0$ d'après [61]) $\theta_C = 2,1^\circ$ et la résolution latérale est de 0,37 nm. Cette résolution sub-nanométrique a été confirmée expérimentalement [59].

Dépendance du courant BEEM avec l'énergie des électrons : lois en puissance

Ces modèles à électrons libres permettent de décrire le courant BEEM en fonction de l'énergie des électrons.

Le premier modèle KB (par Kaiser et Bell [50, 51]) est basé sur l'hypothèse que le coefficient de transmission à l'interface métal/semiconducteur est indépendant de l'énergie :

$$T(E^{Tip}, k_{\parallel}) = \tilde{T}. \quad (\text{I.3.11})$$

En intégrant l'équation (I.3.2), l'expression du courant BEEM suit une loi au carré par rapport à U_{gap} :

$$I_c(U_{gap}) \propto (eU_{gap} - \phi_{SB})^2 \quad (\text{I.3.12})$$

Le modèle LP (par Ludeke et Prietsch [56]), quant à lui, prend en compte l'influence de l'énergie et de la direction du vecteur d'onde des électrons sur le coefficient de transmission qui peut être défini de la manière suivante :

$$T(k_{\perp}^m, k_{\perp}^{sc}) = \frac{4k_{\perp}^m k_{\perp}^{sc}}{(k_{\perp}^m + k_{\perp}^{sc})^2} \quad (\text{I.3.13})$$

En considérant les énergies des électrons telles que $E^{Tip} \sim E_{BC}$ (soit au voisinage du seuil) on a, d'après l'équation (I.3.4) : $k_{\perp}^m \gg k_{\perp}^{sc}$. Soit :

$$T(k_{\perp}^m, k_{\perp}^{sc}) \approx \frac{4k_{\perp}^s}{k_{\perp}^m} \approx 4 \frac{\sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}(E^{Tip} - E_{BC}) - k_{\parallel}^2}}{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E^{Tip} - E_0) - k_{\parallel}^2}} \quad (\text{I.3.14})$$

Dans la gamme d'énergie où la tension tunnel est de l'ordre de ϕ_{SB} , la différence $E^{Tip} - E_0$ varie peu avec l'énergie E^{Tip} devant la différence $E^{Tip} - E_{BC}$. Le coefficient de transmission est donc simplifié :

$$T(E^{Tip}, k_{\parallel}) \propto \sqrt{\frac{2m^*(E^{Tip} - E_{BC})}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2} \quad (\text{I.3.15})$$

Soit, en remplaçant $E^{Tip} - E_{BC}$ par $E - \phi_{SB}$ (figure I.11) :

$$T(E, k_{\parallel}) \propto \sqrt{\frac{2m^*(E - \phi_{SB})}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2} \quad (\text{I.3.16})$$

Dans ce cas, l'intégration de l'expression (I.3.2) donne une dépendance du courant BEEM avec l'énergie des électrons définie par une loi en puissance 5/2 :

$$I_c(U_{gap}) \propto (eU_{gap} - \phi_{SB})^{5/2} \quad (\text{I.3.17})$$

Il est important de noter que les lois définies par (I.3.12) et (I.3.17) sont valables pour des gammes d'énergie restant proches du seuil ϕ_{SB} . Aux plus hautes énergies, il est nécessaire d'intégrer les mécanismes de diffusions élastiques et inélastiques subies par les électrons pour expliquer la forme des spectres BEEM expérimentaux [56]. Nous allons illustrer cette description du courant BEEM proche du seuil dans le cas du contact Schottky Au/GaAs(001).

I.3.3 Système de référence : cas du contact Schottky Au/GaAs(001)

Mode imagerie : Les mesures BEEM effectuées en mode imagerie apportent tout d'abord des informations sur l'homogénéité à l'interface de la transmission du courant BEEM. La figure I.12 présente les images de la topographie de surface, des variations du courant tunnel et du courant BEEM obtenues après dépôt de 5 nanomètres d'or sur GaAs à température ambiante. L'énergie des électrons chauds injectés ($eU_{gap} = 1,8 \text{ eV}$) est suffisante pour détecter un courant BEEM, correspondant aux électrons injectés dans la bande de conduction du semiconducteur. A grande échelle, aucune point "chaud" de forte conduction n'est observé sur l'ensemble des mesures réalisées, indiquant une interface homogène. Les contrastes BEEM observés sont directement liés aux variations du courant tunnel induites par les fluctuations de la topographie de surface de la couche métallique (le courant BEEM étant proportionnel au courant tunnel, les variations observées en BEEM sont similaires à celles observées sur le courant tunnel). Pour obtenir des informations quantitatives sur le transport local d'électrons, il est nécessaire de passer en mode spectroscopie.

Mode spectroscopie : La figure I.13 présente le spectre BEEM (correspondant à une moyenne de plusieurs points de spectroscopie effectués sur l'image) obtenu pour le système Au(5nm)/GaAs(001). Afin d'extraire la hauteur de barrière Schottky locale, l'ajustement des spectres avec le modèle de Ludeke et Prietsch(LP) est réalisé sur une gamme d'énergie comprise entre 0 et 1,4 eV. Ce modèle, reposant sur un courant BEEM en loi à la puissance 5/2 avec l'énergie des électrons (équation (I.3.17)), ajuste mieux les courbes expérimentales que le modèle KB (considérant une transmission des électrons indépendante de leur énergie).

A partir des spectres expérimentaux et du modèle LP, l'ajustement obtenu est présenté sur la figure I.14. Il fait apparaître trois composantes : à faible énergie, le

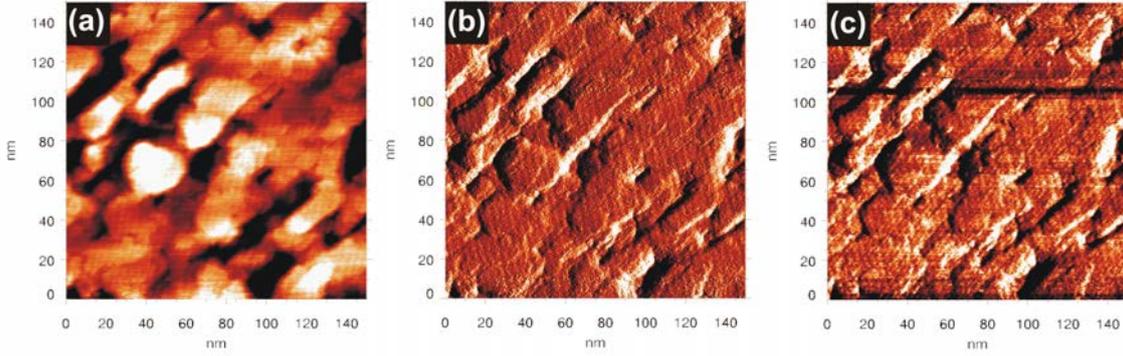


FIGURE I.12 – Images de la topographie de surface (a), des variations du courant tunnel (b) et du courant BEEM (c) obtenues sur le système Au(5nm)/GaAs(001) préparé à température ambiante ($I_T = 5$ nA, $U_{gap} = 1,8$ V) (Echelles de couleur : (a) 0 à 1,0 nm, (b) 2,3 à 8,4 nA et (c) 0,1 à 0,3 nA).

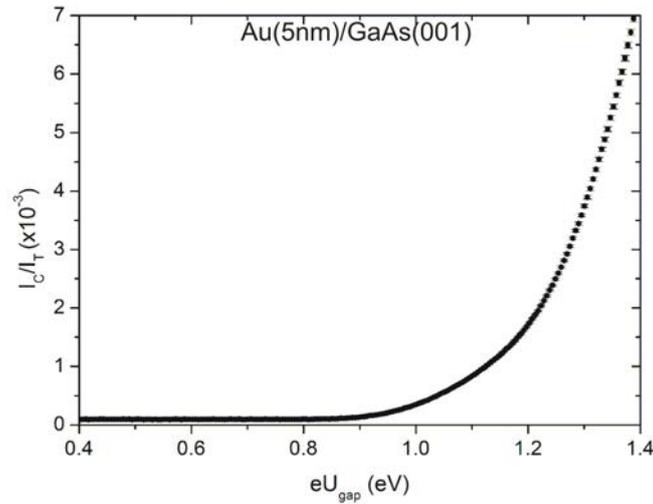


FIGURE I.13 – Moyenne de 400 spectres obtenus sur le contact Schottky Au(5nm)/GaAs(001).

le courant BEEM est constant et correspond à un courant de fuite diffusif sur la jonction. À partir d'une certaine énergie seuil, on observe une augmentation significative du courant BEEM : cette énergie seuil est attribuée à la hauteur de barrière Schottky (ϕ_{SB}) locale de Au/GaAs(001). Lorsque l'énergie des électrons est au-dessus de cette énergie, les électrons sont injectés dans la bande de conduction du semiconducteur. Pour des énergies encore plus élevées, cette première composante ne suffit plus à décrire correctement le courant BEEM, il faut donc ajouter une seconde composante (seconde énergie seuil). De même, les deux premières composantes n'étant pas suffisantes pour décrire le courant BEEM à plus haute énergie, une troisième composante doit être ajoutée. Finalement, l'ajustement des spectres BEEM pour Au/GaAs(001) a la forme suivante :

$$\frac{I_C}{I_T} = a_1(eU_{gap} - \phi_1)^{5/2} + a_2(eU_{gap} - \phi_2)^{5/2} + a_3(eU_{gap} - \phi_3)^{5/2} \quad (\text{I.3.18})$$

avec ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 les énergies seuils, et a_1 , a_2 et a_3 les poids spectraux associés à chaque composante.

La description des spectres BEEM obtenue ici est la suivante : la première énergie seuil correspond à l'injection des électrons chauds dans le bas de la bande de conduction de GaAs(001), à savoir la vallée Γ . A plus haute énergie des électrons, ceux-ci vont successivement pouvoir entrer dans les vallées L et X de la bande de conduction de GaAs(001) (Figure I.14). Les valeurs des énergies seuil ajustées sur les spectres sont en très bon accord avec les valeurs théoriques des énergies des différentes vallées.

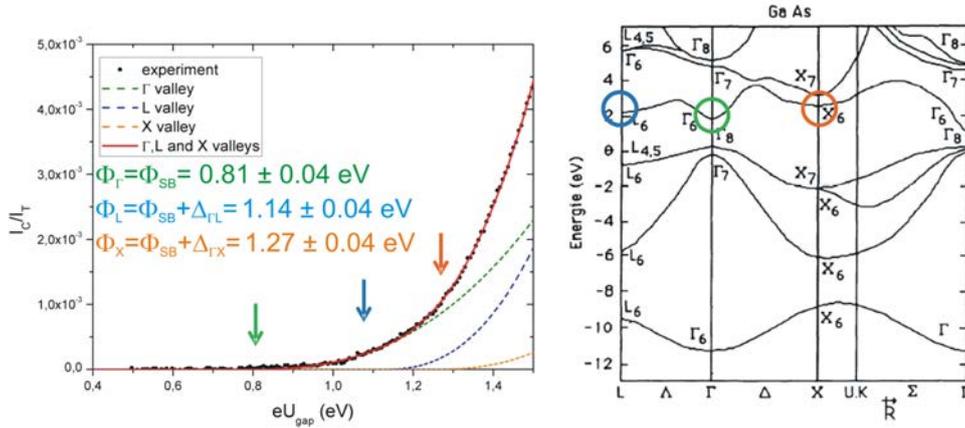


FIGURE I.14 – (a) Ajustement par le modèle LP d'un spectre obtenu sur une jonction Au(5nm)/GaAs(001) (moyenne de 6400 courbes pour une surface de $100 \times 100 \text{ nm}^2$) et (b) structure de bande de GaAs (d'après [61]).

Ainsi, le système Au/GaAs(001) est un système de référence en BEEM pour notre étude. Les signatures spectroscopiques obtenues par BEEM permettent de mettre en évidence l'injection des électrons chauds dans les différentes vallées de la bande de conduction de GaAs(001), avec des poids spectraux associés différents et caractéristiques d'un contact Au/GaAs(001). Le lecteur pourra se référer aux travaux antérieurs de l'équipe dans lesquels une justification théorique complète de la forme de ce spectre de référence a été proposée [7, 8]. Dans le cas d'une rupture du contact entre le métal et le semi-conducteur (par la présence d'une monocouche moléculaire à l'interface), on peut s'attendre à des signatures spectroscopiques différentes en BEEM (comme l'absence de la composante correspondante à cette vallée L , ce qui sera explicité dans le chapitre III).

Pour conclure, la microscopie BEEM est une technique de mesure de transport locale permettant, en mode imagerie, de déterminer les éventuelles inhomogénéités

des interfaces enterrées et de détecter l'éventuelle présence de points "chauds" de conduction. En mode spectroscopie, l'analyse des données permet non seulement de déterminer des énergies seuil associées à des canaux de conduction accessibles aux électrons chauds en fonction de leur énergie, mais aussi leurs poids spectraux associés. Nous allons ici utiliser les performances du BEEM pour étudier les systèmes Au/alcanethiols/GaAs. Avant cela, nous allons présenter rapidement les quelques résultats de la littérature obtenus par BEEM dans ce domaine, préalablement à notre étude.

I.3.4 Étude des jonctions Métal/Molécules/Semiconducteur par BEEM

L'application de la microscopie BEEM à des hétérostructures à base de molécules organiques ne représente que quelques études expérimentales [57,62,63] et théoriques. Une étude récente [55] a permis de montrer les possibilités de cette technique locale pour déterminer les positions des états LUMO de molécules individuelles. Par ailleurs, Haick et al., ont mis en évidence des points chauds de conduction (révélés sur l'image BEEM Figure I.15(d)) pour les échantillons Au/molécules/GaAs et attribués à des zones où l'or traverse les molécules et est en contact direct avec le semiconducteur [64]. Un travail approfondi des hétérogénéités observées a été réalisé, nous y reviendrons au chapitre III lorsque nous présenterons les résultats obtenus sur nos systèmes.

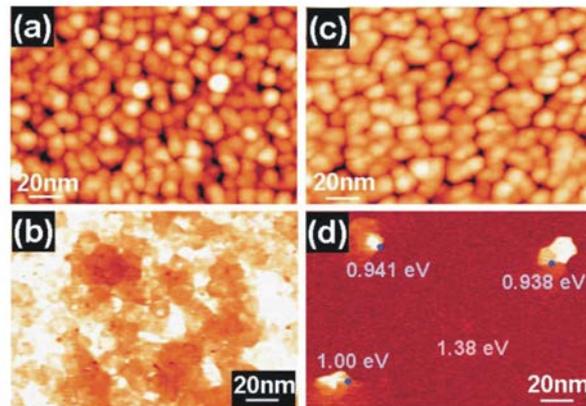


FIGURE I.15 – (a) Image STM de la topographie de surface de l'or pour une jonction Schottky Au/GaAs et (b) image BEEM correspondante ($I_T = 20$ nA et $U_{gap} = 1,2$ V, échelle de couleur : 3,4 nm et 3 pA respectivement). (c) Image STM et (d) image BEEM correspondante pour un échantillon Au/dC-CH3/GaAs ($I_T = 20$ nA et $U_{gap} = 1,4$ V, échelle de couleur : 3,6 nm et 1 pA) (Figure issue de [64]).

D'un point de vue théorique, une seule publication a fait l'objet d'une étude sur la transmission des électrons balistiques à travers une hétérostructure Au/alcanethiol)s/Si [65]. L'étude de cette hétérostructure est basée sur un modèle de liaisons

fortes semi-empirique. Une représentation de la géométrie utilisée pour ce modèle est donnée figure I.16 (a). Les simulations effectuées représentent la transmission du courant BEEM en fonction de l'énergie des électrons (figure I.16 (b)). D'après cette étude, la probabilité de transmission du courant BEEM à travers une molécule formée de liaisons saturées C-C est inférieure à la sensibilité de la technique. La nature isolante de ce type de molécule ne permettrait donc pas de détecter un courant BEEM. En revanche, dans le cas de molécules insaturées (avec double liaison C=C ou présentant des cycles aromatiques), leur nature semiconductrice permettrait une transmission résonante assez élevée pour être détectée lors d'une expérience BEEM. Comme nous le verrons dans le chapitre III, il est possible de détecter un courant BEEM à travers des molécules présentant uniquement des liaisons C-C, les modèles théoriques pour ces systèmes hybrides organique/inorganique sont donc encore à développer.

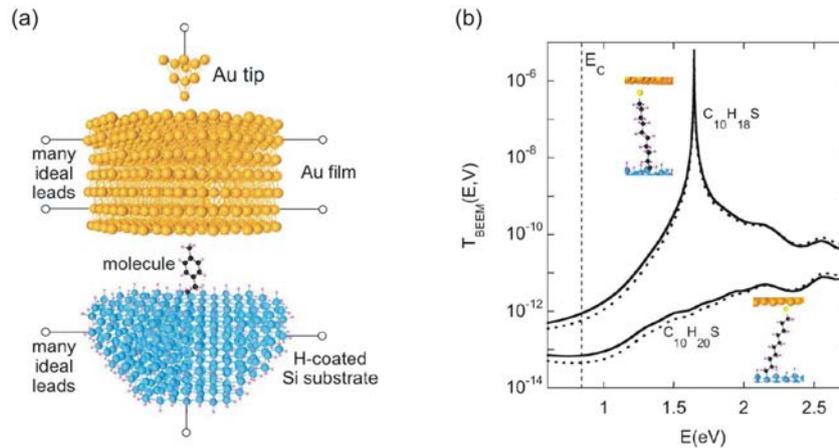


FIGURE I.16 – (a) Modèle utilisé pour modéliser le transport BEEM à travers la molécule organique greffée sur silicium et recouverte d'or. (b) Probabilité de transmission des électrons d'une pointe STM à travers un film d'or, une molécule et le substrat de silicium. Une transmission résonante est observée dans le cas de la molécule avec double liaison C-C (d'après [65]).

En résumé, la compréhension des propriétés électroniques et de transport d'hétérostructures Métal/Molécules organiques/Semiconducteur reste délicate. De plus, le dépôt du contact métallique est un verrou majeur. Dans ce contexte, la technique de Microscopie à Émission d'Électrons Balistiques permet de sonder les propriétés électroniques de l'hétérostructure non polarisée pour révéler séparément les canaux de conduction tout en distinguant les zones court-circuitées par le métal ou non. La technique de Microscopie à Émission d'Électrons Balistiques associée à une croissance des hétérostructures entièrement réalisée en phase vapeur et sous environnement ultra-vide, constitue une opportunité unique dans ce domaine. L'ensemble des résultats obtenus par cet outil sera présenté dans le chapitre III, mais avant cela les différentes étapes de préparation des hétérostructures ainsi que le contrôle de

leurs propriétés chimiques et électroniques par photoémission sont exposés dans le chapitre II.



CONTRÔLE DE LA CROISSANCE DES
HÉTÉROSTRUCTURES
MÉTAL/ALCANETHIOLS/GAAs(001) :
ANALYSE DE SURFACE

En plus de la présentation des différentes étapes de réalisation des échantillons destinés aux mesures BEEM, ce deuxième chapitre va décrire le contrôle de chacune de ces étapes par les techniques d'analyse de surface disponibles au laboratoire. Ce chapitre est particulièrement centré autour de la technique de photoémission, permettant d'obtenir des informations à la fois sur les espèces chimiques présentes en surface pour vérifier la qualité du greffage moléculaire, mais également sur les propriétés électroniques des hétérojonctions, comme les effets de dipôles et les alignements de bandes.

La préparation et la caractérisation BEEM des échantillons se fait entièrement sous environnement ultra-vide avec des pressions de l'ordre de quelques 10^{-10} mbar. L'enceinte STM/BEEM, représentée figure II.1 permet l'entière réalisation des échantillons de la préparation du substrat au dépôt du contact métallique.

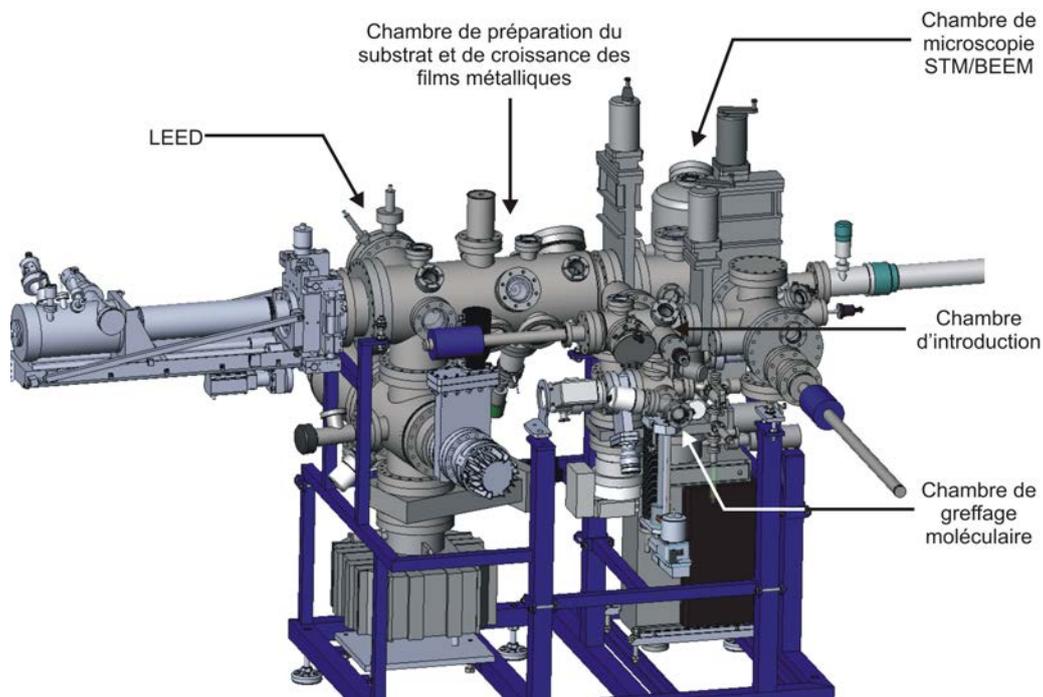


FIGURE II.1 – Enceinte STM/BEEM utilisée pour la préparation et la caractérisation *in situ* des échantillons Au/alcanethiols/GaAs(001) (Développement : A. Le Pottier).

Cette enceinte dispose également de deux techniques de caractérisation de surface : la microscopie à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscopy) et la diffraction d'électrons lents (LEED : Low Energy Electron Diffraction) permettant de caractériser la structure cristalline de surface d'un échantillon, notamment lors de la préparation de la surface du semiconducteur. Cependant, comme nous le verrons dans ce chapitre, l'utilisation de ces techniques pour vérifier la présence d'une monocouche organique à la surface du semiconducteur est délicate.

De ce fait, pour s'assurer que le substrat est bien greffé, une deuxième enceinte est utilisée (représentée figure II.2) permettant la réalisation des échantillons dans

les mêmes conditions que dans l'enceinte STM/BEEM et reliée cette fois ci à une chambre d'analyse de photoémission de rayons X et UV. De cette façon, il est possible de contrôler les espèces chimiques présentes en surface et de s'assurer que le greffage a bien été effectué en estimant notamment le taux de couverture de molécules organiques à la surface de GaAs(001).

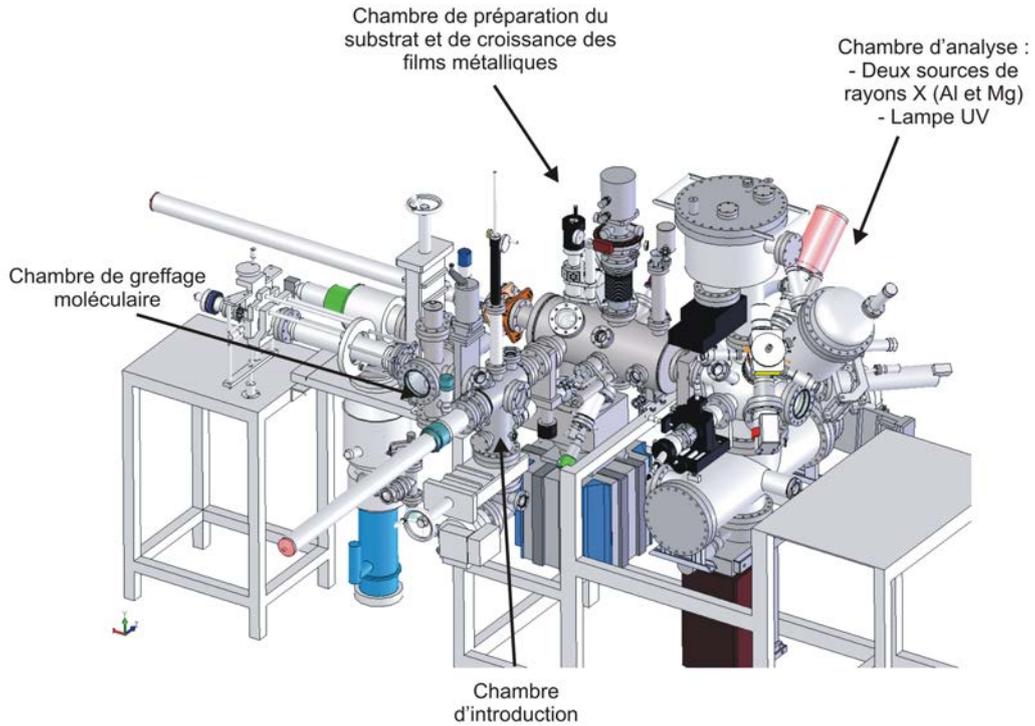


FIGURE II.2 – Enceinte de photoémission X et UV utilisée pour contrôler chaque étape de croissance *in situ* des hétérostructures Au/Alcanethiols/GaAs(001) (Développement : A. Le Pottier).

Ce chapitre est scindé en trois parties, avec dans un premier temps une présentation des aspects théoriques de la photoémission utiles à la caractérisation des échantillons. Les conditions de préparation du substrat et du greffage moléculaire seront ensuite présentées, avant de terminer par l'étape de dépôt du contact métallique.

II.1 Aspects théoriques de la photoémission appliquée à l'étude d'hétérostructures Métal/Alcanethiols/Semiconducteur

La technique de caractérisation par photoémission, plus communément appelée XPS ou UPS (pour X-ray et UV Photoelectron Spectroscopy) offre de nombreuses informations sur les espèces chimiques présentes en surface, et permet une analyse quantitative de ces éléments chimiques. Les aspects théoriques de la photoémission présentés ici sont ciblés selon les études menées dans la suite du chapitre.

II.1.1 Présentation de la technique

La technique de photoémission permet de mesurer l'énergie cinétique des électrons émis d'une surface par effet photoélectrique. Le processus de photoémission peut se décrire en trois étapes :

- ▷ L'irradiation d'une surface par un rayonnement lumineux d'énergie $h\nu$ permet d'amener les électrons dans un état excité dans la zone de pénétration du faisceau de photons.
- ▷ Après avoir été excités, les photoélectrons parcourent une certaine distance dans la matière avant d'atteindre la surface. La distance parcourue entre deux chocs inélastiques est appelée libre parcours moyen et est notée λ . Elle dépend notamment de l'énergie cinétique de l'électron et de la nature du milieu traversé et est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms (figure II.3). Les libres parcours moyens utilisés dans ce travail ont été déterminés grâce au logiciel NIST [66] (cf. annexe A).

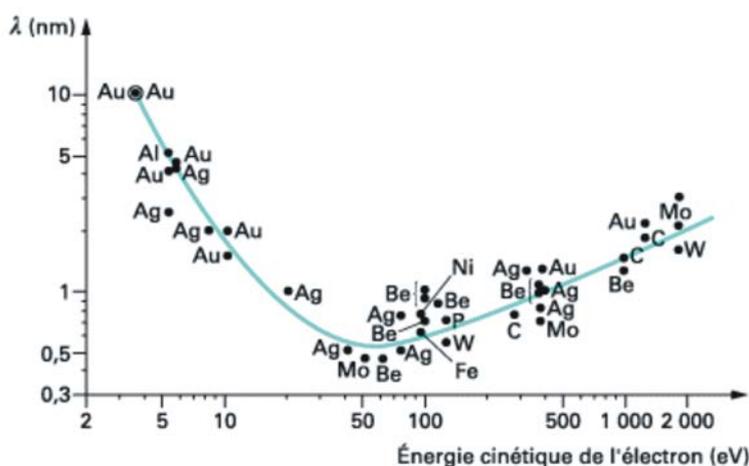


FIGURE II.3 – Libre parcours moyen des électrons dans la matière pour différentes espèces chimiques en fonction de leur énergie cinétique [67].

- ▷ Après extraction du matériau, les photoélectrons sont collectés par un analyseur électrostatique, élément dispersif permettant de séparer les électrons suivant leur énergie cinétique et donc de compter les électrons d'une énergie cinétique donnée. On obtient un spectre caractéristique des éléments analysés essentiellement en surface.

L'énergie cinétique E'_C des électrons mesurée par l'analyseur peut être reliée à l'énergie des photons $h\nu$ et l'énergie de liaison du photoélectron E_L par la relation suivante (figure II.4) :

$$h\nu = E'_C + E_L + \phi_a$$

où ϕ_a correspond au travail de sortie de l'analyseur (de l'ordre de 4,75 eV).

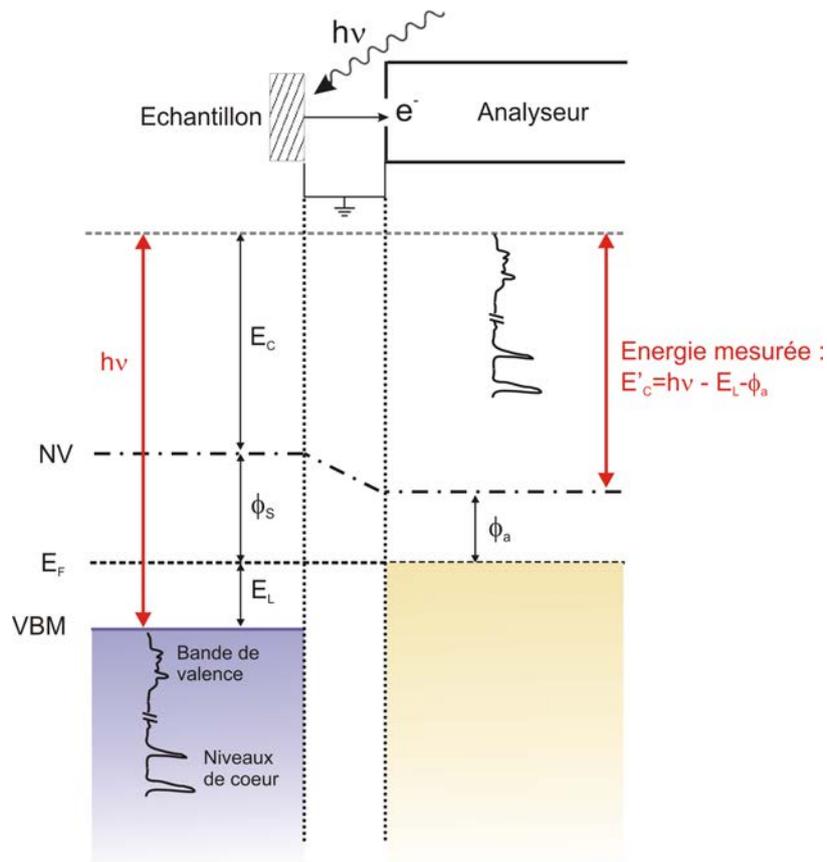


FIGURE II.4 – Principe de spectroscopie de photoémission sur une surface semi-conductrice. NV : Niveau du vide, E_F : Niveau de Fermi, VBM : Maximum de bande de valence, $E_{L/C}$: Énergie de liaison/cinétique, $\phi_{S/a}$: Travail de sortie du semiconducteur/de l'analyseur.

Ainsi, selon l'énergie de photons utilisée, une fenêtre de niveaux est sondée. La chambre d'analyse (pression de 10^{-10} mbar) est équipée d'une source de rayons X non-monochromatisée permettant d'obtenir des énergies de photons de 1486,6 eV

(anode Al $K\alpha$) et de 1253,6 eV (Mg $K\alpha$) ainsi que d'une source de rayons X monochromatisée à 1486,6 eV (Al $K\alpha$). Elle dispose également d'une lampe à décharge d'hélium permettant d'obtenir des énergies de photons de 21,2 eV (He I) et 40,8 eV (He II). Le choix d'une énergie permet de sonder préférentiellement les niveaux profonds (rayons X) ou les densités d'états de la bande de valence (rayons UV). L'avantage principal de deux anodes pour la source de rayons X, est de détecter et éventuellement éviter les électrons émis par processus Auger. Grâce à ce dispositif, on obtient des informations sur les propriétés physiques et chimiques d'un échantillon sur des profondeurs n'excédant pas quelques nanomètres. Quelques résultats obtenus en utilisant la ligne ANTARES au centre de rayonnement synchrotron SOLEIL seront également présentés dans le chapitre III.

Les spectres sont représentés en fonction de l'énergie de liaison $E_L = h\nu - E'_C$ pour identifier plus facilement les pics obtenus quelle que soit la source de photon utilisée. La figure II.5 présente les spectres obtenus avec les deux sources Al $K\alpha$ et Mg $K\alpha$ sur une surface de GaAs(001) avant greffage des espèces moléculaires. Ces spectres permettent d'identifier les différents niveaux de cœur de l'arsenic et du gallium (représentés en vert). Les autres pics présents (en bleu et orange) correspondent respectivement aux transitions Auger et aux pics de perte d'énergie (plasmons). Le fond continu augmente aux énergies de liaison plus élevées, et correspond aux photoélectrons secondaires ayant subi des chocs inélastiques qui sont donc détectés à des énergies cinétiques plus faibles.

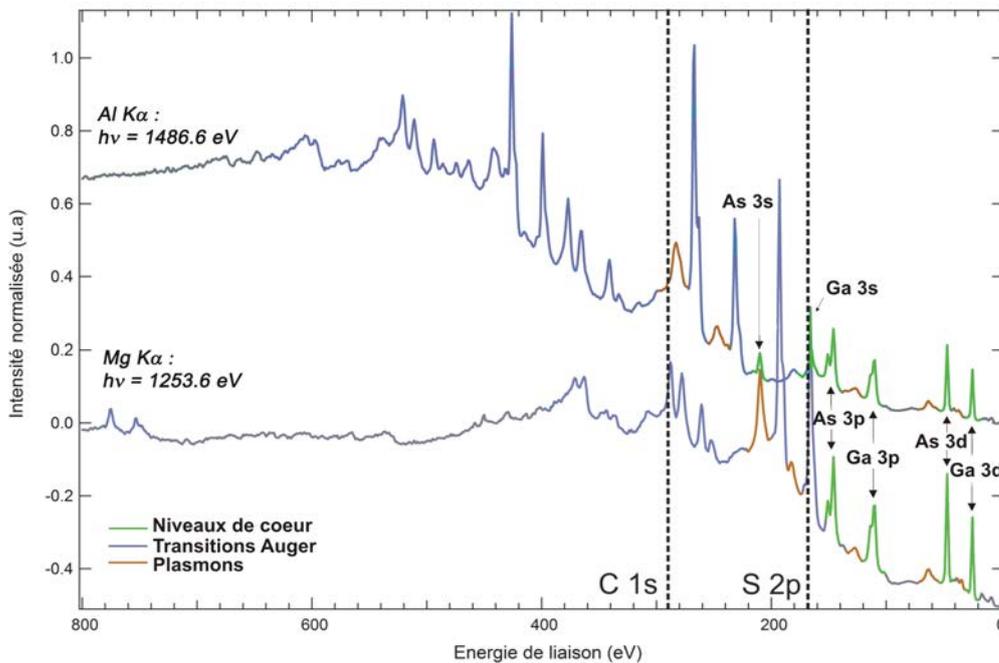


FIGURE II.5 – Spectre de photoémission sur une large gamme d'énergies de liaison (de 0 à 800 eV) obtenu sur une surface de GaAs(001) après decapping, avec les deux sources de rayons X.

II.1.2 Analyse quantitative de surface

L'obtention d'informations quantitatives est possible en analysant l'intensité du signal détecté. Le traitement des spectres (logiciel Igor) permet d'éliminer le fond continu puis de modéliser le profil d'un pic par une pseudo-fonction de Voigt (somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne). Les profils ainsi obtenus permettent de déterminer l'intensité des composantes en intégrant l'aire sous le pic. A part pour les niveaux s, l'état final (niveau avec un trou) présente un dédoublement dû à l'interaction spin-orbite, donnant lieu à deux composantes ($L+1/2$, $L-1/2$); cet effet est pris en compte dans la modélisation.

Modélisation de l'intensité de photoémission et utilisation pour la détermination d'un taux de greffage

En utilisant les notations de la figure II.6, l'intensité du signal provenant d'une couche d'épaisseur dz de l'échantillon, localisée à la profondeur z de la surface, émis à un angle θ par rapport à la normale à la surface de l'échantillon, est donnée par :

$$dI_{\theta}(z) = \phi N \frac{A_0}{\cos\theta} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 L T(E_C, E_{pass}) D(E_C, E_{pass}) e^{-\frac{z}{\lambda \cos\theta}} dz \quad (\text{II.1.1})$$

où ϕ correspond au flux de photons, N au nombre d'atomes par unité de volume, $\frac{A_0}{\cos\theta}$ à la surface analysée, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ à la section efficace de photoionisation, Ω_0 à l'angle solide d'acceptance de l'analyseur, L à l'anisotropie d'émission (constante dépendant de l'orientation de la source et de l'analyseur), $T(E_C, E_{pass})$ et $D(E_C, E_{pass})$ correspondent aux termes de transmission et détection de l'analyseur (dépendants de l'énergie cinétique E_C des électrons et l'énergie de passage E_{pass} utilisée), et le terme exponentiel correspond à l'atténuation subie par les électrons dans la matière sur une distance z .

Pour un échantillon d'épaisseur finie Z , l'intensité du signal mesuré est obtenue en intégrant l'équation (II.1.1), entre la surface $z = 0$ et l'épaisseur $z = Z$, :

$$I_{\theta}(z = Z) = \phi N A_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 L \lambda T(E_C, E_{pass}) D(E_C, E_{pass}) (1 - e^{-\frac{Z}{\lambda \cos\theta}}) \quad (\text{II.1.2})$$

Dans le cas d'une épaisseur Z infinie par rapport à la profondeur analysée (c'est-à-dire une épaisseur bien supérieure à 3λ), l'expression de l'intensité devient :

$$I_{\theta}^{\infty} = \phi N A_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 L \lambda T(E_C, E_{pass}) D(E_C, E_{pass}) \quad (\text{II.1.3})$$

Ainsi, à partir des équations (II.1.2) et (II.1.3), l'intensité du signal mesuré peut s'écrire :

$$I_{\theta}(z = Z) = I_{\theta}^{\infty} (1 - e^{-\frac{Z}{\lambda \cos\theta}}) \quad (\text{II.1.4})$$

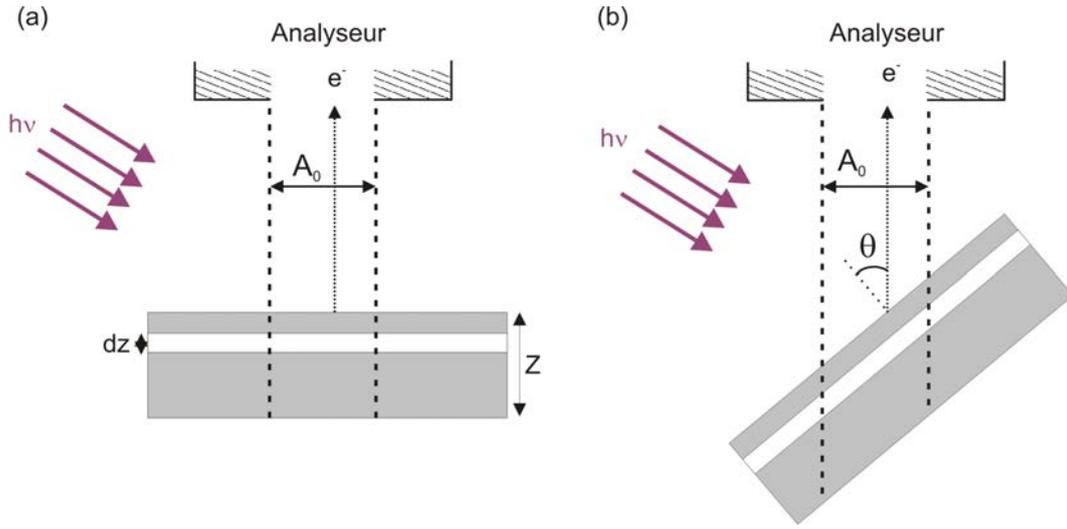


FIGURE II.6 – Schéma de la géométrie du système lors d'une mesure de photoémission (a) à la normale et (b) pour un angle θ par rapport à la normale de la surface de l'échantillon

Afin de réaliser, dans la suite de ce chapitre, des études quantitatives des espèces chimiques analysées, l'expression (II.1.4) est formulée en fonction, non pas de l'épaisseur Z , mais du signal émis par chaque plan atomique de l'échantillon. Ainsi, pour un échantillon composé de n plans atomiques espacés d'une distance a , l'intensité correspond à la somme du signal émis par chacun de ces plans :

$$I_{\theta} = I_i^{plan} \sum_{k=0}^{n-1} e^{-\frac{ka}{\lambda \cos \theta}} \quad (\text{II.1.5})$$

$$I_{\theta} = I_i^{plan} \left(1 + e^{-\frac{a}{\lambda \cos \theta}} + e^{-\frac{2a}{\lambda \cos \theta}} + \dots + e^{-\frac{(n-1)a}{\lambda \cos \theta}} \right) \quad (\text{II.1.6})$$

Ce qui peut également s'écrire :

$$I_{\theta} = I_i^{plan} \frac{1 - e^{-\frac{na}{\lambda \cos(\theta)}}}{1 - e^{-\frac{a}{\lambda \cos(\theta)}}} \quad (\text{II.1.7})$$

La quantité I_i^{plan} mesurée pour un élément i est importante pour la normalisation des signaux dans le cas des hétérostructures hybrides molécules/semiconducteur. Cela permet de déterminer un rapport entre le nombre d'espèces adsorbées et le nombre de sites du substrat comme expliqué dans la suite de ce paragraphe. Ce rapport est appelé taux de couverture et est important pour l'optimisation des conditions de greffage moléculaire.

Signal de photoémission d'un plan d'atomes d'arsenic pour GaAs(001) : prise en compte simplifiée de la reconstruction de surface et des effets de diffraction de photoélectrons

Prenons le cas du substrat de GaAs utilisé dans ce travail pour déterminer le signal issu d'un plan d'arsenic. L'épaisseur du substrat étant très importante comparée à la profondeur analysée, l'intensité mesurée **à la normale** devient :

$$I = I_i^{plan} \frac{1}{1 - e^{-\frac{a}{\lambda}}} \quad (\text{II.1.8})$$

En tenant compte de la reconstruction de surface de GaAs(001)-As(2x4) utilisée dans cette étude, qui, du point de vue de l'intensité de photoémission, peut être considérée comme équivalent à un demi-plan d'arsenic en surface (Figure II.7), l'intensité pour un niveau de cœur donné (par exemple pour le niveau 3d de l'arsenic) mesurée à la normale est donnée par :

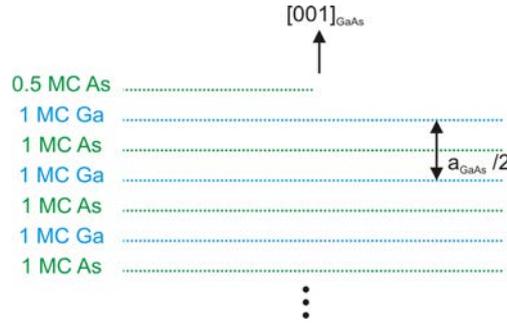


FIGURE II.7 – Représentation schématique des plans atomiques du substrat de GaAs

$$I_{As3d} = I_{As3d}^{plan} \times \frac{0,5 \left(1 + e^{\frac{-a}{4\lambda_{As3d}^{GaAs}}}\right)}{1 - e^{\frac{-a}{2\lambda_{As3d}^{GaAs}}}} \quad (\text{II.1.9})$$

avec a le paramètre de maille du GaAs ($a=5,65 \text{ \AA}$) et λ_{As3d}^{GaAs} le libre parcours moyen dans le GaAs des électrons d'énergie cinétique 1445 eV ou 1212 eV selon la source X utilisée (Al $K\alpha$ et Mg $K\alpha$ respectivement). λ_{As3d}^{GaAs} vaut 29,8 \AA et 26,0 \AA , respectivement.

Le signal d'un plan d'arsenic correspond donc à :

$$I_{As3d}^{plan}(AlK\alpha) = \frac{I_{As3d}}{10,8} \quad (\text{II.1.10})$$

$$I_{As3d}^{plan}(MgK\alpha) = \frac{I_{As3d}}{9,5} \quad (\text{II.1.11})$$

On peut ici interpréter que le signal mesuré à la normale (avec l'anode $AlK\alpha$) est équivalent au signal émis par 10,8 plans d'arsenic non atténués les uns par les autres. Il ne faut pas oublier de corriger l'intensité par la section efficace relative de photoionisation pour chaque élément. La référence des sections efficaces relatives de photoionisation est celle du niveau 1s du carbone (C 1s). Dans le cas du niveau 3d de l'arsenic, cette section efficace vaut : $\sigma_{As3d}(AlK\alpha) = 1,821$, $\sigma_{As3d}(MgK\alpha) = 1,972$.

La correction de l'intensité intégrée mesurée par le nombre de plans émetteurs et par la section efficace de photonionisation de l'élément donné ne suffit pas pour obtenir le signal d'un plan du substrat. En effet, ce signal est modulé par la diffraction des photoélectrons et est surestimé dans les directions de haute symétrie (notamment lors des mesures à la normale comme le montre l'analyse angulaire du niveau 3d de l'arsenic figure II.8). Pour obtenir le signal d'un plan du substrat, il convient donc d'appliquer une correction supplémentaire : le signal mesuré à la normale est alors moyenné avec le premier minimum donné par les mesures angulaires. Sur la figure II.8, cela revient donc à moyennner les signaux mesurés à la normale à la surface de l'échantillon ($\theta = 0^\circ$) et pour une inclinaison de l'échantillon de 10° par rapport cette normale.

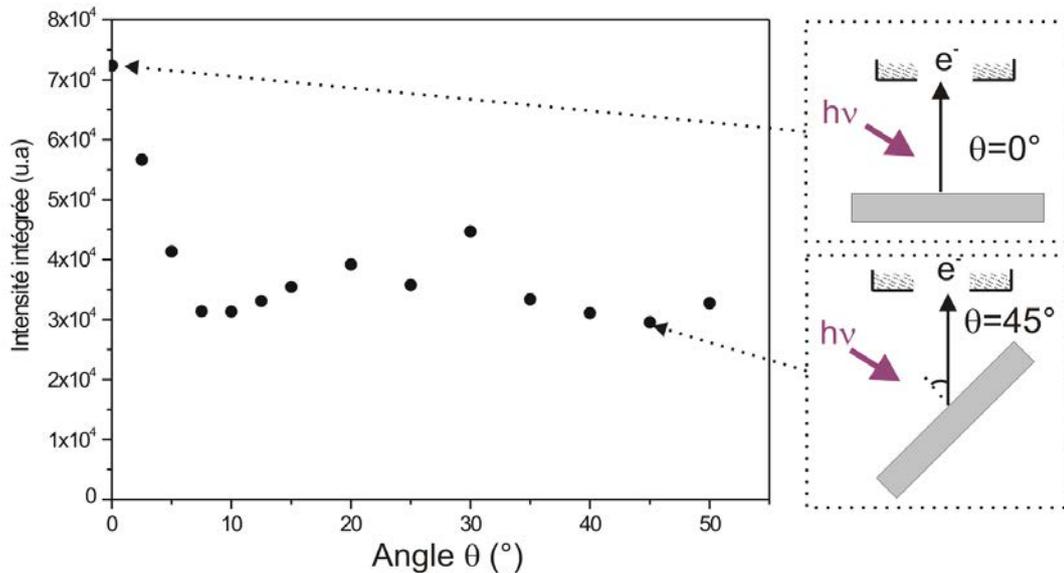


FIGURE II.8 – Mesures angulaires du signal du niveau de coeur As 3d, réalisées sur un substrat de GaAs(001) avant greffage des molécules.

Pour chaque échantillon, l'intensité équivalente à un plan d'arsenic ainsi déterminée permet de calculer un rapport direct entre nombre de molécules et nombre de sites de surface : le taux de greffage.

II.1.3 Propriétés électroniques obtenues par photoémission

Outre l'étude quantitative des espèces chimiques sur les intensités des signaux mesurés, d'autres informations peuvent être obtenues en analysant les spectres de photoémission.

Détermination de la hauteur de barrière Schottky

L'étude de l'évolution des positions des pics des niveaux de cœur apporte de nombreuses informations sur l'environnement chimique des éléments. La modification de l'environnement électronique d'un atome peut dépendre de plusieurs facteurs [68] :

- ▷ Selon les liaisons chimiques d'un atome, la position énergétique des niveaux de cœur est différente, ce qui permet de détecter la formation de nouveaux composés chimiques en surface. Par exemple, le spectre d'une surface de GaAs oxydée va présenter une contribution supplémentaire pour les pics des niveaux de cœur, liée à la liaison avec l'oxygène.
- ▷ Dans le cas des semiconducteurs, la rupture de périodicité du potentiel cristallin en surface et la présence de liaisons pendantes induit un décalage entre les niveaux de cœur de surface et ceux de volume, détectable ou pas selon la résolution expérimentale.
- ▷ Enfin, un déplacement de la position des pics peut être dû à une variation de potentiel qui va courber la bande de valence et les niveaux de cœur de l'échantillon. Par exemple, lors du dépôt de métal sur un semiconducteur, la courbure de bandes peut être modifiée, ce qui se traduit sur les spectres de photoémission par un déplacement rigide des pics des niveaux de cœur du substrat. De cette manière, il est possible de suivre la formation d'une barrière de potentiel, telle qu'une barrière Schottky, et ainsi déterminer la hauteur de barrière Schottky moyenne d'un échantillon.

Détermination du travail de sortie d'un échantillon

Le travail de sortie d'un échantillon correspond à la différence entre le niveau de Fermi et le niveau du vide. Sur un spectre de photoémission, le niveau de Fermi est préalablement déterminé (avec un échantillon d'or par exemple) et le spectre est calibré de telle sorte à ce que ce niveau de Fermi corresponde à l'origine des énergies de liaison ($E_L = 0 \text{ eV}$) comme représenté figure II.9. Le niveau du vide est quant à lui déterminé par le seuil de photoémission. Le travail de sortie est ensuite obtenu en faisant la différence entre l'énergie de photons utilisée et ce seuil de photoémission. Ces mesures sont généralement réalisées sous rayonnement UV, qui permet d'obtenir une meilleure résolution pour la détermination du niveau de Fermi et de la bande de valence des échantillons. Connaissant la position du niveau de Fermi, il est également possible de déterminer la position du maximum de bande de valence de GaAs et les éventuelles modifications du travail de sortie du semiconducteur par la présence d'un dipôle en surface (comme présenté dans le chapitre I).

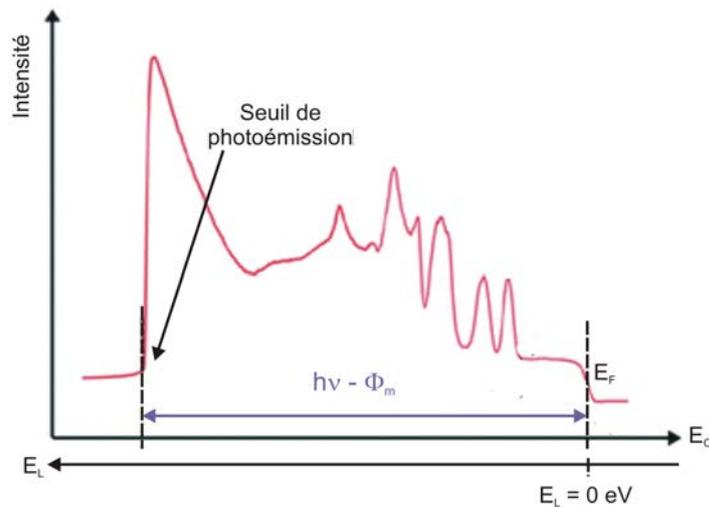


FIGURE II.9 – Détermination du seuil de photoémission et du travail de sortie sur un spectre de photoémission.

Tous ces aspects de la photoémission ont été mis en œuvre pour contrôler chaque étape de la croissance des échantillons.

II.2 Préparation et greffage de la surface de GaAs

II.2.1 Préparation de la surface de GaAs

Les substrats sont préalablement préparés dans une enceinte d'épithaxie par jets moléculaire ou MBE (Molecular Beam Epitaxy) dédiée à la croissance de semiconducteurs III-V. Les échantillons sont réalisés à partir de substrats commerciaux de GaAs(001), fortement dopé (n+) afin d'obtenir un bon contact ohmique entre l'échantillon et le porte-échantillon (sur lequel il est collé à l'indium). Ce monocristal de GaAs dopé n+ est tout d'abord désoxydé à 630°C sous flux d'arsenic avant de faire croître une couche tampon de GaAs dopé n-Si (concentration de dopants de $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) d'épaisseur $1,5 \mu\text{m}$. Le dopage de cette couche va fixer la largeur de la zone de charge d'espace du semiconducteur. Dans le cas de l'interface Au/GaAs(001), $\phi_m - \phi_s = 0,4 \text{ eV}$, $\epsilon_s = 12,9 \epsilon_0$, la largeur W de la zone de charge d'espace (définie par l'équation (I.1.2)) est de 119 nm. Ce paramètre est important dans le cas des mesures BEEM car la zone de déplétion doit être assez large pour éviter tout processus tunnel dans cette zone. Le suivi de la croissance MBE de cette couche tampon s'effectue par RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). L'obtention de raies de diffraction fines (Figure II.10) caractérise une surface peu rugueuse. Les raies de surstructure impliquent l'existence d'une reconstruction de surface As(2x4)-GaAs(001) en fin de croissance.

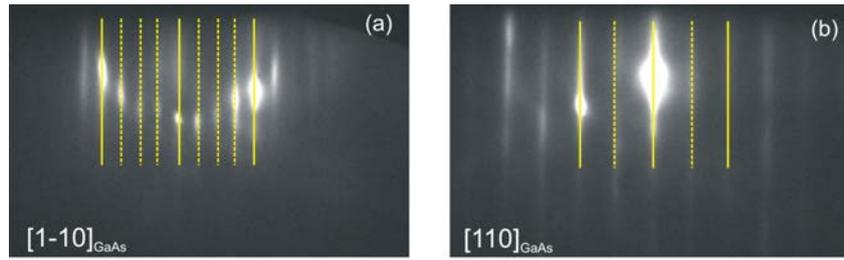


FIGURE II.10 – Clichés RHEED de la surface de la couche tampon GaAs(001) pour un faisceau d'électrons aligné selon les directions (a) $[1\bar{1}0]_{GaAs}$ et (b) $[110]_{GaAs}$ (Raies de diffraction entières : trait pleins ; raies de surstructure : traits en pointillés) [8]

Ensuite, une couche de protection (cap) d'arsenic amorphe (de quelques micromètres d'épaisseur) est déposée afin de protéger la surface des échantillons lors de leur transfert à pression atmosphérique depuis l'enceinte MBE vers les enceintes STM/BEEM et XPS. La désencapsulation des substrats se fait thermiquement jusqu'à une température de 465°C afin d'obtenir une surface GaAs(001) riche en arsenic avec une reconstruction de surface de type As(2×4). Cette étape peut être contrôlée *in situ* par LEED et/ou STM. La figure II.11 présente une image de la topographie de surface STM et un cliché de diffraction LEED obtenus après retrait de la couche d'arsenic amorphe. La reconstruction de surface As(2×4) (schématisée figure II.11 (a)) est facilement identifiable en imagerie STM (figure II.11 (b)) où l'on distingue l'alignement des dimères d'arsenic selon la direction $[1\bar{1}0]$ du GaAs(001). De même, le cliché LEED permet d'obtenir, dans l'espace réciproque, les taches de diffraction associées à la périodicité de la structure en surface, et ainsi déduire la reconstruction de surface obtenue.

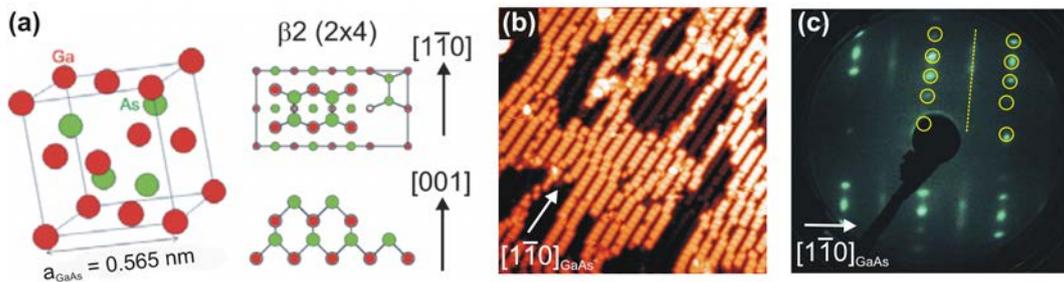


FIGURE II.11 – (a) Représentation du réseau cristallin de GaAs et de la maille unitaire de la reconstruction $\beta_2(2 \times 4)$ vue de dessus et en coupe (b) Image STM ($37 \times 37 \text{ nm}^2$) de la reconstruction de surface du GaAs après désencapsulation (b) LEED indiquant la reconstruction de surface As(2x4)-GaAs(001)

II.2.2 Greffage de la surface en phase vapeur

Les alcanethiols sont parmi les molécules les plus utilisées pour la fonctionnalisation de surface de GaAs. En effet, elles présentent des énergies de liaison S-Ga et S-As favorables (de 2,1 eV et 2,8 eV, respectivement) et plus liantes que S-Au (1,7 eV) [69]. Cependant, les sites préférentiels de greffage de ces molécules ne sont pas bien identifiés [70].

Les molécules organiques sont contenues dans une flasque reliée à la chambre de greffage sous UHV par une vanne micro-fuite. Les principales caractéristiques des molécules utilisées dans ce travail sont répertoriées dans le tableau II.1. Il s'agit d'alcanethiols présentant différentes longueurs de chaînes. Des molécules à double terminaison thiol sont également utilisées pour étudier l'impact de la fonction terminale des molécules sur la pénétration du métal.

Molécules	Représentation	Longueur	T_{fusion}	P_{vap}^{sat} à 25°C
C8MT octanethiol Sigma-Aldrich, >98,5%	 $CH_3(CH_2)_7SH$	12,7 Å [71]	-49°C	$5,7 \cdot 10^{-1}$ mbar
C16MT hexadecanethiol Sigma-Aldrich, >95%	 $CH_3(CH_2)_{15}SH$	22,8 Å [71]	~ 20°C	$1,4 \cdot 10^{-5}$ mbar
C8DT 1,8-octanedithiol Sigma-Aldrich, >97%	 $HS(CH_2)_8SH$	14,5 Å [72]	~ 1°C	$1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar

TABLE II.1 – Propriétés des molécules utilisées dans cette étude

Avant l'étape de greffage moléculaire sur GaAs(001), une purification des liquides contenant les molécules est réalisée afin d'éliminer les constituants les plus volatiles. Pour cela, des cycles de refroidissement-pompage (ou chauffage-pompage selon la pression de vapeur des molécules) sont effectués. L'échantillon (à température ambiante) est ensuite exposé aux molécules en contrôlant la pression ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) dans l'enceinte et le temps de dépôt (1H) via la vanne de fuite. L'unité couramment utilisée pour définir ces conditions de dépôt est le Langmuir (noté L). Un Langmuir correspond à une exposition sous 10^{-6} Torr (1 Torr = 1,33 mbar) pendant une seconde. En théorie, pour un coefficient de collage de 1, une exposition de 1 L suffit pour obtenir une monocouche de molécules adsorbées sur une surface. L'optimisation des conditions de temps/pression réalisée par photoémission est présentée dans le prochain paragraphe.

Après greffage, un recuit à environ 100°C pendant une vingtaine de minutes est effectué pour éliminer les molécules physisorbées. Des études de stabilité thermique ont été réalisées par photoémission afin de s'assurer que la température appliquée est bien inférieure à la température de désorption des molécules chimisorbées. La

figure II.12 représente le signal du niveau de cœur 1s du carbone issu de la couche moléculaire par rapport à celui d'un niveau de cœur du substrat en fonction de la température du recuit. Pour les deux types de molécules présentées, le signal est stable jusqu'à une température minimale d'environ 200°C.

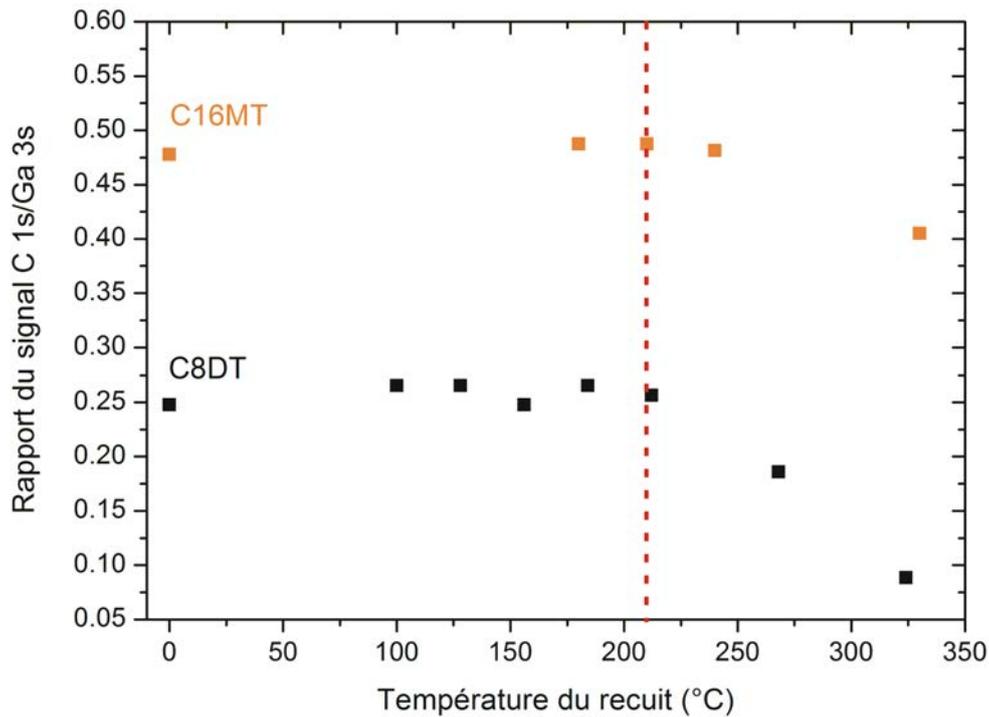


FIGURE II.12 – Évolution du signal de photoémission du niveau de cœur du carbone C 1s (normalisé par rapport au substrat) selon la température du recuit appliquée pour une surface de GaAs greffée par des hexadecanethiols (C16MT) et des 1,8-octanedithiols (C8DT).

II.2.3 Observation par microscopie à effet tunnel (STM) de la surface greffée

Afin de caractériser les surfaces de GaAs(001) greffées, les hétérostructures similaires sont élaborées *in situ* dans l'enceinte STM/BEEM, et étudiées par microscopie à effet tunnel.

La figure II.13 présente les images STM de la topographie de surface de GaAs après retrait de la couche protectrice d'arsenic. Ces surfaces sont peu rugueuses (rugosité RMS de l'ordre de 0,1 nm), et quelle que soit l'échelle proposée ici, on distingue sur ces images les lignes de dimères d'arsenic allongées selon la direction $[1\bar{1}0]_{GaAs}$.

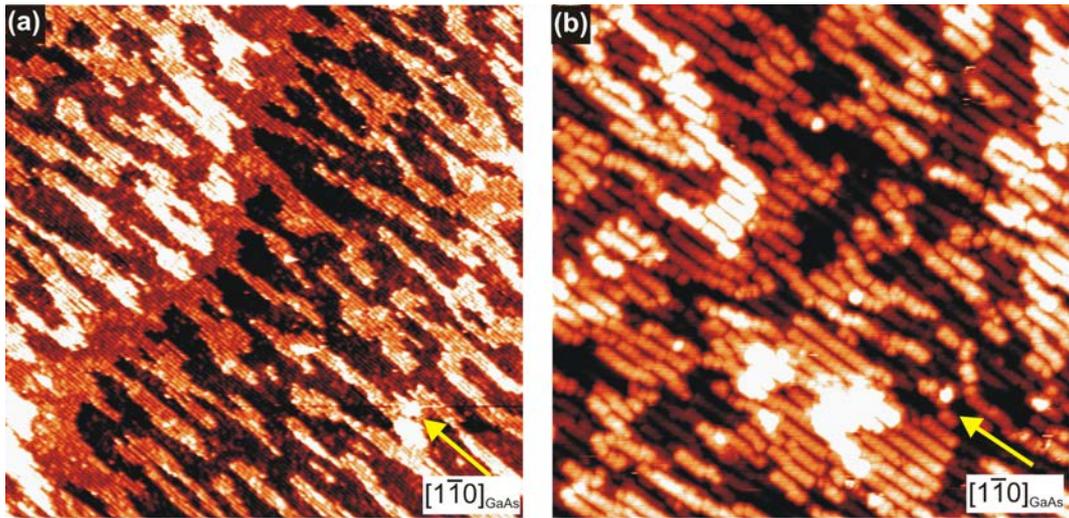


FIGURE II.13 – Images STM de la topographie de surface de GaAs reconstruite As(2x4) après retrait de la couche amorphe d’arsenic (a) à grande échelle $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ($I_T = 58 \text{ pA}$ et $U_{gap} = -3,0 \text{ V}$) et (b) à plus petite échelle $50 \times 50 \text{ nm}^2$ (Les dimères d’arsenic sont alignés selon la direction $[1\bar{1}0]_{\text{GaAs}}$). Échelle de couleur : (a) 0 à 0,5 nm et (b) 0 à 0,4 nm.

Après greffage des différentes molécules et recuit des échantillons à environ 100°C , l’observation STM de la topographie à grande échelle indique une surface à nouveau peu rugueuse (RMS de 0,19, 0,12 et 0,14 nm, pour C16MT, C8MT et C8DT, respectivement). La figure II.14 présente les images de la topographie de surface obtenues pour une surface de GaAs(001) greffée par des C8DT. Les terrasses du substrat de GaAs(001) sous-jacent sont visibles, ainsi que les lignes de dimères, ce qui permet d’identifier les directions principales de GaAs. Il est difficile d’observer une organisation de la couche moléculaire à grande échelle, en revanche, la présence des molécules sur la surface de GaAs est identifiable par les conditions tunnel : après greffage, les conditions tunnel du contact entre la pointe STM et la surface sont différentes, ce qui indique clairement un changement, d’un point de vue électronique, de la surface étudiée. Les images (a) et (b) de la figure II.14 illustrent également la dépendance des images observées en fonction de la tension appliquée. Dans le premier cas, la surface est imagée pour un courant 44 pA et une tension de -3,1 V, on distingue alors de larges zones (d’environ 14 nm de largeur) étendues selon la direction $[110]$ du substrat. En revanche, pour une même échelle, l’image (b) (obtenue pour un courant de 14 pA et une tension de -2,6 V) présente des zones moins larges (de quelques nanomètres). Des observations STM similaires, c’est-à-dire dépendantes des conditions tunnel appliquées, sont faites pour les deux autres systèmes (C8MT/GaAs(001) et C16MT/GaAs(001)).

Afin d’étudier plus précisément l’organisation des molécules à la surface de GaAs(001), les surfaces greffées sont observées à plus petite échelle (Figure II.15). Selon les conditions tunnel, et quel que soit le type de molécule étudié, on distingue parfois une organisation selon la direction $[110]$ du substrat, c’est-à-dire dans la direction

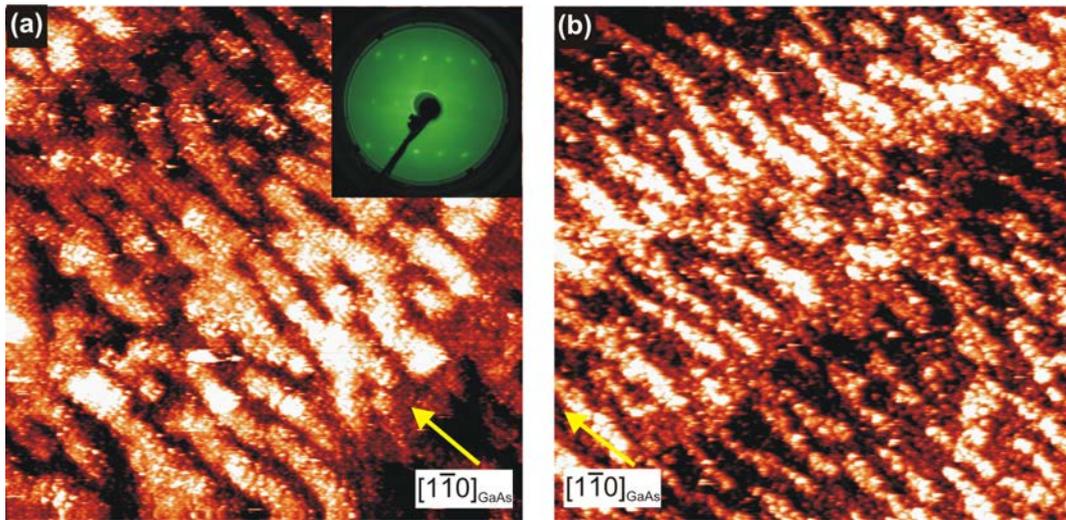


FIGURE II.14 – Images de la topographie de surface STM après greffage de la surface de GaAs(001)-As(2x4) par des C8DT. (a) $200 \times 200 \text{ nm}^2$, $I_T = 44 \text{ pA}$ et $U_{gap} = -3,1 \text{ V}$ (b) $200 \times 200 \text{ nm}^2$, $I_T = 14 \text{ pA}$ et $U_{gap} = -2,6 \text{ V}$. Échelles de couleur : (a) 0 à 0,5 nm (b) 0 à 0,5 nm - En insert de la figure (a) : cliché LEED obtenu après greffage indiquant une reconstruction de surface de type (2x1).

normale à l'alignement des dimères (particulièrement visible sur les images (a), (c) et (d)). Cependant, il est difficile de décrire une organisation quelconque des molécules à grande distance sur la surface de GaAs(001), et de déterminer précisément leurs sites d'accroche (As, Ga). En effet, la surface de GaAs(001) avant greffage (Figure II.13) présente certains défauts (dimères manquants, décalage local des lignes de dimères d'un paramètre de maille selon [110], certaines zones présentent aussi localement des reconstructions différentes de As(2x4)). De plus, la nature isolante des molécules implique une forte dépendance avec la tension appliquée, ce qui ne facilite pas l'interprétation des images obtenues.

Les études LEED n'ont pas permis d'apporter d'information sur l'éventuelle organisation des molécules en surface, excepté pour les C8DT. Dans ce cas, le cliché de diffraction LEED obtenu (en insert de la figure II.14 (a)) correspond à une surface de type (2x1). N'ayant pu établir un lien précis avec les observations STM, il est difficile d'évaluer s'il s'agit de l'organisation des molécules en surface de GaAs, ou bien si cela traduit l'organisation du substrat sous-jacent.

Ainsi, pour ces systèmes, la microscopie à effet tunnel nous renseigne principalement sur l'état de surface (en particulier la rugosité). Cependant, il est difficile d'obtenir des informations structurales sur les films moléculaires greffés à la surface de GaAs(001), à la fois par LEED et STM. Dans la littérature, beaucoup d'études par STM ont été menées sur substrat d'or et l'organisation d'alcanethiols a été mise en évidence en imagerie STM [73, 74]. En revanche, il existe très peu d'études STM sur des systèmes molécules/semiconducteur [75], ce qui s'explique sûrement par la difficulté d'imager les molécules greffées de manière covalente sur le semiconducteur,

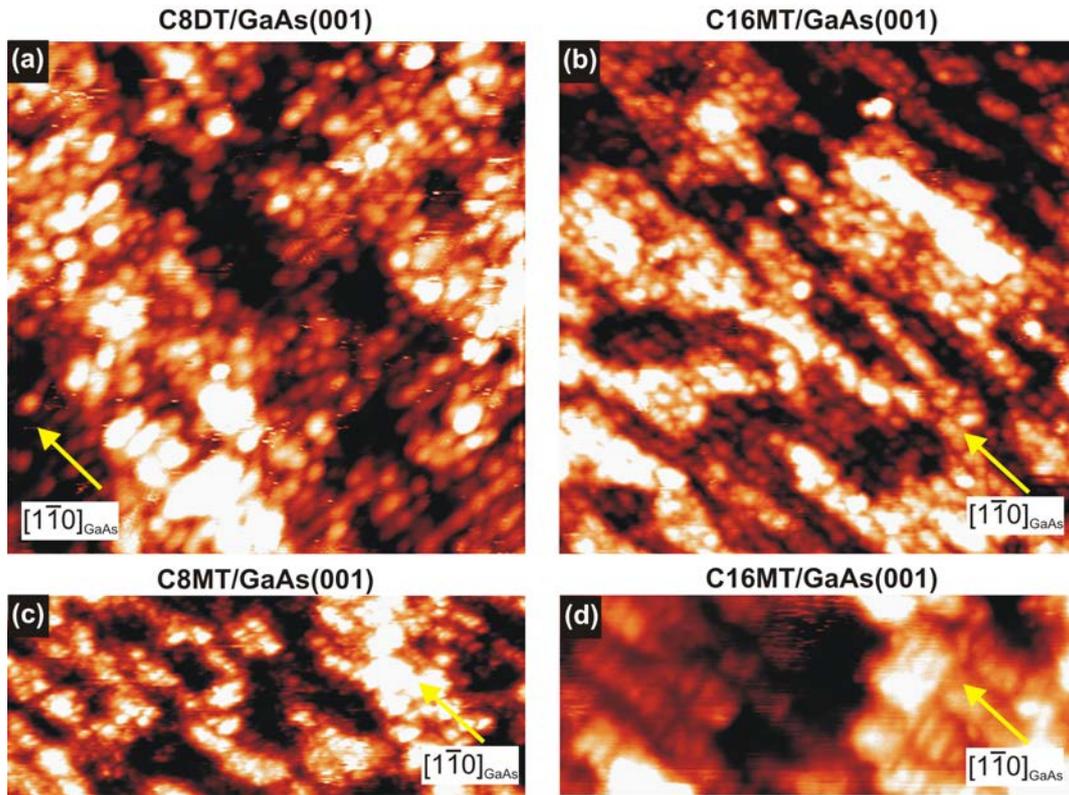


FIGURE II.15 – Images à petite échelle de la topographie de surface STM après greffage de la surface de GaAs(001)-As(2x4) (a) C8DT/GaAs(001) $25 \times 25 \text{ nm}^2$, $I_T = 104 \text{ pA}$ et $U_{gap} = -2,6 \text{ V}$. C16MT/GaAs(001) (b) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $I_T = 26 \text{ pA}$, $U_{gap} = -2,8 \text{ V}$ et (d) $35 \times 13,7 \text{ nm}^2$, $I_T = 26 \text{ pA}$, $U_{gap} = -2,7 \text{ V}$. (c) C8MT/GaAs(001) $50 \times 19,5 \text{ nm}^2$, $I_T = 12 \text{ pA}$ et $U_{gap} = -2,4 \text{ V}$. Échelles de couleur : (a) 0 à 0,4 nm (b,d) 0 à 0,4 nm (c) 0 à 0,3 nm.

et plus encore à température ambiante, où les instabilités de pointe sont fréquentes sur ces surfaces. Afin d'optimiser les conditions de greffage et estimer notamment le taux de couverture du peigne moléculaire à la surface de GaAs(001), ces systèmes sont analysés par photoémission.

II.2.4 Contrôle par photoémission de l'étape du greffage

Après greffage, l'analyse par photoémission X permet de s'assurer que les deux éléments caractéristiques des molécules (soufre et carbone) sont bien présents. L'énergie de liaison correspondant aux niveaux de cœur du carbone 1s et du soufre 2p est indiquée sur le spectre représenté figure II.5. Malheureusement, quelle que soit l'énergie de photons utilisée ici, le signal correspondant à ces deux éléments se trouve superposé à celui des éléments du substrat. Néanmoins, la décomposition des spectres permet d'extraire les contributions présentes et d'évaluer quantitativement deux informations : l'épaisseur de la couche moléculaire et le taux de couverture.

En mesurant l'atténuation du signal du substrat, il est possible d'évaluer l'épaisseur de la couche moléculaire (en considérant une surface de GaAs idéale et une couche homogène en surface). L'atténuation du signal issu du substrat par une couche moléculaire d'épaisseur d (représentée Figure II.16 (a)) est donnée, quand il est mesuré à la normale, par :

$$I_{As,Ga}^{ap} = I_{As,Ga}^{av} e^{-\frac{d}{\lambda_{As,Ga}^{mol}}} \quad (II.2.1)$$

Soit :

$$d = -\lambda_i^{mol} \ln\left(\frac{I_{As,Ga}^{gref}}{I_{Ga,As}^0}\right) \quad (II.2.2)$$

avec $I_{As,Ga}^{av}$ et $I_{As,Ga}^{ap}$ l'intensité du signal du substrat avant et après greffage, respectivement.

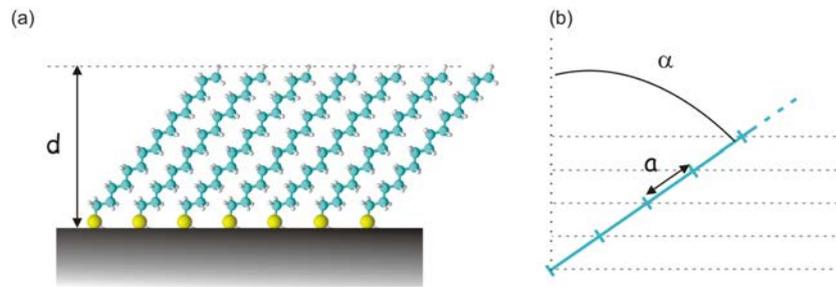


FIGURE II.16 – Représentation (a) d'une monocouche moléculaire de C16MT greffée sur GaAs (b) des plans de carbone dans le cas d'une molécule tiltée d'un angle α par rapport à la normale à la surface.

La figure II.17 présente les signaux des niveaux 3d de l'arsenic et du gallium du substrat avant et après greffage de 10 kL d'hexadecanethiols (C16MT).

En faisant l'hypothèse d'une couche moléculaire homogène en surface et pour un libre parcours moyen de 36 Å (cf. annexe A), l'épaisseur de la couche d'hexadecanethiols est estimée à 10,8 Å. Pour une longueur de chaîne de 22,8 Å (donnée dans le tableau II.1), cela correspond à un tilt moyen des molécules par rapport à la normale à la surface de 64°, en accord avec des résultats présentés dans la littérature, indiquant un angle moyen de 60° d'après [72].

Les spectres obtenus dans le domaine d'énergie des niveaux 1s du carbone et 2p du soufre sont présentés figure II.18. Le signal de ces niveaux de cœur est superposé aux niveaux des transitions Auger et niveau de cœur 3s du gallium, respectivement. Pour évaluer quantitativement le taux de couverture du peigne moléculaire, le signal du carbone, plus facile à extraire que celui du soufre, est utilisé.

Le signal du carbone provenant de la couche moléculaire correspond à la somme des intensités des n plans constituant cette couche. Ces plans sont séparés d'une

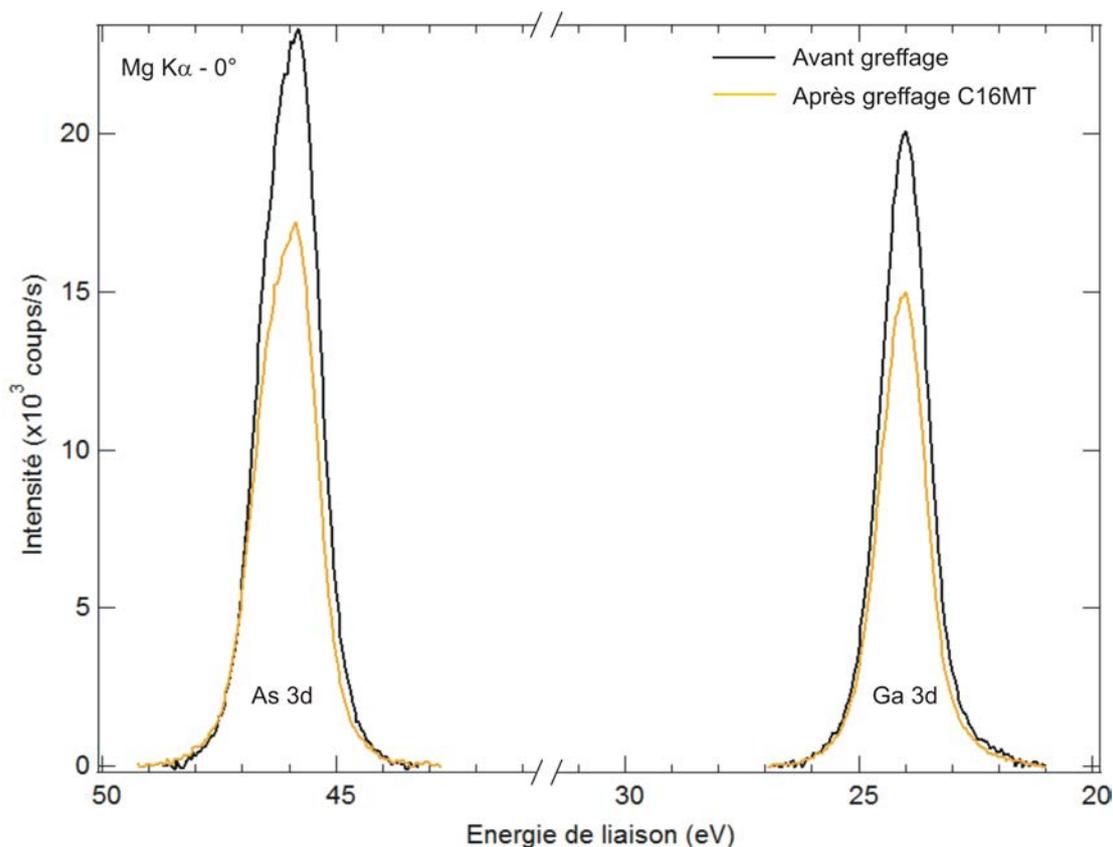


FIGURE II.17 – Signal des niveaux de coeur As 3d et Ga 3d du substrat avant et après greffage d’hexadecanethiols (Mg $K\alpha$ - mesures à la normale).

distance a comme schématisé sur la figure II.16 (b). En considérant une couche d’hexadecanethiols ($n=16$) tiltés d’un angle moyen $\alpha = 64^\circ$, l’intensité mesurée à la normale pour le niveau de coeur du carbone est donnée par l’équation (II.1.7). Avec un libre parcours moyen $\lambda_{C1s}^{C16MT} = 36 \text{ \AA}$ (pour la source Mg $K\alpha$) aux énergies où le signal du niveau 1s du carbone est détecté, le signal donné par un plan de carbone est équivalent à :

$$I_{C1s}^{plan}(MgK\alpha) = \frac{I_{C1s}}{14,1} \quad (\text{II.2.3})$$

Le taux de couverture est alors obtenu en faisant le rapport de l’intensité d’un plan de carbone à celui de l’intensité d’un plan d’arsenic (ou de gallium) :

$$\Theta = \frac{I_{C1s}^{plan}}{I_{As3d}^{plan}}$$

Le signal d’arsenic, corrigé des effets de diffraction de photoélectrons et de la section efficace de photoionisation, est de 25685 cps.eV/s. Après greffage de la surface par des C16MT, la décomposition du signal du carbone permet d’obtenir une intensité intégrée de 19700 cps.eV/s. A partir des équations (II.1.11) et (II.2.3), le taux de

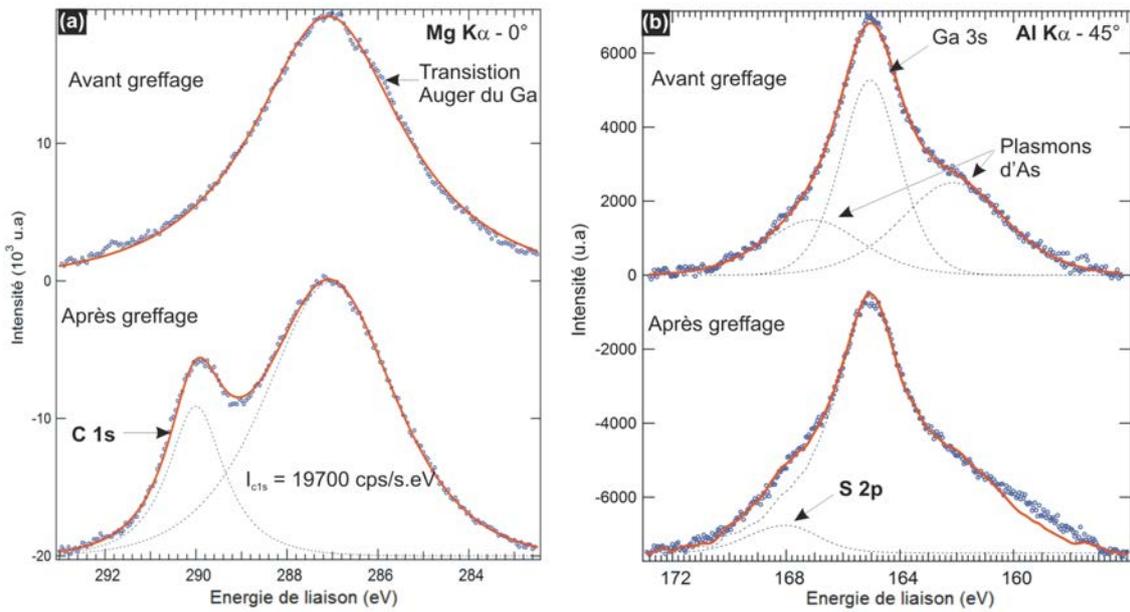


FIGURE II.18 – Spectres XPS de la zone des niveaux de coeur C 1s et S 2p avant et après greffage d'hexadecanethiols.

couverture est estimé à $0,54 \pm 0,09$. L'incertitude statistique est de 0,04 sur ce taux de couverture et il faut tenir compte aussi d'une incertitude sur la reproduction de la mesure entre deux états de l'échantillon, estimée à 15%.

Comme la stabilité thermique observée confère à ce greffage un caractère covalent, il y a nécessairement un rapport rationnel entre nombre de molécules greffées et nombre de sites en surface. En raison de l'encombrement stérique des molécules, le taux ne peut pas atteindre la valeur de 1. En considérant une dimension latérale des molécules de $4,24 \text{ \AA}$ [76] et en prenant une surface de GaAs(001) idéale (c'est-à-dire non reconstruite), dont les sites des premiers voisins sont distants de 4 \AA , il faut envisager une distance de seconds voisins entre les molécules, et donc un taux maximum d'occupation qui serait de 1 site sur 2, correspondant à un taux de couverture de 0,5.

Le contrôle de la qualité de greffage et l'analyse quantitative des données de photoémission ont été effectués de manière similaire pour les autres systèmes étudiés pendant la thèse. Les estimations des épaisseurs et les taux de couverture du greffage des molécules (C8MT et C8DT) sont répertoriés dans le tableau II.2. Dans le cas des C8DT, présentant une longueur de chaîne similaire aux C8MT (cf. tableau II.1), l'épaisseur de la couche moléculaire estimée par photoémission est deux fois plus élevée que celle des C8MT. Des résultats issus de la littérature montrent, en effet, que les molécules à double terminaisons thiols sont moins tiltées par rapport à la normale à la surface que les monothiols [72]. L'épaisseur d'une couche de C8DT greffée sur la surface de GaAs(001) est donc similaire à celle de molécules C16MT.

	C16MT	C8MT	C8DT
Exposition de la surface de GaAs aux molécules	10000 L	3600 L	3600 L
Épaisseur de la couche moléculaire	10 Å	4,3 Å	8,9 Å
Tilt moyen des molécules	64°	70°	52°
Taux de couverture	0,45	0,48	0,52

TABLE II.2 – Épaisseur de la couche moléculaire et taux de couverture estimés d’après les mesures de photoémission réalisées avant/après greffage sur le substrat de GaAs(001).

II.2.5 Détermination de l’alignement des bandes par photoémission

Après greffage, on s’intéresse au comportement des niveaux de cœur $As2p^{3/2}$ et $Ga2p^{3/2}$ qui permettent d’obtenir des informations sur les plans atomiques situés plus en surface (car obtenus à plus basse énergie cinétique que les niveaux 3d). La figure II.19 représente les spectres obtenus pour les niveaux de cœur $Ga2p^{3/2}$ et $As2p^{3/2}$ avant et après greffage. Après greffage et quelles que soit les molécules utilisées, il existe un léger déplacement des niveaux de cœur vers les énergies plus liantes (entre 0,03 et 0,08 eV). Ceci traduit une modification de la courbure de bande du semiconducteur, le niveau de Fermi n’étant pas complètement ancré par les états de surface de GaAs. Il est cependant possible qu’un effet de charge existe sur ces molécules dû à leur caractère isolant, mais nous n’avons pas pu vérifier ce point.

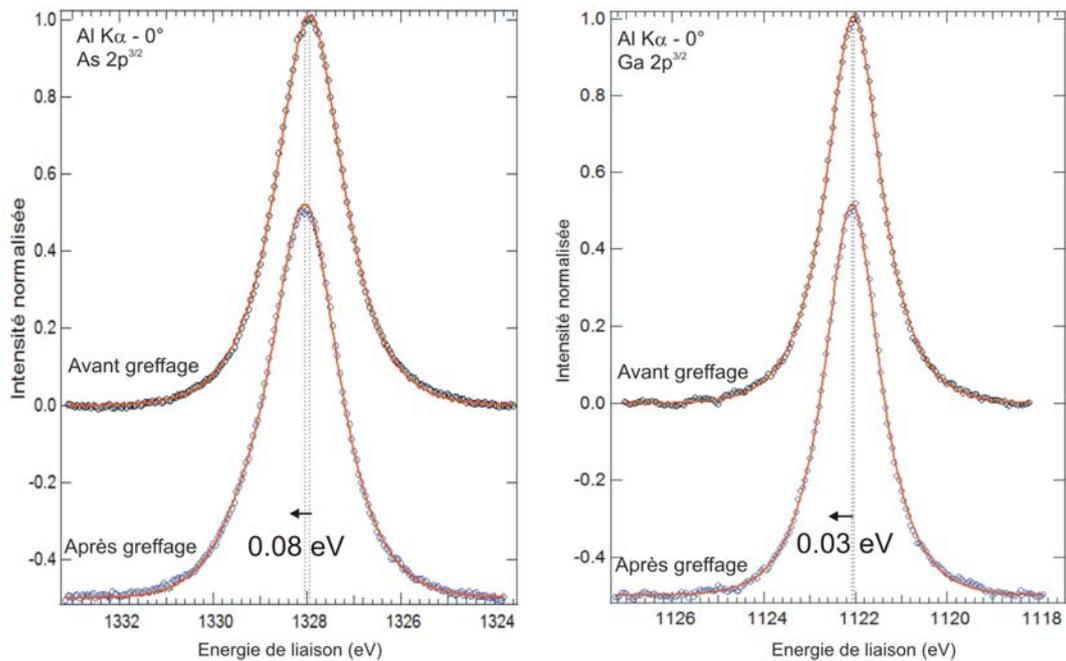


FIGURE II.19 – Spectre XPS des niveaux de cœur $Ga2p^{3/2}$ et $As2p^{3/2}$ avant et après greffage des C16MT sur GaAs(001) (mesure à la normale Al $K\alpha$).

Pour déterminer l'impact du greffage moléculaire sur le travail de sortie du semi-conducteur, des mesures sont faites en photoémission UV en polarisant l'échantillon (6 V), afin de déterminer le seuil de photoémission. La figure II.20 met en évidence les résultats obtenus par spectroscopie UV sur le substrat après decapping (en noir), et sur la surface greffée par des C8MT (en bleu) ou C16MT (en orange). Ces mesures n'ont malheureusement pas pu être effectuées pour les C8DT. Les spectres sont représentés en fonction de l'énergie cinétique pour en faciliter l'interprétation (du fait des raies satellites de la source UV).

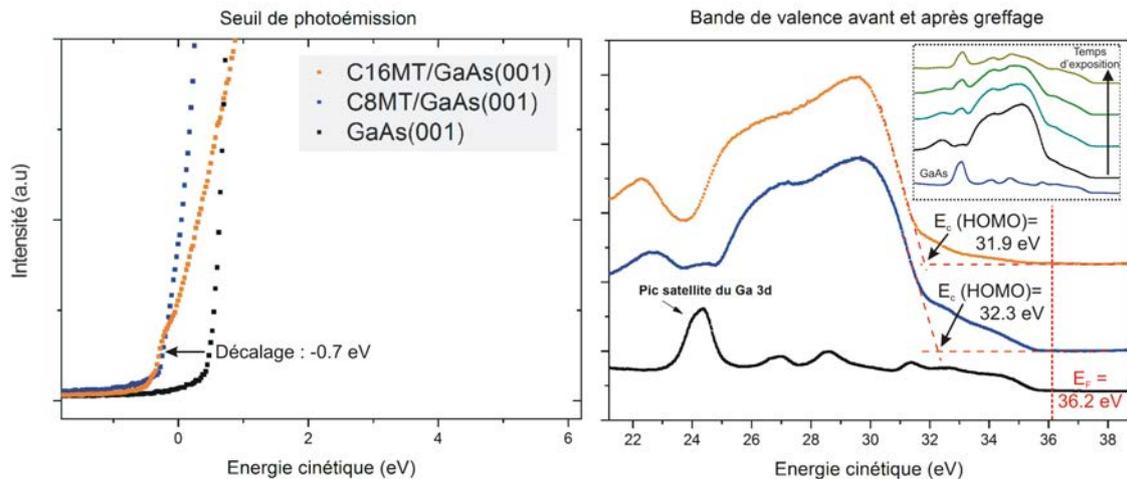


FIGURE II.20 – Mesures UPS au seuil de photoémission et sur la bande de valence des échantillons avant et après greffage moléculaire. En insert : Évolution de la bande de valence d'un échantillon C8MT/GaAs en fonction de la durée d'exposition au rayonnement UV (temps entre deux spectres de l'ordre de quelques minutes).

- ▷ Avant greffage : Le niveau de Fermi est préalablement déterminé sur un échantillon de référence Au/GaAs, et se situe à une énergie cinétique de 36,20 eV (pour une énergie de photon de 40,8 eV). Le haut de bande de valence est déterminé par extrapolation linéaire à 35,52 eV (courbe noire), soit à 0,68 eV du niveau de Fermi. Le pic visible à une énergie de 24,44 eV correspond au pic satellite du niveau de cœur Ga 3d. En effet, la raie principale d'hélium II utilisée a une énergie d'excitation de 40,8 eV. Une des raies satellite de l'hélium II se situe à 7,56 eV de la raie principale, soit à une énergie d'excitation de 48,4 eV (cf. annexe B). A partir de ce pic satellite, nous pouvons donc déduire la position du niveau de cœur Ga 3d du substrat pour une énergie de photon de 40,8 eV, à savoir 16,88 eV. Le niveau de cœur Ga 3d se situe donc à $36,20 - 16,88 = 19,32$ eV du niveau de Fermi, soit à 18,64 eV du haut de bande de valence de GaAs. Ce dernier résultat est en accord avec la mesure de [77] de 18,61 eV.
- ▷ Après greffage, les mesures UV mettent en évidence la bande de valence caractéristique des molécules [78,79]. Le haut de bande de valence (appelé "HOMO" pour Highest Occupied Molecular Orbital) se situe à 4,3 eV (C16MT) et 3,9 eV

(C8MT) du niveau de Fermi, ce qui est similaire aux mesures réalisées sur des chaînes alcanes greffées sur GaAs par des liaisons phosphates, qui sont de l'ordre de 4,6 eV d'après [24]. Le signal présent entre le niveau de Fermi et la HOMO des molécules peut être attribué aux états du substrat ou bien à des dégradations de la couche moléculaire par l'irradiation UV [79]. Ce dernier point a en effet été observé et l'évolution de la bande de valence est représentée, en fonction de la durée d'exposition de l'échantillon aux rayonnements UV, en insert de la figure II.20. Le décalage du seuil de photoémission de -0,7 eV est attribué aux dipôles introduits par le greffage de la surface. Le travail de sortie du semiconducteur greffé est donc plus faible que le travail de sortie du semiconducteur après decapping, en accord avec les prédictions théoriques présentées dans le premier chapitre.

Après decapping de la surface de GaAs, l'étape du greffage moléculaire est contrôlée par photoémission de rayons X. L'analyse des spectres réalisés sur les niveaux de cœur et la bande de valence permet d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques de la surface greffée, notamment sur la diminution du travail de sortie du semiconducteur du fait du greffage moléculaire. Ces résultats sont illustrés sur la figure II.21.

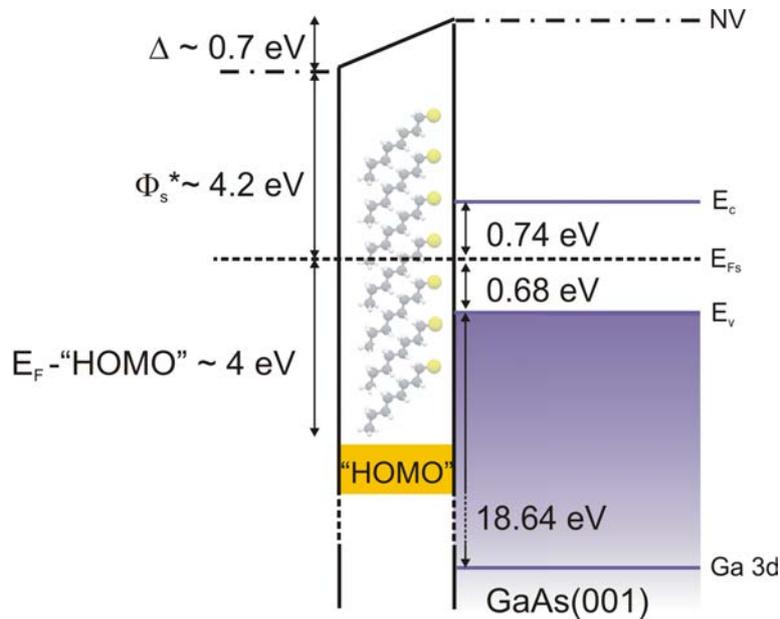


FIGURE II.21 – Représentation schématique du diagramme de bandes après greffage du GaAs(001).

II.3 Dépôt du contact métallique

La dernière étape dans la réalisation des hétérostructures métal/alcanethiols/GaAs(001) est le dépôt du contact métallique. Les mesures de transport à l'échelle macroscopique et les mesures locales BEEM, réalisées à température ambiante, nécessitent le dépôt du métal sous forme de plots. Dans le cas des mesures BEEM, cela permet d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. En effet, trois sources de bruits vont impacter le signal BEEM :

- ▷ Les mesures étant réalisées à température ambiante, un courant d'électrons thermo-excités traverse continuellement la jonction, créant ainsi un courant de fuite.
- ▷ Il existe également une source de bruit liée à une faible tension d'entrée sur le préamplificateur de mesure du courant BEEM (quelques dizaines de μV) qui crée une légère polarisation de la jonction et donc un faible courant diffusif vers le semiconducteur.
- ▷ Enfin une dernière source de bruit est la présence d'un courant photo-excité.

Pour s'affranchir de ces sources de bruit, les mesures sont effectuées dans l'obscurité totale, éliminant ainsi le courant photo-excité. Pour limiter l'amplitude du courant de fuite il faut augmenter la résistance de la jonction. Cette résistance à tension nulle s'exprime en fonction de la température T et la surface de la jonction S (à partir de l'équation (I.1.9)) de la façon suivante :

$$\frac{1}{R_0 S} = \left. \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V=0} = \frac{e J_{sat}}{k_B T} e^{eV/k_B T} \Big|_{V=0} = \frac{e J_{sat}}{k_B T} \quad (\text{II.3.1})$$

Soit :

$$R_0 = \frac{k_B}{e A^* T S} e^{\frac{\phi_{SB}}{k_B T}} \quad (\text{II.3.2})$$

A température ambiante, l'augmentation de la résistance passe par une réduction de la surface de la jonction. Pour des plots de $500 \mu m$ de diamètre on obtient une résistance de l'ordre de $10^8 \Omega$, ce qui donne un courant de fuite de l'ordre de quelques picoampères, correspondant au fond continu présent sur les spectres BEEM pour des énergies inférieures à la hauteur de barrière du système étudié. Les plots (de diamètre 350 et $500 \mu m$) sont réalisés à partir d'un masque en bronze-béryllium placé juste devant l'échantillon (figure II.22) pour limiter les effets d'ombrage. Malgré tout, on observe un gradient d'épaisseur au niveau des plots formés, avec une épaisseur plus faible au bord qu'au centre du plot.

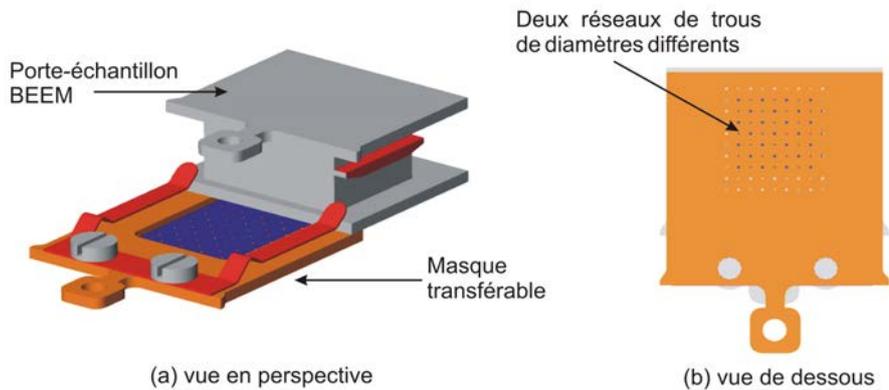


FIGURE II.22 – Schéma du masque utilisé pour le dépôt des plots métalliques. (a) Transfert du masque sur le porte échantillon BEEM (b) Réseau de trous du masque vu de dessous.

II.3.1 Méthodes de dépôt du contact métallique

Le métal utilisé dans l'ensemble de ce travail est l'or. L'évaporation du métal se fait à partir d'une cellule thermique de Knudsen. La vitesse de dépôt est préalablement calibrée par une microbalance à quartz, et est de l'ordre de $3 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$.

Deux conditions de dépôt sont étudiées. L'évaporation du métal se fait soit :

- ▷ sur l'échantillon à température ambiante. Dans le cas de jonctions moléculaires, cette méthode est connue pour conduire à la pénétration du métal dans la couche moléculaire et créer des court-circuits [5].
- ▷ sur l'échantillon préalablement refroidi à 20K et sur lequel est condensée une couche tampon de gaz rare. Cette méthode, dite méthode BLAG (pour Buffer Layer Assisted Growth), nécessite de nombreuses contraintes techniques et sera décrite dans la suite de ce paragraphe.

En 1989, Waddill et al. proposaient de prendre des contacts sur GaAs en utilisant une méthode de croissance assistée par une couche tampon (BLAG) afin de réaliser des interfaces abruptes (exemptes de réactivité). Ils ont notamment utilisé cette méthode dans le cas de l'étude du contact Schottky Co/GaAs [9]. Depuis 2008, l'équipe envisageait d'utiliser cette méthode dont l'intérêt a été mis en évidence par Maitani et al. en 2010 [10]. Ces études ont montré la possibilité de déposer le contact métallique sans créer de court-circuits dans le cas de jonctions Au/molécules/Au.

Cette méthode consiste à venir former le contact métallique sur une couche de Xénon condensée à la surface de l'échantillon. La condensation est réalisée sur l'échantillon préalablement refroidi à 20 K. Le Xénon est introduit dans la chambre de préparation par une vanne de fuite dans le but de condenser une couche de l'ordre de 3 nm d'épaisseur. Ensuite le métal est évaporé suivi d'une remontée lente en température de l'échantillon. Le Xénon désorbe à une température d'environ 60 K [80].

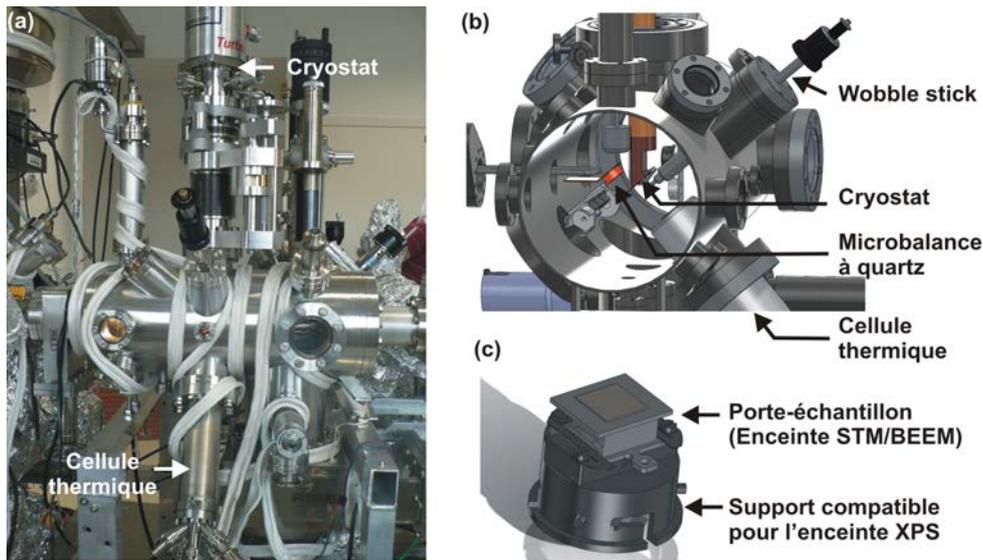


FIGURE II.23 – Nouvelle chambre de préparation dans l'enceinte XPS (Développement : A. Le Pottier).

Une nouvelle chambre de préparation (figure II.23) a donc été développée et installée en fin de deuxième année de ce travail de thèse, afin de mettre en place un cryostat. De plus, pour permettre le transfert des échantillons directement vers l'enceinte STM/BEEM et s'affranchir de toute manipulation supplémentaire (collage/décollage des échantillons), de nouveaux porte-échantillons ont été conçus.

II.3.2 Observation par microscopie à effet tunnel (STM) de la surface après dépôt du contact métallique

Imagerie STM après dépôt du contact métallique sur substrat à température ambiante

Après dépôt du métal à température ambiante, la couche métallique présente une topographie similaire quel que soit le type de molécules préalablement greffées. La figure II.24 présente les images STM de la topographie de surface à grande échelle pour les trois systèmes étudiés : Au(5nm)/C16MT/GaAs(001), Au(5nm)/C8MT/GaAs(001) et Au(5nm)/C8DT/GaAs(001). La surface présente des îlots de forme isotrope et d'une dizaine de nanomètres de diamètre. La rugosité pic à pic est de l'ordre du nanomètre ($RMS \sim 0,4$ nm) dans les trois cas, elle est donc plus importante que la rugosité après greffage ($RMS \sim 0,1$ nm). A plus petite échelle, certaines zones présentent une reconstruction en surface, principalement visible sur les images (a) et (b) de la figure II.25. La résolution n'étant pas optimale, il est difficile d'interpréter ces observations. Il peut en effet s'agir d'une reconstruction des atomes d'or en surface, mais l'hypothèse que ces zones puisse être attribuées à une organisation moléculaire sur l'or n'est pas exclue. En effet, le dépôt du métal sur le substrat à température ambiante est connu pour pénétrer à travers la couche moléculaire (ce

qui sera quantifié dans le chapitre III), il est donc possible que des molécules se retrouvent en surface du contact métallique. Faute de temps, nous n'avons pas pu interpréter plus précisément ces images.

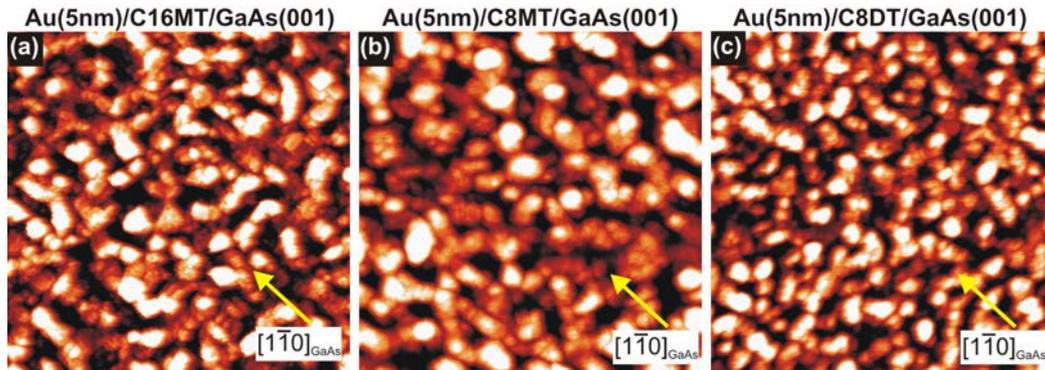


FIGURE II.24 – Images STM de la topographie de surface à grande échelle (a) Au/C16MT/GaAs(001) $200 \times 200 \text{ nm}^2$ $I_T = 43 \text{ pA}$ et $U_{gap} = 0,8 \text{ V}$ (b) Au/C8MT/GaAs(001) $100 \times 100 \text{ nm}^2$ $I_T = 0,3 \text{ nA}$ et $U_{gap} = 0,1 \text{ V}$ (c) Au/C8DT/GaAs(001) $200 \times 200 \text{ nm}^2$ $I_T = 3,9 \text{ nA}$ et $U_{gap} = 0,5 \text{ V}$. Échelles de couleur : (a) 0 à 1,3 nm (b,c) 0 à 1,0 nm.

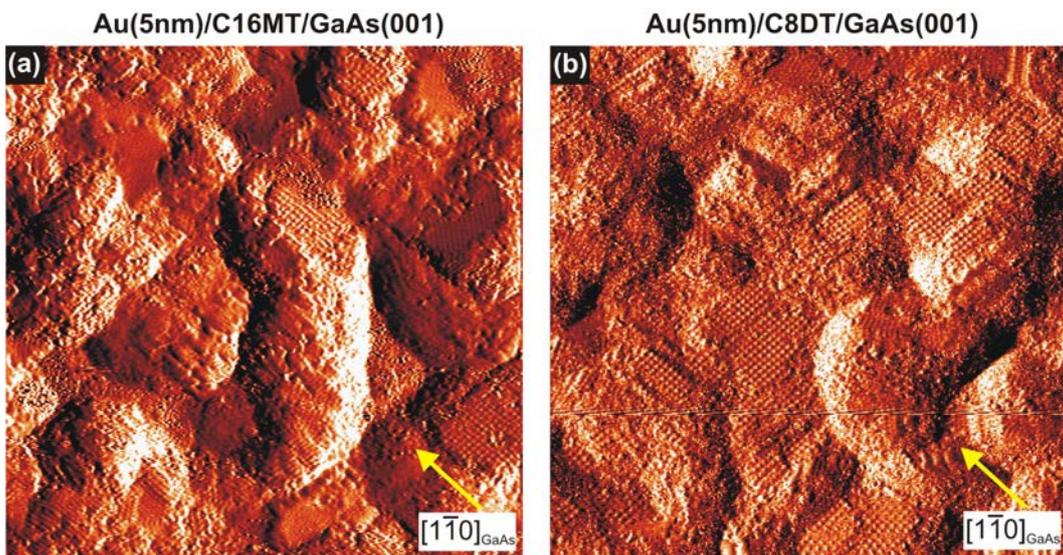


FIGURE II.25 – Images du courant STM à plus petite échelle ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) (a) Au/C16MT/GaAs(001) $I_T = 43 \text{ pA}$ et $U_{gap} = 0,8 \text{ V}$ (b) Au/C8DT/GaAs(001) $I_T = 9,5 \text{ nA}$ et $U_{gap} = 1,7 \text{ V}$. Échelles de couleur : (a) 25 à 62 pA et (b) 6,7 à 12,2 nA.

Imagerie STM après dépôt du contact métallique sur substrat froid avec coussin de Xénon

Lors du dépôt du métal par la méthode BLAG, l'épaisseur de la couche de Xénon est un paramètre qui impacte beaucoup la morphologie du contact métallique : plus l'épaisseur est importante, plus la taille des clusters métalliques augmente (de l'ordre du nanomètre pour un dépôt de 18 monocouches de Xénon, jusqu'à 13 nanomètres pour 300 monocouches de Xénon) [81]. En se basant sur les données issues de la littérature, un dépôt de 25 L de Xénon a été choisi pour obtenir une épaisseur de Xénon de l'ordre de 3 nm afin de minimiser la rugosité du contact métallique tout en assurant la couverture totale de la couche moléculaire par le Xénon. Un échantillon a été transféré dans l'enceinte STM pour étudier la topographie de surface d'or avec cette méthode de dépôt. La figure II.26 présente la topographie STM obtenue sur deux échantillons greffés, avec d'une part (a) un dépôt d'or par évaporation sur un échantillon à température ambiante et d'autre part (b) un dépôt à froid avec coussin de Xénon. Les deux échantillons présentent des îlots d'or d'une dizaine de nanomètres de diamètre. Dans le cas du dépôt à froid avec Xénon, la rugosité pic à pic est plus importante (de 2 à 3 nm), mais le dépôt apparaît homogène sur toute la surface de l'échantillon.

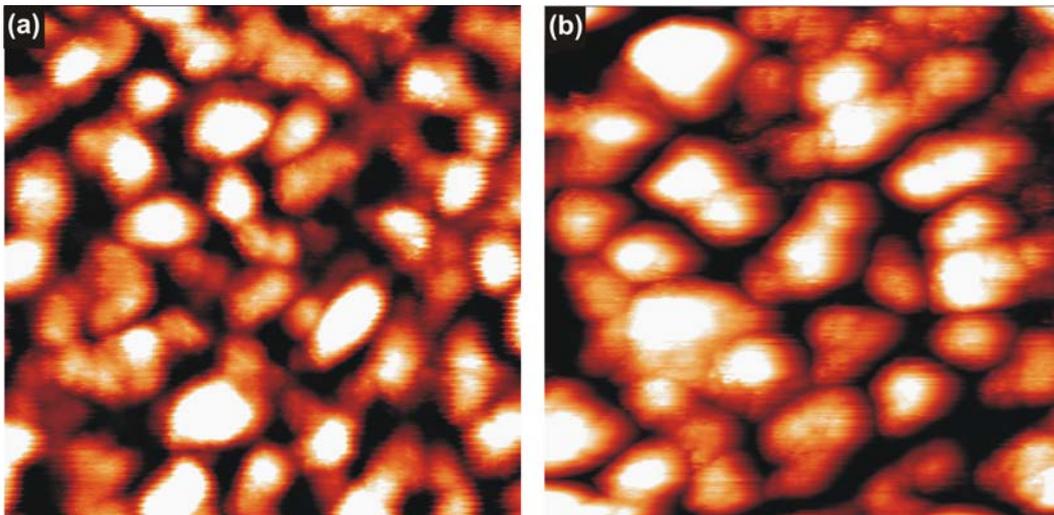


FIGURE II.26 – Images STM ($70 \times 70 \text{nm}^2$) de la topographie de la surface d'Au d'échantillons Au/alkanethiols/GaAs(001) avec (a) dépôt de 3 nm d'Au par évaporation directe (Échelle de couleur : de 0 à 1,66 nm) et (b) dépôt de 2 nm d'Au à froid avec coussin de Xénon (Échelle de couleur : de 0 à 3,10 nm).

L'étude BEEM présentée au chapitre III porte sur la caractérisation des hétérostructures élaborées par les deux méthodes de dépôt du contact métallique, afin d'évaluer leur impact sur la pénétration de l'or dans la monocouche moléculaire. Avant cela, nous présentons les caractéristiques associées aux contacts Schottky de référence réalisés par ces deux méthodes.

II.3.3 Caractérisation par photoémission X des contacts Schottky de référence Au/GaAs(001)

Les mesures de photoémission X permettent d'obtenir une valeur moyennée sur la surface de l'échantillon de la hauteur de barrière Schottky. D'après la figure II.27, après dépôt d'or à température ambiante, en prenant le pic de Ga $2p^{3/2}$ comme référence (car présentant une meilleure résolution), on observe un décalage des pics vers les énergies moins liantes de l'ordre de $-0,25$ eV. En reprenant les mesures précédentes faites sur la surface de GaAs, la différence entre la bande de conduction et le niveau de Fermi est de $0,74$ eV. Après dépôt du métal, ce déplacement vers les énergies moins liantes implique une hauteur de barrière de $0,74 + 0,25 = 0,99$ eV.

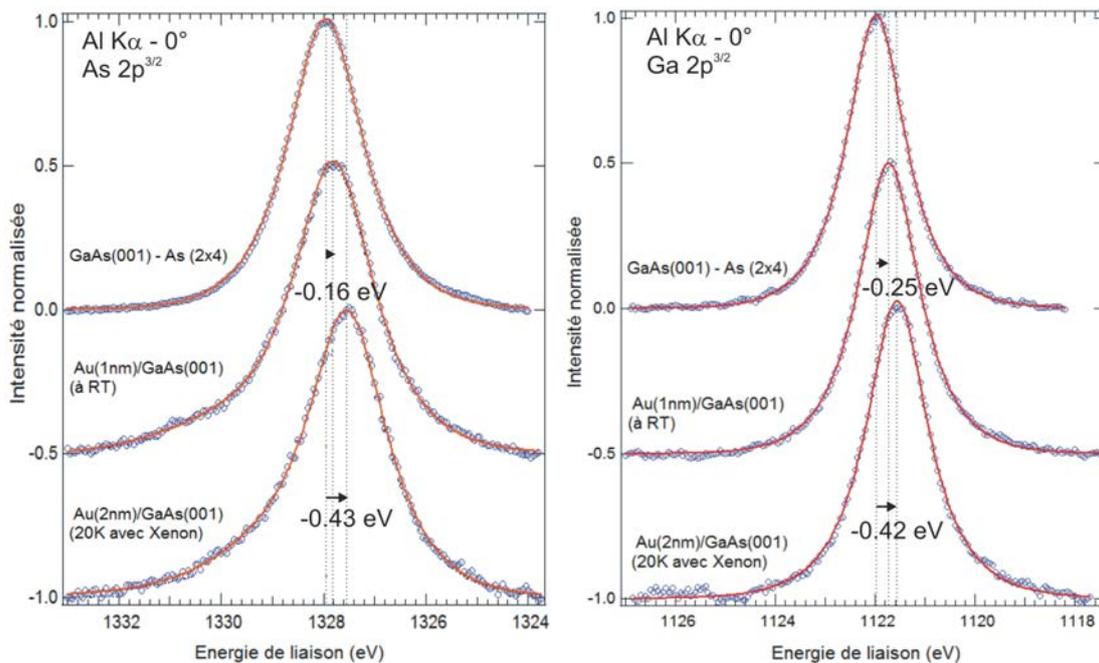
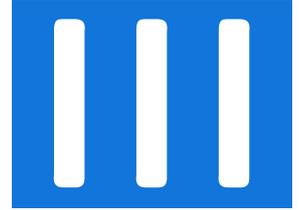


FIGURE II.27 – Spectres XPS des niveaux de cœur As $2p^{3/2}$ (à gauche) et Ga $2p^{3/2}$ (à droite) avant dépôt d'or, après dépôt sur substrat à température ambiante, et après dépôt sur substrat froid avec une couche tampon de Xénon.

Lorsque le métal est déposé à froid sur coussin de Xénon, ce décalage est encore plus important ($-0,42$ eV), ce qui implique une hauteur de barrière plus grande de l'ordre de $1,16$ eV. L'augmentation de la hauteur de barrière Schottky par ce mode de dépôt a déjà été observée mais partiellement interprétée par une diminution de la réactivité à l'interface [82, 83].

Ce deuxième chapitre a mis en évidence les différentes étapes nécessaires à la réalisation des hétérostructures destinées aux études BEEM. Le contrôle de chaque étape par photoémission X et UV a permis d'obtenir des informations sur la qualité des structures réalisées et sur leurs propriétés électroniques. Le prochain chapitre concerne l'étude par BEEM des hétérostructures Au/Alcane(di)thiols/GaAs(001)

ainsi réalisées et caractérisées. Cette étude est complétée par des mesures de transport $I(V)$ et $C(V)$ à l'échelle macroscopique.



PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT
MULTI-ÉCHELLES DANS LES
HÉTÉROSTRUCTURES
AU/ALCANETHIOLS/GAAs(001)

La première partie de ce chapitre est dédiée à la description du montage expérimental du microscope à émission d'électrons balistiques, puis aux mesures BEEM obtenues sur les hétérostructures à base de molécules organiques. L'influence des conditions de croissance de la couche métallique (méthode de dépôt, épaisseur du métal) et de la couche moléculaire (longueur et terminaison des chaînes) est étudiée. En s'appuyant sur les deux modes de mesure proposés par cette technique (mode imagerie et mode spectroscopie), une analyse locale des propriétés électroniques des jonctions est menée. La deuxième partie de ce chapitre est ensuite dédiée aux mesures de photoémission par rayonnement Synchrotron puis aux mesures de transport à l'échelle macroscopique réalisées en fonction de la température sur ces hétérojonctions.

III.1 Étude locale du transport par BEEM

La microscopie à émission d'électrons balistiques est une technique de mesure de transport local, avec une résolution sub-nanométrique. Il s'agit ici d'étudier le transport d'électrons chauds dans des hétérostructures de type Au/alcanethiols/GaAs(001), en faisant référence à l'hétérostructure Au/GaAs(001). En mode imagerie, il est possible de vérifier l'homogénéité (ou non) des interfaces formées et de détecter l'éventuelle présence de points « chauds » de conduction. En mode spectroscopie, les électrons chauds accèdent, en fonction de leur énergie, et sans modifier le système (pas de polarisation de la jonction), à des canaux de conduction dont les énergies seuils sont déterminées grâce à des ajustements des spectres expérimentaux avec des modèles théoriques couramment utilisés dans la littérature. Les poids spectraux associés à ces énergies renseignent sur les mécanismes de transport mis en jeu. Ainsi, la modification de l'interface Au/GaAs(001) par une barrière tunnel organique devrait être détectable dans les spectres BEEM, associée à la présence de nouveaux états d'énergie.

III.1.1 Dispositif expérimental

La chambre de microscopie de l'enceinte STM/BEEM est équipée d'un microscope VT-STM (*Omicron*[®]) opérant à température ambiante et modifié pour les mesures BEEM. Les branchements électriques diffèrent pour les mesures STM ou BEEM :

- ▷ En mode STM standard, le porte-échantillon est mis à la masse par le tiroir dans lequel il est inséré.
- ▷ En mode BEEM, le porte-échantillon est électriquement flottant en déconnectant la mise à la masse du tiroir porte-échantillon. La surface d'un plot de mesure est mise à la masse par un fil d'or extérieur et le courant BEEM est collecté par un des balais latéraux (servant initialement à changer la température de l'échantillon dans le mode VT-STM) contactant une ailette située sur le côté de la pelle BEEM, comme le présente la figure III.1 (a). Ce balai est relié au circuit électronique de mesure du courant BEEM.

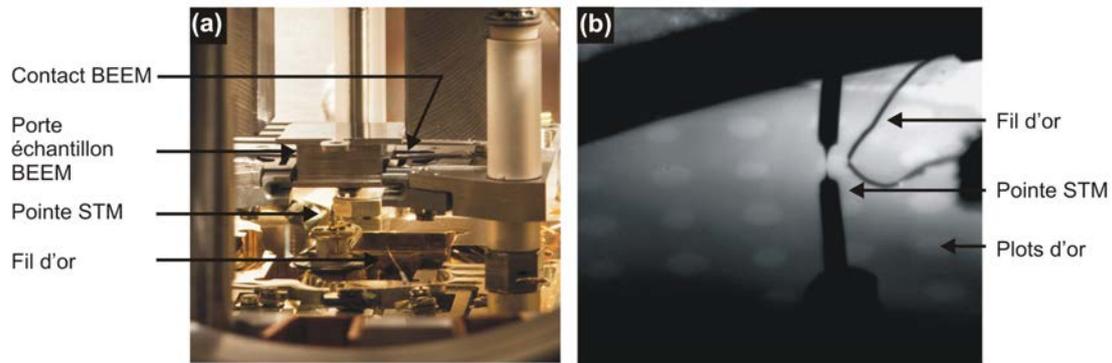


FIGURE III.1 – (a) Tête du microscope STM/BEEM : un porte-échantillon et le porte-pointe STM sont visibles. (b) Vue de la caméra : un plot d'or est mis à la masse par le fil d'or et la pointe STM est en contact tunnel avec la surface de ce plot.

L'approche du fil d'or (de diamètre $20 \mu\text{m}$) se fait par le biais d'un translateur et d'un tilteur deux axes. La figure III.1 (b) présente un cliché obtenu par une caméra permettant de visualiser les approches du fil d'or et de la pointe STM sur un plot d'or.

III.1.2 Hétérostructures Au/hexadecanethiols/ GaAs(001) réalisées à température ambiante

L'étude concerne dans un premier temps les molécules d'hexadecanethiols (16 atomes de carbone), présentant une longueur de chaîne de 23 \AA . Le dépôt d'or est réalisé à température ambiante sur la surface de GaAs(001) préalablement greffée.

Dépôt de 5 nm d'or sur C16MT/GaAs(001) à température ambiante

Les mesures BEEM sont réalisées d'abord en mode imagerie, afin d'étudier l'homogénéité des interfaces formées. Comme le montre la figure III.2, les variations du courant BEEM observées (c) sont directement reliées à celles du courant tunnel (b), qui varie légèrement par rapport à sa valeur de consigne, du fait des variations de la topographie de surface de l'or (a). Pour s'affranchir de ses variations et ainsi bien mettre en évidence les éventuelles inhomogénéités dans la transmission du courant BEEM, les mesures faites en mode imagerie sont réalisées selon des grilles. Il s'agit de points de spectroscopie effectués à intervalle régulier sur la surface. La boucle de contre réaction appliquée sur le courant tunnel permet de le maintenir constant (e) et la valeur du courant BEEM est mesurée en chaque point de la grille aux énergies désirées. Un exemple est donné figure III.3, où le courant BEEM est mesuré selon une grille de 80×80 points de mesures (correspondant à un point tous les $0,6 \text{ nm}$ pour cette image de $50 \times 50 \text{ nm}^2$), pour quatre valeurs de tension tunnel différentes. A $0,98 \text{ V}$ (f), un faible signal BEEM est détecté. Aux plus hautes tensions (g,h,i),

des contrastes BEEM apparaissent, d'autant plus forts que l'énergie des électrons augmente. Ces contrastes BEEM sont, a priori indépendants des variations d'épaisseur du film métallique observées simultanément sur l'image STM (a), et vont être plus amplement étudiés par la suite.

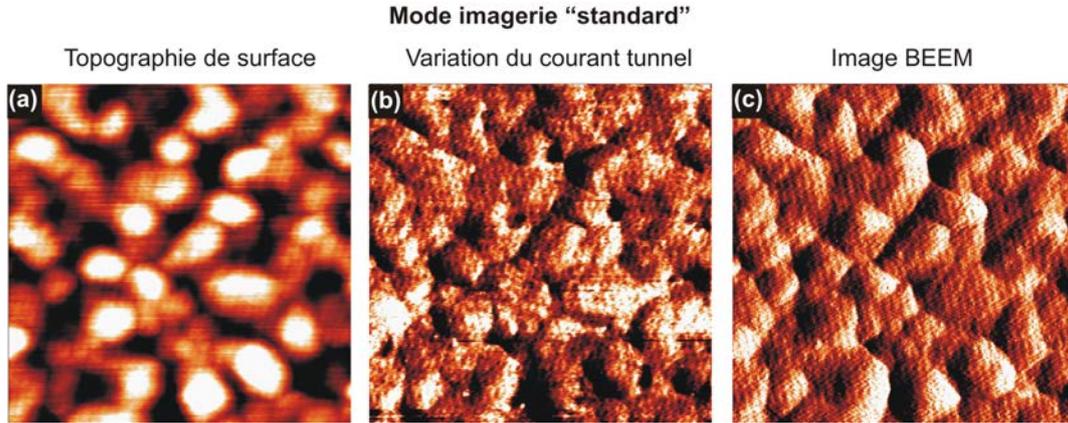


FIGURE III.2 – Images ($70 \times 70 \text{ nm}^2$) (a) de la topographie de surface, (b) des variations du courant tunnel et (c) du courant BEEM, obtenues sur Au(5nm)/C16MT/GaAs(001). $I_T = 5 \text{ nA}$, $eU_{gap} = 1,7 \text{ V}$. Échelles de couleur : (a) 0 à 1,1 nm, (b) 6,0 à 14 nA, (c) 0,10 à 0,26 nA.

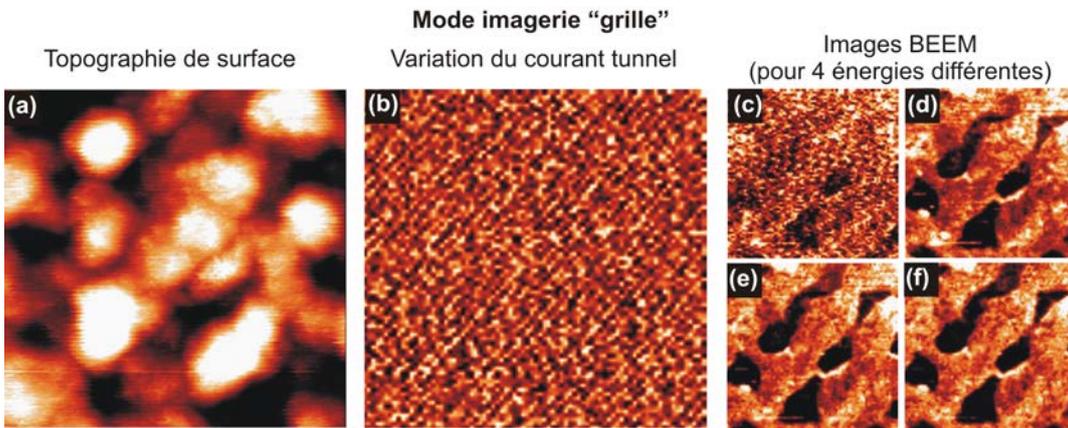


FIGURE III.3 – Images ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) (a) de la topographie de surface, (b) des variations du courant tunnel et (c,d,e,f) du courant BEEM, obtenues sur Au(5nm)/C16MT/GaAs(001). $I_T = 5 \text{ nA}$ et tensions tunnel U_{gap} de (c) 0,98 V, (d) 1,25 V, (e) 1,53 V et (f) 1,80 V. Échelles de couleur : (a) 0 à 1,1 nm, (b) 5,0 à 5,2 nA, (c) 2,7 à 4,0 pA, (d) 7,3 à 15,0 pA, (e) 26,6 à 72,6 pA et (f) 51,9 à 159,2 pA.

Mode imagerie : La figure III.4 présente les images STM de la topographie de surface et les images BEEM correspondantes, obtenues pour deux zones différentes de l'échantillon.

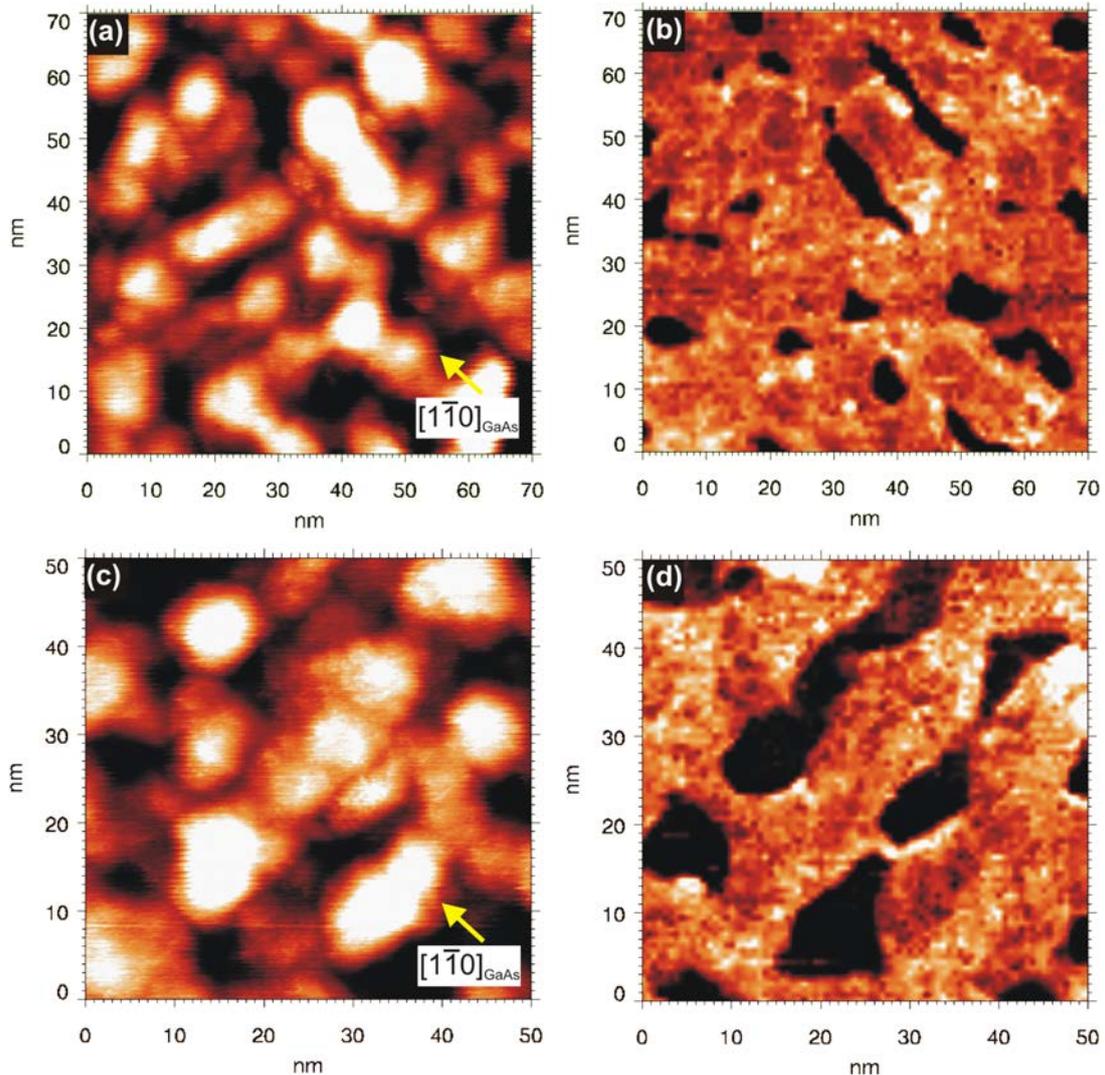


FIGURE III.4 – (a) et (c) Images STM après dépôt de 5 nm d'au en surface de C16MT/GaAs(001) pour deux zones différentes de l'échantillon. (b) et (d) Images BEEM enregistrées simultanément pour une tension tunnel $U_{gap} = 1,90$ eV et $U_{gap} = 1,80$ eV respectivement. (Échelles de couleur : (a) et (c) : de 0 à 1,1 nm ; (b) : de 0 à 0,26 nA et (d) : de 0 à 0,16 nA).

La surface de l'échantillon présente des îlots d'or de forme assez isotrope, d'une dizaine de nanomètres de diamètre. La rugosité pic à pic est similaire pour les deux images et est de l'ordre du nanomètre. A faible énergie, aucun signal BEEM n'est détecté à grande échelle, indiquant l'absence de "points chauds de conduction" pour ces systèmes. De manière plus précise, les images BEEM révèlent deux types de zone très contrastés. Des zones dites claires, correspondant à des zones de courant BEEM

fort (de l'ordre de 57 pA à 1,5 eV), et des zones sombres, correspondant à un signal BEEM faible (de l'ordre de 16 pA à 1,5 eV). Ces zones sombres sont relativement difficiles à trouver. Elles se présentent sous forme de petites zones isolées de moins de 10 nm de large et ne représentent que 10% de la surface imagée dans le cas de la figure III.4 (b). La forte différence de courant BEEM dans les deux types de zones ne peut s'expliquer par les variations d'épaisseur locale de la couche métallique. En effet, sachant que l'atténuation du courant d'électrons balistiques dans la couche métallique en fonction de l'épaisseur d du métal traversée est donnée par [84] :

$$\frac{I_C}{I_T} \propto e^{-d/\lambda} \quad (\text{III.1.1})$$

avec λ le libre parcours moyen des électrons dans la couche métallique, on aurait, pour un libre parcours moyen des électrons chauds dans l'or de 10 nm [85], une variation d'épaisseur du métal de 23 nm ! Cette hypothèse est donc totalement exclue.

Mode spectroscopie : Pour expliquer l'origine de ces inhomogénéités dans la transmission du courant BEEM, des mesures spectroscopiques sont réalisées dans chaque type de zone et représentées figure III.5.

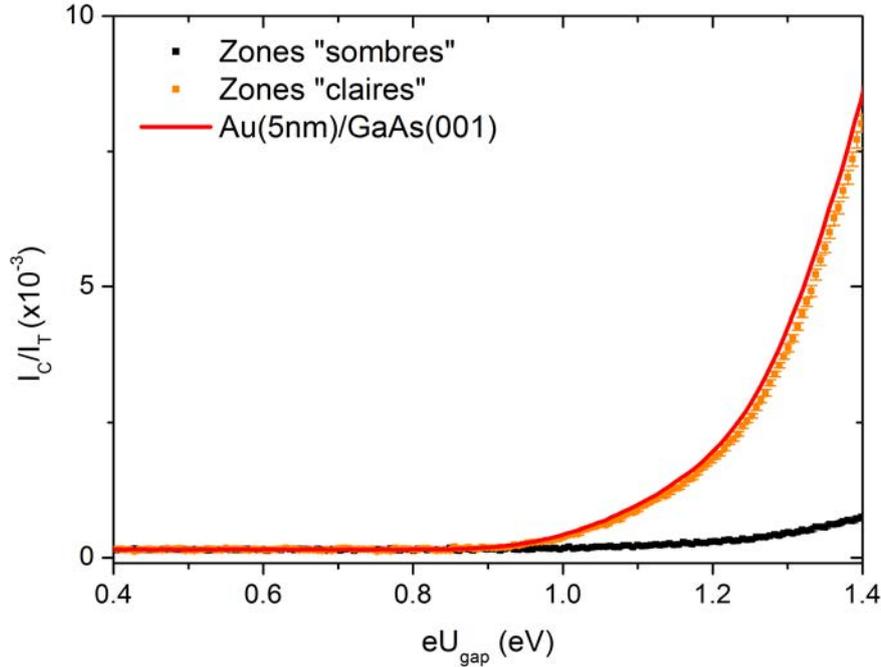


FIGURE III.5 – Moyenne de 14 (21) courbes enregistrées dans les zones claires (sombres) pour un échantillon Au(5nm)/C16MT/GaAs(001). Trait plein : moyenne de 400 courbes obtenues sur une jonction Au(5nm)/GaAs(001).

Cette figure présente également les spectres obtenus dans le cas d'un échantillon de référence : un contact Schottky direct Au(5nm)/GaAs(001). Celui-ci se superpose

aux spectres obtenus dans les zones claires, indiquant une interface similaire. L'obtention des énergies seuils et des poids spectraux associés se fait à partir du modèle de Ludeke et Prietsch (modèle LP) introduit dans le chapitre I. L'ajustement des spectres est représenté figure III.6 et les paramètres obtenus sont reportés dans le tableau III.1. Les incertitudes indiquées correspondent à l'erreur sur l'ajustement du spectre par le modèle LP, et sont à distinguer des erreurs liées à la dispersion des mesures sur l'échantillon, qui seront présentées plus loin dans cette partie.

	a_1	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_{1-2}$
Schottky	$1, 5 \cdot 10^{-2}$	$0,81 \pm 0,01$ eV	$1,14 \pm 0,01$ eV	$0,33 \pm 0,01$ eV
Zones claires	$1, 9 \cdot 10^{-2}$	$0,83 \pm 0,01$ eV	$1,17 \pm 0,01$ eV	$0,34 \pm 0,01$ eV
Zones sombres	$1, 4 \cdot 10^{-3}$	$0,80 \pm 0,01$ eV	$1,20 \pm 0,02$ eV	$0,40 \pm 0,02$ eV

TABLE III.1 – Moyenne des paramètres obtenus lors de l'ajustement des courbes pour des hétérostructures Au(5nm)/C16MT/GaAs(001).

Dans les zones claires, les caractéristiques BEEM sont typiques d'un contact Schottky direct. En effet, le premier seuil est déterminé à une énergie de 0,83 eV avec un poids spectral associé similaire à celui du contact Schottky de référence (cf. tableau III.1). L'écart entre le premier et le second seuil est également trouvé à une énergie très similaire à celui du contact Schottky, à savoir $0,34 \pm 0,01$ eV. Ces seuils correspondent donc à l'injection des électrons chauds dans les différentes vallées de la bande de conduction de GaAs (cf. chapitre I, partie 3.3). On peut donc conclure que les zones claires correspondent à des zones court-circuitées, c'est-à-dire des domaines de l'échantillon où l'or a pénétré à travers la couche moléculaire jusqu'à l'interface, phénomène attendu pour un dépôt métallique à température ambiante [5].

Dans le cas du spectre obtenu dans les zones sombres (Figure III.5), on peut se demander si, la hauteur de barrière y est identique. A cette échelle, la courbe semble présenter une hauteur de barrière plus élevée que dans les zones claires. En ajustant ce spectre avec le modèle LP, les paramètres obtenus indiquent le contraire (Figure III.6). La hauteur de barrière trouvée dans ces zones sombres est en effet similaire à celle des zones claires ($\phi_T = 0,80$ eV). En revanche, le poids spectral associé est beaucoup plus faible (d'un facteur 10). La présence d'un canal de conduction s'ouvrant à 0,80 eV, mais avec une forte atténuation peut s'expliquer par un transport tunnel à travers la couche moléculaire. Il n'y aurait donc pas, dans cette zone, de contact entre le métal et le semiconducteur, ce qui justifie l'absence du canal de conduction associé à l'injection des électrons dans la vallée L du semiconducteur (soit 0,33 eV au-dessus de la hauteur de barrière Schottky). Le second seuil observé a une valeur proche mais différente (0,40 eV au-dessus de la barrière Schottky) et est interprété comme le niveau seuil des états moléculaires disponibles, noté "LUMO" dans la figure III.6. A partir de ces observations, nous pouvons établir un diagramme d'alignement des bandes pour les zones sombres, représenté Figure III.6. A partir de ce diagramme, nous pouvons évaluer l'atténuation du courant BEEM en considérant la couche moléculaire comme une barrière tunnel de hauteur $\phi_T = 0,40$ eV. D'après le

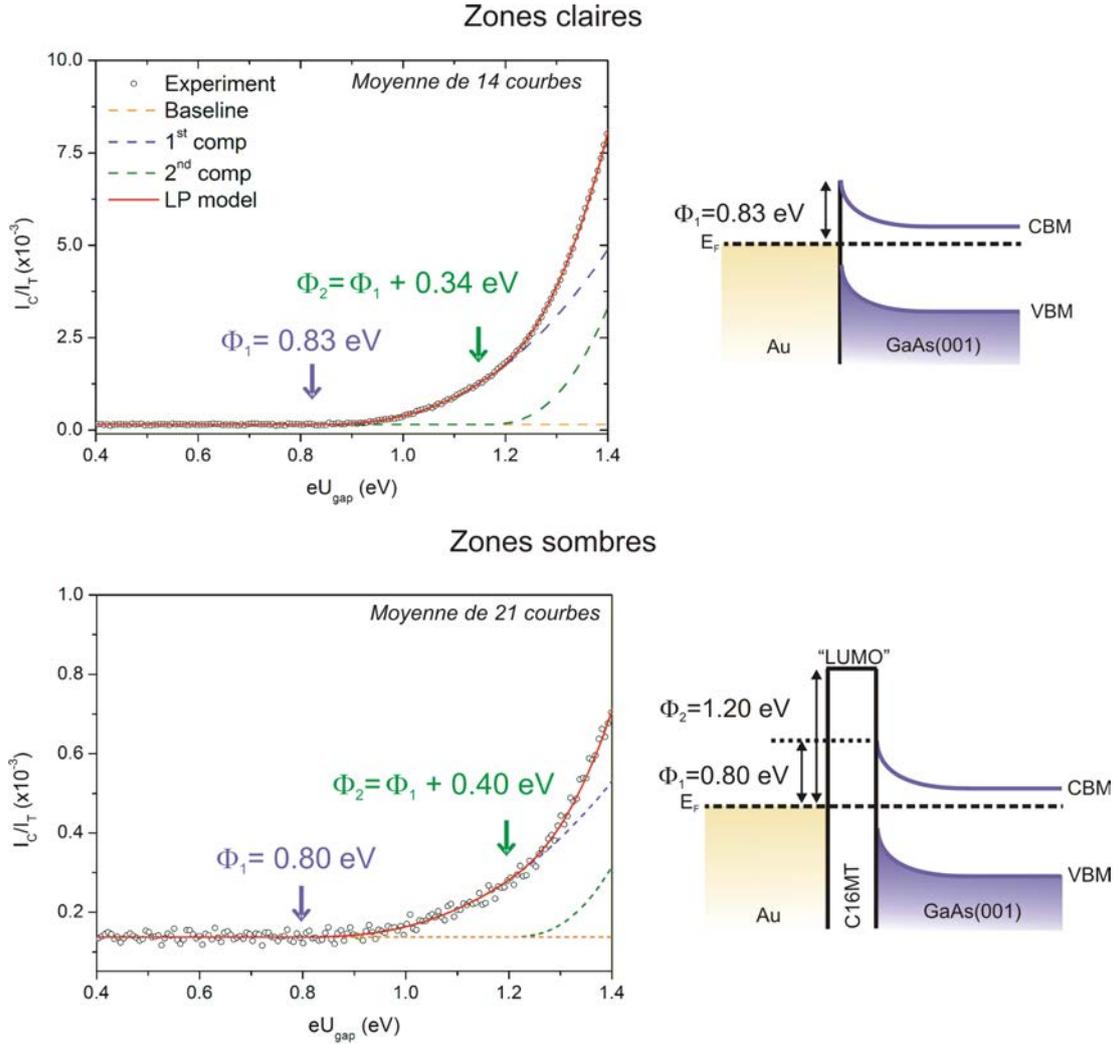


FIGURE III.6 – Ajustements par le modèle LP des courbes obtenues dans les zones claires et sombres d’un échantillon Au(5nm)/C16MT/GaAs(001) et diagrammes des alignements de bandes associés.

modèle de Simmons [86], pour une barrière tunnel rectangulaire, le courant d’électrons chauds est atténué d’un facteur $e^{-\beta d}$, avec d l’épaisseur de la barrière tunnel et β le facteur d’atténuation défini dans le chapitre I :

$$\beta = 4\pi \sqrt{\frac{2m^* \phi_T}{\hbar^2}}$$

En considérant une masse effective des électrons dans la couche moléculaire de $m^* = 0,25 m_e$ (d’après [4] pour des systèmes similaires) et une hauteur de barrière tunnel de 0,40 eV, la variation de l’atténuation tunnel en fonction de l’épaisseur de la barrière est représentée figure III.7. Les résultats expérimentaux de la mesure de l’atténuation (correspondant au rapport des poids spectraux a_1 dans les zones sombres et claires, obtenus pour différentes mesures) se situent sur la partie rouge

de la courbe avec une valeur moyenne d'environ 0,08. Cette atténuation correspondrait à une épaisseur de barrière tunnel de 7,5 Å environ. Cette estimation est cohérente avec celle donnée par les mesures en photoémission (de l'ordre de 10 Å). La dispersion autour de cette valeur peut s'expliquer par des inhomogénéités dans la couche moléculaire (où les molécules seraient plus ou moins tiltées par rapport à la normale, avec des interactions intermoléculaires différentes) et par la couche métallique pouvant pénétrer partiellement la couche moléculaire sans atteindre le semiconducteur.

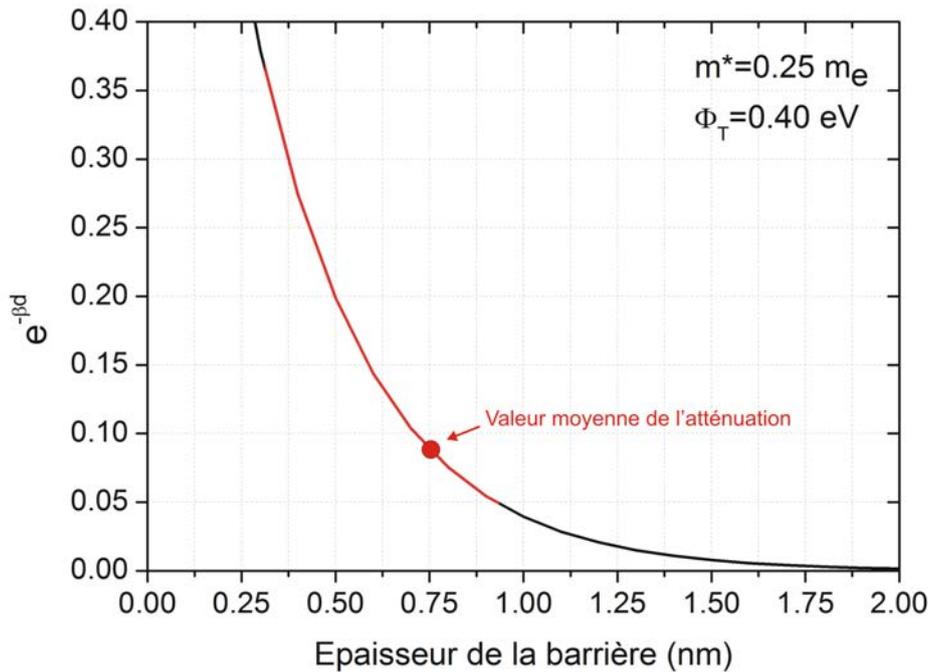


FIGURE III.7 – Atténuation théorique donnée par une barrière tunnel rectangulaire de hauteur 0,40 eV et pour une masse effective de $0,25m_e$ en fonction de l'épaisseur de la barrière. La partie en rouge correspond à l'étendue des atténuations expérimentales.

Ces résultats BEEM mettent donc en évidence dans les zones sombres :

- ▷ A faible énergie : un mécanisme de transport des électrons chauds par effet tunnel à travers la couche moléculaire pour des énergies comprises entre le minimum de bande de conduction de GaAs et les premiers états vides des molécules.
- ▷ A plus haute énergie : l'existence de canaux de conduction de type "LUMO" disponibles pour les électrons chauds à l'interface Au/C16MT/GaAs(001). Ces états, appelés "LUMO" (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) correspondent à des états hybridés entre les molécules et le métal d'une part, et le semiconducteur d'autre part (le terme "LUSO" - Lowest Unoccupied System Orbital - est quelquefois utilisé [25]).

Notons que pour cette épaisseur d'or de 5 nm, les positions du bas de bande de conduction (CBM) de GaAs déterminées dans les zones claires et dans les zones sombres sont très proches.

Dépôt de 3 nm d'or sur C16MT/GaAs(001) à température ambiante

De la même manière, des mesures sont réalisées sur des échantillons avec un dépôt d'or moins important pour évaluer l'impact de l'épaisseur du contact métallique sur la pénétration de l'or dans la couche moléculaire. Les images STM et BEEM obtenues sont représentées Figure III.8.

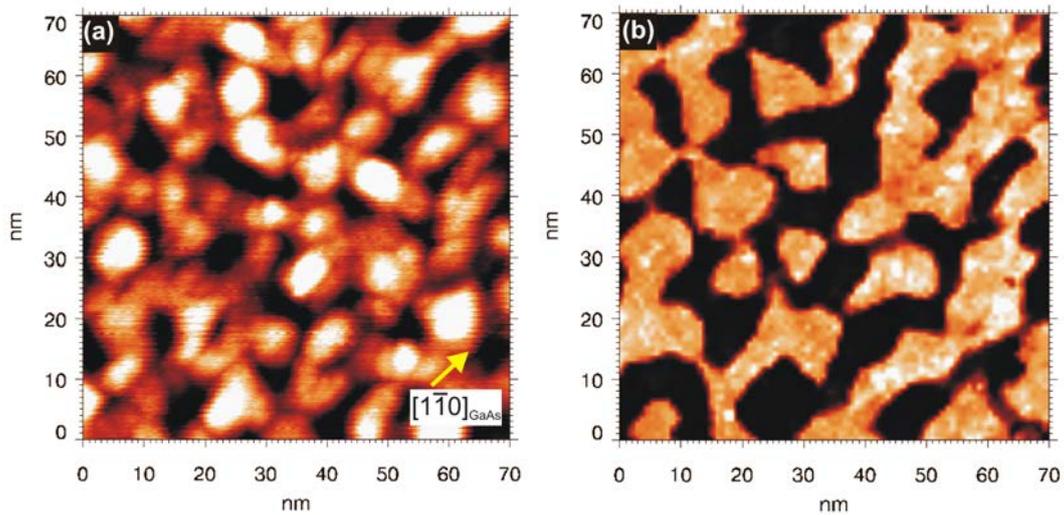


FIGURE III.8 – (a) Image de la topographie de surface STM après dépôt de 3 nm d'Or en surface de C16MT/GaAs(001) et (b) Image BEEM correspondante ($I_T = 5$ nA et $U_{\text{gap}} = 1,90$ eV) (Échelles de couleur : 0 à 1,1 nm et 0 à 65 pA).

La topographie de surface de l'échantillon présente des îlots d'environ 6 nanomètres de diamètre, soit légèrement plus petits que pour le dépôt de 5 nm d'or, et avec une rugosité pic à pic de 1,1 nm. On trouve à nouveau des images BEEM avec deux types de zones correspondant à un courant BEEM fort et un courant BEEM faible. L'imagerie BEEM permet de montrer très clairement une hétérogénéité plus importante des interfaces, avec un changement des proportions entre les zones claires et les zones sombres. La figure III.9 présente les proportions de chaque zone : les zones sombres représentent environ 40% de l'image et semblent percoler. Comme précédemment, les contrastes observés en BEEM ne semblent pas liés à des variations de la topographie de surface. Afin d'analyser quantitativement ces interfaces hétérogènes, on passe en mode spectroscopie. Les résultats sont présentés sur la figure III.10 et dans le tableau III.2.

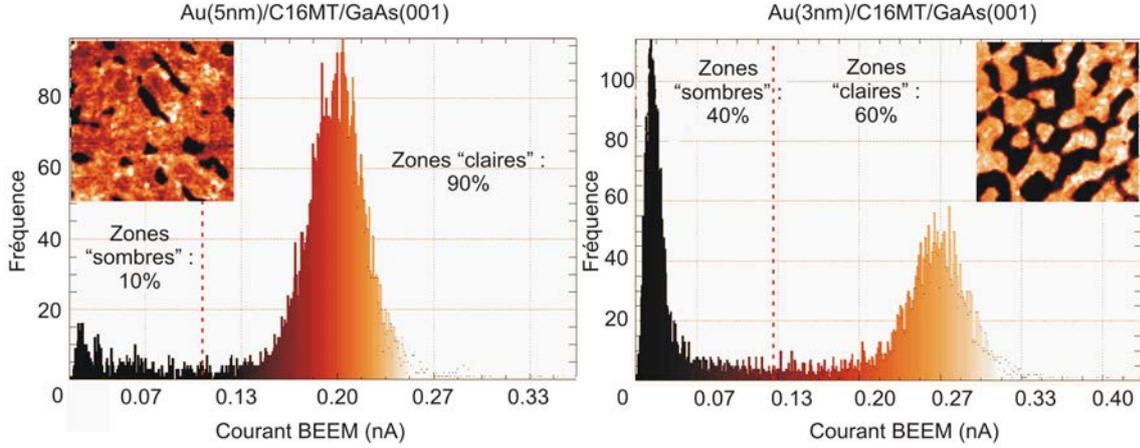


FIGURE III.9 – Comparaison de la proportion des zones claires et sombres pour des images BEEM de dimensions $70 \times 70 \text{ nm}^2$ pour des échantillons Au/C16MT/GaAs(001) avec une épaisseur d'or de 5 nm (gauche) et 3 nm (droite).

Les spectres réalisés dans les zones claires sont ajustés par le modèle LP (figure III.10) : on obtient une hauteur de barrière de 0,83 eV et un second seuil à 0,34 eV au-dessus de la barrière Schottky, correspondant à l'injection des électrons chauds dans la vallée L de la bande de conduction de GaAs(001). Ces ajustements indiquent que ces zones correspondent à nouveau à des zones où le peigne moléculaire est court-circuité par le contact métallique. Dans le cas des zones sombres, l'ajustement met en évidence une première énergie seuil à 0,89 eV (hauteur de barrière Schottky) et une seconde énergie seuil à 1,20 eV.

	a_1	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_{1-2}$
Zones claires	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$0,83 \pm 0,01 \text{ eV}$	$1,17 \pm 0,01 \text{ eV}$	$0,34 \pm 0,01 \text{ eV}$
Zones sombres	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$0,89 \pm 0,01 \text{ eV}$	$1,20 \pm 0,02 \text{ eV}$	$0,31 \pm 0,02 \text{ eV}$

TABLE III.2 – Moyenne des paramètres obtenus lors de l'ajustement des courbes sur l'échantillon Au(3nm)/C16MT/GaAs(001).

On constate donc ici que la position du minimum de la bande de conduction dans GaAs, déterminée dans les zones claires et les zones sombres, est très différente. La valeur trouvée pour les zones sombres, 0,89 eV, est aussi différente de celle trouvée pour l'échantillon à 5 nm. Ces différences correspondent à un changement de la courbure de bande dans le semiconducteur. Le second seuil est à nouveau attribué à l'existence des états "LUMO" et se situe à la même énergie par rapport au niveau de Fermi (1,20 eV) que celui trouvé pour la jonction avec 5 nm d'or. Ici, du fait de la modification de la courbure dans le semiconducteur, la position des états "LUMO" est proche en énergie de celle de la vallée L . Il n'est cependant pas possible de rendre compatible effet tunnel et injection dans la vallée L du semiconducteur. En effet, le passage par effet tunnel sélectionne principalement les vecteurs

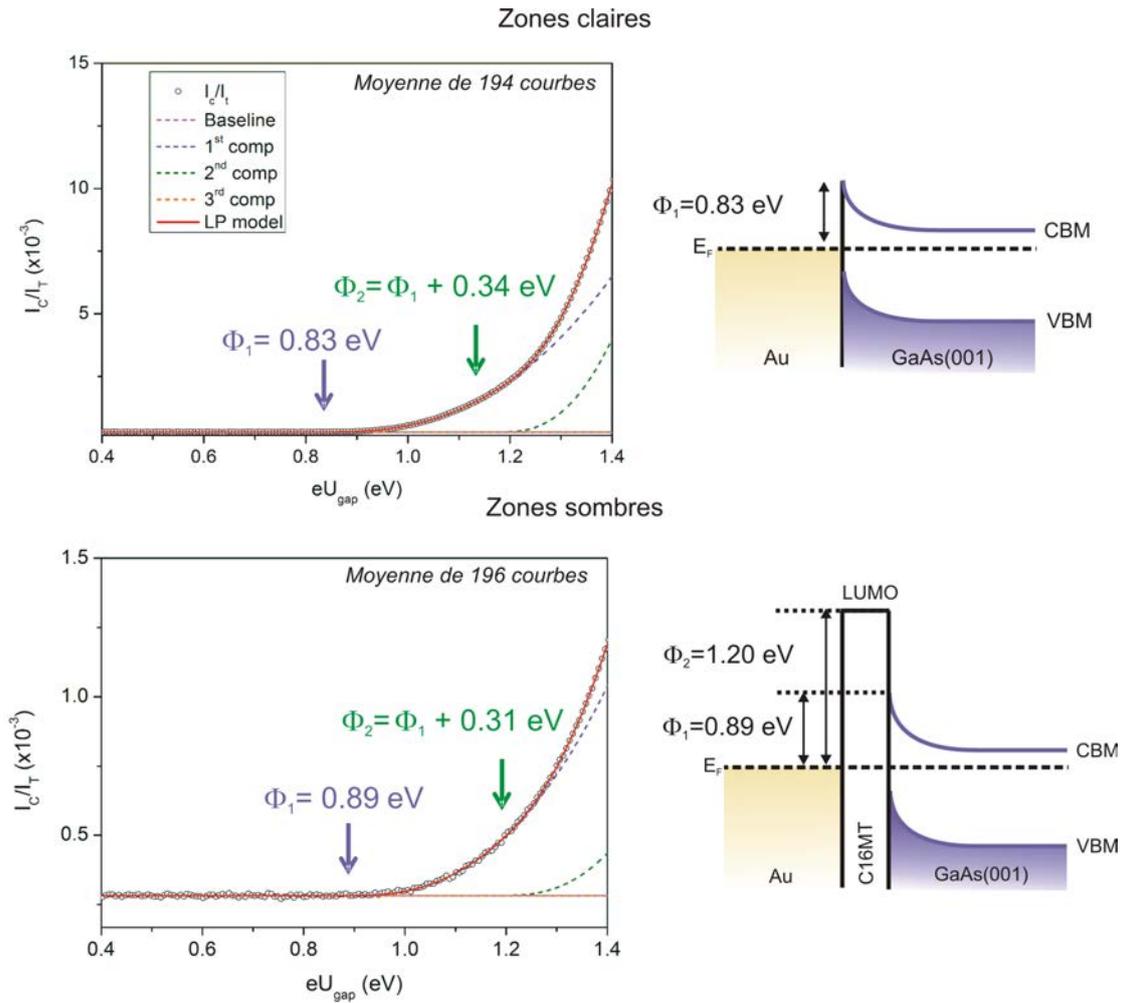


FIGURE III.10 – Ajustement par le modèle LP des spectres obtenus dans les zones claires et sombres pour Au(3nm)/C16MT/GaAs(001) et diagrammes de bandes associés.

d'ondes de composante $k_{\parallel} = 0$, empêchant ainsi les électrons chauds d'accéder à la vallée L de la bande de conduction du semiconducteur. Une approche théorique sur de tels systèmes nous permettrait d'apporter des réponses plus précises sur ce point.

Comparaison des deux systèmes : effet de l'épaisseur du métal

La différence, entre les deux épaisseurs, de la barrière Schottky observée dans le régime tunnel à travers les molécules est significative : 0,80 eV à 5 nm et 0,89 eV à 3 nm. Les barrières Schottky pour les deux régimes sont très proches dans le cas de 5 nm d'épaisseur d'or, et présentent une différence notable dans le cas de 3 nm d'or. Tung et al. ont mis en évidence que la longueur caractéristique utile pour discuter ces effets est la longueur de déplétion du semiconducteur.

Cas des zones claires : En ce qui concerne les zones claires, donc court-circuitées par le métal, si leur dimension latérale est inférieure à la longueur de déplétion du semiconducteur, la barrière est modifiée, au sens qu'elle est différente de celle d'un contact Schottky de référence. En effet, le potentiel dans ces zones est écranté par le potentiel voisin [64, 87]. Plus précisément, pour Au/n-GaAs, la dimension caractéristique est de 30 nm pour des différences de barrière entre les domaines moléculaires et ceux court-circuités de 0,3 eV, et un taux de dopage 10^{16} cm^{-3} [64]. La figure III.11 illustre l'influence de la taille des points chauds sur le potentiel électrostatique. Dans le cas (a), la hauteur de barrière dominante est la hauteur de barrière Schottky. Dans le cas (b), cette hauteur de barrière est modifiée et correspond à une hauteur de barrière effective plus élevée (ou plus faible selon le type de molécules utilisé) que la hauteur de barrière Schottky. Dans le cas des échantillons d'épaisseur d'or de 5 nm, la dimension latérale des zones court-circuitées est supérieure à cette longueur caractéristique, ce qui explique que dans ces zones, le potentiel est celui de la Schottky de référence, et donc n'est pas affecté par la couche moléculaire. Dans le cas des échantillons à 3 nm d'or, l'extension spatiale des zones claires est toujours suffisante pour établir la hauteur de barrière Schottky à sa valeur de référence.

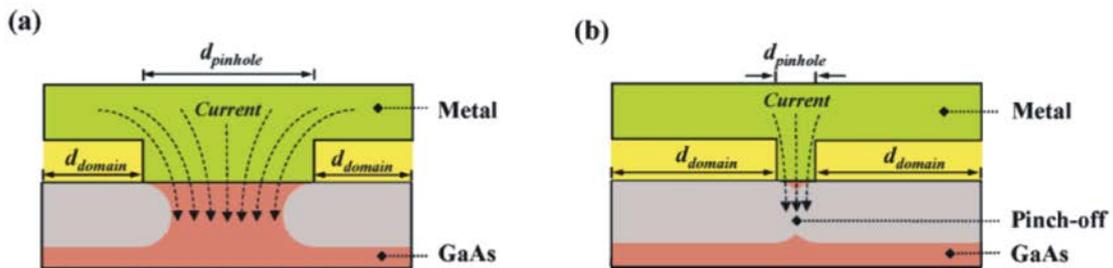


FIGURE III.11 – Schéma illustrant l'influence du potentiel électrostatique des domaines moléculaires sur le transport selon la taille de la zone court-circuitée. La zone court-circuitée présente une dimension latérale supérieure (a) et inférieure (b) à la taille du domaine moléculaire [64].

Cas des zones sombres : Pour l'épaisseur d'or de 5 nm, les zones sombres ont des dimensions de quelques nanomètres, ce sont les zones claires qui dominent (Figure III.12 (a)). Les calculs effectués par Haick et al. sont proches de nos conditions

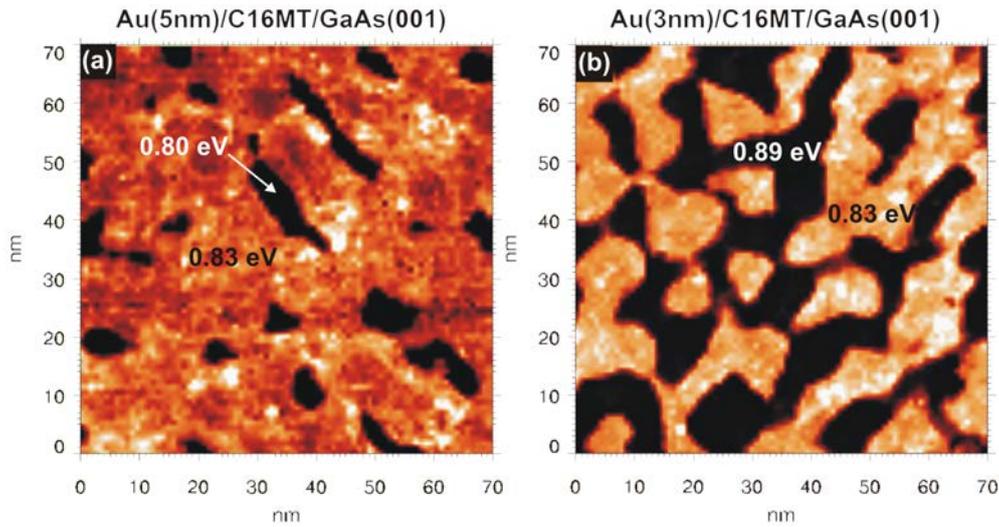


FIGURE III.12 – Comparaison des images BEEM obtenues dans le cas des échantillons Au/C16MT/GaAs(001) pour une épaisseur d'or de (a) 5 nm et (b) 3 nm. Les hauteurs de barrières correspondantes aux zones "claires" et "sombres" sont reportées sur les images.

expérimentales, avec un substrat de GaAs modérément dopé ($N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), et montrent que la barrière est alors diminuée par rapport à celle des zones claires. Nous observons une telle diminution (-0,03 eV, Figure III.12 (a)) soit une variation relative de hauteur de barrière Schottky de 4%, en accord avec ces calculs. Dans le cas des échantillons d'épaisseur d'or de 3 nm, l'importante augmentation des tailles des zones sombres et l'observation de leur percolation (Figure III.12 (b)), s'accompagne d'une hauteur de barrière qui s'établit à 0,89 eV. Cette valeur s'approche probablement de celle d'une hétérostructure Au/C16MT/GaAs(001) parfaitement homogène et continue (Figure III.10). Notons à nouveau que la deuxième énergie seuil obtenue pour les zones sombres pour les deux épaisseurs est à 1,20 eV du niveau de Fermi. Ces niveaux seuil traduisent l'alignement de bandes à l'interface métal/molécules organiques, il est donc cohérent que leur position ne soit pas affectée par les différences de potentiel électrostatique à l'interface molécules organiques/GaAs(001) car la longueur d'écrantage dans le métal est faible.

Dispersion des courbes obtenues

Les spectres BEEM que nous avons présentés dans les parties précédentes correspondent à des moyennes de spectres obtenus dans chacune des zones. Comme nous allons le voir, il existe une dispersion plus ou moins importante de ces spectres (à ne pas confondre avec des erreurs de mesure), pour les deux épaisseurs d'or. Afin d'analyser cette dispersion, nous avons, pour chaque type de zones (claires, sombres) et pour chaque échantillon (3 et 5 nm d'or), groupé les spectres de même forme (c'est-à-dire exactement superposables), et ajusté, avec les mêmes méthodes que précédemment (loi LP), chaque type de spectres. La figure III.13 reporte les

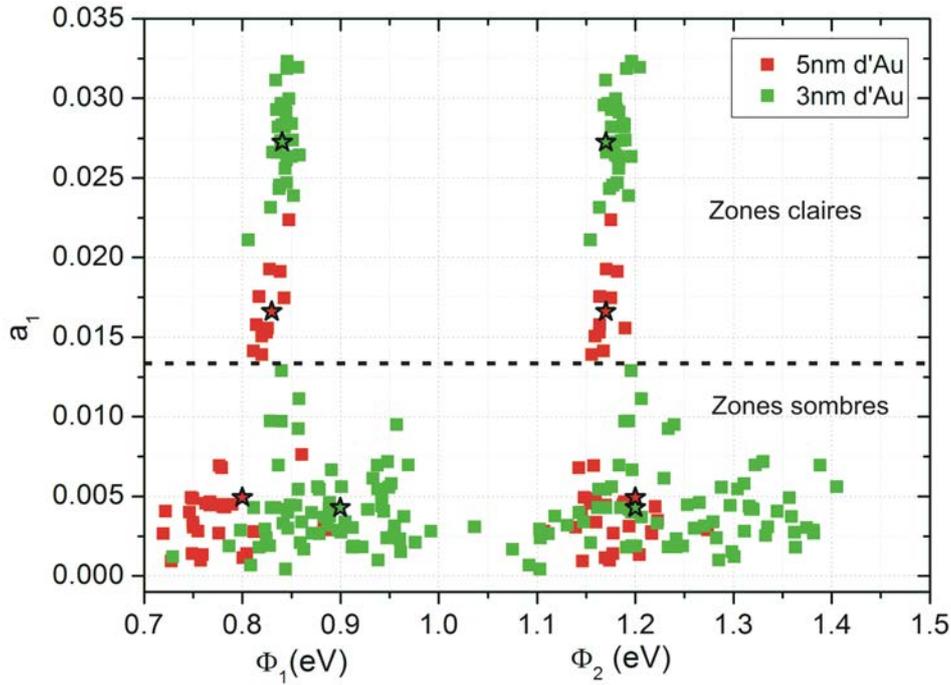


FIGURE III.13 – Représentation du poids spectral a_1 en fonction des énergies seuils trouvées. Chaque point correspond à une moyenne de 1 à 8 spectres individuels rigoureusement superposables. Les valeurs précédemment citées, correspondant à l’ajustement réalisé sur une moyenne de plusieurs spectres, sont représentées en étoile.

résultats de ces ajustements, à savoir le poids spectral associé au premier seuil (a_1), en fonction des énergies seuil trouvées. Il est important de mentionner que chaque point sur la figure correspond à une moyenne de un à huit spectres individuels superposables. Les points indiqués correspondent à différentes zones de l’échantillon, les mesures pouvant être faites au centre d’un plot ou près du bord. Afin de comparer les valeurs obtenues aux valeurs moyennes, ces dernières ont été ajoutées sur la figure (points en forme d’étoiles).

Les variations verticales des points de mesure sur la figure III.13 s’expliquent par le gradient d’épaisseur des plots dû aux effets d’ombrage induits par le positionnement du masque lors du dépôt (cf. partie II.3). Dans le cas des zones claires, cela correspond à des variations d’épaisseur d’or de l’ordre de 3 nm. La dispersion des courbes par rapport aux énergies seuils (c’est-à-dire les variations horizontales), est relativement faible, que ce soit pour la hauteur de barrière Schottky ϕ_1 ou le second seuil ϕ_2 correspondant à l’injection des électrons dans la vallée L ($\pm 0,02$ eV).

Dans le cas des zones sombres, à 5 nm d’or, on observe une dispersion autour de la valeur moyenne de ϕ_1 de $\pm 0,08$ eV et de $\pm 0,09$ eV autour de ϕ_2 . A 3 nm d’or, cette dispersion est plus forte, avec des écarts à la moyenne allant jusqu’à $\pm 0,20$ eV

pour les deux seuils.

La figure III.13 nous apporte donc une information supplémentaire quant à la dispersion des valeurs obtenues pour chaque type d'échantillon. A 5 nm d'épaisseur d'or, les valeurs de ϕ_1 et ϕ_2 obtenues dans les zones sombres sont assez proches de la valeur moyenne, ce qui n'est pas le cas à 3 nm d'or, où les points peuvent fortement s'éloigner de la valeur moyenne. Ces différences s'expliquent par la taille de zones sombres qui varie selon les deux épaisseurs d'or : dans le cas de 5 nm d'or, les zones sombres sont plus petites, le potentiel y est donc sensiblement constant, imposé par les zones claires voisines dominantes (cf. partie III.1.2). D'une zone à l'autre, on a donc des spectres assez proches de la valeur moyenne. A 3 nm d'or, les zones sombres sont de largeur très variable et parfois percolent, ce qui rend le système très hétérogène, avec des potentiels électrostatiques voisins qui peuvent plus ou moins influencer les zones étudiées. La forte dispersion observée à 3 nm rend compte de l'étendue de ces hétérogénéités d'interfaces à l'échelle locale du BEEM.

Ces résultats nous montrent donc les possibilités offertes par le BEEM pour sonder localement et quantitativement les propriétés électroniques d'interfaces inhomogènes à l'échelle nanométrique. Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la longueur et de la terminaison des chaînes sur les propriétés BEEM observées.

III.1.3 Influence de la longueur et de la terminaison des chaînes moléculaires organiques : greffage d'octanethiols et 1,8-octanedithiols

L'étude porte tout d'abord sur des chaînes moléculaires plus courtes (les 1-octanemonothiols (C8MT) constituées de 8 atomes de carbones et d'une terminaison thiol -SH) puis sur des chaînes moléculaires à double terminaison thiol (les 1,8-octanedithiols, notés C8DT) greffées sur GaAs(001).

Au/C8MT/GaAs(001)

Tout comme pour les C16MT, deux épaisseurs d'or différentes ont été déposées sur ces surfaces de GaAs(001) greffées par des C8MT. La figure III.14 présente les images de topographie de surface STM et les images BEEM correspondantes pour 5 nm d'or ((a) et (b)) et 3 nm d'or ((c) et (d)).

Mode imagerie : Après dépôt du film métallique, les images STM (a) et (c) présente un film métallique continu, de rugosité pic à pic d'environ 1,2 nm, avec des îlots d'or de taille latérale typique d'une dizaine de nanomètre. Pour une épaisseur d'or de 5 nm, les images BEEM présentent peu de zones sombres, et elles sont de faibles dimensions (environ 8 nm de long). A 3 nm d'or, il en est de même, mais ces zones sont plus étendues (allant jusqu'à 15 nm) que pour les échantillons avec 5 nm d'or. Afin de caractériser quantitativement ces deux types de zones, le mode

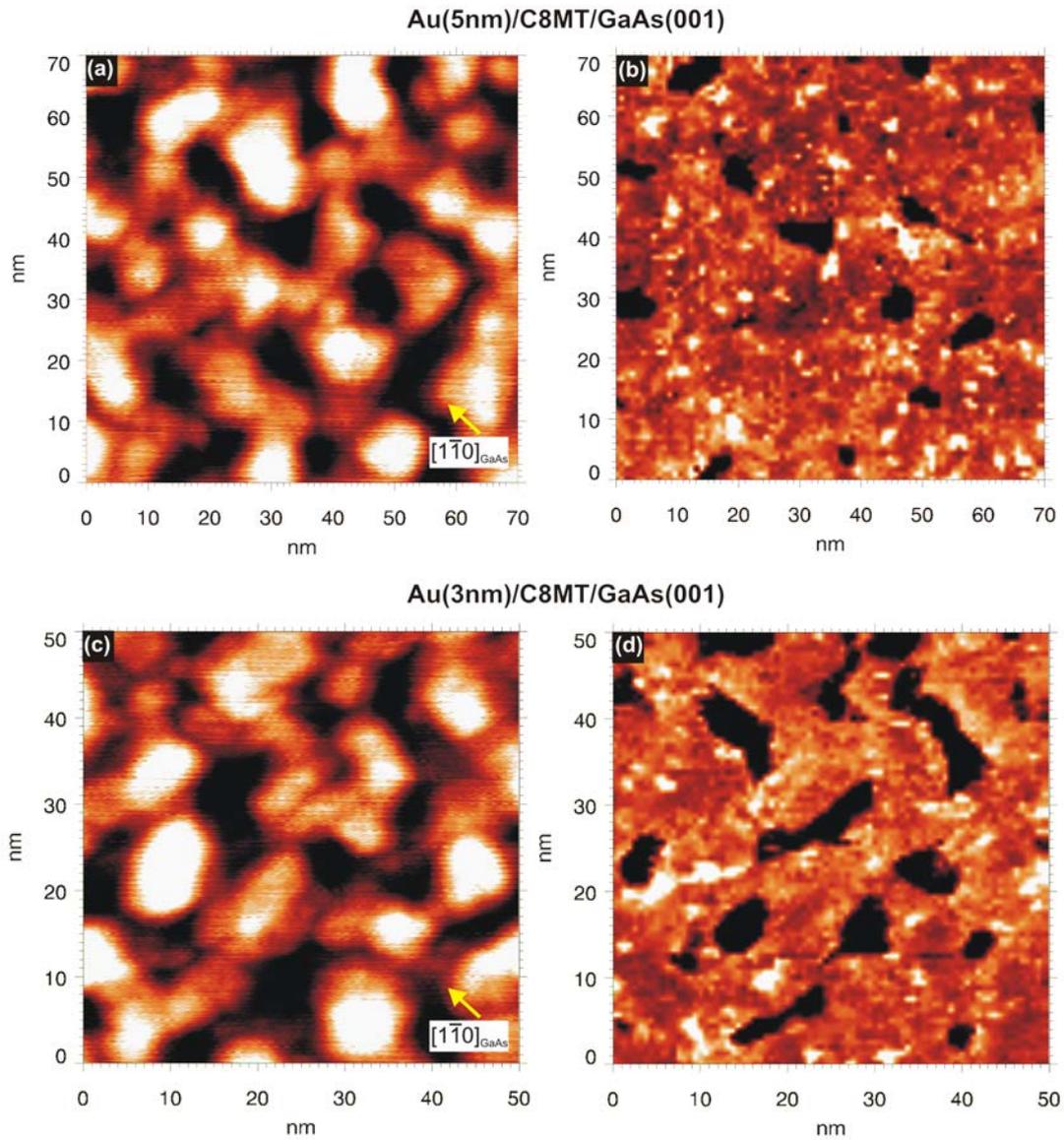


FIGURE III.14 – Images de la topographie de surface STM et images BEEM après dépôt de 5 nm d’or à la surface de C8MT/GaAs(001) (a) et (b) (Échelles de couleur : 0 à 1,20 nm et 0,12 à 0,22 nA) et après dépôt de 3 nm d’or (c) et (d) (Échelles de couleur : 0 à 1,11 nm et 0,10 à 0,30 nA). Dans les deux cas, les consignes sont $I_T = 5$ nA et $U_{gap} = 1,80$ eV.

spectroscopie est à nouveau utilisé.

Mode spectroscopie : Les spectres et les paramètres issus des ajustements des courbes des zones claires et sombres sont représentés sur la figure III.15 et dans le tableau III.3.

Dans les zones claires, les énergies seuil obtenues sont celles d’un contact Schottky Au/GaAs(001), avec $\phi_1 = \phi_{SB} = 0,84$ eV, et $\phi_2 = \phi_L = 0,33$ eV. Ces zones claires, représentant plus de 90% des zones observées, correspondent donc bien aux zones

	a_1	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_{1-2}$
Au(5nm) Zones claires	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$0,84 \pm 0,01 \text{ eV}$	$1,17 \pm 0,01 \text{ eV}$	$0,33 \pm 0,01 \text{ eV}$
Au(5nm) Zones sombres	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$0,81 \pm 0,02 \text{ eV}$	$1,19 \pm 0,01 \text{ eV}$	$0,38 \pm 0,02 \text{ eV}$
Au(3nm) Zones claires	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$0,84 \pm 0,01 \text{ eV}$	$1,17 \pm 0,01 \text{ eV}$	$0,33 \pm 0,01 \text{ eV}$
Au(3nm) Zones sombres	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$0,81 \pm 0,01 \text{ eV}$	$1,19 \pm 0,01 \text{ eV}$	$0,38 \pm 0,02 \text{ eV}$

TABLE III.3 – Moyenne des paramètres trouvés lors de l'ajustement des courbes sur les échantillons Au/C8MT/GaAs(001) pour des épaisseurs de 5 et 3 nm d'or.

court-circuitées par le métal. Cette pénétration importante peut être attribuée à l'existence d'un film moléculaire moins organisé que dans le cas des C16MT. En effet, des études menées sur l'organisation d'alcanethiols de différentes longueurs greffées sur GaAs(001) ont montré que les chaînes courtes (< 14 atomes de carbones) se trouvent désorganisées en surface [17].

Dans les zones sombres, indépendamment de l'épaisseur d'or, la première énergie seuil obtenue est de 0,81 eV. En utilisant le même raisonnement que dans le cas des C16MT, il est évident que ces zones court-circuitées majoritaires influent sur la hauteur de barrière effective dans ces zones sombres (de manière similaire au cas des hétérostructures Au(5nm)/C16MT/GaAs(001)). Quelle que soit l'épaisseur d'or déposée ici, les hétérostructures Au/C8MT/GaAs(001) ne présentent pas de zones sombres suffisamment étendues pour fournir une valeur de barrière correspondant à la jonction idéale Au/C8MT/GaAs(001).

La deuxième énergie seuil est située à $1,19 \pm 0,01 \text{ eV}$, c'est-à-dire 0,38 eV au-dessus de ϕ_1 . Ce second seuil est à nouveau attribué à l'injection des électrons chauds dans les états "LUMO" de la couche moléculaire. Sa position est similaire à celle trouvée dans le cas des C16MT. Comme précédemment, il est possible de déterminer l'atténuation du courant BEEM dans les zones sombres par rapport aux zones claires :

$$\frac{a_1^{\text{sombre}}}{a_1^{\text{claire}}} = 0,25$$

Cette atténuation est moins importante que dans le cas des C16MT pour lesquelles on obtient un rapport de 0,08. Ceci est cohérent avec la différence de longueur des chaînes moléculaires. En considérant une barrière tunnel formée par la couche moléculaire de C8MT à l'interface Au/GaAs(001), l'atténuation du courant BEEM est estimée par un facteur $e^{-\beta d}$. On obtient, pour $m^* = 0,25 m_e$, $\phi_T = 0,38 \text{ eV}$, et une épaisseur de 4 Å (estimée en photoémission), une atténuation de 0,29, en accord avec la valeur mesurée. La forte pénétration du métal dans le cas de ce système montre

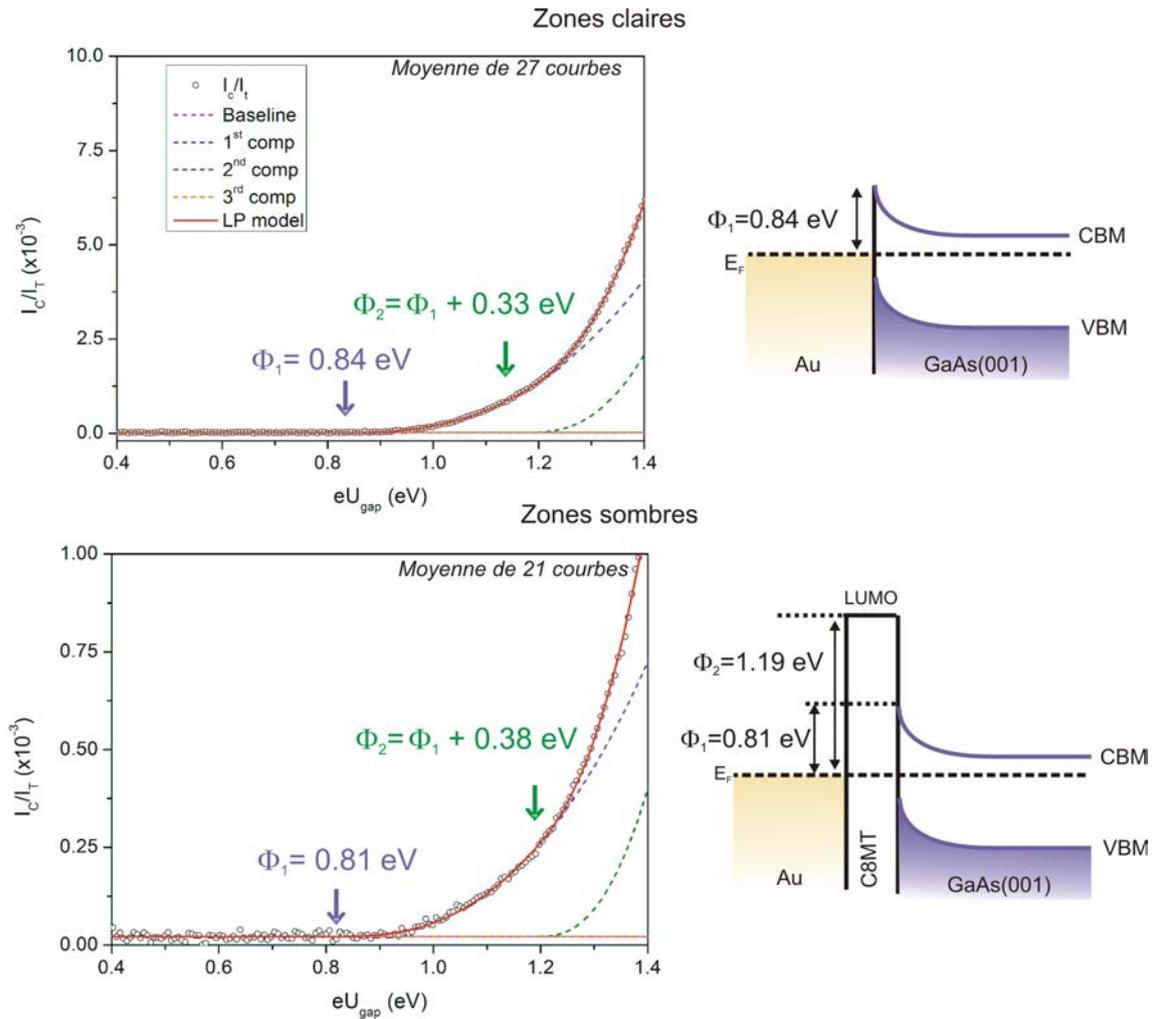


FIGURE III.15 – Ajustement par le modèle LP des courbes obtenues dans les zones claires et sombres d'un échantillon Au(5nm)/C8MT/GaAs(001) et diagrammes des alignements de bandes associés.

qu'il est préférable de travailler avec des chaînes carbonées plus longues (comme les C16MT).

Nous allons maintenant étudier l'effet de la terminaison des chaînes sur la reprise du top-contact métallique en remplaçant la fonction $-CH_3$ par une fonction thiol réactive avec le métal $-SH$.

Au/C8DT/GaAs(001)

Les molécules utilisées à présent sont des 1,8-octanedithiols, composées de 8 atomes de carbone et d'une liaison thiol de part et d'autre de la chaîne carbonée. La liaison thiol présente une grande affinité avec le substrat mais aussi l'or, comme l'indique les énergies de liaison Ga-S, As-S et Au-S (environ 2 eV, cf. Chapitre II, partie II.2). L'idée ici est donc d'étudier l'impact de cette liaison réactive avec l'or, sur la pénétration du métal à travers la couche moléculaire. Il aurait été peut-être préférable de travailler avec des chaînes plus longues, mais celles-ci n'ont pu être commandées pour des raisons financières (le prix de ces chaînes, par exemple pour les C16DT, est très élevé). Nous avons donc choisi de travailler avec les C8DT.

Mode imagerie : La figure III.16 présente un exemple d'images de la topographie de surface STM du film métallique (d'épaisseur 5 nm et 3 nm) et du courant BEEM enregistré simultanément. Les îlots présents sont de taille (environ 10 nm) et de forme similaires à celles observées sur les autres jonctions étudiées. Sur l'image BEEM, on observe à nouveau deux types de zones, claires et sombres. Contrairement aux systèmes précédents (C16MT et C8MT), on observe ici la présence de zones sombres à grande échelle, quelle que soit la position de la pointe STM à la surface de l'échantillon, avec une densité plus ou moins importante des deux types de zones selon les images, pour les deux épaisseurs de métal. Ces images révèlent en effet une forte réduction de la pénétration du métal à travers le film moléculaire comparé aux systèmes précédents (C16MT et C8MT), ce qui est sûrement lié à la présence de cette terminaison thiol.

Mode spectroscopie : Les spectres BEEM obtenus dans chacune des zones, pour 5 nm, sont représentés sur la figure III.17, et les paramètres des ajustements pour les deux épaisseurs dans le tableau III.4.

	a_1	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_{1-2}$
Au(5nm) Zones claires	$2, 0.10^{-2}$	$0,80 \pm 0,01$ eV	$1,14 \pm 0,01$ eV	$0,34 \pm 0,01$ eV
Au(5nm) Zones sombres	$1, 2.10^{-3}$	$0,80 \pm 0,02$ eV	$1,18 \pm 0,03$ eV	$0,38 \pm 0,02$ eV
Au(3nm) Zones claires	$2, 1.10^{-2}$	$0,84 \pm 0,01$ eV	$1,18 \pm 0,01$ eV	$0,34 \pm 0,01$ eV
Au(3nm) Zones sombres	$2, 9.10^{-3}$	$0,82 \pm 0,02$ eV	$1,19 \pm 0,03$ eV	$0,38 \pm 0,03$ eV

TABLE III.4 – Moyenne des paramètres obtenus lors de l'ajustement des courbes sur les échantillons Au/C8DT/GaAs(001) pour des épaisseurs de 5 et 3 nm d'or

Indépendamment de l'épaisseur de métal déposé, les signatures spectroscopiques obtenues par BEEM dans les zones claires sont également en très bon accord avec celles d'un contact Schottky direct Au/GaAs, ce qui indique à nouveau la présence

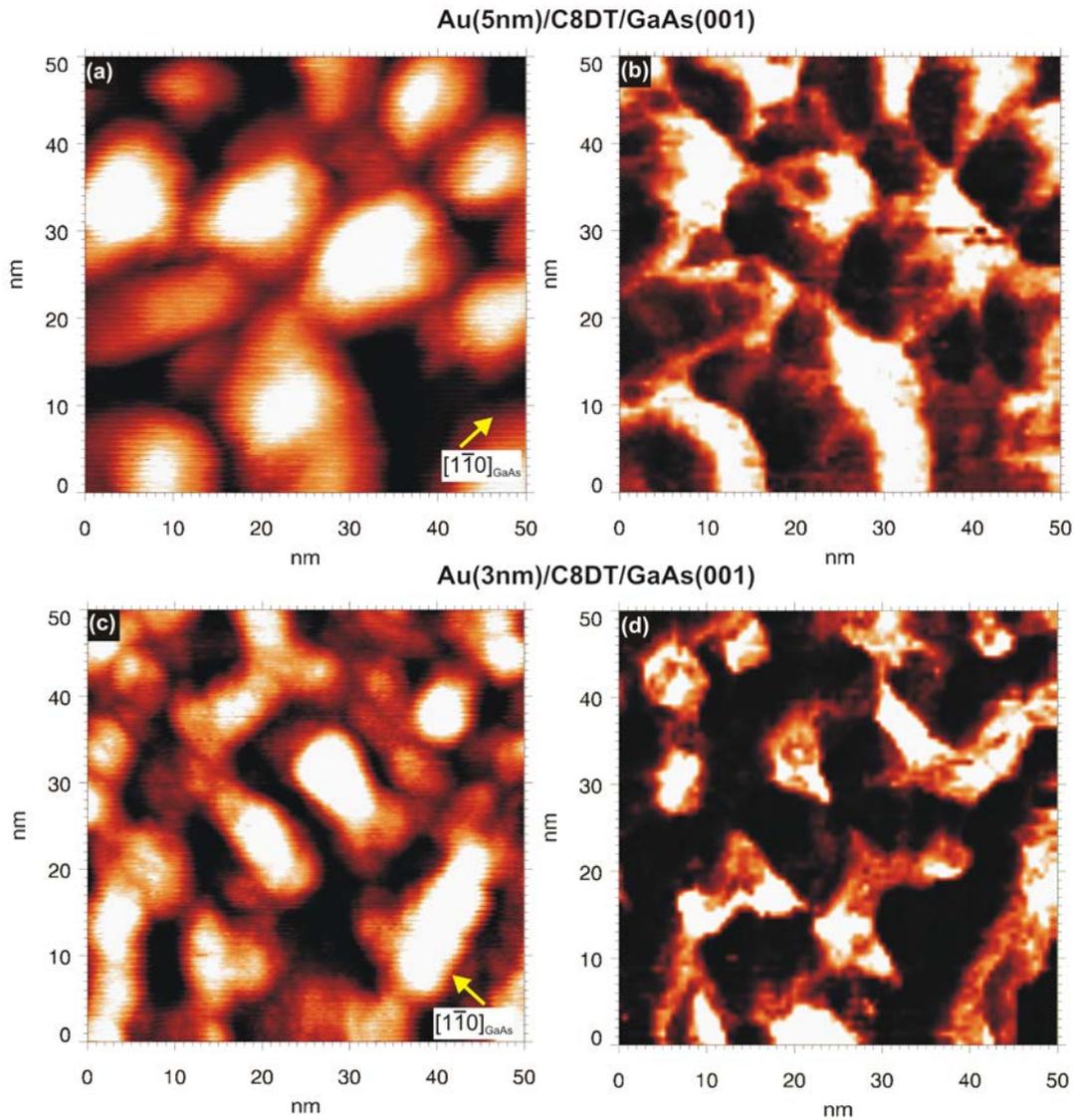


FIGURE III.16 – Images de la topographie de surface STM et images BEEM correspondantes, dans le cas (a,b) Au(5nm)/C8DT/GaAs(001) ($I_T = 5$ nA et $U_{gap} = 1,80$ eV) et (c,d) Au(3nm)/C8DT/GaAs(001) ($I_T = 5$ nA et $U_{gap} = 1,60$ eV) Échelles de couleur : (a) 0 à 1,2 nm et (b) 0 à 0,1 nA (c) 0 à 1,0 nm et (d) 4,9 à 60,6 pA.

de zones court-circuitées. En effet, les poids spectraux sont identiques et la présence du second seuil $\Delta\phi_{1-2} = 0,33$ eV est en accord avec l'injection des électrons dans la vallée L de la bande de conduction de GaAs.

Si on compare les signatures spectroscopiques BEEM dans les zones sombres avec celles obtenues dans les zones claires, on observe, pour 5 nm d'or, une première énergie seuil, similaire à celle obtenue dans les zones claires, de 0,80 eV. La deuxième énergie seuil obtenue est de $1,18 \pm 0,03$ eV ($\Delta\phi_{1-2} = 0,38$ eV). De même, dans le cas de 3 nm d'or, le premier seuil obtenu dans les deux types de zone est similaire

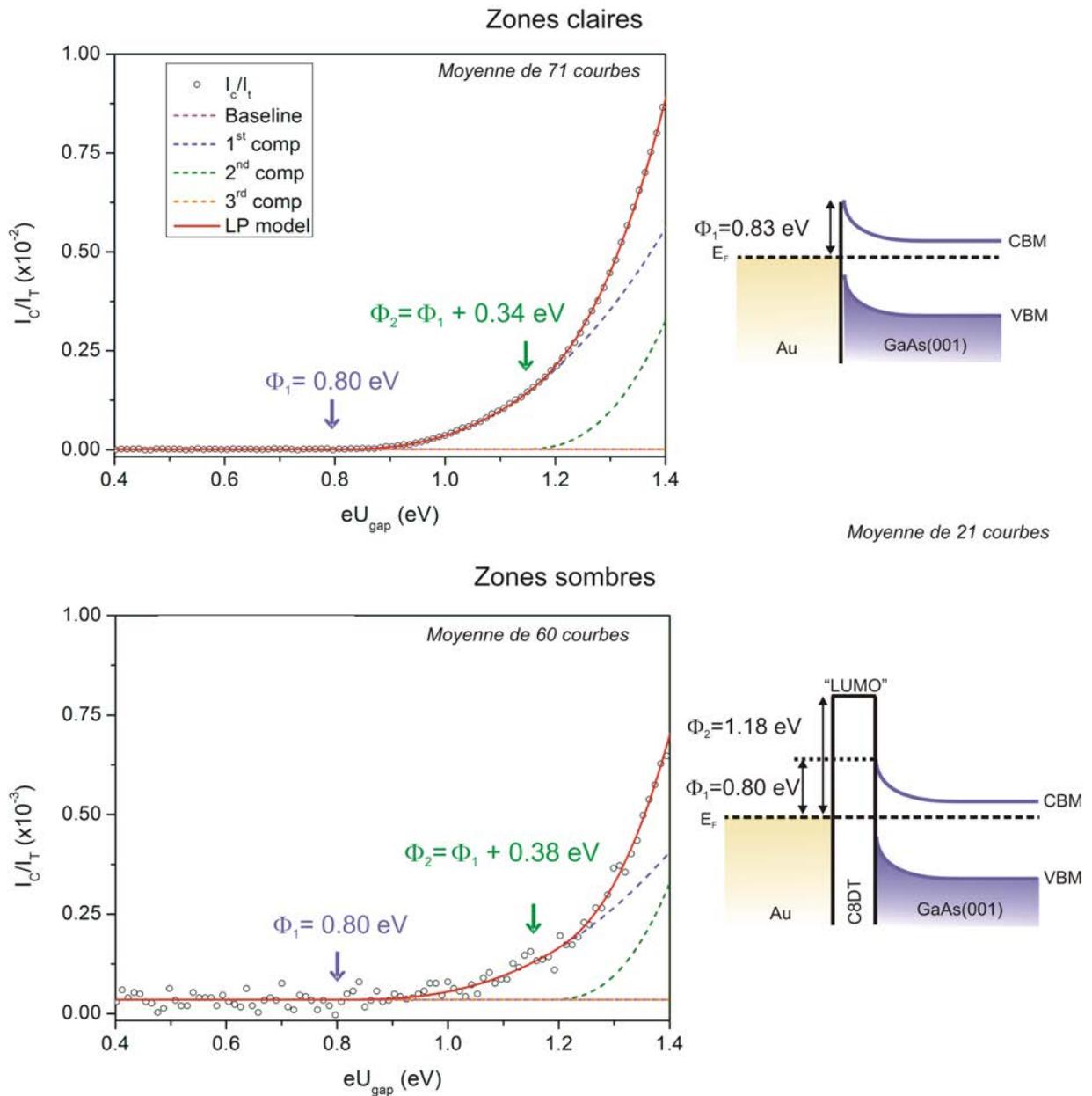


FIGURE III.17 – Ajustement par le modèle LP des courbes obtenues dans les zones claires et sombres d'un échantillon Au(5nm)/C8DT/GaAs(001) et diagrammes des alignements de bandes associés.

aux zones claires (0,83 eV pour les zones claires et 0,82 eV pour les zones sombres), et le second seuil est déterminé à une énergie de $1,19 \pm 0,03$ eV, soit 0,38 eV plus élevé que le premier seuil. La même interprétation que les échantillons précédents est faite ici. Ce second seuil est attribué à l'existence d'états "LUMO" de la couche moléculaire. Les atténuations des poids spectraux obtenues ici par rapport au contact Schottky, sont de 0,06, soit du même ordre de grandeur que dans le cas des C16MT. Ceci est donc cohérent avec les mesures réalisées par photoémission, indiquant une

épaisseur similaire de ces deux couches moléculaires (cf. chapitre II). Afin de résumer les différentes énergies seuil, les diagrammes de bandes (dans le cas de 5 nm d'or) sont représentés figure III.17.

Pour les deux épaisseurs d'or, les images BEEM présentent une forte densité de zones sombres, dont les tailles caractéristiques évoluent peu avec l'épaisseur d'or. D'un point de vue des potentiels électrostatiques dans ces zones hétérogènes, il n'est donc pas surprenant d'obtenir des tendances BEEM similaires, quelle que soit ici l'épaisseur de métal déposée (comme dans le cas des C8MT). Le caractère symétrique de ces molécules implique un faible moment dipolaire, et malgré des interactions différentes de part et d'autre de la molécule avec le substrat et le contact métallique, il est donc possible que la courbure de bandes dans le semiconducteur soit moins influencée par la présence de ces molécules que dans le cas de C16MT. Malheureusement, nous n'avons pu déterminer le dipôle induit par les C8DT après greffage, car les mesures UPS n'étaient pas opérationnelles à ce moment de l'étude. De plus, comme la distribution et la taille de zones claires et sombres est équivalente (50% voire 60% de zones sombres, avec des tailles latérales équivalentes aux zones claires), il est possible qu'il y ait un effet de potentiel électrostatique moyen sur les deux types de domaine. Le second seuil mesuré dans ces zones sombres est peu différent des cas C16MT et C8MT, la terminaison thiol aurait donc peu d'influence sur la position des états moléculaires inoccupés "LUMO" par rapport au niveau de Fermi de l'or (on trouve ici une valeur de 1,18 eV, contre 1,20 eV précédemment dans le cas des C16MT et 1,19 eV dans le cas des C8MT).

En résumé, aucune des hétérostructures Métal/alcane(di)thiols/GaAs(001) préparées à température ambiante ne présente de caractère homogène aux interfaces. Dans la partie suivante, nous présentons les résultats BEEM obtenus pour un contact déposé à froid sur un coussin de Xénon, méthode qui vise à optimiser le top-contact.

III.1.4 Hétérostructures Au/hexadecanethiols/GaAs(001) réalisées à froid avec couche tampon de Xénon

Pour cette étude, nous avons choisi de travailler avec des chaînes moléculaires longues : les C16MT. Les hétérostructures sont préparées dans l'enceinte XPS, puis transférées à l'air dans l'enceinte STM/BEEM pour y être caractérisées. Afin de comparer les résultats obtenus à un contact Schottky de référence, des mesures BEEM sont préalablement réalisées sur un contact Schottky, dont le dépôt métallique est réalisé dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire sur substrat froid avec une couche tampon de Xénon. Les détails de croissance de ces échantillons ont été précisés dans le chapitre précédent, partie II.3. Pour faciliter la lecture, les échantillons préparés dans ces conditions seront notés Au/GaAs(001)-BLAG et Au/C16MT/GaAs(001)-BLAG (pour Buffer Layer Assisted Growth).

Échantillon de référence : Au(7nm)/GaAs(001)-BLAG

La figure III.18 présente le spectre BEEM obtenu en mode spectroscopie pour le système Au(7nm)/GaAs(001)-BLAG.

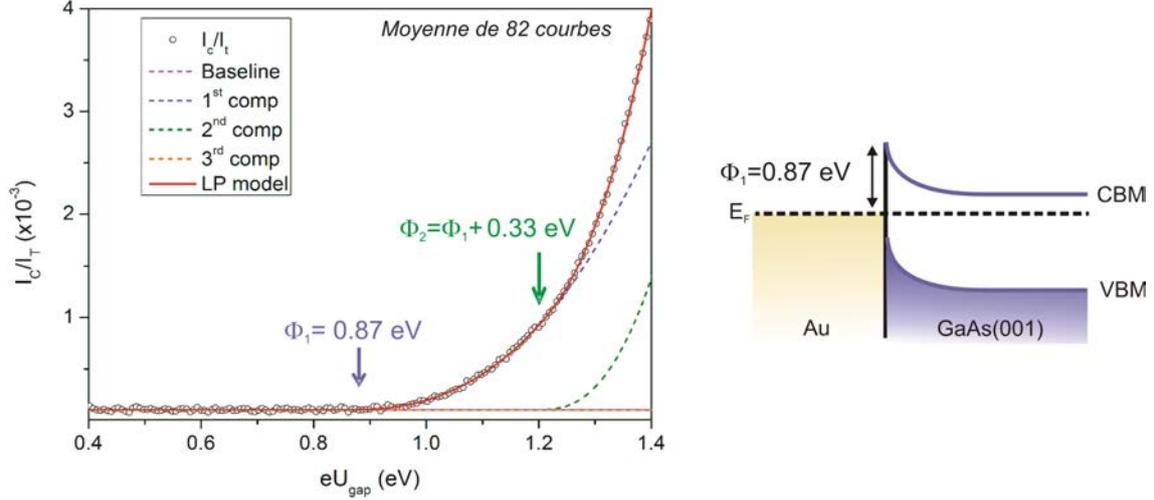


FIGURE III.18 – Moyenne de 82 spectres obtenus sur l'échantillon de référence Au(7nm)/GaAs(001) préparé à froid avec coussin de Xénon et ajustement de cette courbe par le modèle LP. Le diagramme d'alignement des bandes est représenté à droite.

	a_1	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_{1-2}$
Schottky	$1, 1.10^{-2}$	$0,87 \pm 0,02 \text{ eV}$	$1,20 \pm 0,02 \text{ eV}$	$0,33 \pm 0,01 \text{ eV}$

TABLE III.5 – Paramètres des ajustements pour Au/GaAs(001)-BLAG.

Contrairement aux contacts Schottky préparés à température ambiante (présentés partie I.3.3), les mesures obtenues ici sont plus dispersées, du fait de la rugosité plus importante (de l'ordre de 3 nm pic à pic) caractéristique de cette méthode de dépôt (cf. partie II.3.1). La hauteur de barrière Schottky déterminée à partir de l'ajustement du spectre par le modèle LP est plus élevée que dans le cas du dépôt à température ambiante (0,87 eV contre 0,83 eV). L'augmentation de la hauteur de barrière mesurée ici est moins importante que celle déterminée par les mesures de photoémission dans le chapitre II (avec des hauteurs de barrière de 1.07eV et 0,90 eV pour les contacts Schottky Au/GaAs(001)-BLAG et Au/GaAs(001)-RT, respectivement). Le second seuil est, quant à lui, déterminé à une énergie de 0,33 eV au-dessus du premier seuil, caractéristique de l'injection des électrons dans la vallée L de la bande de conduction du semiconducteur. Nous allons maintenant nous intéresser aux hétérostructures présentant une monocouche moléculaire de C16MT à l'interface Au/GaAs(001) et pour lesquelles le contact métallique a été déposé par la méthode BLAG.

Étude de l'hétérostructure Au(7nm)/C16MT/GaAs(001)-BLAG

La figure III.19 présente les images de la topographie de surface STM du film métallique et du courant BEEM correspondant pour une énergie des électrons supérieure à la hauteur de barrière Schottky ($eU_{gap} = 1,70 \text{ eV}$).

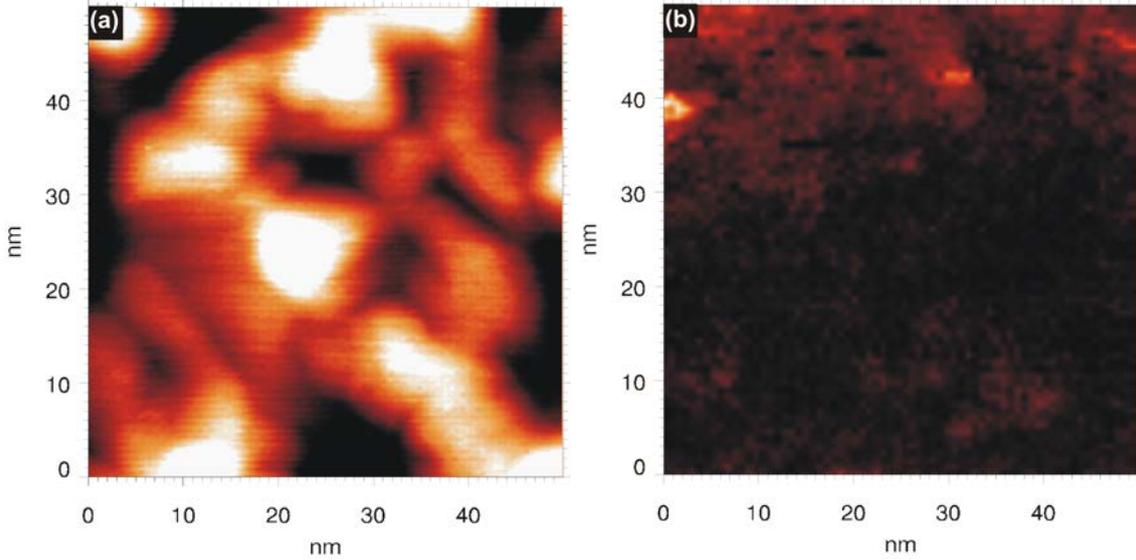


FIGURE III.19 – Image de la topographie de surface STM (a) et image BEEM (b) obtenues pour l'hétérostructure Au(7nm)/C16MT/GaAs(001)-BLAG (Échelles de couleur : 0 à 1,7 nm et 36 à 100 pA, consigne : $I_T = 5 \text{ nA}$ et $U_{gap} = 1,70 \text{ eV}$).

La topographie de surface présente des îlots d'or de plus forte rugosité (1,7 nm pic à pic) que les échantillons précédents. En revanche, l'image BEEM présente un courant BEEM faible et homogène sur toute l'image. Des observations similaires ont été faites sur différentes zones et différents plots de l'échantillon.

L'ajustement par le modèle LP du spectre BEEM obtenu sur l'image (correspondant à une moyenne de 198 courbes) est représenté Figure III.20 et les paramètres indiqués dans le tableau III.6.

	a_1	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_{1-2}$
Zones sombres	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$0,97 \pm 0,02 \text{ eV}$	$1,34 \pm 0,04 \text{ eV}$	$0,37 \pm 0,02 \text{ eV}$

TABLE III.6 – Paramètres des ajustements pour Au/C16MT/GaAs(001)-BLAG

Le premier seuil est déterminé à une énergie de $0,97 \pm 0,02 \text{ eV}$, soit une hauteur de barrière beaucoup plus élevée que celle déterminée dans le cas du contact Schottky (0,87 eV). Le second seuil quant à lui, est trouvé à 1,34 eV au dessus du niveau de Fermi de l'or, soit 0,37 eV au-dessus du premier seuil. L'atténuation du courant BEEM est également importante.

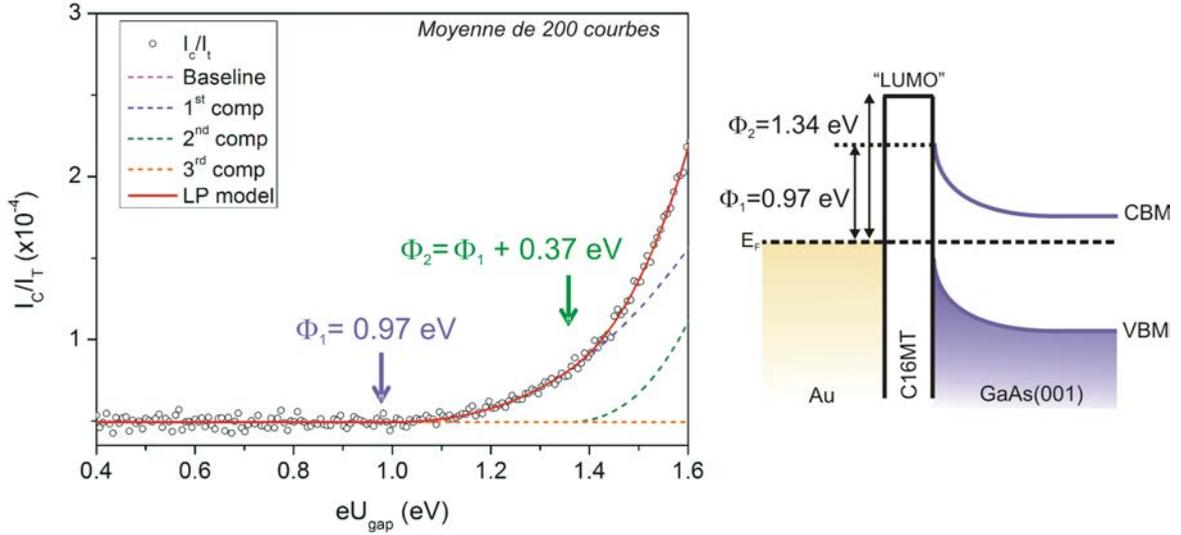


FIGURE III.20 – Ajustement par le modèle LP de la courbe BEEM expérimentale (moyenne de 198 courbes) obtenue pour l'hétérostructure Au(7nm)/C16MT/GaAs(001) réalisée par BLAG.

$$\frac{a_1^{C16MT-BLAG}}{a_1^{Schottky-BLAG}} = \frac{3,4 \cdot 10^{-4}}{1,1 \cdot 10^{-2}} = 0,03$$

La combinaison entre cette forte atténuation du courant et les énergies seuils obtenues (différentes du contact Schottky) ne peut s'expliquer que par la présence des molécules organiques à l'interface Au/GaAs(001). La position des états "LUMO" dans la monocouche de C16MT par rapport au niveau de Fermi de l'or, est plus haute que dans le cas de contacts obtenus à température ambiante. Cette valeur est en très bon accord avec les résultats de Nesher et al. de 1,4 eV, obtenus par photoémission inverse sur des jonctions alcanethiols/n-GaAs(001) [25]. En reprenant le modèle de barrière tunnel utilisé précédemment (pour une hauteur de barrière $\phi_T = 0,37$ eV et une épaisseur de la couche moléculaire de 10 Å), on obtient une atténuation $e^{-\beta d}$ de l'ordre de 0,04, en accord avec le rapport des poids spectraux obtenu (0,03). Les atténuations relevées sur différents plots correspondent à une épaisseur de la couche moléculaire comprise entre 7 Å et 12 Å. Pour rappel, à température ambiante, l'épaisseur déterminée était comprise entre 3 et 9 Å. Cette étendue reste relativement large, indiquant une certaine dispersion des résultats. Cependant, la gamme d'épaisseur correspondante est plus élevée, indiquant certainement un moindre effet de la pénétration du métal à travers le peigne moléculaire. De plus, il faut noter que le dépôt du contact métallique par cette méthode induit très certainement des interactions différentes entre le métal et le peigne moléculaire comparé au dépôt réalisé à température ambiante, ajoutant peut-être une barrière de "vide" à l'interface métal/molécules, qui pourrait également expliquer une épaisseur totale de barrière tunnel plus élevée ici.

Dispersion des résultats obtenus

Les informations obtenues sur la dispersion des résultats pour l'hétérostructure Au/C16MT/GaAs(001)-BLAG ne sont actuellement qu'au stade préliminaire. Cette étude consiste, comme dans le cas des échantillons à température ambiante, à moyenner des groupes de 3 à 9 spectres superposables. Les premières données, basées sur la dispersion du poids spectral a_1 , indiquent des mécanismes de transport homogènes. Concernant la dispersion des énergies seuils, on constate des fluctuations locales dans l'ancrage de la bande de conduction. La quantification de ces données nécessite davantage d'exploitations, qui sont actuellement en cours.

Comparaison avec les hétérostructures réalisées à température ambiante

Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur l'hétérostructure Au(3nm)/C16MT/GaAs(001)-RT, qui présentaient des zones sombres relativement larges pour que le potentiel électrostatique dans ces domaines ne soit pas entièrement imposé par les zones environnantes court-circuitées. Pour rappel, les énergies seuils moyennes obtenues dans les deux cas sont les suivantes :

$$\phi_1^{RT}=0,89 \pm 0,01 \text{ eV et } \phi_2^{RT}=1,20 \pm 0,02 \text{ eV} \quad (3 \text{ nm RT})$$

$$\phi_1^{BLAG}=0,97 \pm 0,02 \text{ eV et } \phi_2^{BLAG}=1,34 \pm 0,04 \text{ eV} \quad (5 \text{ nm BLAG})$$

Dans le cas présent, les énergies seuils ϕ_1 et ϕ_2 sont plus importantes, avec une augmentation des seuils de 0,08 eV pour ϕ_1 et 0,14 eV pour ϕ_2 . Si on s'intéresse à la dispersion des résultats obtenus pour l'échantillon à température ambiante, deux groupes de valeurs bien distincts peuvent être mis en évidence (Figure III.21). Le premier groupe de valeurs se situe autour de valeurs moyennes de 0,87 eV pour ϕ_1 et 1,19 eV pour ϕ_2 . Le second groupe, quant à lui, est centré autour de valeurs plus élevées : 0,93 eV et 1,33 eV, respectivement. Ainsi, même si en moyenne on obtient dans ces zones sombres $\phi_1^{RT}=0,89$ eV et $\phi_2^{RT}=1,20$ eV, on peut observer localement des spectres BEEM avec des énergies seuils plus élevées (de +0,04 eV pour ϕ_1 et +0,13 eV pour ϕ_2). En comparant les valeurs obtenues pour ce deuxième groupe avec celles de l'échantillon réalisé par la méthode BLAG, on remarque qu'elles sont très proches. Dans le cas de l'échantillon préparé à froid avec coussin de Xénon, le diagramme de bandes représenté Figure III.20 correspondrait alors à un diagramme "idéal" pour l'hétérostructure Au/C16MT/GaAs(001), exempt de tout effet d'une pénétration partielle du métal. Ce caractère idéal est déjà observé localement dans les zones sombres de l'échantillon préparé à température ambiante (groupe de valeurs entouré en rouge sur la figure III.21). On peut donc penser qu'à température ambiante, on a localement des zones où les effets électrostatiques des zones voisines court-circuitées par le métal sont moindres.

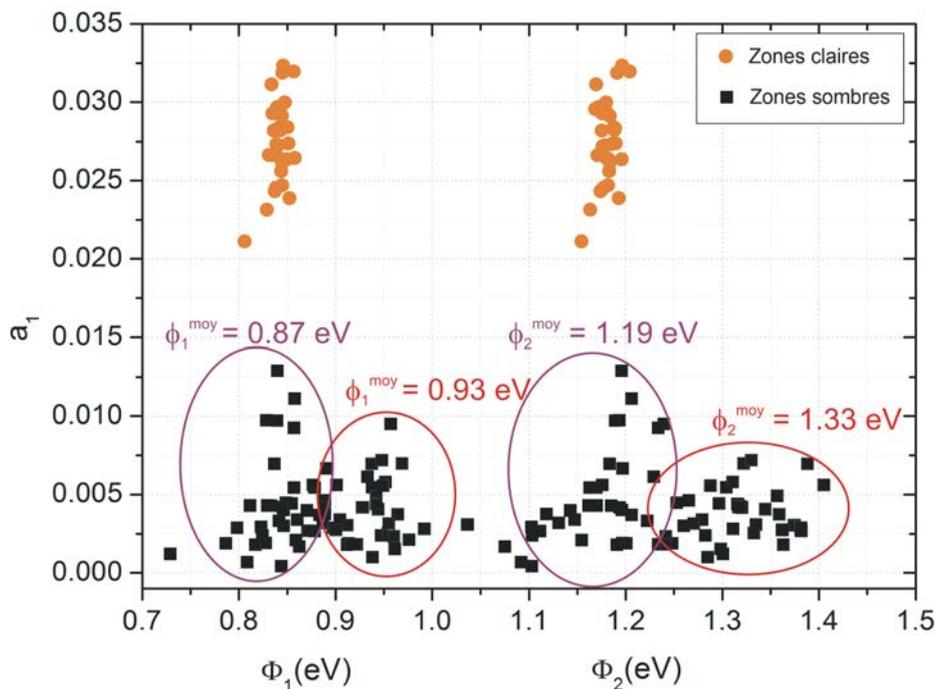


FIGURE III.21 – Représentation de la dispersion des résultats obtenus pour l'hétérostructure Au(3nm)/C16MT/GaAs(001)-RT. Chaque point correspond à une moyenne de 1 à 6 spectres individuels strictement superposables. Deux groupes de points peuvent être distingués (en violet et en rouge).

Pour conclure, les mesures BEEM confirment que le dépôt du métal sur substrat froid avec couche tampon de Xénon permet de réduire fortement, voire totalement la pénétration de celui-ci à travers le peigne moléculaire. La possibilité de former un contact métallique fiable offre des perspectives intéressantes pour des études de l'hétérostructure complète en photoémission, ce qui n'a pas été établi, à notre connaissance, sur ce type de jonction. La suite de ce chapitre est donc dédiée à l'étude par rayonnement synchrotron des hétérostructures Au/C16MT/GaAs(001) préparées à froid avec couche tampon de Xénon.

III.2 Photoémission à l'échelle des plots par rayonnement Synchrotron

Dans le cas de jonctions préparées à froid avec couche tampon de Xénon (méthode BLAG), les mesures BEEM ont permis de valider la possibilité de réaliser un contact métallique d'or fiable, c'est-à-dire ne court-circuitant pas la jonction. Pour confirmer les informations obtenues (notamment la hauteur de barrière), des mesures de photoémission ont été réalisées sur des jonctions similaires, à l'échelle d'un plot. Pour cela une journée de mesures a pu être effectuée au Synchrotron SOLEIL, sur la ligne ANTARES (A New Tailored Angle REsolved Spectroscopies beamline), principalement dédiée à l'étude de la structure électronique dans le domaine de la matière condensée. Le domaine d'énergie accessible se situe entre 10 et 1000 eV, la ligne comprenant deux onduleurs pour optimiser le flux sur tout ce domaine. La focalisation du faisceau et le manipulateur d'échantillon permettent de positionner et sonder les échantillons avec une résolution spatiale de quelques μm , bien inférieure à l'échelle des plots sondés (de 350 et 500 μm de diamètre). Un échantillon a donc été préparé au laboratoire sur un porte-échantillon compatible avec ANTARES (et préparé dans les mêmes conditions que celui utilisé en BEEM) puis introduit dans une valise de transport placée sous azote. L'échantillon a donc vu l'air pendant quelques minutes.

III.2.1 Identification des plots et espèces chimiques présentes

Pour se repérer sur l'échantillon, une analyse 2D de la surface basée sur la détection du signal d'or permet de repérer les plots en surface comme le montre la figure III.22. Il est ensuite possible de se déplacer précisément sur l'échantillon et d'analyser les composantes présentes au niveau des plots et en dehors.

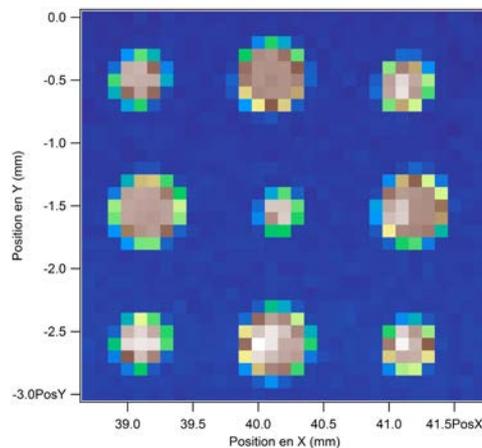


FIGURE III.22 – Analyse d'une zone de surface $3 \times 3 \text{ mm}^2$ de l'échantillon pour déterminer la position des plots d'or. On distingue (en marron) les 3 tailles de plots présents sur l'échantillon (250, 350 et 500 μm de diamètre).

La figure III.23 présente les spectres larges obtenus pour une énergie de photons de 365 eV au niveau d'un plot et en dehors de celui-ci. A cette énergie, l'intensité correspondant aux composantes du substrat sont réduites par rapport à ce qui est possible en laboratoire (de l'ordre de 1000 eV de moins en énergie cinétique pour un niveau donné), les composantes liées aux molécules sont donc plus visibles. En effet le niveau S 2p, très voisin du niveau Ga 3s, est identifiable au laboratoire comme un faible épaulement (cf. Figure II.15). Quant au niveau C 1s, avec la source $MgK\alpha$ où il est le mieux identifié, il est voisin de niveaux Auger du Gallium (cf. Figure II.15). Ces spectres larges obtenus à 365 eV d'énergie de photons révèlent sans ambiguïté la présence des molécules hors des plots mais aussi sous les plots. Après avoir discuté la détermination de la position du niveau de Fermi dans le gap de GaAs grâce aux mesures de photoémission, et donc la hauteur de barrière Schottky associée, nous donnerons des éléments de discussion sur la qualité des jonctions obtenues au vu de ces mesures de photoémission.

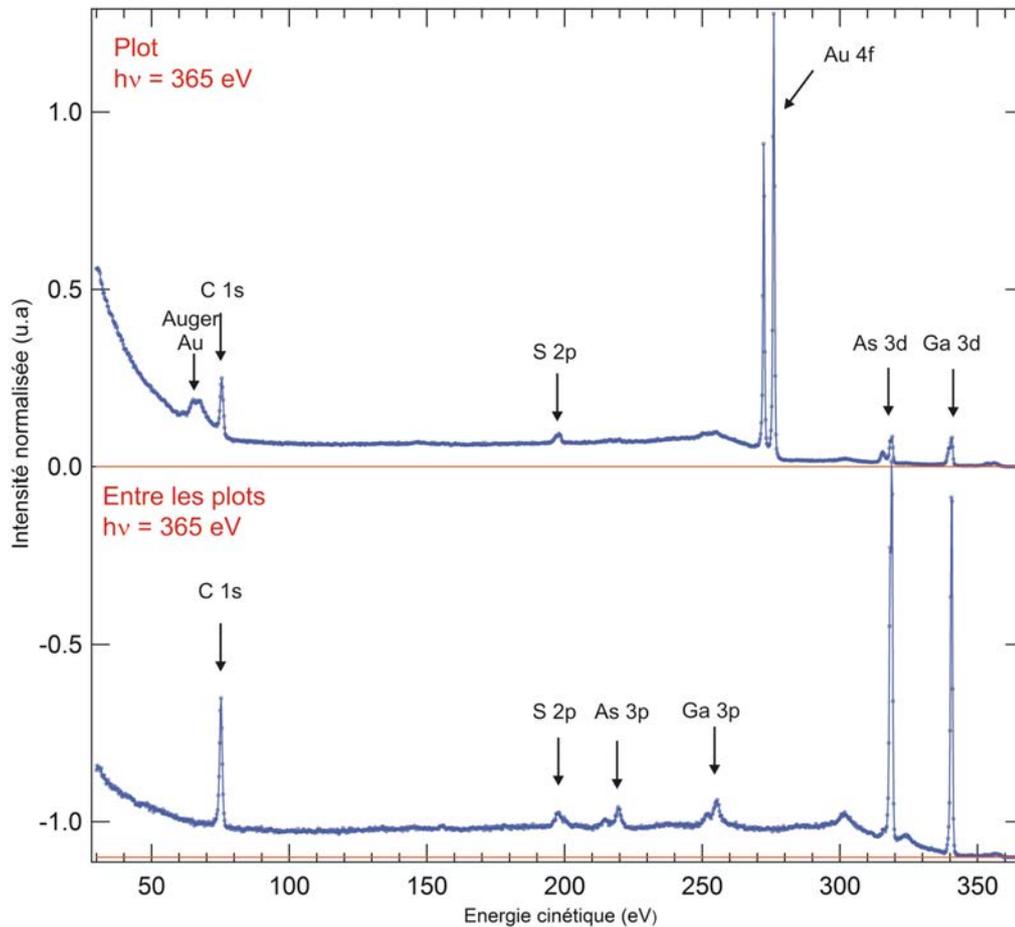


FIGURE III.23 – Spectres larges obtenus pour une énergie de photons $h\nu = 365 \text{ eV}$, au niveau d'un plot et entre les plots.

III.2.2 Détermination de la hauteur de barrière

La position des niveaux de cœur du substrat permet de positionner le niveau de Fermi dans le gap de GaAs et donc de déterminer la hauteur de barrière des jonctions réalisées (cf. Chapitre II). Pour cela les mesures sont effectuées à basse énergie de photons ($h\nu=100$ eV). On est ainsi sensible au positionnement du niveau de Fermi dans le gap de GaAs au plus près de son interface avec le reste de la jonction. De plus comme il est nécessaire de connaître la position précise d'un niveau de cœur du substrat ($As\ 3d^{5/2}$ ou $Ga\ 3d^{5/2}$), il faut se placer à une énergie où la décomposition du niveau de cœur considéré est réalisable. A 100 eV d'énergie de photons, la résolution est suffisante pour distinguer différentes composantes du niveau $As\ 3d$ et les analyser de manière fiable. Cette décomposition est proposée Figure III.24. Quatre composantes sont présentes avec une composante d'oxyde dont nous montrerons qu'elle n'est pas à l'interface, et deux composantes liées à l'interface dont nous ne sommes pas en mesure pour le moment de discuter l'origine précise. Finalement, la composante d'énergie la moins liante ($E_C(As3d^{5/2})=54,2$ eV) est attribuée aux atomes d'arsenic du substrat. On vérifie cette identification en utilisant le spectre obtenu à une énergie de photons de 365 eV, qui est dominé par la composante du substrat. La position du niveau de Fermi est aussi déterminée en utilisant une énergie de photons de 100 eV et se trouve à une énergie cinétique de $E_C(E_F) = 95,16 \pm 0,06$ eV.

Remarque : Pour être plus précis et identifier d'éventuels effets de charge sur les plots, la position du niveau de Fermi aurait dû être mesurée sur une référence métallique, l'or par exemple, en contact électrique avec l'échantillon et l'analyseur. Notre accès à ANTARES ayant été très limité, nous n'avons pu réaliser cette mesure.

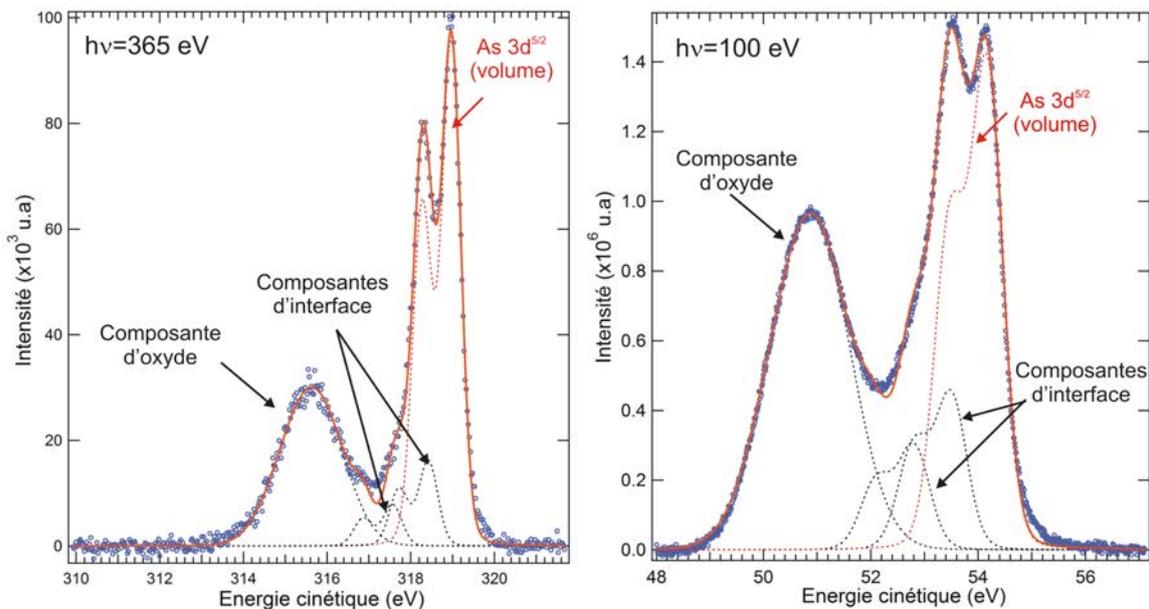


FIGURE III.24 – Spectres du niveau de cœur $As3d$ obtenus au niveau d'un plot pour deux énergies de photons différentes : $h\nu=365$ eV et $h\nu=100$ eV.

D'après les données issues de précédentes études menées au laboratoire, l'écart entre le haut de bande de valence de GaAs et le niveau de cœur $3d^{5/2}$ du gallium est de $18,64 \pm 0,10$ eV. De plus l'écart entre les niveau $3d^{5/2}$ de l'arsenic et du gallium est mesuré ici à $21,86 \pm 0,06$ eV. Le haut de bande de valence de GaAs est donc situé à une énergie cinétique $E_{C,VBM} = 94,69 \pm 0,06$ eV. Le niveau de Fermi étant situé à $0,47 \pm 0,06$ eV du haut de bande de valence, on en déduit la valeur de la hauteur de barrière : $0,95$ eV $\pm 0,06$ eV en considérant le gap de GaAs égal à $1,42$ eV. Ces résultats sont repris sur la figure III.25.

$$\phi_{SB} = E_{CBM} - E_F = E_g - (E_F - E_{VBM}) \quad (\text{III.2.1})$$

$$\phi_{SB} = 0,95 \pm 0,06 \text{ eV}$$

Les mesures réalisées sur 5 plots différents donnent des hauteurs de barrière très reproductibles à $\pm 0,01$ eV près. Ces résultats sont très proches de ceux trouvés en BEEM, présentant une valeur moyenne de $0,97 \pm 0,02$ eV.

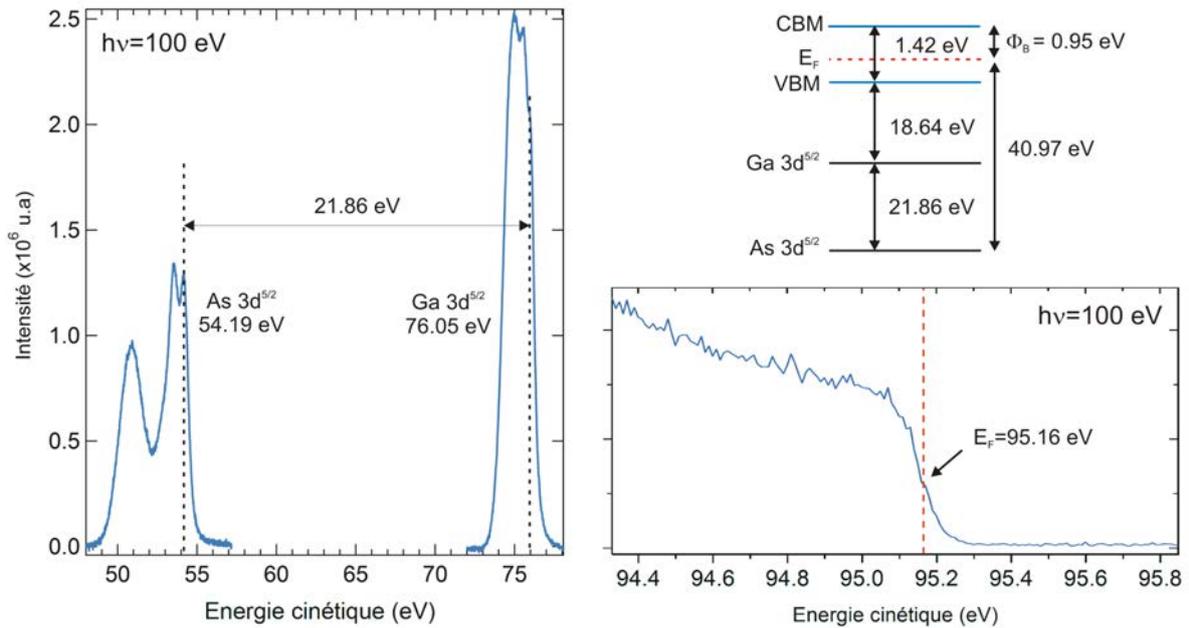


FIGURE III.25 – Représentation du schéma de bandes associé à l'hétérostructure Au/C16MT/GaAs(001)-BLAG par la détermination des positions des niveaux de cœur As 3d et Ga 3d et la position du niveau de Fermi (Energie de photons : 100 eV).

Remarques :

1) La composante d'énergie la plus liante dans le spectre de As 3d est attribuable à un oxyde. Cette composante existe tant au niveau des plots d'or qu'en dehors de ces plots. Alors que les autres composantes mesurées sous un plot sont réduites d'un facteur 3 environ par rapport à leurs valeurs hors des plots, cette composante liée

à un oxyde ne l'est pas. On peut en déduire que ces atomes d'arsenic dans un état oxydés ne se situent pas à l'interface molécules/GaAs, ou plus exactement ne sont pas recouverts par l'or. Le positionnement du niveau de Fermi proposé concerne donc bien une interface Au/Molécules/GaAs(001).

2) La comparaison des intensités des pics C 1s, S 2p, As 3d et Ga 3d, suivant si elles sont mesurées sur un plot ou en dehors, révèle une atténuation moins importante des intensités des pics caractéristiques des molécules que celles des pics caractéristiques du substrat. Les molécules sont bien couvertes par l'or mais on ne peut éliminer la possibilité de molécules se trouvant ailleurs qu'à l'interface entre le métal et le semiconducteur. La possibilité de décollement partiel de molécules par impact de l'or est, par exemple, à considérer. La jonction effective est donc peut-être plus désordonnée que l'image que nous en avons.

Ces mesures ont permis de déterminer la hauteur de barrière au niveau des jonctions Au/C16MT/GaAs(001)-BLAG, très reproductible d'un plot à l'autre et comparable aux résultats précédemment obtenus en BEEM. Ce dernier résultat est important, puisqu'à l'échelle macroscopique, on mesure une hauteur de barrière de même valeur que celle déterminée par BEEM.

III.3 Études $J(V)$ en température et $C(V)$ à l'échelle macroscopique

III.3.1 Dispositif expérimental

Les mesures de transport sont réalisées dans un cryostat sous vide primaire (pression de l'ordre de quelques 10^{-4} mbar) représenté Figure III.26 (a). Le contact avec le plot est assuré par une pointe en tungstène visible sur la figure III.26 (b). L'application de la tension et les mesures de courant sont réalisées par un picoampèremètre (Keithley 6482) et les études en température sont faites avec un contrôleur permettant d'obtenir des températures comprises entre 80 K et 380 K. L'ensemble est relié par des câbles triaxiaux permettant de mesurer de faibles courants avec un faible niveau de bruit.

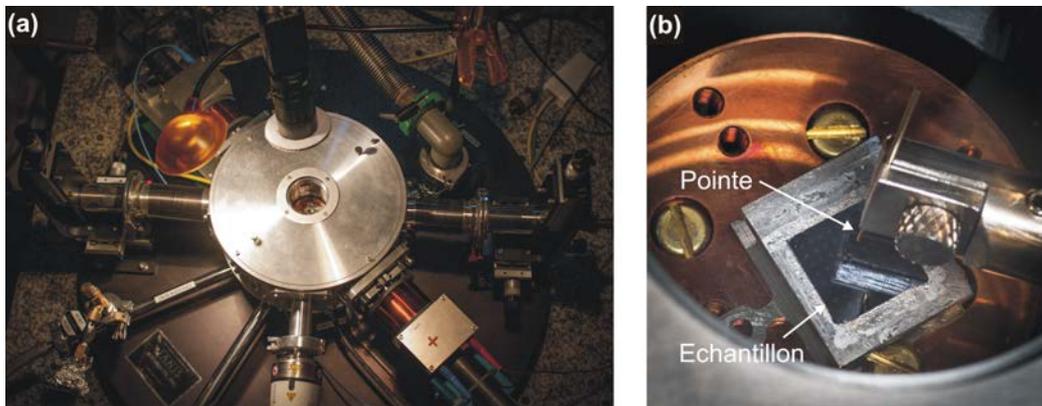


FIGURE III.26 – Dispositif expérimental utilisé pour les mesures $J(V)$: (a) cryostat, avec, au centre la fenêtre d'introduction de l'échantillon et (b) zoom sur cette fenêtre où l'on distingue l'échantillon et la pointe permettant le contact avec les plots.

Les mesures de capacités différentielles $C(V)$ sont réalisées à l'air avec un LCR-mètre permettant des mesures de capacité et de conductance pour des fréquences comprises entre 20 Hz et 1 MHz. Il délivre une tension continue comprise entre -40 et 40 V et une tension alternative pour la mesure de capacité différentielle de valeur rms de 20 mV.

III.3.2 Mesures de transport à l'échelle macroscopique

Les mesures réalisées à température ambiante apportent des premières informations sur le comportement des jonctions. La figure III.27 présente les densités de courant obtenues pour quatre jonctions : les deux jonctions Schottky (RT et BLAG) et les deux hétérostructures Au/C16MT/GaAs(001) (RT et BLAG). La superposition des courbes obtenues sur différents plots indique une bonne reproductibilité pour tous les échantillons. Les caractéristiques obtenues indiquent le caractère redresseur des jonctions avec des densités de courant plus faibles dans le cas des jonctions Au/C16MT/GaAs(001)-BLAG comparées à celui des trois autres jonctions. Pour

ces dernières, à 0,25 V et 0,5 V, les densités de courant sont respectivement de l'ordre de 10^{-2} et 10^2 A/m², là où pour la jonction obtenue par BLAG les densités de courant sont de l'ordre de 10^{-4} et 10^0 A/m².

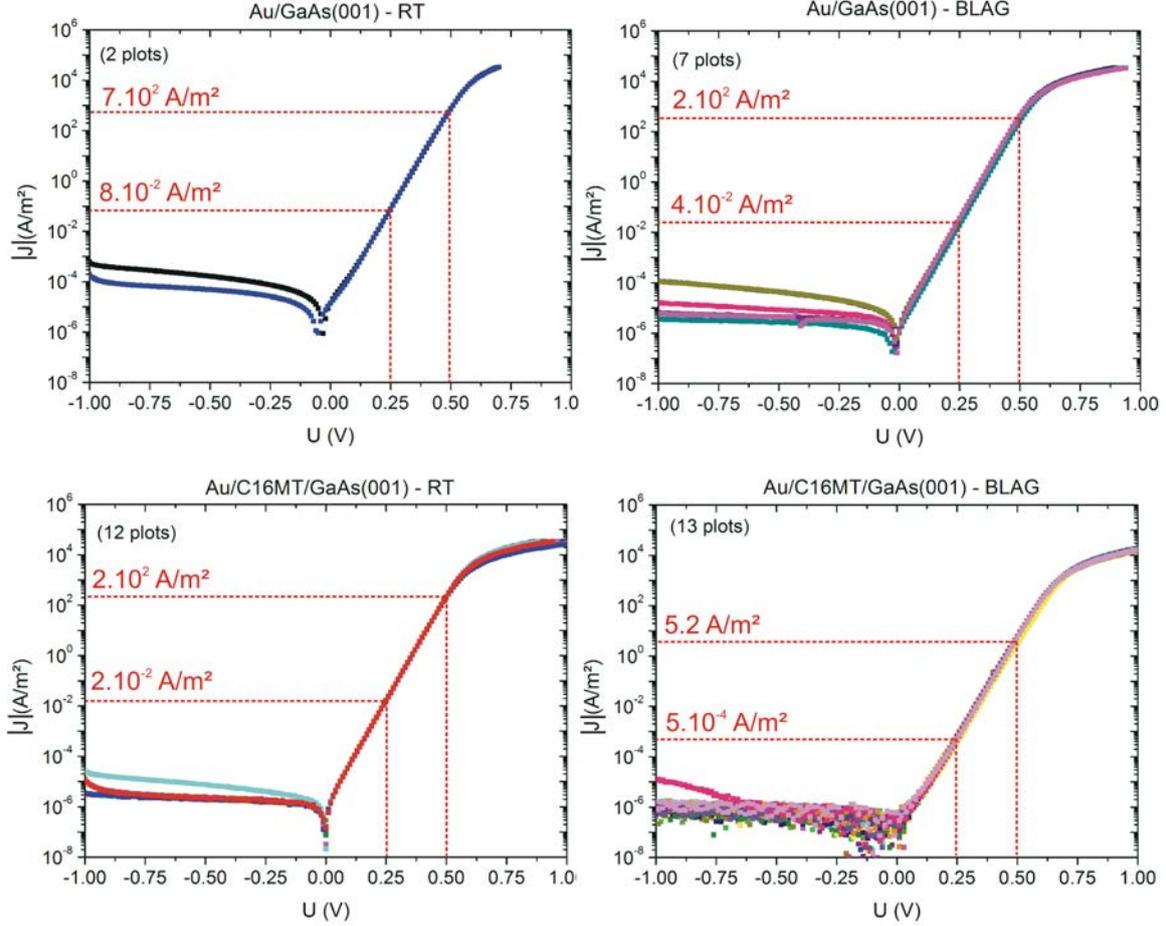


FIGURE III.27 – Caractéristiques $|J(V)|$ obtenues à température ambiante pour les quatre échantillons étudiés : Au/GaAs(001) et Au/C16MT/GaAs(001) préparés à RT et par BLAG. Les courbes obtenues sur plusieurs plots différents sont représentées pour chaque échantillon, indiquant la reproductibilité des mesures.

Les caractéristiques de ces courbes $J(V)$ sont extraites en utilisant le modèle de l'émission thermoïonique. Dans le cas de contact Schottky, on déduit deux facteurs caractéristiques : le facteur d'idéalité n et la hauteur de barrière Schottky ϕ_{SB} . La densité de courant d'émission thermoïonique (définie dans le premier chapitre) est exprimée par la relation suivante (en tenant compte de la résistance série R_S du contact) :

$$J_{tot} = J_0 \exp\left(\frac{q(V - R_S I)}{nk_B T}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{-q(V - R_S I)}{k_B T}\right)\right) \quad (\text{III.3.1})$$

avec

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{SB}}{k_B T}\right) \quad (\text{III.3.2})$$

La détermination du facteur d'idéalité pour chaque échantillon permet d'obtenir de nombreuses informations sur les jonctions réalisées. En règle générale, une jonction Schottky est considérée de qualité lorsque n est compris entre 1,0 et 1,1. Dans le cas d'une jonction métal/isolant/semiconducteur, l'écart de ce facteur à 1 indique le partage de la chute de tension entre la zone de déplétion du semiconducteur et la couche isolante, partage qui peut dépendre de la valeur de la tension appliquée. Une augmentation importante du facteur d'idéalité indique une chute de tension qui s'établit plutôt dans la couche isolante.

Afin d'utiliser le facteur d'idéalité comme signature de nos jonctions, une représentation graphique de son évolution en fonction de la tension appliquée est proposée Figure III.28. A partir de l'équation (III.3.1), on obtient :

$$\ln\left(\frac{I}{1 - \exp(-q(V - R_S I)/k_B T)}\right) = \ln(I_0) + \frac{q}{nk_B T}(V - R_S I) \quad (\text{III.3.3})$$

Pour des tensions supérieures à $k_B T$ ($V \gg 3k_B T$), on peut simplifier l'expression précédente :

$$\ln(I) = \ln(I_0) + \frac{q}{nk_B T}(V - R_S I) \quad (\text{III.3.4})$$

$$V = \frac{nk_B T}{q} \ln(I) + \frac{nk_B T}{q} \ln(I_0) + R_S I \quad (\text{III.3.5})$$

En dérivant cette équation par rapport à I , cela permet d'obtenir :

$$\frac{\partial V}{\partial \ln(I)} = \frac{nk_B T}{q} + R_S I \quad (\text{III.3.6})$$

Soit :

$$n = \frac{q}{k_B T} \left(\frac{\partial V}{\partial \ln(I)} - R_S I \right) \quad (\text{III.3.7})$$

Cette équation est donc utilisée pour extraire n en fonction de la tension appliquée. La valeur de la résistance série est préalablement déterminée à partir de l'équation (III.3.6), en traçant $\partial V / \partial \ln(I)$ en fonction du courant I .

Dans le cas du contact Schottky réalisé à RT, le facteur d'idéalité est constant sur toute la gamme de tension étudiée, avec une valeur moyenne de 1,1, synonyme d'un contact Schottky de qualité. On s'aperçoit que le contact Schottky préparé par BLAG présente une augmentation du facteur d'idéalité jusqu'à $n=1,9$ pour des tensions supérieures à 0,5 V. Cette méthode de préparation, impliquant la formation du contact métallique sous forme de clusters, engendre donc des modifications de l'interface comparé à la jonction Schottky préparée à température ambiante. Dans le cas de l'hétérostructure Au/C16MT/GaAs(001)-RT, le facteur d'idéalité est relativement constant et proche de 1, signe d'un mode de fonctionnement de la structure équivalent à celui de la jonction Schottky réalisé à RT. Ce résultat est cohérent avec

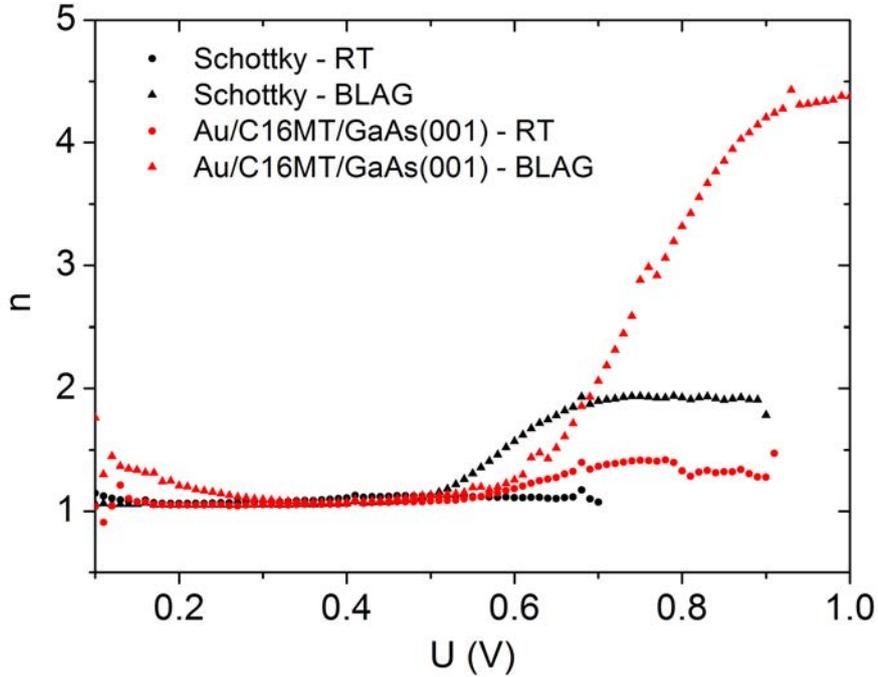


FIGURE III.28 – Comparaison de l'évolution du facteur d'idéalité n en fonction de la tension appliquée pour les différents échantillons étudiés.

les résultats BEEM qui ont montré que pour les dépôts de 5 nm d'or, la pénétration du métal à travers la couche moléculaire est dominante. Pour l'hétérostructure Au/C16MT/GaAs(001)-BLAG, aux tensions inférieures à 0,3 V et supérieures à 0,6 V, il y a une augmentation conséquente de n , signe d'une répartition de la chute de potentiel ailleurs que dans la zone de déplétion du semiconducteur, et donc ici, dans la couche moléculaire. Pour des tensions comprises entre 0,3 et 0,6 V, le facteur d'idéalité est proche de 1, ce qui signifie que les mécanismes de transport sont similaires à ceux d'une jonction Schottky. Nous allons donc exploiter les mesures en température dans cette gamme de tension afin d'obtenir, grâce aux tracés de Richardson, les pré-facteurs de l'expression de la densité de courant pour les comparer à la constante de Richardson, et déterminer les hauteurs de barrière typiques de chaque jonction.

III.3.3 Étude en température : tracés de Richardson

En se plaçant dans des gammes de tensions où le facteur d'idéalité est proche de 1, nous pouvons obtenir le "tracé de Richardson" représentant $\ln(J_{sat}/T^2) = f(1/T)$ (cf. équation (III.3.1)). A partir de ce tracé sont extraits la hauteur de barrière et le pré-facteur pour chaque jonction (Figure III.29).

Dans le cas des contacts Schottky de référence, le pré-facteur est de l'ordre de grandeur attendu pour la constante de Richardson ($\sim 80000 \text{ A.K}^{-2}.\text{m}^{-2}$ dans la litté-

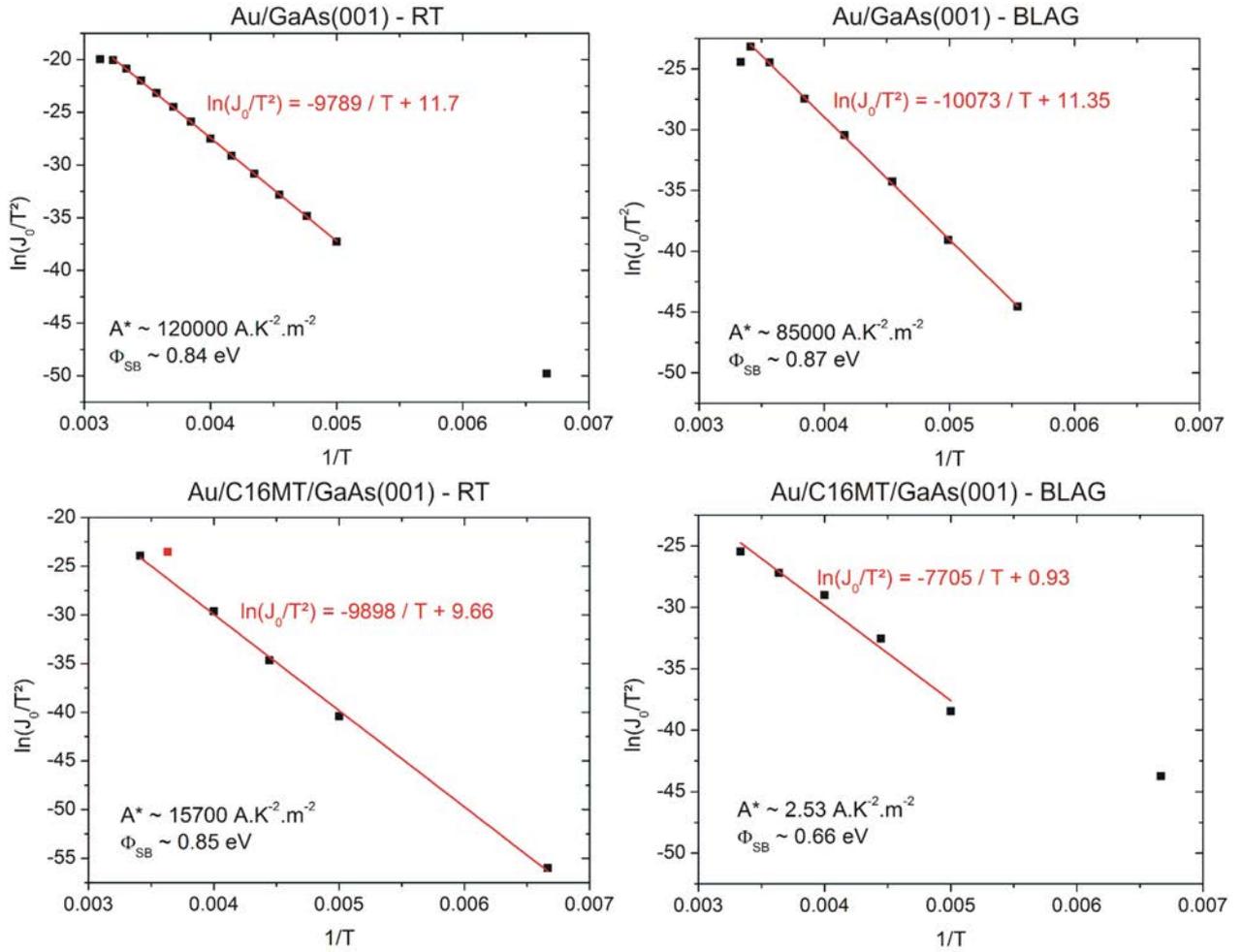


FIGURE III.29 – Tracés de Richardson pour les différents échantillons (les deux contacts Schottky et les deux jonctions Au/C16MT/GaAs(001) préparés à température ambiante et à froid avec couche tampon de Xénon).

rature [12]). De même, pour les jonctions Au/C16MT/GaAs(001)-RT, les résultats sont proches de ceux d'une jonction Schottky. Il faut noter que pour cette jonction, les mesures en température étaient très instables, les caractéristiques changeaient de forme lors de la montée en température et présentaient un fort courant en inverse. En revanche, les jonctions Au/C16MT/GaAs(001)-BLAG présentaient un comportement stable lors des études en température. Les résultats obtenus indiquent une hauteur de barrière et un pré-facteur beaucoup plus faibles que ceux des autres jonctions. Dans ce cas où le pré-facteur est fortement réduit, on peut interpréter J_0 par l'expression suivante :

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{SB}}{k_B T}\right) \exp(-\beta d) \quad (\text{III.3.8})$$

Ceci traduit une réduction de la densité de courant par effet tunnel à travers la couche moléculaire. L'ordonnée à l'origine du tracé de Richardson est donc in-

interprété comme étant $A^*e^{-\beta d}$. En considérant une constante de Richardson de $80000 A.K^{-2}.m^{-2}$, le pré-facteur obtenu pour différents plots donne un coefficient d'atténuation $e^{-\beta d}$ de quelques 10^{-4} . Cette atténuation est à rapprocher de celle détectée en BEEM pour la même jonction (quelques 10^{-2}). Les hauteurs de barrière obtenues par cette méthode sont très différentes d'un plot à l'autre, allant de 0,5 à 0,8 eV, valeurs bien inférieures à celles obtenues par BEEM (0,97 eV) et par photoémission (0,94 eV). Il a été proposé par Werner et al. que, pour un contact Schottky, des variations dans la distribution spatiale de la hauteur de barrière induisent une estimation basse de la hauteur de barrière à partir des mesures $J(V)$ [88]. Les mesures en $C(V)$ sont insensibles à ces variations, ou plus exactement, traduisent bien la valeur moyenne de la courbure de bandes. On verra, dans le prochain paragraphe, que la comparaison entre les valeurs trouvées en $J(V)$ et celles trouvées en $C(V)$, permet une estimation de la dispersion spatiale de la barrière.

III.3.4 Détermination de la hauteur de barrière par mesures $C(V)$

Les mesures de capacité sont réalisées à haute fréquence (1 MHz). A cette fréquence, la capacité associée à la couche isolante est négligeable dans la mesure de capacité totale. Seule la capacité liée à la zone de charge d'espace du semiconducteur est mesurée. Cette hypothèse est valable tant que la structure n'entre pas dans un régime d'accumulation d'électrons ou un régime de fort courant. Dans le cas d'une jonction Métal/Isolant/Semiconducteur, la capacité totale d'une structure MIS correspond à la mise en série de la capacité associée à la couche d'isolant et à la zone de charge d'espace du semiconducteur.

$$C_{mes} = \frac{C_i \times C_{SC}}{C_i + C_{SC}} \quad (\text{III.3.9})$$

avec $C_i = S\varepsilon_i/d_i$, ε_i étant la constante diélectrique de la couche isolante ou du semiconducteur, d_i son épaisseur et S la surface. Dans notre cas, l'épaisseur de la couche moléculaire (~ 1 nm) est très faible devant celle de la ZCE de GaAs (~ 120 nm), donc $C_i \gg C_{SC}$. Dans ce cas :

$$C_{mes} \sim C_{SC} \sim C \quad (\text{III.3.10})$$

La capacité en polarisation inverse associée au semiconducteur est donnée par :

$$C = S(qN_d\varepsilon_S/2)^{1/2} \left(\phi_{SB} - \xi + V_r - \frac{k_B T}{q} \right)^{-1/2} \quad (\text{III.3.11})$$

avec S la surface du contact, ξ la différence entre le niveau de Fermi et le bas de bande de conduction dans le semiconducteur, et V_r la tension appliquée en inverse.

$$\frac{1}{C^2} = (2/S^2 q N_d \varepsilon_S) \left(\phi_{SB} - \xi + V_r - \frac{k_B T}{q} \right) \quad (\text{III.3.12})$$

Le tracé de $\frac{1}{C^2}$ en fonction de la tension inverse appliquée permet d'obtenir une droite si ϕ_{SB} ne dépend pas de V_r coupant l'axe des abscisses à une tension V_{int} égale à $-(\phi_{SB} - \xi - \frac{k_B T}{q})$. La hauteur de barrière est alors donnée par :

$$\phi_{SB} = -V_{int} + \xi + \frac{k_B T}{q} \quad (\text{III.3.13})$$

avec :

$$\xi = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right) \quad (\text{III.3.14})$$

N_D correspond à la concentration de donneurs et N_C à la densité effective dans la bande de conduction de GaAs. Pour $N_D = 4.10^{22} \text{ m}^{-3}$ et $N_C = 4,3.10^{23} \text{ m}^{-3}$, $\xi = 0,059 \text{ eV}$.

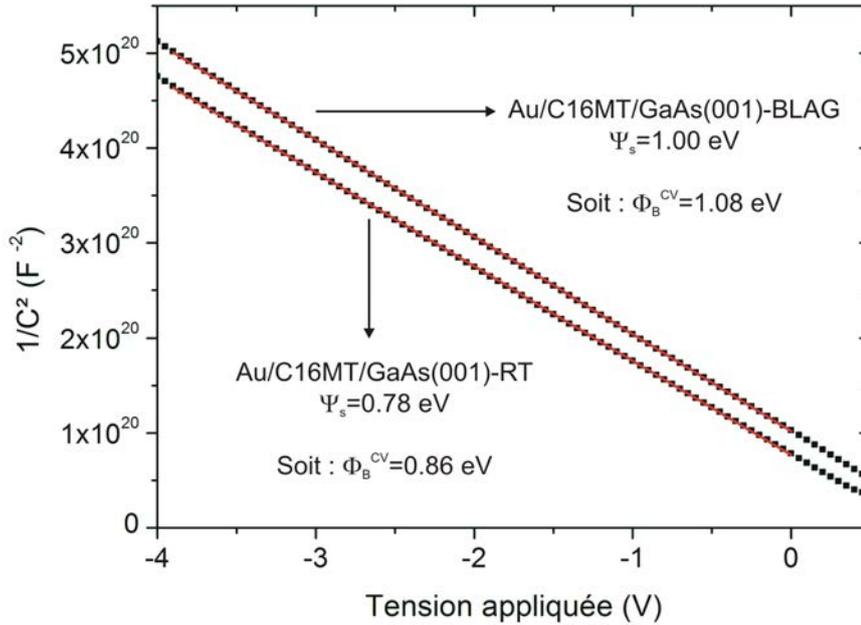


FIGURE III.30 – Caractéristiques $1/C^2 = f(V)$ réalisées à température ambiante permettant de déterminer la courbure de bande Ψ_S du semiconducteur à polarisation nulle.

La figure III.30 présente les résultats obtenus sur les échantillons Au/C16MT/GaAs(001)-RT et Au/C16MT/GaAs(001)-BLAG. La hauteur de barrière déterminée est reproductible sur tous les plots mesurés. Dans le cas du contact métallique déposé à température ambiante, la hauteur de barrière est de 0,86 eV, très similaire à la hauteur déterminée par la méthode $J(V)$ et en BEEM (0,84 eV). Cette jonction est donc bien dominée par la pénétration de l'or jusqu'à l'interface avec le semiconducteur et présente peu d'inhomogénéités. Pour la jonction Au/C16MT/GaAs(001)-BLAG, la situation est significativement différente : les mesures $C(V)$ donnent une

hauteur de barrière de 1,08 eV, celle en J(V), 0,66 eV, là où les estimations par BEEM sont à 0,97 eV. La différence des estimations en J(V) et C(V) peuvent être attribuées aux inhomogénéités de potentiel pour cette jonction. En considérant ces valeurs comme significatives de la jonction à température ambiante, la hauteur de barrière déterminée par les mesures J(V) peut être reliée à celle donnée par les mesures C(V) par la relation suivante [88, 89] :

$$\phi_{SB}^{JV} = \phi_{SB}^{CV} - \frac{e^2 \sigma_s^2}{2k_B T} \quad (\text{III.3.15})$$

avec σ_s^2 l'écart type de la distribution spatiale de la hauteur de barrière.

L'équation (III.3.15) conduit à un écart-type de 0,15 eV des potentiels aux interfaces. Cette grandeur est à recouper avec les données issues des mesures de dispersion sur les résultats BEEM, actuellement en cours.

Pour conclure, les mesures de transport macroscopiques réalisées sur les différents échantillons ont mis en évidence plusieurs points en accord avec les mesures précédemment menées par BEEM et photoémission.

- ▷ Concernant les échantillons Au(8nm)/C16MT/GaAs(001) préparés à température ambiante, les mesures J(V) et C(V) ont mis en évidence le caractère Schottky des échantillons avec une hauteur de barrière et une constante de Richardson similaires au contact Au/GaAs(001). Ces mesures sont en accord avec les résultats BEEM obtenus, indiquant une forte pénétration du métal à travers la couche moléculaire, court-circuitant la jonction à plus de 90%.
- ▷ Les échantillons préparés à froid avec une couche tampon de Xénon présentent une évolution très importante du facteur d'idéalité à forte tension ($U > 0,6$ V), indiquant des modifications dans le mode de fonctionnement de la structure. Les mesures en température ont permis d'évaluer le préfacteur $A^* e^{-\beta d}$, associée à la présence de la couche moléculaire à l'interface. L'atténuation obtenue est également ici en accord avec les mesures BEEM. Il en est de même pour la hauteur de barrière, déduite des mesures C(V), qui met en évidence une augmentation de la courbure de bande du semiconducteur comparé aux jonctions Schottky de référence.

III.4 Bilan sur les propriétés électroniques et de transport des hétérostructures Au/Alcane(di)thiols/GaAs(001)

La microscopie à émission d'électrons balistiques a permis d'étudier l'effet de la méthode de dépôt du top-contact métallique sur les hétérostructures hybrides alcane-thiols/GaAs(001).

Lorsque le dépôt d'or est réalisé à température ambiante, on observe, en mode imagerie, l'effet de la pénétration du métal sur le courant BEEM détecté. En effet, deux types de contrastes sont observés : des zones de courant BEEM fort correspondant à des zones de l'échantillon court-circuitées par l'or et des zones de courant BEEM faible correspondant à des zones présentant localement une barrière tunnel organique à l'interface Au/GaAs(001). Les images BEEM associées aux différentes études menées sont répertoriées Figure III.31. L'analyse quantitative du courant BEEM en fonction de l'énergie des électrons injectés dans les hétérostructures (effectuée en mode spectroscopie), permet d'étudier l'étendue des inhomogénéités d'interface sur les propriétés électroniques des systèmes. Les variations des valeurs du premier seuil d'énergie (comparées à la hauteur de barrière Schottky déterminée dans le cas d'un système de référence Au/GaAs(001)), dépendent de la taille des zones sombres observées. Ces variations sont attribuées aux effets électrostatiques plus ou moins importants des domaines voisins sur ces zones. Le poids spectral associé à la première contribution du courant BEEM correspond à une atténuation de courant en accord avec l'existence d'une barrière tunnel organique à l'interface Au/GaAs(001). A plus haute énergie des électrons, on observe sur les spectres BEEM, pour chaque système (C8MT, C16MT, C8DT), une seconde contribution (et donc énergie seuil), correspondant à l'injection des électrons dans des canaux de conduction attribués à des états "LUMO" de la monocouche organique. Ces analyses quantitatives BEEM permettent de décrire localement et précisément les alignements des bandes d'énergie dans ces zones de faible courant (cf. les schémas des alignements de bandes pour chaque type de molécules Figure III.31). Le degré de pénétration du métal dans le film moléculaire diminue lorsque l'on diminue l'épaisseur du film métallique, lorsque l'on augmente la longueur des chaînes moléculaires, ou encore lorsque l'on utilise une terminaison réactive (-SH) de la chaîne organique en regard avec le métal.

Afin d'améliorer la reprise de top-contact métallique sur ces systèmes, une seconde méthode de dépôt d'or a été envisagée et appliquée au système C16MT/ GaAs(001) : la méthode BLAG. Une analyse complète sur ce deuxième type d'échantillon a été réalisée. Les mesures obtenues au synchrotron SOLEIL ont permis d'obtenir une hauteur de barrière moyenne de 0,94 eV, en bon accord avec les mesures BEEM locales (0,97 eV). Des mesures de transport à l'échelle macroscopique ont permis de mettre en évidence les mécanismes de transport tunnel à travers la couche moléculaire présents en BEEM de manière uniforme, avec des atténuations comparables à celles déterminées par les poids spectraux en BEEM.

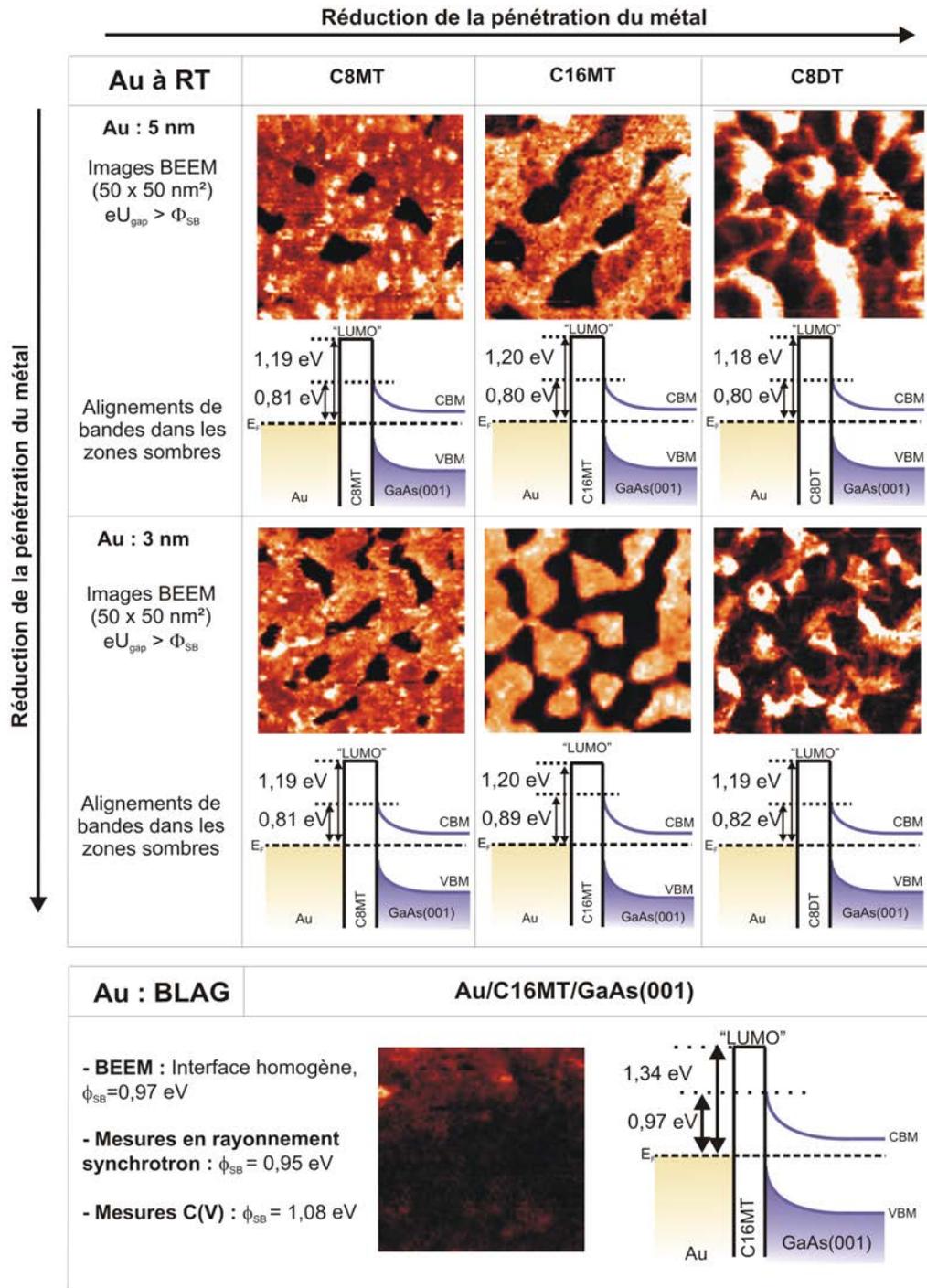


FIGURE III.31 – Bilan des principaux résultats BEEM obtenus pour les différentes jonctions étudiées.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude sur des hétérostructures de type Au/alcanethiols/GaAs(001) a exploité l'ensemble des possibilités expérimentales disponibles dans le laboratoire, associé à quelques mesures de photoémission par rayonnement synchrotron effectuées sur la ligne ANTARES à SOLEIL. Cette étude est en continuité des travaux menés dans l'équipe de physique des Surfaces et Interfaces sur les barrières tunnel à base de MgO sur GaAs. Grâce à ces moyens expérimentaux, nous avons pu mettre en regard une description à l'échelle nanométrique, rendue possible par la technique STM/BEEM, et une description à l'échelle macroscopique, par des mesures de transport et par photoémission. L'intérêt de l'équipe pour les jonctions de type organique est suscité par leur place grandissante dans la littérature, et en particulier dans le domaine de la spintronique. Ce travail de thèse a donc consisté à définir une méthodologie spécifique à ce type de jonctions et à travailler sur la validation de la prise de contact par la méthode : Buffer Layer Assisted Growth (BLAG).

Les résultats obtenus pour les contacts effectués à température ambiante ont reçu une interprétation cohérente. Les jonctions présentent des zones contrastées de courant BEEM. Les zones de courant fort présentent un niveau de courant équivalent à celui d'un contact Schottky et les mêmes caractéristiques spectroscopiques. Dans les zones de faible courant, en mode spectroscopie, deux canaux de conduction sont mis en évidence. Le premier constitue un canal d'accès du métal vers le bas de bande de conduction du semi-conducteur par effet tunnel à travers la couche moléculaire, et le second correspond à un canal d'accès direct du métal vers les premiers états inoccupés des molécules. Les niveaux d'énergie associés à ces deux canaux ont été déterminés et une analyse de la dispersion de leurs valeurs a été proposée. Les niveaux moléculaires sont situés à une position constante par rapport au niveau de Fermi pour l'ensemble des jonctions étudiées. La hauteur de barrière mesurée est sensible à la taille des domaines où le processus tunnel est effectif. La comparaison de la taille de ces domaines avec une taille caractéristique liée à la zone de déplétion du semiconducteur, proposée par Haick et al., permet d'expliquer les variations de la hauteur de barrière effective. L'imagerie BEEM de ces zones a permis de montrer que les contacts se détériorent avec l'épaisseur de métal déposé et des molécules plus courtes, mais sont améliorés par la présence d'une fonction réactive (-SH) côté métal.

Les jonctions obtenues avec un dépôt de type BLAG présentent en imagerie BEEM un caractère homogène à des niveaux de courant BEEM faibles. Les deux canaux de conduction sont là encore identifiés et la barrière Schottky moyenne est sensi-

blement plus élevée que celle déterminée dans les jonctions précédentes (0,97 eV). L'absence de contraste de courant BEEM traduit l'uniformité du mécanisme tunnel à travers les molécules sur ces contacts. Des mesures de photoémission effectuées sur des échantillons similaires et à l'échelle des plots, permettent de déterminer le même niveau de barrière. La caractéristique $J(V)$ des jonctions ainsi réalisées s'écarte d'une caractéristique de type Schottky, montrant que la tension appliquée ne s'établit pas seulement dans la zone de déplétion du semi-conducteur, mais aussi à l'interface entre le métal et le semiconducteur. On obtient des caractéristiques reproductibles d'un plot à l'autre, ce qui est rarement obtenu dans ce type de jonction. La caractéristique $C(V)$ permet de déterminer la courbure de bande du semi-conducteur, et donc la hauteur de barrière Schottky. La confrontation des valeurs de barrière obtenues par mesures $J(V)$ et $C(V)$ nous permettent de qualifier, par un écart type de 0,15 eV, la non-homogénéité spatiale des barrières dans cette jonction tunnel. Les contacts sont de qualité suffisante pour obtenir des caractéristiques reproductibles d'un plot à l'autre à l'échelle macroscopique, tant en photoémission qu'en transport.

Au sein de l'équipe *Surfaces et Interfaces*, ce travail de thèse constitue une ouverture à l'étude des jonctions hybrides organique-inorganique avec des approches expérimentales identiques à celles utilisées précédemment dans le cas des hétérostructures inorganique-inorganique, d'autant plus que ces résultats montrent la réalisation satisfaisante de contacts métalliques sur des films moléculaires. La stabilité et la fiabilité de ces contacts doivent être confirmées par la suite. Ces premiers résultats permettent d'envisager aussi l'optimisation de contacts sur des films moléculaires avec un métal ferromagnétique, pertinente pour l'utilisation de telles hétérostructures dans le domaine de l'électronique de spin. De plus, le BEEM s'est révélé être un outil puissant pour étudier les propriétés électroniques de ces jonctions avec une résolution nanométrique. Ces résultats expérimentaux offrent des ingrédients intéressants pour modéliser les mécanismes de transport d'électrons à travers ces hétérostructures, et décrire ainsi plus précisément les états moléculaires hybridés avec le métal d'une part, et le semiconducteur d'autre part.

ANNEXE A

Libres parcours moyens des électrons

La figure III.32 représente les libres parcours moyens obtenus pour les différents matériaux (GaAs, Au) et molécules (C16MT, C8MT, C8DT) utilisés. Ces courbes sont déterminés à part du logiciel *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database* [66] dont les calculs sont réalisés à partir de l'équation de Tanuma, Powell et Penn (équation TPP-2M) [90]. Les principales valeurs des libres parcours moyens utilisés dans ce travail sont répertoriés dans le tableau III.7.

Al $K\alpha$	GaAs	Au	C8MT	C16MT	C8DT
As 3d	29,8 Å	18,2 Å	41,5 Å	41,9 Å	44,2 Å
Ga 3d	30,2 Å	18,5 Å	42,0 Å	42,5 Å	44,8 Å
Mg $K\alpha$	GaAs	Au	C8MT	C16MT	C8DT
As 3d	26,0 Å	15,9 Å	36,0 Å	36,4 Å	38,4 Å
Ga 3d	26,4 Å	16,2 Å	36,5 Å	36,9 Å	38,9 Å

TABLE III.7 – Libres parcours moyens des électrons des niveaux de cœur As 3d et Ga 3d pour les différents milieux étudiés et les deux sources de photons utilisées.

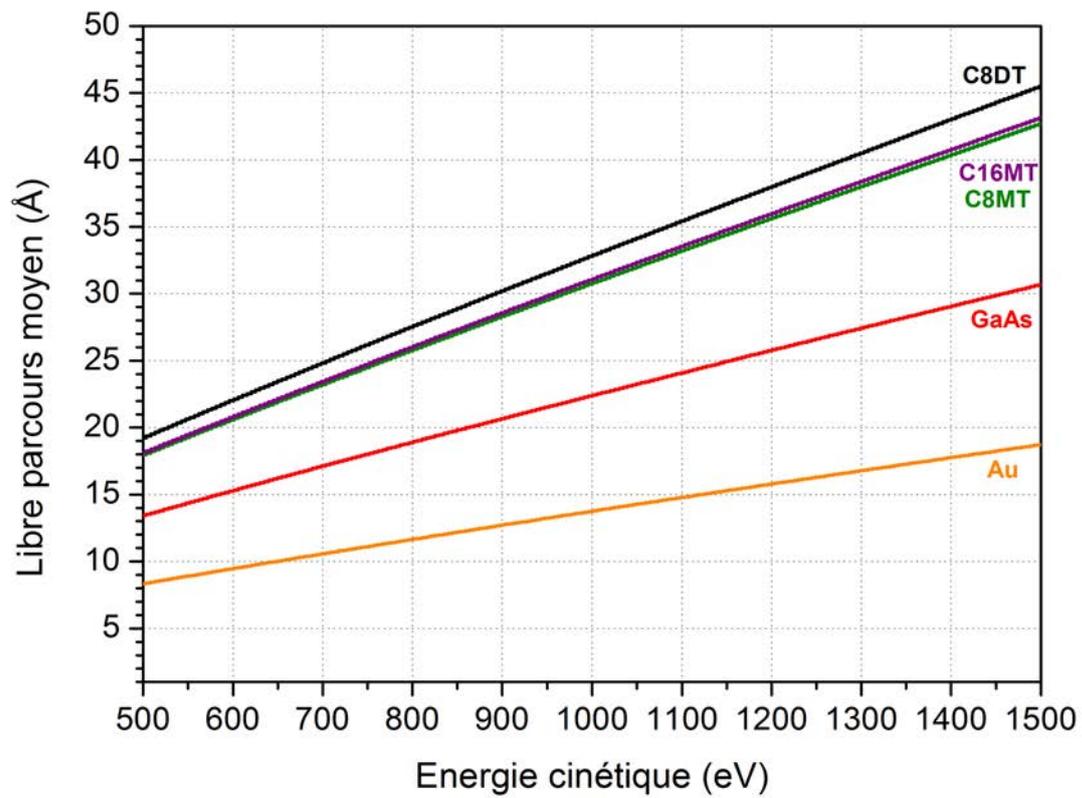


FIGURE III.32 – Libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie cinétique dans le cas de l'or, de GaAs et des différentes molécules utilisées.

ANNEXE B

Raies satellites de la source UV

La source UV utilisée n'est pas monochromatique. La lampe à décharge d'hélium émet donc à différentes longueur d'onde dont les principales raies d'émission se situent à 303,8 Å et 584,3 Å. L'énergie correspondante est donnée par la relation : $E = hc/\lambda$ avec $h = 4,13 \cdot 10^{15}$ eV.s et $c = 3 \cdot 10^8$ m/s et vaut respectivement 40,8 et 21,2 eV. D'autres raies, répertoriées Figure III.33, vont contribuer au signal obtenu sur les spectres UV. En particulier, une raie satellite de l'hélium II de longueur d'onde 256,3 Å (soit 48,38 eV), décalée de la raie principale de 7,56 eV, implique la présence sur les spectres UV du pic satellite du niveau de cœur Ga 3d du substrat.

Intensity	Vacuum Wavelength (Å)	Spectrum	Reference	
15 c	231.4541	He II	GM65	
20 c	232.5842	He II	GM65	
30 c	234.3472	He II	GM65	
50 c	237.3307	He II	GM65	
100 c	243.0266	He II	GM65	
300 P	256.3166	He II	MK00b	→ E=48.38 eV
150 P	256.3177	He II	MK00b	
1000 P	303.7804	He II	MK00b	→ E=40.82 eV
500 P	303.7858	He II	MK00b	
10	320.293	He I	TW71	
2	505.50035	He I	M02	
3	505.68433	He I	M02	
4	505.91252	He I	M02	
5	506.20034	He I	M02	
7	506.57057	He I	M02	
10	507.05802	He I	M02	
15	507.71809	He I	M02	
20	508.64338	He I	M02	
25	509.99829	He I	M02	
35	512.09856	He I	M02	
50	515.61684	He I	M02	
100 P	522.21309	He I	M02	
400 P	537.02992	He I	M02	
1000 P	584.33436	He I	M02	

FIGURE III.33 – Principales raies d'excitation de l'hélium obtenues sur le site : <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/heliumtable2.htm>

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, and C. E. D. Chidsey. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 109(12) :3559–3568, 1987.
- [2] C. W. Sheen, J. X. Shi, J. Maartensson, A. N. Parikh, and D. L. Allara. A new class of organized self-assembled monolayers : alkane thiols on GaAs(100). *Journal of the American Chemical Society*, 114(4) :1514–1515, 1992.
- [3] S. Tatay, C. Barraud, M. Galbiati, P. Seneor, R. Mattana, K. Bouzehouane, C. Deranlot, E. Jacquet, A. Forment-Aliaga, P. Jegou, A. Fert, and F. Petroff. Self-assembled monolayer-functionalized half-metallic manganite for molecular spintronics. *ACS Nano*, 6(10) :8753–8757, 2012. PMID : 22947018.
- [4] A. Salomon, T. Boecking, C. K. Chan, F. Amy, O. Girshevitz, D. Cahen, and A. Kahn. How do electronic carriers cross Si-bound alkyl monolayers? *Phys. Rev. Lett.*, 95 :266807, Dec 2005.
- [5] M. M. Maitani and D. L. Allara. Issues and challenges in vapor-deposited top metal contacts for molecule-based electronic devices. In Robert M. Metzger, editor, *Unimolecular and Supramolecular Electronics I*, volume 312 of *Topics in Current Chemistry*, pages 239–273. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [6] J. C. Le Breton, S. Le Gall, G. Jézéquel, B. Lépine, P. Schieffer, and P. Turban. Transport property study of MgO–GaAs(001) contacts for spin injection devices. *Applied Physics Letters*, 91(17) :172112, 2007.
- [7] S. Guézo, P. Turban, C. Lallaizon, J. C. Le Breton, P. Schieffer, B. Lépine, and G. Jézéquel. Spatially resolved electronic properties of MgO/GaAs(001) tunnel barrier studied by ballistic electron emission microscopy. *Applied Physics Letters*, 93(17) :172116, 2008.
- [8] S. Guézo. *Microscopie à Emission d’Electrons Balistiques (BEEM) : étude des propriétés électroniques locales d’hétérostructures*. Thèse, Université Rennes 1, July 2009.
- [9] G. D. Waddill, I. M. Vitomirov, C. M. Aldao, and J. H. Weaver. Cluster deposition on GaAs(110) : Formation of abrupt, defect-free interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :1568–1571, Mar 1989.

-
- [10] M. M. Maitani, D. L. Allara, D. A. A. Ohlberg, Z. Li, R. S. Williams, and D. R. Stewart. High integrity metal/organic device interfaces via low temperature buffer layer assisted metal atom nucleation. *Applied Physics Letters*, 96(17) :173109, 2010.
- [11] J. R. Heath. Molecular electronics. *Annual Review of Materials Research*, 39(1) :1–23, 2009.
- [12] K. K. Ng S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, 2007.
- [13] R. H. Williams E. H. Rhoderick. *Metal-Semiconductor Contacts*. Oxford University Press, 1988.
- [14] N. Tournerie. Thèse, Université Rennes 1, 2005.
- [15] H. C. Card and E. H. Rhoderick. Studies of tunnel MOS diodes I. interface effects in silicon schottky diodes. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 4(10) :1589, 1971.
- [16] W. Gao, S.E. Zhu, and M. Zhao. Methylthiolate adsorbed on As-rich GaAs(001) surface. *Journal of Materials Science*, 46(4) :1021–1026, 2011.
- [17] C. L. McGuinness, D. Blasini, J. P. Masejewski, S. Uppili, O. M. Cabarcos, D. Smilgies, and D. L. Allara. Molecular self-assembly at bare semiconductor surfaces : Characterization of a homologous series of n-alkanethiolate monolayers on GaAs(001). *ACS Nano*, 1(1) :30–49, 2007.
- [18] O. S. Nakagawa, S. Ashok, C. W. Sheen, J. Märtensson, and D. L. Allara. GaAs interfaces with octadecyl thiol self assembled monolayer : Structural and electrical properties. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(12S) :3759, 1991.
- [19] R. H. Tredgold and Z. I. El-Badawy. Increase of schottky barrier height at GaAs surfaces by carboxylic acid monolayers and multilayers. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 18(1) :103, 1985.
- [20] W.-J. Li, K. L. Kavanagh, A. A. Talin, W. M. Clift, C. M. Matzke, and J. W. P. Hsu. Ballistic electron and photocurrent transport in Au/molecular layer/GaAs diodes. *Journal of Applied Physics*, 102(1) :013703, 2007.
- [21] W. Li, K. L. Kavanagh, C. M. Matzke, A. A. Talin, F. Léonard, S. Faleev, and J. W. P. Hsu. Ballistic electron emission microscopy studies of Au/Molecule/n-GaAs diodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13) :6252–6256, 2005. PMID : 16851693.
- [22] R. T. W. Popoff, K. L. Kavanagh, and H-Z. Yu. Preparation of ideal molecular junctions : depositing non-invasive gold contacts on molecularly modified silicon. *Nanoscale*, 3 :1434–1445, 2011.

- [23] M. A. Kuikka, W. Li, K. L. Kavanagh, and H-Z. Yu. Nanoscale electrical and structural characterization of gold/alkyl monolayer/silicon diode junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24) :9081–9088, 2008.
- [24] H. Shpaisman, E. Salomon, G. Neshet, A. Vilan, H.i Cohen, A. Kahn, and D. Cahen. Electrical transport and photoemission experiments of alkylphosphonate monolayers on GaAs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(8) :3313–3321, 2009.
- [25] G. Neshet, H.i Vilan, A.and Cohen, D. Cahen, F. Amy, C. Chan, J. Hwang, and A. Kahn. Energy level and band alignment for GaAs/alkylthiol monolayer/Hg junctions from electrical transport and photoemission experiments. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(29) :14363–14371, 2006. PMID : 16854143.
- [26] G. Neshet, H. Shpaisman, and D. Cahen. Effect of chemical bond type on electron transport in GaAs/chemical bond/alkyl/Hg junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 129(4) :734–735, 2007. PMID : 17243789.
- [27] O. Yaffe, Y. Qi, L. Scheres, S. R. Puniredd, L. Segev, T. Ely, H. Haick, H. Zuilhof, A. Vilan, L. Kronik, A. Kahn, and D. Cahen. Charge transport across metal/molecular (alkyl) monolayer-Si junctions is dominated by the LUMO level. *Phys. Rev. B*, 85 :045433, Jan 2012.
- [28] A. Vilan, O. Yaffe, A. Biller, A. Salomon, A. Kahn, and D. Cahen. Molecules on Si : Electronics with chemistry. *Advanced Materials*, 22(2) :140–159, 2010.
- [29] H. Shpaisman, O. Seitz, O. Yaffe, K. Roodenko, L. Scheres, H. Zuilhof, Y. J. Chabal, T. Sueyoshi, S. Kera, N. Ueno, A. Vilan, and D. Cahen. Structure matters : Correlating temperature dependent electrical transport through alkyl monolayers with vibrational and photoelectron spectroscopies. *Chem. Sci.*, 3 :851–862, 2012.
- [30] O. Yaffe, L. Scheres, S.R. Puniredd, N. Stein, A. Biller, R. H. Lavan, H. Shpaisman, H. Zuilhof, H. Haick, D. Cahen, and A. Vilan. Molecular electronics at Metal/Semiconductor junctions. Si inversion by sub-nanometer molecular films. *Nano Letters*, 9(6) :2390–2394, 2009. PMID : 19438192.
- [31] A. Salomon, H. Shpaisman, O. Seitz, T. Boecking, and D. Cahen. Temperature dependent electronic transport through alkyl chain monolayers : Evidence for a molecular signature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(10) :3969–3974, 2008.
- [32] Y-J. Liu and H-Z. Yu. Alkyl monolayer-passivated metal–semiconductor diodes : Molecular tunability and electron transport. *ChemPhysChem*, 3(9) :799–802, 2002.
- [33] F. Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 65(5–8) :151 – 257, 2000.

- [34] F. Seker, K. Meeker, T. F. Kuech, and A. B. Ellis. Surface chemistry of prototypical bulk II-VI and III-V semiconductors and implications for chemical sensing. *Chemical Reviews*, 100(7) :2505–2536, 2000. PMID : 11749294.
- [35] T. Aqua, H.i Cohen, O. Sinai, V. Frydman, T. Bendikov, D. Krepel, O. Hod, L. Kronik, and R. Naaman. Role of backbone charge rearrangement in the bond dipole and work function of molecular monolayers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(50) :24888–24892, 2011.
- [36] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki. Energy level alignment and interfacial electronic structures at Organic/Metal and Organic/Organic interfaces. *Advanced Materials*, 11(8) :605–625, 1999.
- [37] B. de Boer, A. Hadipour, M.M. Mandoc, T. van Woudenberg, and P.W.M. Blom. Tuning of metal work functions with self-assembled monolayers. *Advanced Materials*, 17(5) :621–625, 2005.
- [38] L. Kronik and Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena : theory, experiment, and applications. *Surface Science Reports*, 37(1–5) :1 – 206, 1999.
- [39] R. Cohen, L. Kronik, A. Shanzer, David Cahen, A. Liu, Y. Rosenwaks, J. K. Lorenz, and A. B. Ellis. Molecular control over semiconductor surface electronic properties : Dicarboxylic acids on CdTe, CdSe, GaAs, and InP. *Journal of the American Chemical Society*, 121(45) :10545–10553, 1999.
- [40] A. Vilan and D.Cahen. How organic molecules can control electronic devices. *Trends in Biotechnology*, 20(1) :22 – 29, 2002.
- [41] A. Vilan, J. Ghabboun, and D. Cahen. Molecule-metal polarization at rectifying GaAs interfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(26) :6360–6376, 2003.
- [42] D. G. Wu, J. Ghabboun, J. M. L. Martin, and D. Cahen. Tuning of Au/n-GaAs diodes with highly conjugated molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(48) :12011–12018, 2001.
- [43] R. Cohen, S. Bastide, D. Cahen, J. Libman, A. Shanzer, and Y. Rosenwaks. Controlling electronic properties of CdTe by adsorption of dicarboxylic acid derivatives : Relating molecular parameters to band bending and electron affinity changes. *Advanced Materials*, 9(9) :746–749, 1997.
- [44] A. Vilan, A. Shanzer, and D. Cahen. Molecular control over Au/n-GaAs diodes. *Nature*, 404 :166–168, 2000.
- [45] J. W. P. Hsu, Y. L. Loo, D. V. Lang, and J. A. Rogers. Nature of electrical contacts in a metal–molecule–semiconductor system. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 21(4) :1928–1935, 2003.
- [46] R. T. W. Popoff, A. A. Zavareh, K. L. Kavanagh, and H-Z. Yu. Reduction of gold penetration through phenyl-terminated alkyl monolayers on silicon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(32) :17040–17047, 2012.

- [47] M.A. Green, F.D. King, and J. Shewchun. Minority carrier {MIS} tunnel diodes and their application to electron- and photo-voltaic energy conversion—I. theory. *Solid-State Electronics*, 17(6) :551 – 561, 1974.
- [48] R. T. W. Popoff, H. Asanuma, and H-Z. Yu. Long-term stability and electrical performance of organic monolayers on hydrogen-terminated silicon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24) :10866–10872, 2010.
- [49] W. Mönch. *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces*. Springer series in surface sciences, 2004.
- [50] L. D. Bell and W. J. Kaiser. Observation of interface band structure by Ballistic-Electron-Emission Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2368–2371, Nov 1988.
- [51] W. J. Kaiser and L. D. Bell. Direct investigation of subsurface interface electronic structure by Ballistic-Electron-Emission Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 60 :1406–1409, Apr 1988.
- [52] C. Girardin, R. Coratger, R. Pechou, F. Ajustron, and J. Beauvillain. Study of the electron mean free path by Ballistic Electron Emission Microscopy. *J. Phys. III France*, 6(5) :661–669, 1996.
- [53] W. Yi, A.J. Stollenwerk, and V. Narayanamurti. Ballistic electron microscopy and spectroscopy of metal and semiconductor nanostructures. *Surface Science Reports*, 64(5) :169 – 190, 2009.
- [54] C. Troadec and K. E. J. Goh. *Ballistic Electron Emission Microscopy on Hybrid Metal/Organic/Semiconductor Interfaces*, chapter 3, pages 57–73.
- [55] A. Bannani, C. Bobisch, and R. Möller. Ballistic electron microscopy of individual molecules. *Science*, 315(5820) :1824–1828, 2007.
- [56] M. Prietsch. Ballistic-Electron Emission Microscopy (BEEM) : studies of metal/semiconductor interfaces with nanometer resolution. *Physics Reports*, 253(4) :163 – 233, 1995.
- [57] A. Ahktari-Zavareh, W. Li, K. L. Kavanagh, A. J. Trionfi, J. C. Jones, J. L. Reno, J. W. P. Hsu, and A. A. Talin. Au/Ag and Au/Pd molecular contacts to GaAs. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 26(4), 2008.
- [58] M. Ke, D. I. Westwood, C. C. Matthai, B. E. Richardson, and R. H. Williams. Hot-electron transport through Au/GaAs and Au/GaAs/AlAs heterojunction interfaces : Ballistic-electron-emission-microscopy measurement and monte carlo simulation. *Phys. Rev. B*, 53 :4845–4849, Feb 1996.
- [59] V. Narayanamurti and M. Kozhevnikov. BEEM imaging and spectroscopy of buried structures in semiconductors. *Physics Reports*, 349(6) :447 – 514, 2001.
- [60] P.L. de Andres, F.J. Garcia-Vidal, K. Reuter, and F. Flores. Theory of ballistic electron emission microscopy. *Progress in Surface Science*, 66(1–2) :3 – 51, 2001.

- [61] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, 89(11) :5815–5875, 2001.
- [62] K. E. J. Goh, A. Bannani, and C. Troadec. Imaging buried organic islands by spatially resolved ballistic electron emission spectroscopy. *Nanotechnology*, 19(44) :445718, 2008.
- [63] S. Özcan, J. Smoliner, M. Andrews, G. Strasser, T. Dienel, R. Franke, and T. Fritz. Ballistic electron transport through titanylphthalocyanine films. *Applied Physics Letters*, 90(9) :092107, 2007.
- [64] H. Haick, J. P. Pelz, T. Ligonzo, M. Ambrico, D. Cahen, W. Cai, C. Marginean, C. Tivarus, and R. T. Tung. Controlling Au/n-GaAs junctions by partial molecular monolayers. *physica status solidi (a)*, 203(14) :3438–3451, 2006.
- [65] G. Kirczenow. Ballistic electron spectroscopy of individual buried molecules. *Phys. Rev. B*, 75 :045428, Jan 2007.
- [66] A. Jablonski C.J. Powell. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, Version 1.2, SRD 71*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2010.
- [67] Tran Minh Duc. Analyse de surface par ESCA Analyse élémentaire et applications. <http://www.techniques-ingenieur.fr>, P2626(ref. article : p2626), 1998.
- [68] M. Larive. *Etude par spectroscopie de photoélectrons de surfaces et interfaces de semi-conducteurs III-V préparées par épitaxie par jets moléculaires : applications à la formation de barrières de Schottky et d'hétérostructures épitaxiées*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1993.
- [69] O. Voznyy and J.J. Dubowski. Adsorption and self-assembly of alkanethiols on GaAs (001) surface. In *Lasers and Electro-Optics Society, 2006. LEOS 2006. 19th Annual Meeting of the IEEE*, pages 308–309, Oct 2006.
- [70] C. L. McGuinness, A. Shaporenko, C. K. Mars, S. Uppili, M. Zharnikov, and D. L. Allara. Molecular self-assembly at bare semiconductor surfaces : Preparation and characterization of highly organized octadecanethiolate monolayers on GaAs(001). *Journal of the American Chemical Society*, 128(15) :5231–5243, 2006. PMID : 16608359.
- [71] L. Motte and M.P. Pileni. Self-assemblies of silver sulfide nanocrystals : influence of length of thio-alkyl chains used as coating agent. *Applied Surface Science*, 164(1–4) :60 – 67, 2000.
- [72] Y. Jun, X.-Y. Zhu, and J. W. P. Hsu. Formation of alkanethiol and alkanedi-thiol monolayers on GaAs(001). *Langmuir*, 22(8) :3627–3632, 2006. PMID : 16584236.

- [73] G. E. Poirier. Characterization of organosulfur molecular monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy. *Chemical Reviews*, 97(4) :1117–1128, 1997. PMID : 11851444.
- [74] G. E. Poirier. Coverage-dependent phases and phase stability of decanethiol on Au(111). *Langmuir*, 15(4) :1167–1175, 1999.
- [75] D. Zerulla and T. Chassé. Structure and self-assembly of alkanethiols on III–V semiconductor surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 172(1–3) :78 – 87, 2009.
- [76] J. Dai, J. Jin, H. Zhang, and S. Bi. Selective penetration of metal atoms - new evidence and application for the simple ideal penetration model of the long-chain close-packed alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111). *Physics Procedia*, 32(0) :198 – 205, 2012.
- [77] C. Ohler, R. Kohleick, A. Förster, and H. Lüth. Strain dependence of the valence-band offset in InAs/GaAs heterojunctions determined by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 50 :7833–7837, Sep 1994.
- [78] A-S. Duwez. Exploiting electron spectroscopies to probe the structure and organization of self-assembled monolayers : a review. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 134(2–3) :97 – 138, 2004.
- [79] L. Segev, A. Salomon, A. Natan, D. Cahen, L. Kronik, F. Amy, C. K. Chan, and A. Kahn. Electronic structure of Si(111)-bound alkyl monolayers : Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 74 :165323, Oct 2006.
- [80] C. Haley and J.H. Weaver. Buffer-layer-assisted nanostructure growth via two-dimensional cluster-cluster aggregation. *Surface Science*, 518(3) :243 – 250, 2002.
- [81] A. Rahim, J. Liu, S. M. F. Shahed, and T. Komeda. Metal electrode formation on organic film using Xe-buffer-layer-assisted deposition for efficient measurement of inelastic tunneling spectroscopy. *Applied Physics Express*, 6(10) :105201, 2013.
- [82] A. M. Herrero, A.M. Gerger, B.P. Gila, S.J. Pearton, H-T. Wang, S. Jang, T. Anderson, J.J. Chen, B.S. Kang, F. Ren, H. Shen, J. R. LaRoche, and K. V. Smith. Interfacial differences in enhanced schottky barrier height Au/n-GaAs diodes deposited at 77K. *Applied Surface Science*, 253(6) :3298 – 3302, 2007.
- [83] R. T. Tung. The physics and chemistry of the Schottky barrier height. *Applied Physics Reviews*, 1(1) :011304, 2014.
- [84] C. R. Crowell and S. M. Sze. Ballistic mean free path measurements of hot electrons in Au films. *Phys. Rev. Lett.*, 15 :659–661, Oct 1965.
- [85] R. P. Lu, B. A. Morgan, K. L. Kavanagh, C. J. Powell, P. J. Chen, F. G. Serpa, and W. F. Egelhoff. Hot-electron attenuation lengths in ultrathin magnetic films. *Journal of Applied Physics*, 87(9), 2000.

- [86] J. G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, 34(6), 1963.
- [87] R. T. Tung. Electron transport at metal-semiconductor interfaces : General theory. *Phys. Rev. B*, 45 :13509–13523, Jun 1992.
- [88] J. H. Werner and H. H. Güttler. Barrier inhomogeneities at Schottky contacts. *Journal of Applied Physics*, 69(3), 1991.
- [89] S. Le Gall. *Etude des propriétés de transport de structures MgO/GaAs(001) pour l'électronique de spin*. Thèse, Université Rennes 1, 2010.
- [90] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range. *Surface and Interface Analysis*, 21(3) :165–176, 1994.

Résumé

Les hétérostructures hybrides organique-inorganique présentent des propriétés intéressantes, notamment pour des applications dans le domaine de l'électronique et de la spintronique. Notre intérêt s'est porté particulièrement sur la réalisation d'hétérostructures de type Métal/Monocouche organique/Semiconducteur, dont l'étape de reprise de top-contact métallique reste actuellement un verrou majeur à la réalisation de telles jonctions. L'expérience de l'équipe sur des hétérostructures de type MOS (Métal/Oxyde/Semiconducteur), ainsi que les différentes techniques de surface et de transport disponibles au laboratoire, sont appliquées ici à l'étude de ces hétérostructures hybrides. En particulier, la Microscopie à Emission d'Electrons Balistiques (BEEM) permet d'étudier localement les propriétés électroniques des hétérostructures, avec une résolution spatiale nanométrique. A partir du système Au/GaAs(001) bien connu au laboratoire, nous avons intercalé une monocouche d'alkanethiols à l'interface, pour former des hétérostructures de type Au/Alkanethiols/GaAs(001), entièrement préparées sous ultra-vide. Lors du dépôt d'or à température ambiante, les images BEEM ont révélé des interfaces hétérogènes, avec des zones où le peigne moléculaire est court-circuité ou non par le métal. Une analyse quantitative en spectroscopie BEEM des zones non court-circuitées a mis en évidence des signatures particulières, avec une première contribution associée au passage tunnel des électrons à travers le peigne moléculaire, et une seconde contribution, à plus haute énergie, révélant l'existence de nouveaux canaux de conduction associés à l'existence d'états inoccupés dans la monocouche organique. Les effets de l'épaisseur du métal déposé, de la longueur de chaîne des molécules organiques, ainsi que du groupe terminal de la chaîne organique, ont été discutés. Afin d'améliorer le dépôt du contact métallique, un dispositif expérimental original a permis de déposer l'or sur le substrat refroidi, sur lequel une couche tampon de Xénon est condensée (méthode BLAG : Buffer Layer Assisted Growth). L'analyse BEEM de ces hétérostructures a révélé ici des interfaces homogènes, sans pénétration du métal. Des signatures spectroscopiques similaires aux zones non court-circuitées précédentes ont été mises en évidence. Une étude complète de ces hétérostructures préparées par la méthode BLAG a été réalisée via des mesures de transport à l'échelle macroscopique ($J(V)$ et $C(V)$), ainsi que des mesures de photoémission par rayonnement synchrotron. Ces mesures ont confirmé le caractère reproductible des jonctions formées, avec des hauteurs de barrière en accord avec celles déterminées par BEEM.

Abstract

In molecular electronics and spintronics, top-contact metal electrode deposition on organic molecular monolayer (OML)/semiconductor hybrid heterostructures is still a critical issue, leading to metal penetration through the molecules and monolayer's damage. The experimental set-ups available in the lab and the team's experience in inorganic-inorganic heterostructures are here applied to hybrid organic-inorganic heterostructures. In particular, the Ballistic Electron Emission Microscopy (BEEM), a technique derived from Scanning Tunneling Microscopy (STM), allows to study electronic properties of such heterostructures, at a nanometer scale. Starting from the well-known Au/GaAs(001) Schottky contact, we here intercalate an alkanethiols monolayer, in order to obtain Au/Alkanethiols/GaAs(001) heterostructures, fully grown in ultra-high vacuum environment. In the case of room-temperature metal deposition, BEEM imaging reveals domains which are short-circuited or not by the metal. A quantitative analysis of non-short-circuited interfaces is realized by BEEM in spectroscopy mode. Particular fingerprints are obtained, with a first component related to electron tunnel transport through the monolayer, and a second component, at higher energy, related to first unoccupied states of the molecular layer reachable for electrons. The effects of metal thickness, molecular chain length and terminal group are discussed. In order to minimize the degree of gold penetration, an alternative top-contact deposition method is used, based on buffer-layer assisted growth (BLAG). BEEM studies on these heterostructures reveal homogeneous interfaces without metal penetration, and similar spectroscopic fingerprints. Complementary studies at macroscopic scale ($J(V)$ and $C(V)$ transport measurements and photoemission by synchrotron radiation) confirm the reproducible character of the junctions with barrier height values similar to those obtained by BEEM.

Résumé

Les hétérostructures hybrides organique-inorganique présentent des propriétés intéressantes, notamment pour des applications dans le domaine de l'électronique et de la spintronique. Notre intérêt s'est porté particulièrement sur la réalisation d'hétérostructures de type métal/monocouche organique/semiconducteur, dont l'étape de reprise de top-contact métallique reste actuellement un verrou majeur à la réalisation de telles jonctions. L'expérience de l'équipe Physique des Surfaces et Interfaces sur des hétérostructures de type MOS (Métal/Oxyde/Semiconducteur), ainsi que les différentes techniques de surface et de transport disponibles au laboratoire, sont appliquées ici à l'étude de ces hétérostructures hybrides. En particulier, la Microscopie à Emission d'Electrons Balistiques (BEEM), technique dérivée de la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM), permet d'étudier localement les propriétés électroniques des hétérostructures, avec une résolution spatiale nanométrique. A partir du système Au/GaAs(001) bien connu au laboratoire, nous avons intercalé une monocouche d'alcanethiols à l'interface, pour former des hétérostructures de type Au/Alcanethiols/GaAs(001), entièrement préparées sous ultra-vide.

Dans un premier temps, le dépôt d'or est réalisé à température ambiante. En mode imagerie BEEM, nous avons identifié des interfaces hétérogènes, avec des zones de taille nanométrique où le peigne moléculaire est court-circuité par le métal, et des zones non court-circuitées. Une analyse quantitative de ces deux types de zones a été réalisée en mode spectroscopie par BEEM. Les spectres BEEM révèlent des signatures spectroscopiques différentes de celles des zones court-circuitées, avec une première contribution associée au passage tunnel des électrons à travers le peigne moléculaire depuis le métal vers le semiconducteur, et une seconde contribution, à plus haute énergie, révélant l'existence de nouveaux canaux de conduction associés à l'existence d'états inoccupés « LUMO » (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) dans la monocouche organique. Les effets de l'épaisseur du métal déposé, de la longueur de chaîne des molécules organiques, ainsi que du groupe terminal de la chaîne côté métal, ont été analysés localement par BEEM.

Dans un second temps, nous avons développé un dispositif expérimental original afin d'améliorer le dépôt du contact métallique : l'or est déposé sur le substrat refroidi à 20K, sur lequel une couche tampon de Xénon est condensée (méthode BLAG : Buffer Layer Assisted Growth). L'analyse BEEM de ces hétérostructures a révélé ici des interfaces homogènes, sans pénétration du métal à travers la couche moléculaire. Des signatures spectroscopiques similaires aux zones non court-circuitées précédentes ont été mises en évidence, avec cependant une hauteur de barrière de potentiel plus élevée ici.

Enfin, une étude complète de ces hétérostructures homogènes préparées par la méthode BLAG a été réalisée via des mesures de transport à l'échelle macroscopique ($J(V)$ et $C(V)$), ainsi que des mesures de photoémission par rayonnement synchrotron. Ces mesures ont confirmé le caractère reproductible des jonctions formées, avec des hauteurs de barrière en accord avec celles déterminées par BEEM.

Mots clés : BEEM, hétérostructures hybrides organique-inorganique, propriétés électroniques et de transport, photoémission X et UV