



HAL
open science

Manipulation de molécules organiques sur couches ultra-minces semi-isolantes et plots métalliques pour la fabrication de circuits moléculaires

Mayssa Yengui

► **To cite this version:**

Mayssa Yengui. Manipulation de molécules organiques sur couches ultra-minces semi-isolantes et plots métalliques pour la fabrication de circuits moléculaires. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112289 . tel-01424118

HAL Id: tel-01424118

<https://theses.hal.science/tel-01424118>

Submitted on 2 Jan 2017

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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 288 :
ONDES ET MATIÈRE

Laboratoire de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Mayssa Yengui

Manipulation de molécules organiques sur couches
ultra-minces semi-isolantes et plots métalliques
pour la fabrication de circuits moléculaires

Date de soutenance : 29/10/2014

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Dr. Damien RIEDEL	Chargé de recherche au CNRS (Université Paris Sud 11)
Rapporteurs :	Dr. Yves BORENSZTEIN Prof. Roland CORATGER	Directeur de recherche au CNRS (Université Paris 6) Professeur des Universités (Université Toulouse III)
Examineurs :	Dr. Eric DUVERGER Dr. Vincent HUC Prof. Olivier THOMAS	Maître de conférences (IUT FEMTO ST, Besançon) Directeur de recherche (Université Paris Sud 11) Professeur (Université d'Aix-Marseille)

Remerciement

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) au sein de l'Université Paris Sud. Je tiens à remercier les deux directeurs qui s'y sont succédé durant cette période, Messieurs Philippe Bréchnac et Bernard Bourguignon de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Mes plus sincères remerciements s'adressent tout d'abord à Damien Riedel, mon directeur de thèse, pour m'avoir encadré et pour avoir bien voulu m'accorder son aide scientifique. Son incroyable disponibilité, sa patience, ses conseils, ses encouragements de chaque instant et son inconditionnelle bonne humeur ont grandement contribué à la réussite de ce travail de thèse.

Je remercie chaleureusement Messieurs Roland Coratger et Yves Borensztein de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de mon manuscrit. Un grand merci également à Messieurs Eric Duverger, Olivier Thomas et Vincent Huc d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe Nanosciences Moléculaires, Gérard Dujardin, Andrew Mayne, George Raseev, Hamid Oughaddou, Eric Le Moal, Hanna Enriquez et Elizabeth Boer-Duchemin qui ont participé de près ou de loin à ce travail de thèse.

Ce travail de thèse m'a donné l'occasion de collaborer avec différentes personnes hors du laboratoire que je tiens à remercier chaleureusement. Il s'agit du Professeur Philippe Sonnet de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M) qui s'est attelé à compléter nos résultats expérimentaux par des calculs théoriques sur le Co/Si(100) et la molécule de Co-TPP/Si(100):H. Nous avons eu également l'opportunité de collaborer avec le Docteur Henri Pinto du Centre Interdisciplinaire de Nanotoxicité de l'Université de Jackson. Il a effectué des calculs de topographies STM de la surface propre de Si(100). J'ai également utilisé ses simulations concernant la molécule de Ni-TPP/Si(100). La collaboration avec le Professeur Eng Soon Tok de l'Institut de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Singapour a été d'une aide précieuse en ce qui concerne l'obtention des conditions optimales pour la croissance des plots individuels de siliciure de cobalt.

Je remercie l'ensemble du personnel des services techniques et administratifs de l'ISMO pour leur gentillesse et l'aide indispensable qu'ils m'ont apportée.

Un grand merci à mes collègues de bureau : Benoît, Rachid, Nicolas, Tiep, Cuong et Shuiyan. Sans oublier les autres doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai rencontré durant mes trois ans : Hela, Hatem, Raphael, Rolando, Ananya, Géraldine, Tamara, Mali, Damien, Faïçal, etc.

Je dédie ce manuscrit à toute ma famille et à tous ceux qui m'ont soutenu au cours de la période de thèse et ont toujours cru en moi ; je les remercie pour leur confiance. Surtout à mes parents pour leurs encouragements et l'intérêt qu'ils ont porté à mes études. Leur travail assidu dans l'enseignement secondaire et supérieur est un exemple pour moi, une véritable source

d'inspiration qui m'a appris le respect profond pour l'effort intellectuel et pour la recherche scientifique. Sans vous je n'en serai pas là aujourd'hui.

Je remercie affectueusement ma chère Grand-Mère 'Mama Tissa' pour son soutien permanent durant cette période et ses encouragements. Du fond du cœur, je remercie mon petit frère, Seddik, et ma petite sœur, Yosra, pour tout ce qu'ils m'ont apporté d'un point de vue émotionnel. Je tiens à remercier particulièrement mon oncle 'Sami' pour toute l'attention qu'il a porté à mon égard et son soutien inconditionnel.

J'adresse également mes remerciements les plus profonds à mes amis, Bouthaina, Salima, Sahar, Souhaila, Fatma, Amal, Marwa, Sameh, Wala, Wiem, Soumaya, Bilel, Yessine, Wael, Adam, Amine, Marc, Slim, ... pour leurs encouragements et leurs soutiens qu'ils m'ont apporté pendant mon stress quotidien.

Je remercie tendrement Mon Amoureux pour tout ce qu'il a apporté à mon équilibre et pour avoir supporté au quotidien mes angoisses et mes changements d'humeur. Merci de prendre soin de moi et de m'envelopper d'autant d'Amour.

Finalement, à tous ceux que j'ai oublié, parce qu'il y en a toujours, un grand pardon et un immense merci !

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 : Techniques expérimentales et surface utilisée	7
1.1. Introduction	7
1.2. Théorie du STM	7
1.3. Principe de base de la microscopie tunnel	9
1.3.1. Mode à courant constant	10
1.3.2. Mode à hauteur constante	11
1.3.3. Spectroscopie tunnel	11
1.4. Le microscope à effet tunnel à basse température STM-BT	12
1.4.1. Système UHV	13
1.4.2. Scanners piézo-électriques et isolation acoustique	14
1.4.3. Cryogénie	15
1.4.4. Préparation des pointes	16
1.5. Etude STM de la surface de Si(100)	18
1.5.1. Préparation de l'échantillon de Si(100).....	18
1.5.2. Etude topographique de la surface de Si(100)	19
1.5.3. Etude spectroscopique de la surface de Si(100)	21
1.6. Etude STM de la surface hydrogénée de Si(100):H	21
1.6.1. Procédure de passivation du Si(100) par l'hydrogène	21
1.6.2. Etude topographique et spectroscopique de la surface de Si(100):H	22
1.6.3. Création des liaisons pendantes	23
1.7. Technique de dépôt utilisé	24
1.8. Méthodes de manipulation des nano-objets	25
1.9. Conclusion	26
Bibliographie	27
Chapitre 2 : Réactivité du cobalt avec la surface de silicium Si(100)-2x1 à basse température (12 K)	29
2.1. Introduction	29
2.2. Adsorption du cobalt sur le Si(100)-2x1 à basse température (12K)	32
2.2.1. Méthodes expérimentales	32
2.2.2. Etude des prémisses de la siliciuration à basse température	32
2.2.3. Fréquence d'observation des différents sites d'adsorption	34
2.2.4. Etude détaillée des sites d'adsorption du cobalt sur le Si(100)-2x1 à 12K	34
2.2.4.1. Etude du site G	34
2.2.4.2. Etude du site SD	35
2.2.4.2.a. Etude topographique	35

2.2.4.2.b.	Etude spectroscopique	36
2.2.4.3.	Etude du site Q	37
2.2.4.3.a.	Etude topographique	37
2.2.4.3.b.	Etude spectroscopique	38
2.2.4.4.	Etude du site BT	39
2.2.4.4.a.	Etude topographique	39
2.2.4.4.b.	Etude spectroscopique	40
2.2.4.5.	Etude du site D-BT	41
2.2.4.5.a.	Etude topographique	41
2.2.4.5.b.	Etude spectroscopique	42
2.2.5.	Proposition de structures atomiques des sites d'adsorption observés	43
2.2.6.	Les autres sites d'adsorption observés	45
2.2.6.1.	Etude du site F-BT	45
2.2.6.1.a.	Etude topographique	46
2.2.6.1.b.	Etude spectroscopique	46
2.2.6.2.	Etude du site BB	47
2.2.6.2.a.	Etude topographique	47
2.2.6.2.b.	Etude spectroscopique	49
2.2.6.3.	Etude du site BT-R	49
2.2.6.3.a.	Etude topographique	49
2.2.6.3.b.	Etude spectroscopique	50
2.2.6.4.	Proposition des structures atomiques des sites observés	51
2.2.7.	Etude de la formation des dimères vacants et lignes de dimères vacants sur Si(100) à 12K	52
2.2.7.1.	Introduction	52
2.2.7.2.	Etude topographique des DVs et LDVs	53
2.2.7.3.	Fréquence d'observation des DVs et LDVs	55
2.2.7.4.	Effet du recuit de la surface de silicium Si(100)-2x1	56
2.3.	Manipulation du Co adsorbé sur Si(100) à 12K	57
2.3.1.	Transformation du site P _s à un site U _D	57
2.3.2.	Manipulation du site BT sur la surface du Si(100)-2x1	59
2.3.2.1.	Observations expérimentales	60
2.3.2.2.	Conditions de l'excitation électronique	61
2.3.2.3.	Résultats et propriétés des mouvements induits	63
2.3.2.4.	Discussion des résultats	66
2.4.	Conclusion	68
	Bibliographie	70

Chapitre 3 : Etude de la fabrication des plots de siliciures de cobalt CoSi₂ sur la surface de Si(100)-2x1 à basse température (12 K) 76

3.1.	Introduction	76
3.2.	Méthode expérimentale	78
3.3.	Etude de structures agglomérées tridimensionnelles	80

3.3.1.	Etude topographique	80
3.3.2.	Etude spectroscopique	81
3.4.	Etude des structures bidimensionnelles plates	82
3.4.1.	Etude topographique	83
3.4.2.	Etude spectroscopique	84
3.5.	Etude des prémisses de fabrication des plots individuels de siliciure de cobalt	85
3.5.1.	Petite structure de siliciure de cobalt à section rectangulaire (ISR)	87
3.5.1.1.	Etude topographique	87
3.5.1.2.	Etude spectroscopique	88
3.5.2.	Petite structure de siliciure de cobalt à section triangulaire (IST)	89
3.5.2.1.	Etude topographique	89
3.5.2.2.	Etude spectroscopique	90
3.6.	Etude de la fabrication des plots individuels de siliciure de cobalt de plus grande taille	91
3.6.1.	Ilot de siliciure de cobalt à section rectangulaire (ISR)	92
3.6.1.1.	Etude topographique	92
3.6.1.2.	Evolution de la corrugation des surfaces plates en fonction de la tension de topographie	92
3.6.1.3.	Etude spectroscopique	97
3.6.2.	Ilot de siliciure de cobalt à sommet triangulaire (IST)	98
3.6.2.1.	Etude topographique	98
3.6.2.2.	Etude spectroscopique	101
3.7.	Barrière de Schottky et mesure de la fonction de travail	102
3.7.1.	Description de la barrière Schottky dans le régime mésoscopique	102
3.7.1.1.	Modèle de Schottky	102
3.7.1.2.	Modèle de Bardeen	104
3.7.1.3.	Modèle de Cowley et Sze	105
3.7.1.4.	Mécanisme de transport du courant dans un contact métal/semi-conducteur	106
3.7.2.	Description de la barrière Schottky dans le régime nanométrique	107
3.8.	Conclusion	110
	Bibliographie	112

Chapitre 4 : Etude de l'adsorption des molécules de Co-TPP sur la surface propre de Si(100)-2x1 propre et la surface hydrogénée Si(100):H à basse température (9 K)

4.1.	Introduction	116
4.1.1.	Etat de l'art	116
4.1.2.	Motivations pour l'étude de la molécule Co-TPP	117
4.2.	Méthode expérimentale	119
4.3.	Etude de l'adsorption de la molécule de Co-TPP sur Si(100) à 9 K	120
4.3.1.	Etude de la conformation C_2^{Si}	121
4.3.1.1.	Etude topographique	121
4.3.1.2.	Etude spectroscopique	123

4.3.1.3.	Excitation électronique du bistable intramoléculaire	125
4.3.2.	Etude de la conformation C_3^{Si}	126
4.3.2.1.	Etude topographique	127
4.3.2.2.	Etude spectroscopique	128
4.3.2.3.	Influence du courant tunnel sur la conformation C_3^{Si}	130
4.4.	Etude de l'adsorption de la molécule de Co-TPP sur Si(100):H à 9 K	133
4.4.1.	Etude de la conformation C_1^{SiH}	133
4.4.1.1.	Etude topographique	133
4.4.1.2.	Etude spectroscopique	135
4.4.2.	Une variante de la conformation $C_1^{SiH} : C_2^{SiH}$	136
4.4.2.1.	Etude topographique	136
4.4.2.2.	Etude spectroscopique	138
4.4.2.3.	Influence du courant tunnel sur la conformation C_2^{SiH}	139
4.5.	Discussion	141
4.6.	Conclusion	148
	Bibliographie	150

Chapitre 5 : Etude des lignes et des structures déshydrogénées sur Si(100):H à basse température (9 K)

5.1.	Introduction	154
5.2.	Etude d'une liaison pendante sur Si(100):H	156
5.2.1.	Etude topographique	156
5.2.2.	Structure électronique d'une liaison pendante	158
5.3.	Fabrication des lignes déshydrogénées sur Si(100):H	160
5.3.1.	Fabrication d'une ligne déshydrogénée parallèle aux lignes de dimères de Si(100):H	161
5.3.1.1.	Couplage entre deux liaisons pendantes	161
5.3.1.1.a.	Etude topographique	161
5.3.1.1.b.	Etude spectroscopique	162
5.3.1.2.	Couplage entre trois liaisons pendantes	164
5.3.1.2.b.	Etude topographique	164
5.3.1.2.b.	Etude spectroscopique	167
5.3.1.3.	Couplage entre plusieurs liaisons pendantes	169
5.3.1.3.a.	Etude topographique	169
5.3.1.3.b.	Etude spectroscopique	171
5.3.2.	Fabrication de lignes déshydrogénées perpendiculaires aux lignes de dimères de Si(100):H	175
5.3.2.1.	Couplage de deux liaisons pendantes	175
5.3.2.1.a.	Etude topographique	175
5.3.2.1.b.	Etude spectroscopique	176
5.3.2.2.	Fabrication d'une ligne formée de trois et quatre liaisons pendantes ...	177
5.3.2.2.a.	Etude topographique	177
5.3.2.2.b.	Etude spectroscopique	182

5.3.2.3.	Fabrication d'une ligne déshydrogénée de 5 LPs à 10 LPs perpendiculaire aux dimères de Si:H	184
5.3.2.3.a.	Etude topographique d'une ligne de 5 LPs _⊥	185
5.3.2.3.b.	Etude spectroscopique de 5 LLPs	187
5.3.2.3.c.	Etude de lignes déshydrogénées plus longues.....	188
5.4.	Discussion	190
5.5.	Conclusion	201
	Bibliographie	203
Chapitre 6 :	Interaction d'une molécule de Co-TPP avec un plot de CoSi₂ sur la surface de Si(100):H à basse température (9 K)	206
6.1.	Introduction	206
6.2.	Etude des propriétés électroniques des plots de CoSi ₂ sur Si(100):H après passivation	207
6.2.1.	Ilot de siliciure de cobalt à section rectangulaire (ISR)	207
6.2.1.1.	Propriétés structurales et électroniques des ISRs sur Si(100):H	207
6.2.1.2.	Structure électronique des liaisons pendantes au bord de l'ISR de CoSi ₂	210
6.2.2.	Ilot de siliciure de cobalt à section triangulaire (IST)	212
6.2.2.1.	Propriétés topographiques et électroniques des ISTs sur Si(100):H	212
6.2.2.2.	Propriétés électroniques des liaisons pendantes au bord de l'IST de CoSi ₂	214
6.2.3.	Discussion	214
6.3.	Adsorption des molécules de Co-TPP sur la surface de Si(100):H en présence d'ilots de CoSi ₂	217
6.3.1.	Propriétés électroniques des molécules de Co-TPP en présence d'un IST de CoSi ₂	217
6.3.2.	Propriétés électroniques de la molécule de Co-TPP en présence d'un ISR de CoSi ₂	221
6.3.2.1.	Etude topographique et spectroscopique	221
6.3.2.2.	Manipulation latérale de la molécule de Co-TPP	223
6.3.2.3.	Etude spectroscopique de l'interconnexion molécule-molécule et molécule-ISR	225
6.3.3.	Discussion	227
6.4.	Conclusion	229
	Bibliographie	230
Conclusion	233	
Annexe A	237	
A.1.	Détails sur l'étude des lignes déshydrogénées longues parallèles aux lignes de dimères de Si:H (LPP) (≥ 5LLP)	237

A.1.1. Ligne déshydrogénée formée de 5LPs (5LPP \parallel)	237
A.1.2. Ligne déshydrogénée formée de 6LPs (6LPP \parallel)	239
A.1.3. Ligne déshydrogénée formée de 7LPs (7LPP \parallel)	240
A.1.4. Ligne déshydrogénée formée de 8LPs (8LPP \parallel)	242
A.1.5. Ligne déshydrogénée formée de 9LPs (9LPP \parallel)	243
A.1.6. Ligne déshydrogénée formée de 10LPs (10LPP \parallel)	245
A.2. Détails sur l'étude des lignes déshydrogénées longues perpendiculaires aux lignes de dimères Si:H (LPP \perp) (> 5LLP)	247
A.2.1. Ligne déshydrogénée formée de 6LPs (6LPP \perp)	248
A.2.2. Ligne déshydrogénée formée de 7LPs (7LPP \perp)	249
A.2.3. Ligne déshydrogénée formée de 8LPs (8LPP \perp)	251
A.2.4. Ligne déshydrogénée formée de 9LPs (9LPP \perp)	253
A.2.5. Ligne déshydrogénée formée de 10LPs (10LPP \perp)	255

Abréviations

BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
CMOS	Complementary Metal-Oxide Semiconductor
Co-TPP	Cobalt Tétraphényle Porphyrine
CoSi ₂	Siliciure de Cobalt
CBIC	Courbure de Bande Induite par la Charge
CBIP	Courbure de Bande Induite par la Pointe
DE	Densité d'Etat
DFT	Density Functionnal Theory
DLE	Densité Locale d'Etat
DV	Dimères Vacants
E _F	Energie du niveau de Fermi
E _v	Energie du niveau du Vide
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
I _t	Courant Tunnel
ISR	Ilot à Section Rectangulaire
IST	Ilot à Section Triangulaire
LD	Ligne de Dimères
LDV	Lignes de Dimères Vacants
LLA	Ligne de Liaisons Arrières
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LP	Liaison Pendante
LLP	Ligne de Liaisons Pendantes
LLP	LLP parallèle aux lignes de dimères de Si(100):H
LLP _⊥	LLP perpendiculaire aux lignes de dimères de Si(100):H
MC	Monocouche
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
Ni-TPP	Nickel Tétraphényle Porphyrine
PBN	Nitrure de Bore Pyrolytique
PI _M	Potentiel d'Ionisation de la Molécule
STM	Microscope à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy)
STM-BT	STM à Basse Température
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
SUMO	Single Unoccupied Molecular Orbital
TEM	Microscopie Electronique en Transmission
UHV	Ultra High Vacuum
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
V _s	Tension de Surface

ZCE Zone de Charge d'Espace

Introduction

Au jour d'aujourd'hui, les nanosciences et les nanotechnologies se déclinent dans pratiquement tous les secteurs de la connaissance¹ et notamment dans l'électronique, l'optique, la chimie, les matériaux ou la biologie. Ils représentent une aptitude considérable à façonner la matière jusqu'à des dimensions de plus en plus faibles et voisines du nanomètre. En particulier, la maîtrise de l'infiniment petit conduit à de nombreux développements dans le domaine de la microélectronique^{2,3}. Jusqu'à présent, l'essor de l'industrie de la microélectronique est accompagné par un rythme quasi-linéaire de la miniaturisation des composants permettant de gagner à la fois en performance (rapidité, consommation, technologies CMOS) et en densité d'intégration de fonctions logiques de plus en plus complexes sur une même puce. Toutefois, cette miniaturisation suivant l'approche descendante (Top-Down) mène en contrepartie à la prolifération d'effets parasites. Par exemple, des courants de fuite de grille et des fluctuations issues des inhomogénéités du dopage perturbent de façon significative le fonctionnement du circuit intégré. Ainsi, la miniaturisation appliquée dans l'industrie de la microélectronique va très bientôt finir par atteindre des limites de fonctionnement dues à la taille des composants^{4,5}. Face à ce défi, de nouvelles alternatives sont en cours de développement et qui reposent sur l'approche ascendante (bottom-up). L'une des voies les plus prometteuses selon cette approche est celle de l'électronique moléculaire⁶.

Les premiers pas de l'électronique moléculaire voient leurs prémises débiter en 1974 grâce à l'étude expérimentale de Mann et Kuhn concernant la mesure de la conductivité à travers des films de Langmuir-Blodgett d'acide gras⁷. Mais l'essor de ce domaine scientifique a vu le jour grâce aux travaux d'Aviram et Ratner⁸ traitant la fonction de redressement (diode) d'une molécule individuelle connectée entre deux électrodes planaires. C'est ensuite grâce à l'invention du microscope à effet tunnel (STM) par G. Binnig et H. Rohrer^{9,10} qu'il a été possible de développer de véritables progrès expérimentaux pour l'électronique moléculaire¹¹ notamment en ce qui concerne le contrôle de l'environnement des molécules individuelles et leurs influences sur leurs propriétés électroniques¹².

L'électronique moléculaire ascendante consiste en l'exploration des propriétés quantiques du transport électronique dans les molécules afin de réaliser des composants concurrents ou complémentaires à la technologie CMOS, et ce à plus faible coût énergétique⁵. Ce domaine de recherche s'avère ainsi un candidat attrayant pour la future nanoélectronique¹³ afin de former de nouvelles fonctions électriques à l'aide de nouvelles architectures moléculaires. En effet, contacter une molécule individuelle à une électrode de manière contrôlée et répétable demeure un challenge dans le domaine de l'électronique moléculaire planaire^{14,15}. Le développement de nouveaux outils pour analyser la molécule unique ou un assemblage de plusieurs molécules vise également la recherche d'un meilleur contrôle de l'interface molécule/électrode sur les surfaces^{16,17}. D'autre part, l'interprétation des propriétés électroniques des systèmes moléculaires dépend particulièrement de la structure électronique de la molécule. Jusqu'à présent, les tentatives pour concevoir de nouvelles architectures moléculaires dans le but de fabriquer des circuits selon l'approche ascendante se multiplient

pour ouvrir la voie vers d'autres traitements de l'information électronique. Actuellement, l'un des verrous technologiques est la possibilité d'induire et de contrôler des transferts de charges à l'échelle atomique, prémisses du transport électronique aussi bien au sein d'une même molécule qu'entre deux nano-objets ou encore entre un nano-objet et une électrode extérieure. Ceci nécessite de pouvoir définir avec précision un contact à l'échelle atomique et l'environnement de l'ensemble du système.

Les travaux de recherche que j'ai réalisés dans le cadre de ma thèse et que je présente dans ce manuscrit partent de ces concepts. L'étude est conduite à l'aide d'un microscope à effet tunnel à basse température (STM-BT) qui s'avère donc l'outil idéal pour l'étude de systèmes moléculaires.

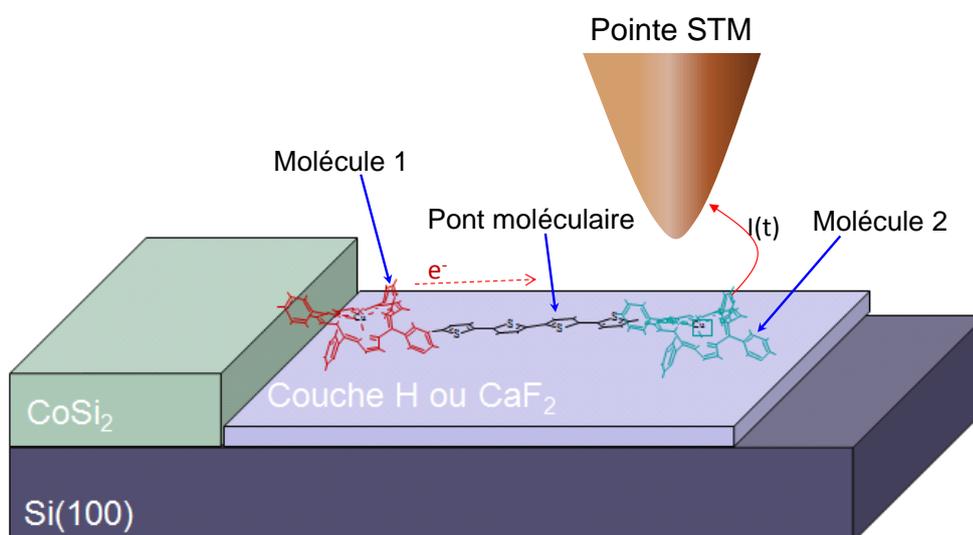


Fig. 1 : Schéma conceptuel représentant un circuit moléculaire selon l'approche ascendante (bottom-up).

L'approche adoptée durant ce travail s'intègre dans le contexte général de l'électronique moléculaire ascendante dans le but de réaliser les prémisses des circuits moléculaires. Le schéma de la figure 1 illustre un concept simple de circuit 1D dans lequel des molécules de Co-TPP^[1] déposées sur une couche isolante de silicium hydrogéné Si(100):H sont en contact au bord d'un plot métallique. La présence du plot de siliciure de cobalt (CoSi₂) permet de mettre en contact une partie du circuit avec un réservoir à électrons. Ce schéma illustre un environnement propice pour la fabrication des circuits moléculaires. Dans ce cadre, il est indispensable d'avoir une connaissance à l'échelle atomique du nano-objet de siliciure de cobalt pour étudier l'influence du contact sur les processus de transfert de charges entre la molécule et le nano-objet. Afin de permettre la connexion entre deux molécules, il est possible de placer des ponts moléculaires entre ces sites moléculaires actifs. Il a été montré depuis plusieurs années que la surface du Si(100):H se prête bien à la formation de liaisons pendantes grâce au contrôle spatial fin de la désorption d'atomes d'hydrogènes^{18,19}. Ainsi, la stratégie adoptée dans ce manuscrit suit le cheminement logique suivant :

[1] Cobalt tétraphénylène porphyrine

Le premier chapitre de cette thèse traite des techniques expérimentales et aborde brièvement la théorie du STM et les aspects techniques propres au dispositif expérimental STM-BT utilisé tout au long de ce travail de thèse. De plus, les techniques de préparation des échantillons de Si(100), les techniques de dépôts et de manipulation des adsorbats sont également présentées dans ce chapitre. Nous nous intéressons aussi aux reconstructions de la surface et aux structures électroniques des surfaces de Si(100) et Si(100):H à basse température (9 K) que nous avons décrit au cours de cette thèse.

Le deuxième chapitre présente en détail l'étude des premières étapes de l'adsorption de faibles quantités d'atomes de Co (< 0.1 ML) sur la surface froide de Si (100). Cette étude révèle deux types de sites d'adsorption : des sites à la surface et des sites interstitiels en surface et subsurface. Nous discutons aussi la présence des dimères vacants (DV) et des lignes de dimères vacants (LDV) à basse température. Outre la caractérisation des sites d'adsorption du Co sur Si(100) et leurs propriétés électroniques, j'ai montré qu'il est possible de manipuler des adatoms de Co sur la surface de Si(100) par des excitations électroniques.

Le troisième chapitre fait suite au chapitre précédent et comporte l'étude de la croissance des plots de siliciures de cobalt par l'adsorption d'une quantité plus élevée de Co sur la surface de Si(100) maintenue à une température élevée (> 500 °C). La stratégie adoptée dans ce chapitre consiste à faire croître des structures nanométriques de siliciures de cobalt entourées de silicium propre, puis d'étudier leurs propriétés structurales et électroniques. J'ai montré qu'il est possible de faire croître des plots individuels de CoSi_2 de différentes tailles dont le plus petit fait ~ 5 nm de côté et de géométrie carré alors que la plus grande structure observée atteint plusieurs dizaines de nanomètre avec un ration longueur/largeur pouvant atteindre ~ 100 . Les structures observées sont de deux types : des îlots à section rectangulaire et des îlots à section triangulaire. L'étude de la structure électronique réalisée sur les plots de CoSi_2 met en évidence leurs caractères métalliques. J'ai pu constater aussi à partir de l'étude électronique que les effets de barrière de Schottky sont atténués à l'interface CoSi_2/Si à basse température.

Au quatrième chapitre, je présente l'étude de l'adsorption de la molécule de cobalt tétraphényle porphyrine (Co-TPP) sur la surface propre du Si(100) et la surface hydrogénée de Si(100):H. Dans un premier temps, l'étude de l'adsorption de cette molécule sur la surface nue de Si(100) révèle deux conformations moléculaires principales. Pour l'une de ces conformations (C2), la possibilité d'induire par des excitations électroniques l'activation d'une fonction bistable intramoléculaire a été découverte et étudiée. Dans un second temps, je présente l'étude de l'adsorption de Co-TPP sur la surface passivée de Si(100). Cette surface s'avère une bonne candidate pour le découplage électronique de la molécule avec le Si(100). L'étude de ce système dévoile deux configurations principales qui exhibent des propriétés électroniques très intéressantes similaires à une atténuation de la conductance dans la jonction tunnel. Ces processus sont discutés en détails.

Le cinquième chapitre montre qu'il est possible de fabriquer des lignes déshydrogénées de liaisons pendantes alternativement espacées par un dimère de Si:H ou un atome de Si:H selon deux orientations différentes. En effet, la surface de Si:H se prête bien à la formation de liaisons pendantes grâce au contrôle spatial fin de la désorption d'atomes d'hydrogènes^{20,21}. L'étude présentée dans ce chapitre est axée sur la comparaison des propriétés topographiques

et électroniques entre les lignes de liaisons pendantes (LP) orientées parallèles et perpendiculaires aux lignes de dimères de Si(100):H. Ces deux types de configurations permettent de discuter et de comparer en fonction de leur longueur les propriétés électroniques des lignes fabriquées. Ainsi, l'ensemble des observations expérimentales montre qu'il y a formation d'orbitales moléculaires induites par un couplage électronique entre les LPs et que le nombre de LP mis à contribution module les propriétés des états électroniques de la ligne de LP et de ses orbitales de couplage. J'ai pu aussi mettre en évidence que ces structures déshydrogénées dévoilent des propriétés électroniques favorables à l'ouverture de nouveaux canaux de conduction permettant d'envisager leur utilisation comme fils moléculaires.

Enfin le sixième chapitre est consacré aux premières étapes de la conception d'un circuit moléculaire dans lequel le contact s'effectue entre une molécule de Co-TPP et un plot métallique de CoSi₂. Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie consiste à l'étude des propriétés électroniques des siliciures de cobalt sur la surface hydrogénée de Si(100):H. j'ai pu montrer que les plots de CoSi₂ gardent leurs caractères métalliques sur la surface de Si:H. Dès lors, il a été possible d'adsorber des molécules de Co-TPP sur la surface possédant des plots métalliques et de les manipuler par la pointe STM afin de les rapprochées des îlots de siliciure de cobalt. Cette étude permet de comparer les propriétés électroniques d'une molécule avant et après contact avec le plot de CoSi₂. J'ai constaté que le gap de la Co-TPP en contact avec la structure métallique diminue et que la structure électronique du plot est perturbée par la présence de la molécule. En effet, l'interconnexion molécule/plot met en évidence différents canaux de conduction signatures d'un changement de la structure électronique de la molécule.

Bibliographie

- ¹ F. Léonard, and A. A. Talin, *Nature Nanotechnology* **6**, 773 (2011)
- ² Académie des sciences. *'Nanoscience and nanotechnologies: hopes and cocerns'*. Elsevier Masson, 2011. 1, 2
- ³ S. A. Nepijiko, D. Kutnyakho, S. I. Protsenko, L. V. Odnodvoret, G. Schonhense. *J. of Nano. Res.* **13**, 6263 (2011)
- ⁴ M. C. Hersam, N. P. Guisinger, and J. W. Lyding, *Nanotechnology* **11**, 70 (2000)
- ⁵ C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram, *Nature* **408**, 541 (2000)
- ⁶ A.R. Von Hippel. *'Molecular science and the molecular engineering.'* Technology Press Books in Science and engineering. Published jointly by the Technology Press of M.I.T. and J. Wiley, (1959)
- ⁷ B. Mann, H. Kuhn, *J. Appl. Phys.* **42** (11), 4398-4405 (1971).
- ⁸ A. Aviram, and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29** (2), 277-283 (1974).
- ⁹ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57–61 (1982).
- ¹⁰ G. Binnig and H. Rohrer. *Surface Science* **126**(1), 236–244, (1983)
- ¹¹ A. Aviram, C. Joachim, and M. Pomerantz, *Chem. Phys. Lett.* **146**(6), 490–495, (1988).
- ¹² D. Riedel, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 264009 (2010)
- ¹³ P. Motto, A. Dimonte, I. Rattalino, D. Demarchi, G. Piccinini, and P. Civera, *Nanoscale Research Lett.* **7**, 113 (2012)
- ¹⁴ L. Grill, and F. Moresco, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S1887 (2006)
- ¹⁵ S. V. A. a. L. Venkataraman, *S. Issue, Nature Nanotechnology* **8**, 377 (2013)
- ¹⁶ U. G. E. Perera, F. Ample, H. Kersell, Y. Zhang, G. Vives, J. Echeverria, M. Grisolia, G. Rapenne, C. Joachim, and S-W. Hla, *Nature Nanotechnology* **8**, 46 (2013)
- ¹⁷ A. Zhao, S. Tan, B. Li, B. Wang, J. Yang, and J. G. Hou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 12428 (2013)
- ¹⁸ A. Bellec, F. Ample, D. Riedel, G. Dujardin, and C. Joachim, *Nano Lett.* **9**, 144-147 (2009)
- ¹⁹ M. C. Hersam, N. P. Guisinger, and J. W. Lyding, *Nanotechnology* **11**, 70 (2000)
- ²⁰ A. Bellec, F. Ample, D. Riedel, G. Dujardin, and C. Joachim, *Nano Lett.* **9**, 144-147 (2009)
- ²¹ M. C. Hersam, N. P. Guisinger, and J. W. Lyding, *Nanotechnology* **11**, 70 (2000)

Chapitre 1

Techniques expérimentales et surface utilisée

1.1. Introduction

Actuellement, l'étude de structures à l'échelle atomique est le centre d'intérêt d'intenses recherches. Pour caractériser, voire élaborer les nano-objets, les microscopes électroniques conventionnels (MEB^[1] et TEM^[2]), bien appropriés à certaines problématiques, restent inopérants dans de nombreux cas.

Au début des années soixante, l'emploi de l'effet tunnel s'est répandu pour l'étude des propriétés électroniques dans les jonctions¹. Une avancée majeure dans le développement des nanosciences a été l'invention en 1981 du microscope à effet tunnel (STM) dans les laboratoires d'IBM à Zurich par Gerd Binnig and Heinrich Rohrer², ce qui leur a valu le prix Nobel en 1986³. Depuis l'invention du STM, les deux chercheurs ont réussi à obtenir la première image à résolution atomique d'une surface de silicium⁴. Ainsi, le STM ouvre une nouvelle voie des phénomènes de surface, offrant ainsi la possibilité de caractériser l'aspect topographique et la structure électronique d'une surface.

1.2. Théorie du STM

Comme son nom l'indique, le principe du STM repose sur un processus purement quantique : l'effet tunnel⁵. L'effet tunnel découle de la dualité onde-corpuscule énoncée par De Broglie. Ce phénomène montre qu'une particule, décrite par une fonction d'onde obéissant à l'équation de Schrödinger, possède une probabilité non nulle de franchir une barrière de potentiel dont l'énergie est supérieure à celle de la particule. Le passage de la barrière par effet tunnel a lieu si l'extension de la fonction d'onde de la particule est comparable à celle de la barrière. Dans ce cas, une modélisation unidimensionnelle permet de décrire le passage d'une particule d'énergie E à travers une barrière rectangulaire d'énergie $V_0 > E$ et de largeur d (i.e. distance séparant la pointe STM et l'échantillon).

La figure 1.1 montre trois régions dépendantes du potentiel $V(x)$ qui sera ressenti par l'électron incident. Les solutions de l'équation de Schrödinger (1D) pour chaque région correspondent à la somme des fonctions d'ondes incidente et réfléchie sont données par :

- Région I ($x < 0$) : $V(x) = 0, \quad \psi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}$ (1.1)

- Région II ($0 < x < d$) : $V(x) = V_0, \quad \psi_2(x) = A_2 e^{k_2 x} + B_1 e^{-k_2 x}$ (1.2)

- Région III ($x > d$) : $V(x) = 0, \quad \psi_3(x) = A_3 e^{ik_1 x}$ (1.3)

[1] Microscope électronique à balayage

[2] Microscope électronique à transmission

avec $\kappa_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ et $\kappa_2 = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$

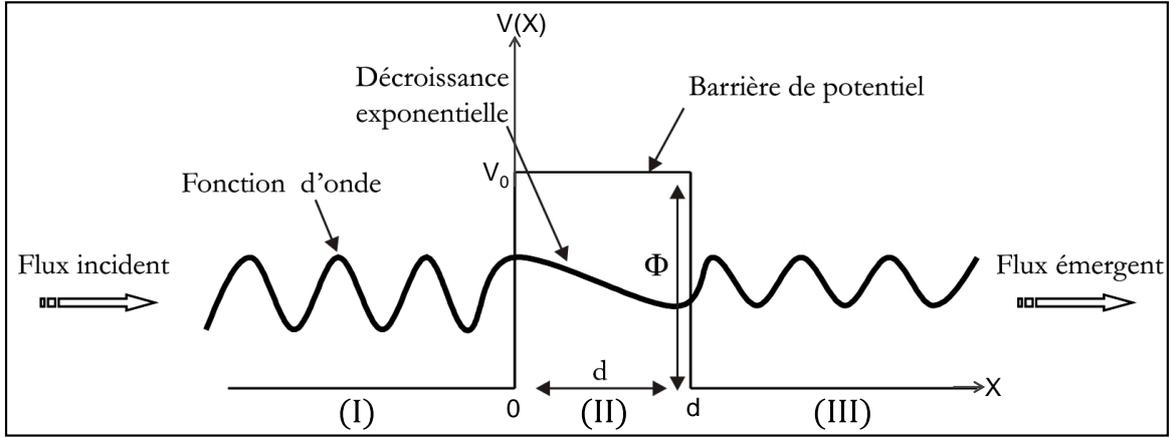


Fig. 1.1 : Schéma représentatif du potentiel $V(X)$ ressenti par un électron d'énergie E se propageant de $X = -\infty$ à $+\infty$.

Dans les régions I et III où les potentiels sont nuls, l'électron est décrit par une onde plane. Tandis que dans la barrière de potentiel (région II), $\psi_2(x)$ décrit une onde évanescente.

En tenant compte des conditions de continuité de la fonction d'onde et sa dérivée en $x = 0$ et $x = d$, l'expression du coefficient de transmission $T(E)$ d'un électron d'énergie $E < V_0$ est défini par :

$$T(E) = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{4\kappa_1^2 \kappa_2^2}{4\kappa_1^2 \kappa_2^2 + (\kappa_1^2 + \kappa_2^2)^2 \sinh^2(\kappa_2 d)} \quad (1.4)$$

En tenant compte de l'approximation $\sinh(\kappa_2 d) \simeq e^{\kappa_2 d}$ ($\kappa_2 d \gg 1$) dans la jonction tunnel, l'équation (1.4) se réécrit :

$$T(E) \simeq \frac{16E(V_0-E)}{V_0^2} e^{-2\kappa_2 d} \quad (1.5)$$

Cette expression montre que la probabilité de transmission d'un électron à travers la barrière tunnel décroît exponentiellement avec la largeur 'd' de la barrière.

Le fonctionnement du STM tire parti de ce résultat : les électrons traversant deux électrodes composés d'une fine pointe métallique et d'une surface métallique ou semi-conductrice de l'échantillon. Dans ce cas, la barrière de potentiel est créée par l'espace vide existant entre la pointe et la surface. Ainsi, en appliquant une différence de tension entre la pointe et la surface de l'échantillon, un courant tunnel $I(V)$ s'établit entre les deux électrodes. La direction du courant dépend du signe de la polarisation V appliquée à la surface. Lorsque la tension est positive, les électrons proches du niveau de Fermi contribuent majoritairement au courant tunnel ; ils transitent de la pointe vers les états inoccupés de la surface (Fig. 1.2.b). Pour

une tension négative, les électrons passent des états occupés de la surface vers la pointe (Fig. 1.2.c). L'estimation du courant tunnel est basée sur un traitement perturbatif de l'hamiltonien de transfert des états de la pointe et de l'échantillon. Ce formalisme fut introduit par Bardeen⁶ afin de calculer le courant tunnel dans une jonction tunnel d'un STM. A partir de cette approche, le courant tunnel est dû à un faible recouvrement des orbitales électroniques de la pointe et de l'échantillon sans tenir compte de l'interaction pointe-surface. A partir de cette approche, Hörmandinger⁷ montre que la dérivée dI/dV du courant tunnel est reliée à la densité locale d'états (DLE^[3]) inoccupés de l'échantillon pour $eV \gg \hbar\sqrt{2\phi_p} / d\sqrt{m_e}$ et à la densité locale d'états de la pointe pour $eV \ll \hbar\sqrt{2\phi_p} / d\sqrt{m_e}$, avec ϕ_p , le travail de sortie des électrons de la pointe et d , la distance pointe-échantillon. Ainsi, la dérivée du courant dI/dV correspond à la mesure de la DLE proche du niveau de Fermi. Dans ces conditions, le courant tunnel s'écrit comme suit^{8,9} :

$$I(V) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_P(E - eV) \rho_S(r, E) T(d, V, E) dE \quad (1.6)$$

où $T(d, V, E)$ représente le facteur de transmission de la barrière tunnel, $\rho_P(E - eV)$ la densité d'états locale de la pointe du STM et $\rho_S(r, E)$ la densité d'états locale de la surface de l'échantillon au point de coordonnée spatiale r . Le facteur de transmission $T(d, V, E)$ dépendant de la nature de la jonction tunnel s'exprime généralement par :

$$T(d, V, E) = \exp\left(-2d \sqrt{\frac{m_e}{\hbar^2} \sqrt{\phi_s + \phi_p - 2E + eV}}\right) \quad (1.7)$$

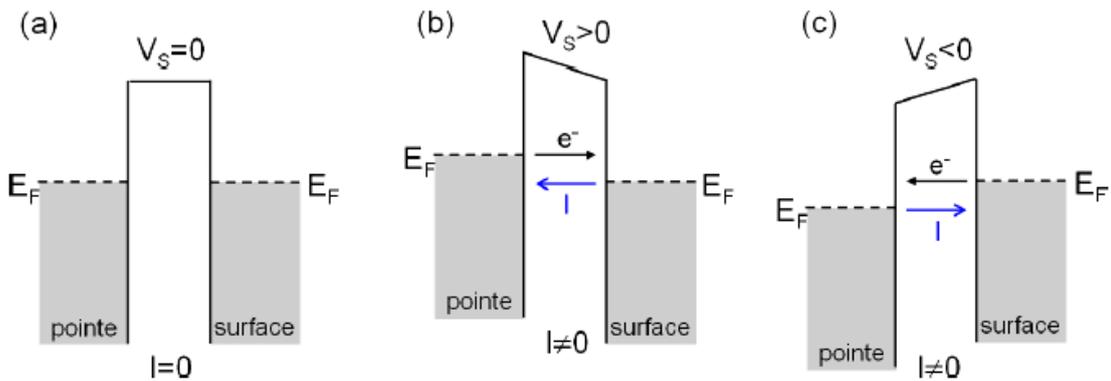


Fig. 1.2 : Diagramme énergétique de la jonction tunnel en fonction de la polarisation appliquée sur une surface métallique.

1.3. Principe de base de la microscopie tunnel

La figure 1.3.a illustre un schéma de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel. La jonction tunnel est formée par une fine pointe métallique effilée rapprochée d'une distance

[3] En anglais LDOS : Local Density Of States

$d \sim 1$ nm de la surface conductrice de l'échantillon². L'application d'une différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon fait apparaître un courant tunnel entre les deux électrodes. Etant donné que le courant tunnel décroît exponentiellement avec la distance pointe-surface, ceci confère au STM³ une très grande résolution spatiale. Dans ce cas, c'est généralement les atomes les plus proches de la surface qui assurent le transit de la majorité des électrons. Dès lors, les dimensions utiles de la sonde sont atomiques.

Le déplacement de la pointe du STM est assuré grâce aux céramiques piézoélectriques selon les axes X, Y et Z qui se déforment sous l'effet des tensions V_X , V_Y et V_Z , respectivement (Fig. 1.3.a). Les tensions appliquées V_X et V_Y contrôlent le déplacement de la pointe parallèlement à la surface. Par ailleurs, le système de contrôle ajuste la tension V_Z de façon à maintenir un courant constant dans la jonction tunnel. Ainsi la tension enregistrée pendant le scan est V_Z qui conduit le déplacement de la pointe selon l'axe Z en fonction des tensions V_X et V_Y qui contrôlent le mouvement du balayage. Ainsi la topographie obtenue exhibe une surface $Z(X, Y)$ qui représente la trajectoire de la pointe à la surface de l'échantillon. Deux modes d'imagerie sont employés dans le fonctionnement d'un STM : le mode à courant constant ou le mode à hauteur constante (Fig. 1.3.b).

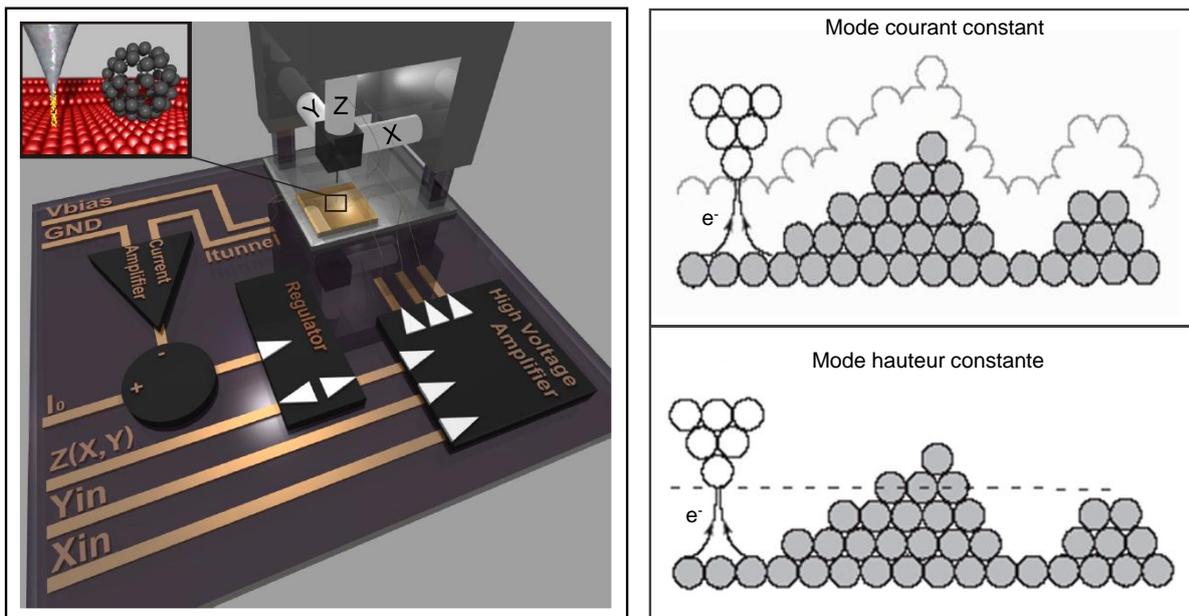


Fig. 1.3 : (a) schéma représentatif du principe de fonctionnement d'un STM (Image extraite de la référence [10]). (b) Les deux modes d'imagerie du STM.

1.3.1. Mode à courant constant

Ce mode s'avère le plus utilisé pour la cartographie de la surface de l'échantillon. Dans ce cas, le courant tunnel est fixé à une valeur de consigne I_0 . La différence entre le signal mesuré I_t et la consigne I_0 est entré dans un système d'asservissement qui agit sur le piézoélectrique Z. Afin d'ajuster la distance pointe-surface de manière à respecter le courant de consigne choisi. Ainsi, la topographie obtenue reflète les variations de cette distance qui traduisent les iso-densités de la DLE de la surface de l'échantillon. De ce fait, le mode à courant constant permet à la fois d'obtenir une information topographique et aussi une information sur la structure

électronique de l'échantillon. La résolution verticale de la topographie enregistrée est estimée 1/100 Å, tandis la résolution latérale est limitée principalement par le rayon de courbure de l'apex de la pointe qui est de l'ordre de 1 Å.

1.3.2. Mode à hauteur constante

Dans ce mode, la boucle d'asservissement est ouverte de façon à maintenir une distance pointe-surface constante pendant le balayage. L'image obtenue reflète les fluctuations du courant tunnel et donc la densité des états électroniques sondée par la pointe STM. Ce mode de topographie, rarement utilisé, peut détériorer la pointe du STM face à une rugosité sur sa trajectoire. Toutefois, nous avons utilisé ce mode dans certains cas particuliers, par exemple pour mesurer certains états moléculaires dans la bande interdite de la surface.

1.3.3. Spectroscopie tunnel

La spectroscopie tunnel est une mesure localisée permettant de révéler des courbes courant-tension $I(V)$ et aussi dI/dV à une position (x, y) et à une distance pointe-surface déterminée. La dépendance du facteur de transmission de la distance pointe-surface assure que l'effet tunnel se déroule entre l'apex de la pointe et l'atome le plus proche sur la surface. Une première approximation permettant de simplifier cette relation considère que la densité d'états locale de la pointe ρ_t est constante¹¹. Dans ce cas, la relation (1.6) du courant tunnel dans la jonction STM sera donc :

$$I(V) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(r, E) T(d, V, E) dE \quad (1.8)$$

La dérivée du courant tunnel dI/dV est déterminée en tenant compte d'une normalisation de la conductance totale, ce qui donne :

$$\frac{(dI/dV)}{I/V} \propto \rho_s(r, eV) \quad (1.9)$$

Ainsi, la mesure spectroscopique $(dI/dV)/I/V$ sur un intervalle de tension déterminé donne un spectre STS^[4] qui traduit la répartition électronique en terme de densité d'état d'un point choisi de la surface en s'affranchissant fortement des effets de hauteur pointe-surface. Le spectre STS permet d'obtenir une mesure de la répartition en énergie des états occupés et/ou les états vides de l'échantillon^{12,13}.

L'étude expérimentale consiste à réaliser tout d'abord une topographie de la surface en mode courant constant. Ensuite, on désigne un point de la surface sur lequel une mesure spectroscopique tunnel est désirée. L'apex de la pointe se positionne sur l'emplacement indiqué. La boucle de rétroaction s'ouvre et la distance pointe-surface est ajustée et maintenue constante durant la mesure. Ainsi, les variations du courant tunnel sont enregistrées sur un intervalle de tension défini par l'expérimentateur. Cependant, la mesure de la dérivée du courant tunnel dI/dV est déterminée par un amplificateur à détection synchrone^[5] qui permet de moduler la

[4] Scanning Tunneling Spectroscopy

[5] Lock-in Amplifier

tension appliquée à l'échantillon par un signal sinusoïdal en fonction du temps. On obtient ainsi, pour chaque valeur de tension, un signal en sortie de la conductance différentielle qui correspond à la dérivée du courant tunnel par rapport à la tension modulée.

Par conséquent, la combinaison STM et STS permet d'effectuer des études détaillées des propriétés topographiques et électroniques des surfaces et des adsorbats. L'un des avantages majeurs du STM réside dans son résolution spatiale ultime. En revanche, les mesures spectroscopiques sont de manière inhérente plus complexes et plus riches que les topographies STM. Cette richesse de la STS provient de la capacité d'explorer la densité d'états électroniques de l'échantillon. Il existe d'autres types de spectroscopie tunnel comme la mesure de la mapping-STs.

1.4. Le microscope à effet tunnel à basse température STM-BT

Afin d'éviter la contamination des échantillons et de limiter la dérive thermique, il est impératif de travailler sous ultra-vide poussé (UHV^[6]) et à très basse température, respectivement. Depuis l'invention du STM³, diverses études tentent d'exploiter le système combinant l'ultra-vide et la basse température jusqu'à l'obtention d'un résultat probant en 1987¹⁴. En effet, le but de travailler à très basse température permet de limiter la dérive thermique et réaliser des mesures spectroscopiques précises³.

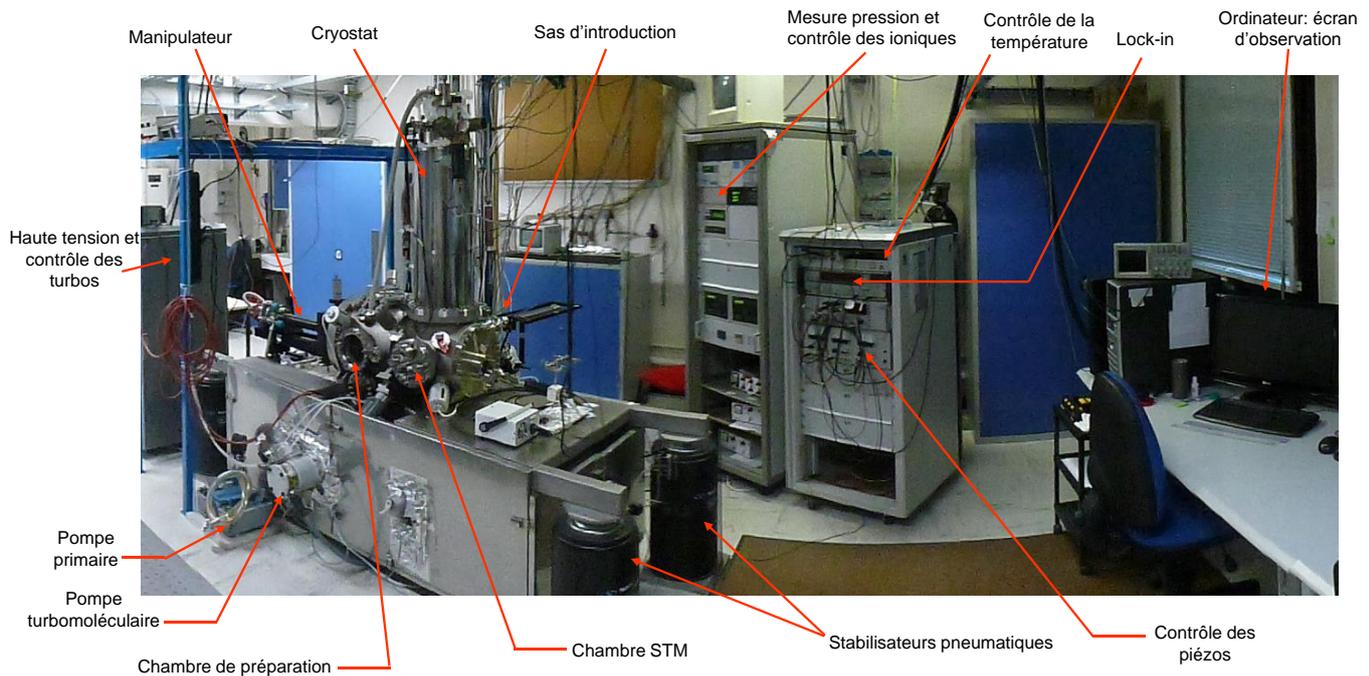


Fig. 1.4 : Photographie de la salle de manipe avec une description du dispositif expérimental STM-BT.

[6] Ultra High Vacuum

Le travail expérimental présenté dans ce manuscrit est réalisé à l'aide d'un microscope à effet tunnel sous ultra-vide (10^{-11} mbar) et à très basse température (9 K) (STM-BT^[7]) commercialisé par la société allemande *Createc*^[8] inspiré du modèle développé par G. Meyer¹⁵ (Fig. 1.4). Dans son microscope le système UHV se compose d'une chambre de préparation, d'une chambre STM et d'autre part par un sas. Les trois parties fonctionnent indépendamment et possèdent chacune leurs propres systèmes de pompage. Ce système est conçu afin de permettre l'introduction, la préparation et l'analyse des échantillons de manière fonctionnelle. Le contrôle de la qualité du vide est assuré par un spectromètre de masse connecté à la chambre de préparation. Le système dispose aussi d'un accès optique à la chambre STM qui permet de visualiser par des lunettes et une caméra l'introduction de la pointe et de l'échantillon. Ces accès optiques ont servi dans des expériences antérieures dans l'équipe nanosciences à la focalisation d'un faisceau laser sur une surface hydrogénée de silicium^{16,17}.

1.4.1. Système UHV

Les bâtis UHV du STM-BT sont composés d'une chambre de préparation (pression de base 5.10^{-11} Torr), d'un sas d'introduction rapide (pression $\sim 1.10^{-8}$ Torr) et d'une chambre STM (pression $< 8.10^{-11}$ Torr). La figure 1.5 montre un schéma représentatif de ce système¹⁸. Deux vannes à tiroir séparent la chambre de préparation du sas et de la chambre du STM. La vanne entre la chambre de préparation et le sas assure le maintien du vide lorsque le sas est mis à l'air pour l'introduction d'une pointe ou d'un échantillon. L'autre vanne entre la chambre de préparation et le STM évite la condensation des gaz ou molécules utilisés lors de la préparation sur le cryostat.

Pour atteindre les conditions de l'ultra-vide, trois systèmes de pompage successifs sont mis en place avant étuvage. Une pompe primaire sèche (Vacuugrand MD4, 33 m³/h) permet d'atteindre un vide primaire dont la pression est de 10^{-3} mbar. Une pompe turbo-moléculaire (Pfeifer-Balzers TPU 180 HM, 170 l/s) vient en deuxième lieu pour assurer un vide de $\sim 10^{-8}$ mbar dans les deux chambres de préparation et STM. Ensuite, le processus de l'étuvage est démarré pendant deux à cinq jours durant lequel le STM est chauffé à $T \leq 129^\circ\text{C}$. La fin de l'étuvage est suivie par le démarrage des pompes ioniques (meca 2000, 400 l/s) et un refroidissement progressif du STM. Une fois la température du STM atteint la température ambiante, la pompe turbo-moléculaire est arrêtée permettant l'obtention d'un vide de l'ordre de 10^{-11} mbar. Finalement, la basse température est assurée par l'azote et l'hélium liquides. Durant les scans de la surface, seules les pompes ioniques sont mises en marche pour limiter les vibrations mécaniques. Outre ces pompes ioniques, un sublimateur de titane est activé ponctuellement pour préserver la qualité du vide à la suite des opérations de préparation des échantillons ou dépôts des molécules/atomes.

- **Chambre de préparation** : Elle permet le nettoyage, la préparation et le stockage de l'échantillon et de la pointe. Le transfert de l'échantillon et de la pointe est assuré par un manipulateur. Le nettoyage est réalisé à l'aide d'un bombardement par un canon à électrons. La chambre de préparation contient aussi :

[7] STM à Basse Température

[8] www.createc.de

- Un bras manipulateur refroidit à l'hélium permettant de chauffer les échantillons et les pointes par chauffage résistif.
- Une vanne de fuite pour l'introduction des espèces gazeuses comme le dihydrogène.
- Un filament de tungstène pour l'hydrogénation de la surface de Si(100).
- Un évaporateur à deux creusets permettant de sublimer les molécules ou le cobalt.
- Un spectromètre de masse.
- **Chambre STM** : Elle abrite la tête du STM qui est isolée thermiquement et mécaniquement de l'extérieur. La chambre STM est entourée par des écrans thermiques qui protègent la tête STM. Une trappe escamotable permet l'accès au STM pour les changements de pointes et d'échantillons.
- **Sas d'introduction** : Il s'agit d'une petite chambre UHV avec un manipulateur qui permet le transfert des échantillons et des pointes dans la chambre de préparation.

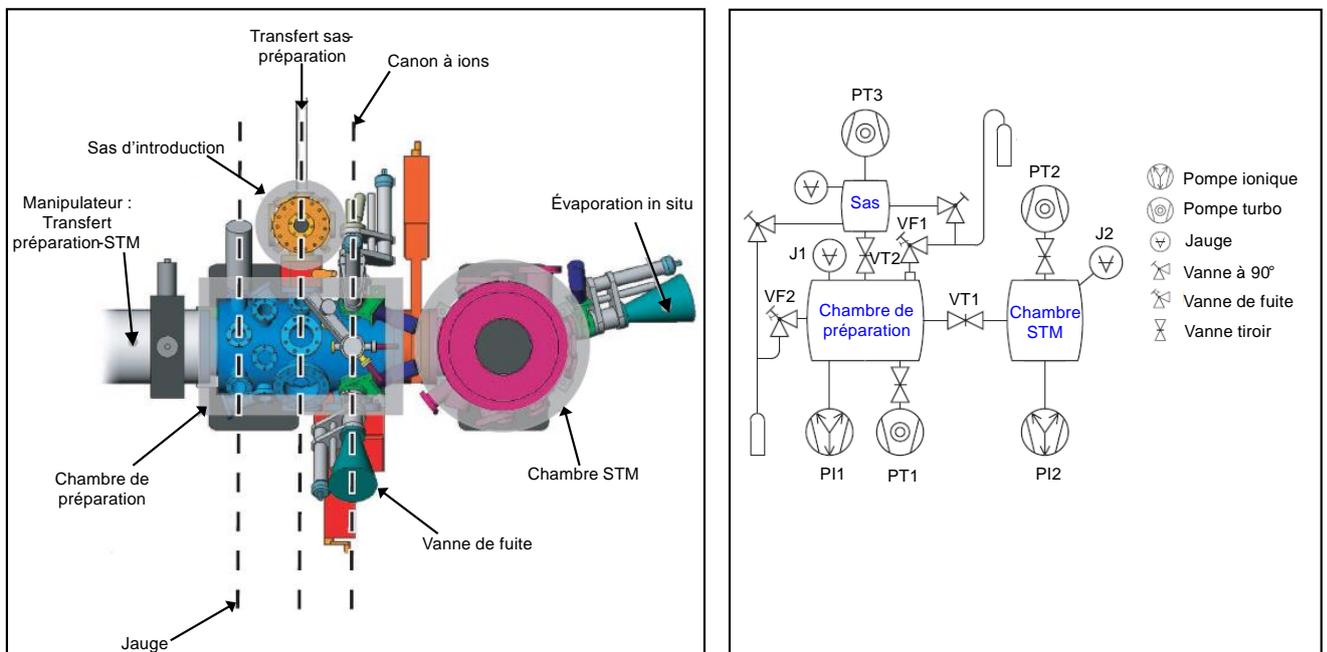


Fig. 1.5 : Description des principales composantes d'un système UHV (Images extraites de la référence [18]).

1.4.2. Scanners piézo-électriques et isolation acoustique

Comme le montre la figure 1.6, le scanner piézo-électrique utilisé dans notre STM-BT est de type Besocke inversé^{15,19} ayant une très bonne stabilité mécanique et permet de découpler les mouvements des axes X, Y de l'axe vertical Z. Il constitue l'élément central du microscope. Ce scanner comporte quatre tubes piézo-électriques : trois externes et un interne. Les piézo-électriques externes supportent la rampe sur laquelle est fixée la pointe. Tandis que le quatrième piézo-électrique assure les mouvements verticaux de la pointe selon l'axe Z. Dans ce scanner, la position de la surface reste fixe. Etant donné que les mouvements de la pointe s'effectuent avec une très grande précision, cela nécessite une stabilisation mécanique, de la tête STM :

celui-ci est protégé des vibrations par deux armatures stabilisées par un système de ressorts et par un système d'aimants permanents. D'autre part, l'ensemble de l'expérience est isolé des vibrations provenant du sol par des stabilisateurs pneumatiques (New port Stabilizer I-2000 Series) qui amortissent une grande partie du bruit acoustique ambiant.

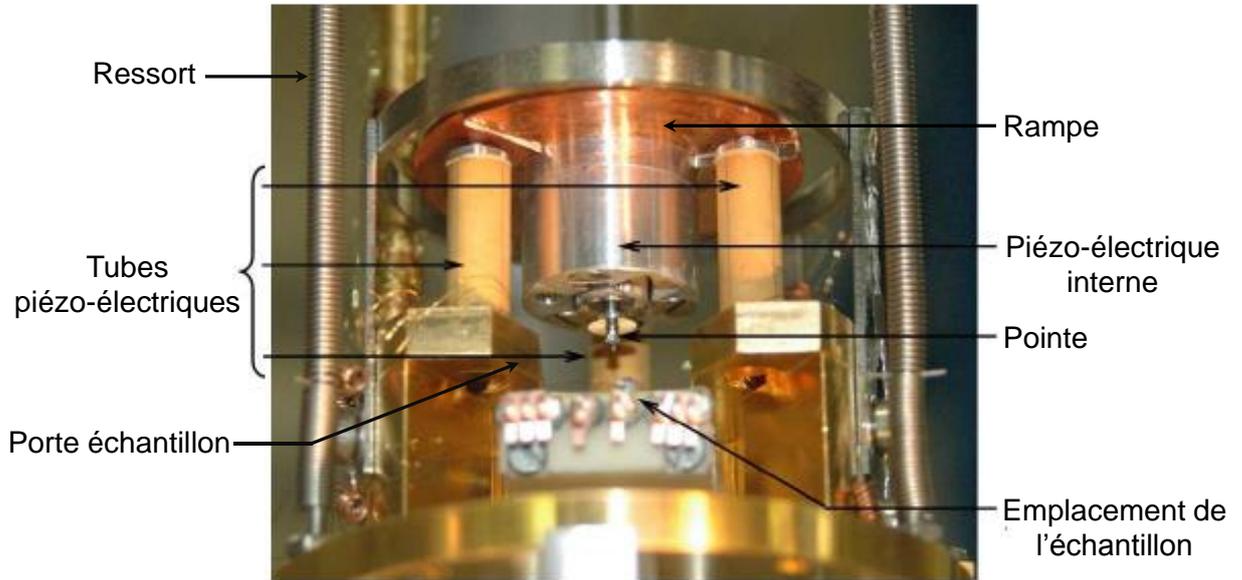


Fig. 1.6 : Photographie du scanner piézoélectrique.

Fig. 1.6 : Photographie du scanner piézoélectrique.

1.4.3. Cryogénie

Le travail à basse température implique la présence d'un système refroidissant cryogénique (Fig. 1.7). Dans le cas de notre STM, ce système comporte un cryostat d'hélium liquide²⁰ d'une capacité de 4 L entouré par un deuxième cryostat d'azote liquide d'une capacité de 14 L¹⁵. Comme le montre la figure 1.7, la chambre STM qui est suspendue sous le cryostat d'hélium est entourée par deux boucliers concentriques thermiques et antiradiations. Ils permettent principalement de diminuer le réchauffement du STM. En effet, le bouclier intérieur connecté directement au cryostat d'hélium est refroidi à 4 K. Par ailleurs, le bouclier externe fait en aluminium, fixé au cryostat d'azote est à une température de 77 K. Etant donné que l'autonomie en hélium est d'environ 55 heures alors que celle de l'azote est de 44 heures, il est donc indispensable de procéder régulièrement au remplissage des deux cryostats (environ tous les deux jours).

Dans ces conditions, la dérive thermique pour un STM est fortement réduite passant de 600 Å/h pour le STM à température ambiante à ~ 4 Å/h pour STM-BT montrant la grande stabilité thermique et mécanique de ce STM. D'autre part, le refroidissement cryogénique permet d'obtenir de très bonne qualité de vide dans l'enceinte confinée du STM. La température homogène de 5 K de l'ensemble du STM permet de figer les modes de vibration de la surface et de l'adsorbat. Ces conditions expérimentales sont cruciales pour notre étude. En effet, les

molécules adsorbées sur des substrats semi-isolants ou de très faible barrière de diffusion (\sim meV). Le quantum d'énergie vibrationnel à 5 K vaut $kT = 6.9 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$ et vaut $kT = 106.3 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$ à 77 K.

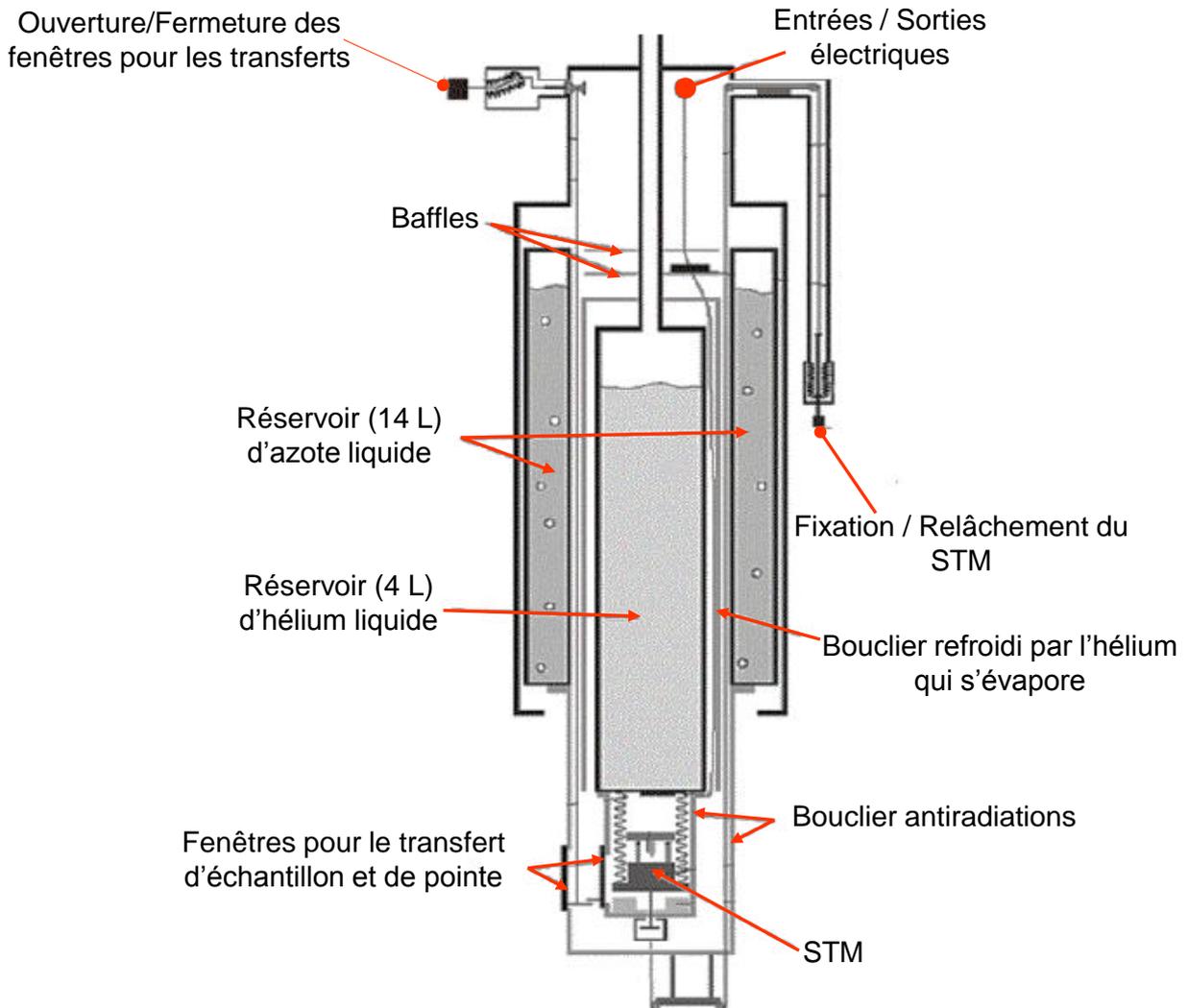


Fig. 1.7 : Représentation schématique du système de cryogénie.

1.4.4. Préparation des pointes

Les pointes métalliques utilisées lors de ce travail sont en tungstène (W). En effet, ce matériau s'avère un bon conducteur et perturbe peu la mesure du courant tunnel. De plus, le tungstène est inerte vis-à-vis du silicium (surface étudiée) et il se caractérise par une bonne rigidité favorisant une stabilité adéquate à la pointe²⁰.

Dans le cas de notre STM, il est crucial que la pointe soit la plus effilée possible avec la contrainte d'avoir une longueur bien précise qui est de l'ordre de 0.6 mm. En effet, le mouvement vertical de la pointe est limité par l'angle de la rampe qui impose une amplitude verticale maximale de 0.6 mm. En pratique, une lunette avec un réticule gradué est utilisée lors

de la fabrication de la pointe afin de contrôler la longueur de la pointe avec une précision de $\sim 100 \mu\text{m}$.

La méthode de fabrication des pointes consiste en une attaque électrochimique. Comme le montre la figure 1.8, l'extrémité d'un fil de tungstène est plongé dans un mélange de soude NaOH et de glycérol. L'attaque chimique est générée par des impulsions de tensions de 30 V appliquées entre la pointe et la solution. A la fin de cette procédure (d'une durée de $\sim 45 \text{ min}$), la pointe est rincée à l'eau déminéralisée, séchée à l'azote puis introduite dans la chambre de préparation via le sas d'introduction rapide. Ensuite, la pointe subit un dégazage par un chauffage direct puis un bombardement par faisceaux d'électrons. Pour cela, la pointe portée à une tension de 950 V est rapprochée pendant 20 à 30 s d'un canon à électrons. Cette procédure permet l'élimination des traces d'oxyde collées sur la pointe résultantes de la gravure. La fin du nettoyage est signalée par des remontées très faibles de la pression ($\sim 10^{-10} \text{ Torr}$) pendant le bombardement ce qui correspond à un nettoyage total de la pointe. Ensuite, la pointe est introduite dans la chambre STM.

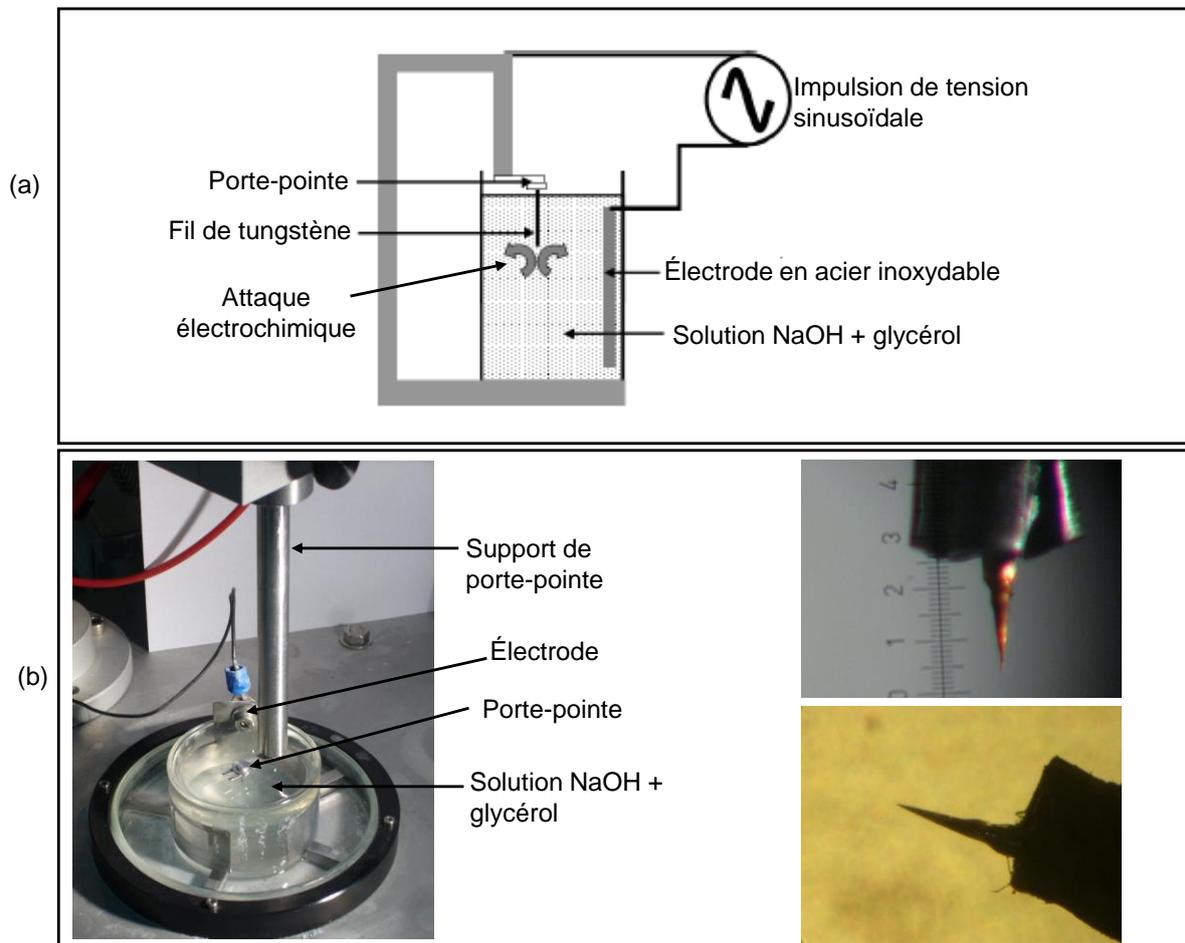


Fig. 1.8 : Préparation des pointes pour les expériences STM. (a) Schéma du montage expérimental pour la préparation par attaque électrochimique de la pointe en W. (b) Photographies d'une partie du montage dans laquelle une pointe est plongée dans la solution de soude ainsi que d'une pointe effilée.

Au cours de l'imagerie STM, on peut être confronté à des problèmes de qualité et de résolution de la pointe du STM. Ceci est le plus souvent lié à une pointe double ou à la présence de micro-pointes sans résolution fixées sur son apex. Cet effet est le plus souvent corrigé in-situ en soumettant la pointe à un processus de micro-structuration dans la surface de Si. Ce processus permet d'obtenir des micro-pointes de bonne qualité et de caractéristiques répétables.

1.5. Etude STM de la surface de Si(100)

1.5.1. Préparation de l'échantillon

Le silicium est un semi-conducteur ayant une structure cubique à face centrées similaire à celui du diamant²¹ avec un paramètre de maille de 5.43 Å. La reconstruction de la surface du cristal de silicium est symétrique où chaque atome possède quatre liaisons covalentes équivalentes avec ses quatre voisins (Fig. 1.9.a).

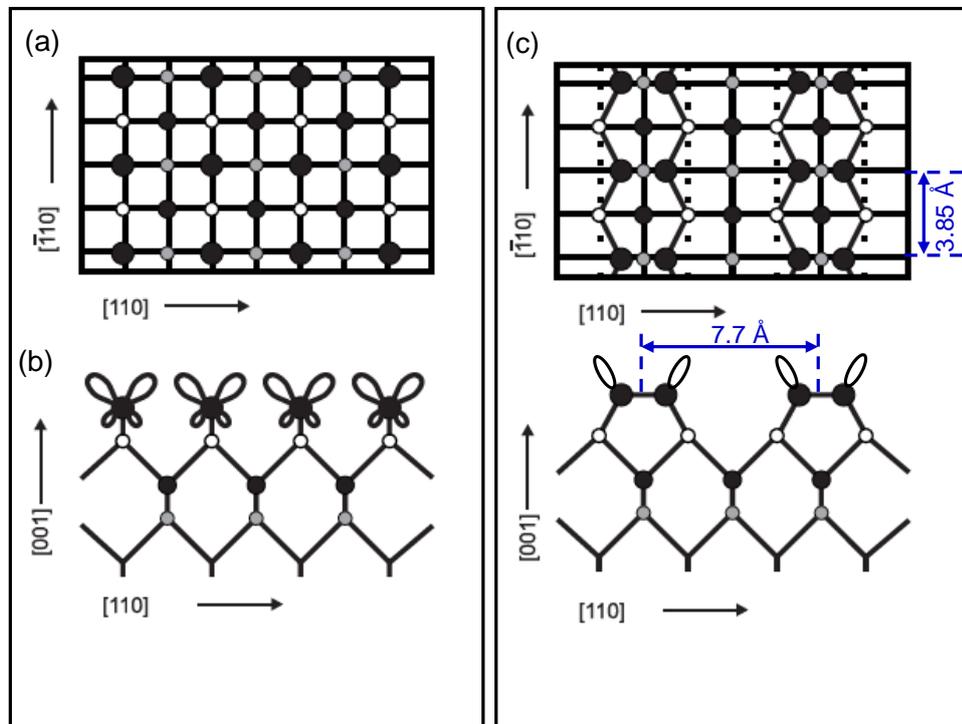


Fig. 1.9 : Schéma représentant la surface de Si(100) (a) et (b) avant la reconstruction et (c) après la reconstruction 2x1 du Si(100).

Le clivage du cristal selon une face particulière entraîne une brisure de la symétrie. Dans notre cas particulier, le clivage selon la facette (100) donne une structure où chaque atome de la surface possède deux liaisons pendantes qui sont extrêmement coûteuses en énergie (Fig. 1.9.b). Afin de réduire cette énergie, deux atomes de silicium voisins se lient entre eux en créant une liaison covalente pour former des dimères de Si. Ainsi, le nombre de liaisons pendantes est réduit par la formation de ligne de silicium dont l'orientation est orthogonale d'une terrasse à une autre (Fig. 1.9.c). La distance entre deux lignes de dimères de silicium vaut 7.7 Å et 3.85 Å entre deux dimères de Si.

L'étude détaillée de la surface de Si(100) avec une densité de défauts inférieure à 1 % nécessite de travailler avec un vide poussé^{22,23}. L'utilisation de la basse température implique l'usage d'échantillons de type n fortement dopés à l'Arsenic avec une résistivité $\rho \sim 5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ et une épaisseur de 250 μm . Ils sont préparés sous ultra-vide avec des pressions inférieures à 8×10^{-11} Torr. Selon la méthode suivante : Une fois introduit dans la chambre de préparation via le sas d'introduction rapide, l'échantillon de Si(100) est dégazé pendant ~ 12 heures à 650 °C par un chauffage résistif. On procède ensuite à une première série de 'flashes' par chauffage résistif également d'une durée de ~ 30 secondes à 1050 °C permettant l'élimination de la couche d'oxyde à la surface du Si. Une deuxième série de chauffage rapide d'une durée de ~ 5 secondes à 1150 °C permet de reconstruire la surface et d'éliminer les pollutions carbonées. Dans les deux séries, la descente en température est rapide jusqu'à 950 °C puis plus lente entre 950 °C et 750 °C afin d'optimiser la reconstruction 2×1 de la surface de Si. Une fois la surface reconstruite, l'échantillon de Si(100) est refroidi à ~ 12 K. Avec cette procédure, on réussit à obtenir un échantillon de très bonne qualité avec une densité de défauts inférieure à 1 %^{23,24}. Ces défauts sont majoritairement des dimères manquants.

1.5.2. Etude topographique de la surface de Si(100)

La figure 1.10.a montre une topographie STM des états occupés (- 1.5 V) de la surface de silicium propre obtenue selon la procédure décrite précédemment. On reconnaît sur cette topographie les lignes de dimères (LD) correspondant à l'imagerie des orbitales π des dimères de Si caractéristiques de la reconstruction (2×1) ²⁵.

La figure 1.10.b de la topographie des états inoccupés (+ 1.5 V) de la surface présente aussi des rangées claires mais qui correspondent à l'imagerie des orbitales anti-liantes σ^* des lignes de liaisons arrières (LLA) qui sont donc décalées par rapport à la topographie de la figure 1.10.a. Le premier profil issu de la figure 1.10.a selon la ligne L1 permet de déterminer la distance entre deux LD et qui vaut 7.7 Å²⁶ (Fig. 1.10.c). Le deuxième profil tracé selon L2 sur la figure 1.10.a permet la mesure de la distance entre deux dimères consécutifs qui est 3.85 Å²⁶ (Fig. 1.10.d), comme décrit sur la figure 1.9.

L'évolution de la topographie de la surface de Si(100) dans les états occupés et les états inoccupés sur des intervalles de tension larges est présentée par les figures 1.11.a et 1.11.b, respectivement. Cette zone de surface est choisie avec la présence d'une marche atomique comme repère topologique. Pour les états occupés, la corrugation de la surface est constante sur l'intervalle de tension [- 4.1 ; - 0.8] V. On reconnaît les LD et les LLA. Par ailleurs, on remarque une légère perturbation de la LD au bord de la marche pour des tensions supérieures à - 1.6 V (flèches blanches sur la figure 1.11.a) dû au tilt des dimères de Si.

En ce qui concerne les topographies des états vides, la corrugation de la surface varie énormément sur l'intervalle de tension [+ 0.5 ; + 4.0] V. Comme le montre la figure 1.11.b, la corrugation de la surface est visiblement faible mais encore mesurable dans l'intervalle [+ 4.0 ; + 3.0] V. Tandis que celle-ci diminue jusqu'à disparaître entre + 2.9 V et + 2.7 V. La gamme d'énergie [+ 2.4 ; + 1.0] V se caractérise par une augmentation de la corrugation où on peut clairement discerner les LD et les LLA. Cependant pour $V_s = + 0.8$ V, on note une nette dégradation de la corrugation de la surface qui se rétablit dans la gamme [+ 0.7 ; + 0.5] V. Ces dégradations de la corrugation des topographies STM ont été étudiées au cours de ma thèse et

font l'objet d'un article en préparation. Il s'agit ici d'états anti-corrugueux qui ne sont observés qu'à certaines énergies. Dans cet intervalle de tension, les topographies STM exhibent le tilt des dimères où la reconstruction de la surface semble varier entre $c(4 \times 2)$ et $p(2 \times 2)$. Etant donné que la reconstruction principale de Si(100) est $c(4 \times 2)$ ^{27,28}, Riedel et al.²⁵ explique ces variations par une interaction entre la pointe STM et la surface.

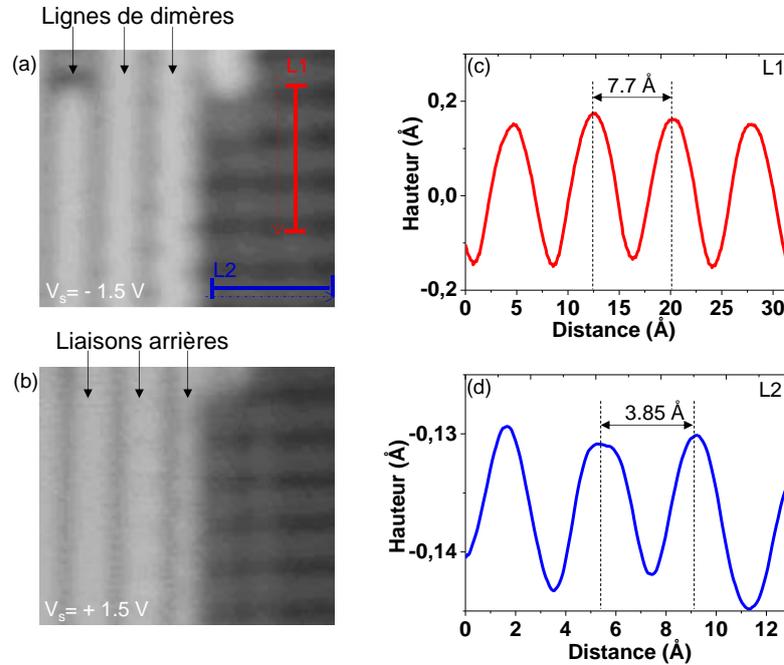


Fig. 1.10 : Topographies STM de la surface de Si(100) dans (a) les états occupés ($V_s = -1.5$ V) et (b) les états inoccupés ($V_s = +1.5$ V). Profils de hauteur apparente selon les lignes (c) L1 et (d) L2. Paramètres topographiques : $(4.1 \times 4.1 \text{ nm}^2)$ et 30 pA.

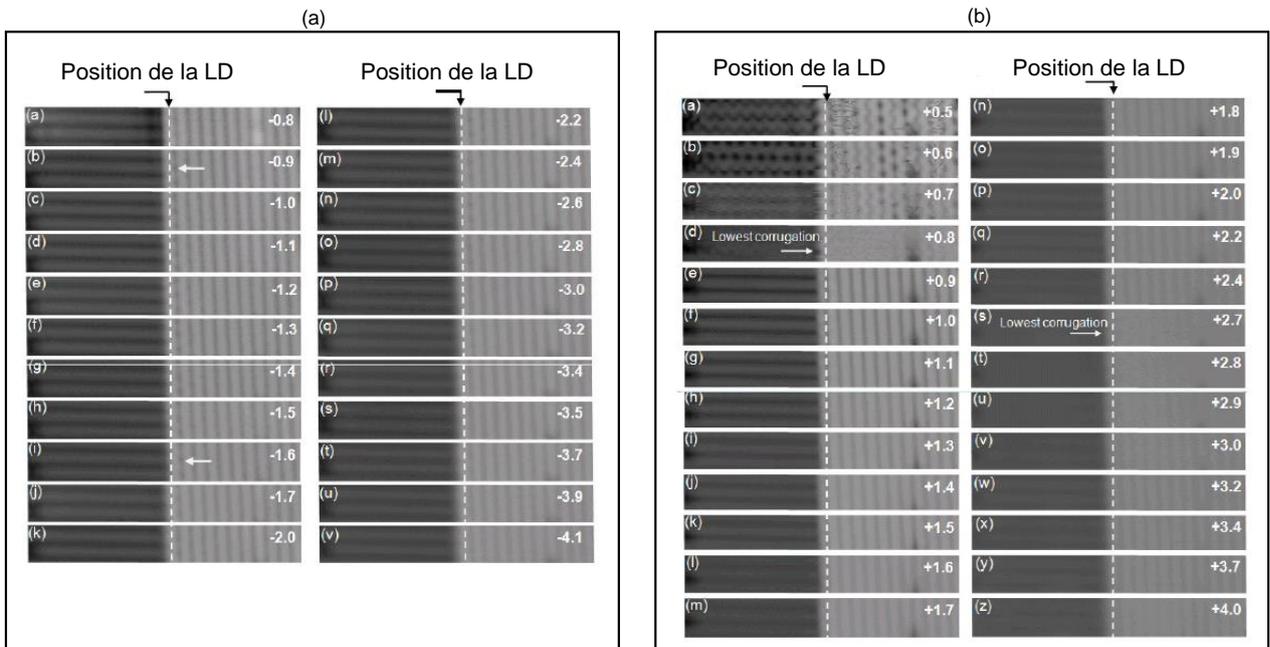


Fig. 1.11 : Evolution de la topographie STM de la surface de Si(100) en fonction de la tension d'imagerie dans (a) les états occupés et (b) les états inoccupés. Paramètres topographiques : $(16.9 \times 2.3 \text{ nm}^2)$ et 30 pA.

1.5.3. Étude spectroscopique de la surface de Si(100)

Afin de sonder la structure électronique de la surface de Si(100)-2x1, il est adéquat de réaliser une mesure de spectroscopie tunnel. La figure 1.12 montre une courbe de spectroscopie tunnel caractéristique de la surface de Si(100) en conformité avec ce qui est décrit dans la littérature^{29,30,31}. La bande interdite à la surface de Si(100) est mesurée ~ 1 eV. Elle est légèrement inférieure à celle du volume du cristal de silicium qui est de l'ordre de 1.2 eV. La répartition électronique se distingue par la présence des orbitales σ et π dans les états occupés qui assurent la cohésion des dimères de silicium. Egalement, les états inoccupés révèlent la présence des orbitales π^* des liaisons pendantes et σ^* des liaisons arrières qui relient les atomes de silicium de la surface à ceux de la deuxième couche.

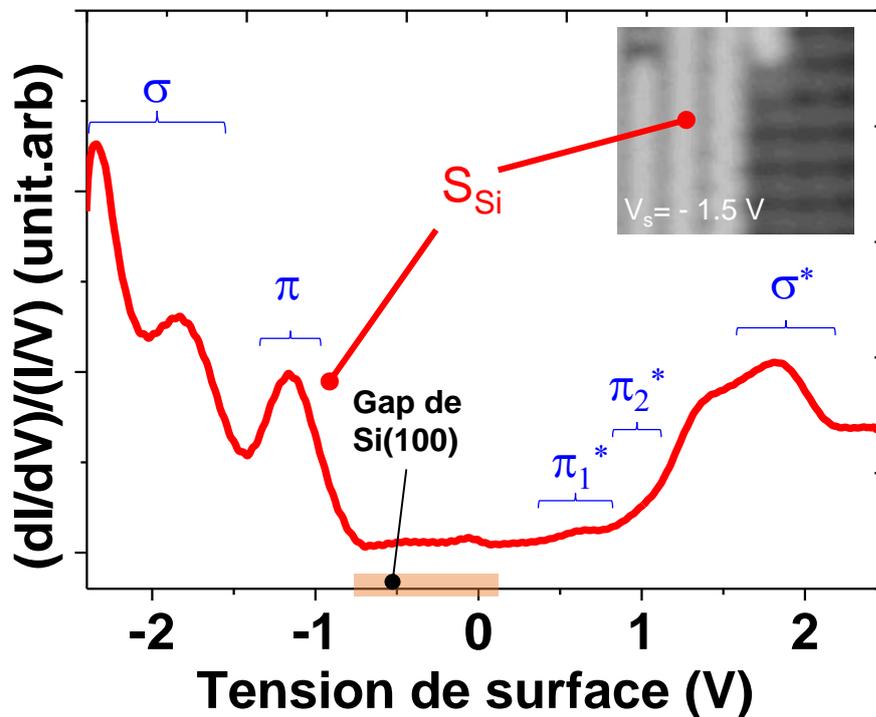


Fig. 1.12 : Spectroscopie STS caractéristique de la surface propre de Si(100).

1.6. Étude STM de la surface hydrogénée de Si(100):H

1.6.1. Procédure de passivation du Si(100) par l'hydrogène

L'hydrogénation est une technique utilisée qui permet le découplage électronique d'un adsorbat (en particulier les molécules) en évitant la réactivité chimique entre la surface de Si(100) et l'adsorbat. De ce fait, les surfaces de silicium hydrogénées sont moins réactives que le Si(100)-2x1.

Dans nos conditions de travail (UHV), la méthode utilisée pour l'hydrogénation consiste en l'introduction de H_2 via une vanne de fuite dans la chambre de préparation. Un filament de tungstène assure l'excitation des molécules de H_2 par courant électronique. Afin d'effectuer l'hydrogénation de la surface de Si(100) dans les bonnes conditions, il est nécessaire de respecter différentes étapes. Dans un premier temps, il est crucial d'éteindre la ligne de gaz et la

pompe turbomoléculaire de la chambre de préparation (130 °C). Après l'étuvage, la ligne de gaz est purgée afin d'évacuer le reste des impuretés. Puis, le filament de tungstène est chauffé avec un courant de 4.2 A afin d'atteindre les températures de l'émission thermoionique (~ 1650 °C). Cette étape est suivie par une reconstruction de la surface de Si comme décrit précédemment. Une fois la reconstruction achevée l'échantillon est maintenu à 385 °C et est placé à environ à 2.5 cm du filament avec un angle de 45° (Fig. 1.13). Dès lors, il est possible d'introduire le dihydrogène (pureté 99.99 %) dans la ligne de gaz à 1.2 bar. Celui-ci est introduit à travers la vanne de fuite dans la chambre de préparation. Lorsque la pression atteint $2 \cdot 10^{-6}$ Torr, un courant de 4 A est appliqué au filament de tungstène. Ainsi, le dihydrogène excité entre en collision avec la surface de Si sur laquelle il se dissocie. Après une exposition de 680 Langmuir, la procédure d'hydrogénation est achevée et la vanne de fuite est fermée. Le dihydrogène résiduel dans la chambre de préparation est évacué par la pompe turbomoléculaire. Après 20 minutes, l'échantillon est refroidit à ~ 12 K avant son transfert dans la chambre STM.

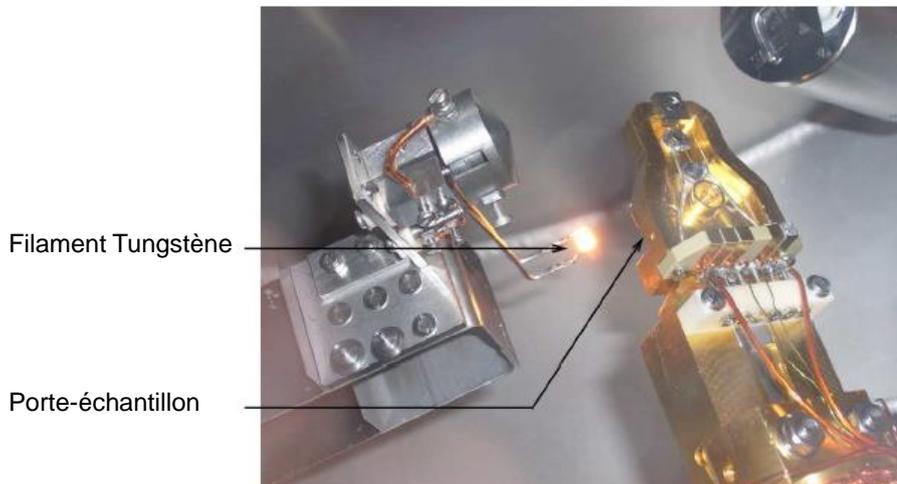


Fig. 1.13 : Photographie de la chambre de préparation du STM-BT pendant la procédure de l'hydrogénation.

1.6.2. Etude topographique et spectroscopique de la surface de Si(100):H

Les figures 1.14.a et 1.14.b montrent deux topographies STM de la surface de Si(100):H dans les états occupés et inoccupés, respectivement. On constate que la reconstruction principale de cette surface est 2×1 ^{32,33,34,35}. On distingue les rangées claires correspondantes aux lignes de dimères (LD) et des rangées sombres relatives aux lignes de liaisons arrières (LLA) du Si(100):H. On note ici qu'il n'y a plus de contraste entre les états occupés et inoccupés (Fig. 1.14.a et 1.14.b) contrairement au Si propre. Au cours de nos expériences, grâce à un meilleur contrôle de la température, nous avons réussi à obtenir des échantillons passivés avec très peu de défauts, notamment le mélange entre les phases 2×1 et 3×1 ^{32,34,36}.

Il est possible de désorber complètement l'hydrogène sur une zone bien déterminée de la surface de Si(100):H. En effet, une zone sélectionnée est imagée à une tension de surface de 6 V et un courant tunnel de l'ordre de 200 pA. Le retour aux conditions d'imagerie initiales (-2.5 V et 62 pA) révèle une aire de taille 20 x 20 nm² et dont le contraste est plus grand que la surface de Si:H (Fig. 1.14.c). Celle-ci correspond à une zone déshydrogénée dont les

caractéristiques sont identiques à la surface propre de Si(100). Ces zones déshydrogénées sont utilisées pour les micro-structurations de la pointe STM.

La figure 1.14.d montre une courbe dI/dV de la surface de Si:H. On constate tout d'abord que la bande interdite est augmentée par rapport à celle du Si(100)-2x1 ; elle vaut 2.0 eV. De fait, on note clairement la disparition de la densité d'états correspondantes aux orbitales π et π^* . Une étude spectroscopique détaillée de cette surface a été réalisée précédemment³¹.

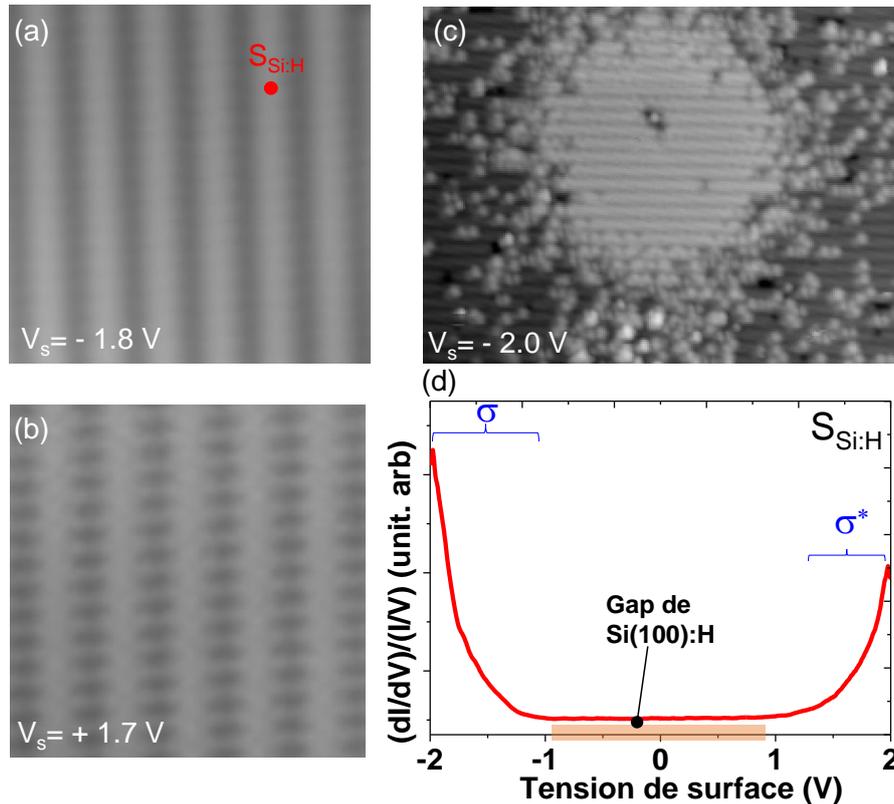


Fig. 1.14 : (5.5×5.5 nm²) Topographies STM de la surface hydrogénée de Si(100):H dans (a) les états occupés ($V_s = -1.8$ V, $I_t = 23$ pA) et (b) les états inoccupés ($V_s = +1.7$ V, $I_t = 37$ pA). (c) (28.5×28.5 nm²) Topographie STM d'une zone déshydrogénée ($V_s = -2.0$ V, $I_t = 23$ pA). (d) Spectroscopie STS caractéristique de la surface hydrogénée de Si(100):H.

1.6.3. Création des liaisons pendantes

Grâce à l'outil STM, il est possible de faire de la lithographie à l'échelle atomique sur la surface de silicium hydrogénée^{37,38}. Ceci permet de désorber un seul atome d'hydrogène à la fois sur un dimère complètement hydrogéné. Pour cela, la pointe STM doit être positionnée avec précision au-dessus de l'atome d'hydrogène à désorber (point rouge sur la figure 1.15.a). Ensuite, une impulsion de tension de +2.5 V est appliquée sur la surface et la boucle de rétroaction reste ouverte lors de ce pulse. La figure 1.15.c présente une trace de courant enregistré des différentes étapes. Il en résulte ainsi la création d'une liaison pendante sur le dimère de Si:H qui traduit la rupture de la liaison Si-H (Fig. 1.15.b).

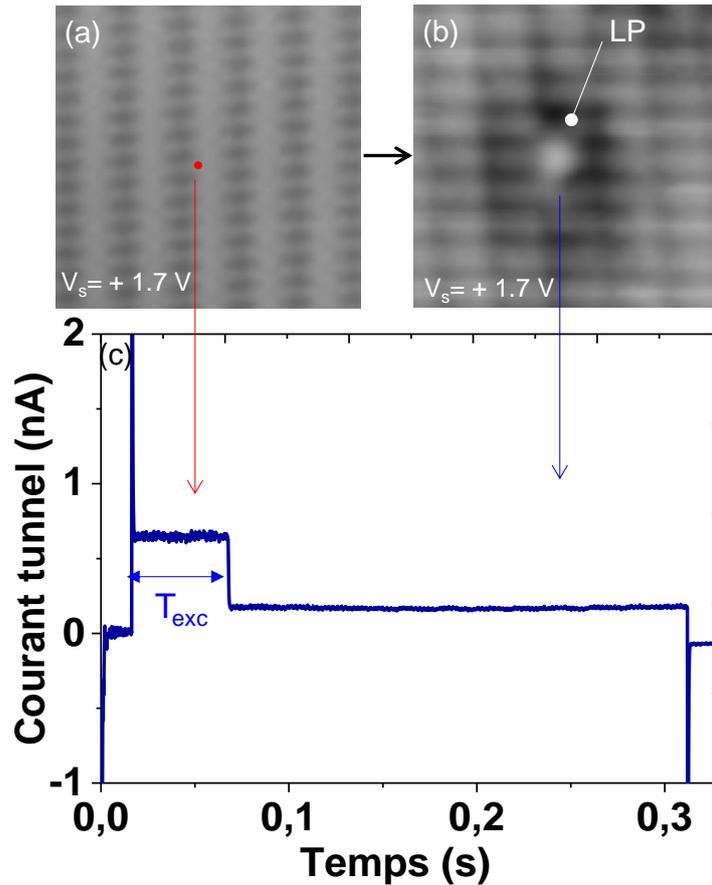


Fig. 1.15 : (a) Topographie STM de la surface hydrogénée de Si(100):H avant l'impulsion électronique. Le point rouge désigne la position de l'apex de la pointe. (b) Topographie STM de Si(100):H après l'excitation qui révèle la création d'une liaison pendante (LP). (c) Le trace de courant enregistré lors de l'excitation de l'atome d'hydrogène à désorber. Paramètres topographiques : $(5.5 \times 5.5 \text{ nm}^2)$, $V_s = + 1.7 \text{ V}$ et $I_t = 37 \text{ pA}$.

1.7. Technique de dépôt utilisé

Lors de cette thèse, la méthode de dépôts des nano-objets (atomes de Co, molécules de Co-TPP) consiste en leur sublimation dans la chambre UHV. Cette technique permet de préserver à la fois les nano-objets déposés et la surface de l'échantillon. La sublimation des nano-objets est réalisée par une cellule de Knudsen^[9] en graphite constituée de deux creusets de forme conique en nitrure de bore pyrolytique (PBN) (Fig. 1.16).

Le choix de ce matériau (i.e. PBN) est basé sur sa grande capacité thermique, sa stabilité et sa résistance aux chocs thermiques. De plus, leur forme favorise une intensité de flux d'évaporation des espèces sur la surface de l'échantillon. Les deux creusets isolés thermiquement par un système de refroidissement à l'eau doivent être préalablement dégazés pendant environ 12 heures pour éliminer les traces d'eau. Lors du dépôt, le taux d'évaporation est préalablement calibré à l'aide d'une microbalance à quartz qui est placée à une distance du four identique à celle de l'échantillon. La température des creusets est maintenue constante pendant le dépôt grâce à un système de thermocouple.

[9] Le modèle de cette cellule est : DCS 40-2x1-14xS de MBE-Komponenten

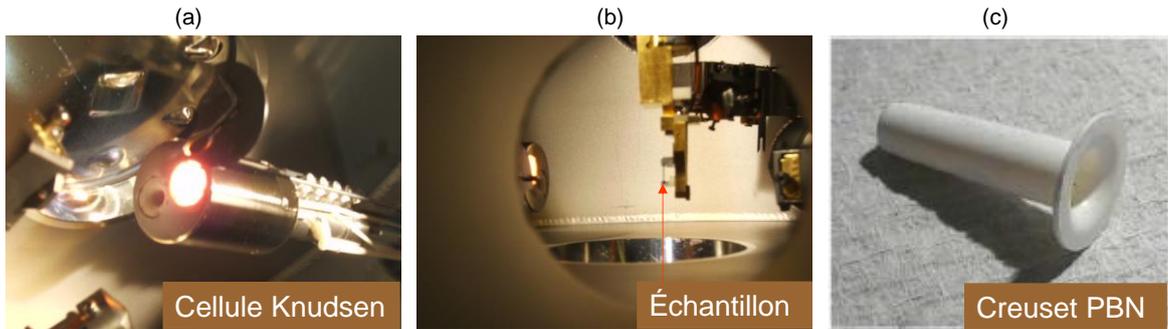


Fig. 1.16 : Procédure du dépôt par sublimation directe d'atomes ou de molécules sur la surface de Si(100). (a) et (b) Photographies de la chambre de préparation pendant le dépôt. (c) Photographie d'un creuset PBN.

1.8. Méthodes de manipulation des nano-objets

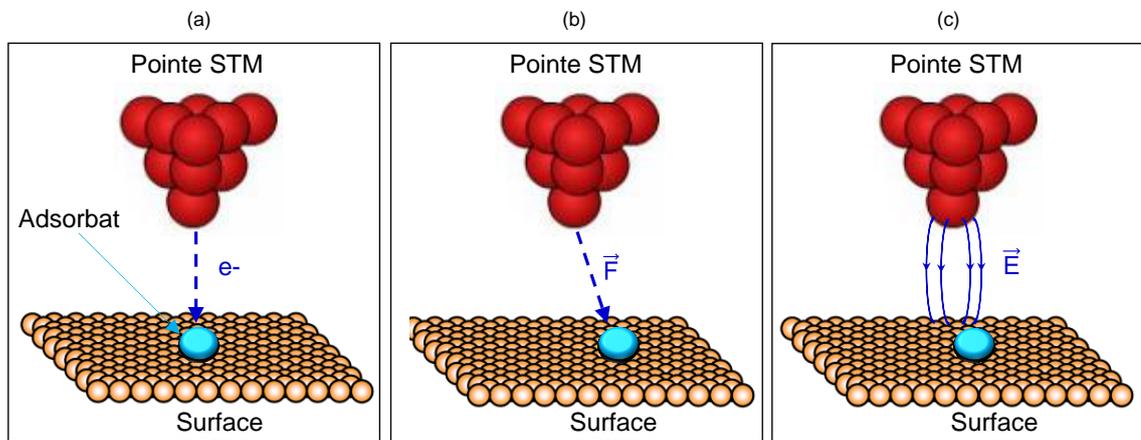


Fig. 1.17 : Les différentes manipulations des nano-objets. (a) Manipulation verticale (b) Manipulation latérale. (c) Manipulation induite par l'action d'un champ électrique confiné sous la pointe STM.

Le STM a démontré depuis les travaux de Eigler et al.³⁹ son incroyable capacité à manipuler précisément des adsorbats atomiques ou des molécules individuelles sur des surfaces métalliques ou semi-conductrices^{40,41}. Pour cela, plusieurs techniques de manipulation ont été développées⁴². La figure 1.17 présente les schémas des trois grandes familles de techniques de manipulation assistées par la pointe STM.

La première (Fig. 1.17.a) repose sur les excitations électroniques locales assurées par les électrons tunnels^{43,44}. Cette méthode connue aussi par la manipulation verticale est largement utilisée dans nos travaux pour exciter les adsorbats de Co et les molécules de Co-TPP sur la surface de Si(100) (C.f. chapitre 2 et chapitre 4). La deuxième est basée sur les forces à longues portées (Van der Waals) attractives ou répulsives (en fonction de la polarisation de la jonction tunnel) établies entre la pointe STM et l'adsorbat (Fig. 1.17.b). Cette méthode est le plus souvent exploitée lors des manipulations latérales, et qui est largement utilisée pour manipuler les molécules fonctionnalisées sur les surfaces métalliques^{41,45,46}. Etant donné que cette manipulation nécessite des faibles distances avec l'adsorbat, elle trouve ses limites avec les systèmes chimisorbés qui exigent de grandes énergies pour casser les liaisons covalentes.

Les manipulations latérales peuvent être utilisées sur des systèmes physisorbés qui ne nécessitent pas d'énergies élevées. Une description détaillée de la procédure employée pour manipuler les molécules de Co-TPP sur la surface hydrogénée de Si(100):H est présentée au chapitre 6. Finalement, les manipulations des adsorbats peuvent également être induites par l'action d'un champ électrique confiné sous la pointe STM⁴⁷ (Fig. 1.17.c). Les processus physiques induits sont souvent combinés aux deux premières méthodes. Des travaux récents ont montré qu'une méthode combinant les excitations électroniques et le champ électrostatique permet de diriger la diffusion⁴⁴.

1.9. Conclusion

Ce chapitre, qui introduit les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse n'est pas exhaustif car il ne présente pas les aspects quotidiens de l'expérience (remplissage des cryostats, traitement du bruit électronique, vibrations,...).

On s'attardera d'avantage à évoquer les différents aspects expérimentaux qui pourraient améliorer, dans le futur, les études scientifiques similaires à celles menées au cours de cette thèse.

L'étude des systèmes en faibles interactions avec les surfaces étudiées implique l'utilisation de très faibles courants tunnels ce qui diminue le rapport signal sur bruit. L'amélioration de la détection du courant tunnel ou l'utilisation d'une tête combinée STM/AFM pourrait être un avantage.

L'étude de dispositifs comme évoqués dans ce manuscrit à travers des structures moléculaires couplées vise à terme l'utilisation d'un microscope à effet tunnel multi-pointes afin de réaliser des mesures précises.

Bibliographie du chapitre 1

- ¹ I. Giaever, Phys. Rev. Lett. **5**, 147 (1960)
- ² G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982)
- ³ G. Binning, and H. Rohrer, Rev. Mod. Phys. **59**, 615 (1987)
- ⁴ G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, et E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983)
- ⁵ C. C. Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe, *Mécanique quantique I*, volume Tome I, Hermann (1997)
- ⁶ J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961)
- ⁷ G. Hormandinger, Phys. Rev. B **49**, 13897 (1994)
- ⁸ A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, et C. D. Chen, Phys. Rev. B **31**, 2602 (1985)
- ⁹ N. Lang, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986)
- ¹⁰ M. Berthe “*Electronic Transport in Quantum Confined Systems*”, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille (2007)
- ¹¹ J. A. Stroschio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **57**, 2579 (1986)
- ¹² J. A. Stroschio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **57**, 2579 (1986)
- ¹³ V. A. Ukraintsev, Phys. Rev. B **53**, 11176 (1996)
- ¹⁴ O. Marti, G. Binning, H. Roher, and H. Salemink, Surface Science **181**, 230 (1987)
- ¹⁵ G. Meyer, Rev. Sci. Instrum. **67**, 2960 (1996)
- ¹⁶ D. Riedel, R. Delattre, A. G. Borisov, and T. V. Teperi, Nano Lett. **10**, 3857 (2010)
- ¹⁷ D. Riedel, J. Phys. Condens. Matter. **22**, 264009 (2010)
- ¹⁸ Laura Claude, ‘*Construction d'un Microscope à Effet Tunnel à Basse Température et Études D'impuretés Magnétiques en Surfaces*’, Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2005)
- ¹⁹ K. Besocke, Surface Science **181**, 145 (1987)
- ²⁰ U. Weierstall, Science of Microscopy, Chapter 17, 1070-1138 (2007)
- ²¹ S. M. Sze, ‘*Physics of Semiconductor Devices*’, Wiley-Interscience
- ²² D. Riedel, M. Lastapis, M. G. Martin, and G. Dujardin, Phys. Rev. B **69**, 121301 (2004)
- ²³ F. Chiaravalloti, D. Riedel, G. Dujardin, H. P. Pinto, and A. S. Foster, Phys. Rev. B **79**, 245431 (2009)
- ²⁴ F. Chiaravalloti, G. Dujardin, D. Riedel, H. P. Pinto, A. S. Foster, Phys. Rev. B **84**, 155433 (2011)
- ²⁵ D. Riedel, M. Lastapis, M. G. Martin, and G. Dujardin, Phys. Rev. B **69**, 121301 (2004)
- ²⁶ G. Nisbet, C. L. Lamont, M. Polcik, R. Terborg, D. I. Sayago, M. Kittel, J. T. Hoelt, R. L. Toomes, and D. P. Woodruff, J. Phys. Condens. Matter. **20**, 304206 (2008)
- ²⁷ K. Sagisaka, M. Kitahara, D. Fujita, G. Kido, and N. Koguchi, Nanotechnology **15**, S371 (2004)
- ²⁸ Y. J. Li, H. Nomura, N. Ozaki, Y. Naitoh, M. Kageshima, Y. Sugawara, C. Hobbs, and L. Kantorovich, Phys. Rev. Lett. **96**, 106104 (2006)

- ²⁹ H. Okada, Y. Fujimoto, K. Endo, K. Hirose, Y. Mori, Phys. Rev. B **63**, 195324 (2001)
- ³⁰ M. Dubois, L. Perdigoa, C. Delerue, G. Allan, B. Grandidier, D. Deresmes, D. Stiévenard, Phy. Rev. B **71**, 165322 (2005)
- ³¹ A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, P. Sonnet, Phys. Rev. B **80**, 245434 (2009)
- ³² X. R. Qin, and P. R. Norton, Phys. Rev. B **53**, 11100 (1996)
- ³³ E. J. Buehler, and J. J. Boland, Surface Science **425**, L363 (1999)
- ³⁴ Y. Suwa, S. Matsuura, M. Fujimori, S. Heike, T. Onogi, H. Kajiyama, T. Hitosugi, K. Kitazawa, T. Uda, and T. Hashizume, Phys. Rev. B **90**, 156101 (2003)
- ³⁵ A. J. Mayne, D. Riedel, G. Comtet, and G. Dujardin, Prog. Surf. Sci. **81**, 1 (2006)
- ³⁶ A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, P. Sonnet, Phys. Rev. B **78**, 165302 (2008)
- ³⁷ J. W. Lyding, K. Hess, G. C. Abeln, D. S. Thompson, J. S. Moore, M. C. Hersam, E. T. Foley, J. Lee, Z. Chen, S. T. Hwang, H. Choi, Ph. Avouris, and I. C. Kizilyalli, Appl. Surf. Sci. **130**, 221 (1998)
- ³⁸ L. Soukiassian, A. J. Mayne, M. Carbone and G. Dujardin, Phys. Rev. B **68**, 035303 (2003)
- ³⁹ D. M. Eigler, and E. K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990)
- ⁴⁰ A. J. Mayne, and G. Dujardin, '*Atomic and Molecular Manipulation*', Elsevier Science, Volume **2** (2011)
- ⁴¹ I. Swart, T. Sonnleitner, J. Niedenführ, and J. Repp, Nano Lett. **12**, 1070 (2012)
- ⁴² S. –W. Hla, '*STM Single Atom/Molecule Manipulation and Its Application to Nanoscience and Technology*', J. Vac. Sci. Tech. (in press) (2005)
- ⁴³ W. Ho, J. Chem. Phys. **117**, 11033 (2002)
- ⁴⁴ H. Labidi, Ph. Sonnet, and D. Riedel, J. Phys. Chem. C **117**, 13663 (2013)
- ⁴⁵ L. Bartels, G. Meyer, and K. –H. Rieder, Phy. Rev. Lett. **79**, 697 (1997)
- ⁴⁶ L. Gross, K. –H. Rieder, F. Moresco, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, and C. Joachim, Nature Mat. **4**, 892 (2005)
- ⁴⁷ J. A. Stroscio, and D. M. Eigler, Science **254**, 1319 (1991)

Chapitre 2

Réactivité du cobalt avec la surface de silicium Si(100)-2x1 à basse température (12 K)

2.1. Introduction

Depuis près de 50 ans, le silicium est considéré comme le matériau régnant sur le monde de la microélectronique¹. Il constitue l'élément principal pour la fabrication de la majeure partie des composants électroniques. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, le silicium contribue considérablement à l'amélioration des performances de l'électronique intégrée notamment à travers les technologies CMOS^[1]². Plus récemment, les progrès accomplis en matière de complexités des circuits intégrés ne cesseront de croître grâce notamment à la miniaturisation des transistors. Ainsi, la réduction de la taille des transistors³ couplée à l'utilisation de nouveaux matériaux (alliages métal/silicium, diélectriques) et de nouvelles techniques de fabrication (tel que le procédé de Salicide^[2])⁴ amènent à l'émergence d'autres défis d'intégration pour les futures applications nanométriques (microprocesseurs, micro-ordinateurs,...). Dans ce cadre, les siliciures, introduits dans les années 1970, ont constitué un intérêt pour la physique des surfaces. L'axe de recherche dans ce domaine s'avère un système idéal puisqu'il permet d'appréhender aussi bien des problèmes de la physique fondamentale que des problèmes liés à l'industrie de la micro-électronique. En effet, l'utilisation des siliciures est particulièrement intéressante d'un point de vue technologique de part leur faible résistivité électrique (entre 15 et 150 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) et leur grande stabilité thermique nécessaires à la réalisation des contacts et des interconnexions dans un transistor⁵. Ainsi, le contrôle de la fabrication des contacts métalliques sur des surfaces suscitent toujours un grand intérêt et sont d'une importance cruciale dans diverses technologies telles que la microélectronique¹, la photonique^{6,7}, la spintronique^{8,9,10} et plus récemment l'électronique moléculaire ascendante^{11,12,13,14}. La réalisation des contacts métalliques sur des surfaces semi-conductrices implique donc la formation initiale de sites de nucléation liés aux différentes phases de siliciuration¹⁵. Afin de concevoir des dispositifs à l'échelle nanométrique, le contrôle de la fabrication de tels contacts métalliques est particulièrement important notamment lorsqu'il s'agit de films minces dont la taille et l'épaisseur sont inférieures à quelques dizaines de nanomètres^{16,17}. Cette technologie est toute particulièrement adoptée aux structures des transistors MOSFET^[3]. Par conséquent, de nombreuses recherches se sont axées sur le contrôle de la fabrication des films minces de siliciures avec des métaux de transition¹⁸ 3d (Ti, Er, Ni, ou Co)^{19,20,21,22} ou 5d (Ir, Pt, ou Au)^{23,24}. Dans ce cadre, la croissance de nanostructures de siliciures de cobalt sur la surface de Si(100) a suscité un intérêt scientifique considérable au cours des dernières années en raison de leurs propriétés électroniques intéressantes : faible résistivité (1.4 – 17 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) nécessaire pour les

[1] Complementary Metal Oxide Semiconductor

[2] Self-aligned Silicide

[3] Transistor à effet de champ à grille isolée (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)

contacts ohmiques et les interconnexions, une constante de réseau (5.365 Å) très proche de celle du silicium (5.43 Å)^{25,26,27} et une faible température de formation (~ 620 °C)²⁸ par rapport aux autres siliciures. Cette température de formation est relative à la transition de la phase CoSi à la phase CoSi₂ lors d'un recuit, à partir du diagramme de phase alliant la réaction d'un film mince de cobalt avec un substrat de Si²⁸. Il a été observé lors de la croissance de couches ultra-minces de cobalt sur une surface de silicium suivie de plusieurs recuits la formation de trois phases de siliciure de cobalt thermodynamiquement stables : Co₂Si, CoSi et CoSi₂. Ces siliciures ont été largement étudiés grâce à leurs propriétés électriques remarquables^{29,30} et notamment leurs propriétés magnétiques³¹. Ainsi, le contrôle de la fabrication des films minces de siliciure de cobalt ouvre une alternative pour l'étude et le contrôle des prémisses de la siliciuration. Il s'agit dans ce cas d'étudier l'adsorption d'un faible taux de couverture du Co (< 0.1 MC^[4]) sur la surface du Si(100)-2x1.

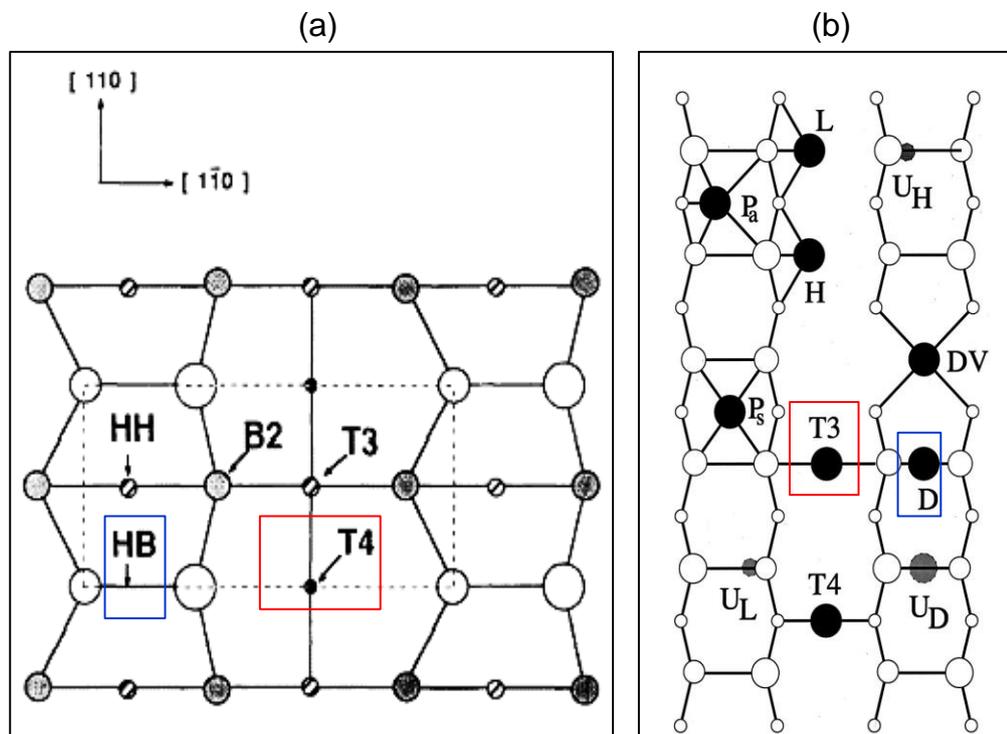


Fig. 2.1 : Schémas des différents sites d'adsorption du Co sur le Si(100) décrits dans la littérature. (a) Figure issue de la référence [32] et (b) Figure issue de la référence [25].

Une littérature très riche à ce sujet permet d'identifier les positions initiales des atomes de Co sur la surface de Si(100)-2x1 par différentes techniques expérimentales^{33,34}. Les premières études sont réalisées par Meyerheim et al.³³ à température ambiante en utilisant les

[4] Monocouche

techniques EXAFS^[5] suivies par des analyses AES^[6] et LEED^[7]. Ils révèlent que le Co, dont le taux de couverture est de 0.5 MC, occupe des positions atomiques à la surface suivant l'axe [110] des lignes de dimères de silicium. Au-delà de cette quantité adsorbée, le Co diffuse en subsurface et occupe des sites interstitiels. Ces observations sont confirmées aussi par des études postérieures qui utilisent d'autres techniques expérimentales telles que la spectroscopie de photoémission^{35,36} et la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford³⁷. Cependant, Cho et al.³⁸ mettent en évidence dans les mêmes conditions que le Co s'adsorbe au-dessus du dimère du Si(100) et occupe les sites d'adsorption connus par T4 et HB (voir figure 2.1.a). Par ailleurs ces sites s'avèrent les plus instables à partir du calcul DFT^[8] ²⁵ (voir figure 2.1.b). Il est à noter que les sites T4 et HB observés expérimentalement correspondent aux sites définis ultérieurement par T3 et D tels que décrits par le calcul DFT (Fig. 2.1). Grâce au développement des techniques STM, la caractérisation de la surface en présence de Co a pris une autre dimension. On s'aperçoit qu'une large gamme de travaux permet la description des prémisses de la siliciuration à température ambiante. En particulier, Choi et al.²⁶ étudient les sites d'adsorption de 0.04 MC de Co avec la surface de Si(100)-2x1 maintenue à température ambiante. Leurs observations STM montrent que l'adsorption du Co entraîne particulièrement la formation des sites interstitiels en subsurface et plusieurs défauts de surfaces tels que les dimères vacants (DV). Ces dimères vacants proviennent de la diffusion du Co en subsurface du Si(100). Cette étude expérimentale est combinée avec un calcul DFT qui permet de décrire les différentes configurations possibles du Co adsorbé sur le Si(100). Il s'avère que les sites d'adsorption en subsurface, en particulier le site symétrique U_D, sont plus stables que les sites adsorbés au-dessus de la surface de Si. Ceci est cohérent avec les autres études théoriques antérieures^{25,27}. Par ailleurs, une étude très récente élaborée par Ramalingam et al.³⁹ révèle que les configurations asymétriques en subsurface (i.e. U_L et U_H) sont beaucoup plus probables (72 %) que la configuration symétrique U_D (28 %). L'origine de cette différence provient essentiellement, selon les auteurs, de la qualité et de la reconstruction initiale de la surface de Si(100).

Les études citées précédemment décrivent les prémisses de la siliciuration à température ambiante. Il en résulte l'affaiblissement des liaisons Si-Si lorsque le Co diffuse en subsurface et se positionne dans des sites interstitiels^{25,26,27,33,38,39}. La température du substrat s'avère un paramètre crucial qui contrôle la diffusion du Co²⁶. Ainsi, on peut s'interroger sur la capacité que peut avoir le Co pour diffuser sur la surface de Si(100) lorsque celle-ci est maintenue à basse température. Récemment, de nouvelles études utilisant la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford montrent que pour des températures du Si(100) inférieures à -60 °C (~ 173 K), les atomes de Co peuvent également diffuser en subsurface du Si(100) pour des taux de couverture variant entre 0.1 et 6 monocouches^{40,41}. Jusqu'à lors, il n'existe aucune étude qui

[5] Spectroscopie d'adsorption des rayons X (Extended X-ray Absorption Fine Structure) : c'est une technique d'analyse de spectrométrie d'absorption des rayons X en utilisant principalement le rayonnement synchrotron. Elle apporte des informations sur l'environnement atomique d'un élément donné.

[6] Spectroscopie d'électrons Auger (Auger-Electron Spectroscopy) : Technique qui permet de caractériser les atomes situés à la surface d'un substrat et de préciser la nature de leurs liaisons

[7] Diffraction d'électrons lents (Low Energy Electrons Diffraction) : Technique de détermination de la structure cristalline d'une surface par bombardement à l'aide d'un faisceau monochromatique et collimaté d'électrons lents.

[8] Density Functionnal Theory

traite l'adsorption du Co avec le Si(100) en dessous d'une température de surface de 100 K. L'étude de l'adsorption à très basse température des composés métalliques est encore mal comprise et quasiment inexplorée. On cite l'étude de l'adsorption de l'or sur le Si(100)-2x1 à très basse température (12 K) qui a été déjà réalisée⁴². Les expériences STM associées au calcul DFT montrent que l'atome de Au peut être chimisorbé entre deux lignes de dimères de Si(100) ou au-dessus du dimère de Si(100). Ainsi, il est intéressant d'identifier les sites précurseurs de l'adsorption du Co sur la surface du Si(100) lorsque la surface est maintenue à basse température (9 K) car cela permet également de piéger certaines configurations d'adsorption transitoires plus instables^{43,25,27}.

Ce chapitre est dédié à l'étude des premières étapes de l'adsorption du Co (< 0.1 MC) sur la surface propre de Si(100)-2x1 maintenue à basse température (12 K). Ceci est réalisé par le microscope à effet tunnel sous ultra-vide fonctionnant à basse température (9 K). Cette étude révèle deux types de sites d'adsorption : des sites sur la surface et des sites interstitiels en surface et subsurface. Nous discutons aussi la présence des dimères vacants (DV) et les lignes de dimères vacants (LDV) à basse température qui soulève de nouvelles questions sur leur formation. Outre la caractérisation des sites d'adsorption du Co sur Si(100) et leurs propriétés électroniques, nous avons pu mettre en évidence la possibilité de manipuler des adatoms de Co sur la surface de Si(100) par des excitations électroniques⁴⁴.

2.2. Adsorption du cobalt sur le Si(100)-2x1 à basse température (12 K)

2.2.1. Méthodes expérimentales

Les expériences sont réalisées à l'aide d'un microscope à effet tunnel sous ultra-vide et à très basse température (9 K)^{42,46}. Les échantillons de Si(100) utilisés dans nos expériences sont de type n fortement dopés à l'Arsenic avec une résistivité $\rho = 5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ et une épaisseur de 250 μm . Ils sont préparés sous ultra-vide avec des pressions autour de 2×10^{-11} Torr. La procédure de préparation de l'échantillon est celle décrite au *chapitre 1* (voir section 1.5.1). A la fin de cette procédure, le porte échantillon est approché d'une cellule de Knudsen en graphite placée dans un four préalablement dégazée sous ultra-vide dans la chambre de préparation. Le cobalt sous forme de poudre est introduit dans cette cellule pour réaliser le dépôt. Les atomes de Co sont évaporés lorsque la cellule de Knudsen est chauffée à des températures $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C} - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Le taux d'évaporation est préalablement calibré à l'aide d'une microbalance à quartz qui est placée à une distance du four identique à celle de l'échantillon de Si. Il est important aussi de s'assurer que la température de l'échantillon n'augmente pas au cours de l'évaporation du Co. Ceci est garanti par le maintien d'une distance relativement grande ($\sim 10 \text{ cm}$) entre la cellule de Knudsen et la surface de l'échantillon. Les légères variations de la température (< 1 K) pendant le dépôt sont détectées par une diode de silicium placée à proximité de l'échantillon pendant le refroidissement du manipulateur à l'hélium liquide⁴⁵. Finalement, lorsque l'évaporation du Co s'achève (au bout de quelques minutes), l'échantillon du Si(100) est introduit dans la chambre STM pour être analysé à 9 K.

2.2.2. Etude des prémisses de la siliciuration à basse température

La figure 2.2.a montre une topographie STM des états occupés (- 1.5 V) de la surface de silicium propre obtenue selon la procédure décrite dans la section 2.2.1. On reconnaît sur

cette topographie les lignes de dimères correspondant à l'imagerie des orbitales π caractéristiques de la reconstruction (2x1)⁴⁶.

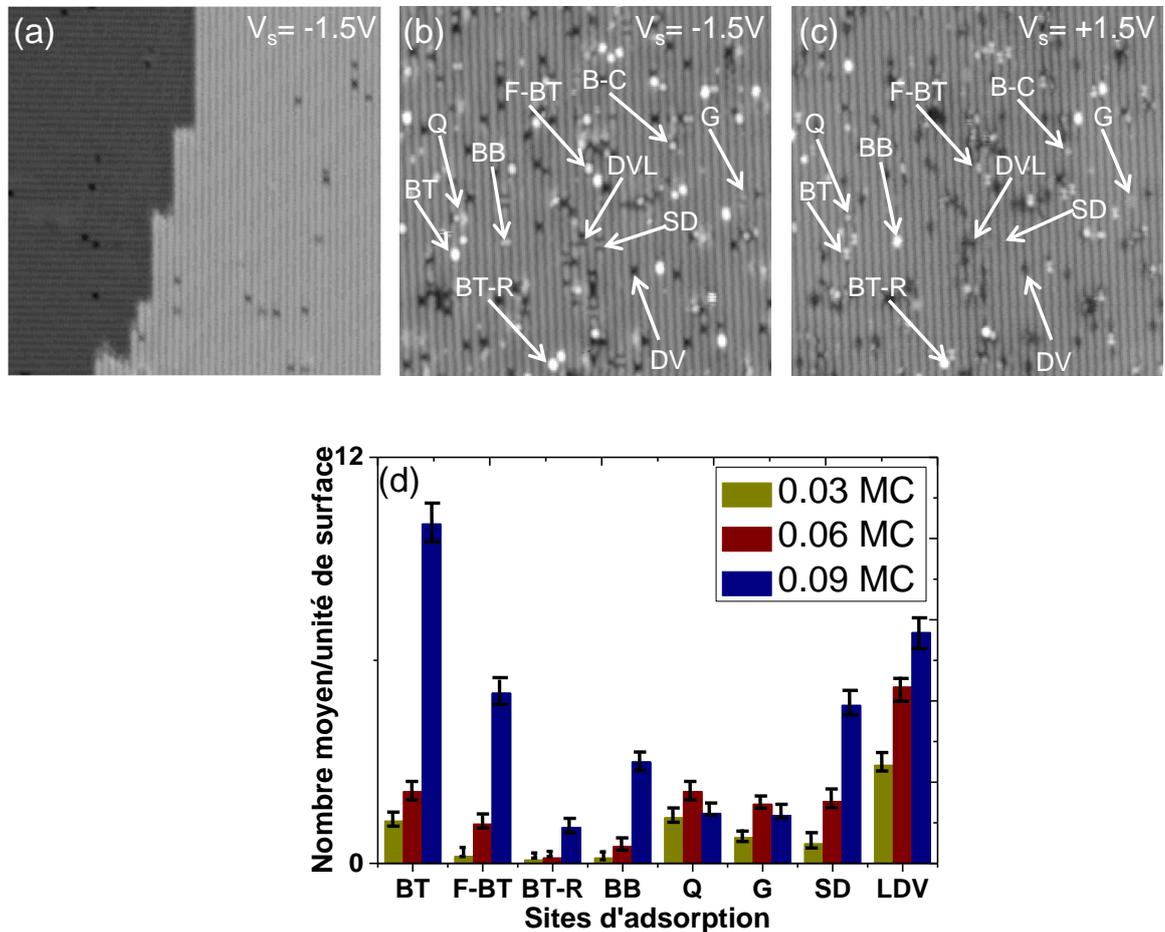


Fig. 2.2 : (a) ($46.2 \times 46.2 \text{ nm}^2$) Topographie STM des états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$; 42 pA) de la surface nue du Si(100)-2x1 avant l'adsorption du Co. (b) et (c) ($32.3 \times 32.3 \text{ nm}^2$) Topographies STM du Si(100) dans les états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$; 42 pA) et les états inoccupés ($V_s = +1.5 \text{ V}$; 42 pA) après l'adsorption de 0.05 MC de Co lorsque la surface de Si(100) est froide (12 K). (d) Histogramme du nombre moyen des sites observés en fonction du taux de couverture. Les barres d'erreur sont indiquées.

Les figures 2.2.b et 2.2.c montrent les résultats de l'adsorption de 0.09 monocouches de Co pour les topographies des états occupés et inoccupés. On y observe l'apparition de divers sites d'adsorption. Après l'observation de multiples topographies les différents sites sont nommés comme suit : BT, F-BT, BT-R, D-BT, BB, Q, G, SD, BC et L. Ils sont accompagnés par des dimères vacants (DV) et des lignes de dimères vacants (LDV). Les études topographiques et spectroscopiques vont nous permettre de distinguer plusieurs classes de sites d'adsorption. Nous verrons dans ce qui suit que les différents sites d'adsorption observés peuvent être affectés comme des sites en surface ou en subsurface. Nous verrons également que la présence de DV et LDV est cohérente avec la présence de site d'adsorption d'atomes de silicium.

2.2.3. Fréquence d'observation des différents sites d'adsorption

Une étude statistique sur les sites d'adsorption observés a été réalisée. Pour cela j'ai défini le nombre moyen de sites observés sur plusieurs dizaines de topographies STM (> 50). Ceci permet de déterminer la fréquence d'apparition des principaux sites observés. Cette étude est reportée sur l'histogramme de la figure 2.2.d pour trois différents taux de couverture (0.03, 0.06 et 0.09 monocouches).

2.2.4. Etude détaillée des sites d'adsorption du cobalt sur le Si(100)-2x1 à 12 K

2.2.4.1. Etude du site G

La figure 2.3 montre les différentes topographies du site d'adsorption noté G. Lorsqu'on sonde les états occupés (Fig. 2.3.a et 2.3.b), ce site montre une configuration ressemblant à une double flèche pointant sur une ligne grise claire. Cette observation est stable à des énergies plus élevées ($V_s = -2.5$ V, Fig. 2.3.b). Cependant, les topographies STM des états inoccupés montrent une forme floue centrée sur la ligne de dimère de silicium (Fig. 2.3.c et 2.3.d).

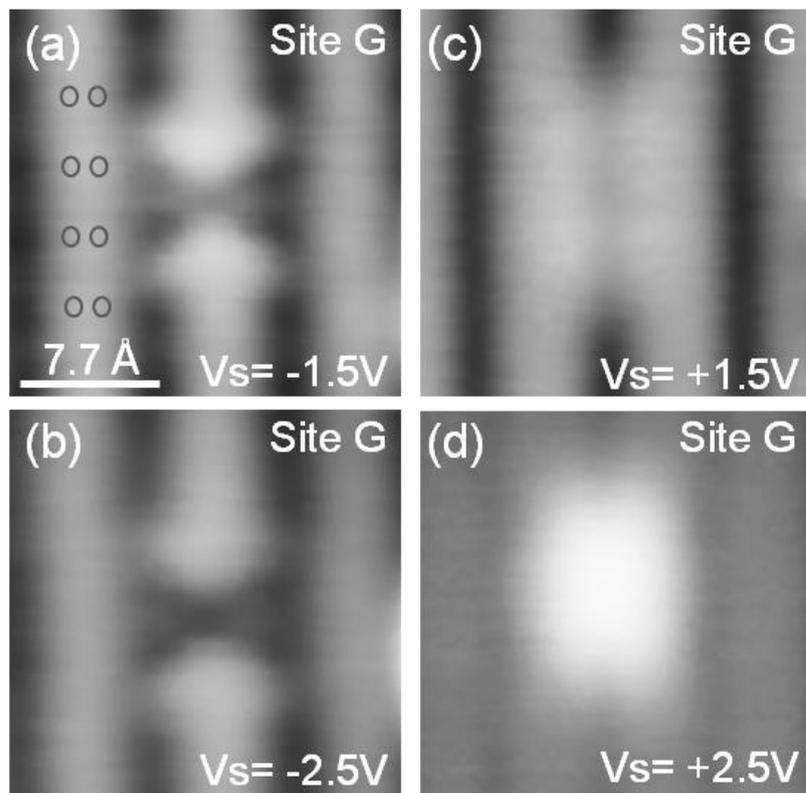


Fig. 2.3 : Topographies STM du site G à différentes tensions : Topographies STM des états occupés (a) $V_s = -1.5$ V. Les cercles gris indiquent la position des atomes de silicium. (b) $V_s = -2.5$ V. Topographies des états inoccupés (c) $V_s = +1.5$ V et (d) $V_s = +2.5$ V. Paramètres topographiques : 69 pA et $(22.3 \times 22.3 \text{ \AA}^2)$.

Afin de définir la position latérale du site G par rapport à la position des dimères de silicium, une topographie STM à + 0.5 V révèle le tilt des dimères de Si et permet de les

positionner par rapport aux liaisons arrières du silicium (LA)^[9] et donc par rapport au site d'adsorption^{43,46}. On reporte alors la position des dimères de Si par des cercles gris sur la topographie STM obtenue pour des tensions plus élevées (Fig. 2.3.a). Ainsi, le site G est localisé entre deux dimères de silicium sur la même ligne de dimère. De plus, pour des tensions de surface positives $\sim +2.5$ V, le site G dévoile une protubérance brillante centrée sur la ligne de dimères de Si(100) (Fig. 2.3.d). Cette image d'aspect flou observé dans les états inoccupés ressemble à d'autres observations STM obtenues lorsque certains défauts sont présents dans la surface, comme par exemple des atomes de dopant dans le cas d'une surface de GaAs⁴⁷. Ce phénomène est également observé dans le cas d'une surface de silicium hydrogénée sur laquelle des halos brillants sont détectés à l'aplomb des atomes de dopant en subsurface^{48,49,50}. Ces similitudes peuvent suggérer que le site G correspond à un atome de Co situé en dessous ou dans la surface de silicium. Néanmoins, une étude récente montre que les atomes de Co peuvent diffuser dans la surface de Ge(111)-2x1 pour des températures de surface inférieures à 80 K et montrer des topographies STM des états inoccupés de ces sites interstitiels en subsurface spatialement très localisée⁵¹. Il s'agit donc d'être prudent dans ce genre d'interprétation.

Lors de notre investigation du site d'adsorption G, les spectroscopies tunnels STS étaient très difficiles à obtenir du fait d'instabilités électroniques marquées lors de leur mesure. Malgré plusieurs mesures nous ne montrerons pas les spectroscopies STS obtenues car dues à leur non répétabilité celles-ci ne reflètent pas des informations significatives.

2.2.4.2. Etude du site SD

2.2.4.2.a. Etude topographique

Le second site d'adsorption observé après le dépôt du cobalt sur le Si(100)-2x1 est le site nommé SD. Les figures 2.4.a et 2.4.b montrent les topographies STM des états occupés de ce site. Dans sa configuration, le site SD est formé par une ligne grise claire centrée sur la ligne de dimère de silicium. Elle est séparée par deux traits sombres situés au-dessus et au-dessous du site. De manière similaire au site G, la position des dimères de silicium peut être définie et identifiée comme présenté sur la figure 2.4.a (cercles gris foncés). Pour les états inoccupés, les topographies STM de ce site présentent un aspect flou avec des intensités variables en fonction de la tension appliquée (Fig. 2.4.c et 2.4.d) ce qui peut indiquer que le site SD est un type de site enterré de manière similaire au site G, où l'atome de cobalt semble être localisé en subsurface. En effet, le site SD a déjà été observé dans la littérature et décrit comme étant un site en subsurface^{25,26,27}. De plus les travaux de Choi et al.²⁶ confirme cette suggestion grâce à des calculs DFT réalisés sur cette structure. En effet, l'image STM simulée est en bon accord avec nos résultats expérimentaux (Fig. 2.4.d). Ceci nous permet donc d'attribuer, par déduction, le site SD à un site d'adsorption de configuration U_D. On notera que les travaux publiés par Choi et al.²⁶ traitent de l'adsorption du Co sur une surface de Si maintenue à température ambiante²⁵. Cependant, ce site interstitiel de subsurface peut être observé lors de l'adsorption du Co sur la surface froide de Si(100) (12 K) lors de nos études expérimentales. Nous discuterons ce résultat plus en détail à la fin de ce chapitre.

[9] Back Bond

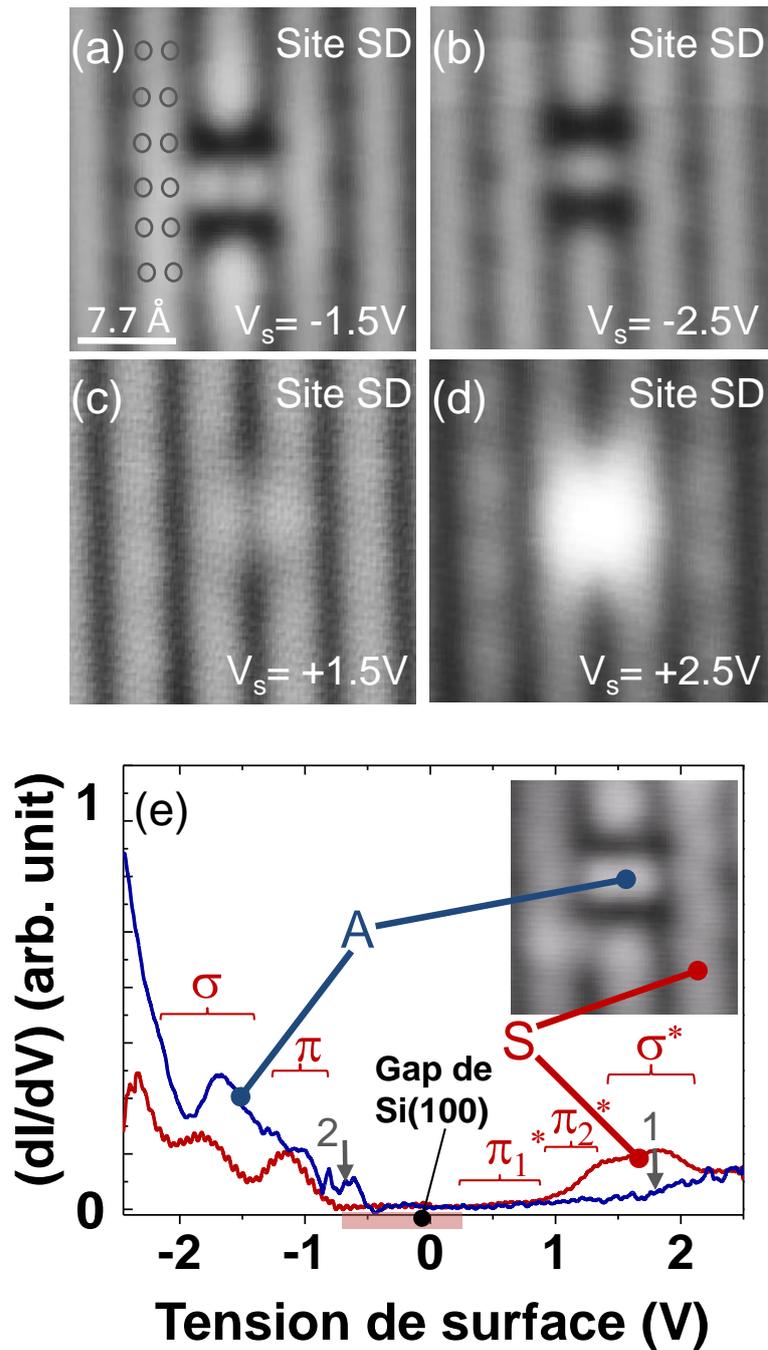


Fig. 2.4 : Topographies STM du site SD des états occupés (a) $V_s = -1.5$ V. Les cercles gris indiquent la position des atomes de silicium. (b) $V_s = -2.5$ V. Topographies STM du site SD des états inoccupés (c) $V_s = +1.5$ V et (d) $V_s = +2.5$ V. (e) Courbes de spectroscopie tunnel mesurées sur la surface nue de Si(100) (point S, courbe rouge) et sur le site SD (point A, courbe bleue) dans un intervalle de tensions [-2.5 ; +2.5] V. Paramètres topographiques : 74 pA et (35 x 35 Å²).

2.2.4.2.b. Étude spectroscopique

Afin de sonder la structure électronique de la surface de Si(100) et du site d'adsorption SD du Co, il convient de réaliser une mesure de spectroscopie dI/dV sur un intervalle de tension

donné. Les deux courbes de spectroscopie tunnel (Fig. 2.4.e) mesurées sur la surface nue de Si(100) et sur le site SD montrent un gap de surface similaire dans les états inoccupés. La densité d'état inoccupée dans la gamme de tension [0 ; + 0.9] V est connue pour être relativement faible^{52,53}. Cette densité d'état est attribuée à l'orbitale π_1^* de la liaison Si-Si du dimère de surface. Ceci indique que la structure de la ligne de dimère est partiellement préservée^{54,55}. D'autre part, la densité d'états des orbitales π_2^* et σ^* des liaisons Si-Si disparaissent sur le site SD par rapport à la surface propre de Si(100) ce qui souligne une modification des liaisons arrières (LA) du silicium impliquées dans la seconde couche de la surface de Si(100) (flèche 1 de la courbe bleue de la figure 2.4.e)^{55,56}. Il est aussi important de noter l'absence de pics fins de DE^[10] dans l'intervalle de tension + 1.0 V à + 2.5 V, combinée avec une lente augmentation de la densité d'états dans la même gamme d'énergie, observés sur la courbe bleue de la figure 2.4.e. Cette augmentation est en accord avec les observations STM dans les états inoccupés où le site SD apparaît flou (Fig. 2.4.c et 2.4.d). Pour les états occupés, les densités d'états des orbitales π et σ de la surface de silicium propre sont présentes de manière plus ou moins marquée, sur les deux courbes. On observe également un pic de la densité d'état qui apparaît dans l'intervalle de tensions entre - 0.8 V et - 0.5 V (flèche 2 de la Fig. 2.4.e). Par conséquent, ce pic de densité d'états, sensiblement différent des états de surface du silicium, peut être attribué à la présence de l'atome de cobalt en subsurface du silicium. Ces observations spectrales sont cohérentes avec la littérature qui décrit le site SD comme étant un site en subsurface^{25,26,27}.

2.2.4.3. Etude du site Q

2.2.4.3.a. Etude topographique

Les topographies STM relatives aux états occupés du site Q sont présentées sur les figures 2.5.a et 2.5.b. Ce site montre une certaine asymétrie par rapport aux sites précédemment observés G et SD. En effet, le site Q montre une forme circulaire brillante légèrement décalée (ici à gauche de la ligne de dimère du silicium) et accompagnée par une petite perturbation sur la ligne de dimère du silicium voisine. Toutefois, la partie droite de la ligne de dimère est non perturbée. En revanche, les topographies STM des états inoccupés (Fig. 2.5.c et 2.5.d) présentent des zones de densité d'état forte, là où les densités de charges sont intenses sur les images STM des états occupés. Contrairement aux sites G et SD, les topographies STM des états inoccupés du site Q ne montrent pas un aspect diffus. Ceci peut indiquer que le site Q n'est vraisemblablement pas un site interstitiel du Co situé en subsurface. En tenant compte de la position relative des dimères de silicium sur la ligne de dimères, définie comme décrit précédemment, le site Q est positionné entre les dimères de silicium de la même ligne de dimères. Ces tendances seront confirmées par l'étude spectroscopique qui suit.

[10] Densité d'Etat

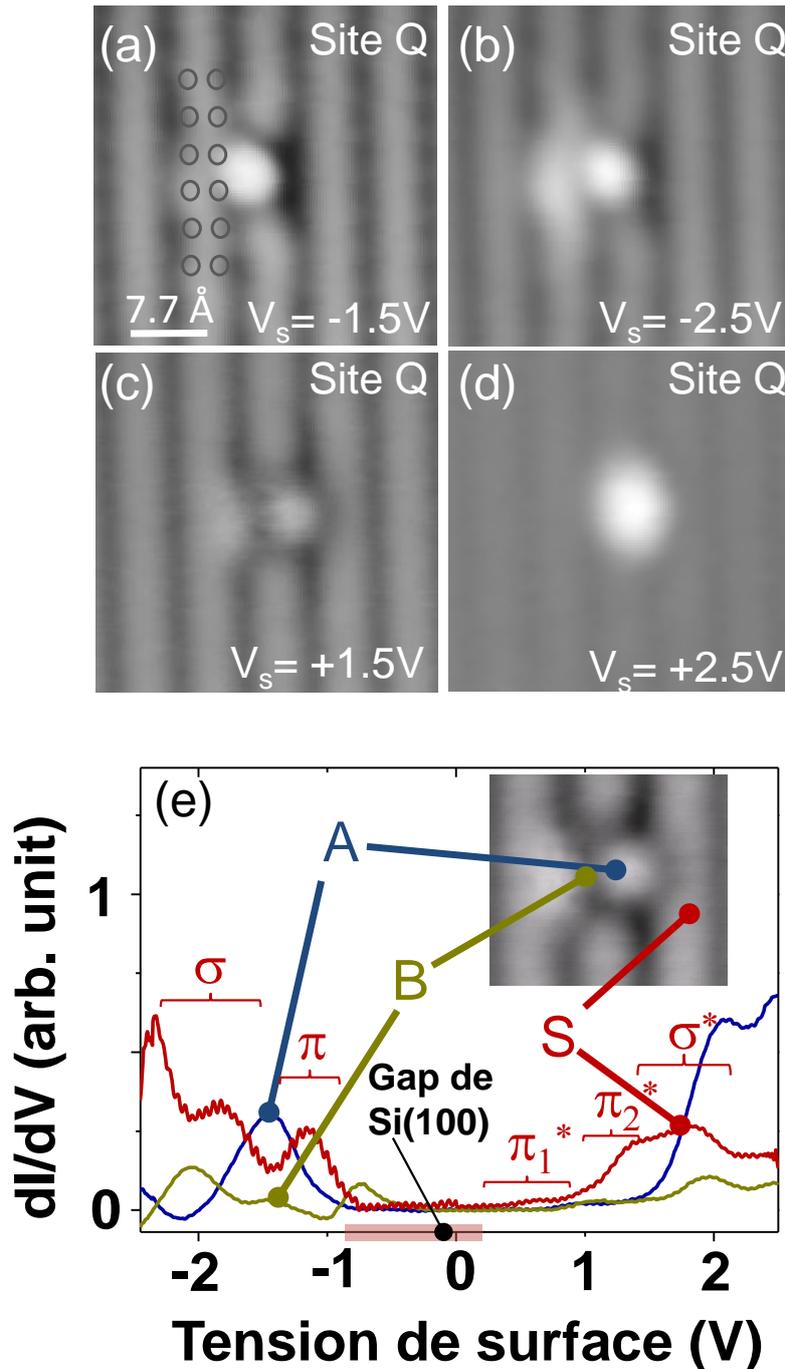


Fig. 2.5 : Topographies STM du site Q des états occupés (a) $V_s = -1.5$ V. Les cercles gris indiquent la position des atomes de silicium. (b) $V_s = -2.5$ V. Topographies STM du site Q des états inoccupés (c) $V_s = +1.5$ V et (d) $V_s = +2.5$ V. (e) Courbes de spectroscopie tunnel mesurées sur la surface nue de Si(100) (point S, courbe rouge) et sur le site Q (points A et B, courbes bleue et jaune foncée) dans un intervalle de tensions [- 2.5 ; + 2.5] V. Paramètres topographiques : 42 pA et $(38.5 \times 38.5 \text{ \AA}^2)$.

2.2.4.3.b. Étude spectroscopique

La figure 2.5.e montre les courbes relatives à la conductance mesurées sur deux points distincts du site Q (A et B) et comparée à celle de la surface de Si(100)-2x1 (courbe rouge de la Fig. 2.5.e). La mesure dI/dV réalisée au point A sur le site Q (courbe bleue de la Fig.2.5.e),

présente un pic de DE occupé centré sur - 1.5 V et des pics de DE centrés sur - 0.7 V, - 1.4 V et - 2.1 V lorsque la mesure est effectuée au point B (courbe jaune foncée de la figure 2.5.e). En outre, les deux courbes relatives aux points A et B montrent un pic de densité d'état inoccupée centrée sur + 2.0 V. Les observations spectrales dans les états occupés sont confirmées par le centre brillant observé sur les figures 2.5.a et 2.5.b majoritairement localisé en B. Alors que le pic de DE centré sur + 2.0 V découle du centre brillant observé sur les figures 2.5.c et 2.5.d situé en A. On note aussi l'absence de densité d'états à + 0.5 V (π_1^*) et à + 1.3 V (π_2^*) sur les deux spectres relatifs aux points A et B, ce qui est une forte indication que le dimère de Si est affecté par la présence de l'atome de Co. La disparition de l'orbitale inoccupée π_1^* implique, le plus souvent, une chimisorption de l'adsorbat avec les liaisons pendantes de la surface propre du Si(100)^{43,55,56}. Tous ces éléments sont de bonnes indications que le site Q n'est pas un site interstitiel en subsurface. De plus le pic de DE situé à - 0.7 V et mesuré au niveau du point B (courbe jaune foncée de la figure 2.5.e) est également détecté sur le site SD. Il n'est pas attribué à un état de surface de silicium car son énergie est située dans la bande interdite du Si(100), au-dessus de la bande de valence (Fig. 2.4.e). Il est donc légitime de considérer que ce pic de DE découle de la présence d'un atome de Co au voisinage du point B. Ainsi, ces résultats confirment que le site Q comprend un atome de Co adsorbé sur la surface de Si(100) dans une configuration asymétrique.

2.2.4.4. Etude du site BT

2.2.4.4.a. Etude topographique

Il s'agit de la configuration la plus observée sur les différents dépôts de Co réalisés sur la surface de Si(100)-2x1 maintenue à basse température ~ 12 K (Fig. 2.2.d). Intéressons-nous d'abord aux topographies des états occupés du site BT visibles sur les figures 2.6.a et 2.6.b. On y distingue un spot brillant, elliptique, qui s'étale sur ~ 12 Å le long des lignes des dimères du Si(100). Cette longueur vaut à peu près quatre fois la distance entre deux dimères de Si(100) qui est de l'ordre de 3.85 Å⁵⁷ sur une ligne de dimère (Fig. 2.6.a). Les topographies STM du site BT dans les états inoccupés apportent plus d'informations sur la structure électronique de ce site. La figure 2.6.c révèle une distribution électronique symétrique sous la forme d'un nœud-papillon à $V_s = + 1.5$ V alors que, pour des tensions de surface plus élevées ($V_s = + 2.5$ V), ce site montre une répartition circulaire de la densité de charges centrée sur la ligne de dimères du silicium. De manière similaire à l'imagerie STM des états inoccupés du site Q (Fig. 2.5.c et 2.5.d) et contrairement à celle des sites G et SD (Fig. 2.3 et 2.4), le site BT ne dévoile pas une apparence diffuse. Ceci indique que ces derniers sites possèdent une structure électronique différente que celle observée sur les deux sites interstitiels G et SD. En se basant sur la position relative des dimères de silicium sur la surface de silicium avec les topographies STM du site BT, on peut conclure que le site BT est centré sur le dimère de silicium et sur la ligne de dimère de silicium (voir cercles gris de la fig. 2.6.a)^{46,48}.

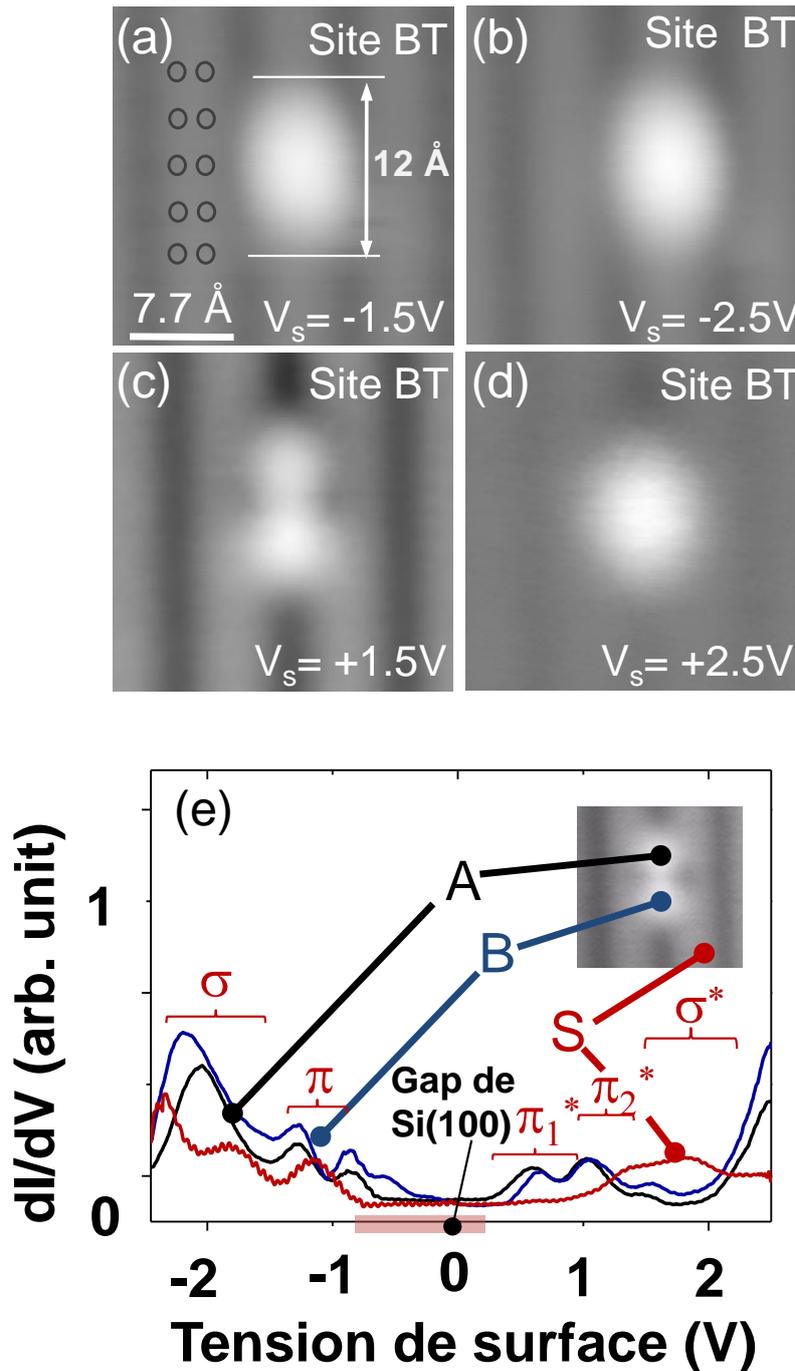


Fig. 2.6 : Topographies STM du site BT des états occupés (a) $V_s = -1.5$ V. Les cercles gris indiquent la position des atomes de silicium. (b) $V_s = -2.5$ V. Topographies STM du site BT des états inoccupés (c) $V_s = +1.5$ V et (d) $V_s = +2.5$ V. (e) Courbes de spectroscopie tunnel mesurées sur la surface nue de Si(100) (point S, courbe rouge) et sur le site BT (points A et B, courbes noire et bleue) dans un intervalle de tensions [- 2.5 ; + 2.5] V. Paramètres topographiques : 74 pA et (20 x 20 Å²).

2.2.4.4.b. Étude spectroscopique

La mesure du signal dI/dV du site BT montre plusieurs pics fins de densités d'états spécifiques à la présence de l'atome de Co sur la surface du Si(100) (Fig. 2.6.e). On notera un grand nombre de pics fins de DE sur l'ensemble du spectre. Leur proximité avec les bandes de

valence et de conduction du Si montre un rétrécissement local de la bande interdite sur le site BT. De plus, les courbes dI/dV établies aux points A et B du site BT sont similaires et diffèrent fortement de celles réalisées sur la surface propre de Si(100) (courbe rouge de la Fig. 2.6.e). Notamment, on peut signaler la présence de plusieurs pics de densités de charges dans les états occupés observés à des énergies précises - 2.1 V, - 1.3 V et dans l'intervalle de - 1.0 V jusqu'à - 0.5 V. Dans les états inoccupés les pics de DE sont à + 0.6 V, + 1.1 V et + 2.5 V. Ces pics de DE sont répétables d'un site à l'autre et ne sont pas sensibles aux différents paramètres de mesure. Ces pics de DE peuvent révéler de nouvelles liaisons chimiques entre l'atome de Co et la surface de Si(100). Mais par leur nombre et leur largeur spectrale relativement fine, les pics de DE observés sur les points A et B du site BT indiquent que l'atome de Co garde la majorité de ces propriétés électroniques intrinsèques sur la surface de Si(100)-2x1. Cette observation est soulignée par la forme du site BT dans les états inoccupés à $V_s = + 1.5V$, qui montre une répartition spatiale similaire à celle d'une l'orbitale d_z dans laquelle il manquerait l'anneau central. Comme il a été déjà été remarqué précédemment avec les sites Q et SD, la présence de l'atome de Co est soulignée par le pic de DE observé à - 0.8V dans la bande interdite du silicium. De plus, il est important de noter une diminution significative de la DE dans la région de l'orbitale σ^* du Si(100) ce qui indique que l'atome de Co, bien qu'il soit chimisorbé au-dessus du dimère de Si, peut également affecter les liaisons arrières (LA) de ce dimère à travers les liaisons covalentes Co-Si. Tous ces éléments sont des indications fortes montrant que le site BT correspond à un atome de Co situé au-dessus de la surface de silicium et centré sur un dimère de Si.

2.2.4.5. Etude du site D-BT

2.2.4.5.a. Etude topographique

Au cours de nos expériences, nous avons remarqué que certains sites d'adsorption n'apparaissent à la surface que sur des zones (ou en proximité) où les micro-structurations (MS) de la pointe du STM ont eu lieu^[11]. Ces sites, que nous avons nommé D-BT sont présentés sur la figure 2.7 à travers des topographies STM à différentes tensions. Certains de ces sites sont isolés spatialement (flèches bleues sur les figures 2.7.a et 2.7.b), d'autres sont agglomérés (flèche rouge). Ils sont situés proche de la position choisie pour la MS (flèche noire). Ces sites ne figurent donc pas dans l'histogramme de la figure 2.2.d. L'étude topographique est menée en détail sur les deux sites isolés spatialement (flèche bleue). La topographie STM de la figure 2.7.c, montre une répartition circulaire de densité de charges centrée sur la ligne de dimères de silicium pour $V_s = - 1.5 V$. Les topographies STM de ce site dans les états inoccupés amènent plus d'informations sur sa structure électronique. La figure 2.7.d montre une distribution de la densité de charge des sites symétriques très ressemblante au site BT mais qui diffère par la présence d'une bande centrale brillante très visible sur les topographies à $V_s = + 1.5 V$. Alors que pour des tensions positives plus élevées ($V_s = + 2.0 V$), ce site présente une répartition de la densité de charge moins bien définie (Fig. 2.7.e). Il révèle une protubérance brillante allongée et elliptique. En se basant sur la position relative des dimères de silicium à la surface du Si(100),

[11] Voir le *chapitre 1* section 1.4.4 pour un détail des méthodes de micro-structuration de la pointe STM

on peut déduire que le site D-BT est un atome de Co centré entre deux dimères de Si et sur la ligne de dimère de Si(100) ce qui est similaire au site G décrit précédemment.

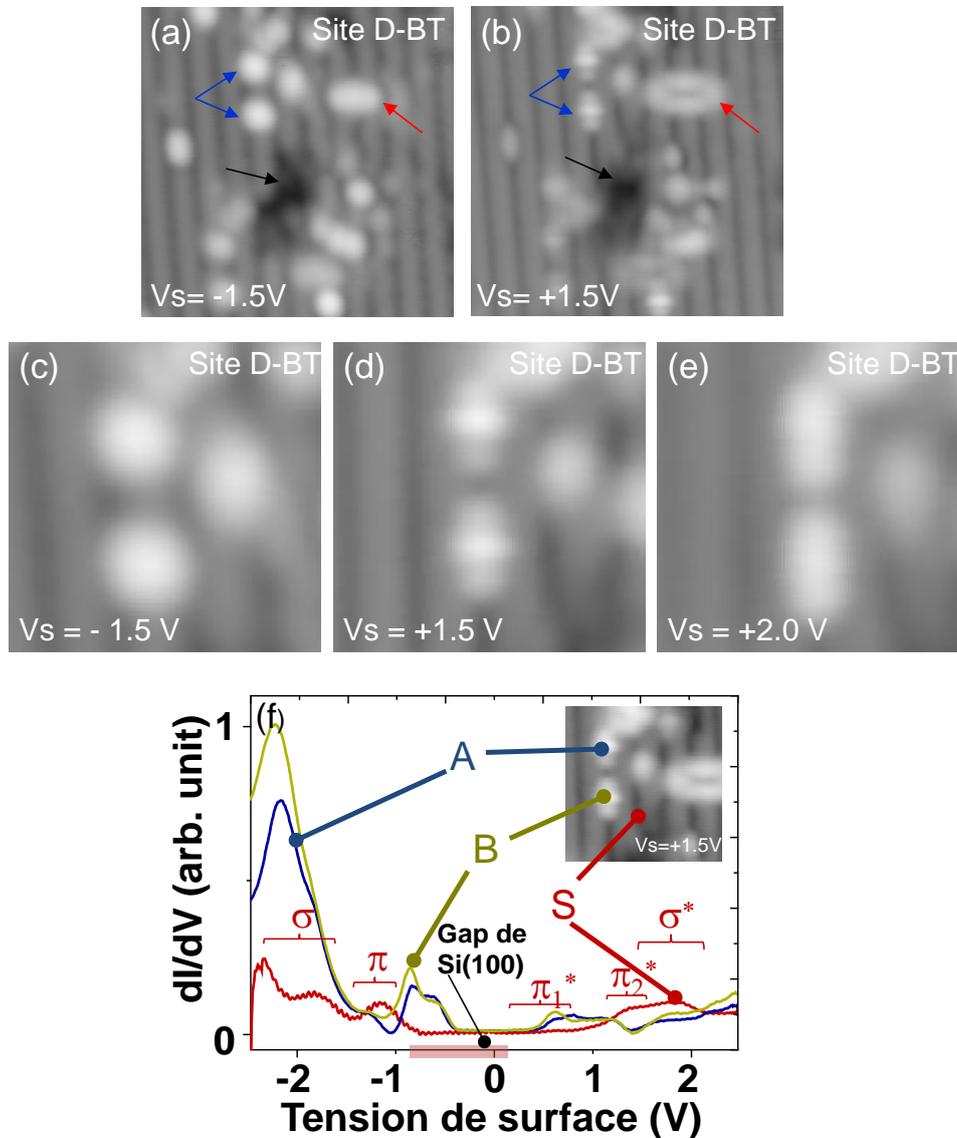


Fig. 2.7 : ($38.5 \times 38.5 \text{ \AA}^2$) Topographies STM des différents sites D-BT des (a) états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$) et (b) états inoccupés ($V_s = +1.5 \text{ V}$). ($20 \times 20 \text{ \AA}^2$) Topographies STM des deux sites isolés D-BT dans (c) les états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$) et (d) et (e) les états inoccupés ($V_s = +1.5 \text{ V}$ et $V_s = +2.0 \text{ V}$). (f) Courbes de spectroscopie tunnel mesurées sur la surface nue de Si(100) (point S, courbe rouge) et sur le site D-BT (points A et B, courbes bleue et jaune foncée) dans un intervalle de tensions $[-2.5 ; +2.5] \text{ V}$. Paramètres topographiques : 19 pA .

2.2.4.5.b. Etude spectroscopique

La mesure de la conductance (signal dI/dV) sur deux sites isolés de type D-BT, réalisée sur les points A (courbe bleue de la fig. 2.7.f) et B (courbe jaune foncée de la fig. 2.7.f), dévoilent une répartition de la densité d'état très similaire avec divers pics de DE bien définis. Ces courbes de densité d'états relatives au site d'adsorption diffèrent de celle établie sur la

surface de Si(100) (courbe rouge de la figure 2.7.f). Il y a tout d'abord une diminution sensible de la largeur de la bande interdite apparente du Si(100) sur le site D-BT. Par ailleurs, on note la présence d'un pic très intense à - 2.1 V et d'autres pics moins intenses dans la gamme de tension autour de - 0.8 V. Les pics dans les états inoccupés d'intensité beaucoup plus faibles situés à + 0.6 V et + 1.2 V sont visibles. Il est important aussi de mentionner une diminution significative des DE dans la région de l'orbitale σ^* présageant une interaction non négligeable entre l'atome de Co et les liaisons Si-Si du Si(100). Comme il a été déjà observé avec les sites précédents, la présence de l'atome de Co est soulignée par le pic de DE à - 0.8 V dans la bande interdite du silicium. Ces résultats semblent indiquer que le site D-BT correspond à un atome de Co adsorbé sur la surface du Si(100).

2.2.5. Proposition de structures atomiques des sites d'adsorption observés

Afin de mieux comprendre nos observations expérimentales et notamment dans le but de confirmer la structure atomique de chaque site d'adsorption du Co sur la surface de Si(100), il est important de se référer aux sites décrits dans la littérature que ce soit pour les atomes de Co^{25,26,27} ou bien les métaux de transition 3d (Ni⁵⁸ ou Ti⁵⁹). Les sites d'adsorption observés jusqu'à présent et décrits par les techniques STM sont au nombre de 5 (G, SD, Q, BT et D-BT). Il est possible de proposer une affectation de la conformation du Co interstitiel dans le silicium, ou de surface à partir de nos résultats expérimentaux et des données fournies par la littérature^{25,26,27,58,59}. Sur le schéma de la figure 2.8.a, les principaux sites d'adsorption connus du Co sur le Si(100) sont rappelés. La connaissance de ces sites d'adsorption a récemment évolué et est mieux décrite par l'étude de leur diffusion à travers une étude théorique de type *Nudged Elastic Band* (NEB)^{27,60} (Figure 2.8.b).

La figure 2.8.c montre une simulation DFT du site d'adsorption U_D réalisée par Choi et al.²⁶. Ces données sont en bon accord avec le site SD que nous avons observé (Fig. 2.4). Nous pouvons donc affecter le site SD comme étant un atome de Co interstitiel dans la conformation U_D (Fig. 2.8.a et 2.8.d). Ce site est considéré comme le site interstitiel le plus stable²⁵ des sites de surface et est représenté sur la figure 2.8.d. Sur le côté droit de cette figure, les atomes de Si et l'atome de Co indiquent la position du site d'adsorption du Co. Cette structure n'est là que pour reproduire en trois dimensions les indications données par la littérature. Les positions exactes des atomes seront étudiées ultérieurement lors de simulation DFT détaillée.

Nous avons également observé que les topographies STM du site G montrent une structure de densité de charge centrée sur la ligne de dimère de silicium et entre deux dimères de Si. Selon la figure 2.8.a, on peut suggérer que le site G correspond à un site d'adsorption du Co dans la configuration P_s (Fig. 2.8.e) qui semble être le seul site stable du Co dans cette configuration. Cette attribution est cohérente avec la manipulation de ce site décrite plus loin (section 2.3) dans la laquelle nous observons le changement de la conformation du Co d'un site G vers un site SD, c'est-à-dire un changement de configuration P_s vers une configuration U_D ce qui est décrit dans les travaux de Peng et al.²⁷. D'autre part, s'il on se réfère à notre étude statistique présentée en figure 2.1.d, le nombre de site G observé diminue lorsque le taux de couverture augmente. Ce qui est cohérent avec une certaine instabilité de ce site. Nous verrons que les travaux de Peng. et al.²⁷ ont prédit cet effet.

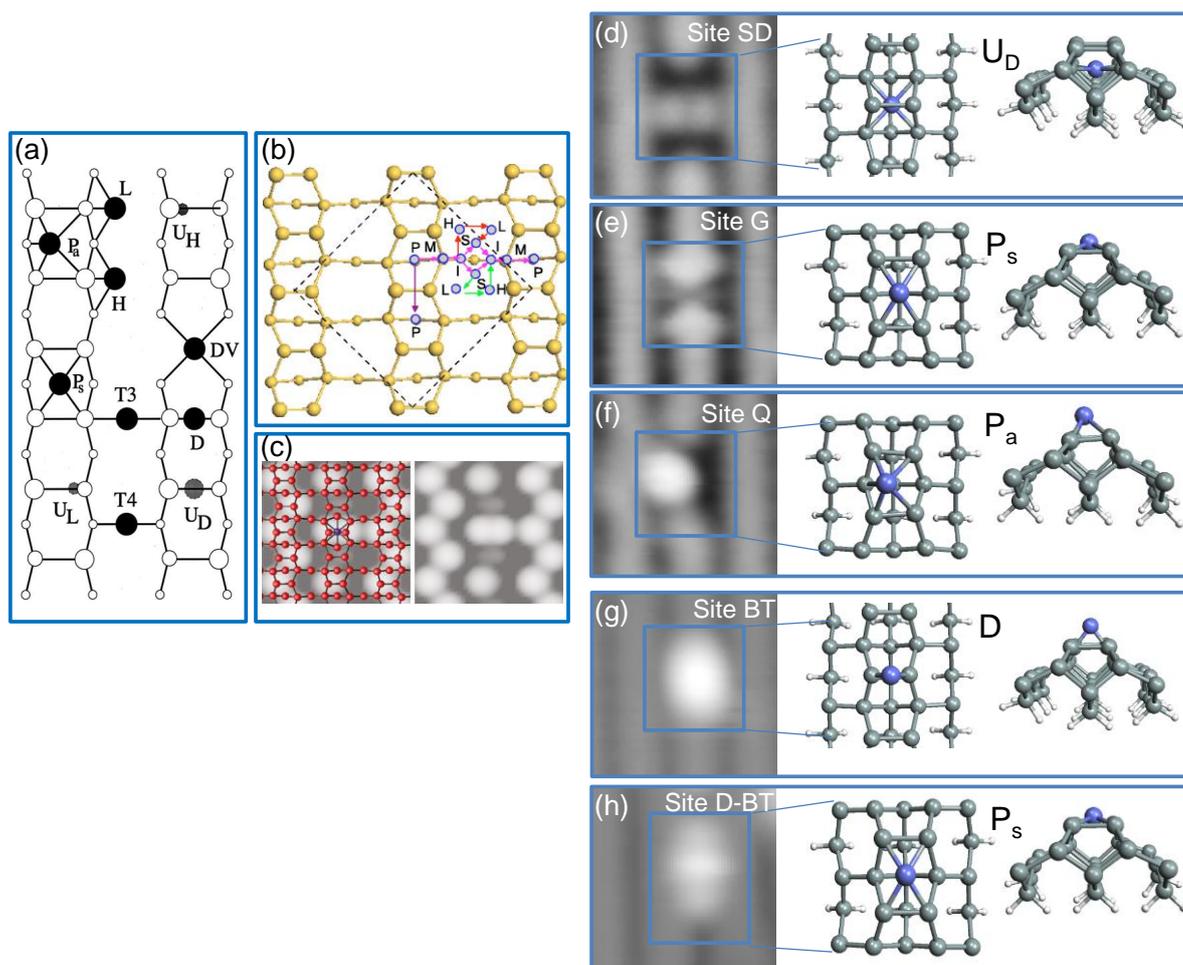


Fig. 2.8 : Structure atomique des différents sites d'adsorption observés du Co sur le Si(100) (a) Les principaux sites d'adsorption du Co sur le Si(100) montrés par Horsfield et al.²⁵. (b) Description des sites d'adsorption du Co sur le Si(100) par Peng et al.²⁷ en utilisant la méthode théorique NEB. (c) Comparaison des observations expérimentales de Choi et al.²⁶ et leur simulation DFT du site SD. De (d) jusqu'à (h) Topographies STM des états occupés ($V_s = -1.5$ V) des sites SD, G, Q, BT et D-BT, respectivement. Sur le côté droit de chaque figure, une vue de dessus et une vue de côté de chaque site de Co lié à sa structure connue dans la littérature U_D , P_s , P_a et D . Paramètres topographiques : 42 pA et $(20 \times 20 \text{ \AA}^2)$.

Le site Q est plus délicat à attribuer puisqu'il n'a pas été souvent évoqué expérimentalement dans la littérature et jamais observé avec les expériences STM. Cependant, nos observations STM montrent une forme asymétrique du site Q dans les états occupés et inoccupés. De plus, les mesures spectroscopiques indiquent que le site Q ne correspond pas à un atome de Co en subsurface. Ces deux résultats préliminaires éliminent le cas des sites interstitiels asymétriques tels que U_L et U_H et le cas des sites intermédiaires nommés S, I, L et H qui sont moins stables à cause de leurs énergies élevées^{25,27} (Fig. 2.8.b). Par conséquent, il ne reste que deux autres sites asymétriques qui sont le site P_a (piédestal asymétrique) et le site M ²⁷. Chacun d'eux décrit un atome de Co situé entre deux dimères de Si comme observé sur les topographies STM du site Q. Etant donné que le site P_a est plus stable que le site M par ~ 0.70 eV^{25,27} et que le site Q observé reste stable dans nos conditions expérimentales (i.e.

imagerie STM et spectroscopie dI/dV), nos résultats suggèrent d'attribuer le site Q au site piédestal asymétrique (Fig. 2.8.f).

Le site BT n'a été jamais décrit dans la littérature pour des faibles taux de couverture de Co sur la surface de Si(100) maintenue à température ambiante. Ainsi, ce site semble être spécifique à l'adsorption du Co sur la surface de Si(100) à basse température. Comme le montre les topographies STM, le site BT est centré sur le dimère de Si, ainsi que sur la ligne de dimère de silicium de la surface de Si(100)-2x1. De plus, les mesures spectroscopiques, décrites dans la figure 2.6.e, montrent une structure électronique très spécifique du site BT et suggèrent donc que cette configuration est un site sur la surface du Si(100). En considérant la figure 2.8.a il n'y a qu'une seule possibilité pour laquelle l'atome de Co est centré sur le dimère du Si. Ainsi, le site BT est attribué au site D²⁵ (Fig. 2.7.g). Il est important de noter que le site D est considéré comme le plus instable des sites d'adsorption à partir du calcul DFT car il se trouve à une énergie plus élevée de 1.51 eV par rapport au site P_s et de 3.09 eV par rapport au site U_D (considéré comme le site le plus stable, à partir du calcul DFT)²⁷. Ce contraste entre nos résultats expérimentaux et la théorie peut s'expliquer par la reconstruction de la surface de Si(100) à 9 K qui est dans la phase fondamentale c(4x2)^{61,62} du Si(100). Ainsi, à basse température, le dimère de silicium qui supporte l'atome de Co est symétrique alors que ces deux dimères voisins seront inclinés (*buckled*). La stabilité de ce tilt à basse température est une barrière supplémentaire à franchir pour l'atome de Co avant de pouvoir diffuser vers un site interstitiel plus stable. Cependant, il est important de noter, à ce stade de notre réflexion, que ce site peut également correspondre à un adatome de silicium provenant de la création de dimères vacants. Des calculs DFT en cours réalisés en collaboration avec le groupe de Ph. Sonnet^[12] à l'IS2M de Mulhouse nous permettent de valider cette hypothèse.

Bien qu'il soit un site rarement observé, le site D-BT est aussi caractéristique de l'adsorption du Co sur la surface de Si(100) à basse température (12 K). Les topographies STM du site D-BT indiquent que l'atome de Co est positionné entre deux dimères de silicium centré sur la ligne de dimères. Les mesures spectroscopiques, décrites sur la figure 2.7.e, montrent que ce site est très probablement un site adsorbé sur la surface de Si(100). Ainsi, en se basant sur ces deux points, la seule possibilité permettant de décrire un atome de Co adsorbé sur le Si(100) et centré entre deux dimères de Si dans une configuration symétrique est le site piédestal symétrique (P_s)²⁵. De ce fait, le site D-BT peut être attribué à la configuration P_s (Fig. 2.8.h). Il apparaît donc deux sites observés (G et D-BT) pouvant avoir une configuration d'adsorption identique alors que leurs topographies STM sont différentes. Le calcul DFT en cours nous permet de discuter ce point en détails.

2.2.6. Les autres sites d'adsorption observés

Comme il a été déjà mentionné dans la partie des prémisses de la siliciuration à basse température (section 2.2.2), lors du dépôt du Co sur la surface propre de Si(100)-2x1, on observe sur les topographies STM (Fig. 2.2.b et 2.2.c) d'une manière fréquente, trois types de

[12] Professeur à l'Université de Haute Alsace, Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M) CNRS, 68093 Mulhouse, France

sites nommés F-BT, B-TR et BB qui ne semblent pas résulter de l'adsorption du Co sur le Si(100). Nous allons tenter de comprendre plus en détail ce que sont ces sites d'adsorption.

2.2.6.1. Etude du site F-BT

2.2.6.1.a. Etude topographique

Le premier site observé est illustré par les topographies STM de la figure 2.9. Lorsqu'on sonde les états occupés, le site F-BT montre un aspect brillant circulaire centré sur la ligne de dimères du Si(100) (Fig. 2.9.a et 2.9.b). Par contre, l'imagerie du site dans les états inoccupés à $V_s = + 1.5$ V, présente une forme allongée moins intense centrée sur la ligne de dimère de silicium (Fig. 2.9.c). Alors que, pour des tensions plus élevées ($V_s = + 2.5$ V), le site F-BT révèle une répartition circulaire brillante de la densité de charges centrée sur la ligne de dimères de silicium (Fig. 2.9.d). De manière similaire aux autres sites étudiés, la position du site F-BT est déterminée par rapport aux dimères de silicium. En se basant sur la topographie STM obtenue à $V_s = + 0.5$ V, le site F-BT est positionné entre deux dimères de silicium (voir les cercles gris de la Fig. 2.9.a)^{46,48}.

2.2.6.1.b. Etude spectroscopique

La réalisation de la spectroscopie tunnel (dI/dV) sur le site F-BT permet de caractériser, sur un intervalle de tension donné, la répartition de la densité d'état relative à l'adsorbat (courbe bleue de la Fig. 2.9.e). La courbe rouge révèle tous les états caractéristiques de la surface propre de silicium Si(100) en conformité avec ce qui est admis dans la littérature^{53,56}. La qualité de cette spectroscopie ainsi mesurée sur la surface nous assure donc que le spectre enregistré sur le site est indépendant de l'état de la pointe. L'examen des spectroscopies relatives à la surface et au site révèle une similitude au niveau de la largeur de la bande interdite (Fig. 2.9.e). De plus, il est possible de noter la délocalisation du dimère de Si-Si le long de la ligne de dimère de silicium^{54,55} par l'observation de l'orbitale π_1^* de la liaison Si-Si sur les deux courbes avec une légère élévation à $+ 0.8$ V sur le spectre du site F-BT. Néanmoins, la comparaison de la densité d'états des orbitales π_2^* et σ^* s'avère très faible sur le site F-BT par rapport à la surface de Si(100) ce qui peut indiquer que les liaisons Si-Si de la deuxième couche de silicium (i.e. les liaisons arrières du Si(100)) sont affectées par la présence de ce site. En outre, on remarque l'absence de pics sur l'intervalle de tensions entre $+ 1.0$ V et $+ 2.0$ V, combinée avec une augmentation brusque de la densité d'états à partir de $+ 2.0$ V. Cette forte densité d'état est également observée sur les topographies STM dans les états inoccupés où le site F-BT apparaît plus brillant (Fig. 2.9.d). Le spectre relatif au site F-BT, dans les états occupés est caractérisé principalement par deux pics distincts : un premier très intense à $V_s = - 2.5$ V et un deuxième moins intense centré sur $V_s = - 1.3$ V. Ces deux pics correspondent aux liaisons σ et π du dimère de silicium Si(100)^{53,56}. Ainsi, les états π et π^* de la surface de silicium semblent se refléter au niveau des spectroscopies tunnel du site F-BT. Par ailleurs, le pic de densité d'état propre à la présence de l'atome de Co à $- 0.8$ V est absent sur le spectre du site F-BT, ce qui indique que le site F-BT n'est peut-être pas un atome de Co mais un atome de Si. Nous étudierons plus en détail la conformation de ce site dans la section 2.2.6.4 de ce chapitre.

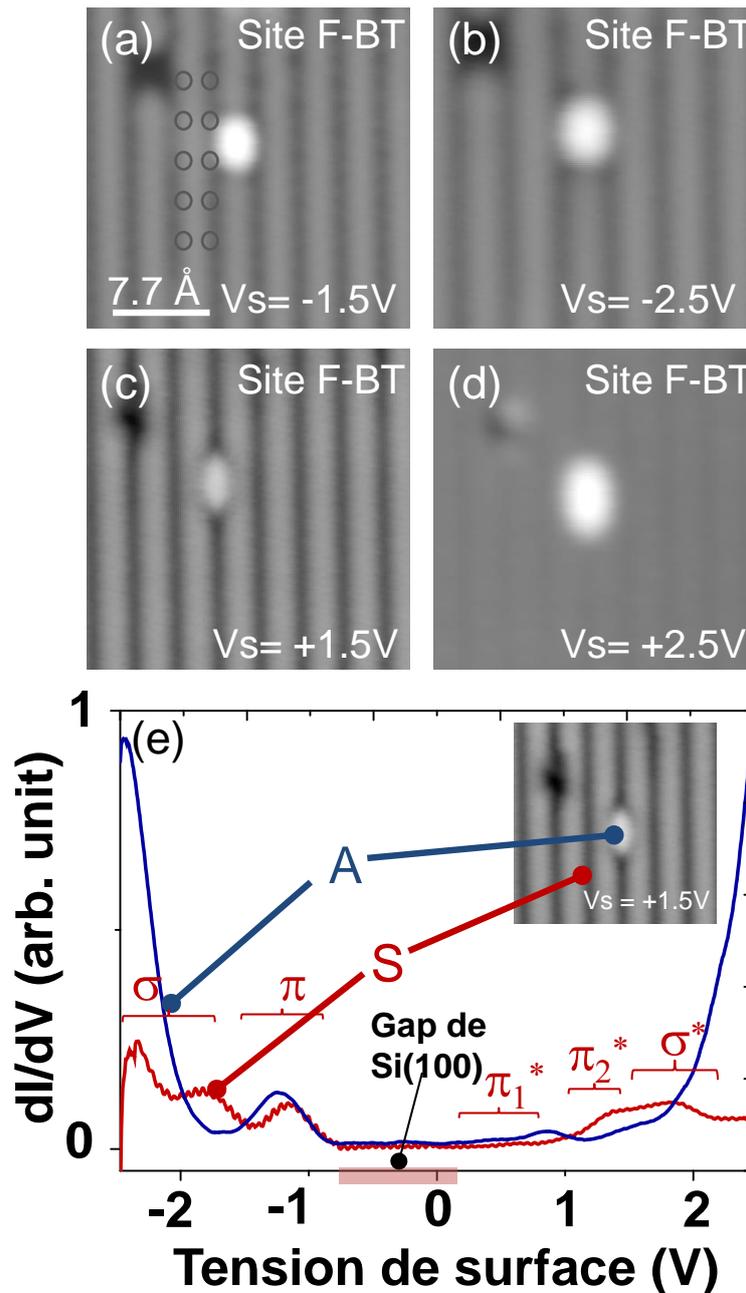


Fig. 2.9 : Topographies STM du site F-BT des états occupés (a) $V_s = -1.5\text{ V}$. Les cercles gris indiquent la position des atomes de silicium. (b) $V_s = -2.5\text{ V}$. Topographies STM du site F-BT des états inoccupés (c) $V_s = +1.5\text{ V}$ et (d) $V_s = +2.5\text{ V}$. (e) Courbes de spectroscopie tunnel mesurées sur la surface nue de Si(100) (point S, courbe rouge) et sur le site F-BT (points A, courbe bleue) dans un intervalle de tensions $[-2.5 ; +2.5]\text{ V}$. Paramètres topographiques : 54 pA et $(20 \times 20\text{ \AA}^2)$.

2.2.6.2. Étude du site BB

2.2.6.2.a. Étude topographique

Les topographies STM de la figure 2.10 illustrent un deuxième type de site nommé BB. Dans les états occupés, ce site présente une répartition de densité de charge brillante et elliptique qui s'étale perpendiculairement à la ligne de dimères de silicium Si(100) qui le supporte (Fig. 2.10.a et 2.10.b). Par contre les états inoccupés sont également caractérisés par une distribution

brillante et circulaire qui s'étale parallèlement aux lignes de dimères de silicium Si(100) (Fig. 2.10.c et 2.10.d). Comme expliqué précédemment avec les autres sites, la détermination de la position relative des dimères de silicium sur la ligne de dimères indique que le site BB est centré entre deux dimères de silicium Si(100).

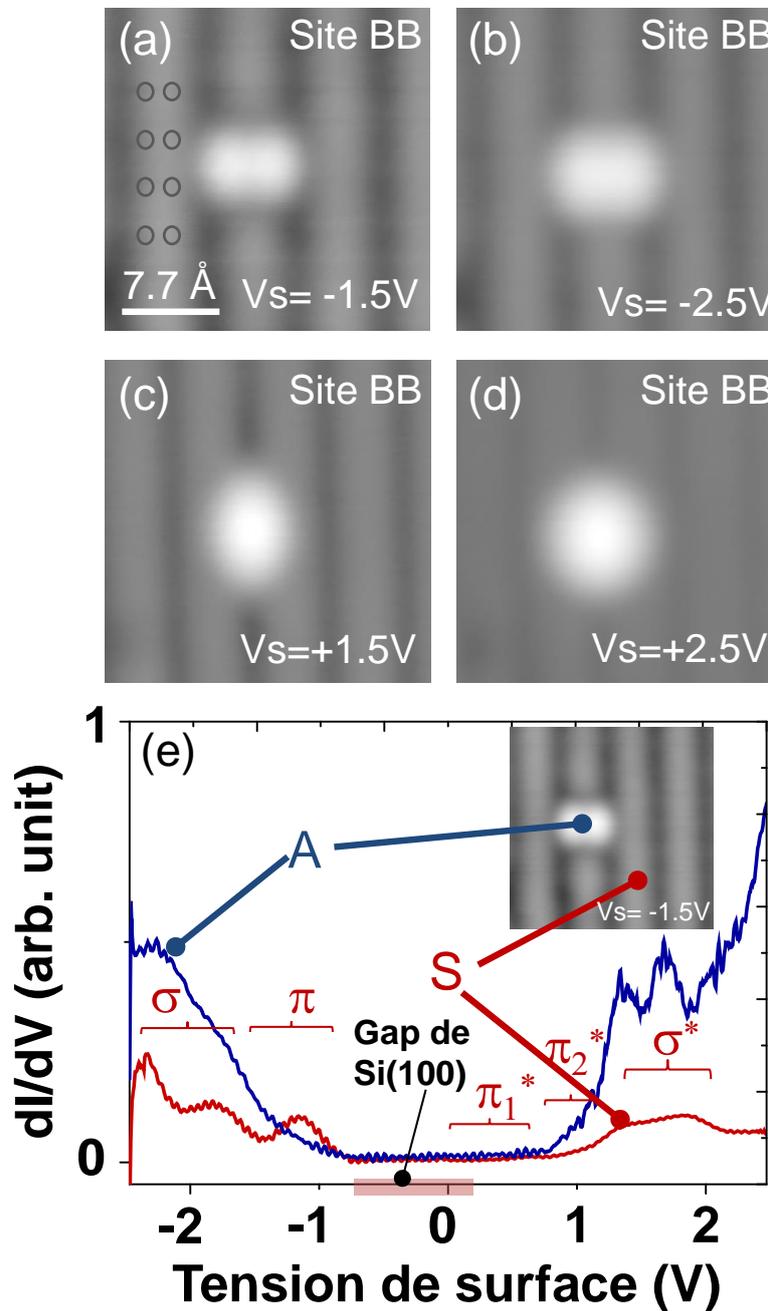


Fig. 2.10 : Topographies STM du site BB des états occupés (a) $V_s = -1.5$ V. Les cercles gris indiquent la position des atomes de silicium. (b) $V_s = -2.5$ V. Topographies STM du site BB des états inoccupés (c) $V_s = +1.5$ V et (d) $V_s = +2.5$ V. (e) Courbes de spectroscopie tunnel mesurées sur la surface nue de Si(100) (point S, courbe rouge) et sur le site BB (points A, courbe bleue) dans un intervalle de tensions [- 2.5 ; + 2.5] V. Paramètres topographiques : 54 pA et $(20 \times 20 \text{ \AA}^2)$.

2.2.6.2.b. Etude spectroscopique

L'étude spectroscopique menée sur ce site est décrite par les courbes bleue (point A sur le site BB) et rouge (surface nue du Si(100), point S sur le site BB) de la figure 2.10.e. La première similitude remarquable est la superposition quasi-identique de la bande interdite entre les deux courbes. On note l'absence de pics de DE sur le site BB entre - 0.8 V et - 1.0 V. Ce qui est différent de ce qui a été observé sur les sites G, SD, Q et BT possédant un atome de Co interstitiel. De plus, la mesure dI/dV réalisée au point A, situé au centre du site BB (courbe bleue de la Fig. 2.10.e) présente un large pic étalé entre - 2.5 V et - 1.0 V. Cette distribution de la DE dans les états occupés est souvent corrélée aux liaisons σ et π du dimère de Si(100)^{53,56}. La courbe dI/dV présente également deux pics distincts dans les états inoccupés centrés sur - 1.3 V et - 1.8 V suivis par un pic plus intense centré sur \sim - 2.5 V. Ces pics de densité d'état coïncident assez bien avec les orbitales π_2^* et σ^* de la surface de Si(100) mais avec des intensités beaucoup plus importantes et avec des largeurs spectrales plus faibles. Il est important de noter la faible intensité de l'orbitale π_1^* indiquant très probablement une chimisorption de l'adsorbat avec les liaisons pendantes de la surface nue du Si(100)^{43,56}. L'ensemble des indications apporté par les études spectroscopique et topographique de ce site indique que le site BB est vraisemblablement un atome de Si adsorbé sur la surface de Si(100) et ne semble pas être un site interstitiel.

2.2.6.3. Etude du site BT-R

2.2.6.3.a. Etude topographique

Il s'agit de la conformation la moins observée sur les différents dépôts réalisés sur la surface de Si(100), comme reporté par l'histogramme de la figure 2.2.d. Comme le montre les topographies STM de la figure 2.11, le site BT-R montre une répartition de densités de charges circulaire brillante et centrée sur la ligne de dimère de silicium aussi bien dans les états occupés (Fig. 2.11.a et 2.11.b) que dans les états inoccupés (Fig. 2.11.c et 2.11.d). De plus, le site BT-R imagé à différentes tensions semble montrer une légère asymétrie par rapport à la ligne de dimères de silicium le supportant (voir flèche blanche sur la figure 2.11.b). Pour vérifier cela, les profils de hauteur apparente sont mesurés sur ce site (Fig. 2.11.e), décrits sur les figures 2.11.f et 2.11.g. Ces profils sont comparés à ceux tracés sur la surface de Si(100) en bleu turquoise dans les deux axes. En effet, le profil de la hauteur apparente (Fig. 2.11.f) dans le sens parallèle aux lignes de dimères de silicium (axe L1 sur la Fig. 2.11.e) montre une largeur à la base de 14 Å et une hauteur de 2.2 Å par rapport à la surface de silicium. A partir du profil de la surface de Si(100) (bleu turquoise, figure 2.11.f), on remarque que le site BT-R est centré sur le dimère 'down' du Si(100). On précise ici que le maximum et le minimum observés sur le profil de Si(100) (voir flèches noires sur la figure 2.11.f) correspondent à un dimère 'up' et un dimère 'down' de Si(100), respectivement⁶². Dans le sens perpendiculaire (Fig. 2.11.g) aux lignes de dimères de silicium (axe L2 sur la Fig. 2.11.e) la largeur de ce site est de l'ordre de 12 Å et la hauteur est de 2 Å. Ainsi, le profil de la figure 2.11.f (axe L1) comparé avec celui de la surface de Si(100) montre que le site BT-R est centré sur la ligne de dimère. En superposant la position des dimères de Si sur la topographie de la figure 2.11.e, et en considérant la largeur (quasi identique) du site centré entre deux lignes de dimères voisines (Fig. 2.11.g), nous envisageons que le site BT-R correspond à un site d'adsorption (Co ou Si) centré sur la ligne

de dimère et au centre d'un dimère de silicium. Dès lors, il semble que ce site soit d'une configuration semblable au site BT (D) étudié précédemment (section 2.2.4.4).

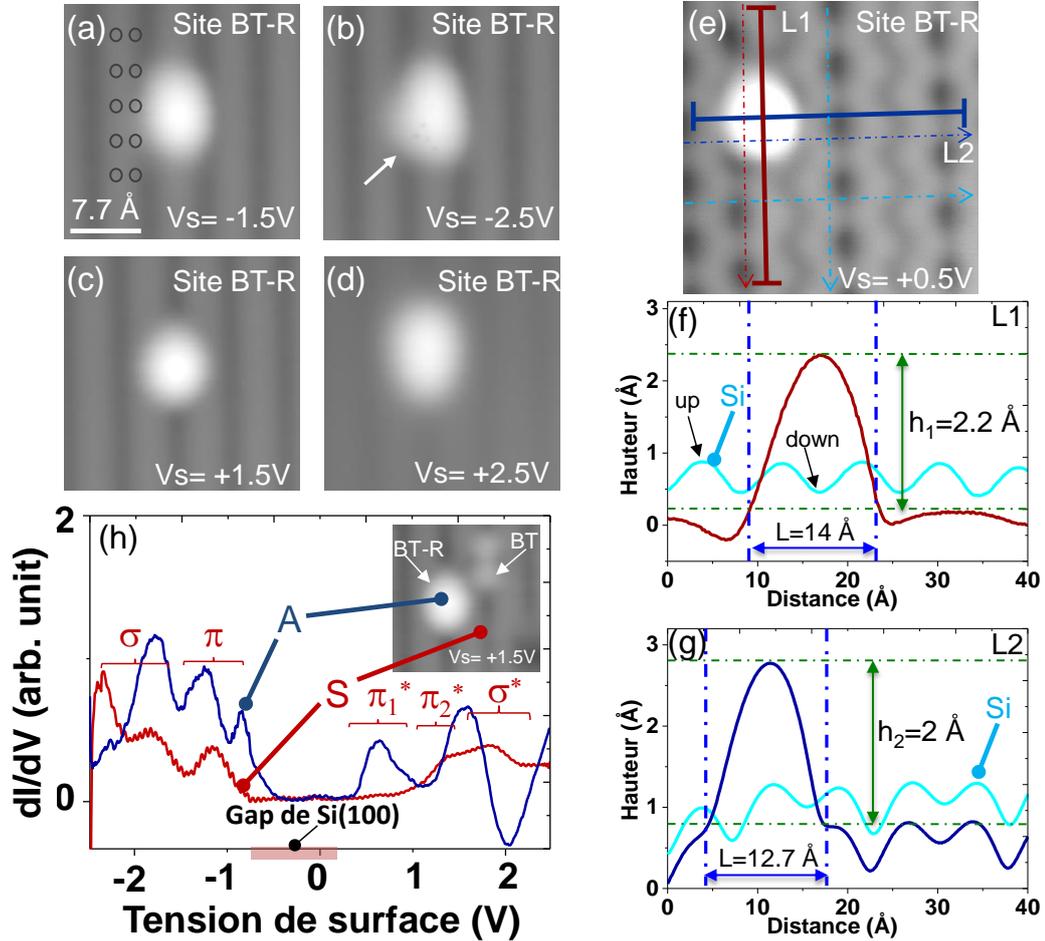


Fig. 2.11 : Topographies STM du site BT-R des états occupés (a) $V_s = -1.5$ V. Les cercles gris indiquent la position des atomes de silicium. (b) $V_s = -2.5$ V. Topographies STM du site BT-R des états inoccupés (c) $V_s = +1.5$ V et (d) $V_s = +2.5$ V. (e) Courbes de spectroscopie tunnel mesurées sur la surface nue de Si(100) (point S, courbe rouge) et sur le site BT-R (points A, courbe bleue) dans un intervalle de tensions [-2.5 ; +2.5] V. (f) Topographie des états inoccupés à +0.5 V. Les deux lignes L1 et L2 représentent le sens selon lequel les profils sont tracés. Les flèches en pointillés en bleu turquoise montrent le sens des profils tracés sur la surface de Si(100). (g) et (h) Profils de hauteur apparente permettant d'avoir la hauteur relative du site BT-R par rapport à la surface de Si(100). Paramètres topographiques : 54 pA et (20 x 20 Å²).

2.2.6.3.b. Étude spectroscopique

La figure 2.11.h représente un exemple caractéristique de spectroscopie STS réalisée sur le site BT-R (courbe bleue) et sur la surface de silicium Si(100) (courbe rouge). On remarque d'abord que la largeur de la bande interdite relative au site BT-R est nettement plus étroite que celle de la surface de Si(100)^[13]. On s'aperçoit aussi un grand nombre de pics fins de densités d'états au niveau du point A, répartis sur le spectre. En effet, on note les pics de DE dans les

[13] On notera sur la topographie insérée de la figure 2.11-e qu'un site BT est placé à côté du site BT-R

états occupés centrés sur - 1.7 V, - 1.2 V et - 0.8 V et dans les états inoccupés centrés sur + 0.6 V et + 1.6 V. On remarque sur le spectre bleu de la figure 2.11.h un effet de résistance différentielle négative vers $V_s = + 2.0$ V. L'ensemble de ces données spectroscopiques tend à montrer que le site d'adsorption BT-R correspond à un atome de Co proche des caractéristiques du site BT. Ce qui confirme la tendance précédemment révélée par l'analyse topographique. Le fait que les sites BT et BT-R correspondent tous les deux à une conformation de l'atome de Co sur un site D porte à penser qu'ils n'ont pas la même configuration électronique.

2.2.6.4. Proposition des structures atomiques des sites observés

Comme on l'a déjà effectué pour les sites relatifs à l'atome de Co adsorbé sur la surface de silicium Si(100), les sites relatifs à l'adsorption de l'atome de Si sur la surface de Si(100) peuvent être également comparés aux sites décrits dans la littérature. L'identification des espèces adsorbées sur la surface de Si(100) (monomères ou dimères) et de leurs mécanismes élémentaires de diffusion est essentielle pour une meilleure compréhension de la croissance cristalline en présence de Co. Des travaux antérieurs ont reporté les sites d'adsorption du Si sur la surface de Si(100) et les différentes diffusions possibles. Les observations en microscope électronique de basse énergie réalisées par Tromp et Mankos⁶³ ont mis en évidence entre 1023 K et 1323 K deux faits surprenants : une stabilité marquée d'ad-dimères de Si et une diffusion quasi-isotrope de ces ad-dimères sur une surface pourtant anisotrope. Par ailleurs, la structure atomique de chaque site d'adsorption est établie par les observations expérimentales et les simulations numériques précédentes^{64,65,66,67,68}. Comme décrit pour les sites d'adsorption du Co, les images STM sont simulées et définies par un slab de silicium dans lequel un atome de Si est introduit dans une position spécifique dépendant de chaque site d'adsorption. Les calculs réalisés dans la littérature sont basés sur les simulations de la dynamique moléculaire utilisant la méthode des liaisons fortes^{65,67,68}. Cette méthode s'avère satisfaisante pour la stabilité structurale et la détermination des sites d'adsorption aussi que pour l'estimation de leur énergie à température nulle.

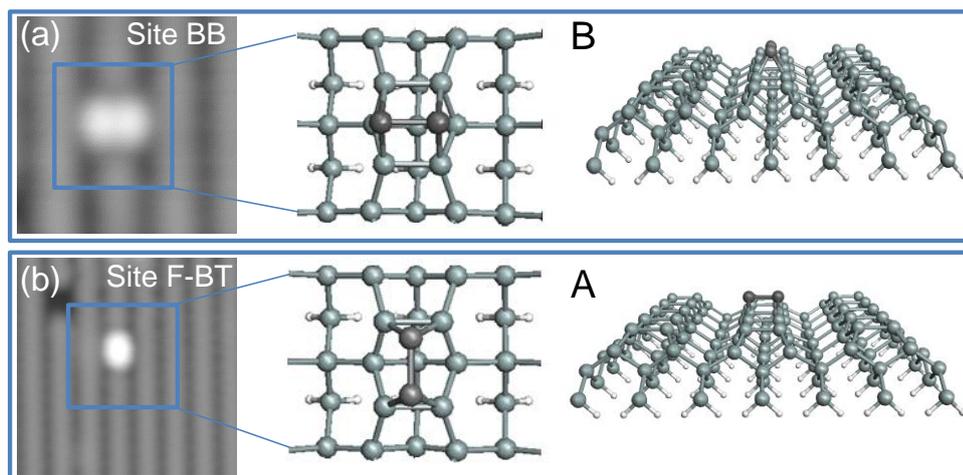


Fig. 2.12 : Structure atomique des sites d'adsorption BB et F-BT observés sur le Si(100). Ces sites correspondent à des ad-dimères de Si adsorbés sur le Si(100). (a) et (b) Topographies STM des états occupés ($V_s = - 1.5$ V) des sites BB et F-BT, respectivement. Sur le côté droit de chaque figure, une vue de dessus et une vue de côté de chaque site de Si lié à sa structure atomique connue dans la littérature B et A, respectivement. Paramètres topographiques : 54 pA et (20 x 20 Å²).

La figure 2.12 décrit les différentes topographies STM des structures atomiques attribuées aux deux sites d'adsorption F-BT et BB. Comme il a été mentionné dans la description topographique des sites d'adsorption, les deux sites F-BT et BB sont positionnés entre deux dimères de silicium. Ce point commun rend l'identification de chaque site délicate. Tout d'abord, nous nous concentrons sur l'attribution du site BB. Ce site peut être un ad-atome de Si adsorbé entre deux dimères de silicium (site H) ou à un ad-dimère de Si sur Si(100) (configurations A ou B)^{65,66,67}. Vu sa configuration dans les états occupés, ce site présente une répartition de la densité de charge sous forme elliptique perpendiculaire aux lignes de dimères de silicium. Ceci suggère que le site BB peut être un ad-dimère de Si perpendiculaire aux lignes de dimères de silicium. De plus, à partir de l'histogramme de la figure 2.2.d, le site BB montre une fréquence d'apparition plus faible que le site F-BT. Ceci permet d'affirmer que c'est un site moins stable que le F-BT. Cette suggestion peut être argumentée par l'énergie relative calculée de chaque ad-dimère. Ce calcul montre que la configuration B est légèrement moins stable que le site A⁶⁵. Ainsi, le site BB peut être attribué à un ad-dimère de Si de type B (Fig. 2.12.a). De même, le site F-BT présente aussi des ambiguïtés. Ce site peut se référer soit à un ad-atome de Si ou soit à un ad-dimère adsorbé entre deux dimères de Si (Fig. 2.12.b). A partir des topographies STM dans les états inoccupés, la répartition de la densité de charges s'étale parallèlement aux lignes de dimères de silicium avec un aspect légèrement diffus. Cette observation tend à considérer que le site F-BT correspond à un ad-dimère de Si adsorbé parallèlement aux lignes de dimères de Si. Ainsi, ce site peut être attribué à un ad-dimère de type A⁶⁵.

Pour le site BT-R, l'identification de ce site est encore mal comprise. L'attribution nécessitera de plus amples investigations et notamment des simulations DFT.

2.2.7. Etude de la formation des dimères vacants et lignes de dimères vacants sur Si(100) à 12 K

2.2.7.1. Introduction

Lors de l'exploration de la surface de silicium après le dépôt de Co, il est important de souligner que nous avons observé un grand nombre de sites de dimères vacants de silicium (DV) et de lignes de dimères vacants (LDV) dont la longueur peut varier de 1 dimère de silicium jusqu'à 7 dimères de silicium (Fig. 2.1 et 2.13). En se référant à la littérature, on s'aperçoit que les dimères vacants sont souvent observés sur la surface de silicium Si(100)-2x1 maintenue à haute température ou température ambiante²³. Des calculs théoriques élaborés par Pandey et al.⁶⁹ indiquent que les dimères vacants pourraient diffuser vers la surface en raison de leurs faibles énergies de formation. Les dimères vacants sont observés sur la surface de silicium Si(100)-2x1 suite à différentes méthodes expérimentales. En effet, Zandvliet et al. et Fei et al.^{70,71} observent par pulvérisation ionique la création des DVs et LDVs sur une surface de silicium ayant subi un recuit à des températures très élevées. Chander et al. et Rioux et al.^{72,73,74} montrent que la gravure de la surface de Si(100)-2x1 par la chlorure⁷² ou la bromure^{73,74} permet l'apparition des lignes de dimères vacants (LDVs) le long des lignes de dimères de silicium Si(100). De plus, les travaux de Koo et al.⁷⁵ montrent qu'une surface de silicium Si(100)-2x1 contaminée par le nickel (Ni) induit la formation des lignes de dimères vacants dans la direction perpendiculaire aux lignes de dimères du Si(100). D'autres études faites sur la surface de

Si(100)-2x1 recouverte de germanium (Ge) dévoilent la formation de lignes de dimères vacants⁷⁶ qui est attribuée à une contrainte de la surface causée par la concordance de leurs constantes du réseau. Plus récemment, des observations STM suivies par des études théoriques menées sur des métaux de transition 3d tels que Ni^{75,77}, Ti^{78,79} et Co^{23,26} adsorbés sur une surface semi-conductrice de Si(100)-2x1 à température ambiante entraîne la formation des dimères vacants et des lignes de dimères vacants observés par le STM. L'origine de ces défauts vacants est induite par un atome métallique localisé dans une position interstitielle en subsurface. Ceci entraîne une relaxation du réseau du silicium qui conduit à l'éjection de dimères de silicium⁸⁰. On note aussi l'apparition de ces défauts de reconstructions (i.e. DV et LDV) lors de l'adsorption des métaux de type terres rares tel l'exemple de Ce⁸¹ et Gd⁸² sur une surface de Si(100) maintenue à température ambiante et ayant subi des recuits à des températures élevées (de l'ordre de 500 °C jusqu'à 700 °C).

Cette introduction n'a pas la prétention d'être exhaustive sur ce sujet tant le nombre d'article qui traite des DVs et LDVs est nombreux et leurs approches variées. Cependant, à notre connaissance, il n'y a jusqu'à lors pas eu de travaux traitant de la formation de LDV à basse température (i.e. < 12).

2.2.7.2. Etude topographique des DVs et LDVs

Intéressons-nous maintenant aux topographies STM qui figurent sur les deux figures 2.13.a et 2.13.b relatives aux états occupés et inoccupés, respectivement. Il est surprenant d'observer des structures de type DV et LDV lors de l'adsorption d'une faible quantité de Co sur une surface propre de Si(100) maintenue à basse température (12 K). En effet, jusqu'à lors, la formation de DV n'était considéré possible qu'au-dessous d'une certaine température de substrat⁴⁰. Comme le montre les images STM (Fig. 2.13.a et 2.13.b), on remarque une variété des dimères vacants (DV) et lignes de dimères vacants (LDV) qui diffèrent par leurs longueurs, leurs directions par rapport aux lignes de dimères de silicium Si(100) et leurs terminaisons. En effet, nous avons nommé ces structures selon la convention suivante :

- DV(i)⁸³ : L'indice 'i' indique un site dont le nombre (i) de dimères vacants est parallèle et continu aux lignes de dimères du Si(100).
- LDV (j) : L'indice 'j' désigne le nombre de dimères vacants perpendiculaire aux lignes de dimères du Si(100).
- LDV (k+S)⁸⁴ : Cette nomenclature est relative à une ligne de dimères vacants avec une longueur 'k' (nombre de dimères perpendiculaire aux lignes de dimères du Si(100)) et une terminaison 'S' dont 'S' correspond à un site d'adsorption du Co sur le Si(100)-2x1.

Une étude topographique détaillée des DVs et LDVs est illustrée sur la topographie 2.14. En effet, les figures 2.14.a et 2.14.b décrivent les états occupés d'un DV(1) dont l'aspect est sombre centré sur la ligne de dimères de silicium. Les états inoccupés de DV(1) (Fig. 2.14.c et 2.14.d) gardent la même caractéristique sombre avec un aspect flou pour des tensions élevées ($V_s = +2.5$ V) (Fig. 2.14.d), ce qui est en bon accord avec leur position en subsurface²³. Par ailleurs, les figures 2.14.e et 2.14.f montrent les états occupés d'une ligne de dimères vacants qui s'étale sur 5 dimères de silicium perpendiculairement aux lignes de dimères de silicium. L'aspect de

cette LDV est toujours sombre, que ce soit dans les états occupés ou bien dans les états inoccupés (Fig. 2.14.g et 2.14.h)⁸⁵. L'orientation des LDVs dans la direction perpendiculaire aux lignes de dimères de silicium est une problématique qui a été déjà évoqué dans la littérature par Chen et al.⁷⁶, Weakliem et al.⁸⁶ et Zandvliet et al.⁸⁷. En effet, cette orientation des lignes des dimères vacants résulte d'une interaction attractive à courte distance entre les dimères vacants de la ligne de dimères adjacente et d'une interaction répulsive à longue distance entre les dimères vacants de la même ligne de dimères.

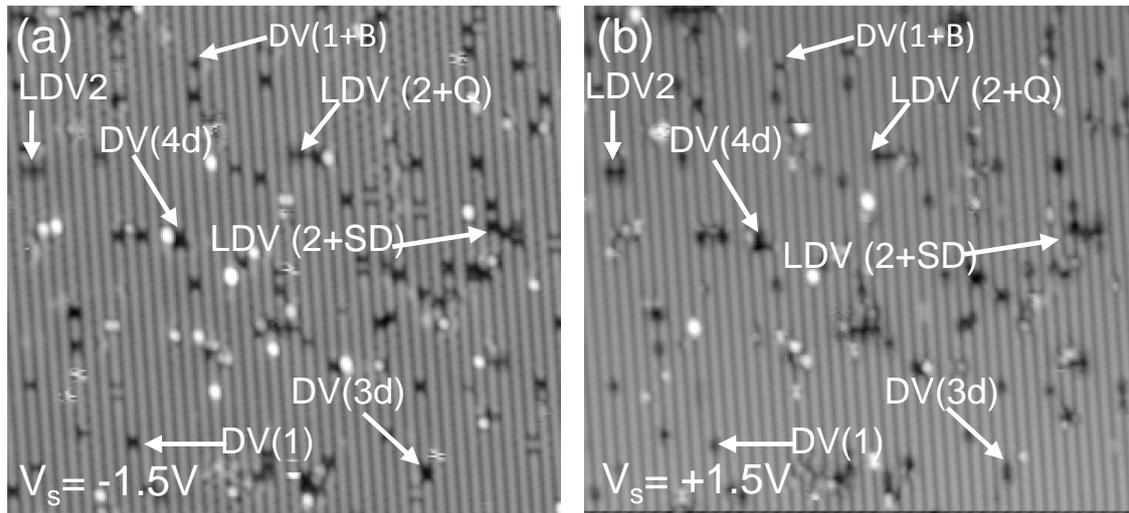


Fig. 2.13 : Identification des différents types de dimères vacants DV et lignes de dimères vacants LDV (a) Topographie STM des états occupés ($V_s = -1.5$ V) de la surface du Si(100)-2x1 après l'adsorption de 0.09 MC de Co lorsque la surface de Si(100) est froide (12 K). (b) Topographie STM du Si(100) des états inoccupés ($V_s = +1.5$ V). Paramètres topographiques : 74 pA et (46.2 x 46.2 nm²).

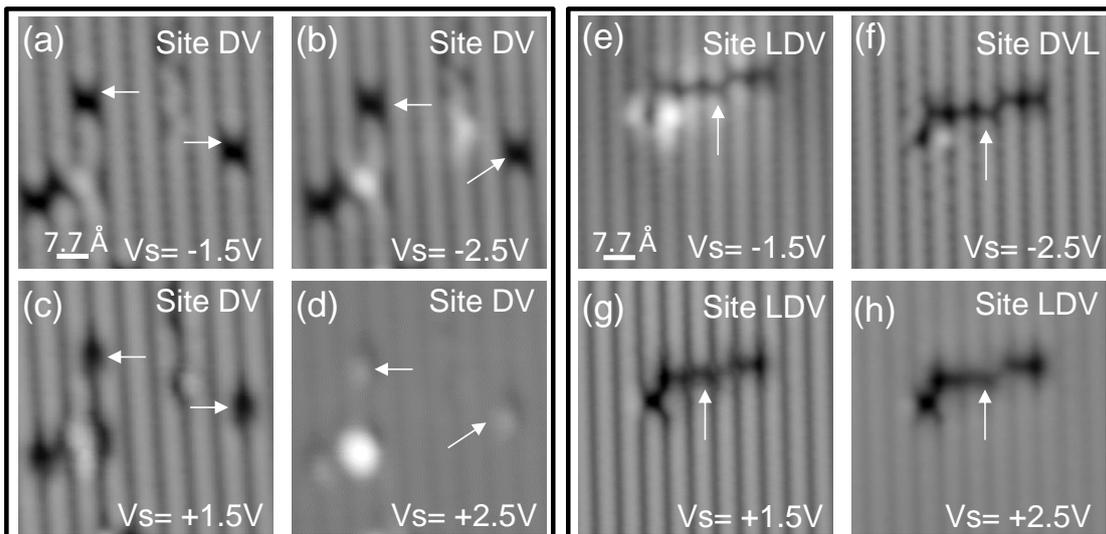


Fig. 2.14 : Imagerie des sites DV et LDV à différentes tensions (a et b) et (e et f) Topographies STM des sites DV et LDV dans les états occupés (- 1.5 V et - 2.5 V). (c et d) et (g et h) Topographies STM des sites DV et LDV dans les états inoccupés (+ 1.5 V et + 2.5 V). Paramètres topographiques : 74 pA et (73 x 73 Å²).

2.2.7.3. Fréquence d'observation des DVs et LDVs

Nous avons réalisé une étude statistique à partir du nombre moyen de structures observées sur une cinquantaine de topographies STM de taille 20 x 20 nm². Ceci nous permet de déterminer la fréquence d'apparition de chaque structure en fonction du taux de couverture du Co sur la surface propre de Si(100). Les figures 2.15.a et 2.15.b décrivent les histogrammes relatifs à cette étude statistique. A partir de la figure 2.15.a, on remarque que les DV(1) correspondant à un seul dimère vacant, sont les plus fréquents et leurs nombres augmentent très rapidement avec le taux de couverture croissant. Cet effet est aussi noté pour les LDV (2) qui s'avèrent les plus fréquents (Fig. 2.15.b). Les lignes de dimères vacants avec une terminaison correspondant à un site d'adsorption LDV (k+S) et les LDV (>4) dont la longueur est supérieure à 4 dimères de silicium révèlent également une augmentation de leurs apparitions avec la croissance du taux de couverture. Par contre le nombre moyen des structures de type LDV (3) et LDV (4) qui s'étalent sur 3 et 4 dimères de silicium, respectivement croît légèrement et diminue lorsque le taux de couverture atteint 0.09 MC.

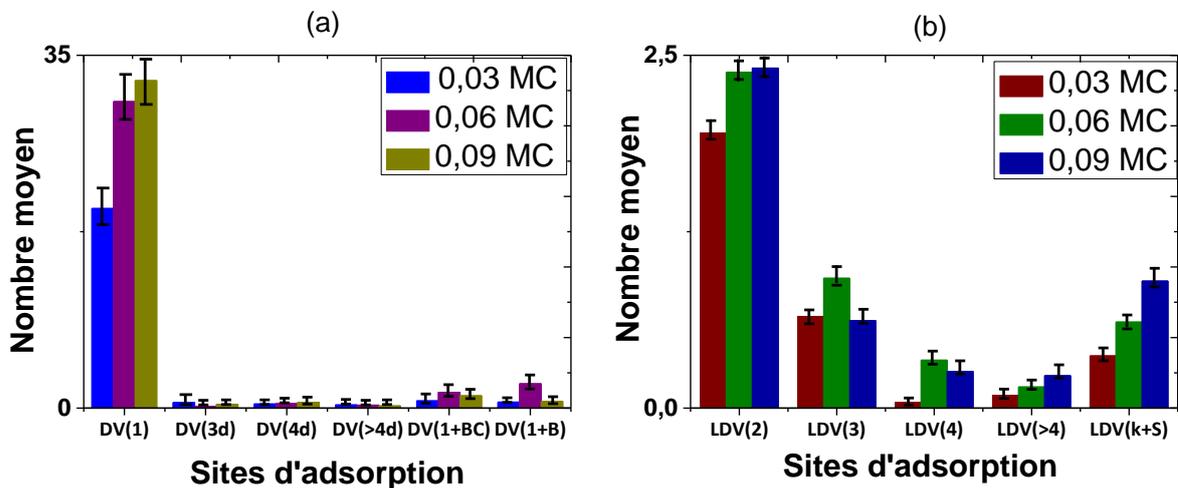


Fig. 2.15 : Etude statistique permettant de définir la fréquence d'apparition de chaque site en fonction du taux de couverture. (a) Histogramme des structures type DV. (b) Histogramme des différents types de LDV.

Comme il a été cité précédemment dans les différentes études, ce processus est généralement observé sur des substrats maintenus à température ambiante ou à plus haute température. Cette énergie thermique permet la diffusion du Co en subsurface par l'intermédiaire des sites interstitiels et la désorption du dimère de silicium (notamment à partir des sites U_D). La distribution de Maxwell-Boltzman des atomes de Co évaporés à 1193 K permettent d'atteindre une énergie cinétique maximale d'environ 0.1 eV (~ 3/2 kT). Toutefois, cette valeur est trop faible par rapport à l'énergie estimée nécessaire pour éjecter un dimère de silicium à partir d'un site U_D (>1 eV)⁷⁹. Cette réflexion suggère que la formation nécessite un apport d'énergie supplémentaire que celui apporté par la vibration du réseau de Si additionné à l'énergie cinétique de l'atome de Co arrivant sur la surface. Ainsi, il est raisonnable de concevoir qu'un site interstitiel dans lequel vient se loger un atome de Co peut être un bon précurseur à la création d'un nouveau DV à l'arrivée d'un atome de Co supplémentaire. Ainsi, certains sites d'adsorption du Co peuvent s'avérer plus adaptés que d'autres pour favoriser cet effet à basse température, c'est-à-dire lorsque la diffusion des DV est très faible. Le site Q que

nous avons observé semble être l'un d'entre eux. En effet il se situe asymétriquement à la ligne de dimère de Si ce qui est favorable à une diffusion du Co perpendiculairement à celle-ci à l'arrivée d'un autre atome de Co. De plus, notre étude statistique indique que la fréquence du site Q a tendance à diminuer avec le taux de couverture ce qui est cohérent avec ce phénomène.

2.2.7.4. Effet du recuit de la surface de silicium Si(100)-2x1

Vu que le recuit a de nombreux effets structurels sur la surface, il induit des processus dynamiques en surface, tels que la diffusion, l'évaporation d'atome. Nous avons procédé à deux recuits successifs à 600 °C pour deux durées différentes sur la surface de Si(100) avec 0.09 MC de Co adsorbé afin d'induire des changements structurels de la surface et sur la fabrication des DVs et LDVs. Les deux recuits sont effectués pendant deux durées différentes, le premier est d'une durée de 25 minutes suivi par un second de 10 minutes (la température de l'échantillon est maintenue à 600 °C dans les deux cas). Une autre étude statistique reportée sur les histogrammes de la figure 2.16, est présentée sur une cinquantaine de topographies STM permettant de déterminer la fréquence d'apparition des DVs et LDVs avant et après recuit pour le même taux de couverture de Co (0.09 MC). La figure 2.16.a montre l'histogramme relatif aux deux structures DV et LDV où on note après le recuit une diminution du nombre moyen des DVs en particulier DV(1) et DV(3d) et une augmentation des LDVs. Les détails de cette étude statistique relative à chaque structure (i.e. DV et LDV) sont présentés sur les histogrammes des figures 2.16.b et 2.16.c. A partir de la figure 2.16.b relative aux structures type DV, on remarque que le recuit entraîne une augmentation du nombre moyen des structures multiples de types DV(4d), DV(>4d) et DV(1+BC) sauf pour DV(1+B). Par ailleurs, on remarque une élévation de la fréquence d'apparition des différentes structures types LDV (Fig. 2.16.b). Cette augmentation affecte seulement le nombre moyen des structures figurant sur les topographies STM et non pas leurs caractéristiques morphologiques, c'est-à-dire leurs longueurs et leurs tailles. En se référant aux travaux précédents^{75,81}, on s'attendait à ce que le recuit favorise la diffusion de l'atome de Co en subsurface et le prolongement des lignes de dimères vacants perpendiculairement aux lignes de dimères de silicium Si(100). Mais on s'aperçoit qu'une diminution des DV(1) et une augmentation du nombre des LDVs sans changement de morphologies (i.e. longueurs). Ainsi, la disparition des DV(1) peut avoir plusieurs explications : (i) la formation de DVs multiples le long des lignes de dimères au détriment de DVs individuels (i.e. DV(1)) comme le montre la figure 2.16.b. Sauf dans le cas où le DV est accompagné d'un site (défaut) de type B. (ii) un regroupement de ces dimères vacants (DV(1)) en faveur des défauts plus longs et plus complexes qui se présentent généralement par des lignes de dimères vacants, ce qui est en accord avec notre étude statistique (Fig. 2.16.c).

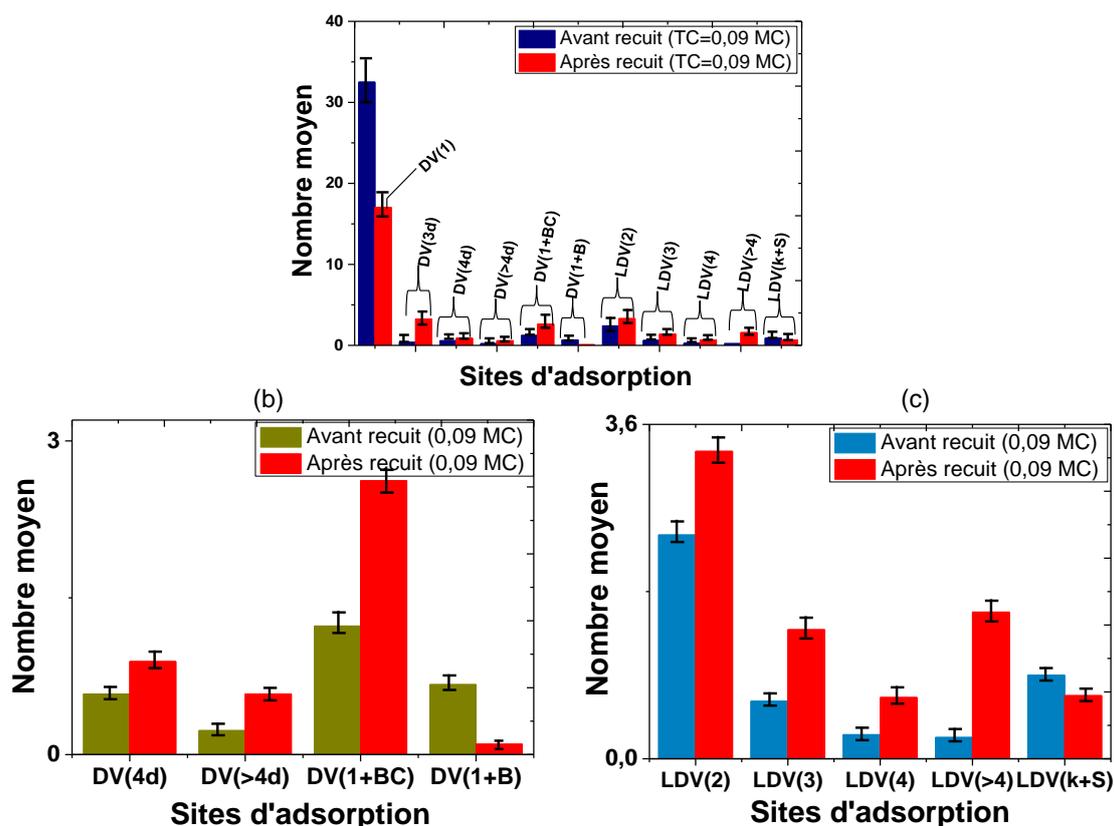


Fig. 2.16 : Etude statistique permettant de définir l'effet du recuit sur la formation des structures DV et LDV pour un taux de couverture de 0.09 MC. (a) Histogramme général définissant le nombre des structures DV et LDV avant et après recuit. (b) Histogramme relatif aux structures type DV uniquement. (c) Histogramme relatif aux structures LDV uniquement.

2.3. Manipulation du Co adsorbé sur Si(100) à 12 K

2.3.1. Transformation du site P_s à un site U_D

L'utilisation du STM à très basse température permet d'induire des manipulations de l'adsorbant produites par des excitations électroniques^{13,56,88,89,90,91}. Au cours de notre étude du Co/Si(100) on s'est aperçu que le site G (i.e. la conformation P_s de l'atome de Co sur le Si(100)) peut se transformer sous la forme du site SD (i.e. la conformation U_D de l'atome de Co sur le Si(100)). Ce phénomène est décrit sur la figure 2.17. Ce processus de transformation est obtenu comme suit : (i) un site d'adsorption de type G est détecté et imagé à l'aide du STM lors d'une topographie en tension négative - 1.5 V (Fig. 2.17.a et 2.17.b). (ii) La même zone est imagée à une tension positive plus faible (+ 0.5 V) au cours de laquelle on peut observer les instabilités du site G et ses modifications (voir insert de la figure 2.17.a). (iii) La topographie STM est ensuite réalisée de nouveau à la tension de surface initiale (- 1.5 V) sur laquelle on observe la configuration du site SD (Fig. 2.17.c et 2.17.d). La probabilité de transformer le site G en un site SD est de 90 %. Elle est activée uniquement pour des tensions de surface $\sim + 0.5$ V et augmente avec le courant tunnel. On remarque d'ailleurs sur les topographies STM des figures 2.3 et 2.4 qui sont acquises pour des tensions de surfaces élevées allant jusqu'à - 2.5 V ou + 2.5 V, que le phénomène de transformation ne se produit pas. Il est important aussi de noter que le

passage de la conformation P_s vers la conformation U_D est irréversible. Nous n'avons en effet jamais observé de transformation du site U_D en une configuration P_s malgré différentes sortes d'excitation (électroniques ou champ électrique). Ce résultat est cohérent avec le calcul DFT réalisé par Horsfield et al.²⁵ indiquant que la configuration U_D est plus stable que la configuration P_s puisqu'elle se trouve à une énergie plus faible que la configuration P_s de 1.55 eV^{25,27}. Ainsi, le site P_s est un site d'adsorption précurseur au site U_D . Ce résultat confirme aussi l'attribution des sites G et SD à des sites d'adsorption d'un atome de Co dans les configurations P_s et U_D , respectivement.

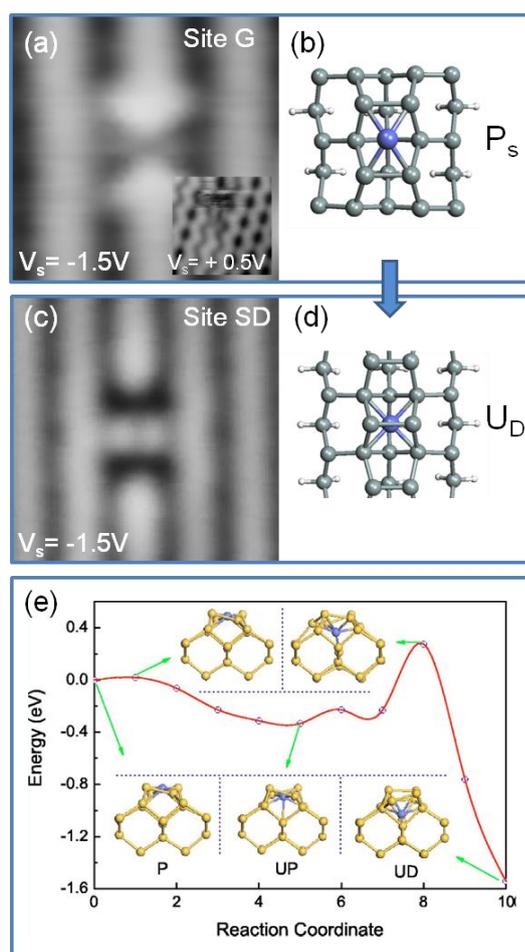


Fig. 2.17 : Transformation de la conformation P_s à la conformation U_D (a) ($20 \times 20 \text{ \AA}^2$) Topographie STM du site G dans les états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$; 42 pA) et (b) sa structure atomique P_s . (c) ($35 \times 35 \text{ \AA}^2$) Topographie STM du site SD dans les états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$; 42 pA) et (d) sa structure atomique U_D . (e) Les simulations de Peng et al.²⁷ prédisent ce type de transition (Figure issue de la référence 27).

D'un point de vue théorique, cette transition de l'atome de Co de la conformation G à la conformation SD a été simulée par des calculs DFT utilisant la méthode NEB (Nudged Elastic Band)²⁷. Cette méthode numérique permet de déterminer les états de transition et les énergies d'activation de ce type de transition⁹². Ces simulations montrent que le site P_s passe par l'intermédiaire d'un site transitoire U_P jusqu'à atteindre l'état final le plus stable U_D (Fig.

2.17.e). Dans cette dernière configuration (i.e. U_D), l'atome de Co établit sept liaisons de coordination avec les atomes de silicium.

D'un point de vue expérimental, nos expériences révèlent que la transition de la conformation P_s vers la conformation U_D s'effectue pour des excitations bien spécifiques à une énergie $\sim +0.5$ V. A cette énergie, ce sont les états de surface des dimères de silicium qui sont particulièrement impliqués dans la topographie STM. En particulier les orbitales π_1^* inoccupées de la liaison Si-Si du dimère de surface qui sont délocalisées le long de la ligne de dimère^{46,54,55}. Il a de plus été récemment démontré qu'à basse température, la reconstruction de la surface du Si(100) est la phase fondamentale $c(4 \times 2)$ ^{61,62,93}. Lors du balayage de la pointe du STM, les électrons tunnels peuvent agir subtilement avec cette phase de reconstruction et la modifier localement^{46,93}. Dès lors, durant le processus de balayage de la surface par la pointe STM à des tensions $\sim +0.5$ V, la reconstruction fondamentale (i.e. $c(4 \times 2)$) de la surface de silicium peut être perturbée localement par les électrons tunnels et changer l'angle d'inclinaison des dimères de silicium⁴⁶. Cette perturbation électronique qui induit le tilt des dimères voisins de celui portant l'atome de Co peut perturber la stabilité du site P_s . La faible perturbation des dimères de Si entourant le site G peut permettre à l'atome de Co de glisser vers la conformation intermédiaire U_P (Fig. 2.7.e) avant de franchir la barrière d'énergie permettant d'atteindre la conformation U_D qui est à ~ 0.6 eV de la conformation U_P . Ainsi, il est cohérent de ne pas pouvoir observer le site P_s à température ambiante (ni le site intermédiaire U_P) car le mouvement des dimères de silicium à température ambiante empêche ces sites d'être stables sur la surface du Si. Nous mettons donc ici en évidence l'importance d'étudier ce type de systèmes à basse température ce qui permet de 'figer' certains sites d'adsorption métastables à la surface du silicium et de les manipuler.

2.3.2. Manipulation du site BT sur la surface du Si(100)-2x1

Le contrôle de la diffusion sur une surface et par conséquent la manipulation de nano-objets individuels (adatoms, molécules, ...) sur des surfaces revêt un intérêt crucial dans plusieurs études récentes, en particulier la fabrication de dispositifs à l'échelle nanométrique^{94,95,96,97,98,99}. Dans ce contexte outre l'étude des propriétés électroniques d'adsorbats, le STM permet aussi de les manipuler par divers types d'excitations soient électroniques soient par contact^{14,24,44}. Il s'agit généralement de deux types de manipulation : la manipulation latérale et la manipulation verticale (voir *chapitre 1*, section 1.8). La manipulation latérale a fait l'objet de nombreuses études expérimentales^{100,101} et théoriques¹⁰². Cette méthode permet de tirer ou de pousser l'adsorbat sur la surface en déplaçant la pointe STM parallèlement à la surface^{103,104}. Cependant, cette technique trouve ses limites avec les systèmes chimisorbés. La chimisorption de l'adsorbat avec la surface nécessite le plus souvent de casser des liaisons covalentes relativement fortes, ce qui n'est pas aisé avec la méthode de la manipulation latérale qui fait intervenir des forces à longue portée (Van der Waals) de relativement faible intensité. Par ailleurs, la manipulation verticale s'avère la méthode adoptée pour le développement de nouveaux concepts pour le contrôle des mouvements d'atomes ou de molécules. Celle-ci permet de déplacer des nano-objets chimisorbés (atomes ou molécules) à travers des excitations électroniques sans contact. Les sources d'excitation impliquées sont principalement les électrons tunnels. En effet, la manipulation verticale consiste à positionner

la pointe du STM sur un endroit précis du nano-objet et injecter les électrons tunnels afin de déstabiliser son état électronique et susciter son mouvement.

Au cours de nos expériences, nous avons remarqué que le site D peut être déplacé sur la surface du Si(100) lors des topographies STM. Nous avons donc étudié la possibilité de contrôler la manipulation de ce site par des manipulations verticales. Pour cela, je montre dans un premier temps la technique expérimentale qui nous a permis d'induire le mouvement de l'atome de Co dans la conformation D. Dans un second temps, je présenterai l'étude statistique des mouvements induits du Co lorsque l'excitation est appliquée à différents endroits de l'adatom de Co.

2.3.2.1 Observations expérimentales

Afin de bien comprendre le phénomène physique induit, le mouvement de l'adatom de Co sur la surface de Si(100) doit être caractérisé avec précision. Pour cela, nous nous sommes intéressés tout d'abord aux topographies STM enregistrées à différentes tensions de surface, puis nous avons essayé d'induire le mouvement d'une manière locale sur l'adsorbat par l'intermédiaire d'excitations électroniques.

Dans un premier temps, nous avons imagé le site BT (i.e. la conformation D de l'atome de Co sur la surface de Si(100)) à différentes tensions à l'aide du STM. La figure 2.18.a montre une topographie STM dans les états inoccupés imagée à une tension $V_s = + 1.5$ V. Cette image présente deux sites D placés sur des lignes de dimères adjacentes de Si(100). Lors du balayage de cette même zone à une tension positive plus élevée ($V_s = + 2.9$ V), on s'aperçoit que ces deux sites exhibent des instabilités locales reflétant un mouvement (Fig. 2.18.b). La topographie STM est ensuite imagée de nouveau à la tension de surface initiale ($V_s = + 1.5$ V) où l'on détecte un changement de position des deux atomes de Co le long des lignes de dimères de la surface de Si(100) (Fig. 2.18.c). Au cours de cette étude, on a pu constater que la manipulation du site D le long des lignes de dimères de Si(100) est activé uniquement pour des tensions de surface relativement élevées $\sim + 2.5$ V. D'ailleurs, nous n'avons pas observé ce phénomène sur des topographies STM imagées à des tensions de surface plus faibles que ce soit dans les états occupés ou inoccupés (Fig. 2.6).

Dans un second temps, nous avons réalisé une étude préliminaire pour déterminer les paramètres de l'excitation électronique cette fois ci localisée (i.e. en plaçant la pointe du STM au-dessus de l'atome de Co) susceptible d'induire la manipulation du site D sur la surface de Si(100). Pendant cette phase d'essais, on a observé, à de rare occasion, le saut du site D le long des lignes de dimères de Si pour des pulses de tension à $\sim + 2.5$ V. La probabilité que le mouvement soit induit augmente considérablement pour une tension d'excitation de $+ 2.7$ V. Les figures 2.18.d et 2.18.e montrent un exemple de manipulation du site D le long de la ligne de dimères de Si(100). Sur l'exemple de la figure 2.18.e, on remarque que lorsque le pulse est appliqué sur l'atome de Co du haut de l'image, celui-ci s'est déplacé vers la gauche. La longueur du saut de déplacement vaut $l = \frac{d}{\cos(\alpha)}$ (voir figure 2.18.e) soit $d \sim 3.9$ Å. Cette valeur correspond à la distance entre deux dimères de silicium sur au même ligne de Si.

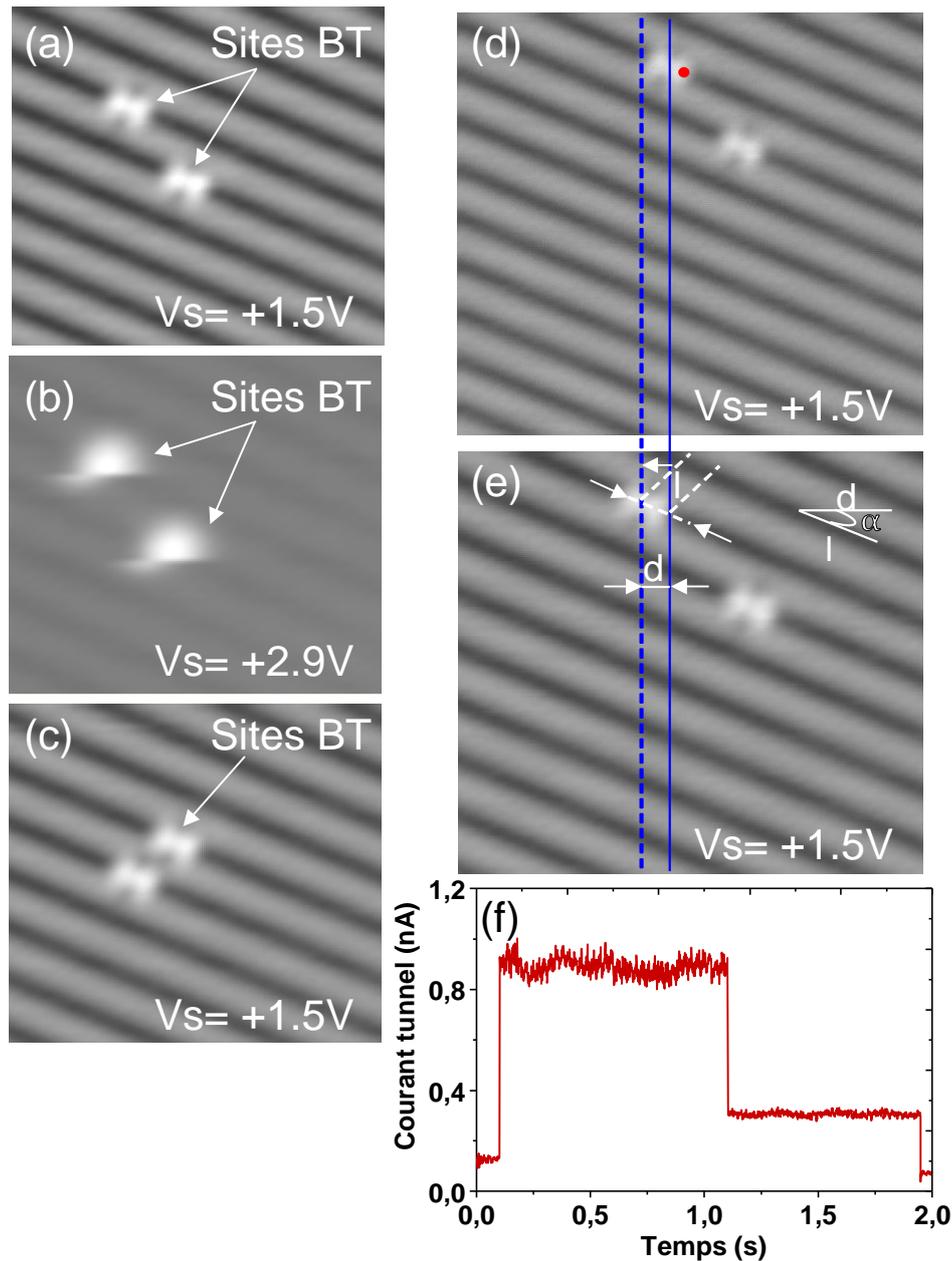


Fig. 2.18 : Deux exemples de diffusion du site BT le long des lignes de dimères. (a) Topographie STM de deux sites BT dans les états inoccupés ($V_s = +1.5\text{ V}$). (b) Topographie STM à $V_s = +2.9\text{ V}$ montrant des instabilités des sites BT. (c) Topographie STM à $V_s = +1.5\text{ V}$ suivant les instabilités. (d) Topographie STM à $V_s = +1.5\text{ V}$. Le point rouge indique l'emplacement de la pointe lors de l'excitation. (e) Topographie STM à $V_s = +1.5\text{ V}$ suivant l'excitation. Le paramètre α désigne que fait la ligne de dimères avec la normale. (f) Trace du courant tunnel enregistrée lors de l'excitation. Paramètres topographiques : 83 pA , $(20 \times 20\text{ \AA}^2)$.

2.3.2.2. Conditions de l'excitation électronique

Afin d'étudier plus précisément le processus d'excitation décrit précédemment, nous avons déterminé la procédure qui permet d'induire localement le saut du site d'adsorption D le long des lignes de dimères de Si(100). Pour cela, on commence par réaliser une première topographie du site à $V_s = +1.5\text{ V}$ et 83 pA . Le choix de cette tension d'imagerie (i.e. $+1.5\text{ V}$) se justifie par la répartition de la densité de charge qui est caractérisée par deux lobes brillants, accolés et symétriques (Fig. 2.18.a). Ensuite, la pointe STM est positionnée localement au-

dessus du site D à une position précise indiquée par le point rouge sur la figure 2.18.d. Ensuite, la boucle de rétroaction est ouverte et un offset sur la hauteur relative de la pointe peut être appliqué pour ajuster la valeur du courant tunnel^{88,105}. Puis, une impulsion de tension à +2.7 V est déclenchée pendant une certaine durée (typiquement 1 à 2 secondes) avant de revenir aux paramètres initiaux d'imagerie. Au cours de l'excitation, la variation du courant tunnel circulant à travers la jonction est enregistrée en fonction du temps (Fig. 2.18.f). Etant donné que l'excitation est effectuée en mode hauteur constante, un léger mouvement du site est généralement accompagné par une variation de la conductance à travers la jonction STM. Ceci est détecté sur le chronogramme de la figure 2.18.f à condition que ces variations ne soient pas trop rapides par rapport à la période de détection du courant tunnel ($\sim 20 \mu\text{s}$). Enfin, une nouvelle topographie est réalisée afin de déceler d'éventuels changements induits sur la topographie du site D adsorbé sur le Si(100). Cette dernière topographie STM permet de déduire le mouvement du site D le long de la ligne de dimères de Si(100) (succès) ou de son absence (échec). La figure 2.18.e montre un exemple de mouvement du site vers la gauche le long de la ligne de dimères.

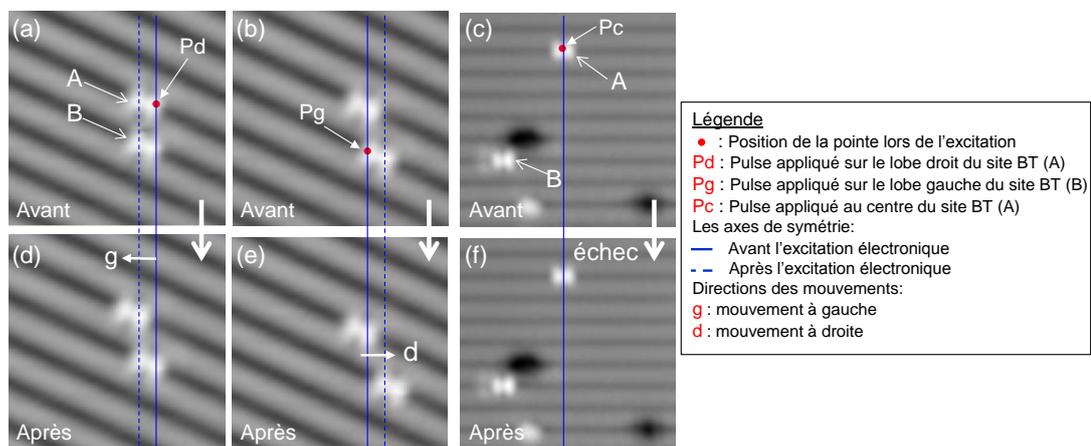


Fig. 2.19 : Série de mouvements électriquement induits sur le site BT. Les deux sites BT sont baptisés par A et B. Paramètres topographiques : 83 pA, ($20 \times 20 \text{ \AA}^2$).

Dans nos conditions expérimentales, on se limite à une tension d'excitation de l'ordre de $V_s = +2.7 \text{ V}$. Nous avons choisi de positionner aléatoirement la pointe STM soit au-dessus du lobe droit, du lobe gauche ou du centre du site D. Ces positions sont désignées respectivement par Pd, Pg et Pc (Fig. 2.19). Deux séries d'excitations électroniques sont réalisées : (i) Une première est effectuée sur deux sites de type D placés sur des lignes de dimères adjacentes de Si(100) (Fig. 2.19.a et 2.19.b). (ii) Une seconde est effectuée sur deux sites D éloignés et séparés par quatre lignes de dimères de Si(100) (Fig. 2.19.c). Ces sites sont désignés par A et B, respectivement pour celui placé en haut et en bas (Fig. 2.19.a). Le succès d'une excitation se traduit par un mouvement de l'adotome vers la gauche (mouvement g) (Fig. 2.19.d) ou la droite (mouvement d) (Fig. 2.19.e) le long de la même ligne de dimères. Par contre, lorsque le site reste immobile, l'excitation est considérée comme un échec (Fig. 2.19.f). Les deux axes bleus en traits pleins et interrompus, correspondant aux positions respectivement avant et après l'excitation, sont tracés sur les topographies STM afin de bien visualiser le sens du mouvement induit (Fig. 2.19).

2.3.2.3. Résultats et propriétés des mouvements induits

Afin de mieux comprendre le processus physique inhérent à la manipulation de l'atome de Co du site D sur la surface de silicium Si(100)-2x1, nous avons réalisé une étude statistique sur de nombreux événements. Cette étude permet de résumer les différents mouvements induits par chaque pulse appliqué sur le site D et la probabilité d'induire son mouvement dans un sens particulier.

Une première étude statistique est réalisée à partir des différentes topographies STM acquises après chaque impulsion dans le cas des deux séries. A partir de ces données expérimentales, on peut déduire une probabilité d'induire un mouvement pour une position donnée de l'excitation. Cependant cette étude reste incomplète puisque les topographies STM ne révèlent pas tous les mouvements induits par une excitation électronique notamment lorsque ceux-ci sont multiples pendant l'excitation. Par conséquent, on a mené une seconde étude statistique complémentaire basée sur l'analyse des chronogrammes enregistrés lors de chaque impulsion. Cette étude tient compte de tous les sens des mouvements connus (d ou g) ou lorsqu'ils sont non définis.

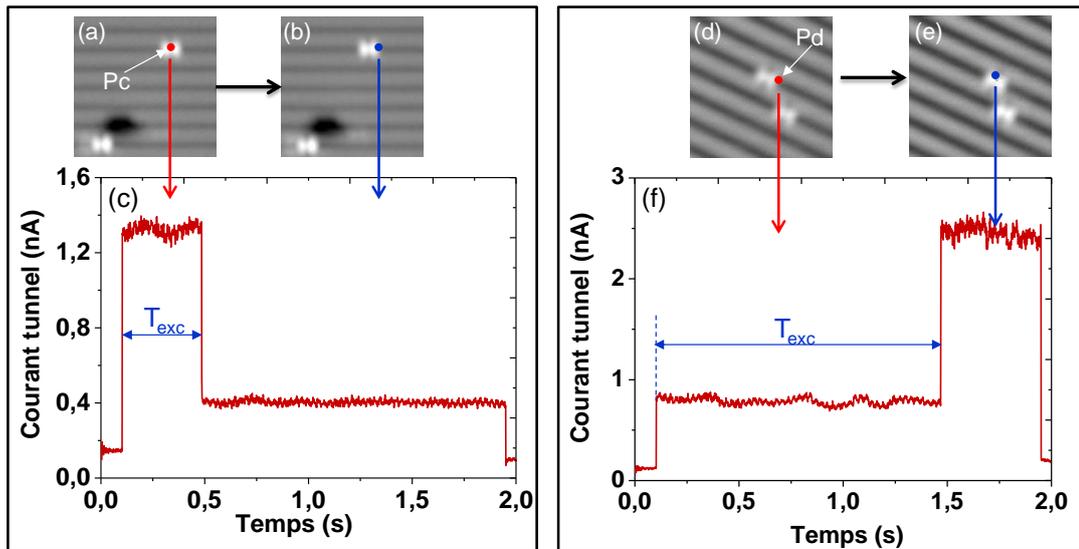


Fig. 2.20 : (a) et (d) Topographies STM avant l'excitation électronique. Le point rouge désigne l'emplacement de la pointe lors du pulse. (b) et (e) Topographies STM après l'excitation électronique. Le point bleu indique la position de la pointe après l'excitation. (c) et (f) Les deux types de traces de courant enregistrées lors de l'excitation électronique. T_{exc} indique le temps considéré comme temps d'excitation du site BT. Paramètres topographiques : + 1.5 V, 83 pA, (20 x 20 Å²).

L'interprétation de ces chronogrammes nous a permis de définir deux catégories principales. La première est celle représentée par la figure 2.20.c où l'on observe un premier plateau suivi d'une chute de courant. Sur cet exemple, la pointe est initialement positionnée au-dessus du centre du site D (point rouge de la figure 2.20.a). Quand celui-ci bascule vers la gauche le long de la ligne de dimères, c'est le lobe droit qui se trouve sous la pointe du STM (point bleu de la figure 2.20.b). La valeur absolue du courant diminue brusquement car la densité électronique à $V_s = + 2.7$ V (tension de l'impulsion) à l'extrémité du site D (lobe droit)

est beaucoup plus faible que celle au centre. La deuxième catégorie est représentée par la figure 2.20.f où l'on voit un premier plateau suivi d'une augmentation du courant tunnel. Cet exemple est l'inverse du premier. Dans ce cas, la pointe est initialement positionnée au-dessus du lobe droit du site D (point rouge de la figure 2.20.d). Cette impulsion induit un mouvement à droite de sorte que le centre du site se trouve sous la pointe du STM (point bleu de la figure 2.20.e). Cette augmentation brusque du courant tunnel se justifie par la plus forte densité de charge au centre du site D qu'à son extrémité à la tension d'excitation ($V_s = +2.7$ V).

Ainsi, pour chaque excitation donnant lieu à un mouvement du site D le long des lignes de dimères de silicium, on considère un temps d'excitation noté T_{exc} . Ce temps correspond au premier plateau de courant sur chaque chronogramme. L'enregistrement de ces signaux de courant tunnel permet de déterminer la charge nécessaire pour induire le mouvement de l'adotome de Co sur la surface de Si(100). Cette charge, notée Q_{exc} vaut :

$$Q_{exc} = I_{exc} \times T_{exc} \quad (2.1)$$

Il est intéressant de représenter la distribution du nombre de mouvements induits par une excitation en fonction de cette charge Q_{exc} . La figure 2.21 illustre trois exemples d'une distribution obtenus pour des excitations à $V_s = +2.7$ V et un courant tunnel moyen de $\langle I_{exc} \rangle = 1$ nA. La première distribution (Fig. 2.21.a) est relative à l'ensemble des mouvements indépendamment du point d'excitation. Les deux autres distributions (Fig. 2.21.b et 2.21.c) sont spécifiques aux mouvements induits suite à une excitation au niveau du lobe droit (Pd) et lobe gauche (Pg) du site D, respectivement. On remarque sur les trois graphes présentés, une décroissance exponentielle permettant de conclure que le processus est induit électroniquement⁴⁴. Ainsi, pour une réaction régie par un processus électronique, la réaction est définie comme étant la probabilité Y^{88} d'induire un mouvement :

$$Y = \frac{q}{\langle Q_{exc} \rangle} \quad (2.2)$$

avec q la charge élémentaire de l'électron et $\langle Q_{exc} \rangle$ la charge moyenne déduite à partir de l'ajustement numérique exponentiel de la distribution de la figure 2.21. Le rendement quantique par électron constitue une grandeur particulièrement importante car il permet de caractériser l'efficacité du processus mis en jeu en s'affranchissant de certains paramètres expérimentaux (courant tunnel moyen, durée de l'excitation). Pour les distributions présentées sur la figure 2.21, on déduit pour chaque cas une valeur de rendement quantique. Le premier graphe (Fig. 2.21.a) relatif à l'ensemble des données montre un rendement quantique de l'ordre de $Y_{tot} = 2.0 \cdot 10^{-10} \pm 0.09$. Les rendements quantiques relatifs à l'excitation du lobe droit et lobe gauche (Fig. 2.21.b et 2.21.c) sont $Y_d = 1.96 \cdot 10^{-10} \pm 0.13$ et $Y_g = 2.4 \cdot 10^{-10} \pm 0.16$, respectivement. On remarque que le rendement quantique par électron est très similaire quel que soit la position d'excitation.

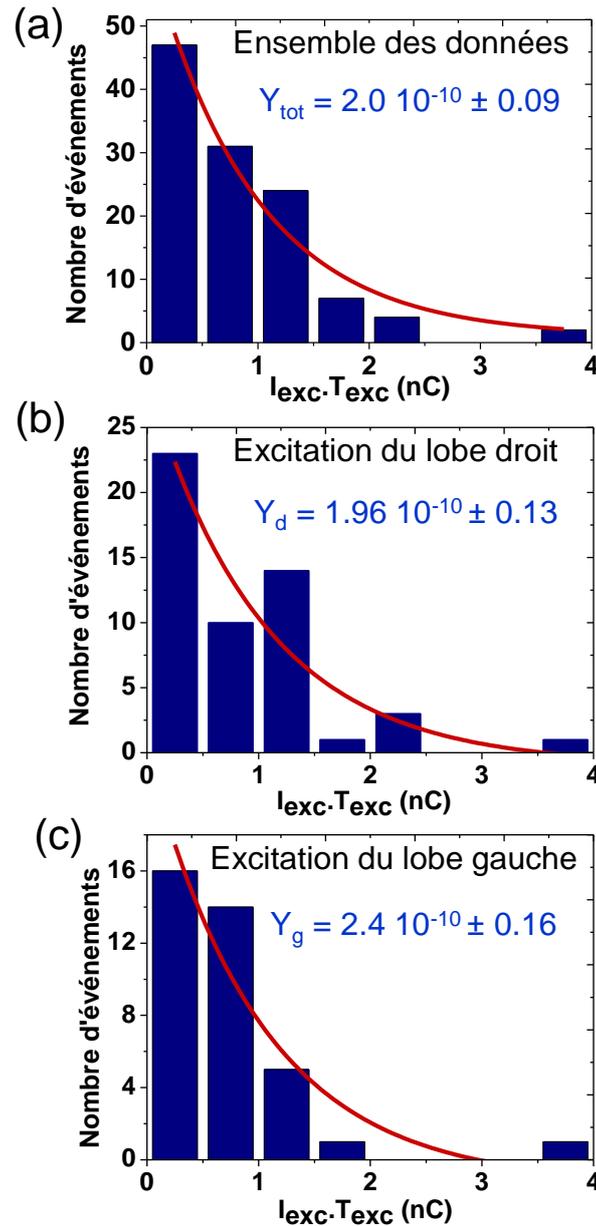


Fig. 2.21 : La distribution du nombre du mouvement (événements) par rapport à la charge moyenne $Q_{\text{exc}} = I_{\text{exc}} \times T_{\text{exc}}$ nécessaire pour induire les mouvements. (a) La distribution du nombre d'événements indépendamment de la position du pulse. (b) La distribution du nombre d'événements relative aux excitations du lobe droit du site BT. (c) La distribution du nombre d'événements relative aux excitations du lobe gauche du site BT.

Les probabilités mesurées pour chaque site sont présentées sur les tableaux 2.1. Les deux premiers tableaux (Tab. 2.1.a et 2.1.b) sont relatifs à la première série d'excitations électroniques pour les atomes A et B. Les pulses appliqués sur l'atome A et B sont indépendants et sont appliqués au niveau du lobe gauche (Pg) et lobe droit (Pd). A partir de l'analyse des résultats des tableaux (Tab. 2.1.a et 2.1.b), on constate quel que soit la position de l'excitation la probabilité d'induire un mouvement de l'adsorbat à droite est supérieure à celle à gauche. On note aussi deux mouvements simultanés des deux atomes A et B lorsque l'excitation est portée

sur le lobe droit de l'atome A (Tab.2.1.a) et un seul mouvement simultané lorsque le pulse est appliqué sur le lobe gauche de l'atome B (Tab. 2.1.b).

Ces tendances sont semblables dans le cas de la deuxième série où les deux sites D sont plus éloignés (Tab. 2.1.c). Les impulsions de tension sont toutes appliquées sur le site A au niveau du lobe gauche (Pg(A)), lobe droit (Pd(A)) et centre (Pc(A)). A partir des topographies STM, on note que le site B reste fixe et garde toujours la même position. De ce fait, on ne note aucuns mouvements simultanés. Toutes les manipulations sont propres au site A. Il apparait clairement que la probabilité d'induire un mouvement à droite est supérieure à celle d'induire un mouvement à gauche pour un pulse appliqué sur le lobe droit et au centre. Par contre, dans le cas d'un pulse appliqué sur le lobe gauche, les probabilités montrent un léger écart avec une légère prédominance pour un mouvement induit à gauche. Il est important de noter que ces tendances n'impliquent pas que la direction du mouvement de l'adotome de Co est contrôlable.

(a)											
Position du pulse	Observation sur chronogrammes			Observation sur topographies STM					N (Nbr total)	1/√N	
	Mouvement d	Mouvement g	Mouvement inconnu	Mvt (B) lorsque A bouge		Mvt (B) lorsque A fixe		B fixe			
				B(g)	B(d)	B(g)	B(d)				
P_A(g)	11 (P=0.64)	4 (P=0.23)	2 (P=0.11)	0	0	0	0	13	17	0.24	
P_A(d)	8 (P=0.38)	7 (P=0.33)	6 (P=0.28)	1	1	0	0	13	21	0.21	

(b)											
Position du pulse	Observation sur chronogrammes			Observation sur topographies STM					N (Nbr total)	1/√N	
	Mouvement d	Mouvement g	Mouvement inconnu	Mvt (A) lorsque B bouge		Mvt (A) lorsque B fixe		A fixe			
				A(g)	A(d)	A(g)	A(d)				
P_B(g)	7 (P=0.7)	1 (P=0.1)	2 (P=0.2)	0	1	0	0	8	10	0.1	
P_B(d)	5 (P=0.625)	1 (P=0.125)	2 (P=0.25)	0	0	0	0	5	8	0.125	

(c)						
Position du pulse	Observation sur chronogrammes			B fixe	N (Nbr total)	1/√N
	Mouvement d	Mouvement g	Mvt inconnu			
P_A(g)	5 (P=0.45)	6 (P=0.54)	0	7	11	0.3
P_A(d)	15 (P=0.65)	6 (P=0.26)	2 (P=0.08)	20	23	0.21
P_A(c)	14 (P=0.53)	8 (P=0.31)	4 (P=0.15)	24	26	0.20

Tab. 2.1 : Probabilités mesurées pour les mouvements possibles en fonction de la position du pulse sur le site BT. La probabilité est déterminée à partir des chronogrammes et des topographies STM. (a) et (b) les mouvements observés sur les sites A et B rapprochés lors de l'excitation portée sur le site A et le site B, respectivement. (c) les mouvements observés sur le site A lorsque A et B sont éloignés.

2.3.2.4. Discussion des résultats

La manipulation des atomes individuels avec le STM est devenu possible grâce à l'interaction contrôlée entre les atomes terminaux de l'apex de la pointe et l'adotome adsorbé

sur la surface. Au cours d'une manipulation d'un adatome de Co, une multitude d'interactions dans la jonction tunnel entrent en jeu. Ces interactions dépendent du potentiel électrique entre l'échantillon et la pointe, la distance pointe-adsorbat et du courant tunnel. Il est alors nécessaire de comprendre ces interactions pour déterminer le processus responsable de la manipulation étudiée.

Les études expérimentale et statistique qui viennent d'être décrites nous permettent de déduire des informations sur le type de mécanisme à l'origine de la manipulation du Co sur la surface de silicium Si(100). En se référant à la littérature, la manipulation d'un atome par la pointe STM peut être induite par plusieurs phénomènes physiques¹⁰⁵ :

- Excitation électronique par un ou plusieurs électrons¹⁰⁶
- Le champ électrostatique existant dans la jonction tunnel^{107,108}
- Une force exercée par la pointe sur le nano-objet^{100,109,108}
- Un processus inélastique impliquant l'excitation de niveaux vibrationnels¹¹⁰

A priori, d'après ce qui a été décrit précédemment et les études reportées, le processus mis en jeu pour le mouvement de l'atome de Co est une excitation électronique à un seul électron. Le champ électrostatique constitue un effet secondaire.

Puisque nous examinons des systèmes fortement liés à la surface semi-conductrice, alors le contrôle des manipulations verticales s'avère plus difficile. En effet, on a recours à des barrières d'énergie élevées. Or on a réussi, par des excitations électroniques, à déplacer l'adatome de Co le long des lignes des dimères de silicium. Ce qui peut indiquer par une perturbation et/ou une fragilisation des liaisons covalentes établies entre le Si et le Co. De plus, il est important de noter que le sens du mouvement de l'adsorbat semble peu contrôlable et relativement aléatoire. Bien que l'excitation électronique agisse localement sur la densité de charge liée à celle de l'adsorbat, le sens du mouvement s'avère être indépendant de la position du pulse. De plus, on remarque aussi que le sens du mouvement de l'atome A ayant subi un pulse est indépendant de la position de l'atome B. Ces constatations suggèrent que la géométrie de la surface influe fortement sur le mouvement de l'adatome. On est donc en mesure de conclure que, suite à l'excitation électronique, le mouvement du site d'adsorption D résulte d'une dynamique liée à celle de la surface de silicium. D'un point de vue expérimental, les topographies STM des états inoccupés à des énergies positives faibles confirment cette influence via la différence de la reconstruction de la ligne des dimères sur laquelle l'adatome de Co s'est adsorbé. On observe le tilt des dimères de Si révélé sur les deux topographies STM à + 0.5 V et + 0.8 V (Fig. 2.22.a et 2.22.b). On distingue alors la variation de la reconstruction entre les phases c(4x2) et p(2x2) sur la même ligne de dimères sur laquelle l'adatome de Co s'est adsorbé. Or il est maintenant reconnu qu'à basse température (5 K), la reconstruction fondamentale de la surface de silicium est la phase c(4x2)^{40,93}.

Lors d'une excitation électronique, la reconstruction fondamentale de la surface de silicium peut être perturbée localement par les électrons tunnels induisant le tilt des dimères par vibration^{46,61,62}. Cette perturbation électronique permet de favoriser et d'induire le mouvement de l'atome de Co le long de la ligne de dimère de silicium, par un saut à droite ou à gauche.

Puisque la manipulation des adatoms de Co s'effectue uniquement sur la même ligne de dimères et que l'on n'observe pas de saut sur une ligne de dimères adjacente, cela permet de déduire que la hauteur de la barrière d'énergie que l'adatom de Co doit franchir pour sauter sur la ligne de dimères adjacente est plus élevée. Toutefois la cause principale d'induire un sens particulier de l'adatom suite à une excitation électronique reste encore délicate. Les calculs DFT en cours pourraient apporter beaucoup plus d'explications et d'interprétations claires.

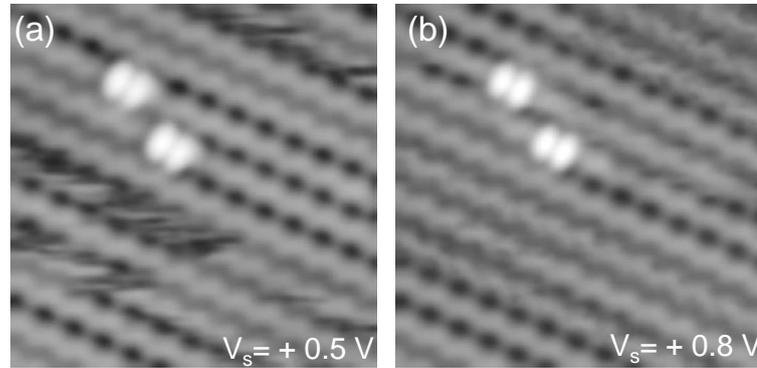


Fig. 2.22 : Topographies STM montrant la différence de la reconstruction de la ligne de dimère de Si sur laquelle l'adatom de Co est adsorbé (a) $V_s = +0.5$ V et (d) $V_s = +0.8$ V. Paramètres topographiques : 83 pA, (20 x 20 Å²).

2.4. Conclusion

L'étude des prémisses de l'adsorption du Co sur la surface de Si(100)-2x1 maintenue à 9 K a permis d'identifier différentes conformations qui sont définies comme des sites à la surface et des sites interstitiels en surface et subsurface. La réactivité du Co avec la surface de Si(100) fut caractérisée à basse température (9 K) par une étude précise de la structure atomique et électronique de chaque site d'adsorption. De même, cette étude nous a permis de distinguer des sites qui sont relatifs à des adatoms de Si adsorbés sur le Si(100).

Dans un premier temps, la caractérisation topographique et spectroscopique des sites d'adsorption du Co sur le Si(100) a permis de définir les sites G, SD et D-BT comme des sites interstitiels et les sites Q et BT comme des sites à la surface. La structure atomique de chaque site est déterminée à partir des différentes conformations observées et celles discutées dans la littérature. En effet, le site SD a été déjà observé dans la littérature et décrit comme étant un site en subsurface dans la conformation U_D . De manière surprenante, les sites G et D-BT sont attribués à la même conformation P_s malgré des différences topographiques. Les calculs DFT en cours permettront de discerner cette ressemblance. Finalement les sites Q et BT s'avèrent les sites caractéristiques de l'adsorption du Co sur le Si(100) à basse température (12 K) et ils sont attribués aux conformations P_a et D, respectivement.

Dans un second temps, les sites relatifs aux adatoms de Si sur le Si(100) sont au nombre de 3 (F-BT, BB et BT-R). La détermination de la structure atomique de chaque site a permis d'attribuer les sites F-BT et BB à des ad-dimères B et A perpendiculaire et parallèle aux lignes de dimères de Si, respectivement. Par ailleurs, le site BT-R présente des propriétés topographique et électronique complexes dont l'attribution nécessite d'autres investigations.

Outre les différents sites d'adsorption, nous avons aussi observé la formation de dimères vacants (DV) et de lignes de dimères vacants (LDV). L'apparition de ces structures à basse température paraît surprenante puisque leur formation nécessite une activation thermique. Ainsi, les expériences STM à basse température nous ont permis de mettre en évidence la diffusion du Co en subsurface et l'affaiblissement des liaisons Si-Si favorisant la formation des DVs et LDVs sans apport d'énergie thermique. L'effet du recuit sur ces structures est aussi discuté. Une étude statistique révèle que le recuit de la surface de Si(100) engendre la disparition des DVs en faveur de l'augmentation du nombre de LDVs mais dont la longueur reste limitée.

La dernière partie du chapitre est dédiée à la manipulation des atomes de Co sur la surface de Si(100)-2x1 à basse température. Cette manipulation est induite dans les différents cas par les électrons tunnels. En effet, nous avons montré que nous pouvons induire la diffusion des atomes de Co de la conformation P_s à la conformation U_D suite à l'imagerie STM à faible tension ($\sim + 0.5$ V). Lors du balayage avec la pointe STM, les électrons tunnels agissent subtilement avec la phase de reconstruction fondamentale $c(4 \times 2)$ et la perturbe localement. Cette perturbation induit le tilt des dimères qui déstabilise le site P_s et favorise sa transformation en site U_D . De plus, nous pouvons provoquer le mouvement du site D par des excitations électroniques le long des lignes de dimères de Si(100). Le processus mis en jeu est une excitation électronique. Une étude statistique menée nous permet de conclure que les mouvements directs (le long de la ligne de dimères) ne dépendent pas uniquement de la position d'excitation initiale mais probablement de la reconstruction initiale de la surface de Si(100).

Bibliographie du chapitre 2

- ¹S. A. Nepijiko, D. Kutnyakho, S. I. Protsenko, L. V. Odnodvoretz, G. Schonhense. *J. of Nano. Res.* **13**, 6263 (2011)
- ²M. Riordan, and L. Hoddeson, '*Crystal Fire : Invention of the Transistor and the Birth of the Information Age*', New edition, New York (1999)
- ³S. E. Thompson, and S. Parthasarathy, *Materials Today* **9**, 20 (2006)
- ⁴H. Iwai, T. Ohguro, and S. I. Ohmi, *Microelectronic Engineering* **60**, 157-169 (2002)
- ⁵F. Nava, K. N. Tu, O. Thomas, J. P. Senateur, R. Madar, A. Borghesi, G. Guizzetti, U. Gottlieb, O. Laborde, and O. Bisi, *Mater. Sci. Rep.* **9**, 141-200 (1993)
- ⁶R. Soref, R. E. Peale, and W. Buchwald, *Optics Express* **16**, 6507 (2008)
- ⁷D. Riedel, R. Delattre, A. G. Borison, T. Teperik, *NanoLett.* **10**, 3857 (2010)
- ⁸G. A Prinz, *Phys. Today* **48**(4), 58 (1995)
- ⁹Y. C. Lin, Y. Chen, A. Shailos, and Y. Huang, *NanoLett.* **10**, 2281 (2010)
- ¹⁰R. Jansen, *Nature Materials* **11**, 400 (2012)
- ¹¹E. Marx, M. Chiesa, M. Borg, S. Bengtsson, R. J. Less, P. R. Raithby, C. J. B. Ford, N. C. Greenham, *Applied Physics Letters* **88**, 14 (2006)
- ¹²F. Léonard, A. A. Talin, *Nat. Nano.* **6**, 773 (2011)
- ¹³D. Riedel, M. L. Bocquet, H. Lesnard, et al, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7344 (2009)
- ¹⁴H. Labidi, Ph. Sonnet, D. Riedel, *J. Phys. Chem. C* **117**, 13663 (2013)
- ¹⁵S. P. Murarka, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **13**, 117 (1983)
- ¹⁶M. V. Gomoyunova, G. S. Grebneyuk, I.I. Pronin, S. M. Solov'ev, O. Yu, Vilkov; D. V. Vyalykh, *Phys. Solid State* **55**, 437 (2013)
- ¹⁷R. Delattre, R. Simola, C. Rivero, V. Serreadeil, C. Perrin-Pellegrino, and O. Thomas, *Thin Solid Films* **541**, 17-20 (2013)
- ¹⁸Z. J. Wu, Z. M. Su, *J. Chem. Phys.* **124**, 184306 (2006)
- ¹⁹Anderson Sunda-Meya, David J. Smith, Robert J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **110**, 094304 (2011)
- ²⁰J. Q. Song, T. Ding, J. Li, Q. Cai, *Surface Science* **604**, 361 (2010)
- ²¹Y. Khang, and Y. Kuk, *Phys. Rev. B* **53**, 10775 (1996)
- ²²J. C. Mahato, D. Das, R. R. Juluri, R. Batabyal, A. Roy, P. V. Satyam, and B. N. Dev, *App. Phys. Lett.* **100**, 263117 (2012)
- ²³Do. K. Lim, D. Lee, H. Lee, S. S. Bae, J. Choi, S. Kim, C. Ji, R. Ragan, D. A. A. Ohlberg, Y. A. Chang, and R. S. Williams, *Nanotechnology* **18**, 0957706 (2007)
- ²⁴F. Chiaravalloti, D. Riedel, G. Dujardin, H. P. Pinto, A. S. Foster, *Phys. Rev. B* **79**, 245431 (2009)
- ²⁵A. P. Horsfield, S. D. Kenny, H. Fujitani, *Phy. Rev. B* **64**, 245332 (2001)
- ²⁶J. Choi, Y. Kim, Do K. Lim, Do H. Kim, and S. Kim, *J. Phys. Chem. C* **115**, 15467 (2011)

- ²⁷ G. W. Peng, A. C. H. Huan, and E. S. Tok, Y. P. Feng, Phys. Rev. B **74**, 195335 (2006)
- ²⁸ K. Maex, Mater. Sci. Eng. Rep. **11**, 53 (1993)
- ²⁹ G. Rangelov, P. Augustin, J. Stober, and Th. Fauster, Phys. Rev. B **49**, 7535 (1994)
- ³⁰ B. S. Kang, S. K. Oh, H. J. Kang, and K. S. Sohn, J. Phys. Condens. Matter. **15**, 67-76 (2003)
- ³¹ J. S. Tsay, C. S. Yang, Y. Liou, Y. D. Yao, J. Appl. **85**, 4967 (1999)
- ³² K. Kobayashi, Y. Morikawa, K. Terakura, S. Blüel, Phys. Rev. B **45**, 3469 (1992)
- ³³ H. L. Meyerheim, U. Döbler, A. Puschmann, and K. Baberschke, Phys. Rev. B **44**, 5738 (1990)
- ³⁴ V. Scheuch, B. Voigtländer, and H. P. Bonzel, Surface Science **372**, 71 (1997)
- ³⁵ M. V. Gomoyunova, I. I. Pronin, N. R. Gall', S. L. Molodtsov, and D. V. Vyalykh, Tech. Phys. Lett. **29**, 25 (2003)
- ³⁶ M. V. Gomoyunova, I. I. Pronin, N. R. Gall', D. V. Vyalykh, and S. L. Molodtsov, Surface Science **578**, 174-182 (2005)
- ³⁷ S. P. Dash, D. Goll, and H. D. Carstanjen, Appl. Phys. Lett. **90**, 132109 (2007)
- ³⁸ W. S. Cho, J. Y. Kim, N. G. Park, I. W. Lyo, K. Jeong, S. S. Kim, D. S. Choi, C. N. Whang, K. H. Chae, Surface Science **453**, L309 (2000)
- ³⁹ G. Ramalingam, and P. Reinke, Surface Science **620**, 1-8 (2014)
- ⁴⁰ S. P. Dash, D. Goll, H. D. Carstanjen, Appl. Phys. A **91**, 379 (2008)
- ⁴¹ S. P. Dash, D. Goll, P. Kopold, and H. D. Carstanjen, Advances in Materials Science and Engineering **2012**, Article ID 902649, 13 pages (2012)
- ⁴² F. Chiaravalloti, D. Riedel, G. Dujardin, H. P. Pinto, and A. S. Foster, Phys. Rev. B **79**, 245431 (2009)
- ⁴³ F. Chiaravalloti, G. Dujardin, D. Riedel, H. P. Pinto, A. S. Foster, Phys. Rev. B **84**, 155433 (2011)
- ⁴⁴ W. Ho, J. Chem. Phys. **117**, 11033 (2002)
- ⁴⁵ D. Riedel, M. Cranney, M. Martin, R. Guillory, G. Dujardin, M. Dubois, and Ph. Sonnet, J. Am. Chem. Soc. **131**, 5414 (2009)
- ⁴⁶ D. Riedel, M. Lastapis, M. G. Martin, and G. Dujardin, Phys. Rev. B **69**, 121301 (2004)
- ⁴⁷ K. Teichman, M. Wenderoth, S. Loth, R. G. Ulbrich, J. K. Gerleff, A. P. Wijnheijmer, P. M. Koenraad, Phys. Rev. Lett. **101**, 076103 (2008)
- ⁴⁸ A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, et al. Phys. Rev. B **78**, 165302 (2008)
- ⁴⁹ L. Liu, J. Yu, and J. W. Lyding, App. Phys. Lett. **78**, 386 (2001)
- ⁵⁰ L. Oberbeck, N. J. Curson, T. Hallam, M. Y. Simmons, R. G. Clark, Thin Solid Films **464**, 23 (2004)
- ⁵¹ D. A. Muzychenko, K. Schouteden, M. Houssa, S. V. Savinov, C. Van Hasendonck, Phys. Rev. B **85**, 125412 (2012)
- ⁵² L. Perdigoa, D. Deresmes, B. Grandidier, M. Dubois, C. Delerue, G. Allan, D. Stiévenard, Phy. Rev. Lett. **92**, 216101 (2004)

- ⁵³ M. Dubois, L. Perdigoa, C. Delerue, G. Allan, B. Grandidier, D. Deresmes, D. Stiévenard, *Phys. Rev. B* **71**, 165322 (2005)
- ⁵⁴ K. Sagisaka, D. Fujita, *Phys. Rev. B* **72**, 235327 (2005)
- ⁵⁵ H. Okada, Y. Fujimoto, K. Endo, K. Hirose, Y. Mori, *Phys. Rev. B* **63**, 195324 (2001)
- ⁵⁶ A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, P. Sonnet, *Phys. Rev. B* **80**, 245434 (2009)
- ⁵⁷ G. Nisbet, C. L. Lamont, M. Polcik, R. Terborg, D. I. Sayago, M. Kittel, J. T. Hoeft, R. L. Toomes, and D. P. Woodruff, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 304206 (2008)
- ⁵⁸ S. Higai, and T. Ohno, *Phys. Rev. B* **65**, 165309 (2002)
- ⁵⁹ K. Miwa, and A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* **52**, 14748 (1995)
- ⁶⁰ G. Henkelman, and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000)
- ⁶¹ K. Sagisaka, M. Kitahara, D. Fujita, G. Kido, and N. Koguchi, *Nanotechnology* **15**, S371 (2004)
- ⁶² Y. J. Li, H. Nomura, N. Ozaki, Y. Naitoh, M. Kageshima, Y. Sugawara, C. Hobbs, and L. Kantorovich, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106104 (2006)
- ⁶³ R. M. Tromp, M. Mankos, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1050 (1998)
- ⁶⁴ G. Brocks, P. J. Kelly, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1729 (1991)
- ⁶⁵ Gun-Do Lee, C. Z. Wang, Z. Y. Lu, and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5872 (1998)
- ⁶⁶ E. Zoethout, O. Gürlü, H. J. W. Zandvliet, BenePoelsema, *Surface Science* **452**, 247-252 (2000)
- ⁶⁷ C. C. Fu, M. Weissmann, A. Saul, *Surface Science* **481**, 97-104 (2001)
- ⁶⁸ S. Dag, S. Ciraci, Ç. Kılıç, C. Y. Fong, *Surface Science* **479**, 109-120 (2001)
- ⁶⁹ K. C. Pandey, in : D. J. Chadi, W. A. Harrison (Eds.), *Proc. 17th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, Springer, New York, 1985, p. 55.
- ⁷⁰ H. J. W. Zandvliet, H. B. Elswijk, E. J. Van Loenen, I. S. T. Tsong, *Phys. Rev. B* **46**, 7581 (1992)
- ⁷¹ H. Fei, H. J. W. Zandvliet, M. H. Tsai, J. D. Dow, I. S. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3076 (1992)
- ⁷² M. Chander, D. A. Goetsch, C. M. Aldao, and J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **52**, 8288 (1995)
- ⁷³ M. Chander, Y. Z. Li, D. Rioux, and J. H. Weaver, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4154 (1993)
- ⁷⁴ D. Rioux, R. J. Pechman, M. Chander, and J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **50**, 4430 (1994)
- ⁷⁵ Ja-Yong Koo, Jae-Yel Yi, C. Hwang, Dal-Hyun Kim, and S. Lee, *Phys. Rev. B* **52**, 17269 (1995)
- ⁷⁶ X. Chen, F. Wu, Z. Zhang, M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 850 (1994)
- ⁷⁷ A. Horsfield, E. Akhmatkaya, and R. Nobes, *Phys. Rev. B* **66**, 085309 (2002)
- ⁷⁸ K. Ishiyama, Y. Taga, and A. Ichimiya, *Phys. Rev. B* **51**, 2380 (1995)
- ⁷⁹ B. D. Yu, Y. Miyamoto, and O. Sugino, *Phys. Rev. B* **58**, 3549 (1998)
- ⁸⁰ J. Choi, D. K. Lim, Y. Kim, D. H. Kim and S. Kim, *Phys. Rev. B* **82**, 201305(R) (2010)
- ⁸¹ D. Lee, S. M. Jeon, G. Lee, S. Kim, C. Hwang, and H. Lee, *Surface Science* **601**, 3823 (2007)
- ⁸² B. C. Harrison, P. Ryan, and J. J. Boland, *Surface Science* **582**, 79 (2005)

- ⁸³ M. Uchikawa, M. Ishida, K. Miyake, K. Hata, R. Yoshizaki, and H. Shigekawa, *Surf. Sci.* **357**, 468 (1996)
- ⁸⁴ S. R. Schofield, N. J. Curson, J. L. O'Brien, M. Y. Simmons, and R. G. Clark, *Phys. Rev. B* **69**, 085312 (2004)
- ⁸⁵ M. -H. Tsai, Y. -S. Tsai, C. S. Chang, Y. Wei, and I. S. T. Tsong, *Phys. Rev. B* **56**, 7435 (1997)
- ⁸⁶ P. C. Weakliem, Z. Zhang, and H. Metiu, *Surf. Sci.* **336**, 303 (1995)
- ⁸⁷ H. J. W. Zandvliet, H. K. Louwsma, P. E. Hegeman, and B. Poelsma, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3890 (1995)
- ⁸⁸ D. Riedel, *J. Phys. Condens. Matter.* **22**, 264009 (2010)
- ⁸⁹ M. Kolmer, S. Godlewski, H. Kawai, B. Such, F. Krok, M. Saeys, C. Joachim, and M. Szymnski, *Phys. Rev. B* **86**, 125307 (2012)
- ⁹⁰ H. Labidi, L. Kantorovich, D. Riedel, *Phys. Rev. B* **86**, 165441 (2012)
- ⁹¹ A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, Ph. Sonnet, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 048302 (2012)
- ⁹² G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jonsson, *The J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000)
- ⁹³ Y. Pennek, M. Horn Von Hoegen, X. zhu, D. C. Fortin, M. R. Freeman, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026102 (2006)
- ⁹⁴ T. Kudernac, N. Ruangsapapichat, M. Parschau, B. Macia, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K. H. Ernst, and B. L. Feringa, *Nature* **479**, 208 (2011)
- ⁹⁵ Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance, and S. Morita *Nature Mater.* **4**, 156 (2005)
- ⁹⁶ P. Liljeroth, I. Swart, S. Paavilainen, J. Repp, and G. Meyer, *Nano Lett.* **10**, 2475 (2010)
- ⁹⁷ I. Swart, T. Sonnleitner, J. Niedenführ, and J. Repp, *Nano Lett.* **12**, 1070 (2012)
- ⁹⁸ P. Liljeroth, J. Repp, and G. Meyer, *Science* **317**, 1203 (2007)
- ⁹⁹ G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner, M. Lastapis, M. Martin, A. J. Mayne, and D. Riedel, *Phil. Trans. R. Soc. A* **362**, 1217 (2004)
- ¹⁰⁰ D. M. Eigler, and E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990)
- ¹⁰¹ S. W. Hla, K. F. Braun, and K. -H. Rieder, *Phys. Rev. B* **67**, 201402 (2003)
- ¹⁰² A. Kühnle, G. Meyer, S. W. Hla, and K. -H. Rieder, *Surface Science* **499**, 15 (2002)
- ¹⁰³ F. Moresco, *Phys. Reports* **399**, 175 (2004)
- ¹⁰⁴ J. A. Stroscio, and R. J. Celotta, *Science* **306**, 242 (2004)
- ¹⁰⁵ A. J. Mayne, G. Dujardin, G. Comtet, and D. Riedel, *Chem. Rev.* **106**, 4355 (2006)
- ¹⁰⁶ M. Lastapis, M. Martin, D. Riedel, L. Hellner, G. Comtet, and G. Dujardin, *Science* **308**, 1000 (2005)
- ¹⁰⁷ M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, Karl-Heinz Rieder, F. Moresco, and L. Grill, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14446 (2006)

¹⁰⁸ Saw-Wai Hla. '*STM Single Atom/Molecule Manipulation and Its Application to Nanoscience and Technology*'. J. Vac. Sci. Tech. in press (2005)

¹⁰⁹ C. Manzano, W.-H. Soe, H. S. Wong, F. Ample, A. Gourdon, N. Chandrasekhar, and C. Joachim, Nature Materials **8**, 576 (2009)

¹¹⁰ X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho, Phys. Rev. Lett. **92**, 206102-1 (2004)

Chapitre 3

Etude de la fabrication des plots de siliciures de cobalt CoSi_2 sur la surface de $\text{Si}(100)$ -2x1 à basse température (9 K)

3.1. Introduction

Les siliciures ont été largement étudiés depuis les années 70. La large variété des composés et la complexité de leurs transitions de phase ont motivé des efforts continus dans le domaine des études fondamentales de ces matériaux. Pour des raisons liées aux besoins industriels, les premiers siliciures étudiés ont été les siliciures de métaux nobles. Parallèlement au développement de la microélectronique et son rythme effréné de miniaturisation, les siliciures des métaux de transition (TiSi_2 , CoSi_2 , NiSi_2) sont apparus dans les circuits, notamment dans les technologies CMOS. Ils sont utilisés comme des matériaux de contact et d'interconnexion dans les dispositifs de la microélectronique grâce à leur faible résistivité électrique (entre 15 et 150 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) et leur stabilité thermodynamique vis-à-vis de l'oxydation. De plus, les siliciures permettent de diminuer la résistance d'accès au niveau de la source et du drain des transistors et de réduire la résistance du silicium polycristallin de la grille. La figure 3.1 issue de la thèse de Cacho¹ permet de définir les propriétés importantes de la présence des siliciures dans les dispositifs tels que le transistor CMOS. Elle compare les résultats de simulation du champ de la densité de porteurs dans le cas où les zones actives (source/drain) sont siliciurées (Fig. 3.1.a) et dans le cas de l'absence de siliciure (Fig. 3.1.b). Les résultats de cette simulation mettent en évidence que le siliciure permet de confiner les lignes de champ des porteurs près du canal, diminuant ainsi la résistance d'accès.

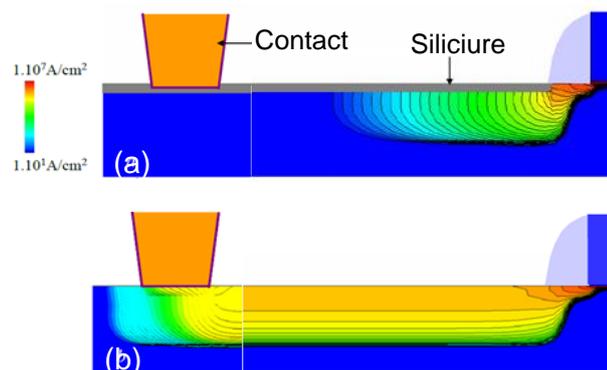


Fig. 3.1 : Cartographie de la densité de courant dans les zones actives d'un transistor CMOS. (a) Dans le cas d'une zone active siliciurée, le courant passe majoritairement par les siliciures. (b) Dans la zone active non siliciurée, le courant se répartit dans le silicium dopé. Un plot métallique de contact est placé à $1 \mu\text{m}$ de la grille. Figure issue de la référence [1].

Aujourd'hui, plusieurs siliciures de métaux de transition occupent une place stratégique dans l'industrie de la microélectronique et plus particulièrement le siliciure de cobalt. Ce

siliciure se caractérise par une stabilité à température élevée et des paramètres de mailles en bon accord avec le Si^2 . Néanmoins, les mécanismes de formation des siliciures restent complexes notamment avec l'avancement de la miniaturisation de ces composés dont les dimensions sont inférieures à $20 \text{ nm}^{3,4}$. En raison des exigences spécifiques des dispositifs microélectroniques, les siliciures de cobalt croissent sous forme de couches ou des plots. En effet, les films épitaxiés de siliciure de cobalt ont été largement étudiés^{5,6,7}. Ils se forment généralement à haute température ($\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$) par épitaxie en phase solide^[1] ou par dépôt épitaxial réactif^[2]. Les différentes phases de formation des siliciures sont séquentielles et ont été très largement étudiées dans la littérature⁸. La première phase de Co_2Si nourrit la phase CoSi lors d'un accroissement de la température qui elle-même permet la formation du CoSi_2 . Cette dernière phase est encore sujette à controverse dans la littérature car sa formation semble être contrôlée par la germination ou la diffusion^{9,10}. Il en résulte la formation de films minces de CoSi_2 non uniformes, avec différentes phases. La croissance d'une phase implique un changement de volume et une contrainte compressive. Les niveaux de contrainte peuvent être influencés par l'épaisseur du film métallique. Une étude très récente¹¹ explore l'influence de l'épaisseur (de 50 nm à 10 nm) sur la croissance des films de CoSi_2 durant un recuit isothermique à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. La vitesse de formation des films de CoSi_2 diminue lorsque l'épaisseur est réduite.

Dans le contexte général de l'électronique moléculaire ascendante¹², plusieurs groupes de recherches^{2,13,14,15,16,17} étudient la croissance des nanostructures de siliciures de cobalt sur la surface de silicium. Ils ont montré que le dépôt d'une quantité de cobalt sur une surface chaude de silicium atomiquement plane et ordonnée entraîne la croissance spontanée de structures aux dimensions nanométriques. A cette échelle atomique, la caractérisation de la surface et des interfaces des nanostructures est obtenue par le microscope à effet tunnel (STM) à température ambiante. A partir des différentes études, la fabrication des nanostructures dépendent de plusieurs paramètres de croissance à savoir : température du substrat, température de croissance, flux d'atomes, taux de couverture. D'après les travaux de Goldfarb et al.¹⁵, l'adsorption d'une quantité relativement élevée ($\sim 0.8 \text{ MC}$) de Co sur la surface de $\text{Si}(100)$ maintenue à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ et suivie d'un recuit permet la croissance de nanostructures quasi-agglomérées de siliciure de cobalt. L'augmentation du temps de recuit (au bout de $\sim 66 \text{ h}$) favorise la formation de structures de forme carrée reconstruites et isotropes. La taille caractéristique de ces structures s'avère très petites, elle est de l'ordre de $\sim 5 \text{ nm}$. Par ailleurs, cette étude trouve ces limites puisqu'elle entraîne le plus souvent la croissance de nanostructures agglomérées. Une étude plus récente élaborée par Mahato et al.¹⁸, montre la croissance de nanostructures individuelles de siliciures de cobalt basée sur les processus endotaxiques^{7,19}. C'est-à-dire, lorsque les atomes de cobalt diffusent en partie en surface et subsurface, réagissent avec les atomes de Si pour former des îlots enterrés dont la structure cristalline des facettes peut être très riche. Cette technique de croissance aboutit à la formation de structures de CoSi_2 aux dimensions anisotropes et avec des facettes plates ou triangulaires. Cependant, la compréhension du mécanisme de croissance de ce type de structures est encore incomplète. Ce n'est que très récemment que des travaux réalisés par Ong et al.²⁰ proposent une étude de la croissance de

[1] SPE (Solid Phase Epitaxy)

[2] RDE (Reactive Deposition Epitaxy)

nanostructures de siliciure de cobalt des deux morphologies principales (i.e. structure plate et structure triangulaire). Les auteurs²⁰ étudient tout partiellement l'influence de petites variations de température dans la gamme 500 °C - 800 °C sur la forme des plots de CoSi_2 pour un taux de couverture de 0.1 MC. Ainsi, ils peuvent mettre en évidence que des faibles variations de température (~ 50 °C) changent d'une manière drastique l'aspect et la géométrie des structures de siliciure de cobalt. Les figure 3.2.a et 3.2.b montrent les images MET^[3] (travaux de B. L. Ong et al.²⁰) de deux types de structures de CoSi_2 : un îlot à section rectangulaire (ISR, figure 3.2.a) et un îlot à section triangulaire (IST, figure 3.2.b). Ces structures montrent une partie à la surface et une partie enterrée dans le substrat de $\text{Si}(100)$.

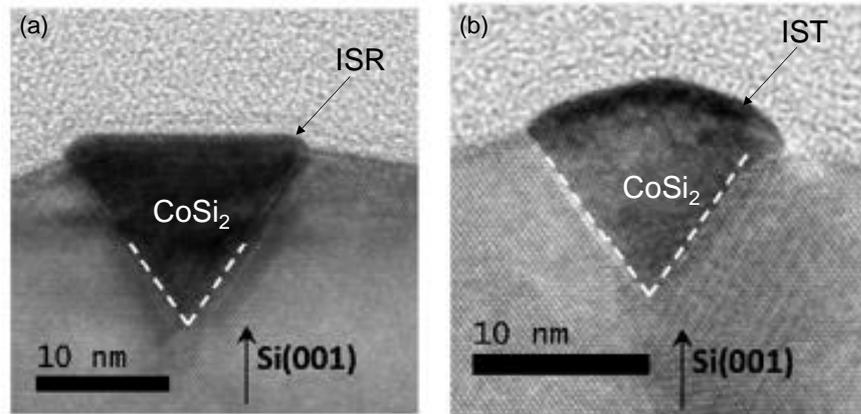


Fig. 3.2 : Images TEM de deux types de structures de CoSi_2 (a) ISR et (b) IST formées à 650 °C. Figure issue de la référence [20].

En s'inspirant de ces différents travaux, nous avons effectué l'adsorption de Co sur la surface de $\text{Si}(100)$ dans des conditions différentes. Notre expérience sous ultra-vide nous permet d'ajuster précisément la température de substrat pendant le dépôt (à ± 50 °C). Nous avons donc réalisé des dépôts de Co sur des surfaces dont la température varie entre 500 °C et 700 °C. Puis, nous avons étudié les structures de siliciure obtenues en les observant au STM à 9 K. Il faut tenir également compte de la température et la vitesse d'évaporation du Co lors du dépôt. Nous avons pu aussi mettre en évidence les différents paramètres de dépôts permettant d'obtenir des conditions optimales pour la croissance de plots de CoSi_2 individuels dont les tailles et les structures sont les mieux adoptées à notre étude.

Le travail présenté dans ce chapitre fait suite à celui entrepris lors de l'étude des prémisses de la siliciuration de $\text{Si}(100)$ pour le Co (voir *chapitre 2*). La fabrication des plots de siliciures de cobalt consiste en l'adsorption d'une quantité plus élevée de Co sur la surface de $\text{Si}(100)$ maintenue à une température élevée (> 500 °C). Ainsi, la stratégie adoptée dans ce chapitre consiste à fabriquer les structures nanométriques de siliciures de cobalt, puis d'étudier leurs propriétés structurales et électroniques à l'aide du STM à 9 K.

3.2. Méthode expérimentale

[3] Microscope Electronique en Transmission

L'une des méthodes permettant de faire croître des plots de CoSi_2 sur la surface de $\text{Si}(100)$ maintenue à une température élevée ($\sim 500 - 800$ °C) consiste à adsorber une relativement faible quantité de Co (quelque 0.1 MC). Nous avons testé plusieurs conditions de dépôts. Chaque essai dépend de la température du substrat, température du four (T_{four}), temps d'évaporation ($t_{\text{évap}}$) du Co et du taux de couverture (TC) du Co sur $\text{Si}(100)$. Ces différentes conditions expérimentales sont résumées sur le graphe de la figure 3.3. Il permet de déterminer TC exprimé en monocouche (MC) selon la relation suivante :

$$\text{TC} = t_{\text{évap}} \times \frac{T_{\text{four}}}{(-a \cdot T_{\text{four}} + b)} \quad (3.1)$$

avec a et b des constantes qui sont déterminées empiriquement^[4]. Tel qu'expliqué au deuxième chapitre, l'échantillon de Si dopé n, a subi préalablement au dépôt du Co la même procédure de préparation afin d'obtenir une surface bien reconstruite avec une faible densité de défauts. Ensuite, la surface de Si est chauffée à une température spécifique pour chaque dépôt de Co. Elle est calibrée pour des valeurs variant entre 500 °C et 750 °C. La poudre de Co introduite dans une cellule de Knudsen est évaporée à des températures allant de 900 °C jusqu'à 1050 °C pour des durées variant de quelques secondes à plusieurs dizaines de secondes (entre 20 s et 180 s). Une fois l'évaporation achevée, l'échantillon est progressivement refroidi à 12 K puis transféré dans la chambre STM pour être analysé à 9 K.

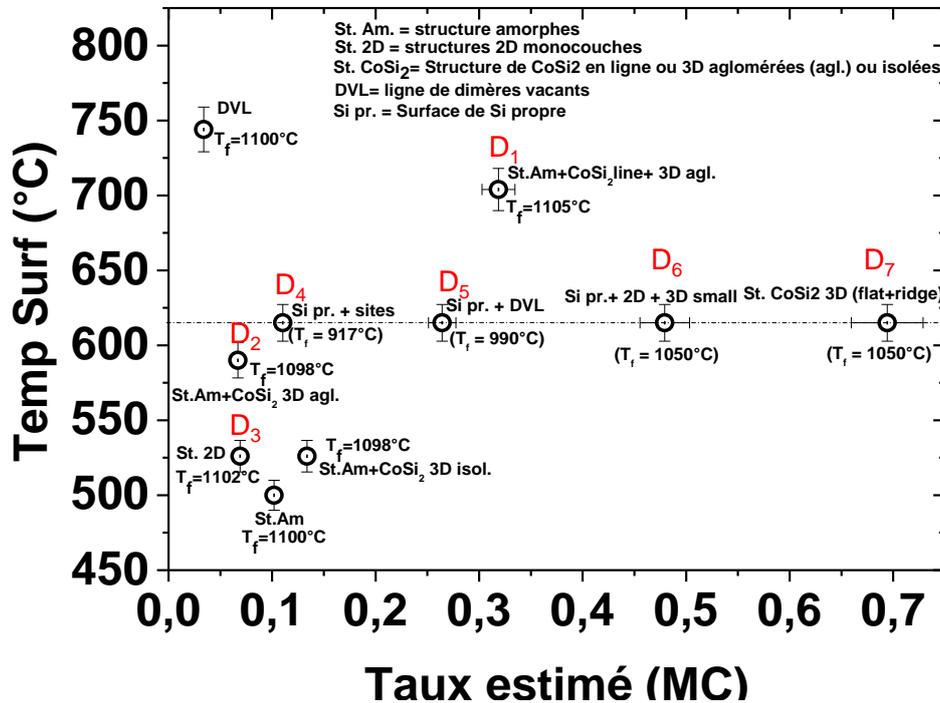


Fig. 3.3 : Diagramme reportant les différents tests de dépôt de Co sur le $\text{Si}(100)$ en fonction de la température de surface de l'échantillon et pour un taux de couverture donné (en monocouche MC).

[4] $a = 4636 \text{ s}/\text{Å}$; $b = 5.747 \cdot 10^{+6} \text{ s} \cdot \text{°C}/\text{Å}$

3.3. Etude de structures agglomérées tridimensionnelles

Dans cette partie, je décris des structures de siliciures de cobalt obtenues lors de deux dépôts de Co réalisés dans des conditions différentes : Au cours du premier dépôt, la surface de $\text{Si}(100)$ est chauffée à une température de $T_s \sim 710$ °C et l'évaporation du Co dure 3 minutes pour une température de four de 1105 °C (point D_1 sur la figure 3.3). Le taux de couverture à partir du graphe 3.3 est estimé à 0.33 MC. Le deuxième dépôt s'effectue pendant 40 secondes ($T_f = 1098$ °C) sur une surface de $\text{Si}(100)$ maintenue à ~ 590 °C (point D_2 sur la figure 3.3). Pour ce second dépôt le taux de couverture du Co est très faible, il est de l'ordre de 0.06 MC (Fig. 3.3).

3.3.1. Etude topographique

Lors de l'étude de la surface de $\text{Si}(100)$ après les dépôts de Co, on s'aperçoit aux premiers abords que l'imagerie de la surface montre plusieurs structures amorphes (Fig. 3.4.a) et d'autres zones plus structurées qui reflètent une organisation du Co avec le $\text{Si}(100)$ (Fig. 3.4.b). On note également que la majorité des structures organisées sont des lignes parallèles juxtaposées.

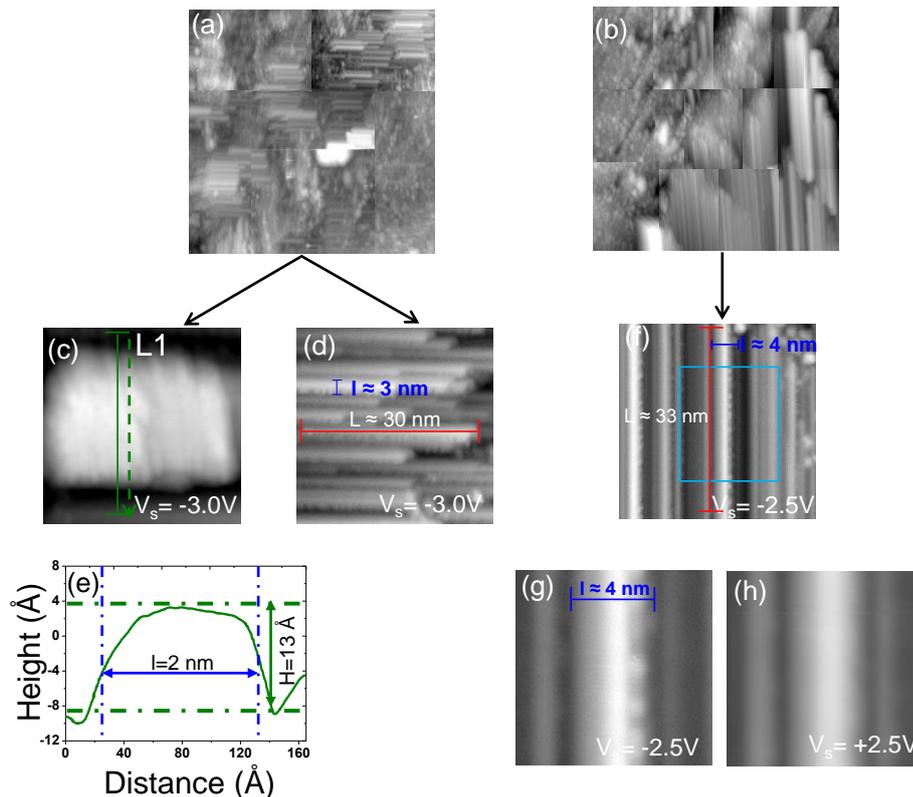


Fig. 3.4 : ($136.5 \times 136.5 \text{ nm}^2$) Topographies STM des états occupés ($V_s = -3.0 \text{ V}$) après l'adsorption de (a) 0.33 MC de Co (dépôt D_1) lorsque $T_s = 710$ °C. (b) 0.06 MC de Co lorsque $T_s = 590$ °C. Topographies des structures issues du premier dépôt D_1 dans les états occupés ($V_s = -3.0 \text{ V}$) : (c) ($17 \times 17 \text{ nm}^2$) un îlot de siliciure de cobalt et (d) ($34.1 \times 34.1 \text{ nm}^2$) paquet de lignes parallèles et organisées. (e) Profil de hauteur apparente permettant d'avoir la hauteur relative de l'îlot de siliciure de cobalt par rapport à la surface de $\text{Si}(100)$. (f) ($34.3 \times 34.3 \text{ nm}^2$) Topographie STM dans les états occupés ($V_s = -2.5 \text{ V}$) d'un paquet de lignes adjacentes issues du deuxième dépôt D_2 . ($8.6 \times 8.6 \text{ nm}^2$) Zoom sur la ligne encadrée en bleu turquoise dans (g) les états occupés ($V_s = -2.5 \text{ V}$) et (h) les états inoccupés ($V_s = +2.5 \text{ V}$). Courant tunnel : 48 pA

Par ailleurs, le premier dépôt diffère du deuxième par la présence d'un autre type de structure de siliciure de cobalt. En effet, la figure 3.4.a montre la présence d'îlots plans de siliciures de cobalt. La topographie STM agrandie de ce type d'îlot (premier dépôt) est présentée sur la figure 3.4.c. On remarque l'absence d'une reconstruction périodique à la surface du plot et aux interfaces silicium/siliciure (Fig. 3.4.c). Elle présente une hauteur apparente de 13 Å et une largeur d'environ 11 nm (Fig. 3.4.e).

Comme le montre les topographies des figures 3.4.a et 3.4.b, ce type de dépôt est caractérisé par la formation de structures en lignes organisées et parallèles dont la longueur peut varier de 7 nm à 30 nm et la largeur de 0.5 nm à 3 nm. La formation de lignes de siliciure de cobalt a été évoquée dans la littérature sous la forme de nanofils. Elles présentent des dimensions typiques de 1-10 nm de haut, 10-60 nm de large et des longueurs pouvant aller à plusieurs μm ^{21,22,23,24}. Les observations STM issues du deuxième dépôt s'avèrent plus aisément interprétables (Fig. 3.4.f, 3.4.g et 3.4.h). La figure 3.4.f présente une image d'un paquet de lignes (i.e. nanofils) adjacentes et parallèles d'une largeur quasiment identique d'environ 4 nm et d'une longueur de 33 nm. Un zoom sur l'une des lignes brillantes montre dans les états occupés (Fig. 3.4.g) l'existence de deux facettes : une affichant une corrugation indiscernable par la pointe STM et une autre quasi-périodique. Cet arrangement atomique a été également observé sur des facettes de siliciure de titane²⁵ et il s'explique par une réduction du nombre de liaisons pendantes sur la facette périodique. Tandis que la répartition de la densité de charges dans les états inoccupés (Fig. 3.4.h) ne montre pas de différences entre les deux facettes.

3.3.2. Etude spectroscopique

De par la récente découverte de ce procédé de nano-fabrication des plots de siliciure et malgré l'intérêt qu'elle présente pour l'électronique moléculaire, les études concernant les propriétés de conduction des structures de siliciure (nanofils ou îlots) sont encore peu nombreuses. Dans le cas des nanofils de siliciures de cobalt individuels, des mesures électriques avec plusieurs pointes STM positionnées à différents endroits sur le nanofil montrent que celui-ci affiche une résistivité d'environ $30 \mu\Omega.\text{cm}$ ²¹. Ce qui permet d'offrir la possibilité de réaliser des interconnexions ou des nano-électrodes de bonne qualité.

L'étude des propriétés électroniques des structures obtenues pour ces deux premiers dépôts est réalisée par des mesures spectroscopiques (Cf. *chapitre 1* pour les méthodes de mesure). On notera ici que la mesure du courant tunnel (i.e. en fonction de la tension) est réalisée à l'aplomb du groupe de nanofils de siliciures. La conductance ainsi obtenue est une conductance mixte qui fait intervenir la structure du siliciure, l'interface entre le siliciure et le silicium et enfin la conductance du silicium jusqu'aux plots de molybdène sur lequel il est fixé. Nous reviendrons sur ce point à la fin de ce chapitre. Ainsi la mesure de la conductance à plusieurs endroits sur les paquets de siliciure de cobalt pour le premier ou le deuxième dépôt, révèle l'absence d'une bande interdite de surface (Fig. 3.5.a et 3.5.c). Ceci traduit un comportement métallique de ces lignes. Les mesures de la conductance dI/dV confirment ce résultat en montrant sur les figures 3.5.b et 3.5.d l'absence de conductance nulle autour de $V_s = 0 \text{ V}$. Ce résultat permet d'envisager d'utiliser ces nanostructures comme des nano-électrodes métalliques.

Par contre, les mesures des signaux $I(V)$ et dI/dV sur l'îlot de siliciure de cobalt (Co_xSi_y) (Fig. 3.5.e et 3.5.f) exhibent la présence d'une bande interdite de largeur ~ 1.5 eV. Les pics situés à -1.3 V et $+1$ V sur la courbe 3.4.f sont probablement liés à des états de surface²⁶. A partir de ces topographies STM, on remarque que la croissance de ces îlots de Co_xSi_y s'effectue par-dessus les paquets des lignes métalliques. Ainsi, l'existence d'une telle bande interdite peut s'expliquer par l'apparition d'une interface locale entre l'îlot et les lignes²⁷. Ceci peut bloquer certains canaux de conduction au niveau de l'îlot de Co_xSi_y sur une faible gamme d'énergie et limite le transport des électrons tunnels entre la structure plate et les bandes métalliques et la surface de $\text{Si}(100)$. Cependant, l'observation d'une bande interdite sur cette structure n'implique pas nécessairement que celle-ci n'a pas un caractère métallique. L'interface plot-ligne pouvant être la seule responsable de cet effet. Nous verrons par la suite que ces îlots à face plates exhibent un caractère métallique lorsqu'ils sont proprement reconstruits et non combinés à d'autres structures, c'est-à-dire entourés de silicium propre.

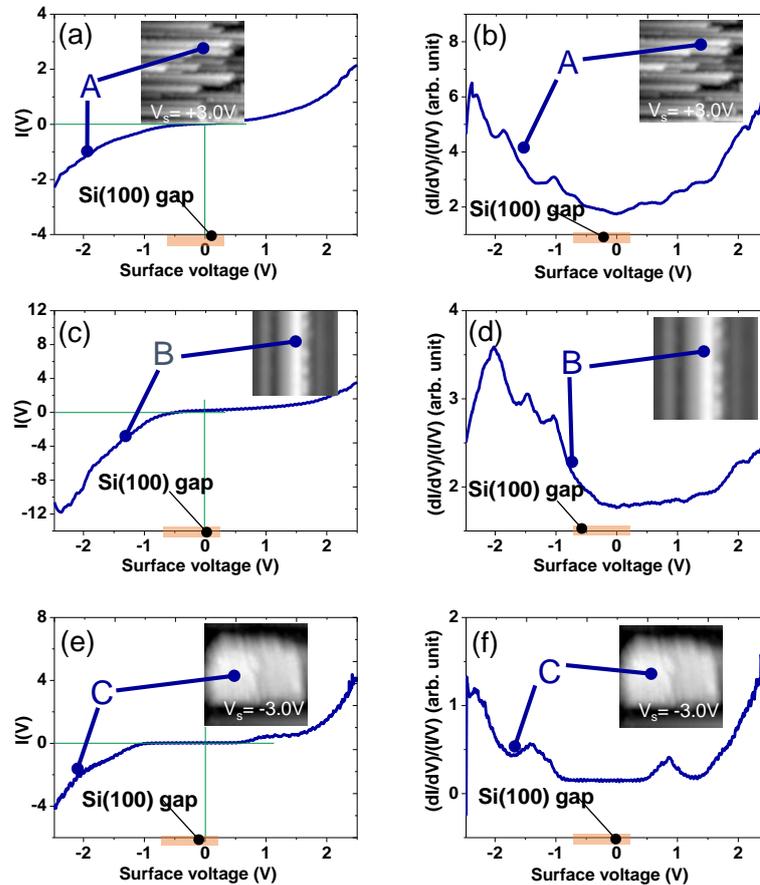


Fig. 3.5 : Spectroscopie tunnels mesurant le signal $I(V)$ et sa dérivée dI/dV respectivement réalisées sur : (a et b) un paquet de lignes adjacentes (point A), (c et d) ligne brillante (point B) et (e et f) îlot de siliciure de cobalt (point C) dans l'intervalle de tension $[-2.5 ; +2.5]$ V.

3.4. Etude des structures bidimensionnelles plates

Lors de l'investigation des deux premiers dépôts présentés précédemment, il s'avère que la majorité des structures de siliciure de cobalt obtenues dans ces conditions sont agglomérées ou amorphes. Cependant, ces deux premiers essais se basent sur des paramètres de dépôts

rencontrés dans la littérature^{2,13,14,15,20}. Ainsi, nous nous sommes rendu compte que pour mieux contrôler la formation des structures siliciurées, la vitesse d'évaporation est importante, paramètre qui est rarement reporté dans la littérature^{2,15}. Le plus souvent, pour des dépôts sans recuits (i.e. évaporation sur une surface chaude) seul la température de surface et la quantité de Co adsorbée sont indiquées. De fait, il est possible de déposer par exemple 0.3 monocouche de Co en 10 secondes ou en 3 minutes (ou plus). La dynamique de diffusion du Co en surface et subsurface durant le dépôt se doit donc d'être un équilibre subtil entre la quantité de Co qui arrive sur la surface et le processus de diffusion qui permettra de former des structures de siliciures. En modifiant les paramètres expérimentaux du dépôt, nous avons obtenu différentes structures intermédiaires (point D3 sur la figure 3.3). C'est en s'inspirant des conditions décrites dans la littérature²⁰ que nous avons décidé de diminuer la température de la surface de $\text{Si}(100)$ et augmenter progressivement le taux de couverture. Ce nouveau dépôt est effectué avec 0.07 MC de Co (Cf. Fig.3.3) sur la surface de $\text{Si}(100)$ maintenue à 527 °C. La procédure utilisée est la même que celle décrite dans la première partie du chapitre.

3.4.1. Etude topographique

La figure 3.6.a montre une topographie STM de la surface dans les états occupés (- 2.5 V) réalisée après le dépôt du Co. On y observe des zones larges de Si propre recouvertes de structures sombres définissant des lignes de dimères vacants (LDV). Aussi que des îlots brillants de diverses longueurs sont localisés aléatoirement sur la surface. Ils s'étalent selon une forme quasi-rectangulaire parallèlement aux lignes de dimères de silicium. On s'aperçoit que la topographie des états occupés (Fig. 3.6.b) est très similaire à celle des états inoccupés (Fig. 3.6.c). La figure 3.6.d montre que la structure a une hauteur apparente de 1.4 Å par rapport à la surface de silicium. Cette valeur est très proche d'une monocouche de Si sur le $\text{Si}(100)$ ce qui indique que ces structures diffèrent de la surface uniquement par un plan de silicium supplémentaire. La largeur de la structure mesurée sur la topographie STM selon la ligne verte (notée L1) sur la figure 3.6.b est localement de 41 Å (Fig. 3.6.d).

La vérification de l'identité de ces îlots 2D nécessite une étude plus détaillée. L'agrandissement d'une partie de cet îlot est montré sur la figure 3.7.a. On y observe des colonnes périodiques alternativement brillantes et sombres avec la présence de quelques dimères vacants. Le profil réalisé sur la structure 2D selon la ligne violette (notée L2) sur la figure 3.7.a montre une période des lignes sur la structure de l'ordre de 6.3 Å (Cf. Fig. 3.7.c). Cette valeur est très proche de celle de la périodicité connue entre les lignes de dimères de $\text{Si}(100)$ qui de l'ordre de 7.7 Å (Cf. Fig. 3.7.b)²⁸. Ce type de structure a déjà été observé mais suite à une diffusion anisotrope des atomes lors d'un dépôt de Si sur la surface de $\text{Si}(100)$ ^{29,30}. La formation d'une telle structure de périodicité réduite est liée à une contrainte qui s'établit entre les dimères de surface de $\text{Si}(100)$ et ceux de l'îlot 2D, ce qui provoque des dimères vacants sur les rangées de la structure 2D. L'attraction entre les dimères vacants des lignes adjacentes permet la formation des lignes de dimères vacants (LDV). La croissance des LDVs s'effectue perpendiculairement aux lignes de dimères de silicium et favorise la formation des îlots 2D de Si. Ainsi ces observations et interprétations sont en accord avec les nôtres, ce qui justifie que les structures observées sont principalement des îlots 2D de Si. La faible différence de période

mesurée entre la surface de Si native et celle obtenue sur les structures 2D illustre parfaitement les contraintes observées dans ces structures.

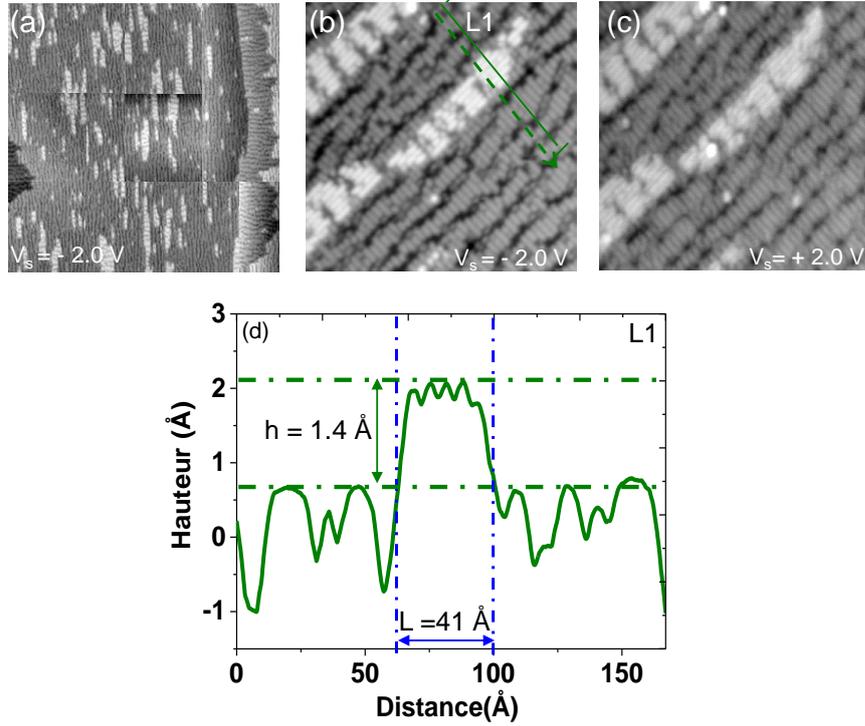


Fig. 3.6 : (a) (56.2×56.2 nm²) Topographie STM des états occupés ($V_s = -2.5$ V) de la surface de $\text{Si}(100)$ après l'adsorption de 0.07 MC de Co (dépôt D3) lorsque $T_s = 527$ °C. (28.1×28.1 nm²) topographies STM des structures 2D dans (b) les états occupés ($V_s = -2.0$ V) et (c) les états inoccupés ($V_s = +2.0$ V). (d) Profil de hauteur apparente (selon L1 sur la topographie STM (b)) permettant de déterminer la largeur et la hauteur de la structure 2D par rapport à la surface de $\text{Si}(100)$. Courant tunnel : 60 pA.

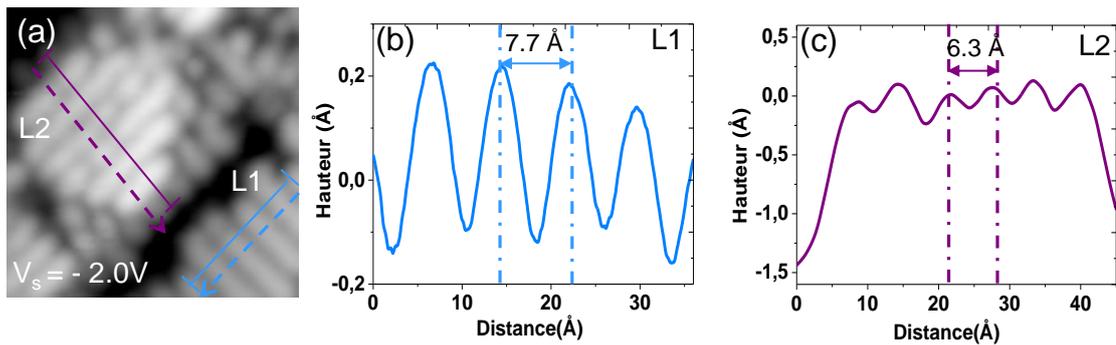


Fig. 3.7 : (a) (7.8×7.8 nm²) Topographie STM des états occupés ($V_s = -2.0$ V, $I_t = 60$ pA) de la structure 2D (dépôt D3) Profils de hauteur apparente permettant d'avoir la périodicité (b) de la surface propre de $\text{Si}(100)$ (selon L1) et (c) de la structure 2D (selon L2).

3.4.2. Etude spectroscopique

Afin de vérifier la nature des structures observées, nous avons complété notre étude topographique par une étude spectroscopique. Les deux courbes de spectroscopies tunnel des figures 3.8.a et 3.8.b sont relatives aux mesures du signal $I(V)$ et sa dérivée dI/dV ,

respectivement. Sur ces courbes, qui comparent la structure 2D (courbe bleue) avec la surface native du $\text{Si}(100)$ (courbe rouge), on remarque que les deux spectres sont identiques. Ils présentent la même bande interdite et les mêmes distributions de densités d'états dans les états occupés et inoccupés. Ces mesures correspondent aux mesures précédemment réalisées sur le $\text{Si}(100)$ ³¹. On notera cependant une faible intensité de DE aux orbitales π , π^* et σ^* . Ceci peut provenir de la présence de lignes de dimères vacants qui réduisent la délocalisation des orbitales π et π^* à la surface du Si et des structures 2D. De plus, le Co adsorbé qui a diffusé en subsurface dans des positions interstitielles et s'incorpore aléatoirement dans des sites sur les lignes de dimères vacants. Ceci entraîne des interactions entre les atomes de Co adsorbés et les liaisons arrières (LA) des dimères de $\text{Si}(100)$, ce qui peut sensiblement modifier la distribution des densités d'état en surface.

Ainsi, la forte coïncidence entre les deux spectres relatifs à la surface de $\text{Si}(100)$ et de l'îlot 2D confirme que celui-ci correspond à une structure 2D de Si. Elles se forment suite à la diffusion des atomes de Si sur la surface qui sont issus de la formation de DV lors de l'adsorption du Co. Les prémisses de ce processus ont été discutées au chapitre précédent.

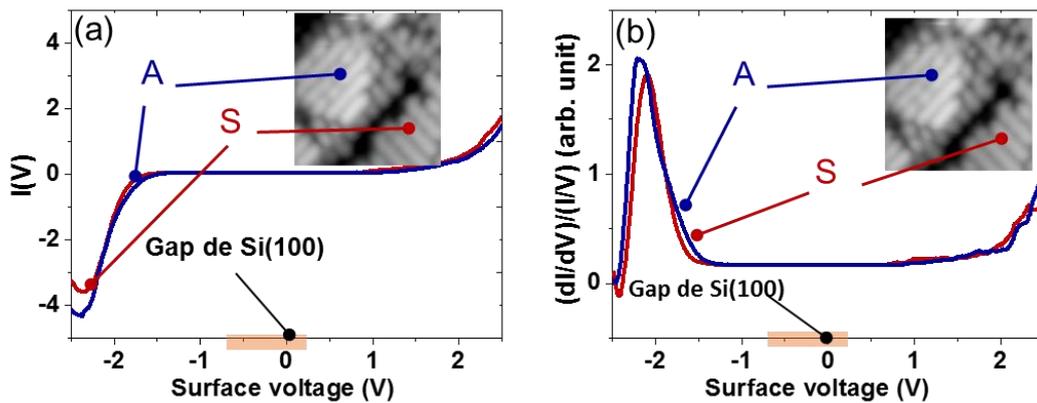


Fig. 3.8 : Spectroscopies tunnels mesurant (a) le signal $I(V)$ et (b) sa dérivée dI/dV réalisées sur la structure 2D (point A) et la surface de $\text{Si}(100)$ (point S) dans l'intervalle de tension $[-2.5 ; +2.5]$ V. Paramètres topographiques : $(7.8 \times 7.8 \text{ nm}^2)$, 60 pA et -2.0 V.

3.5. Etude des prémisses de fabrication des plots individuels de siliciure de cobalt

Les conditions précédentes de dépôt du $\text{Co}/\text{Si}(100)$ ne nous ont pas permis d'obtenir la croissance de structures de CoSi_2 ^{2,15,20}. La température du substrat choisie ($\sim 530 \text{ }^\circ\text{C}$) a favorisé la diffusion du Co en subsurface afin de créer des LDVs qui ont produit des atomes de Si en grande quantité sur la surface du $\text{Si}(100)$. La température de la surface combinée à la quantité de Co réagissant avec ces atomes de Si n'est visiblement pas suffisante pour provoquer une réaction de croissance de cristaux de CoSi_2 . Ces effets, qui constituent les prémisses de la germination comme base de la croissance des siliciures peuvent être perturbés par nos conditions expérimentales particulières. En effet, nos échantillons fortement dopés ($3 \cdot 10^{19} \text{ As/cm}^3$) peuvent, par la présence d'atomes de dopant, modifier les conditions de croissance et de diffusion obtenue par d'autres travaux et ainsi changer de manière sensible les paramètres de températures et de dépôt du Co permettant la croissance de siliciure. La durée d'exposition

du métal joue également un paramètre important, qui agit principalement sur la vitesse de diffusion du Co sur la surface de Si. En outre, les études récentes²⁰ montrent que pour de faibles variations de températures autour de 600 °C, la formation des plots de CoSi_2 est réalisable. De fait, nous avons testé plusieurs dépôts pour une température de surface de $\text{Si}(100)$ égale à 620 °C et en augmentant progressivement la quantité du Co. Dans un premier temps, le four d'évaporation est maintenu à une température de 917 °C. Dans ces conditions, la quantité de Co évaporée vaut 0.11 MC et est reportée sur le graphe de la figure 3.3 (point D₄). L'observation de cette surface par STM est décrite par la figure 3.9.a. Cette topographie STM montre une surface de $\text{Si}(100)$ reconstruite avec différentes terrasses. En examinant la surface plus en détails, la figure 3.9.d présente quelques lignes de dimères vacants qui sont caractéristiques de la réaction de Co avec le $\text{Si}(100)$.

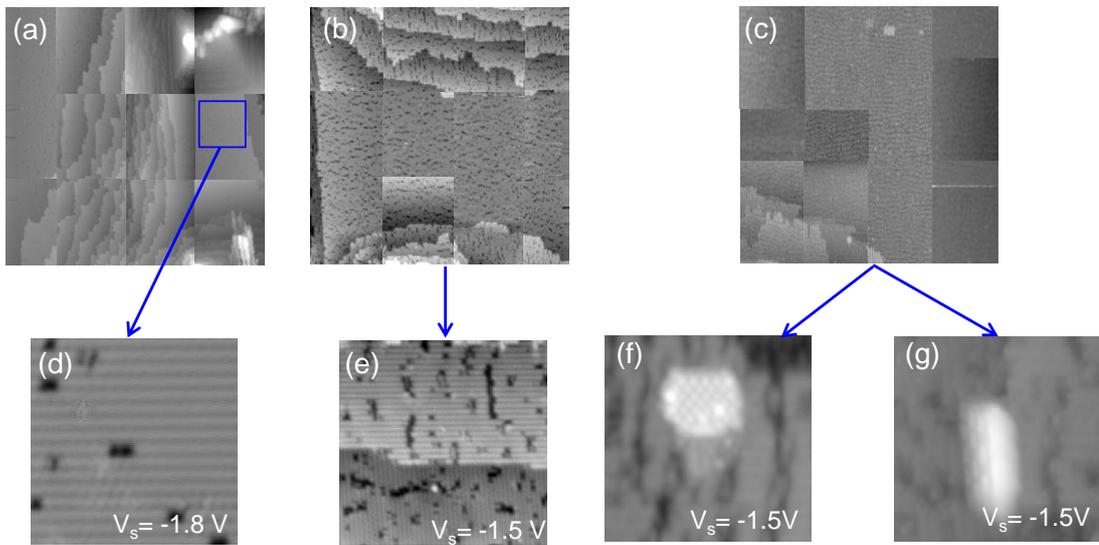


Fig. 3.9 : ($54.9 \times 54.9 \text{ nm}^2$) Cartographies STM des états occupés ($V_s = -2.5 \text{ V}$) de la surface de $\text{Si}(100)$ après trois différents dépôts de Co pour $T_s = 620 \text{ °C}$. (a) Surface propre de $\text{Si}(100)$ ($T_f = 917^\circ\text{C}$) ($V_s = -2.5 \text{ V}$, $I_t = 16 \text{ pA}$), (b) Surface de $\text{Si}(100)$ propre avec présence de lignes de dimères vacants ($T_f = 990 \text{ °C}$) ($V_s = -2.5 \text{ V}$, $I_t = 49 \text{ pA}$) et (c) Surface de $\text{Si}(100)$ propre avec présence de structures 2D et des structures 3D de faibles tailles ($T_f = 1050 \text{ °C}$) ($V_s = -2.5 \text{ V}$, $I_t = 47 \text{ pA}$). (d) ($10.9 \times 10.9 \text{ nm}^2$), (e) ($20.2 \times 20.2 \text{ nm}^2$) et (f) ($10.9 \times 10.9 \text{ nm}^2$) Topographies STM des états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$) d'une zone de la surface pour les trois cartographies.

Sur le même échantillon, on a effectué un second dépôt à $T_s = 620 \text{ °C}$ (i.e. T_s : température de surface) en ajoutant de 0.15 MC de Co pendant 3 minutes ($T_f = 990 \text{ °C}$). Ceci correspond donc à un dépôt cumulé de $\sim 0.26 \text{ MC}$ (Point D₅ sur la figure 3.3). L'imagerie STM de cet échantillon montre une surface propre de $\text{Si}(100)$ qui présente des lignes de dimères vacants discontinues de longueurs variant de 1 à 15 nm (Fig. 3.9.b) comme le montre le détail de la figure 3.9.e

En continuant sur le même principe, un troisième dépôt est réalisé sur le même échantillon que l'on chauffe à $T_s = 620 \text{ °C}$. La température du four est cette fois ci $\sim 1050 \text{ °C}$, ce qui permet d'atteindre un taux de couverture cumulé de $\sim 0.48 \text{ MC}$ (point D₆ sur la figure 3.3). Comme le montre la figure 3.9.c, ce troisième dépôt cumulé a permis l'augmentation de la longueur des lignes de dimères vacants et la formation des petites structures tridimensionnelles de siliciure de cobalt. On distingue deux types de structures illustrées sur les

figures 3.9.f et 3.9.g. La première structure (Fig. 3.9.f) montre une forme quasi-carrée dont le plus long côté est étalé parallèlement aux lignes de dimères de $\text{Si}(100)$. Tandis que la deuxième structure (Fig. 3.9.g) dévoile une forme rectangulaire allongée perpendiculairement aux lignes de dimères de $\text{Si}(100)$. Nous allons maintenant étudier ces structures en détails.

3.5.1. Petite structure de siliciure de cobalt à section rectangulaire (ISR)

3.5.1.1. Etude topographique

La figure 3.10.a montre une topographie STM de la structure précédemment observée de CoSi_2 dans les états occupés. Elle est presque de forme carrée et est entourée du silicium propre. L'étude du profil de la structure de CoSi_2 (Fig. 3.10.b) montre une face supérieure de la structure plate, parallèle à la surface de $\text{Si}(100)$.

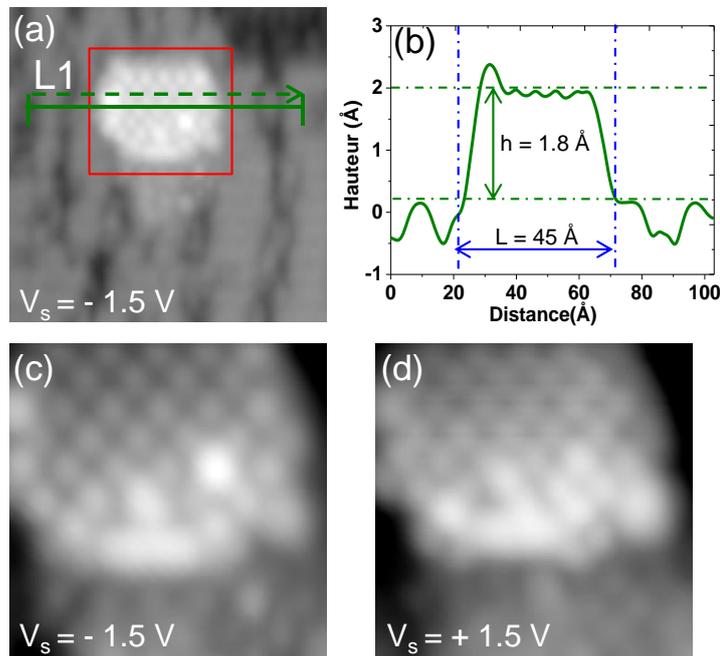


Fig. 3.10 : (a) ($10.9 \times 10.9 \text{ nm}^2$) Topographie STM des états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$) d'un ISR de CoSi_2 . (b) Profil à hauteur apparente permettant de déterminer la hauteur relative et la largeur de la structure (selon $L1$) par rapport à la surface de $\text{Si}(100)$ réalisé sur la topographie STM (a). ($4.4 \times 4.4 \text{ nm}^2$) Topographies STM d'un zoom sur une partie de l'ISR (c) dans les états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$) et les états inoccupés ($V_s = +1.5 \text{ V}$). Courant tunnel : 47 pA.

L'analyse de ce profil détermine aussi la hauteur apparente de la structure de CoSi_2 par rapport à la surface de $\text{Si}(100)$ qui est de l'ordre de 1.8 \AA . La largeur de la structure mesurée sur la topographie STM selon le profil $L1$ sur la figure 3.10.a est de 45 \AA . L'imagerie de cette structure agrandie dans les états occupés et inoccupés (Fig. 3.10.c et 3.10.d, respectivement) permettent d'étudier la structure interne du plot de CoSi_2 à différentes tensions de surface. De manière surprenante, on ne remarque que de faibles variations entre les deux tensions d'imagerie. Pour chaque topographie on peut distinguer des petites sphères claires bien distinctes et périodiques formant des rangées parallèles et séparées par des lignes sombres continues et orientées à 45° des lignes de dimères de silicium. L'étude de la périodicité de la structure interne a recours à plusieurs profils pris suivant plusieurs axes. Le profil réalisé suivant

l'axe $[110]$ (voir L1 sur la figure 3.11.a) affiche une période moyenne de l'ordre 6.6 \AA (Fig. 3.11.b) lorsque la topographie STM montre les états occupés. Cette valeur s'avère aussi très proche de celle de la périodicité des lignes de dimères de $\text{Si}(100)$. En outre, la figure 3.11.c montre trois profils mesurés selon une diagonale placée sur deux lignes claires (noté L1 et L3) et une ligne sombre (notée L2). Ces profils sont reportés sur la figure 3.11.d où l'on constate que la période est la même indépendamment de la nature de la ligne avec un déphasage d'une demi période entre L1/L3 et L2. En comparant ces profils avec la topographie des états inoccupés de l'ISR de CoSi_2 , nous observons une périodicité de 6 et de 7 \AA le long de l'axe $\langle 100 \rangle$ du CoSi_2 (Fig. 3.11.e). Ces valeurs sont similaires avec celles relatées dans la littérature^{2,7,13,14,15,29,32,33}. Ainsi, la structure observée de forme parallélépipédique à face plate $c(2 \times 2)$ est un plot de CoSi_2 . Comme suggéré par Voigtlander et al.¹³, ces structures sont terminées par une couche de Si. On remarquera qu'il est difficile d'obtenir des structures plates de forme carrée. En général, leur rapport d'aspect est en moyenne de 1.6 dont le grand axe est dans la direction $\langle 110 \rangle$ du silicium.

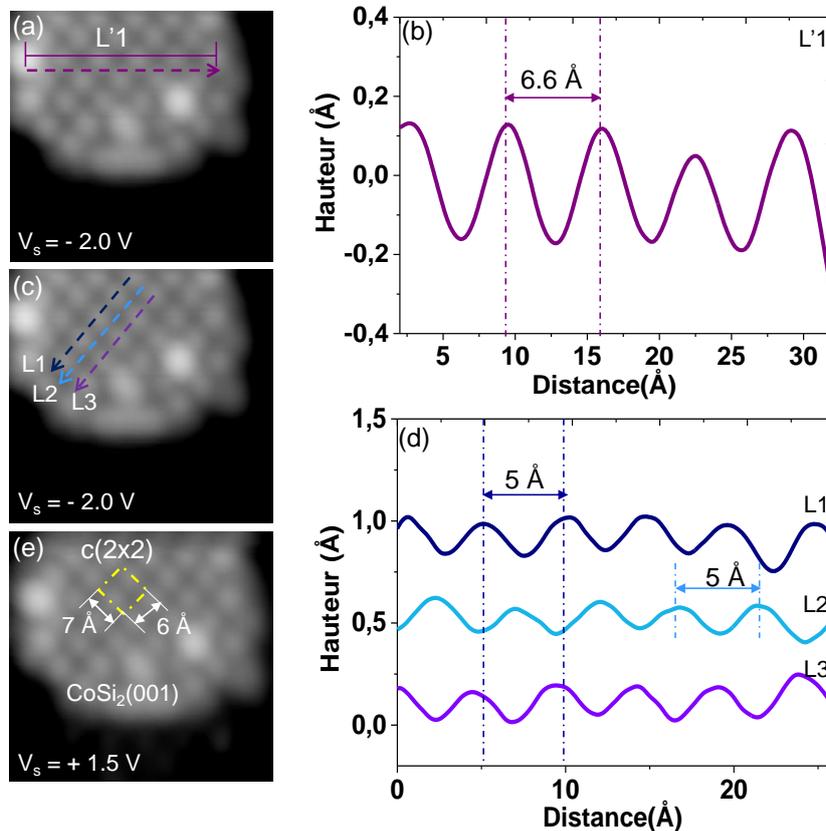


Fig. 3.11 : Profils à hauteur apparente permettant de déterminer la périodicité de la structure interne d'un ISR de CoSi_2 selon (b) la direction des lignes de dimères de $\text{Si}(100)$ réalisé sur (a) une topographie STM des états occupés ($V_s = -2.0 \text{ V}$) (selon L1) et (d) deux lignes brillantes (selon L1 et L3) et une ligne sombre (selon la L2) réalisés sur (c) une topographie STM des états occupés ($V_s = -2.0 \text{ V}$). (e) Paramètre d'une structure de $\text{CoSi}_2(001)$ correspondant à une cellule de type $c(2 \times 2)$. Paramètres topographiques : $(4.4 \times 4.4 \text{ nm}^2)$ et 47 pA .

3.5.1.2. Etude spectroscopique

Une étude spectroscopique sur l'ISR de CoSi_2 est réalisée en mesurant le signal I-V et sa dérivée dI/dV à différents endroits sur sa surface. La courbe spectroscopique moyenne qui en résulte

est présentée sur la figure 3.12.a et montre une bande d'énergie pour laquelle le courant tunnel est nul entre ~ -0.2 à $+0.4$ V. Cette bande d'énergie qui peut être considérée comme une bande interdite de surface est confirmée par la mesure de la conductance présentée sur les figures 3.12.b et 3.12.c. Elle est toutefois bien plus faible que la bande interdite de surface du $\text{Si}(100)$ propre. La figure 3.12.d montre le trajet du courant tunnel lors de la mesure d'une spectroscopie sur l'ISR. Il est intéressant de considérer les différents canaux de conceptions mis en œuvre lors de la mesure spectroscopique et l'influence des contacts le long de la chaîne de mesure. Notamment, il existe un contact entre le plot de molybdène portant l'échantillon et le silicium et le contact à l'interface siliciure/silicium. Les mesures de spectroscopie tunnel effectuées sur les plots de siliciures reflètent ainsi l'ensemble de ces paramètres. Il s'agit de comprendre ce qui est prépondérant lors de chaque mesure.

Nous discuterons plus en détails les aspects de conductance sur les plots de siliciures à la fin de ce chapitre et notamment les conditions de la mesure des signaux de spectroscopie.

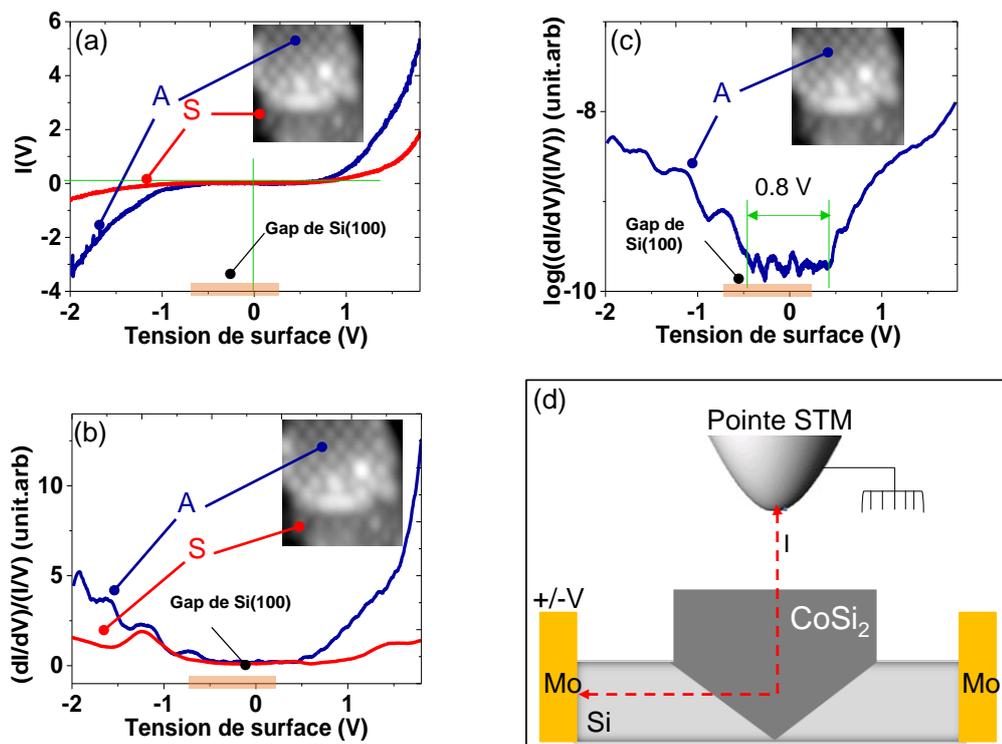


Fig. 3.12 : Spectroscopies tunnels mesurant (a) le signal $I(V)$ et (b) sa dérivée dI/dV réalisées sur un ISR de CoSi_2 (point A) et la surface propre de $\text{Si}(100)$ (point S) (c) Une mesure logarithmique de la conductance réalisée sur la structure de siliciure de cobalt. (d) Schéma représentatif de la mesure du signal $I(V)$ à travers une structure de CoSi_2 . Paramètres topographiques : ($4.4 \times 4.4 \text{ nm}^2$) et 47 pA.

3.5.2. Petite structure de siliciure de cobalt à section triangulaire (IST)

3.5.2.1. Etude topographique

L'observation de ce type de structure est décrite par les topographies STM de la figure 3.13. Elles montrent que cette structure croit le plus souvent au bord d'une marche du $\text{Si}(100)$

et elle est composée de deux facettes de structures différentes. L'une de ces facettes révèle une rugosité périodique alors que la seconde affiche une très faible rugosité. Les figures 3.13.a et 3.13.b sont relatives aux états occupés et inoccupés de ces structures, respectivement et montrent que la répartition de la densité de charges est invariable en fonction de la tension d'imagerie. La figure 3.13.c montre le profil réalisé sur la topographie STM dans les états occupés selon la ligne L1 (flèche verte pointillée sur la figure 3.13.a). Le profil dévoile une section triangulaire de la structure de CoSi_2 avec une largeur de l'ordre de 38 Å. On y repère les deux facettes séparées par deux plateaux de silicium de hauteurs différentes. Le premier plateau relatif à la facette corruguée montre une hauteur apparente de 6.3 Å par rapport à la surface de $\text{Si}(100)$. Le deuxième plateau relatif à la facette rugueuse est de hauteur de 5 Å par rapport à la surface de $\text{Si}(100)$. La différence entre ces deux hauteurs correspond bien à la hauteur d'une marche de $\text{Si}(100)$, c'est-à-dire ~ 1.30 Å (~ 1.35 Å théorique).

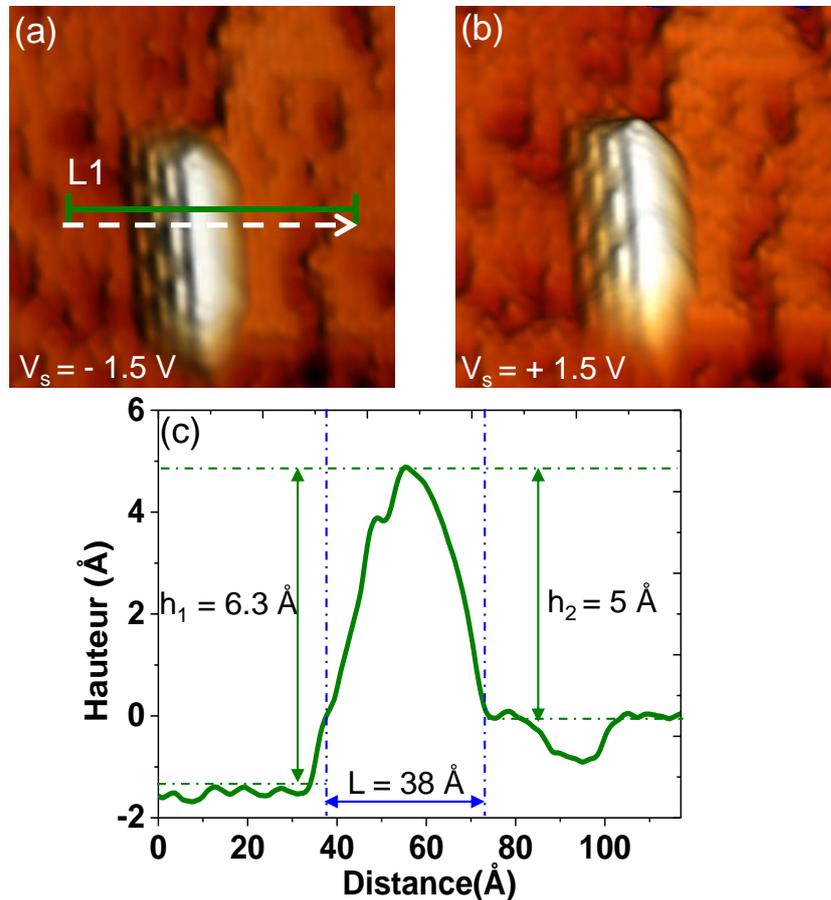


Fig. 3.13 : Topographies STM d'un IST dans (a) les états occupés ($V_s = -1.5$ V) et (b) les états inoccupés ($V_s = +1.5$ V). (c) Profil à hauteur apparente permettant de déterminer la hauteur relative et la largeur de la structure (selon L1). Paramètres topographiques : (10.9×10.9 nm²) et 47 pA.

3.5.2.2. Etude spectroscopique

L'étude spectroscopique de la structure à sommet triangulaire est présentée sur la figure 3.14. La comparaison des multiples mesures $I(V)$ moyennées menées sur la surface de $\text{Si}(100)$

et sur la structure CoSi_2 permet de visualiser une zone d'énergie très faible correspondant à la bande interdite de surface du plot, ce qui est confirmé en comparant la courbe bleue de la figure 3.14.b à la courbe rouge mesurée sur la surface du $\text{Si}(100)$. En traçant les courbes de la conductance en échelle linéaire (Fig. 3.14.c) et semi-logarithmique (Fig. 3.14.d), il est possible de définir une bande interdite à la surface du plot de 300 mV sur la structure de CoSi_2 étudiée. Bien qu'elle soit de petite taille, la structure CoSi_2 à sommet triangulaire révèle un caractère quasi-métallique.

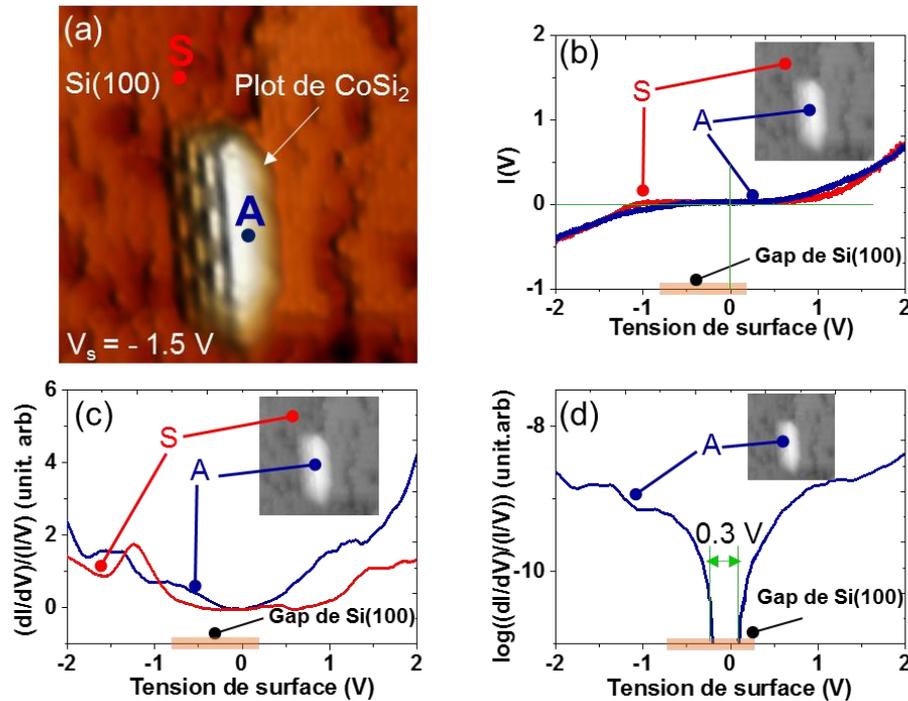


Fig. 3.14 : (a) Image en relief d'un IST de CoSi_2 permet de discerner les différences de corrugation entre les deux facettes. Spectroscopies tunnels mesurant (b) le signal $I(V)$ et (c) sa dérivée dI/dV réalisées sur un IST de CoSi_2 (point A) et la surface propre de $\text{Si}(100)$ (point S). (d) Une mesure logarithmique de la conductance réalisée sur la structure de siliciure de cobalt. Paramètres topographiques : $(10.9 \times 10.9 \text{ nm}^2)$ et 47 pA.

3.6. Etude de la fabrication des plots individuels de siliciure de cobalt de plus grande taille

Afin d'obtenir des plots de CoSi_2 de plus grande taille, il est nécessaire d'augmenter la quantité du Co évaporée. On a donc déposé une quantité supplémentaire de Co sur le même échantillon dans des conditions similaires au dépôt précédent. Le taux de couverture final est estimé à 0.7 MC (point D₇ de la figure 3.3). Les observations STM montrées par la figure 3.15.a révèlent que la surface qui en résulte présente la surface de $\text{Si}(100)$ propre avec la présence de structures individuelles de siliciures de différentes taille et géométrie. Ces structures dérivent de la réaction du Co adsorbé sur la surface de $\text{Si}(100)$. Aux premiers abords on aperçoit des structures allongées qui se forment aux bords des marches avec des longueurs importantes (1 ~ 20 nm). Ces tendances sont similaires à celles décrites dans la littérature^{2,6,7,13,14,15,18,19,20}. Ce qui permet de supposer que les structures obtenues sont des plots de siliciures de cobalt. On distingue des îlots de CoSi_2 à section rectangulaire (ISR) et des îlots de CoSi_2 à section triangulaire (IST) (flèches A et B, respectivement sur la figure 3.15.a). On s'intéresse dans ce qui suit à détailler les propriétés structurales et électroniques de chaque type de plots de CoSi_2 .

3.6.1. Plot de siliciure de cobalt à section rectangulaire (ISR)

3.6.1.1. Etude topographique

L'imagerie STM des états occupés d'un premier type de structure de CoSi_2 est présentée par la figure 3.15.b. Cette topographie STM dévoile un plot de forme rectangulaire avec une surface reconstruite plane. L'étude de la taille de cette structure et de ses propriétés morphologiques est déterminée par les deux profils réalisés sur la topographie STM de la figure 3.15.b. Le premier profil selon l'axe L1 (dans le sens de la flèche rouge) décrit par la figure 3.15.c, présente une pente abrupte suivie d'un plateau long ~ 20 nm. Ceci montre que cette structure est à sommet plat. De plus, ce profil indique que la structure de CoSi_2 a une hauteur apparente de ~ 6 Å par rapport à la surface de $\text{Si}(100)$ la plus proche. Par ailleurs, le deuxième profil orienté selon l'axe L2 (dans le sens de la flèche verte) permet de déterminer la largeur du plot de CoSi_2 qui est de 6.4 nm (Fig. 3.15.d).

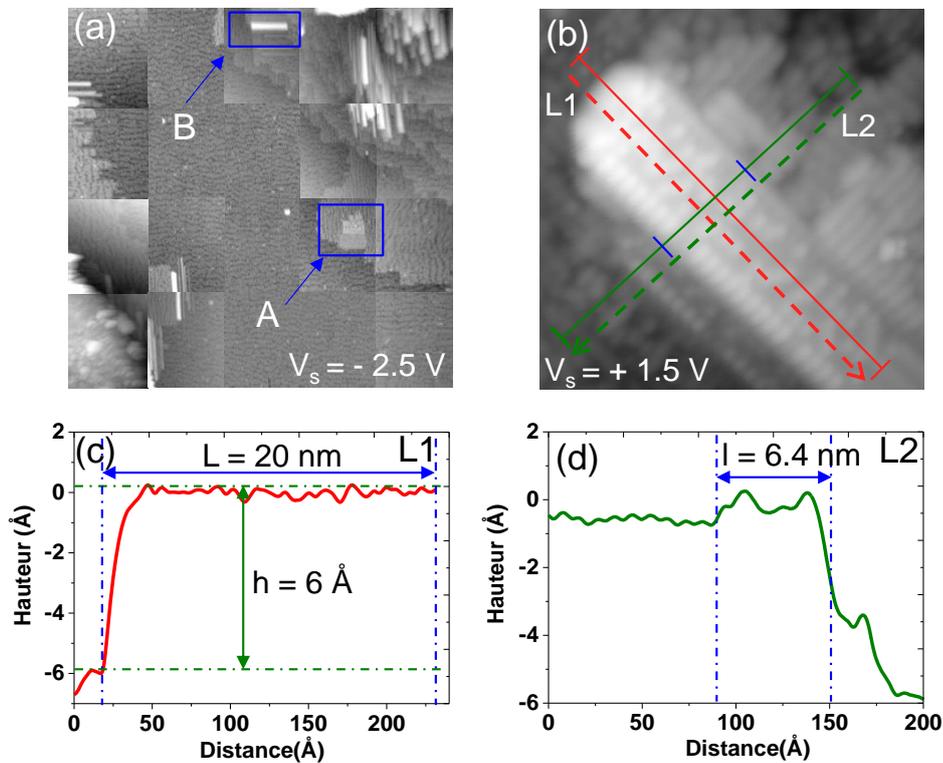


Fig. 3.15 : ($101 \times 101 \text{ nm}^2$) Topographie STM des états occupés ($V_s = -2.5 \text{ V}$) de la surface de $\text{Si}(100)$ après l'adsorption de 0.7 MC de Co (dépôt D7) lorsque $T_s = 620$ °C. (b) ($20.2 \times 20.2 \text{ nm}^2$) Topographie d'un ISR dans les états inoccupés ($V_s = +1.5 \text{ V}$). Profils à hauteur apparente permettant de déterminer (c) la longueur et la hauteur relative par rapport à la surface de $\text{Si}(100)$ (selon L1) et (d) la largeur de la structure (selon L2). Courant tunnel : 40 pA.

3.6.1.2. Evolution de la corrugation des surfaces plates en fonction de la tension de topographie

La figure 3.16.a montre une topographie STM d'un autre ISR de CoSi_2 fabriqué sur une structure 2D de silicium (voir section 3.4) et sur deux terrasses de la surface de $\text{Si}(100)$. Deux

profils (un horizontal et un vertical) réalisés sur cette structure selon les lignes L1 et L2, respectivement sont présentés sur la figure 3.16.b montrent un ISR de CoSi_2 avec une longueur de ~ 22 nm et une largeur de 10 nm.

L'investigation détaillée de cette structure par topographie STM des états occupés et des états inoccupés est illustrée par les figures 3.16.c et 3.16.d respectivement.

Les topographies STM des états occupés de la figure 3.16.c dévoilent une répartition relativement homogène de la densité de charges en fonction de la tension de surface sur l'intervalle $[-2.0 ; -1.3]$ V. On distingue sur ces images des zones plus sombres et des zones très brillantes formées par des petites sphères réparties aléatoirement indiquant localement une densité de charges plus grande. Concernant les états inoccupés, les topographies STM montrent une corrugation régulière et de faibles variations de densité de charges en fonction de la tension de surface sur l'intervalle $[+1.3 ; +2.0]$ V. On note également que dans certains cas, la position des sphères vues brillantes sur la figure 3.15.c deviennent sombres sur la série de topographie de la figure 3.16.d (voir flèches blanches sur les figures 3.16.c et 3.16.d). De manière surprenante, on note que d'autres sphères brillantes peuvent apparaître dans les topographies STM des états inoccupés lorsque la tension atteint +1.0 V (voir flèches jaunes sur la figure 3.16.d).

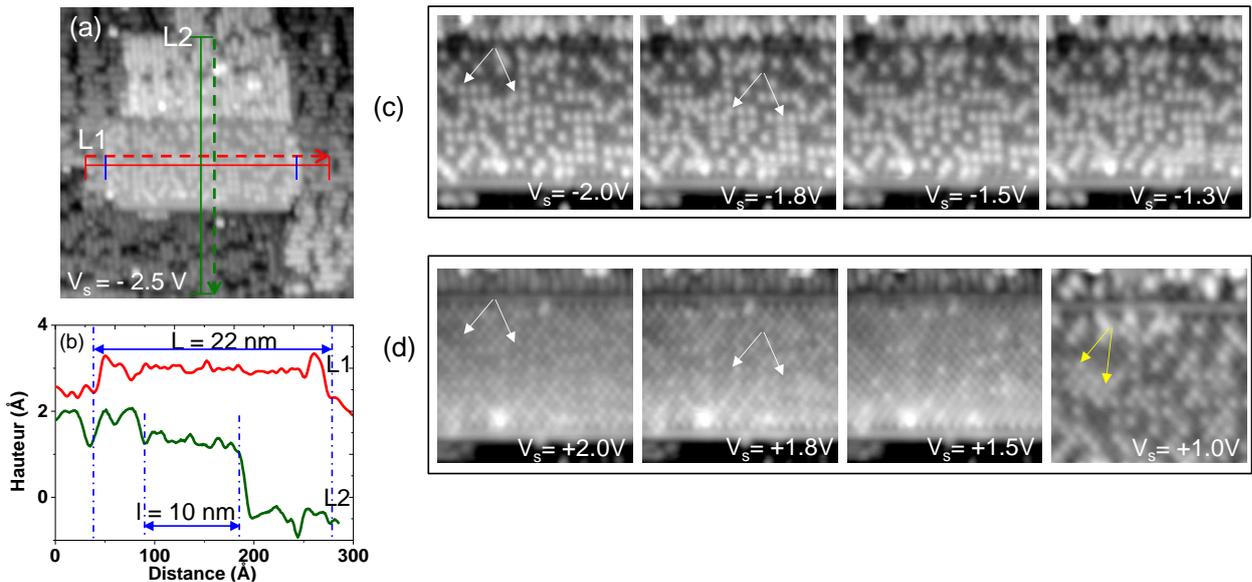


Fig. 3.16 : (a) ($33.9 \times 33.9 \text{ nm}^2$) Topographie STM des états occupés ($V_s = -2.5 \text{ V}$) d'un ISR de CoSi_2 . (b) Profils à hauteur apparente permettant de mesurer la longueur (Profil rouge selon L1) et la largeur (Profil vert selon L2) de la structure. ($13.5 \times 13.5 \text{ nm}^2$) Evolution de la topographie de la structure interne de l'ISR de CoSi_2 en fonction de la tension d'imagerie dans (c) les états occupés et (d) les états inoccupés. Courant tunnel : 40 pA.

Plusieurs études théoriques basées sur le calcul *ab initio* d'une cellule élémentaire $c(2\times 2)$ de la surface de CoSi_2 permettent de reproduire la corrugation de la surface de CoSi_2 ^{13,14}. En effet, ces recherches montrent que les sphères brillantes observées dans les états occupés reflètent la présence des atomes de Si sur la surface. La périodicité de la maille du CoSi_2 vaut

$a_0 = 5.36 \text{ \AA}$ (Fig. 3.17.a) et montre une structure fcc similaire au silicium, formée alternativement par une couche de Co et de Si^{34} (voir les figures 3.17.b à 3.17.d).

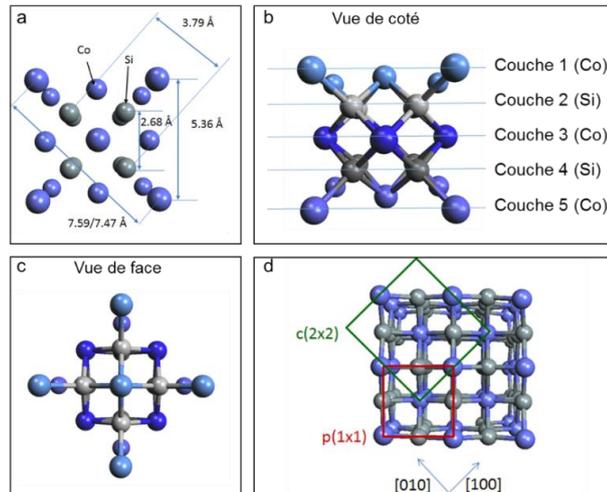


Fig. 3.17 : Paramètres cristallographique de la structure de siliciure de cobalt.

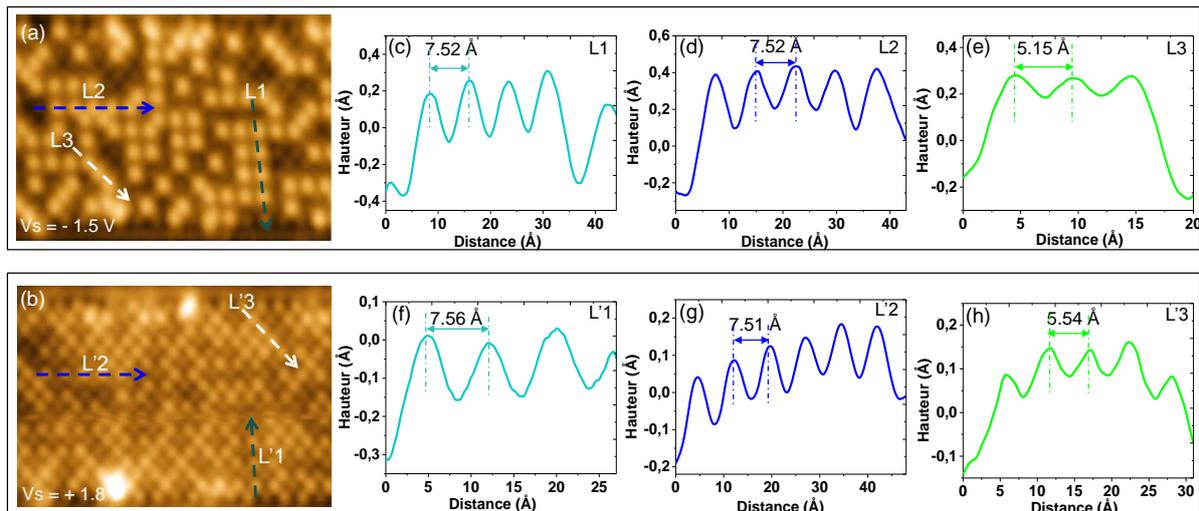


Fig. 3.18 : Etude détaillée de la reconstruction de la structure de l'ISR de CoSi_2 . ($13.5 \times 13.5 \text{ nm}^2$) Topographies STM de la structure dans (a) les états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$) et (b) les états inoccupés ($V_s = +1.8 \text{ V}$). Profils à hauteur apparente permettant de mesurer la périodicité selon trois axes cristallographiques différents (c), (d) et (e) dans les états occupés et (f), (g) et (h) dans les états inoccupés. Courant tunnel : 40 pA.

Une étude plus détaillée de la reconstruction des structures à faces plates montrent que la périodicité des sphères « brillantes » observées sur les topographies STM des états occupés (Fig. 3.18.a) peut être comparée précisément à la reconstruction observée sur les topographies STM des états inoccupés (Fig. 3.18.b). Ainsi, la périodicité sur les trois profils L1 à L3 mesurés sur la Figure 3.18.a suivant les axes $[110]$, $[1\bar{1}0]$ et $[100]$ (Fig. 3.17.d) montrent une périodicité de 7.5 \AA suivant les deux premiers axes (Fig. 3.18.c et 3.18.d) et de 5.15 \AA suivant le dernier (Fig. 3.18.e). Ceci peut être comparé aux dimensions données par la figure 3.16.a. Les profils de la figure 3.18.b des états inoccupés montrent une périodicité suivant L1' et L2' similaires de $\sim 7.5 \text{ \AA}$ (Fig. 3.18.f et 3.18.g), et suivant L3' de $\sim 5.5 \text{ \AA}$ (Fig. 3.18.h). Ces mesures confirment

donc que nous avons une structure de CoSi_2 (100) reconstruite. Il est cependant délicat de définir clairement la maille élémentaire de la reconstruction de surface et l'apparition de sphères brillantes sur les topographies STM des états occupés peuvent faire penser que la surface est une surface de type S (riche en Si)¹³ car les atomes de Si terminant la surface de CoSi_2 apparaissent brillants pour des tensions de surface négatives. La surface serait donc terminée Si mais avec des atomes manquants. Les topographies des états inoccupés montrent cependant une corrugation plus régulière avec également une différence d'intensité dans la répartition des densités de charge à certaines positions atomiques souvent complémentaires des positions précédemment observées. Ceci peut également présager une reconstruction de surface mixte terminée Co et Si.

Les profils de la figure 3.19 montrent des hauteurs apparentes réalisées à différentes tensions de surface dans les états occupés et inoccupés et pour un même courant de consigne ($I_t = 40$ pA) suivant la ligne L1.

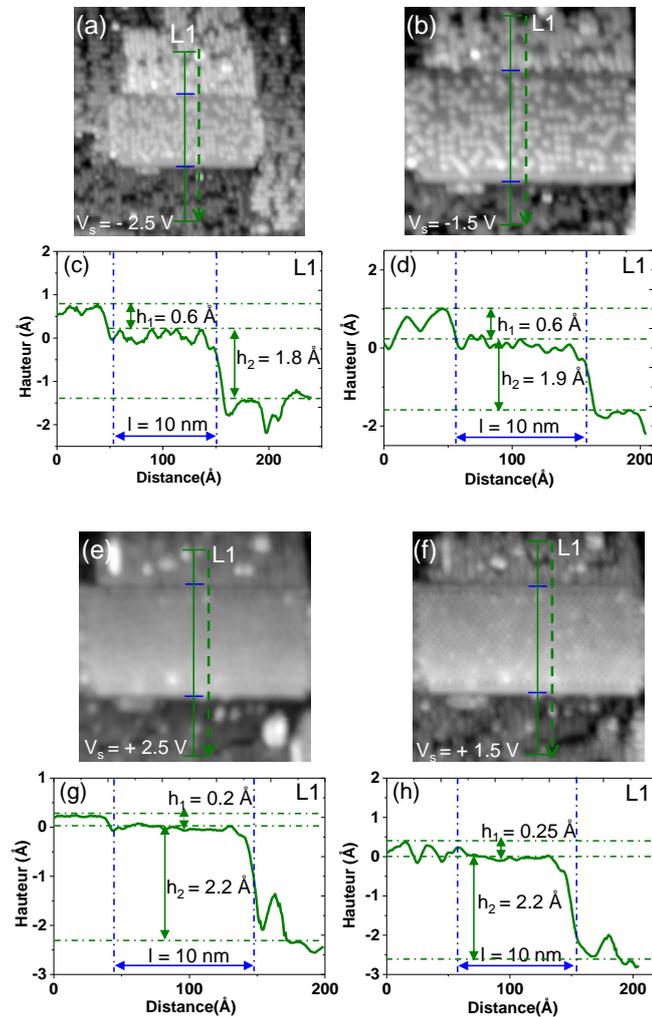


Fig. 3.19 : Evolution des profils à hauteur apparente de l'ISR en fonction de la tension d'imagerie dans les états occupés et les états inoccupés. Ces profils permettent de déterminer la largeur et la hauteur relative du plot par rapport à la surface de $\text{Si}(100)$. Paramètres topographiques : (a) ($33.9 \times 33.9 \text{ nm}^2$), $V_s = -2.5 \text{ V}$ et 40 pA . (b) ($21.7 \times 21.7 \text{ nm}^2$), $V_s = -1.5 \text{ V}$ et 40 pA . (c) ($21.7 \times 21.7 \text{ nm}^2$), $V_s = +2.5 \text{ V}$ et 40 pA . (d) ($21.7 \times 21.7 \text{ nm}^2$), $V_s = +1.5 \text{ V}$ et 40 pA .

A partir des différents profils dotés, on détermine la largeur intrinsèque de la structure de CoSi_2 qui est de l'ordre de 10 nm. De plus sur ces profils, on définit deux hauteurs apparentes. La première hauteur, notée h_1 , est déterminée par rapport à la surface de la structure bidimensionnelle de silicium de la marche supérieure, tandis que la deuxième hauteur, notée h_2 , est mesurée entre le plot et la surface propre de $\text{Si}(100)$ de la marche inférieure. On note sur l'ensemble de ces profils que la hauteur apparente de l'ISR par rapport à la marche inférieure du $\text{Si}(100)$ vaut $\sim 1.9 \text{ \AA}$ sur les topographies STM des états occupés et vaut $\sim 2.2 \text{ \AA}$ sur les topographies STM des états inoccupés. Cette différence provient vraisemblablement des effets topographiques dus à une différence de conductance entre états occupés et inoccupés sur l'ISR de CoSi_2 comme observés sur la figure 3.16. Cet effet se confirme en observant la très légère différence de hauteur entre la marche de Si supérieure (hauteur h_1) et l'ISR de CoSi_2 . Celle-ci varie de 0.6 \AA pour les états occupés à 0.2 \AA pour les états inoccupés.

Les figures 3.20.a et 3.20.b permettent de mieux observer cet effet topographique. Ces valeurs expérimentales de hauteurs apparentes par le STM peuvent être comparées avec les paramètres de maille a_0 du $\text{CoSi}_2(100)$ pour lequel la hauteur d'une marche vaut $a_0/4 = 1.34 \text{ \AA}$. Ainsi, la hauteur du plot de CoSi_2 laisse présager une épaisseur (partie non enterrée) de l'ordre de deux couches atomiques ($a_0/2 \sim 2.7 \text{ \AA}$), ce qui est cohérent avec une face terminée S (riche en Si)³⁴. L'inhomogénéité de la couche finale pouvant être à l'origine des différences de hauteur h_2 mesurées entre tension de surface positive et négative. Bien entendu, cela ne présage en rien de la profondeur de la structure, c'est à dire de la partie enterrée dans le silicium. Si l'on se fie aux travaux de B.L. Ong et al.²⁰, ce plot de CoSi_2 à face plate, de part sa taille, aurait une profondeur de l'ordre de $\sim 10 \text{ nm}$.

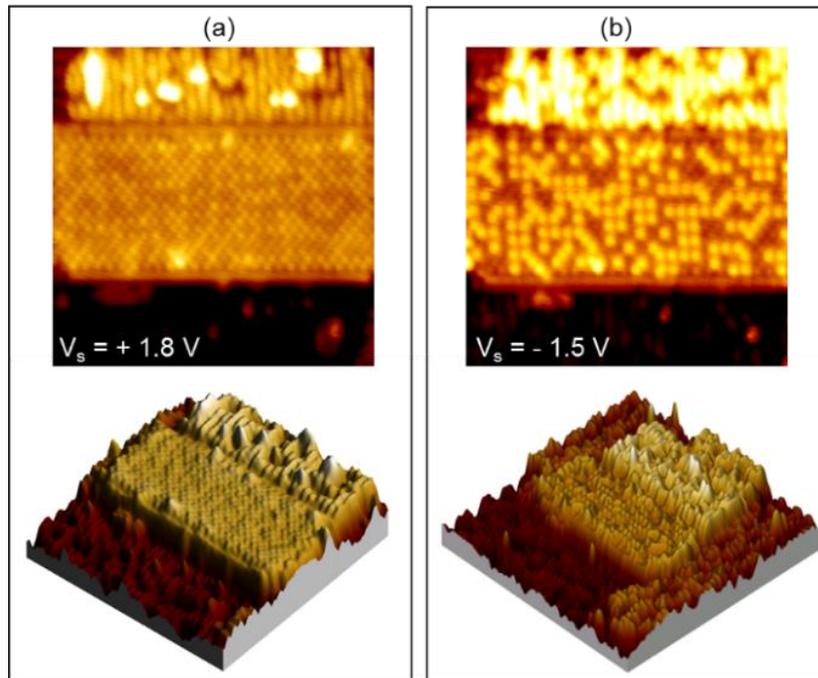


Fig. 3.20 : ($21.7 \times 21.7 \text{ nm}^2$) Topographies STM de l'ISR de CoSi_2 dans les états (a) inoccupés ($V_s = +1.8 \text{ V}$) et (b) occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$). Les présentations en 3D permettent de mieux observer les effets topographiques. Courant tunnel: 40 pA.

3.6.1.3. Etude spectroscopique

La figure 3.21.a montre les courbes I-V mesurées sur un plot de CoSi_2 (point A, courbe bleue) et sur le Si propre (point S, courbe rouge). On note une nette diminution de la bande interdite de surface entre le plot de CoSi_2 et la surface propre du Si. Ceci est encore mieux révélé lorsque la conductance (i.e. dI/dV) est tracée à partir de ces courbes en échelle linéaire (Fig. 3.21.b) et semi-logarithmique (Fig. 3.21.c). On note alors que la conductance n'est pas nulle autour de $V_s = 0$ V ce qui reflète le caractère métallique des plots de CoSi_2 à face plate.

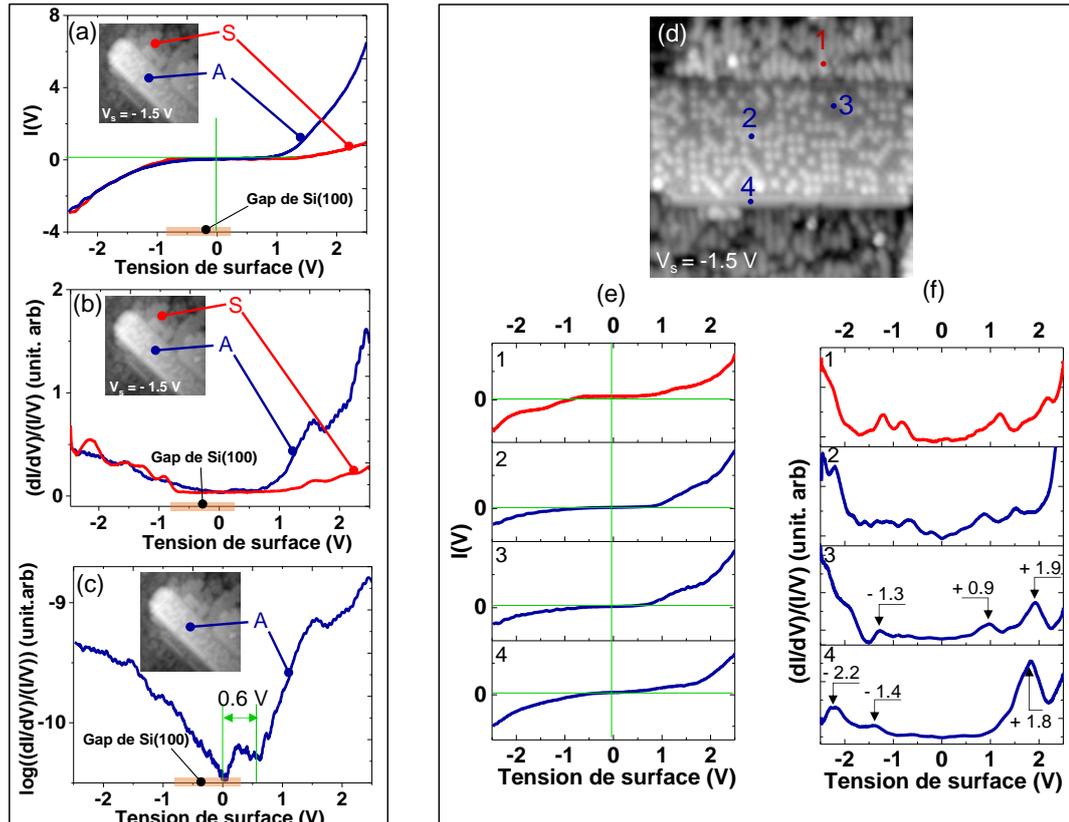


Fig. 3.21 : Spectroscopies tunnels mesurant (a) le signal $I(V)$ et (b) sa dérivée dI/dV réalisées l'ISR de CoSi_2 à sommet plat (point A) et la surface propre de $\text{Si}(100)$ (point S). (c) Une mesure semi-logarithmique de la conductance réalisée sur l'ISR de CoSi_2 . Courbes du (e) signal $I(V)$ et (f) sa dérivée dI/dV à différents points de la surface plate du plot de CoSi_2 de la figure (d). Paramètres topographiques : $(20.2 \times 20.2 \text{ nm}^2)$ et $(21.7 \times 21.7 \text{ nm}^2)$ et 40 pA.

A partir de la topographie STM détaillée de la figure 3.21.d, il est possible d'enregistrer des courbes I-V (Fig. 3.21.e) et de conductance (Fig. 3.21.f) à différents endroits de la surface de l'ISR de $\text{CoSi}_2(100)$ et sur la surface du $\text{Si}(100)$. La courbe N° 1 mesurée sur le $\text{Si}(100)$ montre une bande interdite de surface de l'ordre de $\sim 1 \text{ eV}^{31,35}$. Les courbes I-V mesurées sur les points N° 2 à N° 3 (Fig. 3.21.e) ne montrent pas un caractère métallique très net alors que celui-ci est avéré sur la courbe I-V effectué sur le point N°4. Ces dernières interprétations indiquent que la conductance n'est pas complètement homogène sur l'ensemble de la structure et est fonction de sa reconstruction. En examinant en détails les courbes dI/dV obtenues sur les points N° 2 à N° 4 (Fig. 3.21.f), on observe différentes bandes ou pics de densité d'états à diverses énergies qui confirment cette tendance. Par exemple, le spectre obtenu au bord de la

structure (point N° 4 sur la figure 3.21.f) montre des pics de densité d'états centrés à - 2.2 V, - 1.4 V, et + 1.8 V. La position et l'intensité de ces pics sont sensiblement différentes sur les spectres dI/dV mesurés sur les points N°2 et N°3 (Fig. 3.21.f) indiquant que le bord du plot est reconstruit différemment au point N°4 avec des atomes terminaux formant une grappe d'atomes de cobalt¹³. Malgré les différences observées sur les courbes de conductance dI/dV qui sont relatives à la signature de la reconstruction du plot, on note que le caractère métallique de l'ISR est démontré.

Malgré quelques études théoriques sur cette structure^{13,14,26}, il semble qu'il soit encore nécessaire de mieux comprendre la structure électronique des ISRs de CoSi_2 , notamment en ce qui concerne l'influence de la reconstruction sur la conductance. Des simulations (DFT) sur ces îlots métalliques peuvent s'avérer très intéressantes.

3.6.2. Ilot de siliciure de cobalt à sommet triangulaire (IST)

3.6.2.1. Etude topographique

Comme le montre la grande topographie présentée sur la figure 3.15.a, on peut facilement repérer une autre forme de structure de CoSi_2 (voir flèche bleue 'B' de la figure 3.15.a). La figure 3.22.a montre un zoom sur ce type de plot de CoSi_2 (états occupés) qui se forme le plus généralement aux bords des marches de la surface propre de $\text{Si}(100)$. Le profil réalisé sur cette structure selon l'axe vert L1 (Fig. 3.22.a) est projeté sur le graphe de la figure 3.22.b. La forme du profil triangulaire indique que la structure de CoSi_2 est à section triangulaire (IST) de largeur à mi-hauteur $\sim 63 \text{ \AA}$. De plus le profil montre deux hauteurs différentes calculées par rapport aux deux terrasses de $\text{Si}(100)$ situées de part et d'autre du plot. La première hauteur h_1 vaut $\sim 3.5 \text{ \AA}$ et la seconde $h_2 \sim 9 \text{ \AA}$. Un deuxième profil tracé selon le grand axe L2 du plot (Fig. 3.22.a) est présenté sur la figure 3.22.c. Ce profil permet de déterminer la longueur du plot de CoSi_2 qui est de l'ordre de 24 nm. Ainsi le rapport d'aspect $R = \frac{\text{longueur}}{\text{largeur}}$ de cette structure ($R = 3.8$) est en concordance avec les études de B. L. Ong et al.²⁰. En se référant à la même étude, B. L. Ong et al.²⁰ montrent que les îlots à section triangulaire de CoSi_2 évoluent et s'allongent pour des températures supérieures à 650°C .

Intéressons-nous maintenant à l'évolution des images STM d'IST de CoSi_2 pour différentes tensions de surface dans les états occupés et inoccupés. Les topographies STM correspondantes sont présentées par les figures 3.23.a (états occupés) et 3.23.b (états inoccupés). On ne discerne que de très faibles variations en fonction de la tension d'imagerie. D'autre part, on distingue une face corruguée (flèche R sur la figure 3.23) et une face non corruguée (flèche V sur la figure 3.23) qui ne dépendent pas de la tension d'imagerie.

Il est important d'examiner de plus près cet IST de CoSi_2 . La figure 3.24.a révèle deux facettes dont la structure atomique diffère sensiblement sur les topographies STM. Une première facette dévoile une faible corrugation sans périodicité apparente (F1 sur la figure 3.24.a). Par contre la deuxième facette (F2 sur la figure 3.24.a) montre une nette corrugation et une périodicité des densités de charges formée par trois rangées alignées. Une image en relief de la topographie précédente (Fig. 3.24.b) révèle encore mieux cette différence de corrugation.

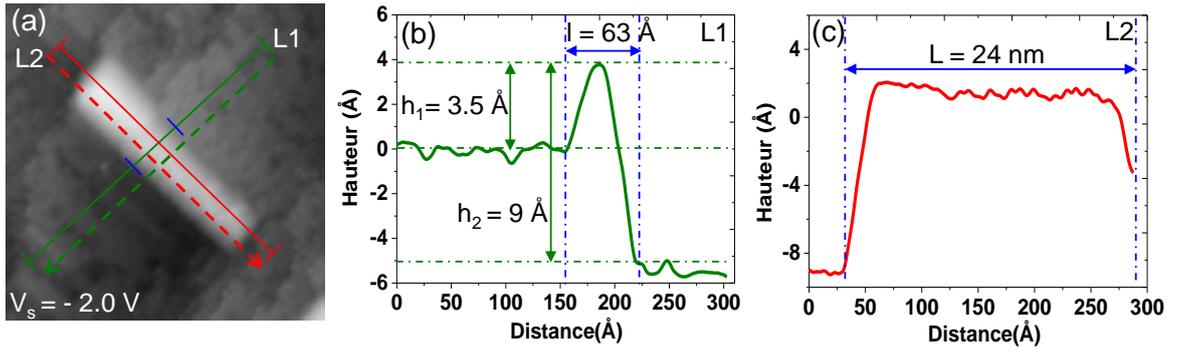


Fig. 3.22 : ($20.2 \times 20.2 \text{ nm}^2$) Topographie STM d'un IST de CoSi_2 dans les états occupés ($V_s = -2.0 \text{ V}$). Profils à hauteur apparente permettant de déterminer (b) la largeur et la hauteur relative par rapport à la surface de $\text{Si}(100)$ (selon L1) et (c) la longueur du plot (selon L2). Courant tunnel : 40 pA .

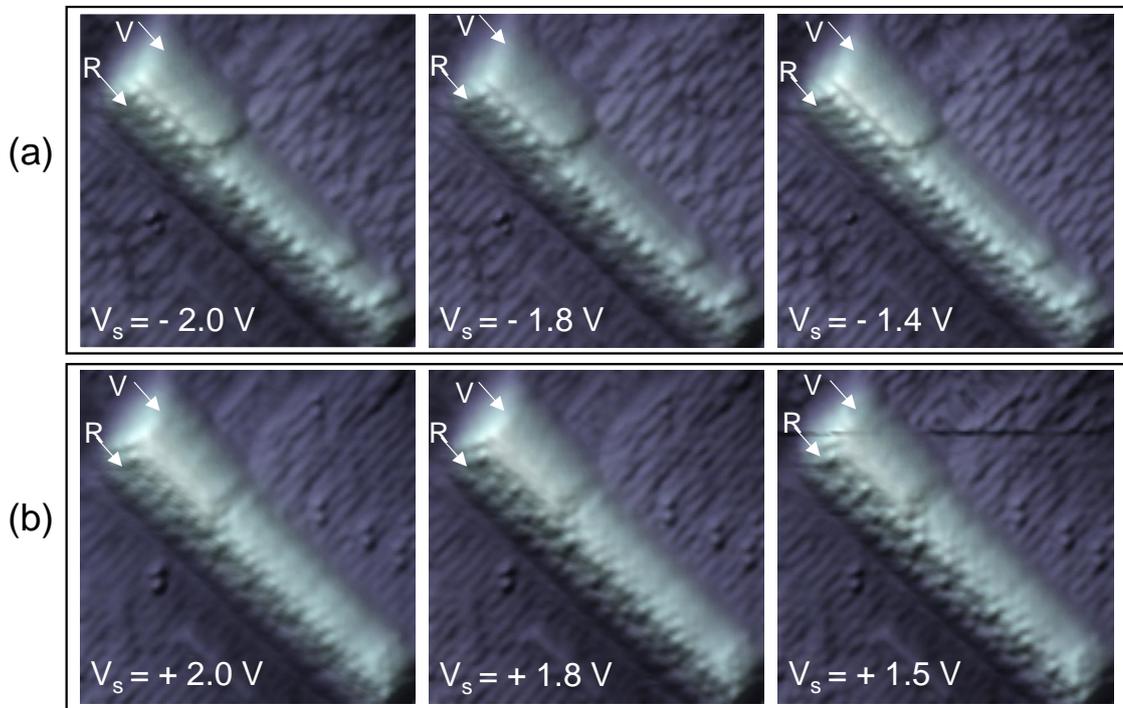


Fig. 3.23 : Evolution de la topographie STM d'un IST de CoSi_2 en fonction de la tension d'imagerie dans (a) les états occupés et (c) les états inoccupés. Paramètres topographiques : ($20.2 \times 20.2 \text{ nm}^2$) et 40 pA .

Il est possible d'isoler la face F2 la plus corrugée et d'optimiser le plan topographique sur cette face afin de définir une périodicité de la reconstruction (Fig. 3.24.c). Sur cette figure, on note une périodicité par zone sur les trois lignes où apparaissent les sphères brillantes. Ainsi, suivant l'axe A1 (flèche blanche sur la figure 3.24.c) on peut mesurer une périodicité moyenne de l'ordre de 13.7 \AA qui est identique le long des trois lignes parallèles de la structure. On note cependant qu'il existe un décalage régulier de la position des sphères brillantes entre chaque ligne. Ce décalage permet de définir une périodicité suivant l'axe A2 qui vaut en moyenne 9.6 \AA .

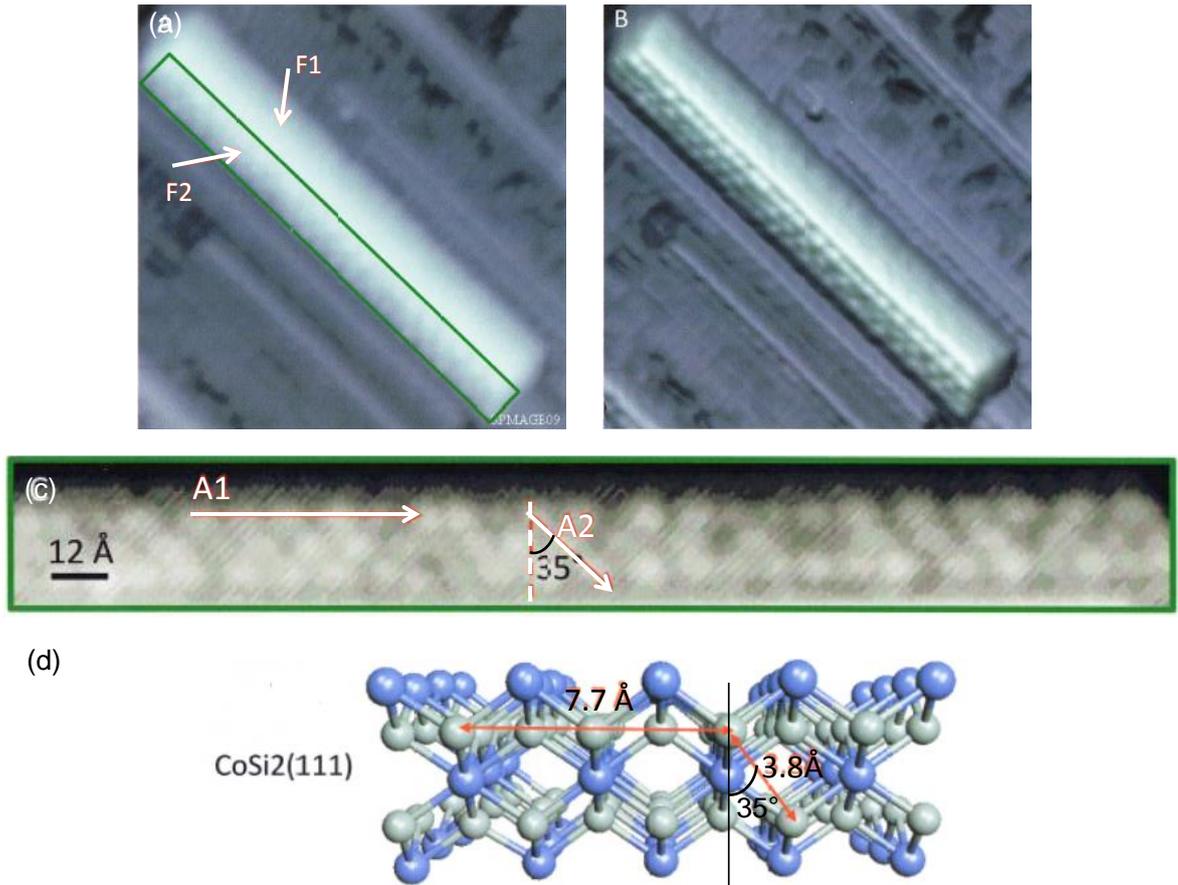


Fig. 3.24 : Etude de la structure atomique des deux facettes F1 et F2 du IST de CoSi_2 . (a) ($20.2 \times 20.2 \text{ nm}^2$, $I_t = 40 \text{ pA}$) Topographie STM du plot de CoSi_2 dans les états occupés ($V_s = -1.4 \text{ V}$). (b) Image en relief de la topographie STM. (c) Zoom sur la facette corruguée F2 et détermination de la périodicité selon deux axes différents A1 et A2. (d) Présentation de la face $\text{CoSi}_2(111)$.

Il est judicieux de comparer nos résultats à ceux obtenus par B. L. Ong et al.²⁰, dans laquelle les plots de CoSi_2 à section triangulaire peuvent avoir plusieurs plans de reconstruction. Une combinaison la plus probable est l'association de faces orientées selon les plans $\text{CoSi}_2(111)$ et $\text{CoSi}_2(110)$. La face $\text{CoSi}_2(111)$ terminée Si est représentée sur la figure 3.24.d sur laquelle on note une période de 7.7 \AA entre deux atomes de Si suivant l'axe A1, comme définit précédemment. On note également que la période suivant l'axe A2 est de 3.8 \AA avec un angle de $\sim 35^\circ$ par rapport à la perpendiculaire à l'axe A1. On retrouve expérimentalement cet angle de 35° sur la direction A2 indiquée sur la figure 3.24.c. D'autre part, on remarque que les périodes observées sur la figure 3.24.d (7.7 \AA suivant A1 et 3.8 \AA suivant A2) sont proches de la demi période mesurée expérimentalement suivant les mêmes axes sur la figure 3.24.c ($13.7/2 = 6.85 \text{ \AA}$ suivant A1 et $9.6/2 = 4.8 \text{ \AA}$ suivant A2). Ces analogies nous permettent d'attribuer la reconstruction de la face corruguée des ISTs avec la face $\text{CoSi}_2(111)$. Les légères différences entre les mesures expérimentales et la structure cristalline réelle pouvant être dues à divers paramètres comme le mode d'imagerie ou des effets de corrugation. La seconde face F1 est, de fait, moins simple à attribuer à cause de sa faible corrugation. De plus amples investigations sont en cours pour comparer nos résultats avec des calculs DFT. Il serait d'ailleurs intéressant de montrer que cette face exhibe des états anti-corrugés comme nous avons pu l'observer sur le silicium récemment.

3.6.2.2. Etude spectroscopique

L'étude spectroscopique menée sur l'IST de CoSi_2 est montrée sur les figures 3.25.b et 3.25.c. Les différents points d'acquisition des spectroscopies STS sont visibles sur la topographie STM des états occupés en 3.25.a.

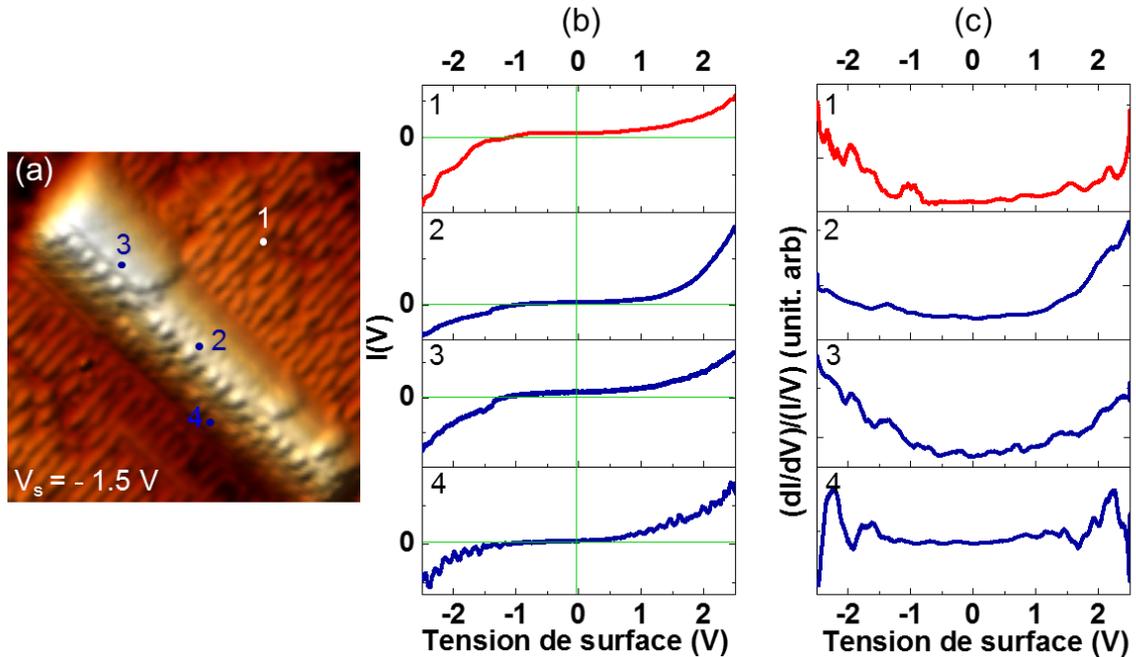


Fig. 3.25 : (a) Topographie STM du IST de CoSi_2 dans les états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$). Spectroscopies tunnels mesurant (b) le signal $I(V)$ et (c) sa dérivée dI/dV réalisées à différents points (numérotés de 1 à 4) de la surface du plot de CoSi_2 . Paramètres topographiques : ($20.2 \times 20.2 \text{ nm}^2$) et 40 pA .

Tout d'abord, on vérifie bien que le premier spectre (courbe rouge) réalisé sur la surface reproduit tous les éléments caractéristiques de la surface propre de $\text{Si}(100)$ ce qui permet d'assurer l'absence de l'influence de la pointe sur les autres points de spectroscopie. On peut ensuite vérifier le caractère métallique de la structure de CoSi_2 relatif aux mesures effectuées aux points 2 (face non corruguée), 3 (sommet) et le point 4 (face corruguée). Ceci est confirmé par l'absence de bande interdite sur les mesures $I(V)$ et l'existence de densités d'états sur la totalité des spectres dI/dV . Par ailleurs, on remarque que la répartition des densités d'états est sensiblement différente entre les spectres. Cette nuance peut être due à une légère dissimilitude de la reconstruction au niveau de chaque point de mesure. Bien que ces spectres de conductance montrent de légères différences dans les répartitions des DE, il n'apparaît pas de bandes ou de pics de densité d'états particuliers comme nous avons pu l'observer sur les ISRs de CoSi_2 . Ceci indique que les faces $\text{CoSi}_2(111)$ et $\text{CoSi}_2(110)$ semblent offrir des propriétés métalliques plus homogènes que les structures présentant une face de $\text{CoSi}_2(100)$ car moins sensible aux défauts de reconstruction. On remarque par exemple que le spectre de conductance de la courbe 4 effectué au bord du IST de CoSi_2 (Fig. 3.25) montre une bonne caractéristique métallique, ce qui est important dans le cadre de notre étude pour laquelle nous souhaitons mettre en contact des arrangements moléculaires au bord de ces structures. Ceci ayant déjà été envisagé par d'autres groupes³⁶ sans avoir été, pour le moment, couronné de succès.

3.7. Barrière de Schottky et mesure de la fonction de travail

3.7.1. Description de la barrière Schottky dans le régime mésoscopique

3.7.1.1. Modèle de Schottky

L'effet Schottky a été découvert par F. Braun en 1874 et a été expliqué par Schottky et Mott en 1938³⁷. Il dévoile un avantage indéniable dans le domaine technologique, en particulier pour la fonctionnalité des nano-dispositifs électroniques.

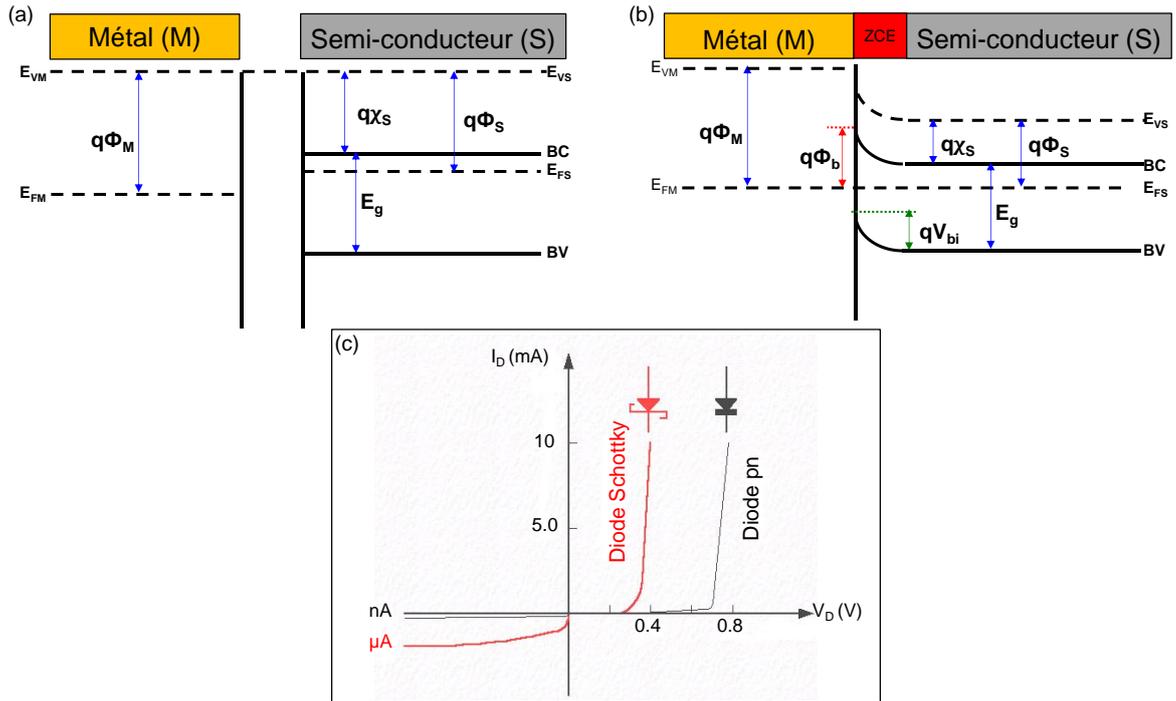


Fig. 3.26 : Diagrammes de bandes schématique d'un couple métal / semi-conducteur de type n , représentant le modèle Schottky (a) avant contact et (b) après contact (sans polarisation). (c) Comparaison caractéristique $I(V)$ dans la diode Schottky (courbe rouge) et la diode pn (courbe noire).

La figure 3.26 illustre les diagrammes d'énergie avant et après le contact Schottky établi entre un métal et un semi-conducteur de type n . On définit le travail de sortie du métal $q\Phi_M$ par l'énergie minimale nécessaire pour éjecter un électron du niveau de Fermi du métal E_{FM} vers le niveau d'énergie du vide E_{VM} . Le semi-conducteur est caractérisé par son affinité électronique $q\chi_S$ qui est l'énergie pour arracher un électron de la bande de conduction (BC) vers le niveau du vide E_{VS} . On définit également le travail de sortie $q\Phi_S$ qui est évalué comme étant l'énergie requise pour extraire un électron depuis son niveau de Fermi E_{FS} ^{36,35,38} (Fig. 3.26.a). Lorsque les deux matériaux sont mis en contact et quand le travail de sortie du métal $q\Phi_M$ est supérieur à celui du semi-conducteur $q\Phi_S$ ($q\Phi_M > q\Phi_S$), les électrons du semi-conducteur de plus grande énergie transigent vers le métal. Il apparaît alors une zone d'ions chargés positivement dans le semi-conducteur appelée zone de charge d'espace (ZCE) ou région de déplétion. Cette charge positive est compensée à la surface du métal par une charge négative. Puisque la concentration électronique est élevée dans le métal, alors l'extension de la ZCE côté métal s'effectue sur une

fraction de monocouche atomique³⁹. Elle est donc négligeable. A l'équilibre thermodynamique, le flux d'électrons se stabilise de sorte que les niveaux de Fermi E_{FM} et E_{FS} s'alignent, ce qui entraîne un pliage de bande vers le haut du côté du semi-conducteur. Ce pliage de bandes se produit dans une zone d'énergie valant qV_{bi} et qui correspond au potentiel interne à l'équilibre. Il se forme ainsi une barrière de hauteur $q\Phi_b$ à la surface du semi-conducteur (Fig. 3.26.b). Etant donné que le modèle de Schottky est défini pour une interface neutre, c'est-à-dire dépourvue d'états de surface, alors la barrière de potentiel ne dépend que de l'affinité électronique du semi-conducteur et du travail de sortie du métal de sorte que l'on a :

$$q\Phi_b = q(\Phi_M - \chi_S) \quad (3.2)$$

Ainsi $q\Phi_b$ définit la hauteur de la barrière Schottky et constitue l'énergie nécessaire pour qu'un électron dans le métal puisse pénétrer dans le semi-conducteur. Il est donc clair que dans ce cas la création d'une barrière d'énergie $q\Phi_b$ limite le transport à travers la structure métal / semi-conducteur. Dès lors, un effet de redressement similaire aux diodes pn peut être attendu, comme le montre la courbe $I(V)$ d'une jonction métal / semi-conducteur (Fig. 3.26.c). La hauteur de la barrière Schottky constitue un paramètre important qui commande le profil entier des bandes d'énergie dans la jonction et ainsi le comportement électrique du contact.

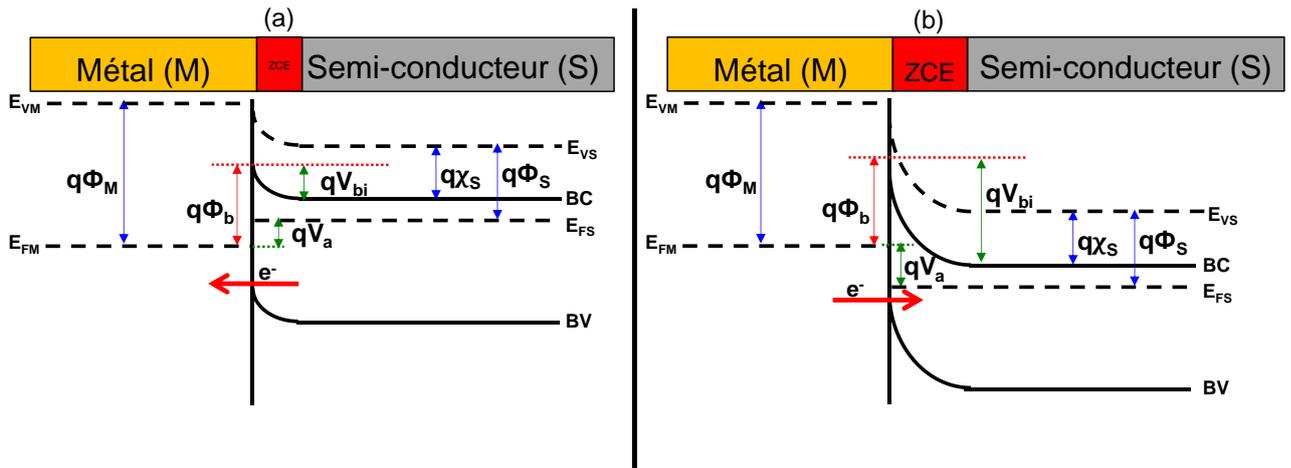


Fig. 3.27 : Diagrammes énergétique de la structure Schottky : (a) polarisation directe et (b) polarisation inverse. La flèche rouge montre le sens de passage des électrons (e^-).

Comme le montre l'équation 3.2, la hauteur de la barrière est définie en l'absence de toute polarisation. Par ailleurs, si on applique un potentiel positif V_{bi} entre le métal et le semi-conducteur, les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur remontent ce qui diminue le pliage de bandes à l'interface d'une valeur qV_a (Fig. 3.27.a). Cette diminution de la courbure s'accompagne d'une décroissance de la hauteur de la barrière du côté du semi-conducteur d'une énergie $qV_{bi} - qV_a$. Dans ce cas un grand nombre d'électrons du semi-conducteur passent dans le métal, ce qui crée un courant direct qui croît exponentiellement avec la polarisation. En revanche, un potentiel négatif appliqué sur la jonction provoque une augmentation de la barrière du semi-conducteur de $qV_{bi} - qV_a$ et le pliage de bandes s'accroît. Ainsi le nombre d'électrons qui diffusent vers le métal diminue et un petit courant inverse circule du métal vers le semi-conducteur (Fig. 3.27.b).

3.7.1.2. Modèle de Bardeen

Les jonctions métal / semi-conducteur ont été par la suite largement étudiées en variant le métal utilisé afin de déterminer la barrière de potentiel. Il s'est avéré alors que cette barrière d'énergie était peu différente quel que soit la nature du métal utilisé³⁸. Le modèle de Schottky ne permet pas de prendre en compte l'indépendance de la barrière d'énergie par rapport au travail de sortie du métal. De plus, ce modèle considère que l'interface entre le métal et le semi-conducteur est exempte de défauts.

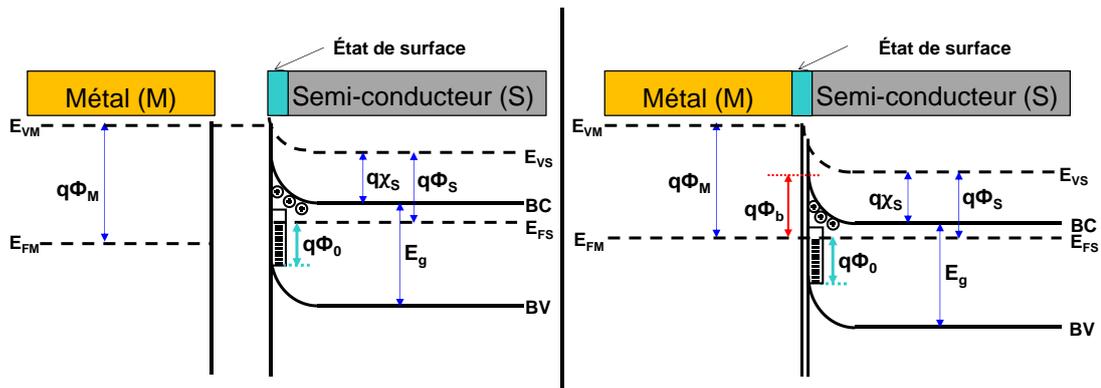


Fig. 3.28 : Diagrammes de bandes schématiques d'un couple métal/semi-conducteur de type n représentant le modèle de Bardeen : (a) avant contact (b) après contact. Ce modèle tient compte de la présence des états à la surface du semi-conducteur.

En 1947 Bardeen^{40,41} propose un modèle plus complet que celui de Schottky. Dans son modèle, il tient compte de l'existence des états de surface situés dans la bande interdite du semi-conducteur⁴². Ainsi, le modèle de Bardeen permet d'expliquer la différence entre les mesures expérimentales et les prédictions du modèle de Schottky en tenant compte des états de surface. En effet, il s'avère que lorsque le nombre d'états de surface intrinsèques^[5] est assez élevé (évalué à $> 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), leur rôle est prépondérant de sorte que la hauteur de la barrière de Schottky devient indépendante du travail de sortie du métal. Dans ces conditions, il est possible de négliger la zone de charge d'espace (ZCE) dans le semi-conducteur. La figure 3.28.a présente les diagrammes énergétiques du métal et du semi-conducteur de type n en présence des états de surface avant la mise en contact. Le niveau de neutralité $q\Phi_0$ est mesuré à partir du niveau supérieur de la bande de valence et il correspond au niveau de remplissage des états de surface du semi-conducteur pour que la charge surfacique soit neutre. La limite d'occupation des états par les électrons est donnée par la position du niveau de Fermi à l'interface. D'après la statistique de Fermi-Dirac, les états en dessous de E_{FS} sont occupés par les électrons et ceux situés au-dessus de E_{FS} sont vides d'électrons. A la surface du semi-conducteur le nombre d'états est tellement dense qu'une faible variation du remplissage de ces états induit un pliage de bande. Lors de la formation du contact (Fig. 3.28.b), l'alignement se fait alors entre le niveau de Fermi du métal et le niveau de neutralité de charges $q\Phi_0$ à la surface du semi-conducteur. Il en résulte alors le passage d'une faible fraction d'électrons dans le métal et pratiquement une invariabilité du pliage de bande. Ainsi, la barrière d'énergie $q\Phi_b$ évaluée dans le modèle de

[5] Ce sont des états électroniques différents de ceux existants à l'intérieur du semi-conducteur et ils proviennent généralement de la rupture de la périodicité du réseau.

Bardeen est complètement indépendante du travail de sortie du métal. Elle est définie comme suit (avec E_g la largeur de la bande interdite):

$$q\Phi_b = E_g - q\Phi_0 \quad (3.3)$$

Finalement, le modèle de Bardeen est valable pour un nombre élevé d'états de surface sinon le contact est de type Schottky. Ainsi ces deux types de contacts et leurs intermédiaires sont possibles.

3.7.1.3. Modèle de Cowley et Sze

Les deux modèles cités précédemment représentent chacun un cas limite. Schottky, dans son modèle considère que la barrière d'énergie dépend principalement de la nature du métal. Par contre le modèle de Bardeen détermine la barrière de potentiel en tenant compte uniquement des états de surface.

En 1965 Cowley et Sze⁴³ ont établi une théorie plus générale unifiant les modèles de Schottky et de Bardeen. Leur modèle est basé sur deux hypothèses principales. Ils suggèrent l'existence d'une couche interfaciale mince d'épaisseur atomique δ (entre 5 et 10 Å) entre les deux matériaux. De plus, ils supposent que la densité d'états de surface est une propriété intrinsèque du semi-conducteur et indépendante du métal. Néanmoins, ces états intrinsèques peuvent se combiner avec des états extrinsèques^[6] créés par des défauts de structure ou des impuretés.

Le résultat du modèle de Cowley et Sze est illustré par la figure 3.29. L'évaluation de la barrière d'énergie dépend de plusieurs paramètres physiques. Elle est définie pour une distribution continue de densité d'états D_i caractérisée par un niveau neutre Φ_0 . La hauteur de la barrière dans le cas où le niveau de Fermi est au-dessus de Φ_0 s'écrit comme suit :

$$\Phi_b = S(\Phi_M - \chi_S) + (1 - S) \left(\frac{E_g}{q} - \Phi_0 \right) - \Delta\Phi \quad (3.4)$$

où Φ_M est le travail de sortie du métal, χ_S l'affinité électronique du semi-conducteur et $\Delta\Phi$ l'abaissement de la barrière de potentiel dû à l'effet d'une force image. Dans ce modèle le paramètre S est évalué à partir de la relation suivante :

$$S = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + e\delta D_i} \quad (3.5)$$

où ϵ_i est la permittivité diélectrique de la couche interfaciale, e la charge de l'électron, δ l'épaisseur de l'interface et D_i la densité de charges surfaciques.

[6] Ce sont des niveaux d'énergie inexistant dans le volume cristallin et ils proviennent des atomes étrangers qui se superposent sur la surface (comme les atomes d'oxygène de l'air qui créent une couche d'oxyde natif de quelques Å)

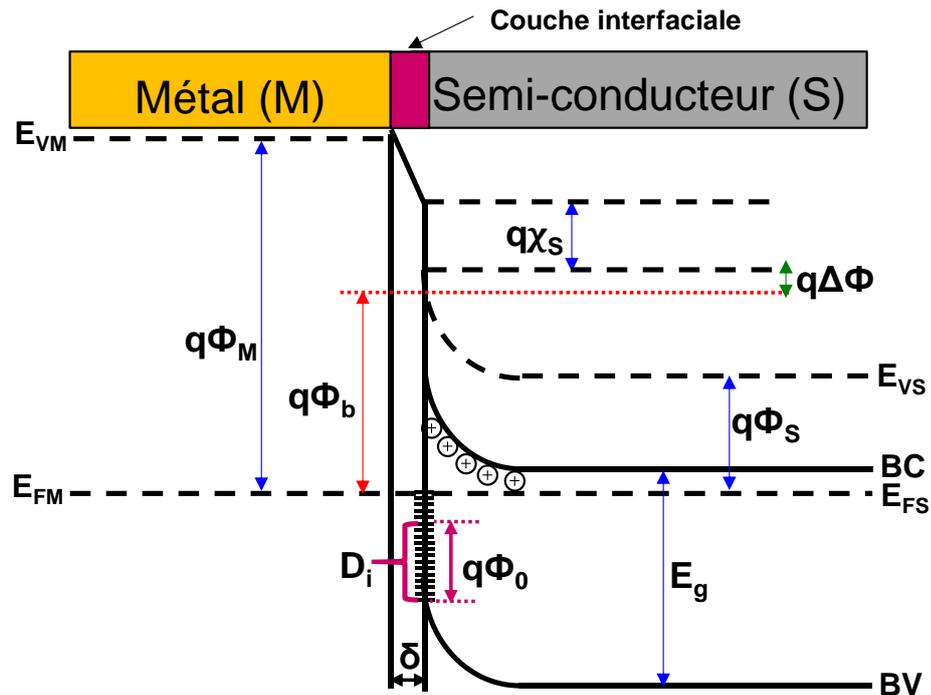


Fig. 3.29 : Diagramme de bandes schématisé d'un couple métal/semi-conducteur de type n représentant le modèle de Cowley et Sze. Ce modèle tient compte de la présence d'une couche atomique mince d'épaisseur δ et des états de surfaces de densité D_i à la surface du semi-conducteur.

A partir du modèle de Cowley et Sze, on retrouve les deux cas limites de Schottky et de Bardeen suivant que D_i tend vers zéro ou vers l'infini, respectivement.

3.7.1.4. Mécanisme de transport du courant dans un contact métal/semi-conducteur

Lors de l'investigation des trois modèles différents, le transport des électrons à travers la jonction métal / semi-conducteur peut se faire selon cinq mécanismes différents représentés sur la figure 3.30.

1. Mode thermoélectronique : Il correspond au passage d'électrons ayant une grande énergie au-dessus de la barrière existant entre le semi-conducteur et le métal (flèche N°1 sur la figure 3.30).
2. Effet tunnel : Il définit la conduction à travers la barrière de potentiel. Ce courant s'avère très important dans les semi-conducteurs fortement dopés (flèche N°2 sur la figure 3.30).
3. Mode génération-recombinaison : En polarisation direct, ce mécanisme correspond à la recombinaison dans la ZCE d'un électron venant du semi-conducteur avec un trou provenant du métal. Ce modèle est lié aux travaux de Shockley et al.⁴⁴ qui montrent que les densités de courant dues à la recombinaison sont généralement simulées via un niveau situé au milieu du gap⁴⁵ (flèche N°3 sur la figure 3.30).
4. Injection de porteurs minoritaires : Ce mécanisme est décrit par une recombinaison entre un trou du métal et un électron du semi-conducteur dans la zone quasi-neutre

du semi-conducteur⁴⁶. Il est montré que la conduction des minoritaires est favorable dans le cas d'un semi-conducteur de type n ^{38,46} (flèche N°4 sur la figure 3.30).

5. Courant de recombinaison sur les états d'interface : Au cours de ce mécanisme les électrons du semi-conducteur sont piégés au niveau d'un centre vide d'interface (absence des états de surface) puis ils passent par effet tunnel dans le métal (flèche N°5 sur la figure 3.30).

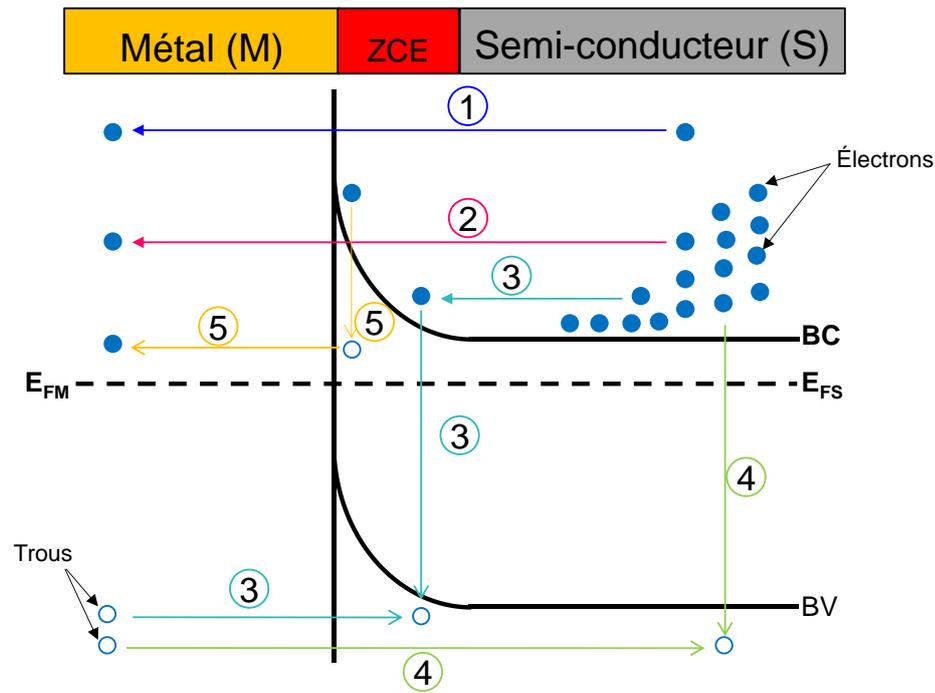


Fig. 3.30 : Mécanismes de transport dans une jonction métal/semi-conducteur de type n polarisée en direct.

Généralement pour des semi-conducteurs faiblement dopés ($< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), le processus (1) est plus important. Les autres mécanismes provoquent des déviations par rapport au premier processus qui définit le fonctionnement normal du contact métal / semi-conducteur. Cependant, les forts dopages ($> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), le transport de courant s'effectue à travers la barrière par effet tunnel.

3.7.2. Description de la barrière Schottky dans le régime nanométrique

Lors de l'investigation des différents modèles qui permettent de décrire une jonction métal/semi-conducteur à l'échelle mésoscopique, il est adéquat de tenter de l'adapter à l'échelle nanométrique. Nous cherchons à considérer la formation de barrières de Schottky aux interfaces entre un plot métallique de CoSi_2 et le substrat semi-conducteur de $\text{Si}(100)$. Comme déjà évoqué dans la section 3.5.1 de ce chapitre, les mesures spectroscopiques effectuées sur les plots de CoSi_2 et la surface du $\text{Si}(100)$ permettent de caractériser différents types de barrières Schottky. La figure 3.31 montre un schéma simplifié d'un plot de CoSi_2 formé sur $\text{Si}(100)$ et définit les différentes interfaces mises en jeu. Chaque interface est spécifique à la face cristallographique du plot de CoSi_2 comme indiqué par les travaux de Ong et al.²⁰. Ainsi il

convient de s'interroger sur les spécificités qu'apportent les mesures spectroscopiques avec le STM réalisées sur ces interfaces de faibles dimensions. Comment relier ses caractéristiques en fonctions des conditions expérimentales et des propriétés structurales de chaque interface ? Quel modèle sera le plus adapté pour décrire ce type de jonction nanométrique $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$? Pour tenter de répondre à ces questions, il est essentiel de comprendre les mécanismes de transports à l'interface $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ à travers la mesure $I(V)$.

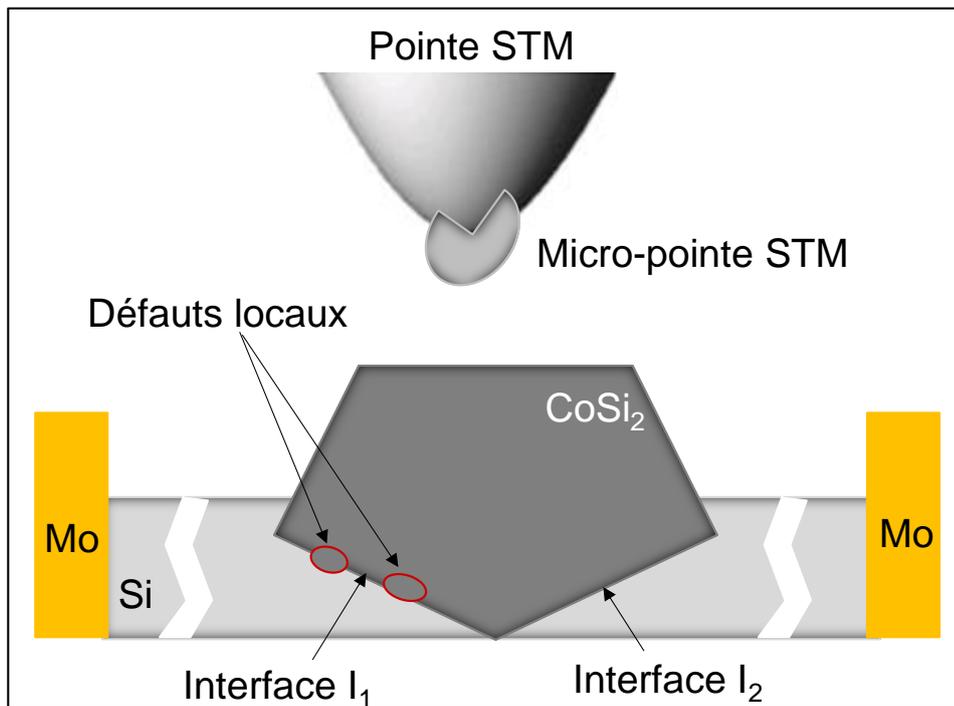


Fig. 3.31 : Schéma représentatif (sans proportion à l'échelle) d'un plot de siliciure de cobalt fabriqué sur le $\text{Si}(100)$. Le plot de CoSi_2 montre des interfaces (I_1 et I_2) avec différentes reconstructions.

Tout d'abord, il est fondamental de rappeler les différentes études qui décrivent les jonctions Schottky sur les plots de siliciures. En se référant à la littérature^{14,47,48}, la hauteur de la barrière Schottky est évoquée pour plusieurs types de siliciures et est connue pour être liée à la qualité et la morphologie de l'interface siliciure/substrat (homogène ou inhomogène)⁴⁹. A titre d'exemple, des études réalisées sur des films de siliciures de platine $\text{PtSi}(100)$ à différentes épaisseurs, montrent que la hauteur de la barrière de Schottky diminue légèrement lorsque l'épaisseur du film de siliciure augmente⁵⁰. Elle est estimée à $\phi_b = 0.87 \pm 0.02$ eV pour une épaisseur de 20 Å. D'autres études menées sur les siliciures de nickel indiquent que la hauteur de la barrière de Schottky est inhomogène. Cette inhomogénéité dépend principalement de la structure atomique et de la morphologie de l'interface et elle est peu dépendante de l'épaisseur du film^{51,52,53}. Dans ces conditions, la détermination de la hauteur de la barrière de Schottky est obtenue par une mesure électronique (i.e. $I(V)$) ou une mesure capacitive^[7] (i.e. $C(V)$)⁵⁴. En effet, le NiSi_2 fabriqué sur $\text{Si}(111)$ présente pour une interface type A une hauteur de la barrière

[7] La hauteur de la barrière de Schottky est déterminée à partir de la capacité de déplétion en fonction de la polarisation

Schottky de l'ordre de 0.65 eV et une deuxième hauteur plus grande pour une interface type $\text{B}^{[8]}$ ($\phi_b = 0.79$ eV)^{55,51,52,53}. Par contre le NiSi_2 fabriqué sur la surface de $\text{Si}(100)$ donne des hauteurs de la barrière de Schottky variant entre 0.65 et 0.40 eV⁵¹. En ce qui concerne les siliciures de cobalt, différentes hauteurs des barrières de Schottky pour chaque type de substrat ont été reportées^{56,57,58,59,48}. Ils sont caractérisés par un travail de sortie du métal de l'ordre de 4.55 eV⁶⁰. Une étude réalisée par Sirringhaus et al.⁵⁶ à l'aide d'un microscope à émission d'électrons balistiques (BEEM) et d'un STM révèle la présence d'une barrière de Schottky aux interfaces $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ à 77 K de l'ordre de 0.66 eV. L'existence de cette barrière est due essentiellement à des dislocations le long du plot de CoSi_2 et des défauts locaux enterrés à l'interface métal / semi-conducteur. Dans leurs travaux, ils montrent que la structure atomique de l'interface de $\text{Si}(100)$ diffère de celle de $\text{Si}(111)$ par la présence d'autres types de dislocations et de défauts. Ainsi, le CoSi_2 fabriqué sur le $\text{Si}(100)$ révèle une hauteur de la barrière de Schottky inférieure du $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$. Dans les travaux de Aboelfotoh et al.⁶¹, la hauteur de la barrière de Schottky à l'interface $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ pour un substrat de type n est estimée de l'ordre de 0.63 eV.

A partir des différentes études présentées, on peut conclure que le contact Schottky réel contient probablement des inhomogénéités qui provoquent la variation de la hauteur de barrière. Ces fluctuations peuvent être dues aux (Fig. 3.31) :

- Défauts structuraux (dislocations, défauts locaux,...) à l'interface métal / semi-conducteur.
- Défauts intrinsèques de la surface (inter-diffusion des atomes de métal, inhomogénéité du dopage,...).
- Contamination de la surface (adsorption des atomes étrangers).

Cependant, l'analyse de nos spectres $I(V)$ réalisés sur les plots de CoSi_2 de petites tailles (Fig. 3.12, 3.14) et de grandes tailles (Fig. 3.21, 3.25) à basse température (9 K) révèle l'absence quasi-totale de bande interdite. Ceci est une signature de l'atténuation des effets Schottky à l'interface $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$. Cette constatation est en cohérence avec les résultats obtenus dans la littérature^{48,62}. En effet, Tedesco et al.⁶² montrent que dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré avec une grande densité de donneurs, la hauteur de la barrière de Schottky décroît quand la température diminue. Elle de l'ordre de ~ 0.41 eV à la température ambiante et elle décroît jusqu'à ~ 0.18 eV à 80 K. Le diagramme de mesure de la hauteur de la barrière de Schottky en fonction de la température (i.e. $\phi_b = f(T)$) pour les deux types de substrats ($\text{Si}(100)$ et $\text{Si}(111)$) décrit dans cette étude⁶² permet d'expliquer l'absence de barrière de Schottky en dessous de 50 K. Dans cette situation, il est montré que le transport de charges est majoritairement gouverné par le courant tunnel (Fig. 3.30) pour des énergies de porteurs proches du niveau de Fermi. De plus la diminution de la hauteur de la barrière peut être due à la dépendance de la température du niveau de Fermi du Si. Ainsi, ce rétrécissement de la hauteur de la barrière Schottky résulte principalement de l'ancrage du niveau de Fermi par les états de

[8] Les deux interfaces A et B diffèrent par leurs orientations par rapport au substrat. L'interface A présente une même orientation que le substrat de Si. L'interface B subit une rotation de 180° autour de l'axe $\langle 111 \rangle$ de la surface de Si.

surface du $\text{Si}(100)$ entourant le plot de CoSi_2 . Néanmoins, la dépendance de la hauteur de la barrière de Schottky avec la température peut être associée à l'inhomogénéité à l'interface $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ ^{63,64}. Selon le modèle de Zhu et al.⁶³, l'interface plot métallique-substrat peut être composée de plusieurs régions avec différentes hauteurs de barrières Schottky. Lorsque la température diminue, les régions à faibles hauteurs de barrières dominent la conduction. Ainsi, la hauteur globale de la barrière de Schottky décroît avec la température. Bien que cet effet d'inhomogénéité de la barrière soit présent, mais il s'avère alors secondaire.

Par ailleurs nous avons vu qu'il est important de tenir compte de la localisation de chaque mesure de conductance. Ceci veut dire que les mesures $I(V)$ effectuées sur certains points dévoilent l'existence d'une étroite bande interdite. On distingue cette différence surtout entre le point brillant (courbe 2) et le point sombre (courbe 3) au niveau des spectres du plot de CoSi_2 à sommet plat (Fig. 3.21). Ainsi l'existence d'une bande interdite sur le spectre relatif au point sombre reflète peut être un effet Schottky local entre le plot de CoSi_2 et $\text{Si}(100)$. Les défauts de reconstructions et les impuretés à l'interface $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ peuvent être à l'origine de la présence d'une barrière de Schottky à l'interface siliciure/silicium. Malgré la limitation de la conduction sur une faible gamme d'énergie, le comportement métallique des plots de CoSi_2 étant toujours établi et l'effet de la barrière Schottky reste faible à basse température (9 K).

3.8. Conclusion

Ce chapitre fait l'objet de l'étude de la formation des plots de siliciure de cobalt sur la surface de $\text{Si}(100)$ - 2×1 maintenue à haute température (> 500 °C). L'une des difficultés de ce travail a été de trouver les conditions expérimentales favorables pour former des plots individuels de siliciures de cobalt.

Dans un premier temps, j'ai testé des paramètres expérimentaux décrits dans la littérature. Le résultat de ces dépôts de Co sur le $\text{Si}(100)$ aboutit à la croissance des plots et des lignes adjacentes et agglomérés de CoSi_2 . L'étude de spectroscopie tunnel réalisée sur ces structures révèle leurs caractères métalliques.

Afin d'éviter l'agglomération des structures de CoSi_2 , j'ai diminué dans un second temps la température du substrat et j'ai augmenté progressivement le taux de couverture. Ce dépôt a favorisé la formation des structures bidimensionnelles et des LDVs. Les études topographique et spectroscopique confirment que les structures observées sont des structures 2D de silicium.

Les travaux très récents de B. L. Ong et al.²⁰ ont pour cela été d'une aide précieuse en ce qui concerne les températures de substrat à utiliser. Ainsi, dans la troisième partie de ce chapitre, j'ai montré qu'il est possible de faire croître des plots individuels de CoSi_2 de différentes tailles dont le plus petit fait ~ 5 nm de côté et de géométrie carré alors que la plus grande structure observée atteint plusieurs dizaines de nanomètre avec un ration longueur/largeur de l'ordre de 100. Les structures observées sont de deux types : les structures à section rectangulaire (ISR) dont la face supérieure est perpendiculaire au $\text{Si}(100)$ et les structures à section triangulaire (IST). Grâce aux topographies STM, la reconstruction de chaque facette des plots a pu être identifiée. La spectroscopie tunnel permet de confirmer leur caractère métallique. Ainsi, j'ai pu montrer que les effets d'interface $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ sont peu

prépondérants dans les mesures de spectroscopie tunnel indiquant que la barrière de Schottky aux interfaces intervient peu à basse température dans le transport du courant.

Bibliographie du chapitre 3

- ¹ Thèse de F. Cacho : *‘Etude et simulation de la siliciuration du Nickel : Application dans les technologies MOS’*, Ecole des Mines de Paris (2005), (<http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/15/94/35/PDF/Cacho.pdf>)
- ² V. Scheuch, B. Voigtländer, and H. P. Bonzel, *Surface Science* **372**, 71 (1997)
- ³ M. V. Gomoyunova, G. S. Grebneyuk, I.I. Pronin, S. M. Solov’ev, O. Yu, Vilkov; D. V. Vyalykh, *Phys. Solid State* **55**, 437 (2013)
- ⁴ R. Delattre, R. Simola, C. Rivero, V. Serreadeil, C. Perrin-Pellegrino, and O. Thomas, *Thin Solid Films* **541**, 17-20 (2013)
- ⁵ J. R. Jimenez, L. M. Hsiung, K. Rajan, L. J. Schowalter, S. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2811 (1990)
- ⁶ C. W. Lim, C. -S. Shin, D. Gall, J. M0 Zuo, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. of Appl. Phys.* **97**, 044909 (2005)
- ⁷ C. W. Lim, I. Petrov, J. E. Greene, *Thin Solid Films* **515**, 1340 (2006)
- ⁸ Thèse de C. Rivero : *‘Contraintes mécaniques induites par les procédés de la microélectronique : développement des contraintes lors des réactions Co-Si et Ni-Si’* (2005)
- ⁹ F. M. Heurle, and C. S. Petersson, *Thin Solid Films* **128**, 283 (1985)
- ¹⁰ Thèse de R. Delattre : *‘Etude et simulation de la siliciuration du cobalt en couches ultra-minces pour la microélectronique : cinétique de formation, contraintes, texture et redistribution des dopants’*, Université d’Aix-Marseille (2013)
- ¹¹ R. Delattre, R. Simola, C. Rivero, V. Serradeil, C. P. -Pellegrino, and O. Thomax, *Thin Solid Films* **541**, 17 (2013)
- ¹² L. Grill, and F. Moresco, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, S1887 (2006)
- ¹³ B. Voigtländer, V. Scheuch, H. P. Bonzel, S. Heinze, and S. Blügel, *Phys. Rev. B* **55**, R13444 (1997)
- ¹⁴ P. A. Bennet, and H. V. Känel, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **32**, R71 (1999)
- ¹⁵ I. Goldfarb, and G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. B* **60**, 4800 (1999)
- ¹⁶ I. Belousov, A. Grib, S. Linzen, and P. Seidel, *Nuclear Instr. and Meth. In Phys. Res. B* **186**, 61 (2002)
- ¹⁷ J. -Z. Wang, J. -F. Jia, H. Liu, J. -L. Li, X. Liu, and Q. -K. Xue, *Paal. Phys. Lett.* **80**, 1990 (2002)
- ¹⁸ J. C. Mahato, D. Das, R. R. Juluri, R. Batabyal, A. Roy, P. V. Satyam, and B. N. Dev, *App. Phys. Lett.* **100**, 263117 (2012)
- ¹⁹ Z. He, D. J. Smith, and P. A. Bennett, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 256102 (2004)
- ²⁰ B. L. Ong, W. Ong, Y. L. Foo, J. Pan, and E. S. Tok, *Surface Science* **606** (2012)
- ²¹ H. Okino, L. Mastsuda, R. Hobara, Y. Hosomura, and S. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 233108 (2005)
- ²² M. J. H. Van Dal, D. Jawarani, J. G. M. Van Berkum, M. Kaiser, J. A. Kittl, *J. Appl. Phys.* **96**, 7568 (2004)

- ²³ G. Palasantzas, Solid State Communication **127**, 219 (2003)
- ²⁴ G. Palasantzas, B. Ilge, J. De Nijs, and L. J. Geerligs, J. Appl. Phys. **85**, 1907 (1999)
- ²⁵ A. W. Stephenson, and M. E. Welland, J. of Appl. Phys. **77**, 563 (1995)
- ²⁶ R. Stalder, R. Podloucky, G. Kresse, and J. Hafner, Phys. Rev. B **57**, 4088 (1998)
- ²⁷ T. Soubiron, R. Stiuftuc, L. Patout, D. Deresmes, B. Grandidier, D. Stiévenard, J. Köble, and M. Maier, Appl. Phys. Lett. **90**, 102112 (2007)
- ²⁸ M. Ono, A. Kamoshida, N. Matsuura, E. Ishikawa, T. Eguchi, and Y. Hasegawa, Phys. Rev. B **67**, 201306 (2003)
- ²⁹ H. Q. Yang, C. X. Zhu, J. N. Gao, Z. Q. Xue, and S. J. Pang, Surface Science **412/413**, 236 (1998)
- ³⁰ Y. -W. Mo, B. S. Swartzentruber, R. Kariotis, M. B. Webb, and M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **63**, 2393 (1989)
- ³¹ A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, and P. Sonnet, Phys. Rev. B **80**, 245434 (2009)
- ³² D. D. Chamblis, T. N. Rhodin, and J. E. Rowe, Phys. Rev. B **45**, 1193 (1992)
- ³³ C. W. Lim, C. -S. Shin, D. Gall, J. M. Zuo, I. Petrov, and J. E. Greene, J. of Appl. Phys. **97**, 044909 (2005)
- ³⁴ S. D. Kenny, I. Goldfarb, E. Akhmatskaya, and G. A. D. Briggs, Surface Science **465**, 259-265 (2000)
- ³⁵ M. Dubois, L. Perdigo, C. Delerue, G. Allan, B. Grandidier, D. Deresmes, and D. Stievenard, Phys. Rev. B **71**, 165322 (2005)
- ³⁶ J. L. Pitters, I. A. Dogel, and R. A. Wolkow, ACS Nano **5**, 1984 (2011)
- ³⁷ J. P. Colinge, and C. A. Colinge, Physics of semiconductor devices, Kluwer Academic Publishers
- ³⁸ S. M. Sze, Physics of Semiconductor devices, 2ndedn (John Wiley, New York, 1981)
- ³⁹ Thèse L. Abdelhakim, Non-homogénéités dans les structures métal / semi-conducteurs, (2012)
- ⁴⁰ J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717 (1947)
- ⁴¹ M. J. Turner, and E. H. Roderick, Solid State Electronics **11**, 291 (1967)
- ⁴² W. Shockley, Phys. Rev. **56**, 317 (1939)
- ⁴³ A. M. Cowley, and S. M. Sze, J. Appl. Phys. **36**, 3212 (1965)
- ⁴⁴ W. Shockley, and W. T. Read, Phys. Rev. **87**, 835 (1952)
- ⁴⁵ A. Y. C. Yu, and E. H. Snow, Solid State Electronics **12**, 155 (1969)
- ⁴⁶ D. L. Sharfetter, Solid State Electronics **8**, 299 (1965)
- ⁴⁷ G. W. Rubloff, Surface Science **132**, 268 (1983)
- ⁴⁸ R. T. Tung, Materials Science and Engineering R **35**, 1 (2001)
- ⁴⁹ R. T. Tung, A. F. J. Levi, J. P. Sullivan, and F. Schrey, Phys. Rev. B **66**, 72 (1991)
- ⁵⁰ P. Niedermann, and L. Quattropani, Phys. Rev. B **48**, 8833 (1993)
- ⁵¹ R. T. Tung, A. F. Levi, J. P. Sullivan, and F. Schrey, Phys. Rev. Lett. **66**, 72 (1991)

- ⁵² G. P. Das, P. Blöchl, O. K. Anderson, N. E. Christensen, and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1168 (1989)
- ⁵³ R. T. Tung, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 461 (1984)
- ⁵⁴ D. K. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization", John Wiley & Sons, Vol **836** (1998)
- ⁵⁵ R. T. Tung, J. M. Gibson, and J. M. Poate, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 429 (1983)
- ⁵⁶ H. Siringhaus, T. Meyer, E. Y. Lee, and H. von Känel, *Phys. Rev. B* **53**, 15944 (1996)
- ⁵⁷ S. Zhu, R. L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, F. Cardon, Guo-Ping Ru, Xin-Ping Qu, and Bing-Zong Li, *Solid State Electronics* **44**, 663 (2000)
- ⁵⁸ S. Zhu, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, F. Cardon, Guo-Ping Ru, Xin-Ping Qu, and Bing-Zong Li, *Solid State Electronics* **44**, 1807 (2000)
- ⁵⁹ K. Reuter, F. J. Garcia-Vidal, P. L. de Andres, F. Flores, and K. Heinz, *Phys. Rev. B* **81**, 4963 (1998)
- ⁶⁰ B. Li, and J. Liu, *Journal Applied Physics* **105**, 084905 (2009)
- ⁶¹ M. O. Aboelfotoh, A. D. Marwick, and J. L. Freeouf, *Phys. Rev. B* **49**, 10753 (1994)
- ⁶² J. L. Tedesco, J. E. Rowe, and R. J. Nemanich, *Journal of Applied Physics* **105**, 083721 (2009)
- ⁶³ S. Zhu, X. -P. Qu, R. L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, G. -P. Ru, F. Cardon, and B. -Z. Li, *Solid State Electron* **44**, 663 (2000)
- ⁶⁴ R. T. Tung, *Phys. Rev. B* **45**, 13509 (1992)

Chapitre 4

Etude de l'adsorption des molécules de Co-TPP sur la surface propre de Si(100)-2x1 et la surface hydrogénée Si(100):H à basse température (9 K)

4.1. Introduction

4.1.1. Etat de l'art

Le développement de l'électronique moléculaire a aujourd'hui permis d'offrir une grande diversité de molécules ayant des propriétés intrinsèques pouvant avoir des fonctions électroniques 'classiques' telles que les diodes, les transistors, les transducteurs optoélectroniques, les mémoires ou les commutateurs moléculaires^{1,2,3,4,5,6}. En particulier, les Métallo-porphyrines constituent une voie prometteuse pour les dispositifs de l'électronique moléculaire^{7,8,9,10,11}. Une large littérature s'est concentrée sur l'étude de ces molécules sous forme de monocouches¹² ou de nanofils auto-assemblés¹³ sur différentes surfaces. Le grand intérêt que représente les métallo-porphyrines dans le cadre de l'électronique moléculaire dérive essentiellement de la richesse de leurs propriétés électroniques^{11,14,15}. Ces molécules peuvent être à la fois donneuses et/ou accepteuses d'électrons, mais aussi possèdent un nombre important d'états électroniques excités à basse énergie¹⁴. Il a été montré par Li et al.⁴ que des molécules de tétra-phényle-porphyrine de cobalt (Co-TPP) ancrées sur un nanofil d'oxyde d'indium (In_2O_3) révèlent des effets d'hystérésis de conductance. En effet, les molécules de Co-TPP servent dans ce cas à stocker les charges et influencent localement la conductivité du nanofil d'oxyde d'indium. Ce système définit un dispositif de mémoire moléculaire. Ces effets d'hystérésis sont aussi observés sur des systèmes à base de porphyrines de magnésium (MgP) et qui sont attribués à des changements d'état de charge de la molécule^{16,17}. D'autres travaux^{18,19} mettent en évidence que des dérivés de porphyrines de zinc et de dérivés de ferrocène fixées par covalence sur des surfaces de silicium peuvent servir de base aux mémoires moléculaires semi-conductrices hybrides de première génération. Dans ce type de dispositifs, les molécules disposent d'une capacité à stocker des charges²⁰.

Récemment les métallo-porphyrines sont aussi présentes dans le domaine de la spintronique. Des études réalisées par Wäckerlin et al.²¹ révèlent, par une mesure quantitative du magnétisme, que la molécule Co-TPP porte un spin quand elle est supportée sur un substrat magnétique (Ni) avec un couplage de type ferromagnétique. Quand l'oxyde nitrique est introduit au contact de l'interface, le spin de cobalt est annihilé et pas celui du substrat. L'oxyde nitrique apparie son spin avec celui du cobalt et forme une liaison covalente, ce qui rend le cobalt de la Co-TPP diamagnétique. La commutation de spin est réversible par simple chauffage. Ces mesures magnétiques s'avèrent être un exploit démontrant le contrôle des spins moléculaires.

D'autre part, les propriétés photoniques des porphyrines sont utilisées dans le développement de cellules photovoltaïques flexibles à base de colorants. Il a été rapporté que

l'utilisation de colorant à base de métallo-porphyrine de zinc augmente considérablement le rendement de ces cellules²².

L'universalité des métallo-porphyrines a suscité l'intérêt de nombreuses recherches dans des domaines aussi variés que l'agriculture, la biologie ou la médecine^{7,9}. En effet, les porphyrines sont une famille de molécules présentes chez la plupart des organismes vivants et essentielles à la vie, elles sont souvent surnommées 'les couleurs de la vie'⁸. Liées à un ion de magnésium, les porphyrines végétales forment la chlorophylle, indispensable à la photosynthèse. Combinées à un ion de fer, les porphyrines forment l'hème de l'hémoglobine des globules rouges qui assure le transport et le stockage de l'oxygène dans l'organisme^{23,24}. La vitamine B12, produite par des micro-organismes (bactéries), résulte de la combinaison du cobalt avec un dérivé des porphyrines. Dans le domaine médical, les métallo-porphyrines contribuent fortement aux thérapies photo-dynamiques contre les tumeurs cancéreuses²⁵.

4.1.2. Motivations pour l'étude de la molécule de Co-TPP

Dans le cadre de cette thèse, la métallo-porphyrine sélectionnée est la cobalt tétra phényle porphyrine Co-TPP. Le choix de cette molécule de formule brute $C_{44}H_{28}CoN_4$ (structure plane représentée par la figure 4.1) est motivé par la présence de cycles benzéniques autour de la porphyrine au sein de laquelle est niché l'ion métallique de cobalt²⁶. Lors de leur étude, Lukasczyk et al.²⁶ montre que l'angle dièdre entre les groupes phényles (i.e. cycles benzéniques) et la porphyrine est compris entre 60° et 90° . Ces estimations sont également confirmées par une étude plus récente réalisée par Auwärter et al.²⁷. Ces groupes phényles sont alors susceptibles de pouvoir découpler électroniquement la molécule de la surface et plus particulièrement sa partie centrale. Nous avons également choisi d'étudier une porphyrine métallée possédant un atome de cobalt central afin d'induire des interactions électroniques potentiellement intéressantes grâce à la présence d'atome de cobalt interstitiels dans le silicium ou avec ceux présents dans les plots de siliciure. C'est ce que nous étudierons plus en détails dans le *chapitre 6*.

Afin de comprendre les interactions entre la Co-TPP et la surface, il est intéressant de comprendre l'arrangement des orbitales moléculaires de la molécule en phase gazeuse. A partir du diagramme énergétique illustré par la figure 4.2, on observe que l'ion central de la molécule Co-TPP présente la configuration électronique suivante^{14,28}: $(d_{xy})^2(d_{\pi})^4(d_{z^2})^1$ ayant un état fondamental moléculaire A_{1g} . Le diagramme énergétique partiel des orbitales moléculaires de Co-TPP (Fig. 4.2.b), tel que rapporté par les études théoriques de Liao et al.^{14,28} montre que l'orbitale moléculaire a_{1g} se distingue par un électron non apparié, ce qui confère à la molécule Co-TPP un caractère paramagnétique en phase gaz. De plus, le diagramme énergétique partiel de la molécule Co-TPP montre que les orbitales $1e_g$ et $2e_g$ correspondent aux HOMO et LUMO, respectivement de la molécule. Elles sont séparées de 2.6 eV suivant les calculs réalisés par Liao et al.¹⁴ (Fig. 4.2.a).

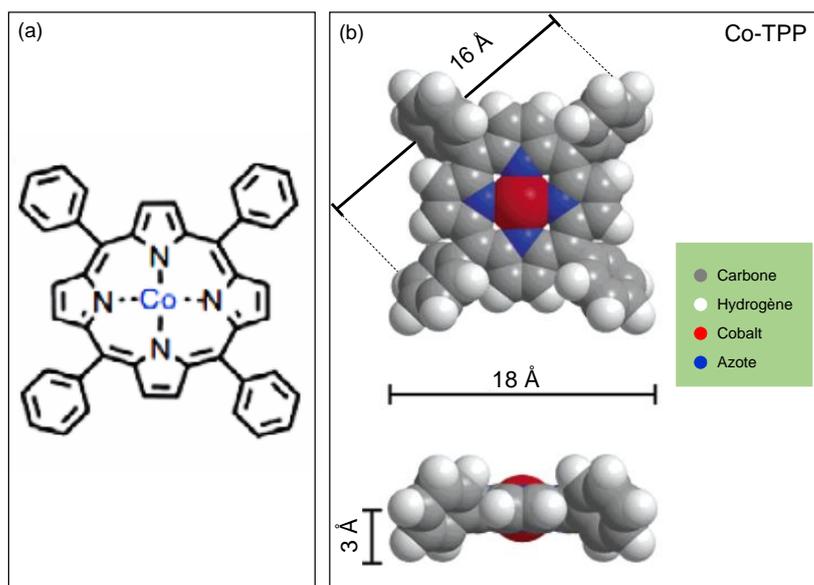


Fig. 4.1 : Structure de cobalt tétra-phényle porphyrine : (a) Schéma de Lewis de la molécule où on distingue les quatre groupes phényles périphériques et la porphyrine au centre. (b) Présentation en 3D de la molécule en phase gaz (extraite de la référence [24]). La longueur estimée de la molécule (18 Å) et la distance entre la porphyrine plane et la surface (3 Å).

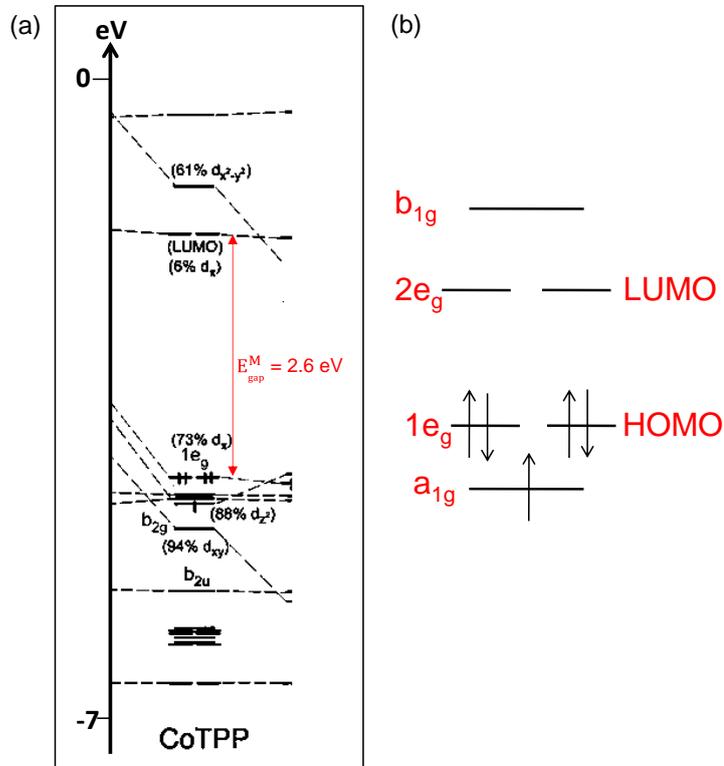


Fig. 4.2 : Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de Co-TPP selon Liao et al. [14] utilisant la méthode ZINDO. On note la position des orbitales HOMO et LUMO et le gap intrinsèque de la molécule en phase gaz E_{gap}^M .

Notre étude consiste à examiner par l'outil STM les propriétés électroniques des molécules de Co-TPP individuelles et leurs interactions avec le substrat de silicium propre et le substrat de silicium hydrogéné. Malgré la grande importance que suscitent l'étude des systèmes moléculaires individuels adsorbés sur les surfaces de semi-conducteurs^[1] pour l'électronique moléculaire, ceux-ci restent encore peu nombreux dans la littérature. La plupart des études STM concernent principalement la Co-TPP en monocouches déposée sur des substrats métalliques^{21,27,29,30,31,32}. De plus, ces différentes études évoquent uniquement la réactivité de l'ion métallique central avec la surface sans invoquer l'interaction de la totalité de la molécule ainsi que les diverses liaisons chimiques qu'elles peuvent former avec la surface. Lors de notre étude, grâce à l'utilisation du STM-BT, il est possible de réaliser une étude complète qui tient compte de la réactivité de l'ensemble de la molécule avec le substrat.

La stratégie adoptée dans ce chapitre est d'étudier dans un premier temps les propriétés topographiques et électroniques de la molécule de Co-TPP ainsi que son interaction avec les surfaces de Si(100) propre et Si(100) hydrogéné. En effet, la surface hydrogénée de Si(100) s'avère un support très intéressant pour le dépôt des molécules, puisqu'elle permet le découplage électronique avec l'adsorbat³³. Dans un second temps, nous étudierons les processus de manipulation de la molécule à travers des excitations électroniques induites par la pointe STM. De plus, nous verrons également que la molécule de Co-TPP adsorbée sur la surface propre de Si(100) et la surface hydrogénée de Si(100) révèle des propriétés électroniques très intéressantes (bistable, modulation du courant tunnel,...) qui en font une bonne candidate pour les futurs dispositifs en relation à l'électronique moléculaire.

4.2. Méthode expérimentale

La procédure pour l'adsorption des molécules Co-TPP sur les substrats de silicium propre et silicium hydrogéné est la même que celle décrite dans le *chapitre 1*. La surface de silicium dopée *n* est préparée selon la technique décrite dans les deux chapitres 1 et 2. Les molécules de Co-TPP de couleur rouge pourpre sont produites par la compagnie *Sigma Aldrich*^[2] avec une pureté 98 %. Le dépôt des molécules est réalisé par une cellule de Knudsen placée et préalablement dégazée sous-ultra vide dans la chambre de préparation du STM (*Cf. chapitre 1*). Cette étape est suivie par une série de calibration à l'aide d'une balance à quartz afin de déterminer les conditions optimales pour l'obtention d'un faible taux de couverture (~ 0.2 MC) permettant d'étudier les molécules individuellement. Pour le substrat de silicium propre, les molécules de Co-TPP sont évaporées pendant ~2 secondes sur la surface froide (12 K) de Si(100) lorsque la cellule de Knudsen est chauffée à une température de ~ 239 °C. Toutefois, pour le substrat de silicium passivé, une étape d'hydrogénation de la surface de Si(100) précède le dépôt des molécules. La procédure d'hydrogénation est décrite dans le *chapitre 1*. Lors de cette étape, la surface de Si(100):H refroidie à 12 K a été exposée au flux du creuset de la cellule de Knudsen maintenue à 239 °C pendant ~ 3 secondes. A partir de l'étude thermodynamique de Gamboa et al.³⁴ les températures d'évaporation des molécules de Co-TPP calibrées pour les dépôts sont bien inférieures à la température de leurs

[1] Particulièrement les systèmes de Co-TPP/semi-conducteur

[2] www.sigmaaldrich.com

dissociations qui est de l'ordre de 437 °C. Ceci permet de s'assurer que les sites d'adsorption observés sur les surfaces de Si(100) et Si(100):H par STM correspondent à des molécules de Co-TPP non dissociées.

4.3. Etude de l'adsorption de la molécule de Co-TPP sur le Si(100)-2x1 à 9 K

Les figures 4.3.a et 4.3.b présentent deux topographies caractéristiques en courant constant de la surface de Si(100) après l'adsorption des molécules de Co-TPP.

Une étude topographique préliminaire de ces topographies permet d'identifier les différents sites d'adsorption de la molécule de Co-TPP désignés par C_1^{Si} , C_2^{Si} et NC. Ils sont indiqués sur les deux topographies STM des figures 4.3.a et 4.3.b par des flèches jaunes. Les topographies à plus haute résolution présentées respectivement par (c), (d) et (e) de la même figure 4.3 montrent une autre configuration nommée C_3^{Si} . Celle-ci s'avère plus rarement observée lors de notre étude mais très similaire aux précédentes. A partir des trois topographies à haute résolution (Fig. 4.3.c, 4.3.d et 4.3.e) on constate une particularité de la répartition de la densité de charges occupée qui est spécifique à chaque site d'adsorption (C_1^{Si} , C_2^{Si} et C_3^{Si}).

On s'intéressera dans ce chapitre à l'étude des deux conformations C_2^{Si} et C_3^{Si} car elles présentent des propriétés électroniques les plus intéressantes. De plus, ces deux conformations peuvent être manipulées suite à des excitations électroniques engendrées par la pointe STM.

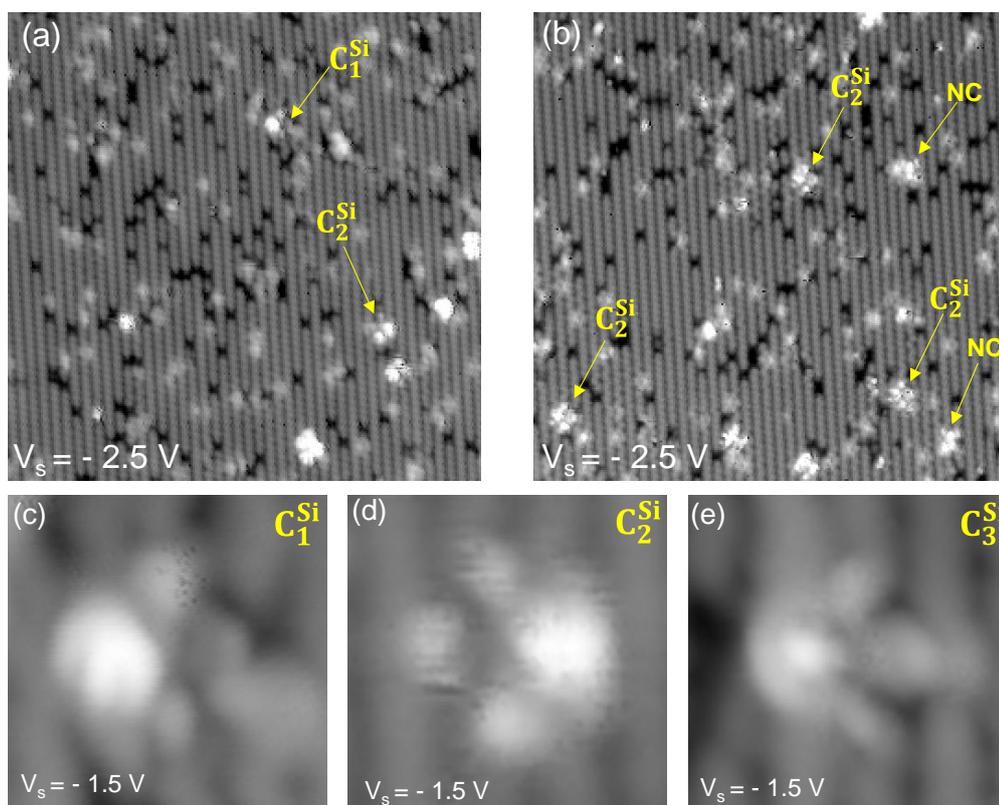


Fig. 4.3 : Principaux sites d'adsorption de la molécule de Co-TPP sur la surface propre de Si(100) à 9 K. (a) et (b) (34.7×34.7 nm²) Topographies caractéristiques d'une surface de silicium à 9 K après l'adsorption de molécules de Co-TPP (- 2.5 V ; 14 pA). (c), (d) et (e) (4.3×4.3 nm²) Topographies à haute résolution des états occupés des conformations C_1^{Si} , C_2^{Si} , et C_3^{Si} (- 1.5 V, 10 pA).

4.3.1. Etude de la conformation C_2^{Si}

4.3.1.1. Etude topographique

Il s'agit de la conformation la plus observée sur la surface de Si(100) (> 50 %). Une étude de l'évolution de la répartition de la densité de charges de la conformation C_2^{Si} en fonction de la tension d'imagerie dans les états occupés révèle une stabilité de la molécule sur l'intervalle [- 1.5 ; - 1.3] V pour un courant de 10 pA (Figs. 4.4.a à 4.4.c). On y distingue quatre lobes désignés par a, b, c et d qui correspondent vraisemblablement aux benzènes périphériques de la molécule. Le lobe b se distingue par sa plus forte densité de charges par rapport aux autres lobes. Ce lobe de forme circulaire dévoile une hauteur relative par rapport à la surface de silicium de l'ordre de 2 Å (Fig. 4.4.i). Alors que le lobe d de la molécule a une hauteur apparente de ~ 1.3 Å. De plus, le profil de la figure 4.4.i le long de cette molécule montre une largeur de 19 Å qui est légèrement supérieure à celle estimée théoriquement (~ 18 Å) (Fig. 4.1.b).

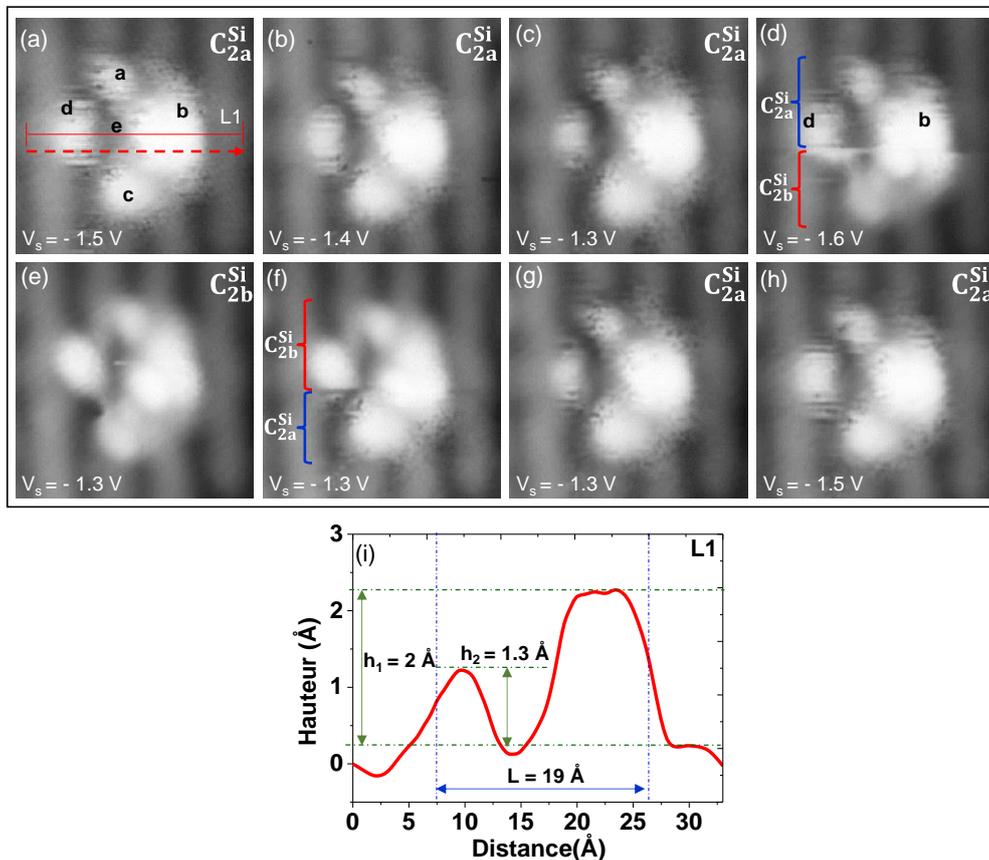


Fig. 4.4 : Changement de la conformation C_{2a}^{Si} vers C_{2b}^{Si} de la molécule de Co-TPP suite à l'imagerie à différentes tensions. (a), (b) et (c) Topographies de la molécule dans sa conformation C_{2a}^{Si} à différentes tensions (- 1.5 V, - 1.4 V et - 1.3 V, respectivement). (d) Topographie STM présentant le basculement de la conformation C_{2a}^{Si} (en haut en bleu) vers la conformation C_{2b}^{Si} (en bas en rouge) de la même molécule ($V_s = - 1.6$ V). (e) Topographie STM de la molécule dans sa nouvelle conformation C_{2b}^{Si} ($V_s = - 1.3$ V). (f) Topographie STM présentant le basculement réversible de la conformation C_{2b}^{Si} (en haut en rouge) vers la conformation C_{2a}^{Si} (en bas en bleu) de la même molécule ($V_s = - 1.3$ V). (g) et (h) Topographies de la molécule dans sa conformation C_{2a}^{Si} à différentes tensions (- 1.3 V et - 1.5 V, respectivement). (i) Profil de hauteur apparente tracé selon la ligne rouge L1 représentée sur (a). Paramètres topographiques : (4.3×4.3 nm²) et 10 pA.

A partir de la tension d'imagerie -1.6 V (Fig. 4.4.d), la molécule montre une perturbation le long des deux lobes b et d. Sur cette topographie STM, on peut discerner une deuxième conformation notée C_{2b}^{Si} . De ce fait la nomination de la conformation initiale C_{2a}^{Si} sera désormais désignée dans la suite par C_{2a}^{Si} .

La topographie STM est ensuite réalisée à la tension de surface -1.3 V pour laquelle on a observé la conformation C_{2b}^{Si} (Fig. 4.4.e). En comparant les conformations C_{2a}^{Si} (Fig. 4.4.c) et C_{2b}^{Si} (Fig. 4.4.e), on constate que la perturbation affecte principalement le lobe b. Le même site d'adsorption est imagé de nouveau à la tension de -1.3 V (Fig. 4.4.f), et l'on observe une nouvelle instabilité de la molécule dans la conformation C_{2b}^{Si} qui bascule vers la conformation initiale C_{2a}^{Si} (Fig. 4.4.g). L'imagerie de cette topographie STM à la tension de -1.5 V montre que la molécule reste stable dans sa conformation C_{2a}^{Si} (Fig. 4.4.h).

Au cours de l'étude de la conformation C_{2a}^{Si} , on a constaté que la molécule peut basculer vers une autre conformation nommée C_{2c}^{Si} (Fig. 4.5.c) qui est symétrique par rapport à la configuration C_{2b}^{Si} . On remarque aussi que le changement de conformation entre C_{2b}^{Si} et C_{2a}^{Si} affecte plutôt le lobe b.

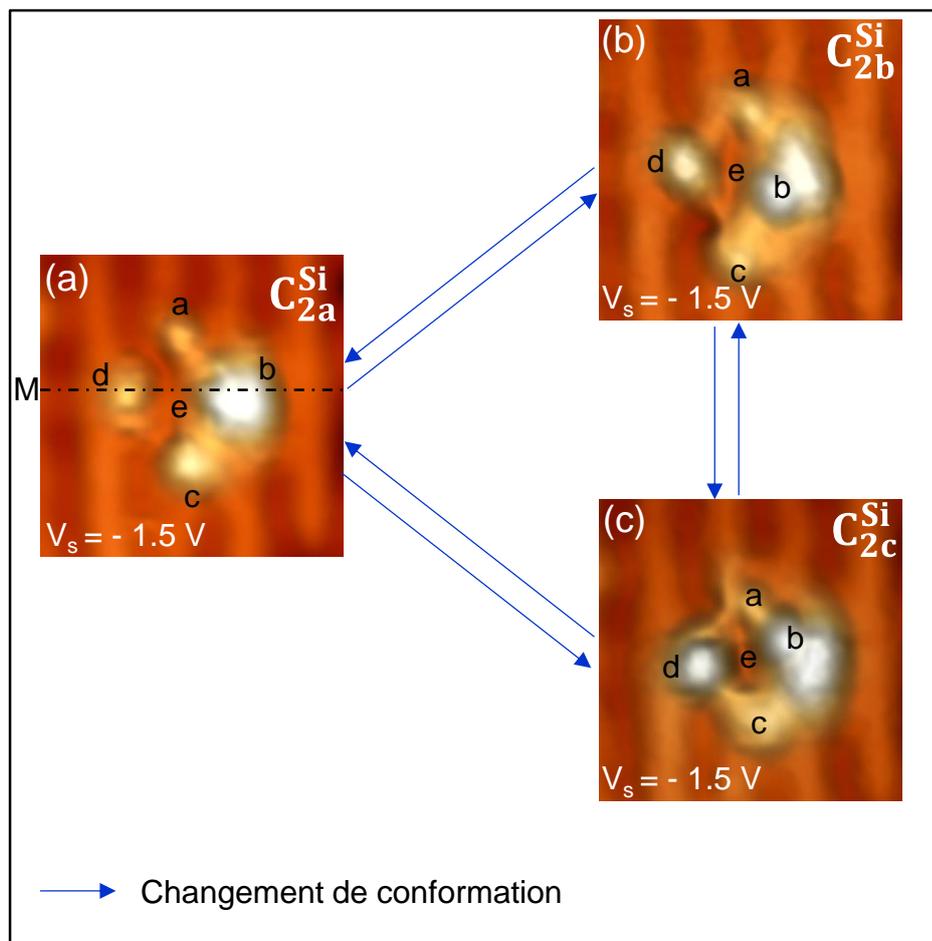


Fig. 4.5 : Présentation du bistable intramoléculaire et la relation entre les trois conformations (a) C_{2a}^{Si} , (b) C_{2b}^{Si} et (c) C_{2c}^{Si} . Paramètres topographiques : $(4.3 \times 4.3 \text{ nm}^2)$, -1.5 V et 10 pA.

Les topographies STM présentées sur les figures 4.5.a à 4.5.c montrent les trois états possibles de la conformation C_2^{Si} où le passage d'une conformation à une autre est réversible. Notre étude révèle donc que l'excitation de la molécule Co-TPP dans la conformation C_2^{Si} engendre l'activation d'une fonction bistable intramoléculaire. Les différences subtiles qui peuvent être remarquées entre les trois conformations sont principalement basées sur la symétrie de la molécule. En effet, la conformation initiale C_{2a}^{Si} révèle une symétrie miroir par rapport au plan passant par l'axe M (en pointillés sur la figure 4.5.a). Cette symétrie sera confirmée ultérieurement par l'étude spectroscopique. Cette symétrie n'est plus gardée pour les deux autres conformations C_{2b}^{Si} et C_{2c}^{Si} car celles-ci se distinguent par l'orientation du lobe b. Sur la conformation C_{2b}^{Si} , le lobe b s'oriente vers le bas avec un léger couplage avec le lobe c. Par contre, pour la conformation C_{2c}^{Si} , le lobe b est orienté vers le haut avec un léger couplage avec le lobe a. On peut suggérer alors que le cycle benzénique correspondant au lobe b interagit de manière différente avec la surface de Si(100) selon que la molécule est dans la conformation C_{2b}^{Si} ou C_{2c}^{Si} .

4.3.1.2. Etude spectroscopique

Une étude de spectroscopie tunnel dans l'intervalle [- 1.5 ; + 1.5] V est réalisée sur la conformation C_{2a}^{Si} , ce qui permet de mieux caractériser les propriétés électroniques de la molécule de Co-TPP. Vu l'instabilité des deux conformations C_{2b}^{Si} et C_{2c}^{Si} , les mesures de spectroscopie tunnel s'avèrent difficilement répétables et ne reflètent que peu d'informations significatives. Ainsi, la spectroscopie tunnel réalisée sur la conformation C_{2a}^{Si} peut être considérée comme une référence pour la molécule de Co-TPP/Si(100). Les points d'acquisition de la spectroscopie tunnel sont indiqués sur les topographies des états occupés et les états inoccupés de la conformation C_{2a}^{Si} , respectivement (Fig. 4.6.a et 4.6.b).

La figure 4.6.c présente les courbes de spectroscopie tunnel réalisées sur les différents points. Les deux premières courbes (en rouge) réalisées sur la ligne de dimères (point $S_{LD}^{[3]}$) et la ligne de liaisons arrières (point $S_{LLA}^{[4]}$) de la surface de Si(100) sont en bon accord avec ce qui a été déjà rapporté dans la littérature^{35,36}. Ceci permet de s'assurer que les différents spectres dI/dV enregistrés sont peu dépendants de l'état de la pointe STM.

A partir de l'examen des différents spectres enregistrés, on remarque une grande similitude entre les deux lobes a et c, comme le suggère l'étude topographique précédente. Ils sont caractérisés par la présence de deux pics de densités d'états dans les états inoccupés avec différentes intensités. Ces pics sont centrés sur + 1.0 V et + 1.3 V. On remarque que la répartition de la DE des lobes a et c n'est pas similaire à celle de la surface de Si(100). Ceci peut indiquer que les densités d'états sur les deux lobes a et c sont spécifiques à la structure électronique propre de la molécule de Co-TPP. La courbe dI/dV du lobe b se différencie par une bande spectrale étalée sur l'intervalle [- 1.5 ; - 1.0] V et centrée sur - 1.2 V. Cette densité d'états qui peut être attribuée à l'orbitale HOMO de la molécule en interaction avec la surface peut suggérer une forte perturbation de la molécule par la surface de Si(100) car elle se situe à

[3] LD est une abréviation de Ligne de Dimères du Si(100)

[4] LLA est une abréviation de Ligne de Liaisons Arrières du Si(100)

une énergie proche de la bande de valence du Si(100). Ceci permet d'expliquer aussi la densité de charges relativement élevée observée sur les topographies STM dans les états occupés du lobe b. Cependant, la répartition de la DE dans les états inoccupés est similaire à celle des lobes a et c. Ceci est cohérent avec la topographie STM dans les états inoccupés (Fig. 4.6.b) où on observe une homogénéité de la densité de charge sur les différents lobes. D'autre part, la topographie STM montre que les lobes a et c sont positionnés au-dessus des liaisons arrières du Si(100) contrairement au lobe b qui est localisé sur la ligne de dimères de Si(100). Ainsi ces observations topographiques combinées aux nuances spectroscopiques montrent que les lobes a et c n'interagissent pas de la même manière que le lobe b avec la surface de Si(100). Le spectre sur le lobe d quant à lui se caractérise par la présence d'un pic relativement large dans les états inoccupés autour de + 1.3 V et une faible densité d'états à partir de - 1.0 V. Par ailleurs, la mesure dI/dV effectuée au centre de la molécule (point e) s'avère encore différente par rapport aux autres points. Le spectre sur le lobe e se caractérise par un pic plus fin centré sur + 1.3 V. Pour les états occupés, on remarque que la densité d'états est quasiment nulle jusqu'à - 1.5 V. Nous avons volontairement limité ici la gamme d'énergie lors des spectroscopies tunnel afin de ne pas induire le changement de conformation décrit précédemment.

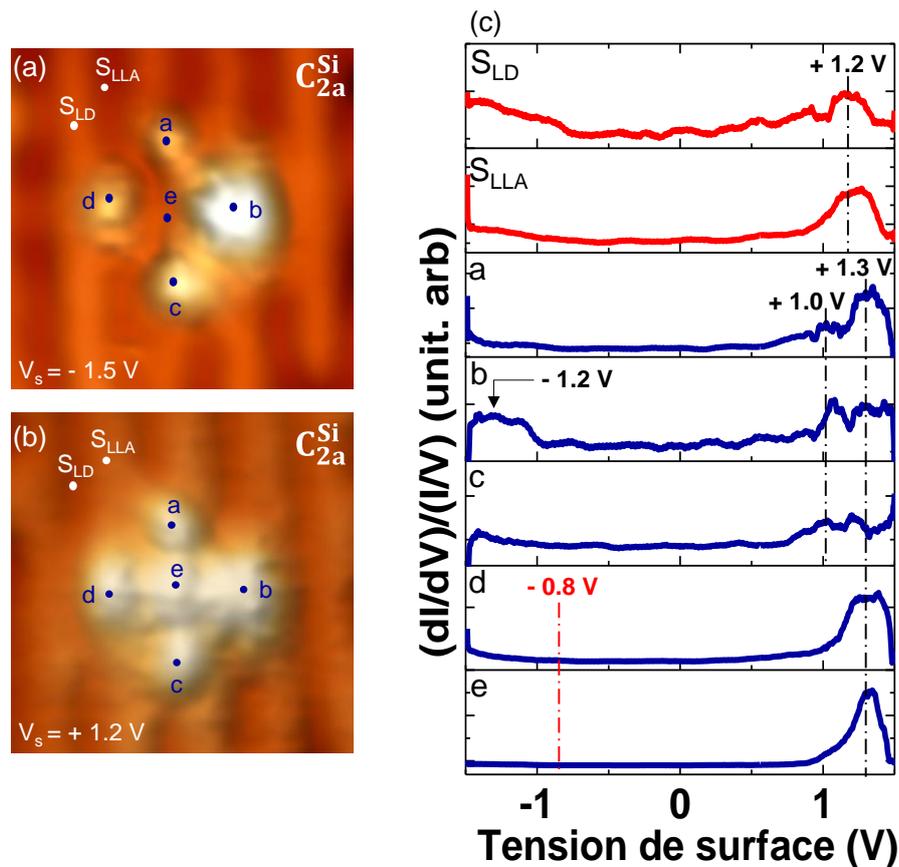


Fig. 4.6 : Spectroscopie tunnel de la molécule de Co-TPP dans la conformation C_{2a}^{Si} . (a) (4.3×4.3 nm²) Topographie STM de la conformation C_{2a}^{Si} dans les états occupés ($V_s = -1.5$ V, 10 pA). (b) (4.3×4.3 nm²) Topographie STM de la conformation C_{2a}^{Si} dans les états inoccupés ($V_s = +1.2$ V, 7.2 pA). (c) Les courbes dI/dV obtenues sur les différentes positions de la molécule.

4.3.1.3. Excitation électronique du bistable intramoléculaire

En examinant les topographies des états inoccupés des trois conformations C_{2a}^{Si} , C_{2b}^{Si} et C_{2c}^{Si} , on s'aperçoit que la molécule change de conformation lors de l'imagerie à des tensions relativement faibles autour de + 1.2 V. En effet, il est possible de résoudre la structure interne de la molécule dans sa conformation C_{2a}^{Si} aussi bien pour les états occupés (Fig. 4.7.a) que pour les états inoccupés (Fig. 4.7.d). Par contre, il n'a pas été possible d'obtenir des topographies complètes des conformations C_{2b}^{Si} et C_{2c}^{Si} dans les états inoccupés, comme le montre les figures 4.7.e et 4.7.f. Ainsi, on a relevé que le simple fait d'imager la molécule à des tensions positives même pour des courants faibles (7.2 pA) entraîne le changement de conformation de la molécule d'où la difficulté de produire des topographies stables des conformations C_{2b}^{Si} , C_{2c}^{Si} et même C_{2a}^{Si} à des tensions de surface positives. La figure 4.7.g montre trois exemples d'un tel changement pour $V_s = + 1.2$ V. Sur les trois images, on remarque qu'un double basculement est observé. En effet, la conformation initiale de la molécule est C_{2a}^{Si} . Au cours du scan à la tension de surface + 1.2 V, celle-ci bascule vers la conformation C_{2b}^{Si} puis revient à la conformation initiale C_{2a}^{Si} . Ceci indique que l'activation du bistable semble être un processus très efficace à cette énergie.

Afin de contrôler les différentes conformations du bistable, nous avons réalisé des séries de pulses à une tension positive de + 1.4 V pour exciter la molécule initialement dans sa conformation C_{2a}^{Si} (Fig. 4.7.h). Une étude préliminaire nous a permis de conclure que les quatre lobes (a, b, c et d) sont susceptibles d'induire le basculement de C_{2a}^{Si} vers C_{2b}^{Si} ou C_{2c}^{Si} . La figure 4.7.h montre les points sur chaque lobe qui sont choisis comme position d'excitation. Le basculement de la molécule est détecté d'une part en terme de changement de la topographie et d'autre part vis-à-vis du changement de la valeur du courant tunnel sur les chronogrammes enregistrés lors de l'excitation.

La figure 4.7.i montre un exemple représentatif des traces de courant enregistrées lors d'une excitation électronique de la molécule de Co-TPP dans sa conformation C_{2a}^{Si} . Cette excitation électronique engendre la transition de la conformation C_{2a}^{Si} vers C_{2b}^{Si} ou C_{2c}^{Si} avec, à chaque fois, une seule occurrence dans le chronogramme du courant tunnel. Sur les différents chronogrammes relatifs aux quatre lobes de la molécule dans sa conformation C_{2a}^{Si} , le premier plateau correspond au courant tunnel définissant le courant d'excitation I_{exc} . Ainsi, chaque excitation électronique est caractérisée par un temps d'excitation désigné par T_{exc} . La charge moyenne avant changement de conformation est donc définie par $q_{exc} = I_{exc} \times T_{exc}$. Ainsi, la diminution brutale du courant tunnel (lobes a, b et d) ou son augmentation (lobe c) après le temps d'excitation T_{exc} correspond au basculement de la molécule vers les deux conformations possibles C_{2b}^{Si} ou C_{2c}^{Si} . On ne peut pas toujours déterminer si la molécule a basculé dans la conformation C_{2b}^{Si} ou C_{2c}^{Si} alors qu'il est observé que le courant tunnel après changement de conformation est toujours plus faible que celui mesuré pendant l'excitation. Ainsi, on indique sur les chronogrammes de la figure 4.7.i que la configuration après excitation peut être soit la C_{2b}^{Si} ou la C_{2c}^{Si} . Dans la plupart des cas, la topographie STM effectuée après l'excitation permet de discriminer laquelle des configurations a été formée. Cependant, l'efficacité de basculement induit le plus souvent un nouveau changement de conformation au cours de l'imagerie

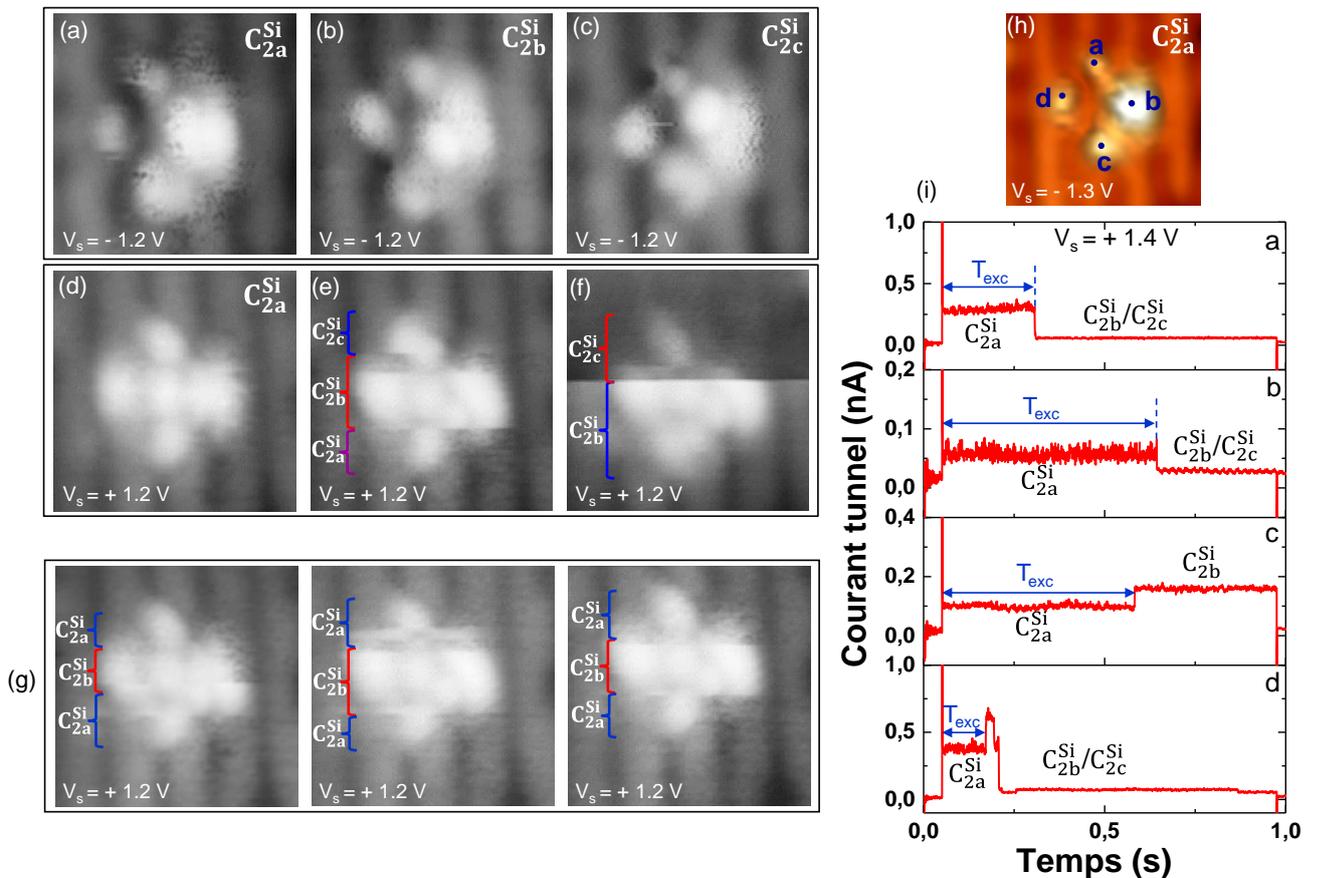


Fig. 4.7 : Différents processus de changement de conformations du bistable. Topographies STM des conformations C_{2a}^{Si} , C_{2b}^{Si} et C_{2c}^{Si} , respectivement (a), (b) et (c) dans les états occupés ($V_s = -1.2$ V) et (d), (e) et (f) les états inoccupés ($V_s = +1.2$ V). (g) Topographies STM présentant le changement de conformations suite à l'imagerie de la molécule à des tensions positives ($V_s = +1.2$ V). (h) Topographie STM de la conformation C_{2a}^{Si} dans les états occupés ($V_s = -1.3$ V, 10 pA). (i) Traces de courant enregistrées pendant les pulses de tension à +1.4 V appliqués sur les différents lobes de la conformation C_{2a}^{Si} . Paramètres topographiques : (4.3×4.3 nm²) et 7.2 pA.

On note que dans le cas de l'excitation sur le point c (lobe du bas sur la figure 4.7.h), le courant tunnel mesuré sur le chronogramme après excitation est plus grand que celui avant excitation. Ceci indique que la densité de charge sous la pointe est plus grande avant qu'après excitation, pour les mêmes conditions de tension et de hauteur de pointe. On peut en conclure que la pointe se trouve alors sur le lobe c de la configuration C_{2b}^{Si} de la figure 4.5.c. En répétant ce processus d'excitation plusieurs fois on peut déduire un rendement moyen par électron $Y = e/\langle q_{exc} \rangle$ qui vaut $\sim 3.0 \pm 0.5 \times 10^{-9}$, pour toute position d'excitation confondue. Notre étude statistique indique cependant qu'il est plus efficace d'exciter le bistable intramoléculaire sur le lobe b de la configuration C_{2b}^{Si} .

4.3.2. Etude de la conformation C_3^{Si}

Comme évoqué au début de ce chapitre, la conformation C_3^{Si} est plus rarement observée à la surface du Si(100). Malgré cela, la conformation C_3^{Si} est très intéressante car elle montre

plusieurs similarités topographiques avec la conformation C_{2a}^{Si} . On verra par la suite que cette conformation présente des caractéristiques spécifiques avec la surface du Si(100) qui s'illustrent topographiquement par des zones de transport électronique perturbées faisant penser à des processus similaires au blocage de coulomb. Ces processus électroniques ont conjointement observés avec des changements de conformation. Tout d'abord, je présente l'étude topographique et spectroscopique de cette conformation. Ensuite, je décris les processus électroniques induits par la pointe du STM sur cette conformation C_3^{Si} .

4.3.2.1. Etude topographique

L'évolution des topographies STM en états occupés et les états inoccupés est présentée sur les figures 4.8.a et 4.8.b, respectivement. On constate, aux premiers abords, que la molécule est stable sur l'intervalle de tension [- 2.5 ; + 2.5] V c'est-à-dire que la molécule ne change pas de conformations pendant les topographies STM.

Dans les états occupés (Fig. 4.8.a), on distingue les quatre lobes constitutifs de la molécule avec une variation de la répartition de la densité de charges en fonction de la tension. En se basant sur la géométrie de la molécule de Co-TPP, ces quatre lobes correspondent aux cycles benzéniques périphériques. On remarque que la densité de charge est plus importante sur le lobe b pour toutes les tensions négatives utilisées et devient plus grande sur le lobe d à ~ -1.9 V. Les autres lobes a et c montrent une densité de charge dont l'intensité reste sensiblement la même sur l'intervalle de tension [- 2.5 ; - 1.5] V.

En ce qui concerne les états inoccupés, on distingue aussi la présence de quatre lobes qui reflètent la position des cycles benzènes de la molécule Co-TPP. On note cependant une grande régularité de la répartition des densités de charges sur l'intervalle [+ 1.5 ; + 2.5] V. Le lobe b se distingue également par l'importance de sa densité de charges sur l'ensemble des tensions positives. Cette apparence au niveau du lobe b tant dans les états occupés que dans les états inoccupés peut signifier qu'il existe une forte interaction entre le radical benzénique associé à ce lobe et la surface de Si(100). Mais cet effet peut également être une indication que ce même cycle benzénique se trouve topographiquement plus haut que le reste de la molécule. Il est aussi important de souligner que le lobe e attribué au centre de la molécule révèle une relativement forte densité de charge dans les états inoccupés. Ceci est cohérent avec des observations STM des études antérieures réalisées sur différents substrats métalliques^{29,32}. En effet, Scudiero et al.²⁹, Donovan et al.³⁷ et plus récemment Zoldan et al.³² montrent que la densité de charges localisée sur l'atome de Co dans la molécule de Co-TPP adsorbée sur le Au(111)²⁹ et le Cu(110)^{32,37} dérive essentiellement de son orbitale d_{z^2} à moitié remplie. De plus, Lukasczyk et al.²⁶ suggèrent que l'ion Co malgré son interaction avec la surface métallique de Ag(111) contribue aussi dans l'interaction de l'ensemble de la molécule avec le substrat. Ainsi on peut s'interroger sur la réactivité de l'atome Co dans le cas de la surface de Si(100) et de son rôle vis-à-vis des cycles phényles ? Afin de tenter de répondre à ces questions, il est indispensable de réaliser une étude de spectroscopie tunnel sur la molécule de Co-TPP dans sa conformation C_3^{Si} .

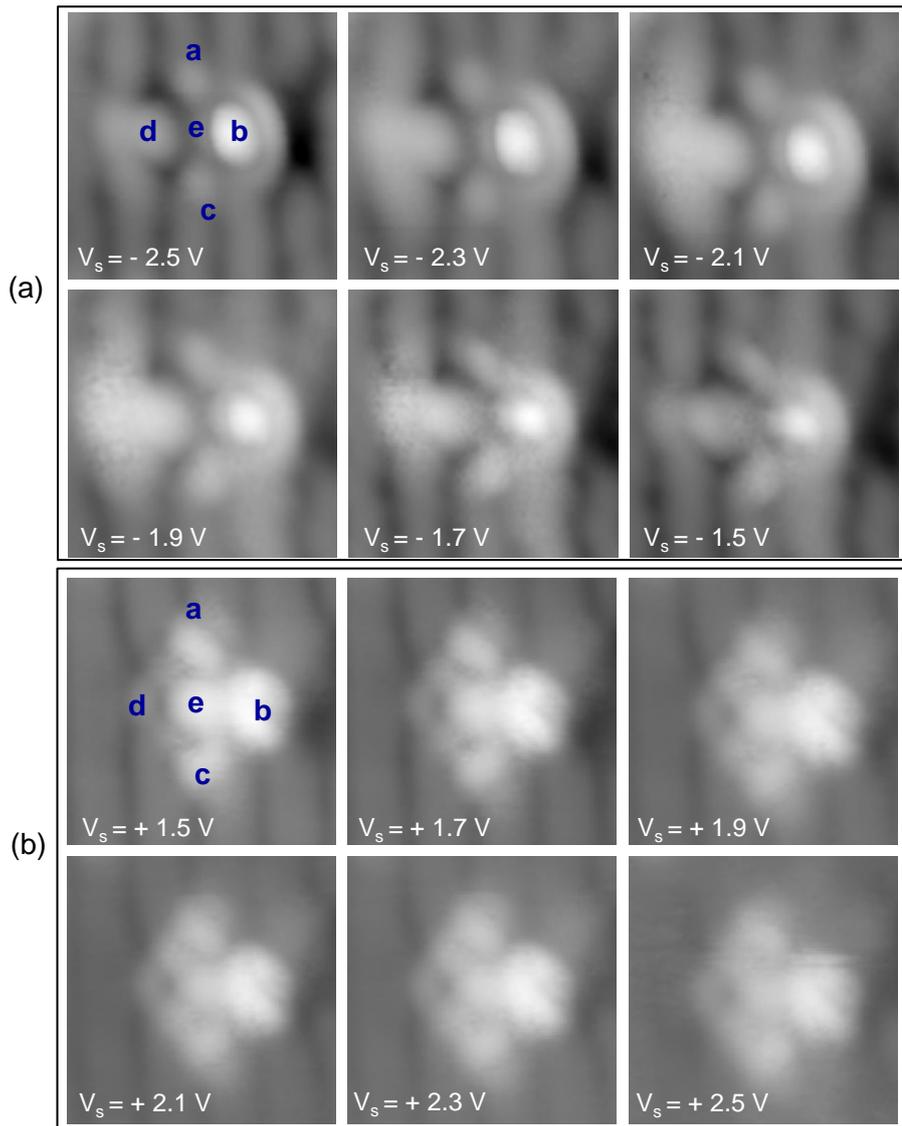


Fig. 4.8 : Evolution de la molécule dans la conformation C_3^{Si} en fonction de la tension d'imagerie. **(a)** Topographies STM de la conformation C_3^{Si} dans les états occupés [- 2.5 ; - 1.5] V. **(b)** Topographies STM de la conformation C_3^{Si} dans les états inoccupés [+ 1.5 ; + 2.5] V. Paramètres topographiques : (4.3 x 4.3 nm²) et 10 pA.

4.3.2.2. Etude spectroscopique

La figure 4.9 montre l'étude de spectroscopie tunnel effectuée sur les différents lobes de la molécule identifiés en (a) et (b) sur un intervalle de tension [- 2.0 ; + 2.0] V. On vérifie tout d'abord que les deux courbes dI/dV relatives aux mesures sur la surface Si(100) (courbes rouges notées S_{LD} et S_{LLA}) sont en conformité avec ce qui est décrit dans la littérature^{35,36}. Nous assurons aussi que les spectres tunnels enregistrés sur les différentes positions de la molécule sont peu dépendants de l'état de la pointe.

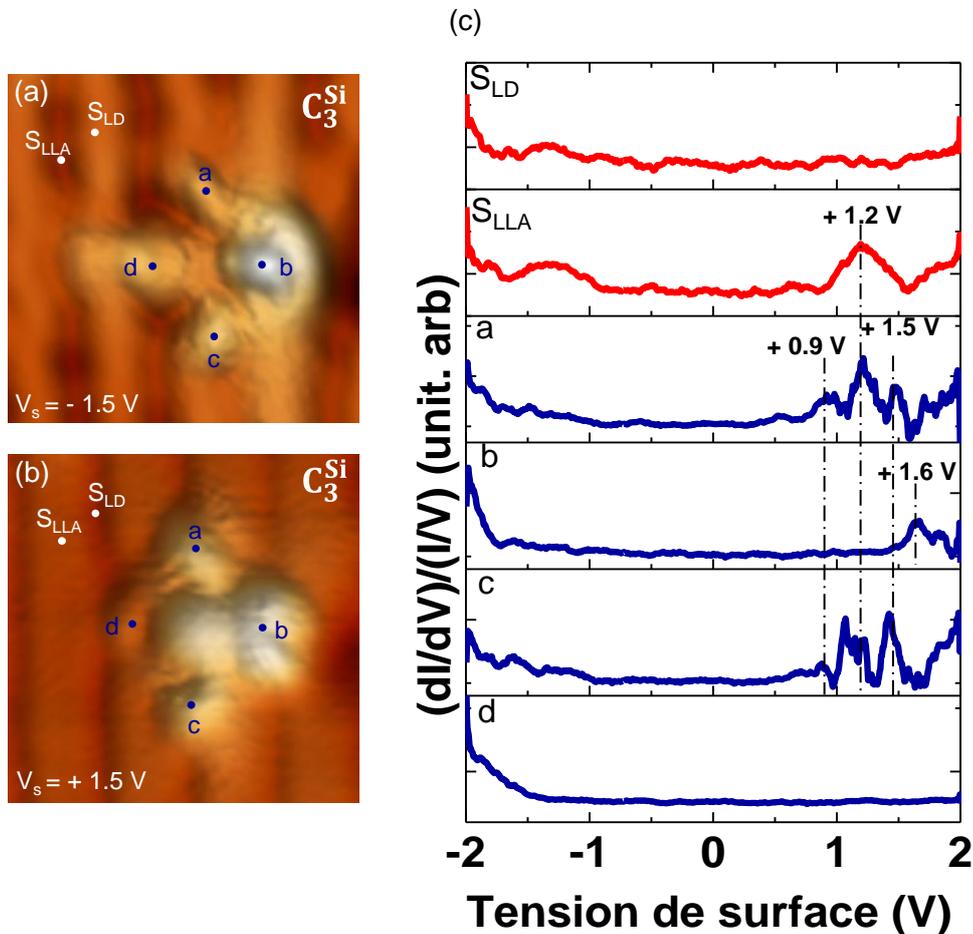


Fig. 4.9 : Spectroscopie tunnel de la molécule de Co-TPP dans la conformation C_3^{Si} . (a) (4.3×4.3 nm²) Topographie STM de la conformation C_3^{Si} dans les états occupés ($V_s = -1.5$ V, 10 pA). (b) (4.3×4.3 nm²) Topographie STM de la conformation C_3^{Si} dans les états inoccupés ($V_s = +1.5$ V, 10 pA). (c) Les courbes dI/dV obtenues sur les différentes positions de la molécule.

La première constatation qu'on peut tirer des différents spectres de la figure 4.9.c est la similitude entre les courbes dI/dV relatives aux lobes a et c comme le suggère l'étude topographique. On note sur ces spectres la présence des pics de densités d'états inoccupées centrés sur +0.9 V, +1.2 V et +1.5 V. La présence du pic centré sur +0.9 V pouvant appartenir à l'orbitale π^* du Si(100) reflète partiellement la physisorption des groupes phényles associés aux deux lobes a et c, ce qui est cohérent avec l'étude topographique. Ainsi cette tendance indique la faible interaction des groupes phényles associés aux lobes a et c. Le spectre correspondant au lobe b se caractérise par un pic de faible intensité dans les états inoccupés centré sur +1.6 V et un autre pic de DE situé à ~ -2.0 V dans les états occupés. Ces densités d'états correspondent probablement aux orbitales LUMO et HOMO de la molécule en interaction avec la surface de Si(100). Quant au spectre associé au lobe d, celui-ci se différencie par une répartition de la DE quasiment nulle dans les états inoccupés avec une densité d'état croissante à partir de -1.5 V dans les états occupés. De plus les observations topographiques dévoilent que le lobe d positionné sur les liaisons arrières du Si(100) exhibent une faible densité

de charges contrairement au lobe b. Ainsi les topographies STM combinées aux mesures spectroscopiques permettent de conclure que les lobes b et d interagissent différemment avec la surface de Si(100).

4.3.2.3. Influence du courant tunnel sur la conformation C_3^{Si}

Lors de l'exploration de la conformation C_3^{Si} , nous avons essayé d'imager la molécule à différents courants tunnels pour une même tension de balayage dans les états occupés. Une première série de topographies est réalisée pour une tension d'imagerie -1.5 V, comme le montre la figure 4.10.a.

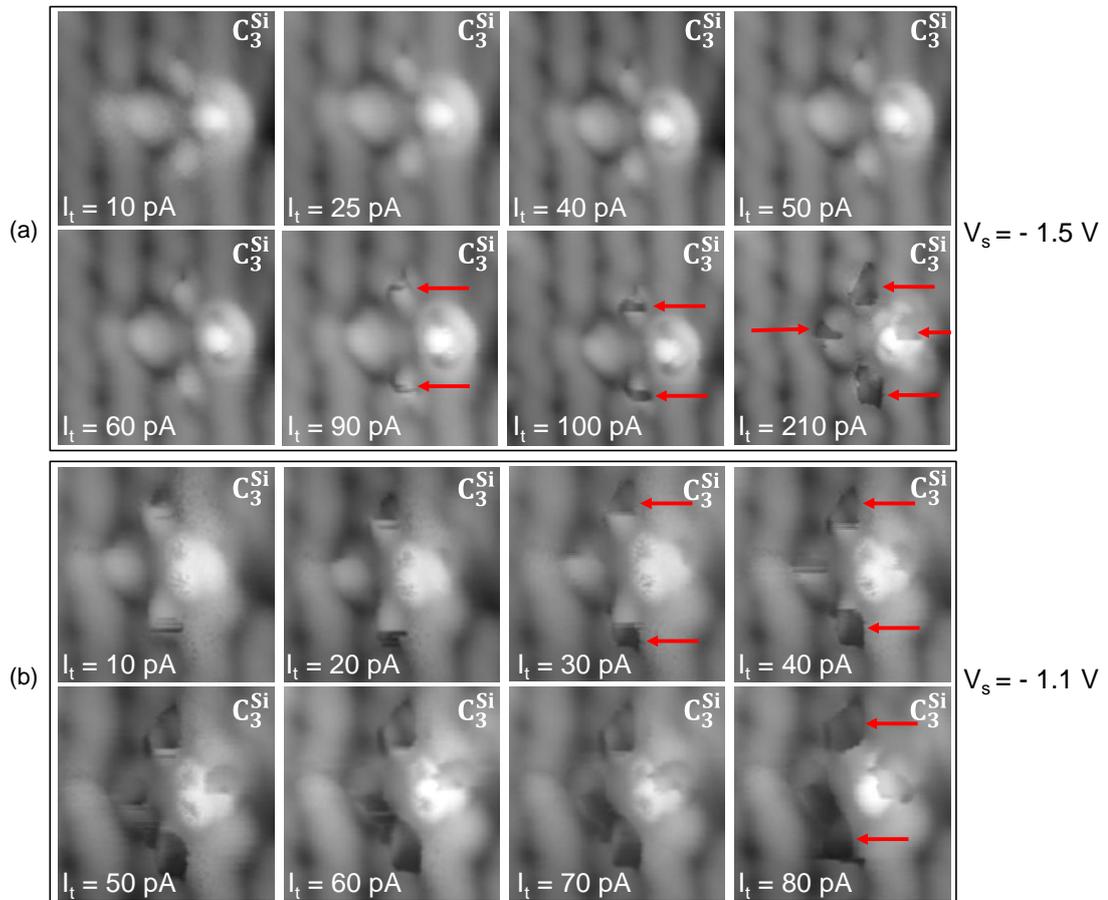


Fig. 4.10 : Instabilités du courant tunnel observées sur la molécule de Co-TPP dans la conformation C_3^{Si} . (a) Topographies STM de la conformation C_3^{Si} en fonction du courant tunnel [10 ; 210] pA, ($V_s = -1.5$ V). (b) Topographies STM de la conformation C_3^{Si} en fonction du courant tunnel [10 ; 80] pA, ($V_s = -1.1$ V). Paramètres topographiques : (4.3 x 4.3 nm²).

Sur cette série, on observe l'évolution de la topographie de la conformation C_3^{Si} en fonction du courant tunnel qui varie de 10 pA et croit jusqu'à 210 pA. Progressivement, on découvre la présence de perturbations dans le courant tunnel qui sont accompagnées par une chute de la densité de charges localisée par tâches sombres principalement localisés sur les lobes a et c (voir flèches rouges). Puisque l'imagerie de la conformation C_3^{Si} est obtenue en

mode courant constant, la boucle de rétroaction permet d'ajuster la hauteur pointe-surface afin de capter le courant de consigne imposé. Ainsi la chute de la densité de charges sur certaines positions de la molécule est ici une signature de la diminution de la hauteur pointe-surface indiquant que la conductance dans la jonction est très perturbée localement. En effet, on remarque que cet effet de perturbation du courant tunnel est quasiment invisible dans l'intervalle [10 ; 60] pA. Cet effet commence à apparaître sur les lobes a et c à partir de 90 pA et s'accroît pour un courant tunnel de 210 pA et paraît sur d'autres positions de la molécule (voir flèches rouges de la figure 4.10.a). Il est à noter que lors du retour à l'imagerie avec le courant initial (i.e. 10 pA), l'effet des instabilités du courant tunnel est annihilé c'est-à-dire on retrouve exactement la même topographie initiale de la conformation C_3^{Si} , comme illustré sur la première image de la figure 4.10.a.

Nous avons examiné une deuxième série de topographies pour une tension d'imagerie plus proche du niveau de Fermi à $V_s = -1.1$ V (Fig. 4.10.b). Pour cette tension, la pointe est plus proche de la surface de Si(100) et l'on s'aperçoit que l'effet de l'instabilité du courant tunnel s'amplifie et commence à apparaître à partir d'un courant tunnel plus faible ~ 10 pA. Cet effet s'observe comme précédent sur les lobes a et c tout d'abord et également sur l'ensemble de la molécule (voir flèches rouges sur la figure 6.10.b). Suite à ces deux séries de topographies STM à deux tensions différentes, on constate que le processus de perturbation du courant tunnel est plus intense lorsque le courant est fort pour une tension d'imagerie donnée et qu'il est accentué lorsque la distance pointe surface est réduite. Ce processus est local et semble être plus prépondérant sur les parties de la molécule qui sont en plus faible interaction avec la surface du Si(100).

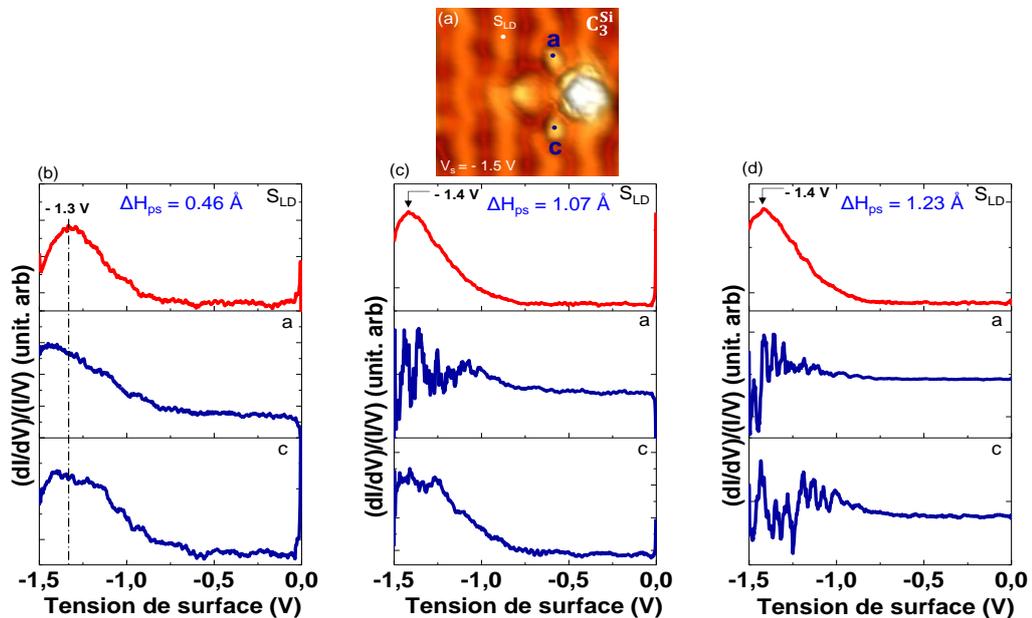


Fig. 4.11 : Comparaison entre les différents spectres dI/dV obtenus sur les lobes a et c de la conformation C_3^{Si} sur (a) pour trois hauteurs pointe-surface : (b) 0.46 Å, (c) 1.07 Å et (d) 1.23 Å. Paramètres topographiques : (4.3×4.3 nm²), -1.5 V et 10 pA.

Afin de mieux comprendre le processus inhérent à cette instabilité du courant tunnel, une étude spectroscopique est réalisée sur les lobes a et c dans l'intervalle [- 1.5 ; 0] V pour

différente hauteur pointe-surface. La figure 4.11 montre les différentes mesures obtenues pour trois hauteurs pointe-surface ($\Delta H_{ps} = 0.46 \text{ \AA}$, 1.07 \AA et 1.23 \AA). Les points d'acquisition sont visibles sur la topographie des états occupés (Fig. 4.11.a). Les courbes dI/dV de couleurs rouges présentes sur les trois graphes (b), (c) et (d) de la même figure sont relatives à la surface de Si(100) et sont cohérentes avec ce qui est décrit dans la littérature^{35,36}. Ainsi les mesures spectroscopiques réalisées sur les deux lobes sont indépendantes de l'état de la pointe.

Lorsque la pointe est relativement éloignée de la surface (soit une variation de distance de $\Delta H_{ps} = 0.46 \text{ \AA}$) (Fig. 4.11.b), la répartition de la densité d'état se caractérise par une bande de densité d'état qui s'étale de -1.5 V jusqu'à -0.8 V . Cependant, le rapprochement de la pointe vers la surface (soit $\Delta H_{ps} = 1.07 \text{ \AA}$) engendre des perturbations dans le courant tunnel dans l'intervalle $[-1.5 ; -0.8] \text{ V}$ et plus particulièrement sur le spectre du lobe a. Cet effet s'accroît lorsque la pointe est rapprochée d'avantage de la surface pour $\Delta H_{ps} = 1.23 \text{ \AA}$ (Fig. 4.11.d). Il est cette fois-ci observable sur les deux courbes dI/dV relatives aux deux lobes a et c. Ces perturbations du courant tunnel sont très similaires aux perturbations rencontrées lors d'excitations vibrationnelles de molécules^{38,39}.

Au cours de l'étude de la conformation C_3^{Si} , on s'est aperçu que la molécule peut changer de conformation lors de topographies à différents courants tunnels. De ce fait, la conformation initiale est renommée C_{3a}^{Si} . En effet, la topographie STM de cette molécule révèle trois configurations possibles qui sont C_{3a}^{Si} , C_{3b}^{Si} et C_{3c}^{Si} (Fig. 4.12.a). Le basculement d'une configuration à une autre n'est pas réversible contrairement au cas de la configuration C_2^{Si} . En comparant les images des trois conformations C_{3a}^{Si} , C_{3b}^{Si} et C_{3c}^{Si} avec celles de C_{2a}^{Si} , C_{2b}^{Si} et C_{2c}^{Si} , on constate que la conformation C_3^{Si} est une variante de C_2^{Si} . La figure 4.12 montre l'analogie entre les différentes conformations. Bien qu'elle soit variante de C_2^{Si} , la comparaison des topographies de la configuration de C_3^{Si} avec celles de C_2^{Si} montrent certaines différences au niveau de la répartition de la densité de charges. Ces nuances proviennent probablement de la différence de l'interaction de chaque configuration de la molécule avec la surface de Si(100).

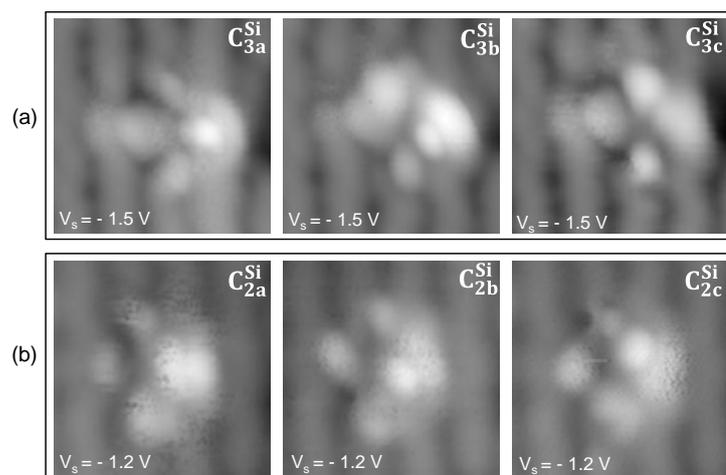


Fig. 4.12 : Analogie entre les conformations C_3^{Si} et C_2^{Si} de la molécule de Co-TPP. (a) Topographies STM des différentes configurations de C_3^{Si} dans les états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$, 10 pA). (b) Topographies STM des différentes configurations de C_2^{Si} dans les états occupés ($V_s = -1.2 \text{ V}$, 7.2 pA). Paramètres topographiques : ($4.3 \times 4.3 \text{ nm}^2$).

4.4. Etude de l'adsorption de la molécule de Co-TPP sur le Si(100):H à 9 K

Comme convenu au début de ce chapitre, nous avons également étudié l'adsorption de la molécule de Co-TPP sur la surface passivée de Si(100) par l'hydrogène. En effet, l'hydrogénation de la surface constitue une couche isolante sur la surface de Si(100) ce qui permet de découpler électroniquement la molécule de la surface. Ce découplage électronique dérive de la saturation des liaisons pendantes par les atomes d'hydrogène, ce qui inhibe la création de liaisons covalentes entre la molécule et la surface³³.

Dans la littérature, les molécules de métallo-porphyrines déposées sur la surface de silicium hydrogénée n'ont pas fait l'objet de nombreuses recherches. A notre connaissance, un seul article (étude théorique) a fait état de l'étude d'un tel système⁴⁰ qui consiste en une porphyrine de fer (hème) adsorbée sur le Si(111):H. En revanche, la surface de Si(100):H est très largement étudiée avec d'autres types de molécules telles que le styrène^{41,42} et ses dérivées^{33,43,44,45,46}. Ces études ont concerné la fabrication des lignes moléculaires composées de cycles benzéniques par réaction radicalaire en chaîne. Il en résulte un recouvrement orbitalaire entre les groupes benzènes permettant l'ouverture de nouveaux canaux de conduction⁴⁷. Il est à noter que dans ce type de système les molécules sont chimisorbées à la surface sur des liaisons pendantes ou des dimères déshydrogénés. Récemment, Zoldan et al.³² montrent qu'une monocouche de nitrure de cuivre Cu₃N fabriquée sur un substrat de Cu(110) permet de découpler électroniquement la molécule de Co-TPP. Il en résulte la visualisation des orbitales moléculaires et des états vibratoires de la molécule de Co-TPP physisorbée avec la surface.

La surface de Si(100) hydrogénée constitue un système prometteur pour le découplage électronique des molécules individuelles³³. Ainsi la molécule adsorbée sur la surface de Si(100):H ne crée pas des liaisons covalentes avec les atomes de silicium.

Dans ce qui suit, je présente l'étude topographique et spectroscopique de la molécule individuelle de Co-TPP adsorbée sur la surface de Si(100):H. Il en résulte des propriétés électroniques très intéressantes qui seront comparées avec celles régies sur la surface propre de Si(100).

4.4.1. Etude de la conformation C₁^{SiH}

4.4.1.1. Etude topographique

La figure 4.13.a montre une topographie large de la surface de Si(100):H après l'adsorption de molécules de Co-TPP. On observe des trainées blanches indiquant que les molécules sont entraînées par la pointe STM pendant l'imagerie. Afin de minimiser l'interaction entre la pointe et la surface, on a choisi une valeur faible du courant tunnel 0.7 pA et une tension égale à - 3.1 V. Malgré les conditions fiables pour une faible interaction, les molécules de Co-TPP peuvent diffuser sur la surface et changer visiblement de conformation. Ceci est une signature de la faible énergie de la barrière de diffusion des molécules de Co-TPP adsorbées sur la surface de Si(100):H. Dans le cas de Co-TPP/Si(100):H, les cycles benzéniques sont loin de la surface et proches de la conformation en phase gaz ce qui permet de réduire leurs interactions avec les dimères de Si:H. Ainsi, la physisorption de la molécule dépend principalement de sa géométrie et des conditions expérimentales.

Du fait de leur faible interaction avec la surface de Si:H, l'imagerie des molécules de Co-TPP s'est avérée très difficile. Néanmoins, il a été possible d'identifier plusieurs conformations dont une intéressante nommée C_1^{SiH} et encadrée en jaune sur la figure 4.13.a. De plus, cette topographie STM montre une autre configuration notée C_2^{SiH} et encadrée en turquoise qui se différencie de C_1^{SiH} par son angle de rotation par rapport aux lignes de dimères du Si:H. Une étude détaillée de cette conformation est présentée par la suite dans la section 4.3.1.

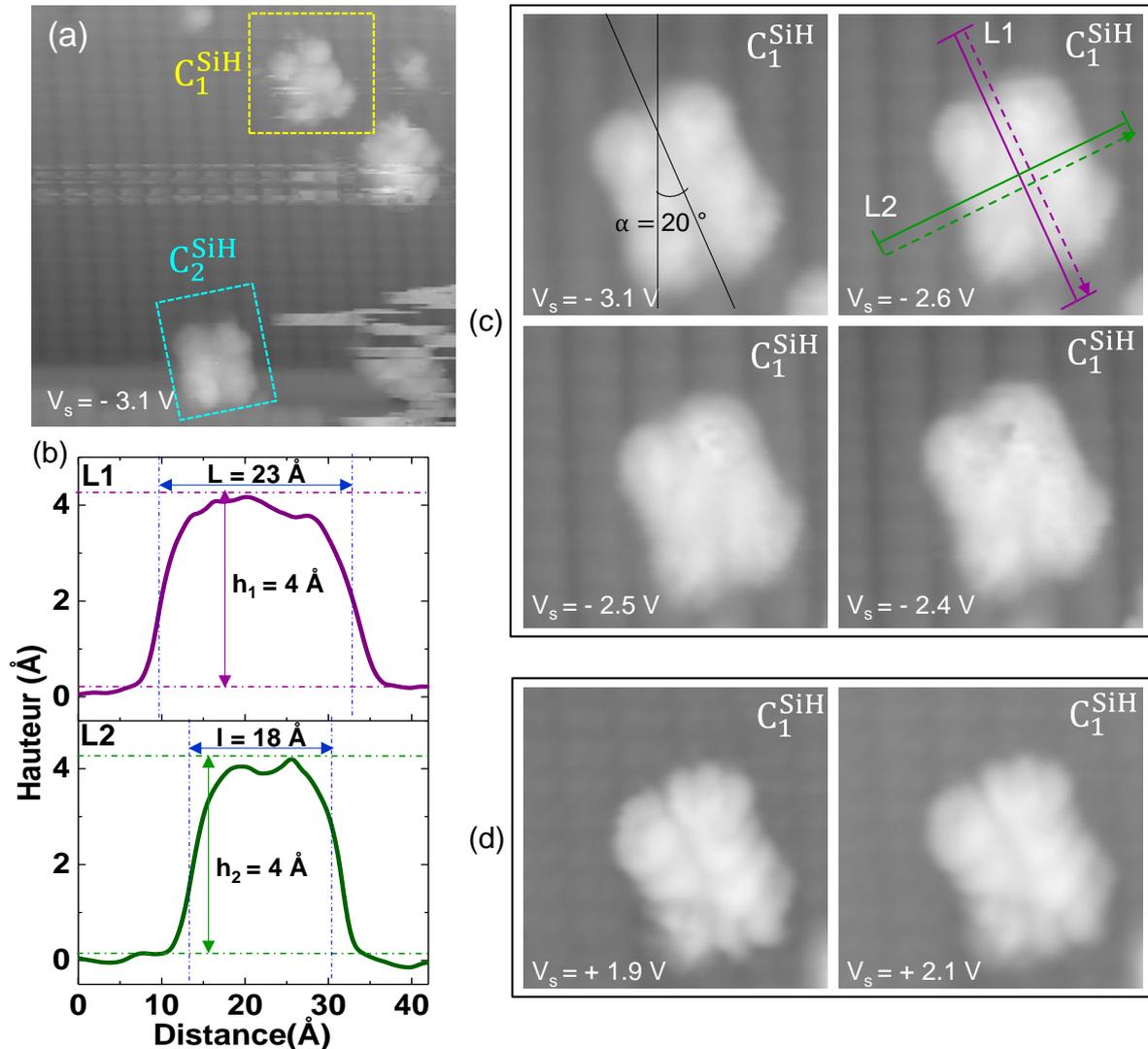


Fig. 4.13: Principaux sites d'adsorption de la molécule de Co-TPP sur la surface hydrogénée de Si(100) à 9 K. (a) ($16.9 \times 16.9 \text{ nm}^2$) Topographie caractéristique d'une surface de silicium hydrogénée à 9 K après l'adsorption de molécules de Co-TPP (-3.1 V ; 0.5 pA). (b) Profils de hauteur apparente tracés selon les lignes L1 (violette) et L2 (verte) représentées sur (c). (c) ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographies STM à haute résolution de l'évolution de la conformation C_1^{SiH} dans les états occupés. (d) ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographies STM à haute résolution de l'évolution de la conformation C_1^{SiH} dans les états inoccupés. Courant tunnel : 0.7 pA .

Les profils de hauteur apparente tracés selon deux axes de la conformation C_1^{SiH} (Fig. 4.13.b) montrent une hauteur relative de 4 \AA par rapport à la surface de Si:H et une largeur de

23 Å suivant un axe et de 18 Å suivant un second axe perpendiculaire au précédent. Cette première mesure expérimentale s'avère supérieure à celle théoriquement calculée²⁶ alors que la deuxième est cohérente avec la théorie (Fig. 4.1.b).

La résolution de la structure interne de la molécule dans les états occupés et les états inoccupés est présentée par les figures 4.13.c et 4.13.d. La molécule reste stable en fonction de la tension d'imagerie. On y distingue une inclinaison de la molécule d'un angle $\alpha = 20^\circ$ par rapport aux lignes de dimères de Si:H. Cet angle d'inclinaison ne change pas en fonction de la tension d'imagerie. Une étude spectroscopique est réalisée afin de mieux comprendre les propriétés électroniques de la molécule de Co-TPP dans sa configuration C_1^{SiH} .

4.4.1.2. Etude spectroscopique

La réalisation des spectroscopies tunnels est très difficile puisque la molécule peut facilement diffuser ou changer de conformation lors des mesures des courbes dI/dV . La figure 4.14 montre un exemple représentatif d'une spectroscopie tunnel effectuée sur la molécule dans l'intervalle de tension $[- 3.0 ; + 3.0]$ V. Les points d'acquisition sont visibles sur les topographies des états occupés (Fig. 4.14.a) et des états inoccupés (Fig. 4.14.b).

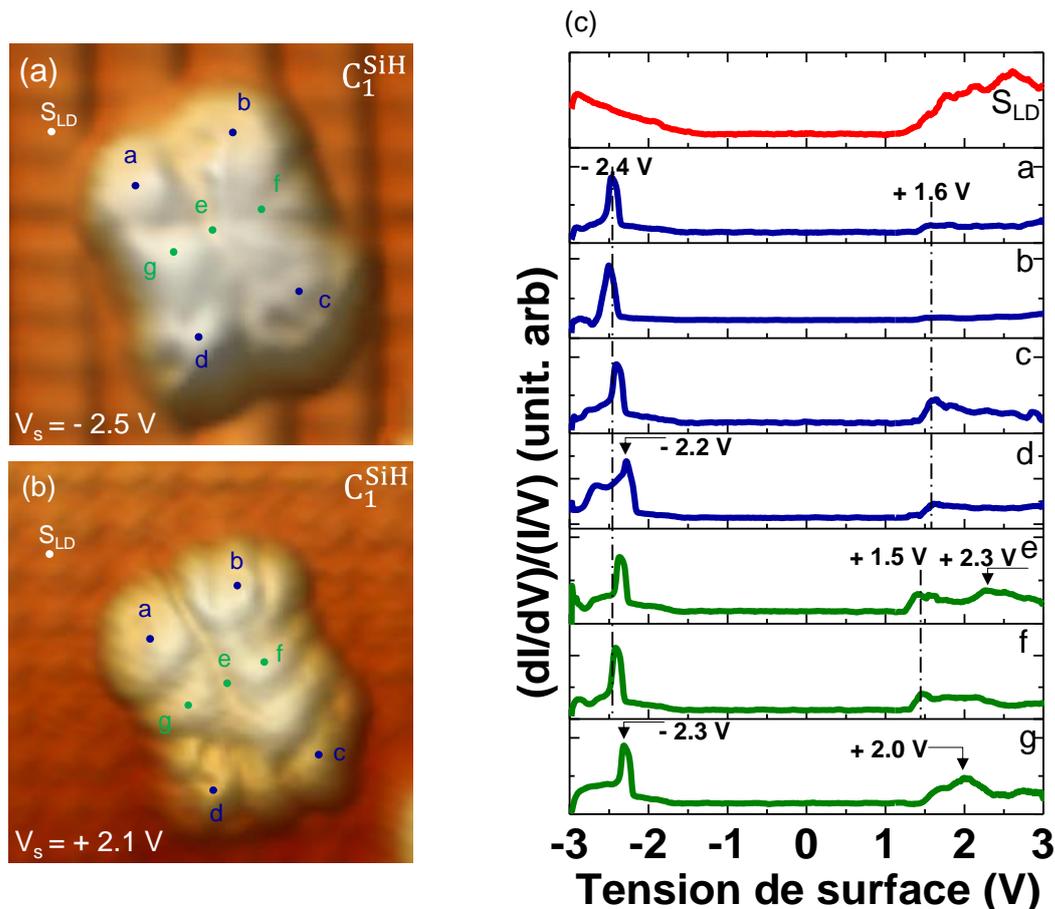


Fig. 4.14 : Spectroscopie tunnel de la molécule de Co-TPP dans la conformation C_1^{SiH} . (a) ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographie STM de la conformation C_1^{SiH} dans les états occupés ($V_s = -2.5$ V, 0.7 pA). (b) ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographie STM de la conformation C_1^{SiH} dans les états inoccupés ($V_s = +2.1$ V, 0.7 pA). (c) Les courbes dI/dV obtenues sur les différentes positions de la molécule.

La comparaison des courbes de spectroscopies tunnels nous a permis de les classer en deux familles différentes repérées respectivement par les couleurs bleue et verte (Fig. 4.14.c). Chaque famille comprend les spectres similaires mesurés sur différents points de la molécule. La première courbe dI/dV de couleur rouge (Fig. 4.14.c) est relative à la mesure effectuée sur la surface de Si:H et qui s'avère caractéristique de la surface hydrogénée de Si(100)⁴⁸. Cette constatation nous assure de l'absence de l'influence de la pointe sur les spectroscopies tunnels réalisées. Une deuxième constatation qu'on peut tirer des différents spectres est l'existence d'un large gap entre le dernier état occupé et le premier état inoccupé ce qui indique que la molécule est vraisemblablement électroniquement découplée de la surface de Si:H⁴⁹. De plus, les spectres mesurés à différents endroits de la molécule se distinguent nettement de celui de la surface de Si:H ce qui indique encore la faible interaction avec cette dernière³³.

La première famille de courbes dI/dV de couleur bleue est caractéristique des mesures réalisées sur les quatre lobes périphériques de la molécule (lobes a, b, c et d). En effet, les quatre spectres sont composés de deux principaux pics de densité d'état. Le premier pic est très fin et centré sur - 2.4 V. Ce pic peut être relatif à l'orbitale HOMO de la molécule de Co-TPP. Toutefois le deuxième pic centré sur + 1.6 V s'avère être plutôt une bande spectrale large dont la largeur est de l'ordre de ~ 0.5 eV. Ce pic de densité d'états peut être attribué à la LUMO de la molécule.

La deuxième famille de couleur verte est constituée de trois spectres similaires réalisés au centre de la molécule (lobe e) et de part et d'autre du lobe central, sur les groupes pyrroles de la porphyrine (lobes f et g). La répartition de la DE dans les états occupés est similaire pour les trois lobes centraux et assez identique à celle mesurée sur les groupes périphériques (lobes a à d). Elle se distingue également par un pic fin centré sur - 2.4 V comme observé précédemment. Par ailleurs, la densité d'états inoccupée est légèrement différente pour les trois lobes centraux. En effet, le lobe e appartenant au macrocycle de la porphyrine révèle deux pics de densité d'états centrés sur + 1.5 V et + 2.3V. Tandis que les groupes pyrroles (i.e. lobes f et g) se différencient par une bande spectrale centrée sur + 2.0 V. Ainsi ces observations indiquent que le macrocycle et les groupes pyrroles de la molécule sont peu perturbés par la surface. L'étude spectroscopique réalisée par Zoldan et al.³² montre un aspect similaire. En effet, les mesures spectroscopiques sur le macrocycle de la molécule Co-TPP adsorbée sur le nitrure de cuivre révèlent la présence des orbitales LUMO et LUMO+1. En revanche, les spectres dI/dV relatifs aux groupes pyrroles montrent des états vibratoires de la molécule.

4.4.2. Une variante de la conformation C_1^{SiH} : C_2^{SiH}

4.4.2.1. Etude topographique

Au cours de l'étude de la configuration C_1^{SiH} , on s'est aperçu que la molécule peut changer de conformation lors de la topographie à des tensions inférieures à - 2.5 V pour un même courant tunnel 0.7 pA. La figure 4.15 présente un exemple d'un tel changement. La topographie (a) de la même figure montre la répartition de la densité de charges de la conformation C_1^{SiH} obtenue à une tension - 2.5 V. Le passage à une tension inférieure - 2.2 V (Fig. 4.15.b) induit des perturbations au cours du scan où on peut détecter une autre configuration de la molécule nommée C_2^{SiH} . Le retour à la tension initiale (i.e. - 2.5 V) révèle

la topographie de la nouvelle conformation C_2^{SiH} de la molécule de Co-TPP, comme le montre la figure 4.15.c. Nous n'avons pas observé de changement réversible de C_2^{SiH} vers C_1^{SiH} . Dans leur article, Wu et al.¹⁷ montrent un processus similaire suite à l'excitation de la molécule de porphyrine de magnésium (MgP) adsorbée sur une couche isolante d'alumine.

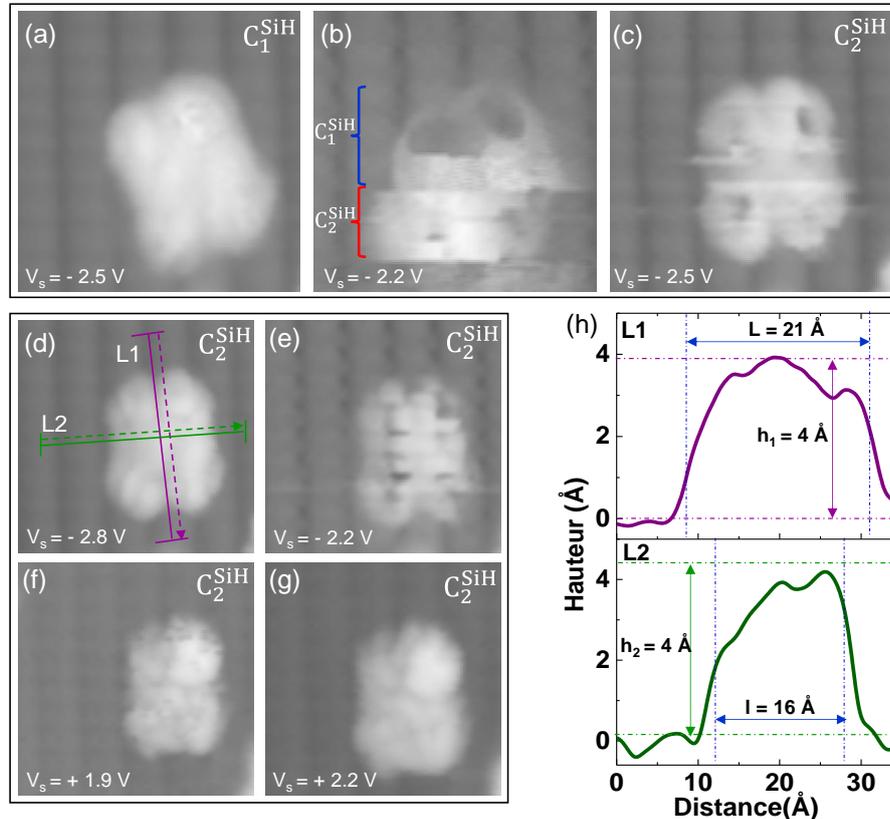


Fig. 4.15 : Changement de la conformation C_1^{SiH} vers C_2^{SiH} de la molécule de Co-TPP suite à l'imagerie à $V_s = -2.2$ V. (a) Topographie de la molécule dans sa conformation C_1^{SiH} (-2.5 V). (b) Topographie STM présentant le basculement de la conformation C_1^{SiH} (en haut en bleu) vers la conformation C_2^{SiH} (en bas en rouge) de la même molécule ($V_s = -2.2$ V). (c) Topographie STM de la molécule dans sa nouvelle conformation C_2^{SiH} ($V_s = -2.5$ V). Evolution de la topographie de la conformation C_2^{SiH} en fonction de la tension d'imagerie dans : (d) et (e) les états occupés et (f) et (g) les états inoccupés. (h) Profils de hauteur apparente tracé selon les lignes L1 (violette) et L2 (verte) représentées sur (d). Paramètres topographiques : $(6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2)$ et 0.7 pA .

L'imagerie de la conformation C_2^{SiH} se différencie de la conformation C_1^{SiH} essentiellement par son angle nul ($\alpha = 0^\circ$) que son axe de symétrie central fait par rapport aux lignes de dimères de Si:H. De plus les profils de hauteur apparente présentés par la figure 4.15.h montrent que la longueur apparente de la molécule C_2^{SiH} vaut 21 \AA (profil violet selon L1) et est légèrement différente de la largeur qui vaut $\sim 16 \text{ \AA}$ (profil vert selon L2). Ces deux longueurs sont néanmoins proches de la longueur théorique de la molécule présentée par la figure 4.1.b. Lorsqu'on sonde les états occupés, la topographie STM de la conformation C_2^{SiH} à une tension de -2.8 V permet de distinguer les quatre lobes périphériques relatifs aux cycles benzéniques (Fig. 4.15.d). Par ailleurs, l'imagerie de la conformation C_2^{SiH} à une tension de -2.2 V révèle des instabilités à certains endroits de la molécule où la densité de charges devient moins nette

et parsemée de zones sombres (Fig. 4.15.e). Cette apparence est une signature d'une perturbation de la conductance dans la jonction tunnel comme observé précédemment⁵⁰. En ce qui concerne les états inoccupés, les topographies STM de la conformation C_2^{SiH} ne dévoilent pas de telles instabilités de la molécule (Fig. 4.15.f et 4.15.g).

4.4.2.2. Etude spectroscopique

L'étude spectroscopique tunnel de la conformation C_2^{SiH} est présentée par la figure 4.16. Les différentes positions de mesure sont visibles sur la topographie des états occupés (Fig. 4.16.a) et celle des états inoccupés (Fig. 4.16.b). De manière similaire à la conformation C_1^{SiH} , l'étude des différents spectres a permis de les séparer en deux familles distinctes repérées par les couleurs bleue et verte, respectivement (Fig. 4.16.c).

La première famille de courbes dI/dV de couleur bleue reflète les mesures effectuées sur les quatre lobes périphériques de la molécule de Co-TPP (lobes de a à c). On constate une similarité entre ces spectres notamment dans les états inoccupés où la répartition de la DE se caractérise par une bande spectrale centrée sur +2.0 V. Les états occupés sont eux caractérisés par une bande spectrale qui s'étale de -3.0 V jusqu'à -2.0 V dont la répartition de la DE est similaire d'une part entre les lobes a et d et d'autre part entre les lobes b et c.

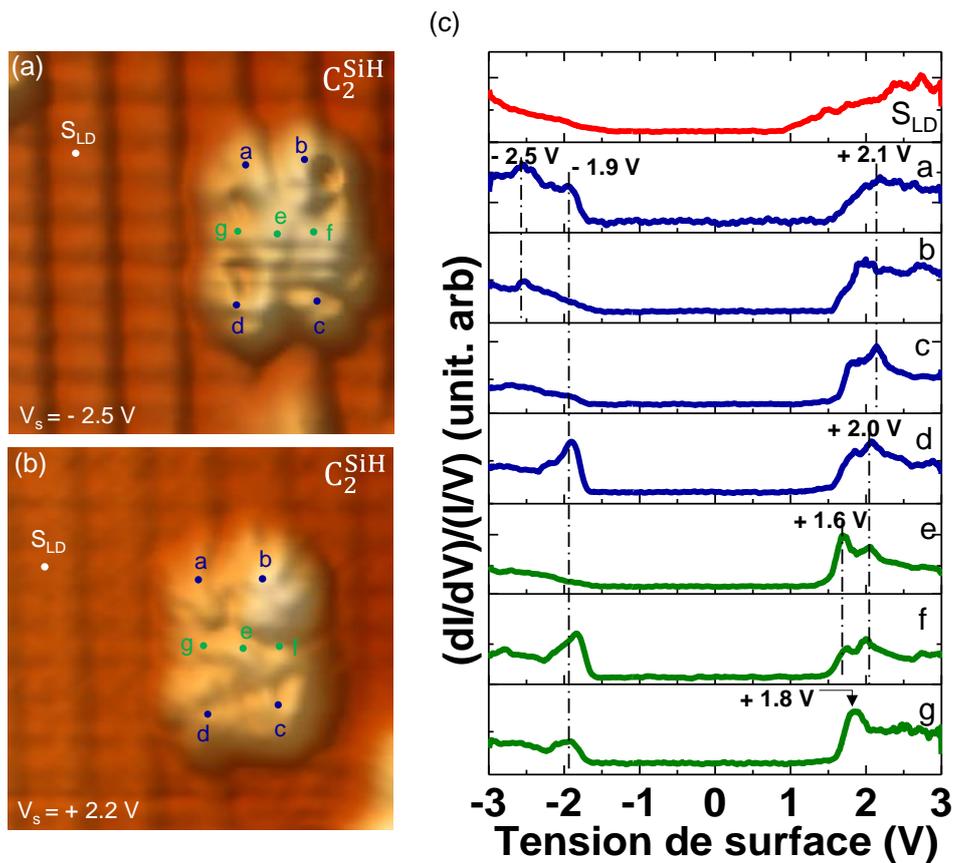


Fig. 4.16 : Spectroscopie tunnel de la molécule de Co-TPP dans la conformation C_2^{SiH} . (a) ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographie STM de la conformation C_2^{SiH} dans les états occupés ($V_s = -2.5 \text{ V}$, 0.7 pA). (b) ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographie STM de la conformation C_2^{SiH} dans les états inoccupés ($V_s = +2.2 \text{ V}$, 0.7 pA). (c) Les courbes dI/dV obtenues sur les différentes positions de la molécule.

La deuxième famille correspond aux spectres de couleur verte qui sont mesurés au centre de la molécule (lobe e) et de part et d'autre du lobe central (lobes f et g) positionnés sur les groupes pyroles du macrocycle de la porphyrine. La répartition de la densité d'états dans les états inoccupés sur ces points se caractérise par une bande spectrale qui dévoile deux pics distincts centrés sur + 1.6 V et + 2.0 V. Les lobes f et g se distinguent par un pic de DE dans les états occupés centré sur ~ -1.9 V. Cette densité d'état mesurée sur les groupes pyroles est similaire à celle mesurée sur les groupes benzéniques, en particulier les lobes a et d. La densité d'état relative au lobe e se différencie par une bande spectrale quasi absente dans les états occupés alors qu'un pic très fin de densité d'état apparaît à + 1.6 V, signature de la présence du macrocycle.

A partir de l'analyse des différentes courbes dI/dV , on remarque la distinction des spectres relatifs à la molécule de celui qui est typique de la surface de Si:H (courbe rouge sur la figure 4.16.c) indiquant une faible interaction électronique entre la surface et la molécule³³. On note également la présence d'un large gap de l'ordre de ~ 3 eV qui est une signature du découplage électronique de la molécule C_2^{SiH} du substrat⁴⁹. De manière similaire à ce qui a été observé pour la configuration C_1^{SiH} .

4.4.2.3. Influence du courant tunnel sur la conformation C_2^{SiH}

Comme on l'a vu lors de l'étude topographique à différents courants tunnels sur la surface propre de Si(100) (Fig. 4.10), nous avons étudié l'évolution de la topographie de la conformation C_2^{SiH} adsorbée sur le Si(100):H en fonction du courant tunnel. La figure 4.17 est un exemple représentatif des processus observés. Il convient de noter ici que le courant tunnel a été limité à des valeurs très faibles variant de 0.7 pA jusqu'à 2.4 pA puisque la molécule est en faible interaction avec la surface. De plus, la tension d'imagerie est fixée à -2.6 V pour laquelle la conformation de la molécule s'avère très stable.

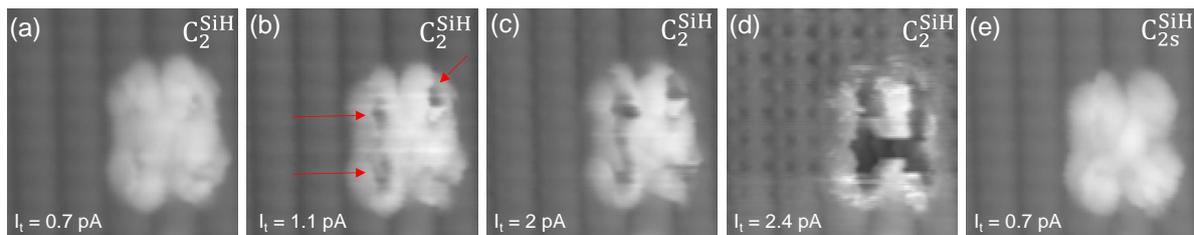


Fig. 4.17 : Instabilités du courant tunnel observées sur la molécule de Co-TPP dans la conformation C_2^{SiH} adsorbée sur la surface hydrogénée de Si(100). (a) Topographie STM de la conformation C_2^{SiH} dans les conditions initiales ($V_s = -2.6$ V et 0.7 pA). (b), (c) et (d) Evolution de la topographie STM de la conformation C_2^{SiH} en fonction du courant tunnel (1.1 pA, 2 pA et 2.4 pA, respectivement). (e) Retour aux conditions initiales d'imagerie ($V_s = -2.6$ V et 0.7 pA). Topographie résultante montre une conformation symétrique C_{2s}^{SiH} . Paramètres topographiques : (6.7 x 6.7 nm²) et -2.6 V.

La figure 4.17.a montre la topographie caractéristique de la conformation C_2^{SiH} obtenue dans les conditions initiales (-2.6 V et 0.7 pA). L'augmentation du courant tunnel de 1.1 pA engendre une chute de la densité de charges qui affecte principalement les lobes périphériques

a, b et d (flèches rouges sur la figure 4.17.b). Lorsqu'on continue à augmenter le courant tunnel, les perturbations dans le courant se propagent continuellement sur la totalité de la molécule (Fig. 4.17.c et 4.17.d). On note que pour une valeur de courant ~ 2.4 pA (Fig.4.17.d), la chute de la densité de charges s'observe sur la quasi-totalité de la molécule, signature de la diminution de la conductance dans la jonction tunnel^{17,50}. On remarque étrangement que à ces endroits, la molécule n'est plus visible mais que la surface du Si:H en dessous de la molécule l'est, alors qu'il est clair que la molécule n'a pas changé de positions. Ces observations sont différentes de celles de la surface propre où les perturbations dans le courant tunnel n'affectent que certains endroits de la molécule de Co-TPP et notamment la position de la molécule peut être couplée à la surface. Mikaelian et al.⁵⁰ observent un phénomène similaire sur la molécule de CuPc adsorbée sur NiAl(100) et séparée de cette surface par un film isolant d'oxyde d'aluminium Al₂O₃. Dans leurs travaux, la chute de la conductance est attribuée à un état de charge dynamique de la molécule qui dépend de la tension d'imagerie appliquée dans la double jonction tunnel.

Le retour aux conditions d'imagerie initiales dévoile une molécule où l'on n'observe plus les perturbations dans le courant tunnel (Fig. 4.17.e). Par ailleurs, en comparant les images (a) et (e) de la figure 4.17, on constate que la topographie de la conformation C₂^{SiH} s'avère légèrement différente et on devine clairement les quatre cycles benzéniques périphériques et le lobe central relatif au macrocycle de la porphyrine. Cette nouvelle conformation paraît plus symétrique que la précédente et est baptisée C_{2s}^{SiH}.

Une étude spectroscopique est réalisée sur cette conformation C_{2s}^{SiH} afin de discerner les différences avec la configuration précédente. Les mesures de spectroscopie tunnel sont effectuées sur la surface de Si:H et les cinq lobes de la molécule, comme le montre la topographie des états occupés en 4.18.a et celle des états inoccupés en 4.18.b. La figure 4.18.c regroupe les courbes dI/dV des différents points de mesure sur la molécule. Le spectre rouge correspond à la mesure réalisée sur la surface de Si:H et qui est en conformité avec la littérature⁴⁸. En ce qui concerne les lobes périphériques (lobes a, b, c et d), on remarque que les courbes dI/dV relatives aux lobes a, c et d sont similaires, comme le suggère la topographie. La distribution des densités d'états occupées est caractérisée par une bande spectrale de -3.0 V à -1.5 V. Les densités d'état inoccupées montrent des pics distincts centrés sur $+1.3$ V et $+2.1$ V. En comparant ces mesures avec celles établies précédemment sur la même conformation C₂^{SiH} (Fig. 4.14), on peut constater que la répartition des densités d'états inoccupées est différente. A ce stade, suite au processus de perturbation de la conductance observé précédemment, on peut s'interroger s'il s'agit d'un état chargé de la molécule de Co-TPP. Auquel cas la LUMO de la molécule sera partiellement remplie ce qui provoque sa transformation en une orbitale occupée par un seul électron (SOMO^[5]) et une orbitale inoccupée (SUMO^[6]). Dans ce cas, l'orbitale inoccupée la plus basse en énergie peut être attribuée au pic de densité d'état observé à $\sim +1.3$ V, la SOMO pourrait se situer énergétiquement dans la bande interdite de Si:H. Il est surprenant de constater que le spectre correspondant au lobe b montre une DE quasiment nulle dans les états occupés. Ceci est cohérent avec la topographie

[5] Single Occupied Molecular Orbital

[6] Single Unoccupied Molecular Orbital

dans les états occupés (Fig. 4.18.a) où le lobe b s'avère légèrement moins brillant par rapport à l'ensemble de la molécule. En ce qui concerne les états inoccupés, la courbe dI/dV au point b montre un pic distinct centré sur $\sim +2.1$ V. Le signal dI/dV mesurée sur le lobe e (courbe verte) montre une DE de faible intensité dans les états occupés et un pic net centré sur $+1.3$ V dans les états inoccupés. Cette densité d'état la signature de la présence du macrocycle de la porphyrine.

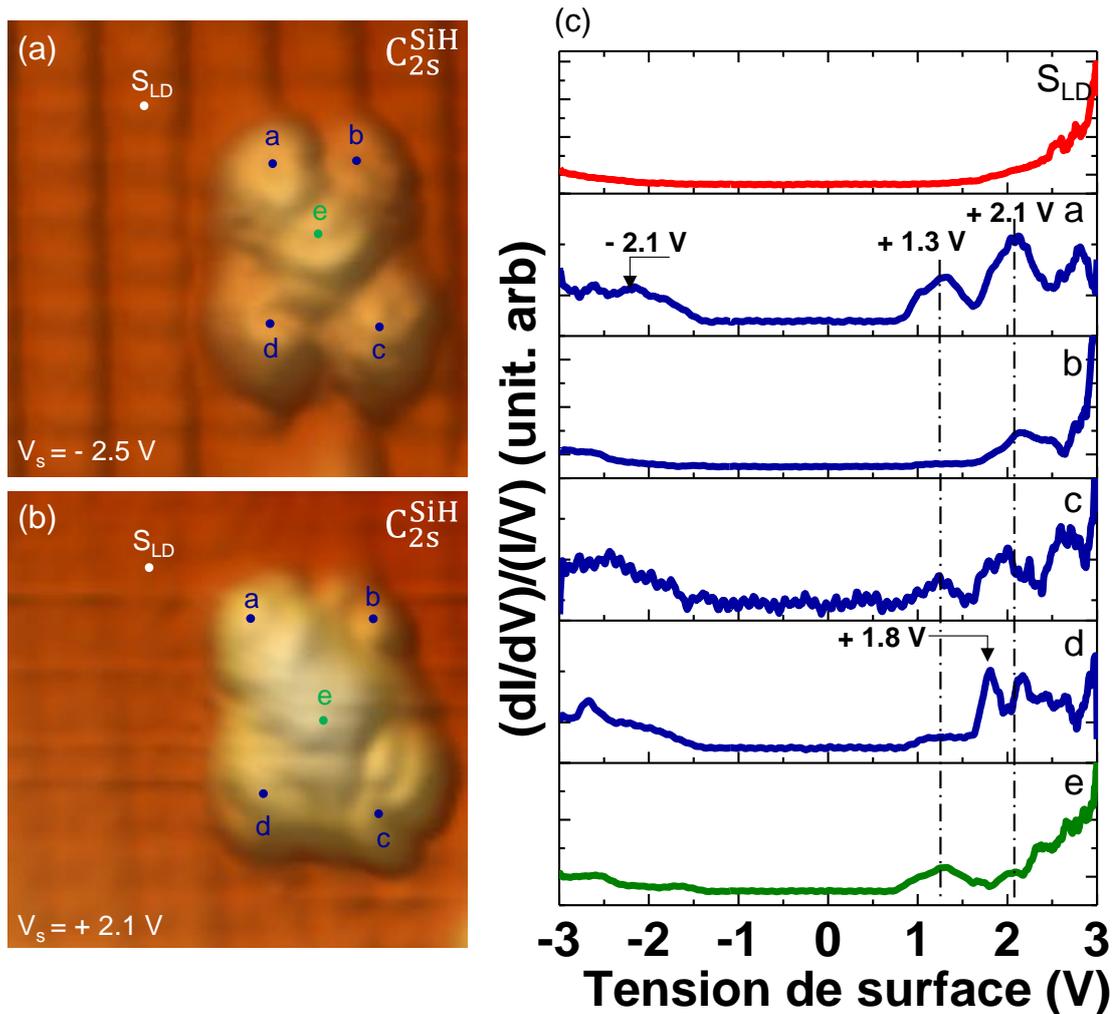


Fig. 4.18 : Spectroscopie tunnel de la molécule de Co-TPP dans la conformation C_{2s}^{SiH} . (a) ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographie STM de la conformation C_{2s}^{SiH} dans les états occupés ($V_s = -2.5 \text{ V}$, 0.7 pA). (b) ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographie STM de la conformation C_{2s}^{SiH} dans les états inoccupés ($V_s = +2.1 \text{ V}$, 0.7 pA). (c) Les courbes dI/dV obtenues sur les différentes positions de la molécule.

4.5. Discussion

L'étude inédite de la molécule de Co-TPP adsorbée sur la surface propre et la surface hydrogénée de Si(100) à basse température (9 K) a permis d'identifier différentes conformations possibles ayant des propriétés électroniques intéressantes.

La première étude concernant l'adsorption de la molécule sur le Si(100) propre dévoile deux configurations principales C_2^{Si} et C_3^{Si} . Lors de l'exploration de la conformation C_2^{Si} , la molécule de Co-TPP révèle la possibilité d'engendrer une fonction bistable intramoléculaire qui est induite par des excitations électroniques. Ce processus électronique permet le basculement réversible entre la conformation initiale C_{2a}^{Si} vers les deux autres conformations C_{2b}^{Si} et C_{2c}^{Si} . Ainsi, il est crucial de comprendre le processus inhérent à ce basculement via l'interaction de la molécule avec la surface. Des travaux antérieurs réalisés dans le groupe Nanoscience Moléculaire à l'ISMO au cours de la thèse de H. Labidi⁵¹ indiquent que l'adsorption de la molécule de Ni-TPP sur la surface de Si(100) révèle une conformation C2 similaire à celle observée pour la molécule de Co-TPP (Fig. 4.19.a). Un calcul DFT réalisé sur cette conformation C2 de la molécule de Ni-TPP permet de mieux comprendre les études expérimentales réalisées et l'interaction de chaque partie de la molécule avec la surface de Si(100) (Fig. 4.19.b et 4.19.c). Cette étude antérieure montre que les deux autres groupes phényles (lobes 1 et 3) de la molécule sont en forte interaction avec la surface (Vue A de la figure 4.19.c). Tandis que les deux groupes phényles supérieur et inférieur (lobe 2 et 4) sont caractérisés par une faible interaction avec le substrat au sens d'une physisorption locale avec la surface de Si(100) (Vue latérale B de la figure 4.19.c). En effet, le groupe phényle associé au lobe 3 perd son atome d'hydrogène et s'attache perpendiculairement aux liaisons arrières de Si(100). Contrairement aux surfaces métalliques, la porphyrine de la molécule de Ni-TPP s'avère en forte interaction avec la surface de Si(100) (voir cercles rouges sur la figure 4.19.c).

Par analogie avec ces interprétations et en se basant sur nos observations expérimentales, il est possible d'émettre des hypothèses plausibles sur l'interaction de la molécule de Co-TPP dans sa conformation C_2^{Si} . Il s'avère clairement que les groupes phényles supérieur et inférieur (lobes a et c) de la molécule de Co-TPP sont physisorbés avec la surface de Si(100). Pour le groupe phényle associé au lobe b équivalent au lobe 1 de la Ni-TPP, celui-ci révèle une forte interaction au sens d'une chimisorption avec la surface de Si(100). Par ailleurs, l'interprétation de l'interaction du macrocycle porphyrine et celle du groupe phényle associé au lobe d (similaire au lobe 3 de la molécule de Ni-TPP) avec la surface semble assez délicate. En ce qui concerne le lobe central e, la spectroscopie attribuée dévoile une répartition des densités d'états spécifique à la molécule qui se caractérise par une quasi-absence de la DE dans les états occupés et la présence d'un pic fin dans les états inoccupés (Fig. 4.6). Cette particularité pourrait signifier que le macrocycle porphyrine est en faible interaction avec la surface. En comparant le spectre correspondant au lobe d avec celui obtenu sur le lobe e, on constate des ressemblances de la distribution de la densité d'état. On remarque également une chute de la densité d'états pour des tensions inférieures à -0.8 V (voir la ligne rouge en pointillés sur la figure 4.6) et un pic de densité d'états à la même énergie dans les états inoccupés ($+1.3$ V). Ceci va dans le sens d'une similitude dans la nature de leur interaction avec la surface de Si(100). Néanmoins, la possibilité que le lobe d soit chimisorbé à la surface comme dans le cas de la molécule de Ni-TPP (lobe 3) est envisageable, comme le montre la simulation DFT effectuée sur le système Ni-TPP/Si(100). Afin de résoudre cet antagonisme, il sera nécessaire de réaliser des calculs DFT et de les confronter à nos résultats expérimentaux.

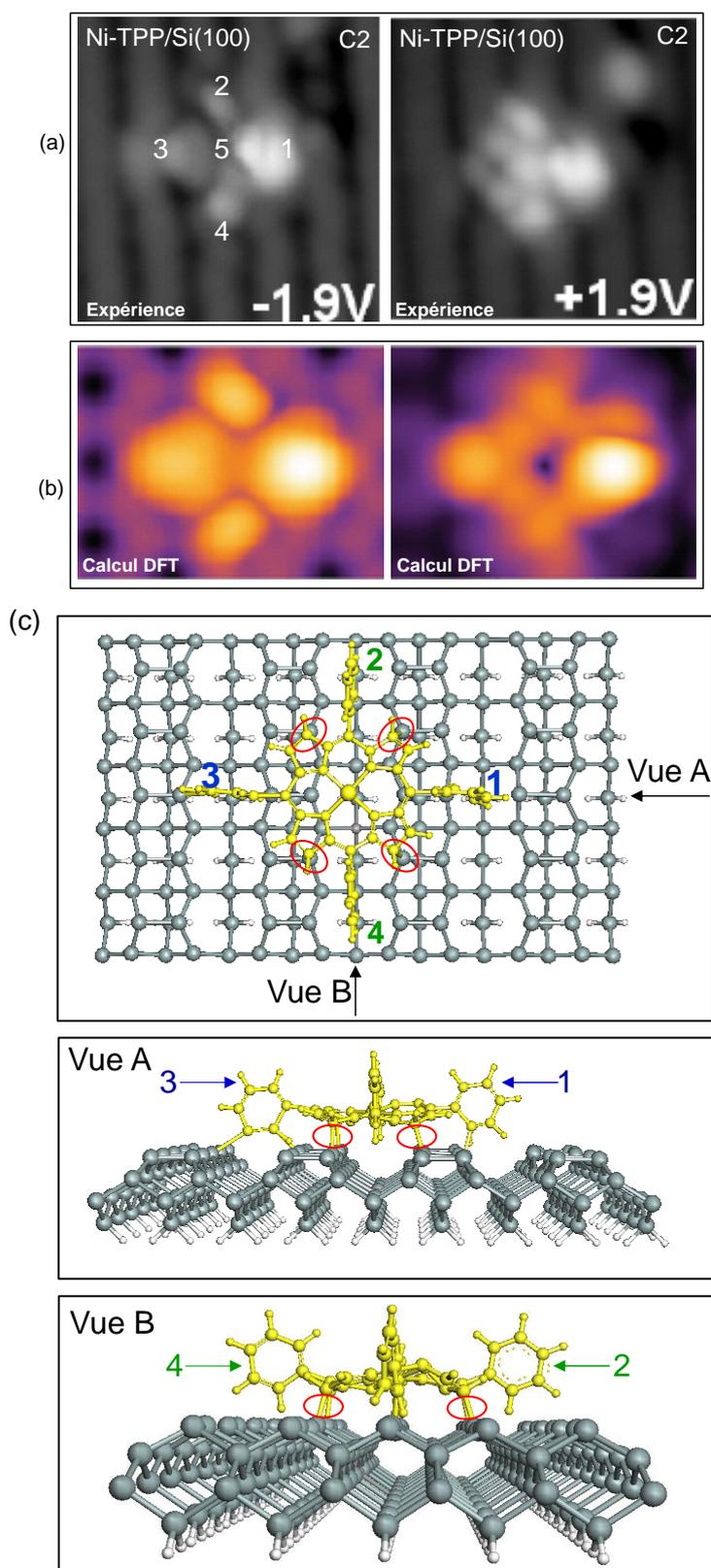


Fig. 4.19 : Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus sur la molécule de Ni-TPP adsorbée sur le silicium propre Si(100). (a) Topographies de la molécule de Ni-TPP dans sa conformation C2 dans les états occupés et inoccupés. (b) et (c) Les simulations DFT obtenues sur la conformation C2 de la molécule de Ni-TPP. Images extraites de la thèse de H. Labidi [51].

En examinant la conformation C_3^{Si} , on constate que celle-ci est une variante de la conformation C_2^{Si} (Fig. 4.12). La comparaison des études topographiques avec des mesures spectroscopiques permettent aisément d'attribuer les lobes a et c aux groupes benzéniques physisorbés avec la surface. Le benzène à droite relatif au lobe b se caractérise par une forte interaction avec la surface de Si(100). Cependant, la forme plus arrondie de ce lobe enveloppée par un halo circulaire différent de la conformation C_2^{Si} , indique que ce benzène est orienté différemment dans la conformation C_3^{Si} par rapport à la surface et au macrocycle de la porphyrine. Toutefois, il est difficile de connaître l'interaction du benzène à gauche (lobe d) avec la surface. Cette conformation possède la possibilité d'induire une perturbation de la conductance tunnel à fort courant, ce qui n'est pas le cas de la conformation C_2^{Si} . Nous discuterons plus en détails ce processus par la suite.

L'étude de l'adsorption de la molécule de Co-TPP sur la surface hydrogénée de Si(100):H permet de montrer qu'il est possible de découpler électroniquement la molécule de la surface. Dans ces conditions, la molécule de Co-TPP révèle deux conformations C_1^{SiH} et C_2^{SiH} dont les propriétés topographiques et électroniques sont importantes. A partir de l'analyse des profils des conformations C_1^{SiH} et C_2^{SiH} , il s'avère surprenant que la longueur mesurée de la molécule sur un axe (Fig. 4.13.b, Fig. 4.15.h) soit supérieure à celle calculée théoriquement ($L_{th} = 17.7 \text{ \AA}$, Fig. 4.1.b), alors qu'elle ne l'est pas sur le second axe perpendiculaire au premier. En effet, la molécule de Co-TPP adsorbée sur la surface passivée de Si:H admet une conformation C_1^{SiH} inclinée d'un angle $\sim 20^\circ$ par rapport aux lignes de dimères de Si:H, comme le montre la figure 4.20.a. De plus, cette topographie montre que les lobes a et b correspondent à des groupes phényles positionnés sur la ligne de dimères de Si:H (P_{LD} , cercles verts) et les lobes c et d sont localisés sur les lignes de liaisons arrières de Si:H (P_{LLA} , cercles bleus). Des simulations DFT^[7] réalisée sur cette conformation C_1^{SiH} (Fig. 4.20.b) permet de confirmer la position des groupes phényles relatifs aux lobes a et d. Cette simulation DFT réalisée par le groupe de Ph. Sonnet^[8] à l'IS2M de Mulhouse utilise le code VASP^[9] 52 et la méthode DFT-D⁵³ particulièrement adaptée aux systèmes présentant une physisorption car ce code prend en compte les forces de Van der Waals. Alors que la conformation de la molécule semble être reproduite sur la figure 4.20.b, on note que les phényles latéraux n'ont pas le même angle de rotation par rapport au macrocycle, ce qui peut tendre à allonger la molécule suivant un axe de symétrie et notamment celui qui est proche des lignes de dimères de Si. Ceci permet d'expliquer l'écart entre la longueur (23 Å) et la largeur (17.8 Å) mesurée sur la topographie STM de la conformation C_1^{SiH} (Fig. 4.13.b).

En ce qui concerne la conformation C_2^{SiH} , celle-ci est une variante de la conformation C_1^{SiH} et diffère principalement par son angle de rotation et la position des groupes benzéniques latéraux. La simulation DFT réalisée sur cette conformation (Fig. 4.20.d) en bon accord avec la topographie STM (Fig. 4.20.c) et dévoile que seuls les lobes b et d changent de positions et d'angle par rapport à la surface de Si:H. D'autre part, on note que sur les topographies STM les

[7] Density Functional Theory

[8] Professeur à l'Université de Haute Alsace, Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M) CNRS, 68093 Mulhouse, France

[9] Vienna Ab-initio Simulation Package, www.vasp.at

lobes a et d sont localisés sur les lignes de dimères de Si:H (voir cercles verts sur la figure 4.20.c) alors que les lobes b et c sont positionnés sur les liaisons arrières de Si:H (voir cercles bleus sur la figure 4.20.c). De la même manière que pour la configuration C_1^{SiH} , on note ici que la rotation des benzènes latéraux peut avoir une influence sur les topographies STM. D'autres calculs DFT sont en cours pour ajuster ces tendances.

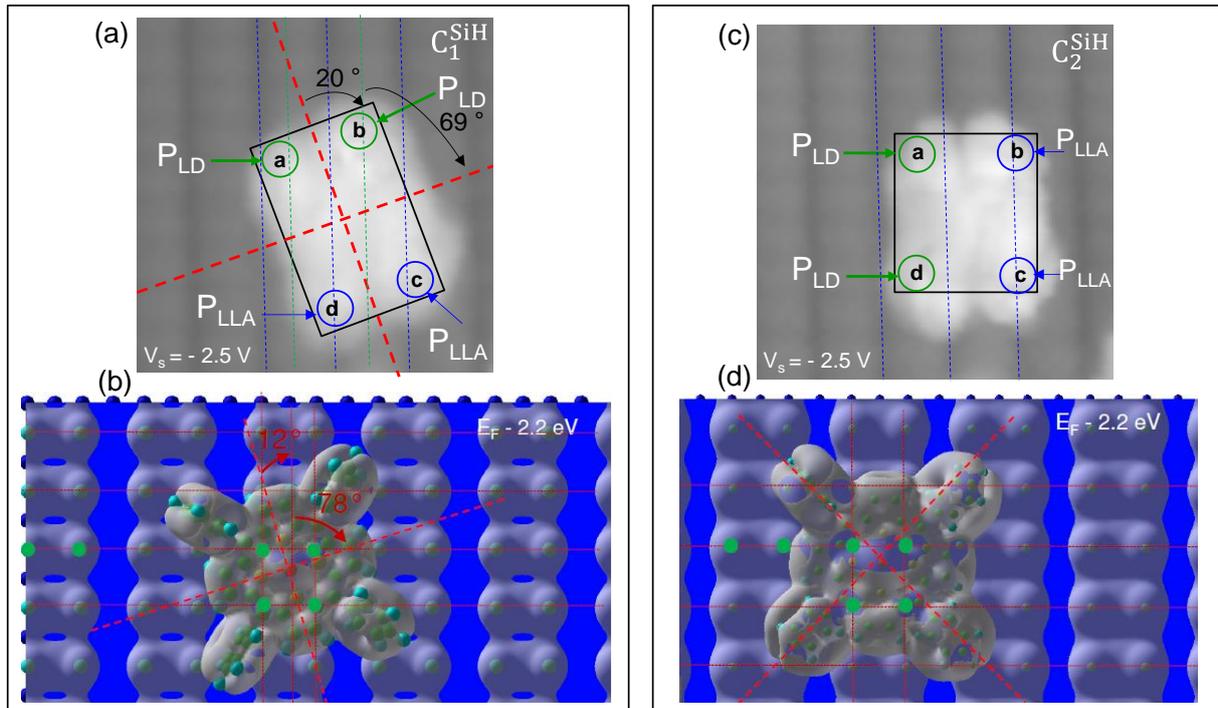


Fig. 4.20 : Résultats des calculs DFT de la molécule de Co-TPP adsorbée selon les conformations C_1^{SiH} et C_2^{SiH} sur la surface de Si(100):H. (a) et (c) ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Images STM prises comme référence des conformations C_1^{SiH} et C_2^{SiH} , respectivement ($V_s = -2.5 \text{ V}$, 0.7 pA). (b) et (d) Configurations d'adsorption obtenues à partir du calcul DFT relatives aux conformations C_1^{SiH} et C_2^{SiH} , respectivement (On représente ici les DLE pour une énergie $-2,2 \text{ eV}$ en dessous du niveau de Fermi).

De manière similaire à la conformation C_3^{Si} sur la surface propre de Si(100), l'atténuation de la conductance dans la jonction tunnel est également observée lorsque la molécule de Co-TPP est adsorbée sur la surface hydrogénée de Si(100) via la conformation C_2^{SiH} . Dans ces conditions, la jonction tunnel peut être modélisée par une double jonction soit pour la molécule partiellement découplée (i.e. la conformation C_3^{Si} sur la surface propre de Si(100)) soit pour la molécule totalement découplée de la surface (i.e. conformation C_2^{SiH} sur la surface passivée de Si(100)). La figure 4.21.a montre un diagramme général d'énergie représentatif d'une double jonction tunnel Pointe-CoTPP-Surface. La molécule de Co-TPP étant peu liée à la surface, une chute de tension apparaît entre la molécule et la surface pour des polarisations négatives de la pointe provoquant ainsi un déplacement des énergies des orbitales LUMO et HOMO de la molécule par rapport au niveau de Fermi. Dans ce cas, l'énergie de l'orbitale HOMO de la molécule peut se trouver légèrement au-dessus du niveau de Fermi de la pointe (E_{FP}) et celle de

l'orbitale LUMO légèrement au-dessous du niveau de Fermi de la surface (E_{FS}). Dans cette configuration, la modification de la conductance peut s'expliquer par un transport électronique à travers les deux jonctions : surface-molécule (SM) et molécule-pointe (MP)^{54,55}.

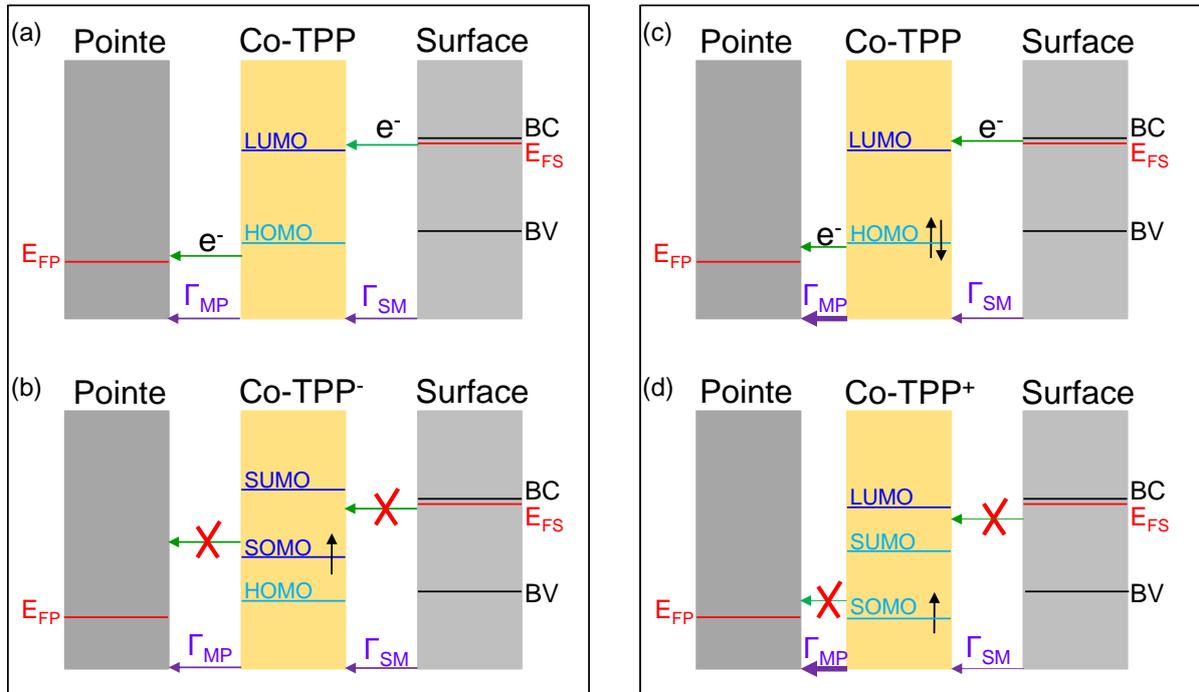


Fig. 4.21 : Diagrammes énergétiques de la double jonction tunnel Pointe-Molécule-Surface expliquant la modulation du courant tunnel.

Etant donné que les perturbations dans le courant tunnel lorsque la molécule de Co-TPP est imagée s'observent pour des tensions de surface négatives (Fig. 4.10 et 4.17), un pliage de bandes à la surface du Si(100) aura lieu⁵⁴. Dans ces conditions, un électron de la bande de conduction de la surface peut passer vers l'orbitale LUMO de la molécule de Co-TPP qui devient chargée négativement Co-TPP⁻. L'électron transmis de la surface peut être piégé dans la molécule si celui-ci y reste suffisamment longtemps ce qui modifie sa structure électronique (création d'une orbitale SOMO) et favorise un processus de type blocage de coulomb qui ferme certains canaux de conduction, comme le montre la figure 4.21.b. L'ajout d'un électron remplit partiellement l'orbitale LUMO de la molécule qui se transforme en une orbitale occupée par un seul électron (SOMO) accompagnée par une orbitale vide (SUMO)^{17,56}. Le niveau d'énergie de l'orbitale SOMO se situe plus probablement dans la bande interdite de la surface, à une énergie inférieure à celle de la LUMO de la molécule neutre. On notera que l'orbitale LUMO qui se charge le plus aisément est l'orbitale $2e_g$ de la molécule de Co-TPP et non l'orbitale a_{1g} partiellement peuplée de l'atome de Co (Cf. Fig. 4.2).

Cependant, nos observations expérimentales révèlent que l'atténuation de la conductance apparaît suite à l'augmentation du courant tunnel, c'est-à-dire lorsque la distance pointe-surface diminue (Fig. 4.10 et 4.17). Dans ce cas, c'est majoritairement la distance entre la pointe et la molécule de Co-TPP qui diminue, ce qui favorise l'accroissement du taux de

transfert Γ_{MP} des électrons tunnel de la molécule vers la pointe (Fig. 4.21.c). De ce fait, il est plus favorable d'extraire un électron de l'orbitale HOMO de la molécule vers la pointe STM impliquant la création d'un cation Co-TPP⁺ (Fig. 4.21.d). L'éjection d'un électron de l'orbitale HOMO de la molécule provoque une réorganisation électronique de sorte qu'il y ait formation d'une orbitale SOMO partiellement occupée et la création d'une orbitale inoccupée SUMO⁵⁶. Ainsi, dès la formation du cation, le transport des électrons est fortement perturbé entre la surface et la molécule de Co-TPP positivement chargée. Les observations topographiques montrent que le retour aux conditions initiales d'imagerie c'est-à-dire un courant très faible (10 pA) permet à la molécule de redevenir neutre, ce qui indique que le taux de transfert Γ_{MP} est plus grand que Γ_{SM} à fort courant (Fig. 4.21.c et 4.21.d).

Intéressons-nous maintenant à la structure électronique de la molécule de Co-TPP adsorbée sur la surface hydrogénée de Si(100):H. A partir des spectroscopies tunnel, les courbes dI/dV dévoilent un pic caractérisé par une finesse spectrale centré sur - 2.4 V et une bande spectrale démarrant à + 1.6 V. Ces densités d'états correspondent vraisemblablement aux orbitales HOMO et LUMO de la molécule, respectivement. Ceci donne une énergie HOMO-LUMO de l'ordre de 4 eV qui s'avère supérieure à celui de la molécule de Co-TPP en phase gaz (2.6 eV)^{14,28}. Afin de mieux comprendre la différence entre notre mesure et la valeur calculée, un modèle à double jonction est utilisé et présenté sur la figure 4.22. Cette fois-ci il est nécessaire de prendre en compte le potentiel chimique de la molécule de Co-TPP, noté μ_0^M . Lorsque la molécule ne possède pas de dipôle, il est positionné au milieu du gap HOMO-LUMO^{57,58,59} de la molécule et peut être considéré comme un niveau de Fermi de la molécule de sorte que sans polarisation, μ_0^M fait face au niveau de Fermi de la surface de Si (Fig. 4.22.a).

Dans notre cas, nous considérons une énergie HOMO-LUMO de ~ 2.6 eV, comme calculé en phase gaz (Fig. 4.2). Cependant, la répartition asymétrique des orbitales HOMO-LUMO de la molécule par rapport au niveau de Fermi observée sur nos spectres nous permet de suggérer que le potentiel chimique de la molécule peut être décalé d'une faible quantité $\Delta\mu$, comme le montre la figure 4.22.a. Dans ce cas, la molécule de Co-TPP possède un potentiel électrochimique μ_e^M défini par :

$$\mu_e^M = \mu_0^M + \Delta\mu \quad (4.1)$$

En l'absence d'une polarisation, le potentiel électrochimique de la molécule s'aligne avec le niveau de Fermi de la surface et celui de la pointe STM (Fig. 4.22.a).

L'application d'une tension négative $V_s = - 2.4$ V sur l'échantillon (i.e. à l'énergie pour laquelle la HOMO est observée, fig. 4.14), entraîne une différence de potentiel entre le niveau de Fermi de la pointe et celui de la surface et le potentiel électrochimique de la molécule (Fig. 4.22.b) de sorte que l'énergie de la HOMO se positionne en face du niveau de Fermi de la pointe. La différence de potentiel subi par la molécule physisorbée de Co-TPP^{59,60} est définie par γV_s , γ étant une fraction de la tension appliquée qui dépend de la nature de la constante diélectrique entre la molécule et la surface⁵⁰ et de la distance pointe-surface⁶¹. Ainsi le potentiel électrochimique de la molécule μ_e^M se décale d'une quantité γV_s égale dans ce cas à 0.85 eV pour $V_s = - 2.4$ V, comme le montre la figure 4.22.b. A partir du diagramme énergétique de la figure 4.22.b, on peut observer que pour $V_s = - 2.4$ V, la LUMO se trouve à une énergie très proche du niveau de Fermi de la surface ($\sim + 0.25$ V). Dans cette configuration, les électrons

de la surface peuvent potentiellement transiter dans la molécule par la queue de la LUMO ce qui permet de la charger négativement. Dans ces conditions, un pliage de bandes induit à la surface du Si(100):H peut avoir lieu ce qui favorise le passage des électrons de la surface vers la LUMO. Ainsi on se trouve dans des conditions similaires à la figure 4.21.b.

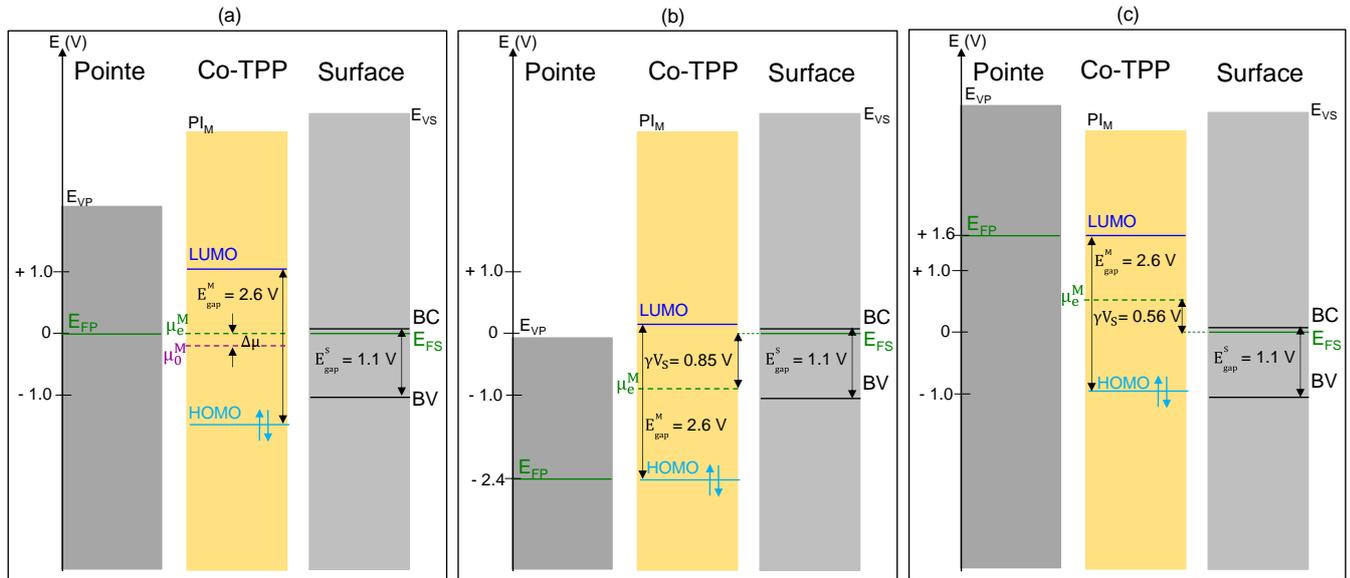


Fig. 4.22 : Modélisation de la double jonction tunnel Pointe-Co-TPP-Surface en absence d'une polarisation (a) et en appliquant soit (b) une tension négative ($V_s = -2.4$ V) soit (c) une tension positive ($V_s = +1.6$ V).

Si l'on applique maintenant une tension positive $V_s = +1.6$ V sur l'échantillon, le niveau d'énergie de la LUMO glisse pour s'aligner avec celui du niveau de Fermi de la pointe E_{FP} , comme illustré par la figure 4.22.c. De même, le potentiel chimique de la molécule μ_e^M se déplace d'une quantité γV_s estimée à 0.56 eV. Dans ce cas, le niveau d'énergie de la HOMO se trouve à une énergie de -1.0 V par rapport au niveau de Fermi de Si E_{FS} . Cette modélisation nous permet d'estimer le potentiel électrochimique de la molécule de Co-TPP ($\Delta\mu = 0.25$ eV).

Ainsi, cette modélisation de la double jonction tunnel permet d'aboutir à une énergie effective HOMO-LUMO de la molécule de l'ordre de 2.6 eV, alors qu'elle est mesurée ~ 4.0 eV et elle reproduit l'asymétrie des niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO, comme observé sur les courbes dI/dV expérimentales. Nous avons négligé ici la diminution de l'énergie HOMO-LUMO estimé en phase gazeuse dû à la présence de la surface et qui correspond à une partie de potentiel d'ionisation de la molécule.

4.6. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent l'interaction de la molécule de Co-TPP avec deux types de surfaces : la surface propre de Si(100) et la surface hydrogénée de Si(100) à basse température (9 K).

L'étude de la molécule adsorbée sur le Si(100) propre a permis d'identifier différentes conformations d'adsorption notées C_1^{Si} , C_2^{Si} et C_3^{Si} . L'interaction de la molécule avec cette surface est caractérisée en détails à travers une étude topographique et spectroscopique pour les deux conformations principales C_2^{Si} et C_3^{Si} . L'étude de la première conformation C_2^{Si} a permis d'activer une fonction bistable intramoléculaire. Ce bistable est identifié par la conformation principale C_{2a}^{Si} et deux autres conformations secondaires C_{2b}^{Si} et C_{2c}^{Si} . Le basculement entre ces différentes conformations est activé via l'imagerie à différentes tensions négatives et positives. L'application d'excitations électroniques sur les quatre groupes benzéniques relatifs aux différentes configurations a permis également d'engendrer cette bistabilité intramoléculaire. Il a été intéressant, au cours de ces travaux de comparer les similitudes et les différences de conformations d'adsorption de la molécule de Co-TPP avec celle de la Ni-TPP qui a été étudiée lors d'une thèse précédente. Cette comparaison combinée aux mesures de spectroscopies tunnel réalisées sur la conformation C_2^{Si} a permis de constater que les groupes phényles supérieur et inférieur de la molécule sont physisorbés avec la surface de Si(100).

La deuxième conformation étudiée dans ce chapitre, baptisée C_3^{Si} , est une variante de la conformation C_2^{Si} . Cette conformation s'est avérée intéressante car elle montre un découplage électronique entre molécule et surface sensiblement différent de la conformation précédente. Les parties physisorbées de la molécule en conformation C_3^{Si} révèlent une interaction avec le courant tunnel particulière provoquant une chute locale de la conductance dans la jonction tunnel.

La seconde partie de ce chapitre relative à l'étude de la molécule de Co-TPP sur la surface hydrogénée de Si(100) a permis d'identifier deux conformations notées C_1^{SiH} et C_2^{SiH} . La surface passivée de Si(100):H permet de découpler électroniquement l'ensemble de la molécule du substrat. La première conformation C_1^{SiH} peut changer de conformation vers la conformation C_2^{SiH} . De plus, l'étude spectroscopique de la conformation C_1^{SiH} a permis d'identifier les orbitales HOMO et LUMO de la molécule de Co-TPP. D'autre part, la conformation C_2^{SiH} montre les mêmes aspects dynamiques de perturbation électronique du courant tunnel que ceux observés sur certaines parties de la configuration. Ainsi, ces phénomènes de chute de conductance dans la jonction tunnel semblent être une bonne signature du caractère physisorbé de l'adsorbat (ou d'une partie de celui-ci) permettant d'obtenir de nouvelles informations sur les propriétés des molécules étudiées.

Ce processus électronique observé sur la molécule de Co-TPP complètement découplée de la surface (Co-TPP/Si:H) et aussi sur la molécule partiellement découplée (Co-TPP/Si) est modélisé par une double jonction tunnel montrant que la molécule de Co-TPP est soit partiellement, soit entièrement physisorbée en fonction du type de substrat.

Bibliographie du chapitre 4

- ¹ X. Duan, Y. Huang, and C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2**, 487 (2002)
- ² S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornill, J. –L. Brédas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegard, and T. Bjernholm, *Nature* **425**, 698 (2003)
- ³ C. Li, W. Fan, B. Lei, D. Zhang, S. Han, T. Tang, X. Liu, Z. Liu, S. Asano, M. Meyyappan, J. Han, and C. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1949 (2004)
- ⁴ C. Li, J. Ly, B. Lei, W. Fan, D. Zhang, J. Han, M. Meyyappan, M. Thompson, and C. Zhou, *J. Phys. Chem. B* **108**, 9646 (2009)
- ⁵ C. Y. Hsieh, Y. P. Shim, M. Korkusinski, and P. Hawrylak, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 114501 (2012)
- ⁶ U. G. E. Perera, F. Ample, H. Kersel, Y. Zhang, G. Vives, J. Echeverria, M. Grisolia, G. Rapenne, C. Joachim, and S-W. Hla, *Nature Nanotechnology* **8**, 46 (2013)
- ⁷ J. R. Reimers, T. X. Lü, M. J. Crossley, and N. S. Hush, *Nanotechnology* **7**, 424 (1996)
- ⁸ L. R. Milgrom. *'The Colours of life: An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds.'* Oxford University Press, (1997)
- ⁹ K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, *'ThePorphyrin Handbook'*. Academic Press, (1999)
- ¹⁰ A. W. –Bargioni, W. Auwäter, F. Klappenberger, J. Reichert, S. Lefrançois, Th. Strunskus, C. Wöll, A. Schiffrin, Y. Pannec, and J. V. Barth, *Chem. Phys. Chem.* **9**, 89 (2008)
- ¹¹ M. Jurow, A. E. Schuckman, J. D. Batteas, and C. M. Drain, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2297 (2010)
- ¹² F. Nishiyama, T. Yokoyama, T. Kamikado, S. Yokoyama, and Mashiko, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 253113 (2006)
- ¹³ C. J. Medforth, Z. Wang, K. E. Martin, Y. Song, J. L. Jacobsen, and J. A. Shelnutt, *Chem. Com.* 7261 (2009)
- ¹⁴ M. –S. Liao, and S. Scheiner, *J. Appl. Chem. Phys.* **117**, 205 (2002)
- ¹⁵ F. Buchner, K. –G. Warnick, Th. Wölfle, A. Görling, H. –P. Steinrück, W. Hieringer, and H. Marbach, *J. Phys. Chem. C* **113**, 16450 (2009)
- ¹⁶ J. B. Maddox, U. Harbola, K. Maylor, and S. Mukamel, *J. Phys. Chem. C* **111**, 9516 (2007)
- ¹⁷ S. W. Wu, N. Ogawa, G. V. Nazin, and W. Ho, *The J. Phys. Chem. C.***112**, 5241 (2008)
- ¹⁸ K. M. Roth, A. A. Yasseri, Z. Liu, R. B. Dabke, V. Malinovskii, K. –H. Schweikart, L. Yu, H. Tiznado, F. Zaera, J. S. Lindsey, W. G. Kuhr, and D. F. Bocian, *JACS* **125**, 505 (2003)
- ¹⁹ Q. Li, G. Mathur, S. Gowda, S. Surthi, Q. Zhao, L. Yu, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, and V. Misra, *Adv. Mater.* **16**, 133 (2004)
- ²⁰ Z. Liu, A. A. Yasseri, J. S. Lindsay, and D. F. Bocian, *Science* **302**, 1543 (2003)
- ²¹ C. Wäckerlin, D. Chylarecka, A. Kleibert, K. Müller, C. Lacovita, F. Nolting, T. A. Jung, and N. Ballav, *Nature Communications* **1:61** DOI: 10.1038 (2010)
- ²² L. S. Mende, W. M. Campbell, Q. Wang, K. W. Jolley, D. L. Officer, Md. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 1253 (2005)

- ²³ W. Deng, and K. W. Hipps, *J. Phys. Chem. B* **107**, 10736 (2003)
- ²⁴ X. Zhang, E. C. Wasinger, A. Z. Muresan, K. Attenkofer, G. Jennings, J. S. Lindsey, and L. X. Chen, *J. Phys. Chem. A* **111**, 11736 (2007)
- ²⁵ P. Mroz, J. Bhaumik, D. K. Dogutan, Z. Aly, Z. Kamal, L. Khalid, H. L. Kee, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, and M. R. Hamblin, *Cancer Lett.* **282**, 63 (2009)
- ²⁶ T. Lukasczyk, K. Flechtner, L. R. Merte, N. Jux, F. Maier, J. Michael, and H. P. Steinrück, *J. Phys. Chem. C* **111**, 3090 (2007)
- ²⁷ W. Auwärter, K. Seufert, F. Klappenberger, J. Reichert, A. Weber-Bargioni, A. Verdini, D. Cvetko, M. Dell'Angela, L. Floreano, A. Cossaro, G. Bavadek, A. Morgante, A. P. Seitsonen, and J. V. Barth, *Phys. Rev. B* **81**, 245403 (2010)
- ²⁸ M. –S. Liao, J. D. Watts, J. D. Watts, and M. –J. Huang, *J. Phys. Chem. A* **109**, 11996 (2005)
- ²⁹ L. Scudiero, D. E. Barlow, and K. W. Hipps, *J. Phys. Chem. B* **104**, 11899 (2000)
- ³⁰ Z. Y. Yang, and C. Durkan, *Surface Science* **604**, 660 (2010)
- ³¹ K. Seufert, M. –L. Bocquet, W. Auwärter, A. W. Bargioni, J. Reichert, N. Lorente, and J. V. Barth, *Nature Chemistry* **3**, 114 (2011)
- ³² V. C. Zoldan, R. Faccio, C. Gao, and A. A. Pasa, *J. Phys. Chem. C* **117**, 15984 (2013)
- ³³ A. Bellec, F. Ample, D. Riedel, G. Dujardin and C. Joachim, *Nano Lett.* **9**, 144 (2009)
- ³⁴ M. Gamboa, M. Campos, and L. A. Torres, *J. Chem. Thermodynamics* **42**, 666 (2010)
- ³⁵ H. Okada, Y. Fujimoto, K. Endo, K. Hirose, and Y. Mori, *Phys. Rev. B* **63**, 195324 (2001)
- ³⁶ M. Dubois, L. Perdigo, C. Delerue, G. Allan, B. Grandidier, D. Deresmes, and D. Stiévenard, *Phys. Rev. B* **71**, 165322 (2005)
- ³⁷ Ph. Donovan, A. Robin, M. S. Dyer, M. Persson, and R. Raval, *Chem. Eur. J.* **16**, 11641 (2010)
- ³⁸ X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 206102 (2004)
- ³⁹ H. J. Lee, J. H. Lee, and W. Ho, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 971 (2005)
- ⁴⁰ A. M. P. Sena, V. Brazdova, and D. R. Bowler, *Phys. Rev. B* **79**, 245404 (2009)
- ⁴¹ G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, and R. A. Wolkow, *Nature* **406**, **48** (2000)
- ⁴² Md. Z. Hossain, H. S. Kato, and M. Kawai, *J. Phys. Chem. B* **109**, 23129 (2005)
- ⁴³ R. Basu, N. P. Guisinger, M. E. Greene, and M. C. Hersam, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2619 (2004)
- ⁴⁴ P. G. Piva, G. A. Dilabio, J. L. Pitters, J. Zikovskiy, M. Rezeq, S. Dogel, W. A. Hofer, R. A. Wolkow, *Nature* **435**, 658 (2005)
- ⁴⁵ Md. Z. Hossain, H. S. Kato, and M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 11518 (2008)
- ⁴⁶ Md. Z. Hossain, R. S. Dasanayake-Aluthge, T. Minato, H. S. Kato, and M. Kawai, *J. Chem. C* **117**, 270 (2013)
- ⁴⁷ J. H. Choi, and J. H. Cho, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 246101 (2007)
- ⁴⁸ A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, and Ph. Sonnet, *Phys. Rev. B* **80**, 245434 (2009)

- ⁴⁹ J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon and C. Joachim, Phys. Rev. Lett. **94**, 026803 (2005)
- ⁵⁰ G. Mikaelian, N. Ogawa, X. W. Tu, and W. Ho, J. Chem. Phys. **124**, 131101 (2006)
- ⁵¹ Thèse de Hatem Labidi : '*Manipulations électroniquement induites de molécules individuelles à la surface de semi-conducteurs : vers les dispositifs bi-moléculaires*' Université Paris Sud (2011)
- ⁵² G. Kresse, and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996)
- ⁵³ K. Boukari, E. Duverger, L. Stauffer, and Ph. Sonnet, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 12164 (2014)
- ⁵⁴ S. M. Sze, '*Physics of Semiconductors Devices*'. John Wiley and Sons, (1981)
- ⁵⁵ W. E. Dahlke, and S. M. Sze, Solid State Electronics, **10**, 865 (1967)
- ⁵⁶ J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. Olsson, and M. Perrson, Science **312**, 1196 (2006)
- ⁵⁷ B. Li, C. Zeng, J. Zhao, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, J. Chem. Phys. **124**, 064709 (2006)
- ⁵⁸ R. Stadler, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. B **74**, 161405 (2006)
- ⁵⁹ H. Labidi, PH. Sonnet, and D. Riedel, J. Phys. Chem. C **117**, 13663 (2013)
- ⁶⁰ N. P. Guisinger, N. L. Yoder, and M. C. Hersam, PNAS **102**, 8838 (2005)
- ⁶¹ I. F. -Torrente, D. K. -Lorenzo, A. Strozecka, K. J. Franke, and J. I. Pascual, Phys. Rev. Lett. **108**, 036801 (2012)

Chapitre 5

Etude de la fabrication de lignes déshydrogénées sur Si(100):H à basse température (9 K)

5.1. Introduction

Dans le cadre de notre étude, nous recherchons un moyen d'obtenir un environnement propice à l'assemblage de molécules comme indiqué dans le schéma de principe de la figure 1 décrite dans l'introduction. La croissance de plots métalliques individuels de taille contrôlée sur la surface du Si(100) a été démontrée dans le chapitre 3 de ce manuscrit en utilisant les siliciures de cobalt. Afin de découpler électriquement les molécules du substrat de silicium, nous avons vu dans le chapitre 4 qu'une des pistes envisageable pour atteindre ce but est de passiver la surface de Si(100) par des atomes d'hydrogène¹. Puis, afin de permettre la connexion entre deux sites moléculaires, il est possible d'envisager de placer des ponts moléculaires judicieusement choisis entre les sites moléculaires 'actifs'. Il a été montré depuis plusieurs années que la surface du Si(100):H se prête bien à la formation de liaisons pendantes grâce au contrôle spatial précis de la désorption d'atomes d'hydrogènes^{1,2}. L'étude de la formation et des propriétés des liaisons pendantes sur le Si(100) ont fait l'objet de nombreuses publications ces 20 dernières années, ne cessant de nourrir l'intérêt des scientifiques^{3,4,5,6,7,8,9}. En effet, il a été montré que des lignes continues d'atomes de Si déshydrogénées peuvent montrer des propriétés électroniques particulières suivant la concentration de dopant et l'orientation des dimères qui est souvent à l'origine d'une ouverture de gap¹⁰. Plus récemment, il a été montré que des structures déshydrogénées périodiquement espacées permettent la formation de densité de charge (DC) similaire à des orbitales dites à « faible énergie de liaison » (low binding energy) par couplage électronique entre atomes de silicium⁷. Malgré de nombreux travaux récents traitant des propriétés électroniques de ces diverses structures déshydrogénées, leur compréhension n'est à ce jour pas complète.

Les propriétés électroniques de ces liaisons pendantes sont très particulières et offrent de multiples perspectives afin de les utiliser comme lignes conductrices. Par exemple, l'étude théorique de Doumergue et al.¹¹ permet de décrire le transport électronique entre deux électrodes en or connectées par des lignes atomiques fabriquées sur la surface hydrogénée de Si(100):H. Plus récemment, une étude expérimentale explore l'interface entre un plot de siliciure de titane TiSi₂ et des liaisons pendantes¹². L'étude montre la variation de la charge de la liaison pendante en fonction de sa distance par rapport au plot de TiSi₂. D'autres recherches s'intéressent à la fabrication de lignes formées par des petites molécules de styrène adsorbées sur Si(100):H par réaction radicalaire en chaîne^{13,14,15}. Ces structures moléculaires dévoilent des propriétés électroniques favorables à l'ouverture de nouveaux canaux de conduction.

Aux vues de ces travaux et en cohérence avec notre projet, nous avons étudié différentes structures déshydrogénées formées par le STM sur le Si(100):H afin d'apporter une solution à la formation de ponts moléculaires entre deux molécules.

Les processus de passivation de la surface de silicium Si(100)-2x1 par hydrogène ont passionné depuis des décennies les chercheurs de tous domaines^{16,17}. En effet, ce procédé a été introduit dans diverses applications technologiques telles que la fabrication des transistors MOSFET^{18,19}, la production des cellules solaires photovoltaïques²⁰ et l'électronique moléculaire^{1,16}. L'étude fondamentale de ces surfaces passivées est aujourd'hui principalement réalisée grâce à l'avènement de la technique STM^{16,21}. A titre d'exemple, il a été possible de caractériser la structure électronique des différentes reconstructions de la surface après sa passivation^{8,22}, la réactivité de la surface du Si(100):H à l'échelle atomique²³ ainsi que la physisorption des molécules adsorbées¹. De plus, la pointe STM via des processus électroniques, permet la désorption locale d'atomes d'hydrogène^{24,25,26} ce qui offre une alternative intéressante à la formation de futurs dispositifs nanoélectroniques²⁷. Cette rupture de la liaison Si:H par la désorption d'un unique atome d'hydrogène implique la création d'une liaison pendante sur l'atome de silicium. Il a été plusieurs fois démontré que l'énergie de cette liaison se situe dans la bande interdite de surface du Si(100) où l'on note l'absence d'autres états de surface délocalisés²⁴. En conséquence l'état de la liaison pendante est spatialement très localisé et il est énergétiquement faiblement couplé à d'autres états électroniques de surface. Dans cette situation, la liaison pendante (LP) révèle trois états de charge possibles qui dépendent essentiellement du type et de la concentration du dopant du substrat. L'état neutre d'une liaison pendante est généralement présent dans le cas d'un substrat de type *n* faiblement dopé³ (concentration du dopant $\sim 5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Par ailleurs un substrat de Si(100) type *n* fortement dopé (concentration du dopant $\sim 5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$) montre une liaison pendante avec une charge négative stable^{3,9,28,29}. Cette charge négative provoque une légère courbure de bande locale. Récemment, Bellec et al.³⁰ montrent qu'en variant le champ électrique entre la pointe et la surface de Si(100):H dopé au bore (type *p*), la charge et la décharge d'une liaison pendante peuvent être contrôlées. En revanche, lorsque plusieurs LP sont créées proches l'une de l'autre, certaines interactions entre LP peuvent être exploitées. Différents modèles tentent d'expliquer les phénomènes mis en jeu dans ce contexte. Dans la littérature, des études faites à température ambiante par Haider et al.³ montrent que la liaison pendante sur une surface de Si(100) hydrogénée fortement dopée de type *n* et initialement chargées négativement. Lorsque ces LPs sont rapprochées l'une de l'autre, celles-ci se couplent en donnant lieu à des interactions de type répulsion Coulombienne. Celles-ci se traduisent par une éjection d'une partie de la charge des LPs voisines. Bien que les liaisons pendantes interagissent entre elles électroniquement, l'apparition de DC partielle³ entre les LPs reste invisible sur les topographies STM à température ambiante. Néanmoins, d'autres études récentes⁷ réalisées à 77 K sur le même type de surface (i.e. n-Si(100):H) et avec la même concentration de dopants, montrent la présence de densités de charge supplémentaires entre les LPs. Dans leurs travaux, Schofield et al.⁷ montrent que les orbitales de couplage entre les LPs ne sont observées que pour certaines conditions d'imagerie. Nos travaux ont montré des résultats différents lorsque les LPs sont fabriquées sur une surface de Si(100):H fortement dopée de type *n* et à 9 K. Ainsi, nous avons souhaité approfondir la compréhension de ces phénomènes.

Ce chapitre est consacré à l'étude des lignes déshydrogénées sur Si(100):H par STM à 9 K. Il est axé sur la comparaison des propriétés électroniques entre lignes de LPs orientées parallèles et perpendiculaires aux lignes de dimères de Si(100):H. Ces deux types de

configurations permettent de discuter et de comparer en fonction de leur longueur leurs propriétés électroniques.

5.2. Etude d'une liaison pendante sur Si(100):H

5.2.1. Etude topographique

La figure 5.1.a présente une topographie STM dans les états inoccupés de la surface de Si(100):H avec plusieurs LPs natives. Ces LPs sont caractérisées par un point central brillant entouré par un contour sombre. Chacune de ces structures correspond à une désorption locale d'un atome d'hydrogène et donc à une liaison pendante.

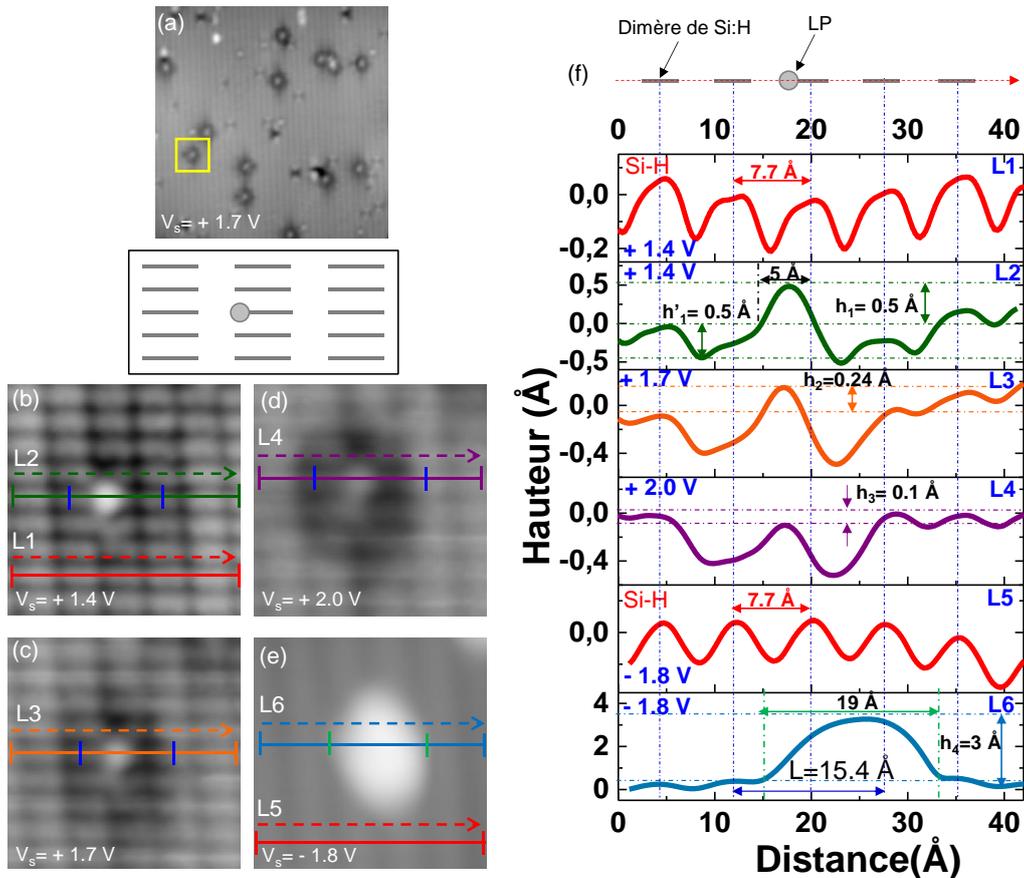


Fig. 5.1 : ($33.9 \times 33.9 \text{ nm}^2$) Topographie STM des états inoccupés ($V_s = + 1.7 \text{ V}$) de la surface de Si(100):H. ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographies STM d'une liaison pendante native dans les états inoccupés (b) $V_s = + 1.4 \text{ V}$, (c) $V_s = + 1.8 \text{ V}$ et (d) $V_s = + 2.0 \text{ V}$. (e) ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographie STM d'une liaison pendante native dans les états occupés. (f) Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la liaison pendante par rapport à la surface de Si(100). Paramètres topographiques : 47 pA .

En examinant une de ces LPs (cadre jaune de la figure 5.1.a) de plus près, on remarque sur les topographies STM en tensions positives (états inoccupés), qu'elle apparaît comme une petite protubérance blanche positionnée sur un côté du dimère et entourée par un halo noir (cf. Fig. 5.1.b, c et d). La figure 5.1.f permet de vérifier la position relative de la LP à partir des

profils tracés perpendiculairement aux lignes de dimères de Si:H. On peut clairement voir que les profils mesurés à tensions positives, suivant les directions L2, L3 et L4, montrent des pics qui se superposent à la position de la LP. La comparaison de ces profils avec celui réalisé sur la surface de Si:H ($V_s > 0$, ligne rouge L1) confère que la LP est positionnée du côté gauche du dimère qui la supporte. L'imagerie à des tensions de surface négatives (Fig. 5.1.e) est caractérisée par une large protubérance blanche positionnée sur l'un des côtés de la rangée de dimères. La comparaison du profil réalisé sur la topographie de la figure 5.1.e (ligne L6 bleue de la figure 5.1.e) avec celui de la surface de Si:H (ligne L5 de la figure 5.1.e), montre que la liaison pendante se situe également sur la gauche de la ligne de dimères de Si:H. Les différents profils de la figure 5.1.f permettent de donner les hauteurs apparentes de la liaison pendante à différentes tensions d'imagerie par rapport à la surface de Si:H. On note que lorsque la tension d'imagerie des états inoccupés augmente de + 1.4 V à + 2.0 V, la hauteur apparente de la LP décroît de 0.5 Å à 0.1 Å. Par ailleurs, la hauteur de la LP dans les états occupés est plus élevée et est de l'ordre de 3 Å.

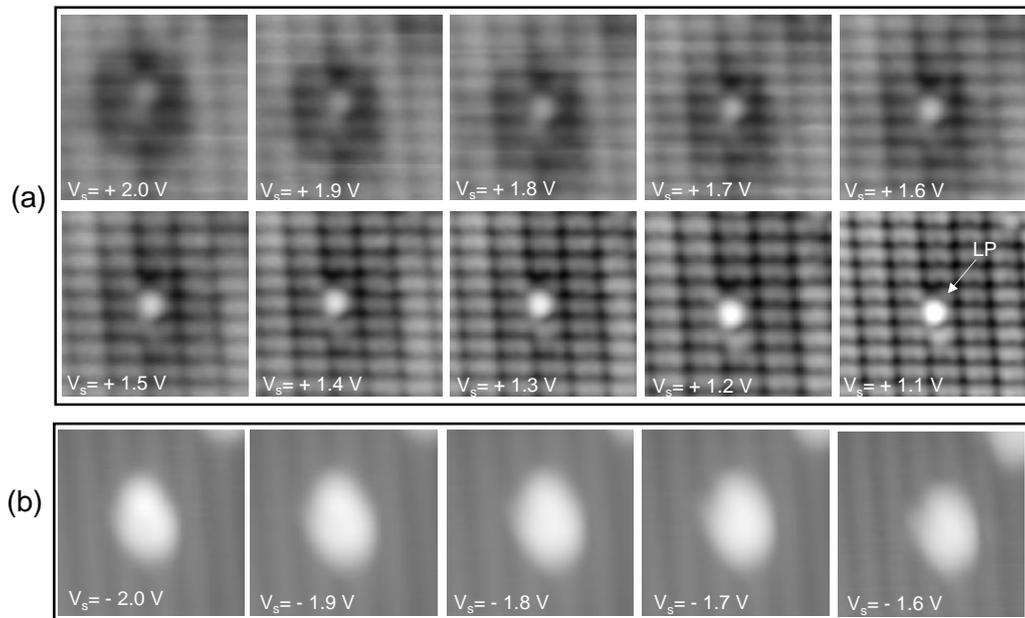


Fig. 5.2 : Evolution de la topographie de la liaison pendante en fonction de la tension d'imagerie dans (a) les états inoccupés et (b) les états occupés. Paramètres topographiques : ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) et 47 pA.

L'étude topographique de la liaison pendante à différentes tensions d'imagerie est décrite par la figure 5.2. On constate tout d'abord des différences notables dans les topographies STM des états inoccupés (Fig. 5.2.a) alors que les topographies dans les états occupés sont toutes très similaires (Fig. 5.2.b). Sur les topographies STM des états inoccupés, on note que pour $V_s = + 2.0 \text{ V}$, le halo noir apparaît large et le point central de la LP est d'un niveau de gris similaire à la surface du Si:H aux alentours. Une diminution graduelle par pas de 100 mV de la tension d'imagerie montre une atténuation progressive du halo noir jusqu'à quasiment disparaître au voisinage de + 1.1 V. D'autre part, la densité d'état centrale, qui est clairement localisée à gauche du dimère de Si:H devient une protubérance blanche et brillante. Cette série de topographies STM des états inoccupés est caractéristique pour un dopage de type n à cette

concentration et reflète la présence d'une charge négative dans la LP³⁰. L'électron supplémentaire localisé dans la LP afin de stabiliser le radical formé par l'orbitale 3p_z partiellement remplie de l'atome de Si est souvent considérée à l'origine de ce halo noir observé pour les tensions positives. Mais comme nous le voyons ici, suivant les conditions d'imagerie, ce halo sombre n'est pas toujours observé. Nous noterons ainsi l'importance du changement de l'intensité de la DC de la zone du halo et la partie centrale de la LP : lorsque le halo est fort (+ 2.0 V), la LP apparaît de faible intensité. Lorsque la LP apparaît très intense (+ 1.1 V) le halo n'est plus visible. Cette observation semble indiquer que lorsque la tension d'imagerie est relativement faible, la LP n'est plus chargée négativement, ce qui est à l'encontre de ce qui a été évoqué précédemment. Il apparaît dès lors un autre paradoxe, celui de la présence de la LP pour des tensions d'imagerie variant de + 1.1 V à + 2.0 V alors que plusieurs travaux relatent la présence d'un état LP dans le gap de surface du Si:H⁹. Nous discuterons cela en détail à la fin de ce chapitre.

Par ailleurs, la variation de la tension d'imagerie dans les états occupés dévoile une stabilité de la configuration de la liaison pendante (Fig. 5.2.b). Ces états sont caractérisés par une protubérance blanche de largeur constante $\sim 19 \text{ \AA}$, comme le montre le profil bleu de la figure 5.1.f. Il est important de noter que la répartition spatiale de la LP dans les états pleins s'avère plus large que celle dans les états vides. Des travaux récents réalisés dans le groupe montrent que la LP n'est pas observée dans les états occupés mais que ce sont les états des liaisons arrières du Si qui porte la LP qui sont observés lors des topographies STM. Il sera intéressant de considérer la possibilité qu'une telle situation puisse avoir lieu également lors de l'observation des états inoccupés.

5.2.2. Structure électronique d'une liaison pendante

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques de la LP, il est adéquat de réaliser des mesures spectroscopiques sur celle-ci et son entourage. Plusieurs points équidistants de spectroscopie tunnel ont été réalisés en partant de la surface du Si:H (point 1 sur la figure 5.3.a) jusqu'à l'extrémité de la protubérance de la LP (point 10 de la figure 5.3.a) pour des tensions variant entre $- 2.0 \text{ V}$ et $+ 2.0 \text{ V}$. Ces points de spectroscopies ont été reportés sur la topographie STM des états occupés (Fig. 5.3.b) pour comparaison. Les courbes spectroscopiques sont classées en deux couleurs différentes. La première catégorie (rouge), numérotée de 1 à 5, regroupe toutes les mesures réalisées sur la surface Si(100):H. Les quatre premières courbes révèlent les états caractéristiques de la surface hydrogénée de Si:H en conformité avec ce qui est largement décrit dans la littérature⁹. On note la disparition des pics correspondant aux orbitales π et π^* et ainsi une augmentation de la bande interdite de surface. On notera que ces spectroscopies effectuées à différentes hauteurs pointe-surface ne présentent pas de différences notables sur la position des pics de la densité d'états (DE). La mesure effectuée au point 5 montre une légère élévation dans les états occupés autour de $- 1.3 \text{ V}$. Puisque le point 5 est à la limite entre la surface du Si:H et la LP, alors cette DE provient des contributions combinées des états de la surface de Si:H et ceux de la LP.

La deuxième classe, numérotée de 6 à 10 est constituée des courbes de couleurs bleues réalisés sur le halo noir et la protubérance blanche de la LP. Ces courbes dI/dV présentent deux pics fins de DE distincts centrés sur ~ -1.7 V et ~ -1.2 V.

Le premier pic (~ -1.7 V) montre une intensité plus importante que le deuxième (~ -1.2 V). Ces tendances sont cohérentes avec l'étude topographique dans les états occupés de la liaison pendante qui paraissent très brillants. Puisque les mesures sur la LP correspondent à la position des densités d'états du Si nu (localement), il est intéressant de les comparer à celles réalisées sur la surface propre de Si(100). En se basant sur l'expérience³¹ et la théorie³², on constate que ces pics fins correspondent à la gamme d'énergie des orbitales σ et π du Si(100) propre. En effet, le pic centré ~ -1.7 V a une énergie comparable à celle de l'orbitale σ et le deuxième pic observé à une énergie ~ -1.2 V appartient à l'intervalle d'énergie affectée à l'orbitale π de la surface propre de Si(100). Il est important de noter l'absence de pics de DE pour les états inoccupés. Ce résultat est sensiblement différent de celui décrit par Bellec et al.⁹ dans lequel la densité d'états dans les états inoccupés est observée à partir de + 1.2 V et est affectée à l'orbitale σ^* . L'absence de pic fin de DE par rapport au travail de Bellec et al.⁹ peut s'expliquer par un état de pointe lors de leurs travaux ne permettant pas de résoudre cette finesse spectrale.

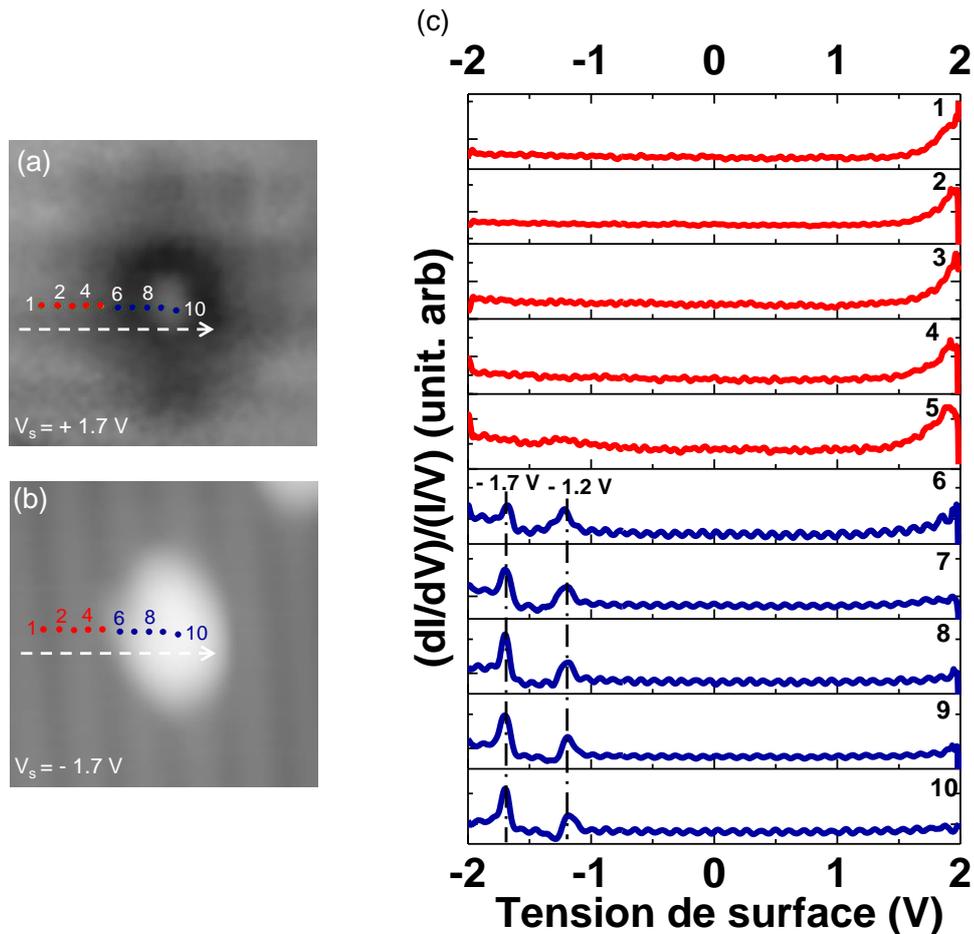


Fig. 5.3 : Topographies STM d'une liaison pendante dans (a) les états inoccupés ($V_s = +1.7$ V) et (b) les états occupés ($V_s = -1.7$ V). (c) Spectroscopie tunnel réalisée sur la surface de Si:H (courbes rouges) et sur la liaison pendante (courbes bleues). Paramètres topographiques : $(6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2)$ et 47 pA.

Dans le présent travail, nous avons effectué une série de mesures (point 1 à 10) à travers la LP. La spectroscopie tunnel peut être sensible à la hauteur pointe surface (voir *chapitre 1*) et notamment sur l'apparition (ou non) de certaines bandes dont la DE est relativement faible en fonction de cette hauteur. C'est souvent le cas expérimental pour la mesure des densités d'états à l'énergie des orbitales π^* qui sont connues pour avoir des DE plus faibles par rapport à celles des orbitales σ^* . Il est important de noter qu'entre chaque point de mesure, la boucle de rétroaction est refermée afin que la pointe du STM retrouve sa distance de consigne avec la surface ce qui entraîne des hauteurs de mesures spectroscopiques largement différentes. Ainsi, pour un même couple de consigne courant-tension, la variation de hauteur relative initiale (avant celle imposée en boucle de rétroaction ouverte pendant la mesure avec changement de hauteur) ne sera pas la même entre le point 1 qui est localisé sur le Si:H et celle du point 6 qui est localisé sur le halo sombre. Les profils de la figure 5.1.f nous informent sur ces légères variations de hauteur relative. On note que la hauteur relative entre la surface de Si:H et le halo est de l'ordre de 0.4 Å alors qu'il est de 0.3 Å sur le centre de la LP à $V_s = + 1.7$ V. Ceci a pour effet de sensiblement favoriser l'observation des états inoccupés dans le halo mais pas sur la LP. On notera également que le profil de la LP mesuré dans les états occupés indique une variation de hauteur apparente de 3 Å à $V_s = - 1.8$ V alors que la pointe du STM ne suit pas ces courbes d'iso-densité (spectre réalisé avec une tension de consigne fixée à + 1.7 V). On peut donc conclure que les pics de densités d'états mesurés dans ces conditions à - 1.7 V et - 1.2 V sont ~ 100 fois plus intenses que ceux (qui pourraient être) mesurés dans les états inoccupés. Cependant, l'absence très nette de densités d'états dans la gamme [+ 1.3 ; + 2.0] V (σ^*) autour de la LP alors qu'observés précédemment⁹ et sur le Si:H (points 1 à 5) indique probablement un décalage en énergie de ces orbitales due au processus d'écrantage de la charge de la LP. Il est alors intéressant de noter que, malgré ces précisions, le point brillant localisé sur la LP observée sur les topographies des états inoccupés n'est pas mesurable sur nos courbes de spectroscopie. Il se pose alors la question de savoir si cette petite sphère de DLE^[1] est attribuable à la LP ou à une autre orbitale ?

5.3. Fabrication de lignes déshydrogénées sur Si(100):H

Cette section traite l'étude, faite à très basse température (9 K) et sur un substrat fortement dopé ($\rho = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) des propriétés spatiales et électroniques d'un arrangement linéaire de liaisons pendantes alternativement espacées par un dimère de Si:H ou un atome de Si:H selon deux orientations différentes. Dans un premier temps, nous étudions la fabrication d'une ligne déshydrogénée orientée parallèlement (LLP \parallel) aux lignes de dimères de Si(100):H. Dans ce cas les liaisons pendantes sont séparées par un dimère hydrogéné sur la même ligne de dimère de Si:H. Dans un second temps, nous examinons une ligne déshydrogénée fabriquée perpendiculairement aux lignes de dimères de Si(100):H (LLP \perp). Dans ce cas, chaque liaison pendante est séparée par la même distance mais par un seul atome de Si:H. Il est important de noter que la fabrication de chaque ligne est progressive c'est-à-dire qu'à chaque fois, une nouvelle liaison pendante est ajoutée à la précédente. Ceci permet d'étudier l'effet de la

[1] Densité Locale d'Etat

longueur sur le couplage entre LP sur une même ligne, en s'affranchissant des effets de localisation. Cette procédure est répétée plusieurs fois et elle donne toujours le même résultat.

Dans ce qui suit, je présente une étude détaillée des propriétés topographiques et électroniques des deux types de lignes LLP_{\parallel} et LLP_{\perp} . L'étude se fera en fonction de leur longueur pour une ligne alternée de LPs variant de 2 LPs à 10 LPs. Nous avons réalisé pour cela des mesures de topographies STM à différentes tensions et des mesures de spectroscopies tunnel effectuées pour différentes hauteurs relatives pointe-surface tout le long de la ligne considérée.

5.3.1. Fabrication d'une ligne déshydrogénée parallèle aux lignes de dimères de Si(100):H

5.3.1.1. Couplage entre deux liaisons pendantes

5.3.1.1.a. Etude topographique

Une deuxième liaison pendante est créée (voir méthode chapitre 1) à côté de la première liaison pendante décrite dans la section 5.2. Le schéma de la figure 5.4.a montre deux liaisons pendantes positionnées sur la même ligne de dimères et séparées par un seul dimère de Si hydrogéné.

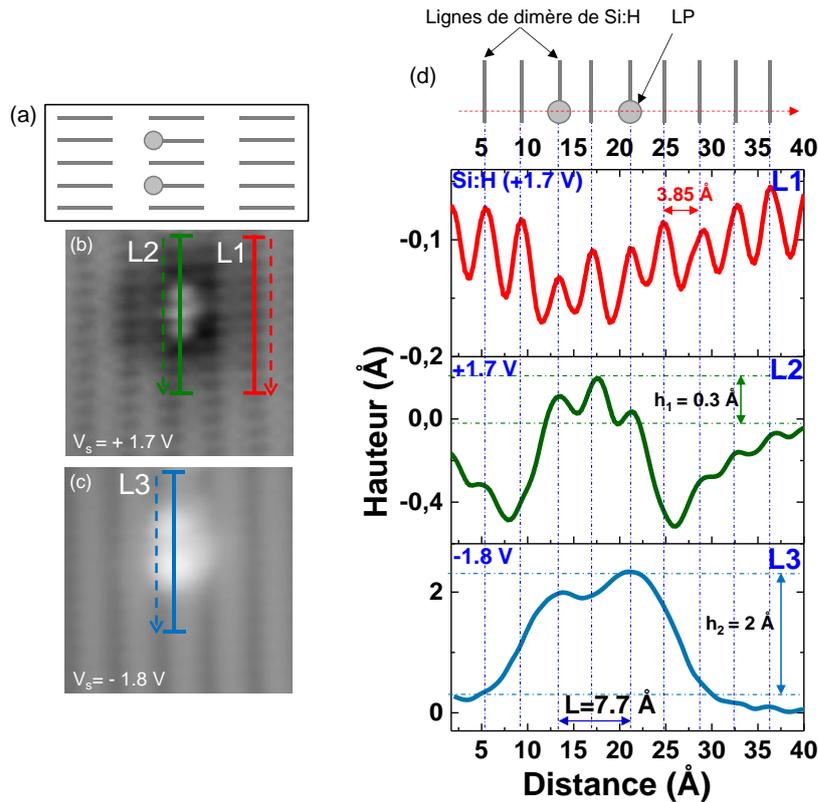


Fig. 5.4 : (a) Schéma de deux liaisons pendantes séparées par un dimère de Si:H. (5.5×5.5 nm²) Topographie STM de deux liaisons pendantes couplées des états inoccupés ($V_s = +1.7$ V) et (b) dans les états inoccupés ($V_s = -1.8$ V). (d) Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative des deux liaisons pendantes par rapport à la surface de Si(100):H. Paramètres topographiques : 33 pA.

La topographie STM de cette structure dans les états inoccupés montre deux protubérances circulaires blanches séparées par un lobe allongé elliptique et entourées par un halo noir (Fig. 5.4.b). Sur cette figure, la ligne L1 (en rouge) passe par les dimères de la surface de Si:H et la ligne L2 (en vert) passe par les deux LPs. Le profil vert sur la figure 5.4.d montre que le lobe de DC supplémentaire entre les 2LPs présente une hauteur apparente supérieure à celle des LPs. Elle est de l'ordre de 0.3 \AA pour $V_s = + 1.7 \text{ V}$ (voir h_1 sur la figure 5.4.d). En revanche, la topographie STM des états occupés est caractérisée par deux protubérances blanches brillantes correspondant aux deux liaisons pendantes isolées (Fig. 5.4.c). Le profil de hauteur relative enregistré suivant la ligne bleue L3 (Fig. 5.4.c) est reporté sur la courbe bleue de la figure 5.4.d. Il révèle que les densités de charges occupées des liaisons pendantes présentent une hauteur apparente de l'ordre de 2 \AA par rapport à la surface de Si:H supérieure. On remarque dès lors que le profil des états inoccupés indique que le maximum de la DC sur les LPs correspond à la position de l'atome de Si qui porte la LP. Et que la densité de charge supplémentaire est centrée sur le dimère de Si hydrogéné situé entre les LPs. Malgré un léger décalage dû à la différence de topographie entre les tensions positives et négatives, le profil bleu de la figure 5.4.d montre que le maximum des densités de charge pour les états occupés se positionne également sur les LPs (la distance entre maximum est la même).

5.3.1.1.b. Etude spectroscopique

Afin de caractériser au mieux l'effet du couplage entre les deux liaisons pendantes, l'étude topographique présentée ci-dessus a été complétée par une étude spectroscopique. La topographie des états inoccupés à $+ 1.7 \text{ V}$ a été choisie comme base pour la définition des points de spectroscopies étant donné que c'est la polarité qui permet d'observer la densité de charges entre 2LPs. Afin de comparer les spectres mesurés sur chaque partie de la ligne déshydrogénée, trois séries de mesures ont été effectuées. La première série de mesure consiste à sonder les densités d'états sur la première liaison pendante située en haut de la ligne. Sur la topographie STM de la figure 5.5.a, on présente par une flèche blanche le sens et les points de la spectroscopie (numérotés de 1 à 10). Les différentes mesures sont reportées sur la figure 5.5.b. Les premiers spectres numérotés de 1 à 6 de couleurs rouges correspondent aux spectres mesurés sur la surface de Si:H⁹. Les autres spectres numérotés de 7 à 10 (courbes bleues) sondent les densités d'états présentes sur la liaison pendante. Ils révèlent des bandes de densités d'états assez larges étalées entre $- 2.0 \text{ V}$ et $- 1.0 \text{ V}$ dans les états occupés. Ces bandes de DE ont des maxima variant de $- 1.3 \text{ V}$ (courbe 7 de la figure 5.5.b) à $- 1.7 \text{ V}$ (courbe 9 de la figure 5.5.b). On note que l'on ne distingue plus de pic fin comme pour le cas de la LP seule (figure 5.3.c). On n'observe pas de pics nets de DE dans la gamme d'énergie $[0 ; + 2.0] \text{ V}$ mais on distingue un petit épaulement sur les courbes 8 et 9 de la figure 5.5.b autour de $+ 0.8 \text{ V}$.

La deuxième série de mesure de spectroscopie est effectuée sur la deuxième LP située en bas de la ligne. La topographie STM de la figure 5.5.c montre les points de mesure et leur ordre. Les courbes dI/dV correspondantes sont présentées sur la figure 5.5.d. Comme décrit pour la première liaison pendante, on y distingue les spectres rouges relatifs aux densités d'états de la surface de Si:H et les spectres bleus relatifs à la partie brillante de la liaison pendante. On remarque que la répartition de densité d'états relative au point 7 est très similaire à celle présentée sur la LP du haut de la ligne. Par contre les autres courbes numérotées de 8 à 10 sont

différentes car elles présentent un pic fin centré à -1.8 V. Ce pic de densité d'états est semblable à celui observé sur la LP seule sur la figure 5.3.c. On note l'absence de densités d'états inoccupées dans la gamme de tension [0 ; +2.0] V.

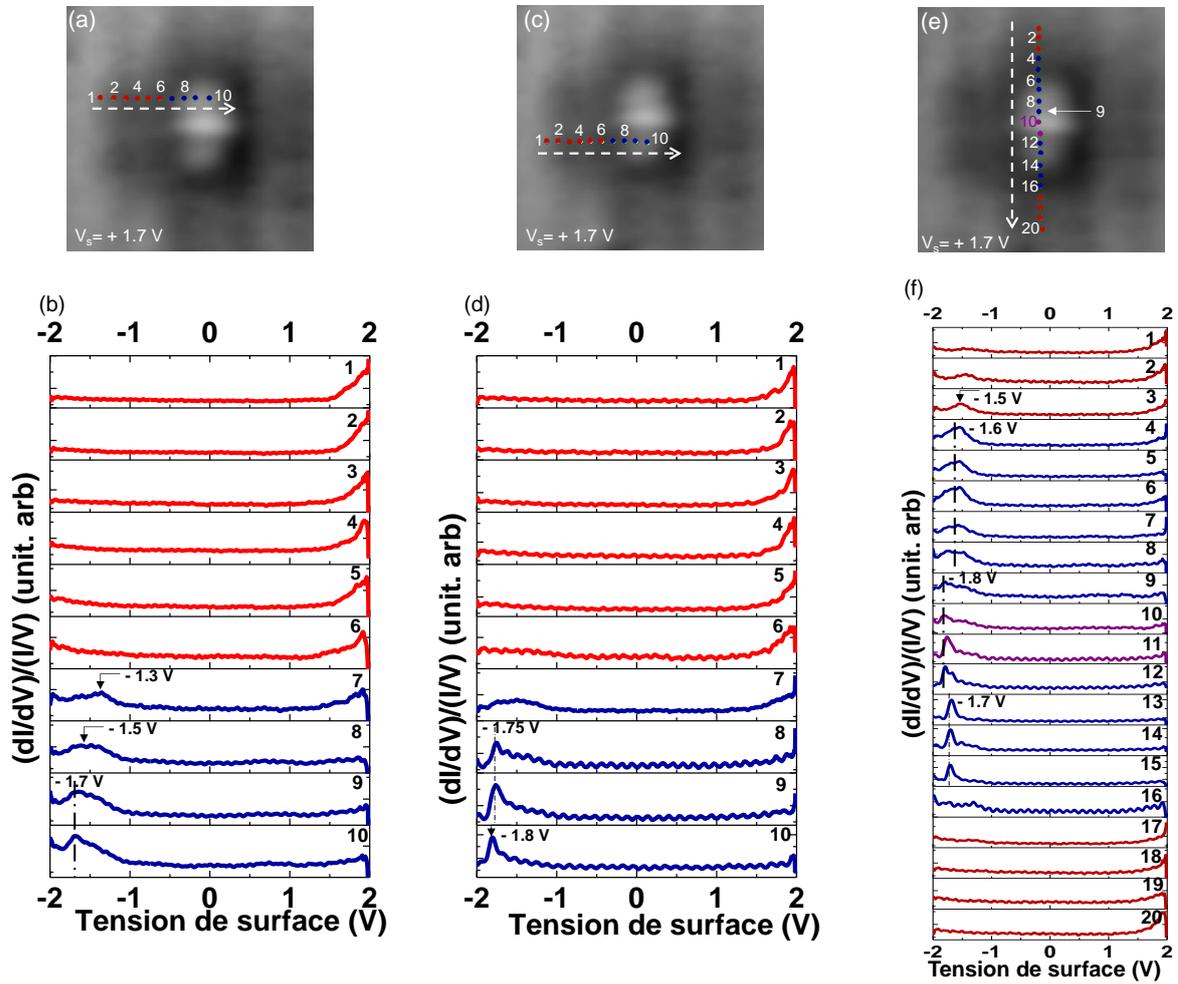


Fig. 5.5 : Différentes séries de spectroscopie tunnel réalisées sur la ligne déshydrogénée formée de deux liaisons pendantes. (b) 1^{ère} série de mesures spectroscopiques réalisées perpendiculairement aux lignes de dimères de Si:H. Les points d'acquisition sont visibles sur (a). (d) 2^{ème} série de mesures spectroscopiques réalisées perpendiculairement aux lignes de dimères de Si:H. Les points d'acquisition sont visibles sur (c). (f) 3^{ème} série de mesures spectroscopiques réalisées parallèlement aux lignes de dimères de Si:H. Les points d'acquisition sont visibles sur (e). Paramètres topographiques : (5.5 x 5.5 nm²), $V_s = + 1.7$ V et 33 pA.

Considérons maintenant la troisième série de mesure réalisée sur la topographie STM de la figure 5.5.e et qui sonde verticalement tous les états répartis sur et entre les deux liaisons pendantes. Comme le montre la figure 5.5.f, les spectres sont classés en trois différentes familles repérées par les couleurs rouge, bleue et violette. Les spectres de couleurs rouges regroupent toutes les mesures réalisées sur la surface de Si:H en haut ou en bas de la ligne de LP (Figs. 5.5.b et 5.5.d). Les spectres de couleur bleue sont relatifs à la densité d'état des deux liaisons pendantes. On confirme ainsi que ces mesures sont répétables et identiques avec une légère asymétrie entre les spectres de la LP supérieure et inférieure comme observée sur les figures 5.5.b et 5.5.d. Les deux courbes dI/dV de couleur violette numérotées 10 et 11 sont mesurées sur le lobe central de densité d'état supplémentaire. Le premier constat qu'on peut tirer de ces

mesures est la similitude avec les courbes relatives aux LPs de la ligne (Figs. 5.5.b et 5.5.d). En effet, la courbe N°10 garde une répartition continue et similaire avec celle de la première liaison pendante (courbes bleues numérotées de 4 à 9). Par ailleurs, la courbe N°11 exhibe la même densité d'états que la deuxième LP (courbes bleues numérotées de 12 à 16). Ces tendances suggèrent que la répartition des densités d'états sur le lobe central de la ligne est délocalisée avec celles des LPs. Cependant, il est surprenant que ces spectres ne révèlent pas une signature nette de la présence de ce lobe de densité d'états. Une observation plus détaillée de nos courbes de spectroscopie tunnel aux points 9 et 10 montre l'apparition d'une légère densité d'état autour de + 1.0 V (Fig. 5.5.f) alors que celle-ci n'est pas du tout visible sur le point 11. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au point 9, la pointe STM est placée au bord de la densité de charge du lobe central situé entre les deux LPs (Fig. 5.5.e). Lorsque la mesure de spectroscopie est effectuée au centre de la ligne de LP (point 10), la hauteur initiale de la pointe STM change de $\sim 0.3 \text{ \AA}$ comme indiqué sur le profil de la figure 5.4.d provoquant ainsi une diminution de l'intensité de cette bande de densité d'état. Lors de nos mesures de spectroscopie tunnel, nous avons favorisé des acquisitions utilisant des variations de hauteur relatives pointe surface faibles afin de ne pas induire de pliages de bande dus à la polarisation de la pointe STM. Cependant, il apparaît clairement que la densité d'état correspondante à la présence du lobe de couplage entre les deux LPs est très sensible à la hauteur relative pointe-surface comme évoqué par Schofield et al.⁷ bien que leurs travaux ne relatent pas, par la spectroscopie tunnel, de densité d'états dans cette gamme d'énergie.

Il est également important de souligner l'apparente différence entre les spectres tunnel mesurés sur la LP supérieure et inférieure de la ligne déshydrogénée. Il est délicat à ce stade de notre compréhension de ce système d'expliquer clairement son origine. Nous pouvons néanmoins exclure des effets de pointe car les spectres de LP du bas de la ligne de la figure 5.5.b ou 5.5.d sont similaires à la forme du pic observé à - 1.7 V sur les courbes de la figure 5.3.c alors que la pointe STM a servi entre temps à désorber un atome d'hydrogène pour créer la seconde LP de la figure 5.5.a. Cette différence semble donc provenir d'un réel effet électronique, signature d'une répartition de densité de charge non symétrique dans la ligne de la LP. Une origine possible de cet effet peut être l'environnement des LPs. Le site choisi pour la fabrication de ces lignes est exempt d'autres LPs à proximité mais nous ne pouvons pas exclure que la présence d'atomes de dopants en subsurface puisse altérer sensiblement la répartition d'états dans la ligne de 2 LPs³⁰. Nous verrons par la suite que ces effets s'estompent lorsque la longueur de la ligne de LP croît.

La différence de la répartition de la DE entre les deux LPs peut provenir de l'intensité du pliage de bandes. En effet, pour une énergie de -1.8 V le pliage de bandes dû à la pointe peut être important de sorte qu'il perturbe la LP et favorise le processus d'un pic fin spectralement.

5.3.1.2. Couplage entre trois liaisons pendantes

5.3.1.2.a. Etude topographique

Cette partie est consacrée à l'étude d'une ligne déshydrogénée formée de trois liaisons pendantes. La troisième LP est introduite en dessous de la précédente et distante d'un dimère de silicium hydrogéné. La figure 5.6.a montre la topographie STM de cette ligne dans les états

inoccupés à + 1.6 V. On y distingue une partie centrale blanche avec deux protubérances moins brillantes aux extrémités. L'ensemble est entouré par un halo noir. Le profil réalisé, selon la ligne rose L2 est reporté sur le graphe de la figure 5.6.f et comparé à celui mesuré sur la surface de Si:H (courbe rouge).

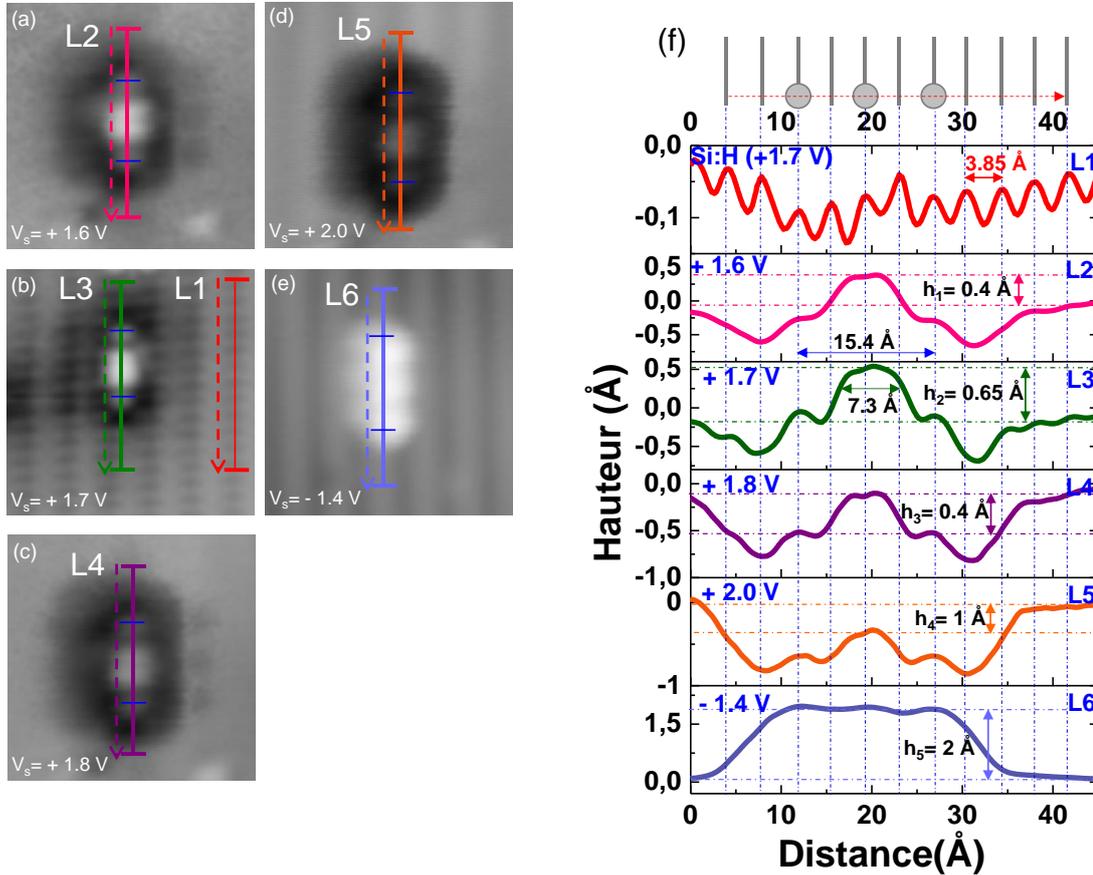


Fig. 5.6 : Topographies STM d'une ligne déshydrogénée parallèle aux lignes de dimères de Si:H formée de trois liaisons pendantes couplées, dans les états inoccupés pour les tensions (a) ($V_s = + 1.7$ V), (b) ($V_s = + 1.6$ V), (c) ($V_s = + 1.8$ V) et (d) ($V_s = + 2.0$ V) et les états occupés (e) ($V_s = - 1.4$ V). Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H. Paramètres topographiques : ($5.5 \times 5.5 \text{ nm}^2$) et 15 pA.

Sur le profil L2, on discerne les deux liaisons pendantes aux extrémités définissant la longueur de la ligne. Elle est de 15.4 Å. La partie centrale de la ligne déshydrogénée de 3 LPs montre une protubérance de largeur 7.3 Å et dont la hauteur par rapport à la surface de Si:H varie de + 0.4 Å à + 0.65 Å pour des tensions d'imagerie variant de + 1.6 V à + 1.8 V. On note également que pour une tension de + 2.0 V, la partie centrale de la ligne de LP n'apparaît plus au-dessus de la surface de Si:H mais en dessous, à une profondeur de ~ 1 Å. Il est intéressant de noter que sur ces observations la densité de charge due au couplage entre les LPs n'est pas localisée entre les LPs mais se concentre au centre de la ligne de LPs, c'est-à-dire au-dessus de la LP centrale de la ligne. Cet effet est similaire à la façon dont une fonction d'onde peut se répartir dans une boîte quantique de taille définie par la ligne de LP et permet d'écarter des

effets de pointe susceptibles de mesurer artificiellement la densité de charge lorsque celle-ci est placée entre deux LPs.

En se basant sur le profil rouge tracé sur la surface de Si:H selon L1, on confirme que chaque LP est positionnée sur un dimère de Si:H. Pour des tensions d'imagerie plus élevées (Fig. 5.6.c et 5.6.d), on remarque une augmentation de la taille du halo noir ce qui est corrélée avec la forte diminution de la hauteur du centre de la ligne (courbe L5 de la figure 5.6.f). En revanche, les états occupés révèlent trois protubérances blanches distinctes dont les maximums sont positionnés sur les LPs de la ligne et montrent une hauteur apparente par rapport à la surface de Si:H de 2 Å (Fig. 5.6.f).

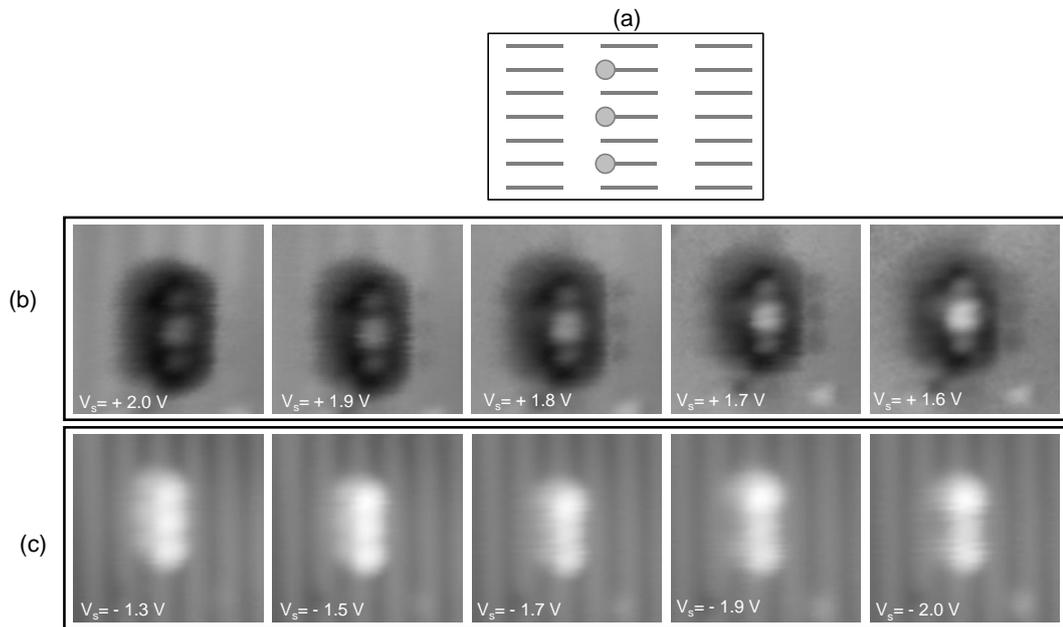


Fig. 5.7 : (a) Schéma représentant une ligne déshydrogénée formée de trois liaisons pendantes alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée composée de trois liaisons pendantes en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états inoccupés et (c) les états occupés. Paramètres topographiques : (5.5 x 5.5 nm²) et 15 pA.

L'évolution de l'aspect de la ligne déshydrogénée en fonction de la tension d'imagerie est présentée sur la figure 5.7. Pour les états inoccupés, on remarque clairement une diminution de la taille du halo noir pour des tensions d'imagerie allant de + 2.0 V à + 1.6 V combinée à un éclaircissement de la partie centrale de la ligne de LPs. Cette évolution topographique observée sur une ligne de 3 LPs est très similaire à celle étudiée sur la LP seule de la figure 5.2.a. Si l'on se base sur le raisonnement décrit dans l'article de L. Livadaru et al.⁶, la présence du halo sombre est principalement due à la diminution de la conductance dans la jonction à cause de la courbure de bande induite par la pointe du STM (CBIP) polarisée à une tension positive donnée. Cet effet est couplé à la charge des LPs en considération. Ainsi, lorsque la LP de la figure 5.2.a apparaît brillante sans halo, cela peut indiquer que la LP est neutre alors que celle-ci est chargée négativement pour une polarisation plus élevée. Dans le cas de la figure 5.7.b, cela implique que l'orbitale de couplage (qui apparaît brillante à + 1.6 V) reste neutre à faible tension alors

que les LPs de la ligne sont chargées négativement. Lorsque la tension d'imagerie augmente pour atteindre + 2.0 V, l'ensemble de la ligne de LPs apparaît plus sombre ce qui semble indiquer que son état de charge est différent que la LP à + 1.1 V. Ce raisonnement simple implique que les énergies relatives aux orbitales des LPs de la ligne considérée ici (Fig. 5.7) sont différentes de celles des orbitales de couplage. Contrairement à ce qui a été montré par Schofield et al.⁷, nous n'avons pas observé de conditions d'imagerie pour lesquelles l'orbitale de couplage n'est plus visible sur les topographies STM.

En ce qui concerne les états occupés de la ligne de 3LPs, on observe que de légères variations de topographies sur l'intervalle - 2.0 V à - 1.3 V (Fig. 5.7.c). On peut distinguer les orbitales larges et intenses centrées sur les LPs. Sur la topographie STM imagée à - 2.0 V, on remarque que la densité de charge aux extrémités de la ligne est plus forte et largement plus faible sur le lobe central. Lorsque la tension augmente à - 1.3 V, l'intensité de chaque sphère s'homogénéise jusqu'à l'obtention de trois lobes similaires.

5.3.1.2.b. Etude spectroscopique

Une étude spectroscopique le long de la ligne de trois LPs a été réalisée suivant différents points d'acquisition STS visibles sur la topographie des états inoccupés 5.8.a et celle des états occupés 5.8.b.

Comme présenté dans le cas de deux liaisons pendantes, la figure 5.8.c montre trois familles différentes de courbes de spectroscopie tunnel. La première famille de couleur rouge désigne les mesures réalisées sur la surface de Si:H en conformité avec ce qui est reporté dans la littérature⁹. La deuxième famille de courbes de couleur bleue montre les DE sondées sur les deux LPs supérieure et inférieure (N°6 à N°8 et N°14 à N°17). Ces courbes sont caractérisées par la présence d'un pic large de DE qui s'étale dans l'intervalle [- 1.7 ; - 1.0] V avec un maximum autour de $\sim - 1.35$ V. La troisième famille, de couleur violette au centre de la ligne de LPs se caractérise des autres courbes par l'apparition d'un pic de densité d'états centré à $\sim + 0.8$ V. On note par ailleurs, que la densité d'état occupée centrée autour de - 1.3 V diminue fortement au centre de la zone de couplage (courbes violettes N° 10 à 12) et moins fortement aux bords (courbes violettes N° 9 et 13). On note, de fait, que la spectroscopie tunnel effectuée sur le point 11, qui correspond à la position de la LP centrale de la ligne n'exhibe pas de densité d'états dans les états occupés (ou d'intensité très faible) mais est caractérisée par un pic intense de densité d'états inoccupé centré à + 0.8 V. Une étude détaillée de ces spectroscopies au centre de la zone de couplage est donné dans la figure 5.8.d. On y observe le pic de DE inoccupé très intense centré à + 0.8 V (~ 300 mV de largeur à mi-hauteur) ainsi qu'un pic de plus faible intensité localisé à - 1.2 V et une bande de DE localisée autour de - 1.8 V. On note que ces DEs sont très similaires sur les points 10 à 12. Il est intéressant de remarquer que ces pics de DE occupées sont similaires à ceux observés sur la LP seule figure 5.3.c. En changeant la hauteur relative pointe – surface, nous avons étudié son influence sur la position des pics de DE observés dans cette spectroscopie. La figure 5.8.e illustre ce résultat pour une différence de hauteur relative Δz de + 0.6 Å. On ne remarque aucun décalage mesurable de l'énergie à laquelle ces DE sont observées, ce qui indique que le CBIP n'a pas d'action nette sur ces orbitales dans nos conditions de mesure. Ceci est en contradiction avec les résultats de Schofield et al.⁷ dans lequel

il est indiqué que la fonction d'onde de couplage n'est observable que pour certaines conditions d'imagerie. On note également un léger effet de résistance différentiel négative, notamment sur la seconde courbe de la figure 5.8.e (flèche rouge) ce qui confirme la finesse spectrale et une conduction tunnel résonante dans cet orbitale³³.

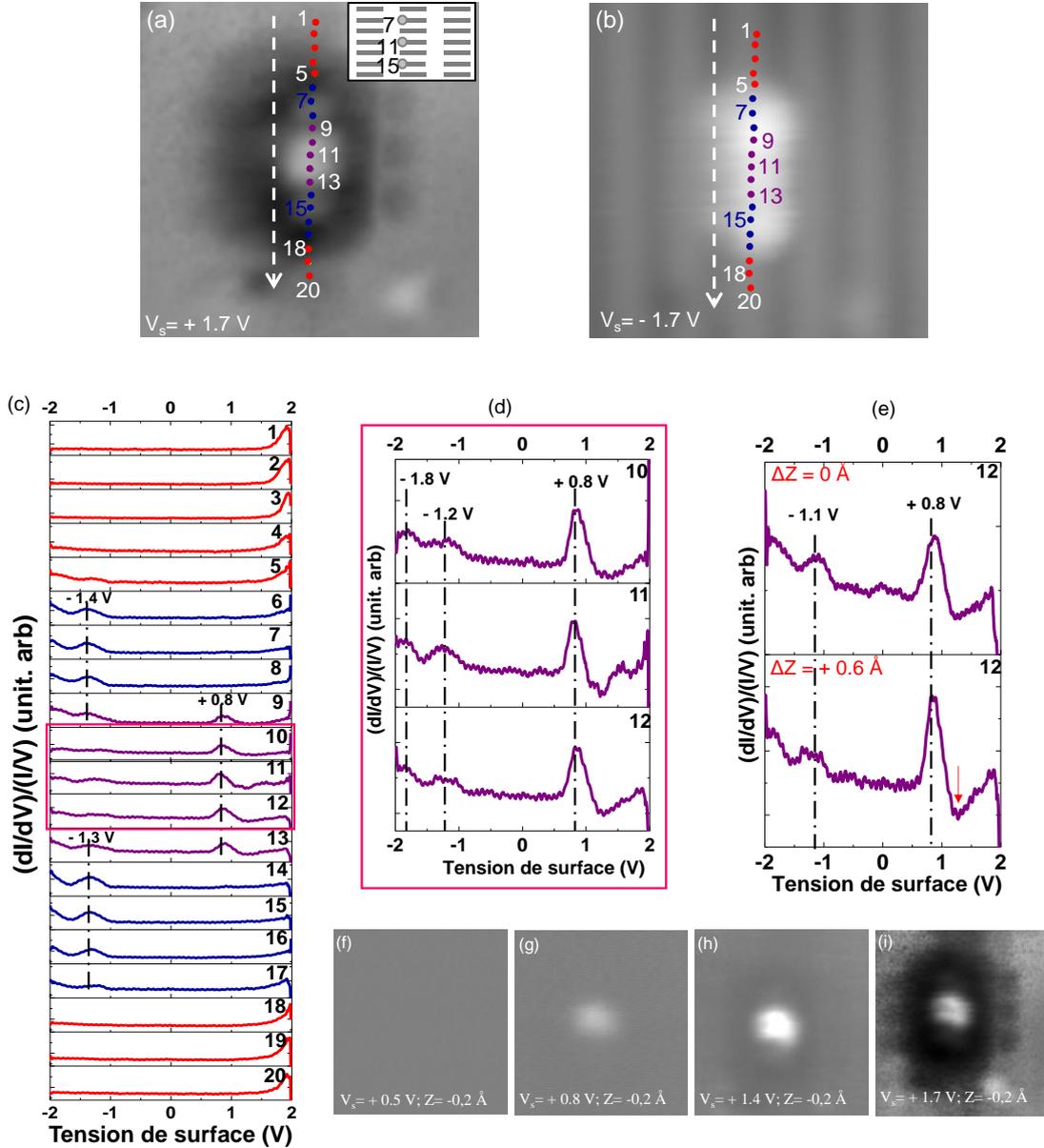


Fig. 5.8 : ($5.5 \times 5.5 \text{ nm}^2$) Topographies STM de la ligne déshydrogénée de 3LPs dans (a) les états inoccupés ($V_s = +1.7 \text{ V}$) et (b) les états occupés ($V_s = -1.7 \text{ V}$). (c) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 3LPs. (d) Zoom sur les courbes dI/dV relatives au centre de la zone de couplage. (e) Influence de la hauteur pointe-surface sur la répartition électronique. ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographies STM en mode hauteur constante pour une hauteur relative -0.2 \AA (f) ($V_s = +1.7 \text{ V}$), (g) ($V_s = +0.5 \text{ V}$), (h) ($V_s = +0.8 \text{ V}$) et (i) ($V_s = +1.4 \text{ V}$). Courant tunnel : 23 pA .

Afin de confirmer ces observations spectroscopiques, nous avons réalisé des images STM en mode hauteur constante pour différentes tensions dans la bande interdite de la surface.

Cette méthode permet de cartographier la position des densités d'états sondées dans le gap^[2] du Si:H. Sur la série de figures 5.8.f à 5.8.i, on observe l'apparition progressive de la densité d'état au centre de la ligne de LPs pour des tensions d'imagerie allant de + 0.5 à + 1.7 V et une hauteur relative de - 0.2 Å. Cette valeur signifie que la pointe du STM remonte de 0.2 Å par rapport à la surface et vient donc s'ajouter à la hauteur initiale de la pointe STM fixée par les conditions d'imagerie en mode courant constant. A + 0.5 V, la figure 5.8.f ne montre aucune signature de densité de charge de la ligne de LPs ce qui est cohérent avec nos courbes de spectroscopie. Lorsque la tension d'imagerie est fixée à + 0.8 V, on observe l'apparition d'un halo pâle qui correspond à la partie gauche de la DE centrée à + 0.8 V. Lorsque la tension est de + 1.4 V le centre de la ligne de LP est très brillant et montre une nette concentration de densité de charge très localisée. Finalement lorsque la densité de charge est sondée à + 1.7 V, on reconnaît le halo sombre délimitant la surface de Si:H et la ligne de LPs avec le spot brillant de l'orbitale de couplage qui est formé de deux lobes fins horizontaux. On remarque que les deux LPs situées à chaque extrémité de la ligne ne sont pas visibles, ce qui est cohérent avec le profil L3 de la figure 5.6.f.

5.3.1.3. Couplage entre plusieurs liaisons pendantes

5.3.1.3.a. Etude topographique

L'étude d'une ligne déshydrogénée formée de trois liaisons pendantes révèle l'apparition de lobes supplémentaires sur les topographies STM signatures d'une interaction particulière entre les LPs. Cet effet de couplage est caractérisé par une ou plusieurs orbitales dans les états inoccupés dans la gamme d'énergie des orbitales π^* du silicium. Ainsi, l'étude de cet effet en fonction de la longueur de la ligne de LP nous semble très pertinente.

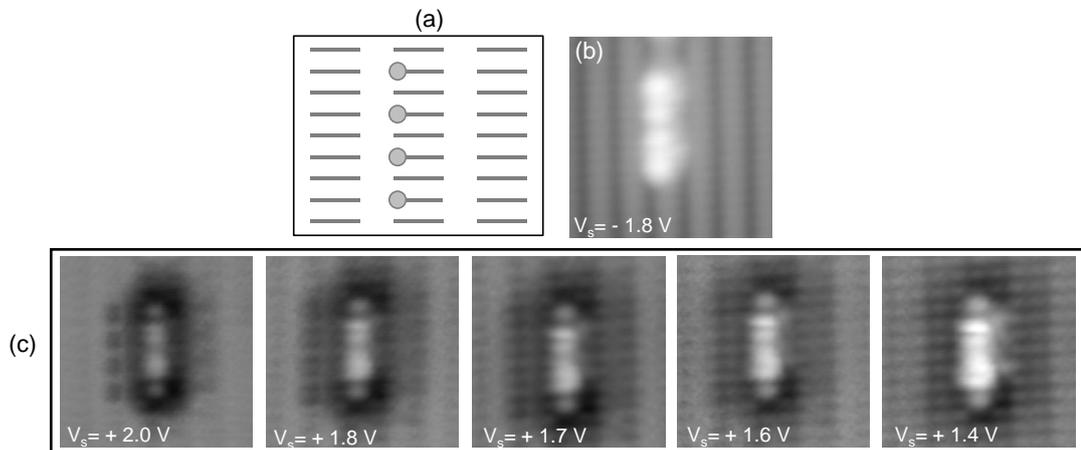


Fig. 5.9 : (a) Schéma représentant une ligne déshydrogénée formée de quatre liaisons pendantes alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 4LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états occupés et (c) les états inoccupés. Paramètres topographiques : (5.5×5.5 nm²) et 27 pA.

La désorption d'un nouvel atome d'hydrogène permet de fabriquer cette fois une ligne composée de quatre liaisons pendantes, comme indiqué sur le schéma de la figure 5.9.a. La

[2] Le mot « gap » qui est ici un mot anglais est utilisé comme tel car générique dans le langage scientifique.

topographie STM de la ligne de 4 LPs dans les états occupés (Fig. 5.9.b) montre 4 sphères brillantes mais qui sont cette fois-ci (contrairement au cas 2LLP_{||} et 3 LLP_{||}) légèrement séparée au centre par une déplétion de densité de charge, ce qui indique que les états occupés peuvent être aussi perturbés par la longueur de la ligne de LPs. En ce qui concerne les topographies STM des états inoccupés de la 4LLP_{||}, la série de topographie de la figure 5.9.c permet d'observer le rétrécissement du halo noir combiné à l'augmentation de l'intensité de la densité de charge de la partie centrale lorsque la tension d'imagerie passe de + 2.0 V à + 1.4 V. La forme générale de la 4LLP_{||} semble s'homogénéiser avec la longueur et ressemble à une bande homogène continue terminée par deux sphères distinctes. Le centre de la 4LLP_{||} semble donc être plus corrugée lorsque la tension d'imagerie diminue et l'on voit apparaître par exemple une succession de lobes de densité de charge dès + 1.6 V. Contrairement au cas précédent, le maximum de densité de charge s'observe à chaque extrémité de la ligne à $V_s = + 1.4$ V.

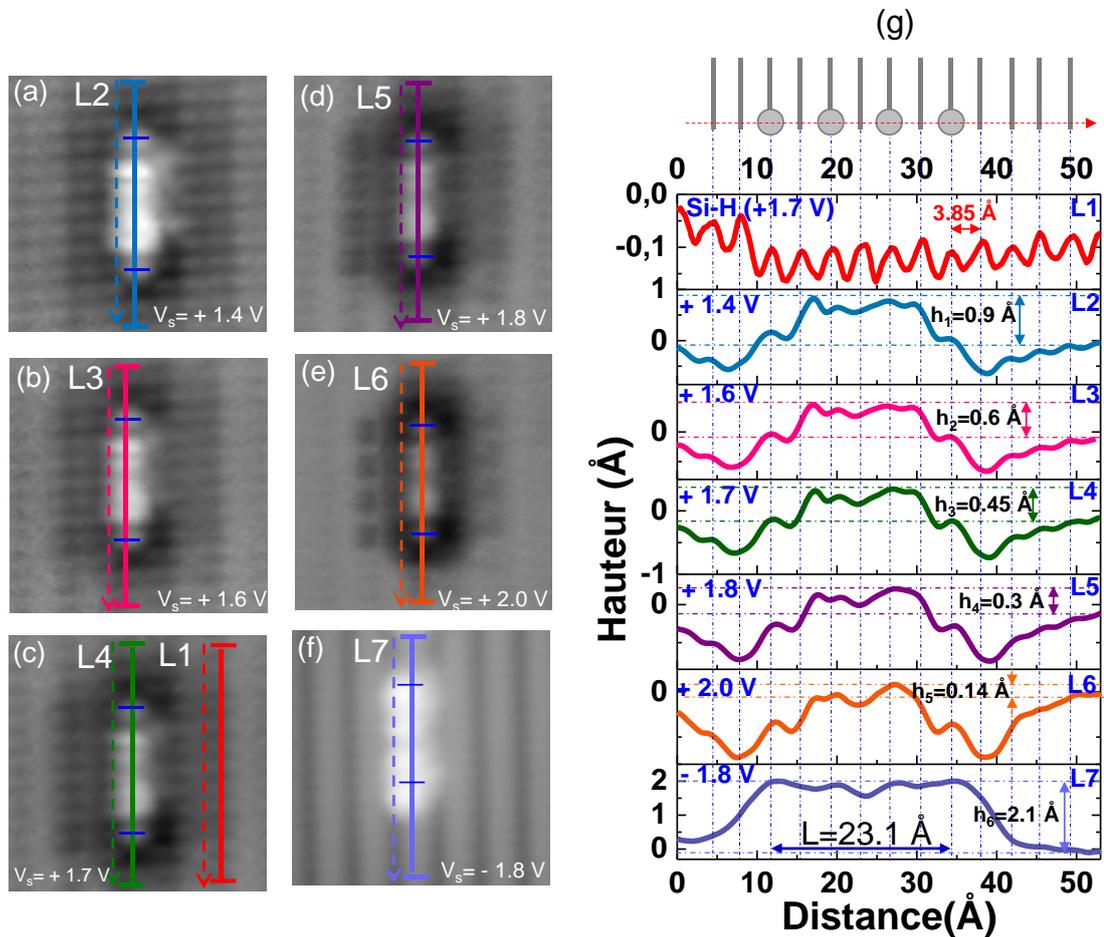


Fig. 5.10 : Topographies STM d'une ligne déshydrogénée parallèle aux lignes de dimères de Si:H formée de quatre liaisons pendantes couplées, dans les états inoccupés pour les tensions (a) ($V_s = + 1.7$ V), (b) ($V_s = + 1.4$ V), (c) ($V_s = + 1.6$ V), (d) ($V_s = + 1.8$ V) et (e) ($V_s = + 2.0$ V) et les états occupés (f) ($V_s = - 1.8$ V). (g) Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H. Paramètres topographiques : (5.5×5.5 nm²) et 27 pA.

L'étude de ces topographies STM doit s'effectuer avec l'étude des profils le long de la ligne de LPs. La figure 5.10 présente ces profils pour des tensions de surface variant de + 1.4 à + 2.0 V selon les lignes L2 à L7, L1 étant la ligne suivant laquelle le profil des densités de charge est mesuré sur la surface du Si:H (Figures 5.10.a à 5.10.f). La figure 5.10.g présente l'ensemble des profils mesurés. Le profil sur la surface de Si:H (L1) sert de repère pour positionner les différents maximums des profils le long de la ligne par rapport à la position des LPs. Les profils de densité de charge mesurés sur la ligne en fonction de la tension variant de + 1.4 V à + 2.0 V (ligne L2 à L6) montrent une protubérance centrale de hauteur relative variable passant de 0.9 Å ($V_s = + 1.4$ V) à 0.14 Å ($V_s = + 2.0$ V) par rapport à la surface de Si:H alors que les LPs à chaque extrémité de la ligne sont aisément repérées par une protubérance localisée au même endroit.

Malgré un manque de résolution des topographies STM sur la partie basse de la ligne (côté droit des profils) la partie centrale du profil (zone de couplage) montre plusieurs maximums quasi périodiques le plus souvent localisés entre les dimères de silicium. On remarque cependant une légère déplétion de densité de charge au centre de la ligne qui est plus nette sur le profil mesuré sur la topographie de la ligne dans les états occupés (ligne L7 de la figure 5.10.g). On vérifie que la longueur de la ligne considérée entre les deux maximums les plus éloignés du profil L7 vaut 23.1 Å ce qui est exactement 6 fois le nombre d'intervalles interdimère (3.85 Å) sur la ligne de Si. Ces résultats sont très intéressants car ils confirment la tendance de la présence d'une densité de charge inhérente à un certain type de couplage entre les LPs mais qui est toujours confinée dans l'espace de la ligne de LPs.

5.3.1.3.b. Etude spectroscopique

La figure 5.11 résume les différentes mesures spectroscopiques réalisées sur la ligne formée par les quatre liaisons pendantes dans l'intervalle de tension de - 2.0 V à + 2.0 V. Les points d'acquisition des mesures spectroscopiques sont visibles sur la topographie des états inoccupés 5.12.b et reportés sur celle des états occupés 5.12.c.

Sur la figure 5.11.d nous avons classé les courbes en trois catégories. La première courbe de couleur rouge correspond à la mesure des densités d'état sur la surface de Si:H. Les courbes dI/dV obtenues sur les points 2, 4, 6 et 8 sont relatives à la répartition de la densité d'états sur les liaisons pendantes (courbes bleues).

On remarque sur la figure 5.11.d que les deux spectres N°2 et N°8 relatifs aux liaisons pendantes à chaque extrémité de la ligne sont similaires. On y observe une bande de DE centrée autour de - 1.2 V mais pas de DE dans les états inoccupés. Par ailleurs, les deux autres spectres N°4 et N°6 dévoilent l'apparition d'une bande de densités d'états commençant à + 0.8 V et s'étale jusqu'à + 2.0 V. On note cependant une légère différence entre les courbes N°4 et N°6 dans la répartition des états occupés. Les points de mesures N° 3, 5 et 7 de couleur violette, positionnés entre les LPs de la ligne montrent la présence nette d'un pic de DE centré $\sim + 0.8$ V avec une bande d'états occupés montrant soit une bande de DE continue de - 1 V à - 2 V, soit un pic de DE plus net (courbes 5 et 6) centré à - 1.1 V (Cf. la courbe de spectroscopie tunnel de la LP seule figure 5.3.c). On remarque dès lors une différence flagrante par rapport au cas 3LLP \parallel , en la présence d'une DE qui n'est pas uniquement localisée au centre de la ligne, mais

avec des maximums de densité d'états (inoccupés) alternativement distribués entre les LPs. Il est intéressant de noter que la trace de cette orbitale est également visible sur les LPs positionnées aux points 4 et 6, alors que les profils de la figure 5.10.g n'indiquent pas de variations de hauteur relative entre ces points. Cet effet indique que l'orbitale inoccupée observée à + 0.8 V, signature du couplage entre les LPs, se délocalise d'avantage le long de la ligne de LPs dans le cas 4LLP \parallel que dans le cas 3LLP \parallel .

Une étude plus précise des courbes de spectroscopies dI/dV relatives au point 5 à différentes hauteurs s'avère intéressante (Fig. 5.11.e). Comme le montre l'étude topographique, le point 5 désigne la dépression séparant les deux parties symétriques de la ligne déshydrogénée de 4LPs (Fig. 5.9.b) mais aussi le couplage entre la deuxième et troisième liaison pendante (Fig. 5.11.b). Lorsqu'on sonde les états occupés, la courbe de spectroscopie présente deux pics de densités d'états centrés sur - 1.8 V et - 1.1 V. Le pic de tension - 1.8 V appartenant à l'orbitale σ_{BB} est caractéristique des liaisons arrières du Si:H⁹. Par contre, le deuxième pic de tension - 1.0 V ne peut pas être affecté à la surface de Si:H qui présente généralement un gap de surface de l'ordre de 2 eV. Ainsi le pic de DE observé à \sim -1.1 V provient soit de la contribution de la densité d'états des LPs adjacentes (point 6 par exemple) ou de l'orbitale de couplage elle-même.

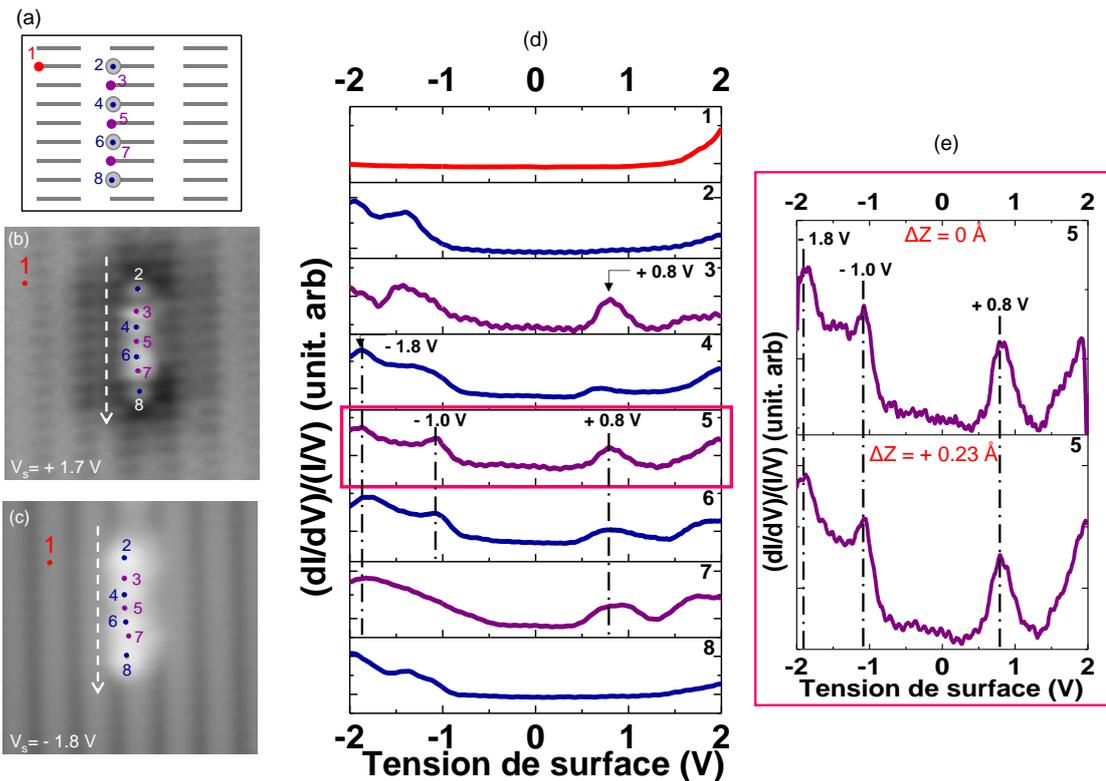


Fig. 5.11 : (a) Schéma représentant une ligne déshydrogénée formée de quatre liaisons pendantes alternées et séparées par un dimère de Si:H. (5.5×5.5 nm²) Topographies STM de la ligne déshydrogénée de 4LPs dans (b) les états inoccupés ($V_s = + 1.7$ V) et (c) les états occupés ($V_s = - 1.7$ V). (d) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 4LPs. (e) Zoom sur la courbe dI/dV N°5 à deux hauteurs pointe-surface différente. Paramètres topographiques : 27 pA.

Il est possible de suggérer, à ce stade de notre compréhension, que ce pic de DE serait la signature de l'état occupé de l'orbitale de couplage entre les LPs. Comme pour le cas 3LLP \parallel , la spectroscopie tunnel sur le point 5 en fonction de la hauteur relative pointe-surface (Fig. 5.11.e) n'a pas d'influence sensible sur la position des pics ou bandes de DE indiquant que le CBIP n'agit pas fortement sur la position de ces orbitales. On note également qu'il existe une corrélation entre l'apparition nette de la densité d'états inoccupée centrée à + 0.8 V et celle centrée à - 1.1 V au centre de la ligne de LP (point 5). Alors que l'intensité de la DE à - 1.1 V a tendance à s'estomper aux bords de la ligne de LPs (points 3 et 7) l'intensité du pic de DE à + 0.8 V reste constant. Les fonctions d'ondes de chaque orbitale ne sont donc pas influencées de la même manière le long de la ligne de LP par les caractéristiques électroniques des LPs.

Dans un second temps, la ligne 4LLP \parallel est prolongée par l'ajout progressif d'une liaison pendante jusqu'à atteindre une ligne formée de dix LPs. L'évolution de la topographie STM en fonction de la tension d'imagerie pour chaque longueur est présentée en détails dans l'annexe A car beaucoup trop fastidieux à décrire dans ce chapitre. Une figure récapitulative présentant les topographies respectives et les spectroscopies tunnel le long de chaque ligne. Les tendances générales de ces mesures révèlent que les DEs inoccupées et occupées sont distribuées de manière pseudo périodique le long des lignes de LPs avec des nœuds et des ventres dont la position est fonction de la longueur de la ligne de LP. Il apparaît cependant que pour 10LLP \parallel , les DCs sont réparties de manière homogène tout le long de la ligne de LPs. Ces observations topographiques sont corroborées par les profils tracés pour chaque tension.

Les résultats des mesures spectroscopiques des autres longueurs de lignes déshydrogénées sont groupés dans la figure 5.12. On note des aspects généraux que l'on retrouve pour chaque ligne de LPs. En effet, les courbes bleues des deux LPs à chaque extrémité de la ligne dévoilent généralement une distribution symétrique caractérisée par une bande spectrale dans les états occupés et un léger épaulement dans les états vides signature de la queue de l'orbitale inoccupée de couplage. On note qu'à partir de 7LLP \parallel , le pic de DE dans les états occupés apparaît le plus souvent sur les points de spectroscopie situés entre les LPs avec un léger décalage en énergie de ~ 200 mV alors que la bande de DE dans les états occupés apparaît, de premier abord, très homogène. Ainsi, on observe pour les lignes de 7LLP \parallel à 10LLP \parallel un élargissement net de la bande inoccupée de la DE de couplage dont le maximum est situé à $\sim + 1.0$ V. On note également une bande très nette de DE occupées centrée à - 1.3 V. Ces résultats montrent clairement qu'il existe une réelle densité d'états inoccupée qui naît lors du couplage de deux LPs séparées par un dimère de Si:H le long de la ligne de dimère de Si. La longueur de la ligne de LPs influence cette DE dans les états inoccupés ce qui indique probablement que plusieurs orbitales sont à l'origine de la formation de la DE. Ces interactions électroniques entre LPs semblent également influencer la répartition des DEs occupées le long de la ligne de LPs mais ces interactions ne sont pas encore clairement établies.

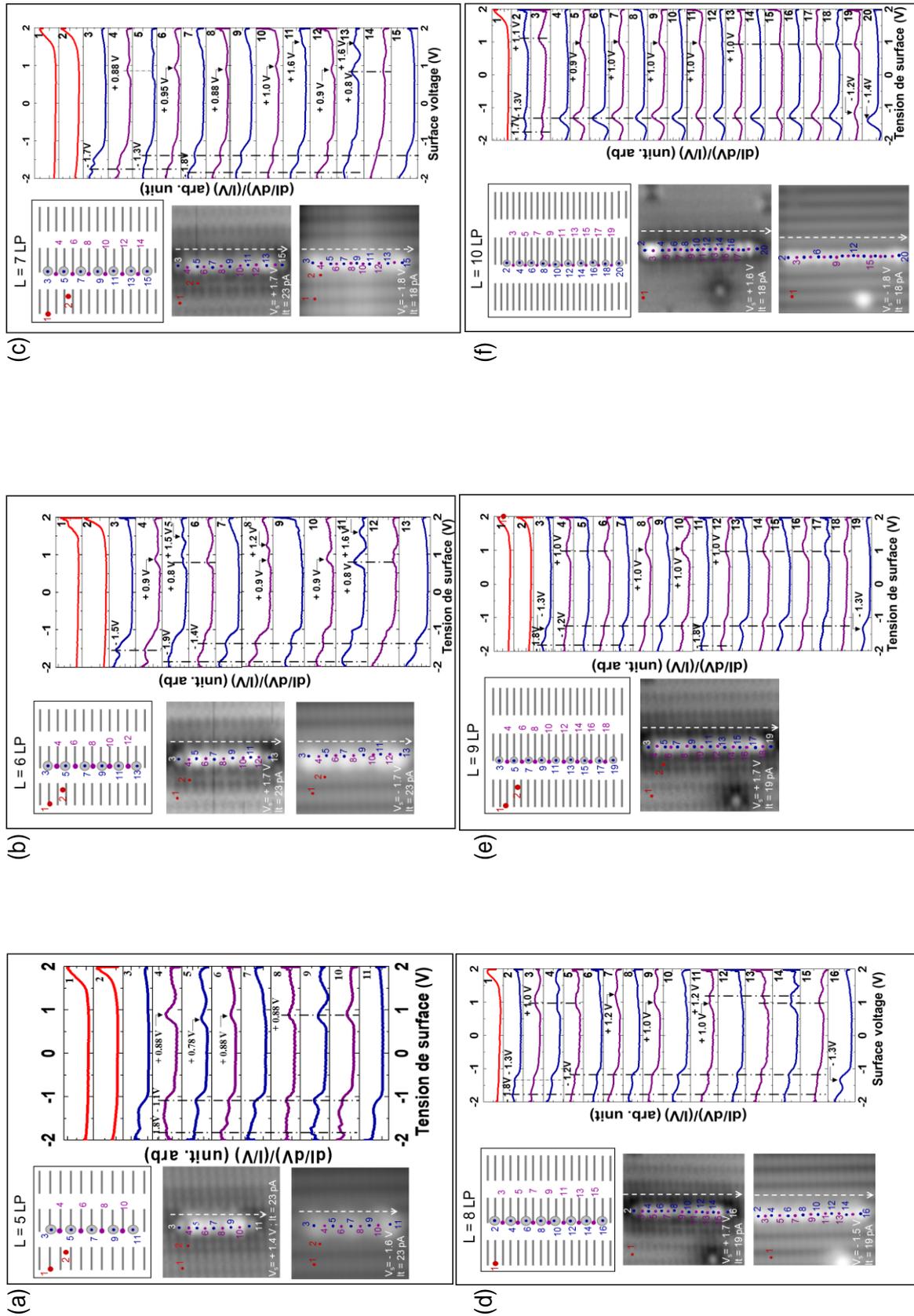


Fig. 5.12 : Spectroscopies tunnels réalisées sur des lignes déshydrogénées parallèles aux lignes de dimères de Si:H avec un nombre croissant des LPs (a) 5LPs, (b) 6LPs, (c) 7LPs, (d) 8LPs, (e) 9 LPs et (f) 10 LPs.

5.3.2. Fabrication de lignes déshydrogénées perpendiculaires aux lignes de dimères de Si(100):H

5.3.2.1. Couplage de deux liaisons pendantes

5.3.2.1.a. Etude topographique

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés de LPs fabriquées perpendiculairement aux lignes de dimères de Si:H. On commence par la désorption de deux atomes d'hydrogène localisés sur deux lignes de dimères adjacentes qui est schématisée par la figure 5.13.a. Il est à noter que les deux liaisons pendantes sont du même côté pour chaque dimère afin qu'elles soient séparées par un atome de silicium hydrogéné. L'imagerie STM dans les états inoccupés de ces 2 LPs présentent deux protubérances blanches circulaires connectées par un lobe central brillant étalé elliptiquement et perpendiculairement à l'axe de la ligne (Fig. 5.13.b). En se basant sur les observations topographiques de la section 5.3, ce lobe supplémentaire traduit le couplage entre les deux liaisons pendantes. De plus, on remarque l'absence du halo noir qui entoure la structure contrairement à ce qui est décrit dans le cas des LLPs \parallel pour des conditions d'imagerie similaires (Fig. 5.4). Concernant les topographies STM des états occupés, les liaisons pendantes apparaissent comme deux protubérances blanches positionnées sur le côté gauche de chaque rangée de dimères de Si:H, comme indiqué par la structure de la figure 5.13.c.

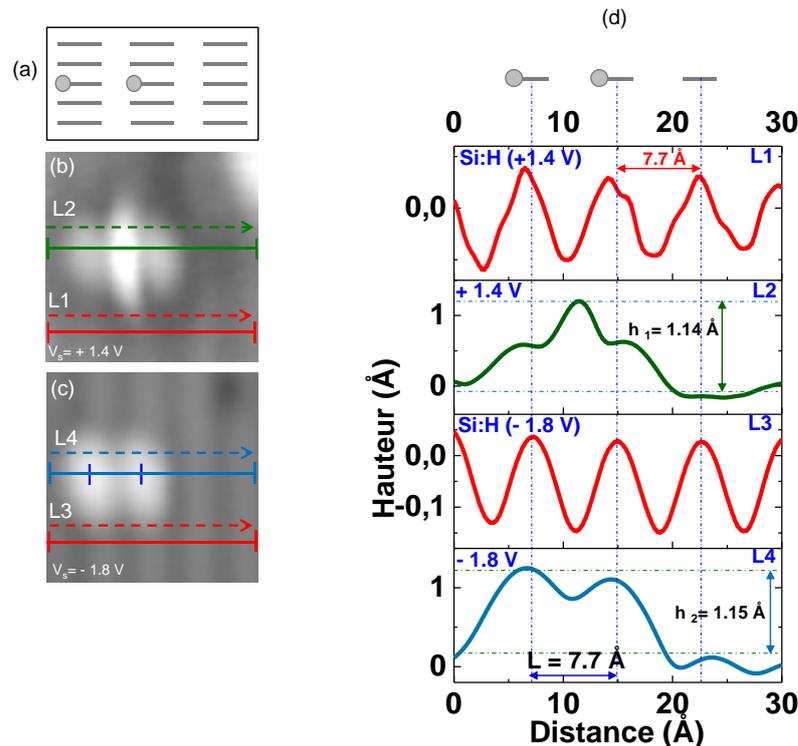


Fig. 5.13 : (a) Schéma représentant une ligne déshydrogénée formée de deux liaisons pendantes alternées et séparées par un atome de Si hydrogéné. Topographies STM d'une ligne déshydrogénée perpendiculaire aux lignes de dimères de Si:H formée de deux liaisons pendantes couplées (b) dans les états inoccupés ($V_s = +1.4$ V) et (c) les états occupés. (d) Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H. Paramètres topographiques : (6.7×6.7 nm 2) et 49 pA.

L'étude des profils enregistrés perpendiculairement aux lignes de dimères permet de vérifier la position de chaque liaison pendante par rapport aux dimères de Si:H et de donner des ordres de grandeurs de leurs hauteurs apparentes par rapport à la surface.

La comparaison des deux profils que ce soit dans les états vides (selon la ligne verte L2 sur la figure 5.13.b) ou dans les états pleins (selon la ligne bleue L4 sur la figure 5.13.c) avec les profils tracés sur la surface Si:H (selon les lignes rouges L1 et L3 sur les figures 5.13.b et 5.14.c, respectivement) montre que les deux liaisons pendantes sont situées sur le côté gauche de chaque dimère de Si:H et distantes de 7.7 \AA (Fig. 5.13.d), comme définit durant leur fabrication (Fig. 5.13.a). On remarque que les maximums des densités de charges mesurés sur la surface du Si:H (occupé ou inoccupé) sont localisés au centre des dimères de Si:H. Ainsi, le profil vert met en évidence l'importance du lobe central supplémentaire localisé entre deux dimères et révèle une hauteur apparente supérieure de l'ensemble de la ligne de LPs $_{\perp}$ d'environ 1.14 \AA par rapport à la surface de Si:H (Fig. 5.13.d). Cette hauteur s'avère très similaire à celle estimée sur le profil bleu dans les états occupés où l'on note une légère asymétrie entre les hauteurs des deux LPs et la présence nette d'une dépression de densité de charge au centre de la structure, contrairement au profil L2.

5.3.2.1.b. Etude spectroscopique

Les observations topographiques précédentes sont combinées à une étude spectroscopique de la LLPs $_{\perp}$ dans l'intervalle de tension $[- 2.0 ; + 2.0] \text{ V}$. Les points d'acquisition des mesures de spectroscopies tunnel sont visibles sur les topographies des états inoccupés (Fig. 5.14.a) et des états occupés (Fig. 5.14.b) et effectués sur un autre couple de liaisons pendantes.

Sur la figure 5.14.c, est reporté le profil des densités de charge mesuré le long de la ligne de LPs (L1 sur la figure 5.14.a) afin d'indiquer la hauteur relative entre chaque point de spectroscopie. On remarque sur ce profil (Fig. 5.14.c) que le pic de densité de charge situé entre les deux LPs est à une hauteur relative de l'ordre de $h_4 = 0.13 \text{ \AA}$ par rapport à la surface du Si:H alors que les deux pic latéraux dans ce profil indiquant la présence des LPs sont mesurés à une hauteur de $h_2 = 0.2 \text{ \AA}$ et $h_3 = 0.15 \text{ \AA}$. La présence du lobe de densité de charge situé entre les 2 LPs apparaît clairement sur la topographie de la figure 5.14.a et la différence d'intensité de cette zone par rapport aux LPs latérales peut avoir une origine variée comme une légère influence des états de la pointe qui ne permet pas de sonder de manière systématique ces densités de charge. On note également une légère asymétrie sur les hauteurs entre les LPs De manière similaire à ce qui a été observé dans le cas 2LLP $_{\parallel}$ de la figure 5.4.d. Cet effet pourrait avoir une influence sur la distribution des densités de charge dans la zone de couplage des LPs.

La figure 5.14.d présente les courbes de spectroscopie dI/dV . La première courbe (point 1) de couleur rouge dévoile la répartition de la densité d'états sur la surface Si:H en cohérence avec la littérature⁹. Les distributions électroniques pour les deux liaisons pendantes (courbes bleues sur les points 2 et 4) sont similaires et montre un pic de DE très fin centré sur $- 1.7 \text{ V}$. La courbe violette (N° 3) relative à la répartition de la densité d'états au niveau du lobe central révèle aussi ce pic intense, fin centré sur $- 1.7 \text{ V}$. Ceci est cohérent avec l'image STM dans les états occupés (Fig. 5.14.b) pour laquelle la densité de charge se délocalise le long de la ligne de

LPs. On note sur la courbe violette l'apparition d'une bande de DE s'étalant de + 1.0 à + 2.0 V avec un pic centré vers $\sim + 1.5$ V qui n'est lui pas délocalisé sur les points de mesures 2 et 4 situé sur les LPs. Ce pic semble donc provenir de la présence unique du lobe de densité de charge placé entre les LPs et est situé à une énergie différente de celle observée dans le cas 2LLP $_{\parallel}$ ³⁴. Il conviendra de discuter cette différence en détail à la fin de ce chapitre.

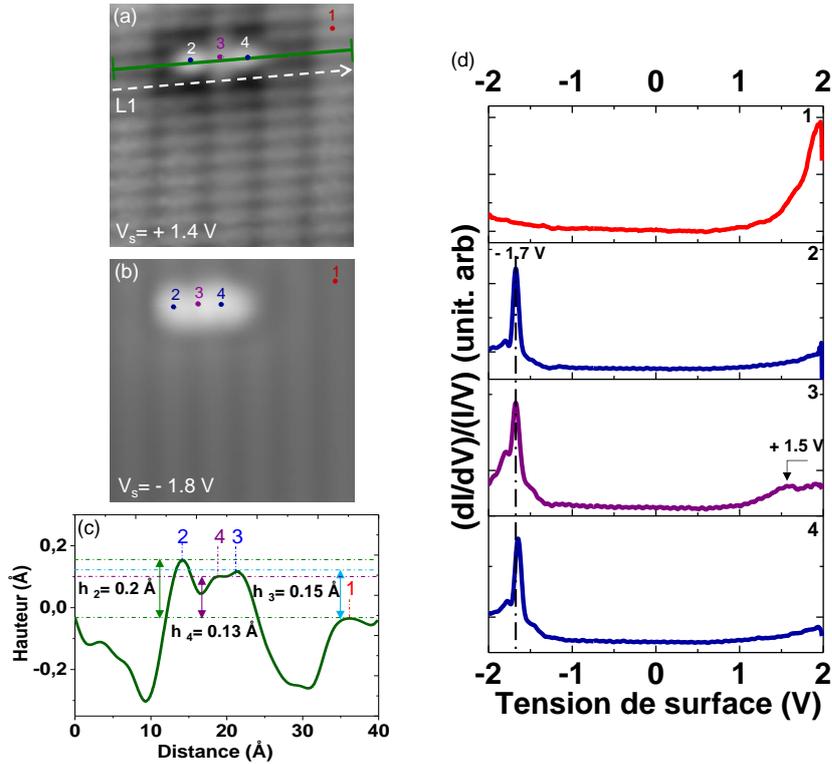


Fig. 5.14 : ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographies STM de la ligne déshydrogénée de 2LPs dans (a) les états inoccupés ($V_s = + 1.4 \text{ V}$) et (b) les états occupés ($V_s = - 1.8 \text{ V}$). (c) Profil à hauteur apparente tracé selon L1 permettant de déterminer les différentes hauteurs de chaque point de spectroscopie par rapport à la surface de Si:H. (d) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 2LPs. Paramètres topographiques : 49 pA.

5.3.2.2. Fabrication d'une ligne formée de trois et quatre liaisons pendantes

5.3.2.2.a. Etude topographique

Cette partie fait suite à celle entreprise pour la ligne déshydrogénée parallèle aux lignes de dimères de Si. La stratégie adoptée reste la même à savoir : commencer par étudier les images STM d'une ligne formée de trois puis de quatre liaisons pendantes et tenter de définir un comportement général lorsque la longueur de la ligne augmente jusqu'à 10 LPs.

La figure 5.15 montre les résultats des observations STM d'une ligne déshydrogénée composée de trois liaisons pendantes. Le schéma 5.15.a rappelle la position des LPs dans la structure.

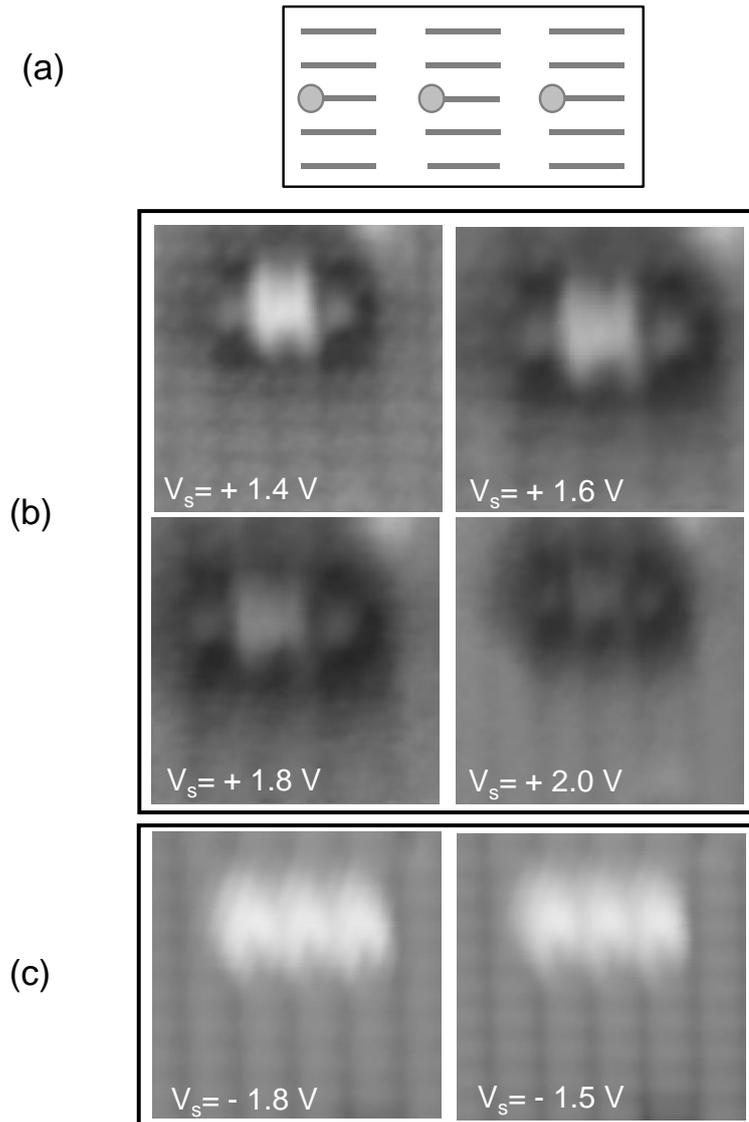


Fig. 5.15 : (a) Schéma représentant une ligne déshydrogénée formée de trois liaisons pendantes alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 3LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états inoccupés et (c) les états occupés. Paramètres topographiques : $(6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2)$ et 27 pA .

L'évolution des topographies STM de cette ligne de LPs dans les états inoccupés est présentée sur la figure 5.15.b pour des tensions variant de $+1.4 \text{ V}$ à $+2.0 \text{ V}$. Aux premiers abords, des différences subtiles peuvent être remarquées dans les images STM à diverses tensions. De manière similaire à ce qui a été observé dans le cas de 3 LLPs \parallel présenté sur la figure 5.7. Ces différences concernent la largeur du halo noir et l'intensité de la partie centrale. En effet, la topographie STM obtenue à $+1.4 \text{ V}$ révèle la présence de deux LPs aux extrémités de la ligne par deux sphères de couleur grise claire. Par ailleurs, le centre de la ligne apparaît plus brillant et localisé entre les 2 LPs placées de chaque côté de la ligne. Cette densité de charge est formée de deux lobes supplémentaires étalés parallèlement aux rangées de dimères et situés entre les LPs. Ces lobes sont spatialement très fins et très brillants à $+1.4 \text{ V}$ alors que leur densité de charge s'estompe à $+2.0 \text{ V}$. On remarque que le halo noir est particulièrement présent autour des deux LPs situées aux extrémités de la ligne à $+1.4 \text{ V}$. L'augmentation de la

tension d'imagerie engendre une augmentation de l'effet écrantage qui s'étale sur toute la structure et de fait provoque une diminution progressive de l'intensité de la partie centrale. La corrugation des états inoccupés de la partie centrale de la ligne de LPs est meilleure ici que dans le cas 3LLP_{||} (Fig. 5.7). Ici, il est possible de distinguer la LP centrale de la ligne qui apparaît également intense sur la topographie STM (Fig. 5.15.b). On note sur la figure 5.15.b, que malgré un léger effet de pointe, la densité de charge des états occupés le long de la ligne de 3LLP_⊥, montre la présence de trois sphères distinctes dont le centre est légèrement décalé sur la gauche de la ligne de dimère de silicium conformément à ce qui a été fabriqué (Fig. 5.15.a). On note, comme pour le cas 3LLP_{||} que la distribution des densités de charge des états occupés reste stable pour V_s variant de - 1.5 V à - 2.0 V.

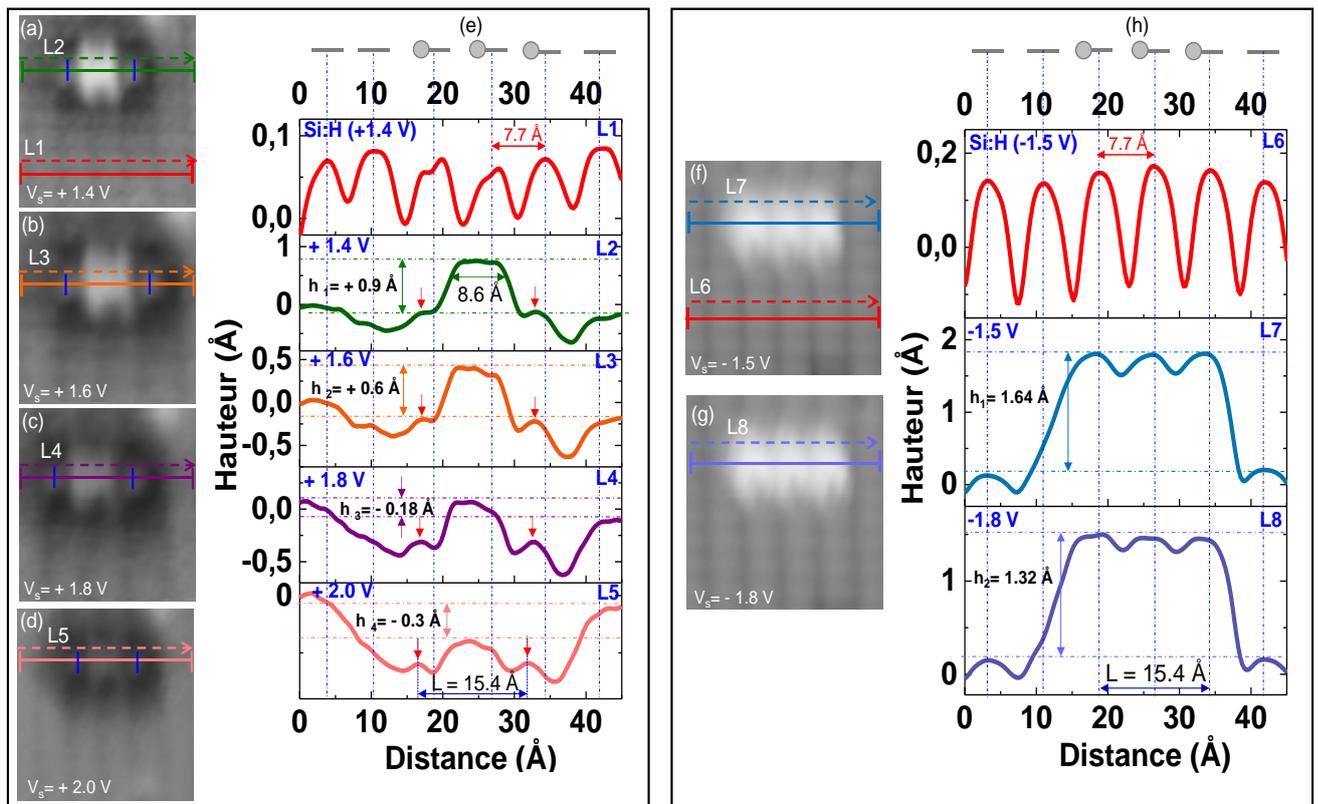


Fig. 5.16 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H dans (e) les états inoccupés et (h) les états occupés. Paramètres topographiques : $(6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2)$ et 27 pÅ.

L'examen de l'ensemble des profils de hauteurs permet d'appuyer les observations STM et sont reportés sur la figure 5.16. La comparaison des profils tracés à différentes tensions le long de la ligne de LPs avec ceux de la surface de Si:H (Profils L1 et L6 pour les états occupés et inoccupés, respectivement) permet de situer les liaisons pendantes sur les dimères de Si:H comme repère (Fig. 5.16.e et 5.16.h). A partir des profils de la figure 5.16.e, on constate que chaque LP est localisé du côté gauche du dimère de Si:H, de par leur position des maximums dans le profil est légèrement décalé par rapport au centre du dimère de Si (voir flèche rouge sur la figure 5.16.e). La longueur de la ligne déshydrogénée peut donc être estimée à 15.4 Å. D'autre part, la hauteur apparente de la partie centrale de la ligne de LP est toujours supérieure

aux deux liaisons pendantes situées à chaque extrémité de la ligne mais diminue lorsque la tension d'imagerie augmente passant de 0.9 Å pour $V_s = + 1.4$ V à 0.3 Å pour $V_s = + 1.8$ V. On note que la largeur à mi-hauteur de la zone centrale de couplage est similaire à celle mesurée dans le cas 3 LLP_{||}. Ce changement de profil est en rapport à l'élargissement du halo noir autour de la ligne de LPs (Fig. 5.16.d). En revanche, les profils enregistrés dans les états occupés exhibent une symétrie et une périodicité en relation avec celle du profil mesuré sur la surface du Si:H (Fig. 5.16.h). La hauteur apparente de la ligne de 3 LPs par rapport à la surface de Si:H vaut 1.64 Å à $V_s = - 1.5$ V (profil L7, fig. 5.16.h) et 1.32 Å pour $V_s = - 1.8$ V (profil L8, fig. 5.16.h). On note également le léger décalage de la position des maximums sur le profil de la LP par rapport au centre des dimères de Si.

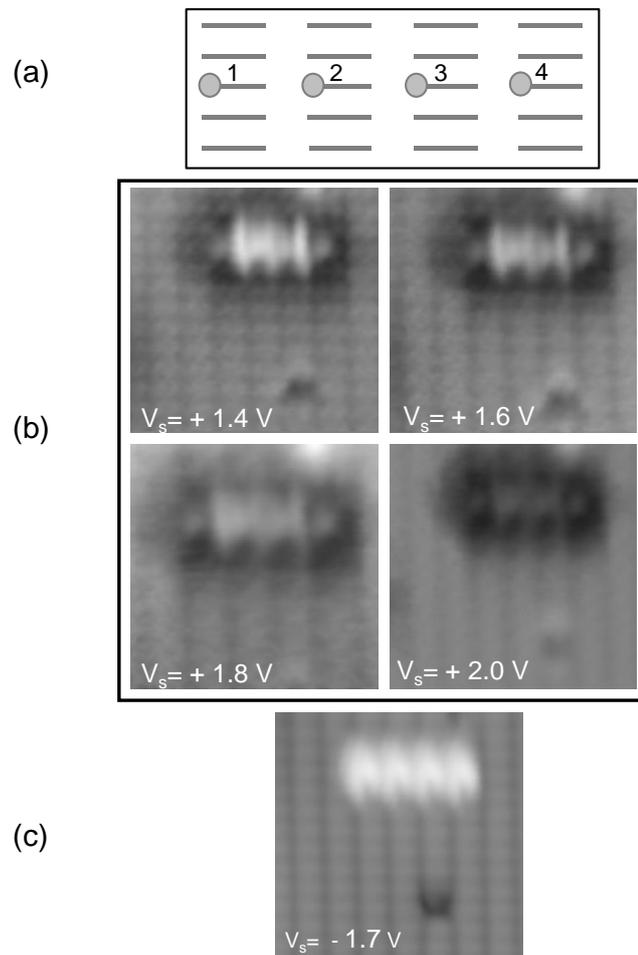


Fig. 5.17 : (a) Schéma représentant une ligne déshydrogénée formée de quatre liaisons pendantes alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 4LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états inoccupés et (c) les états occupés. Paramètres topographiques : (6.7 x 6.7 nm²) et 27 pA.

La désorption d'un quatrième atome d'hydrogène permet de prolonger la ligne déshydrogénée. Le schéma de la figure 5.17.a illustre les positions des LPs relativement aux dimères de Si:H. Les topographies STM des états inoccupés présentées par la figure 5.17.b montrent quatre LPs de forme circulaire et trois lobes intermédiaires brillants, fins et allongés

situés entre les LPs. On note aussi la présence de l'effet d'écrantage concentré aux extrémités de la ligne autour des deux LPs lorsque $V_s = +1.4$ V. Lorsque la tension d'imagerie croît, l'effet du halo sombre s'amplifie jusqu'à entamer complètement la ligne à $+2.0$ V. Cet effet semble être général aux LPs quel que soit leur orientation. Par ailleurs, la topographie STM dans l'état occupé à la tension -1.7 V est caractérisée par quatre protubérances blanches distinctes situées chacune sur une ligne de dimères de Si:H (Fig. 5.17.c) comme pour le cas des LLPs $_{\perp}$.

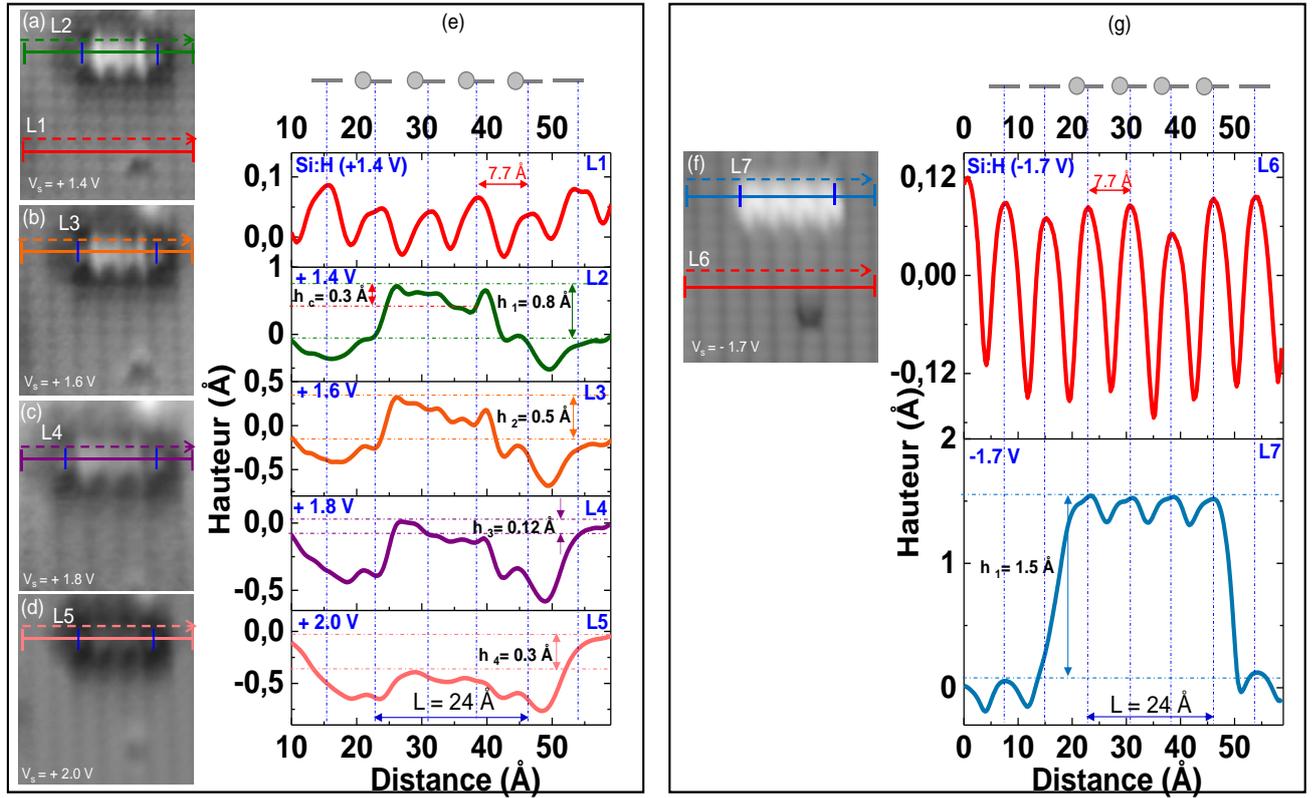


Fig. 5.18 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H dans (e) les états inoccupés et (g) les états occupés. Paramètres topographiques : $(6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2)$ et 27 pA .

Les profils enregistrés à différentes tensions montrent une légère asymétrie dans les états inoccupés (Fig. 5.18.e) et une périodicité dans les états occupés (Fig. 5.18.g). Tout d'abord, on vérifie que les positions des LPs de la ligne sont situées à gauche de chaque dimère de Si:H notamment ceux situés aux extrémités. On constate également une différence subtile au niveau de la partie centrale par rapport aux profils de la structure 3LLPs $_{\perp}$. En effet, la partie centrale présente un profil avec des maximums situés de chaque côté de ses extrémités alors que le centre de la zone de couplage possède des densités de charge plus faibles ($h_c = 0.3$ Å) relatif aux autres parties intermédiaires (Fig. 5.18.e). La hauteur apparente de la ligne est de l'ordre de 0.8 Å à $V_s = +1.4$ V et ne vaut plus que 0.12 Å à $V_s = +1.8$ V par rapport à la surface de Si:H et est inférieure à la surface de Si:H de $h_4 = 0.3$ Å lorsque $V_s = +2.0$ V. Enfin, le profil mesurant les états occupés selon la ligne L7 (Fig. 5.18.f) montre clairement les positions des LPs avec une hauteur apparente de 1.5 Å (Fig. 5.18.g).

On peut remarquer dès lors, à la suite de toutes ces observations, que, malgré certaines différences d'aspect entre topographies STM, les hauteurs apparentes des lignes de LPs, qu'elles soient parallèles ou perpendiculaires aux lignes de dimères sont toujours du même ordre de grandeur en fonction de la tension d'imagerie. Si l'on fait une analogie même grossière à ce stade entre les profils mesurés et la distribution des densités de charge dans la zone de couplage, la distribution de celles-ci est sensiblement la même pour une longueur donnée. Intéressons-nous à la spectroscopie tunnel sur ces structures.

5.3.2.2.b. Etude spectroscopique

Lors de notre investigation des cas 3LLP₁ et 4LLP₁ certaines différences structurelles sont intéressantes à explorer. Il est donc adéquat de réaliser des mesures spectroscopiques afin de compléter notre étude.

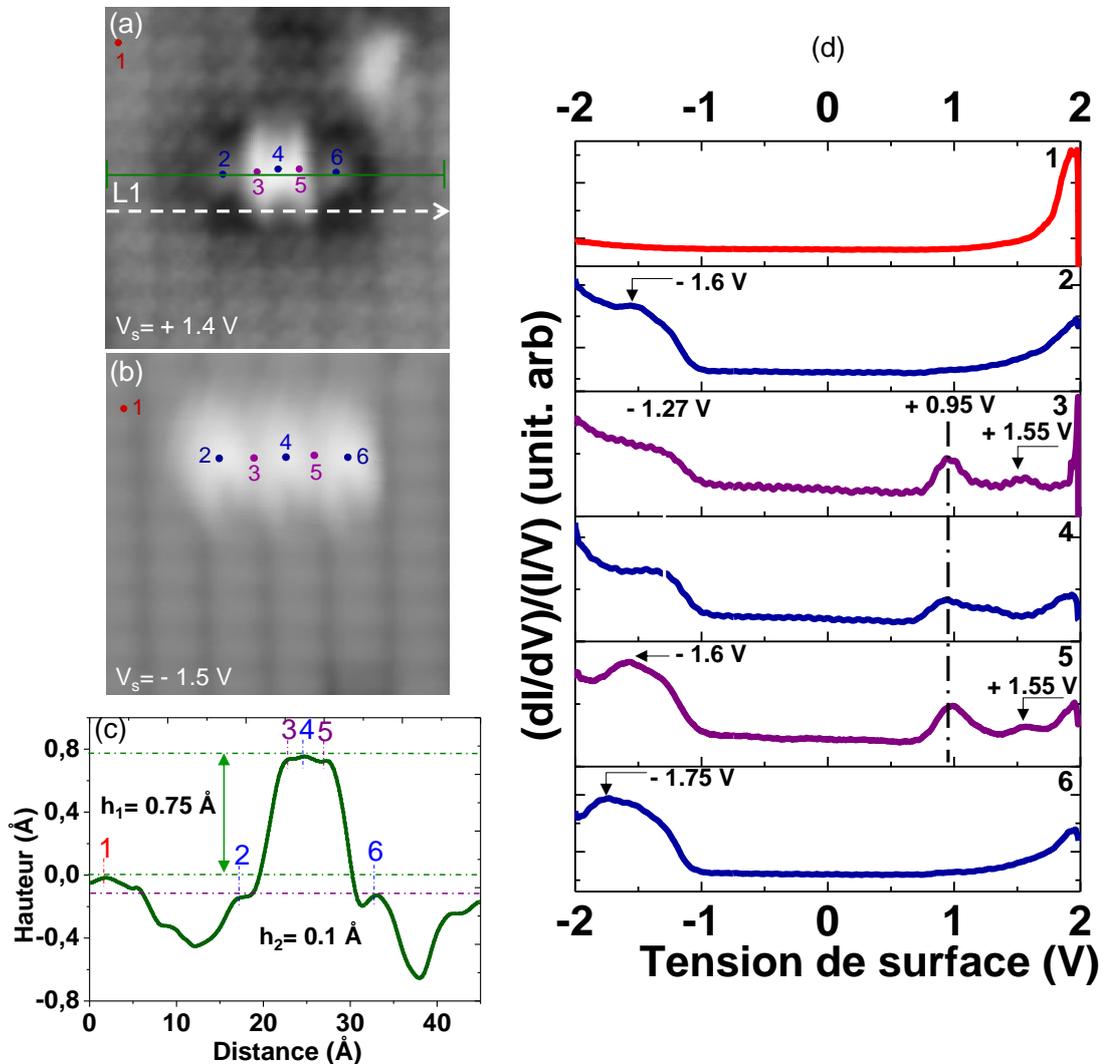


Fig. 5.19 : ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographies STM de la ligne déshydrogénée de 3LPs dans (a) les états inoccupés ($V_s = + 1.4 \text{ V}$) et (b) les états occupés ($V_s = - 1.5 \text{ V}$). (c) Profil à hauteur apparente tracé selon L1 permettant de déterminer les différentes hauteurs de chaque point de spectroscopie par rapport à la surface de Si:H. (d) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 3LPs. Courant tunnel : 27 pA.

Les points d'acquisition des mesures spectroscopiques effectuées sur la ligne de 3LLP_⊥ sont effectués sur la topographie des états vides (Fig. 5.19.a) et reportés pour comparaison sur celle des états pleins (Fig. 5.19.b). Le profil L1 (Fig. 5.19.a) présente les hauteurs apparentes utilisées lors de la mesure de chaque point de spectroscopie tunnel par rapport à la surface de Si:H (point 1). Le graphe 5.19.d regroupe les différentes courbes dI/dV effectuées sur les points 1 à 6. Comme décrit précédemment, la courbe rouge est relative à la répartition de la densité d'états sur la surface de Si:H et correspond à ce qui a déjà décrit dans la littérature⁹. Les courbes de couleur bleue sont attribuées à la distribution de la densité d'états sur les LPs et violettes sur les zones entre les LPs. Au premier abord, on constate une bande de DE large dans les états occupés sur les trois liaisons pendantes qui s'étale entre - 2.0 V et - 1.0 V. Toutefois, on note une légère différence dans la distribution de cette densité d'états sur les deux LPs situées aux extrémités de la ligne (*cf.* Courbes 2 et 6). Les courbes de spectroscopie tunnel réalisées sur les points 3 et 5 de la figure 5.19.d (points situés entre les LPs) montrent une bande de DE dans les états occupés très similaire à celle des LPs. Alors que deux pics distincts apparaissent dans les états inoccupés pour des tensions de + 0.95 V et + 1.55 V. Curieusement, on note que le premier pic de DE situé à + 0.95 V est également observé sur le point 4, c'est-à-dire au centre de la ligne de LP (i.e. au-dessus d'une LP). Il est également surprenant de constater une légère asymétrie dans la bande des états occupés le long de la ligne. On note que les DE occupées sont similaires entre les points 3 et 4 mais aussi entre les points 5 et 6 ; légère dissymétrie qui ne semble pas affectée les états inoccupés. D'autres part, on observe que les intensités des DE mesurées sur les courbes 3, 4 et 5 sont assez similaires alors que la comparaison des profils entre hauteur relative des états occupés ($\sim 1.4 \text{ \AA}$, courbe acquise à $V_s = +1.4 \text{ V}$, Fig. 5.16) et hauteur relative des états inoccupés ($\sim 0.75 \text{ \AA}$, voir figure 5.19.c), présume d'une intensité relative des pics observés à 0.95 V et 1.55 V plus grand d'un facteur ~ 5 (la moitié d'un ordre de grandeur) par rapport à la bande des états occupés. En d'autres termes, lorsque la spectroscopie tunnel est réalisée sur les points 3 à 5, l'intensité des pics de DE en tension positive est sous-estimée. Cette observation est cohérente avec l'intensité de la densité de charge observée sur la topographie de la figure 5.19.a.

Considérons maintenant les mesures spectroscopiques réalisées sur la ligne de 4LLPs_⊥. Les points de spectroscopies choisis sont reportés sur les topographies STM des états inoccupés (Fig. 5.20.a) et des états occupés (Fig. 5.20.b). Le profil L1 (Fig. 5.20.c) montre la différence de hauteurs relatives sur chaque point de spectroscopie de la structure déshydrogénée et la surface de Si:H. Les courbes de conductance dI/dV sont présentées sur la figure 5.20.d. La première constatation qu'on peut tirer est la ressemblance de la distribution spectrale avec celle établie sur la ligne de 3LLPs_⊥ (Fig. 5.19.d). On retrouve sur ces courbes une bande large de DE qui s'étale de - 2.0 V à - 1.0 V avec un maximum centré autour de - 1.4 V. Comme pour les autres cas étudiés jusqu'alors, il n'y a pas de DE inoccupées sur les LPs situées aux extrémités de la ligne. On distingue à partir du point de mesure N° 3 jusqu'au point de mesure N° 7 l'apparition de pics de DE inoccupées centrés à + 0.95 V et à + 1.5 V. Le second pic étant bien moins intense que le premier et que dans le cas 3LLP_⊥. On note que de manière similaire au dernier cas étudié, les pics de DE sont alternativement intenses entre les LPs bien que encore visibles mais très faible sur les LPs dans la ligne (N° 4 et 6). Le profil de la figure 5.20.c nous indique cependant que la différence de hauteur entre les points de mesure 3 à 7 n'est que de 0.1

Å (à part le point 6). Ce résultat indique que la différence d'intensité des pics de DE inoccupées provient principalement de la distribution spatiale le long de la ligne de LPs en cohérence avec l'analogie d'une fonction d'onde qui se répartit dans une boîte quantique. Ainsi, la DE inoccupée observée sur les LPs N° 4 et 6 à l'intérieur de la ligne provient de cette fonction d'onde qui se délocalise le long de la ligne, comme observé dans le cas des lignes parallèles.

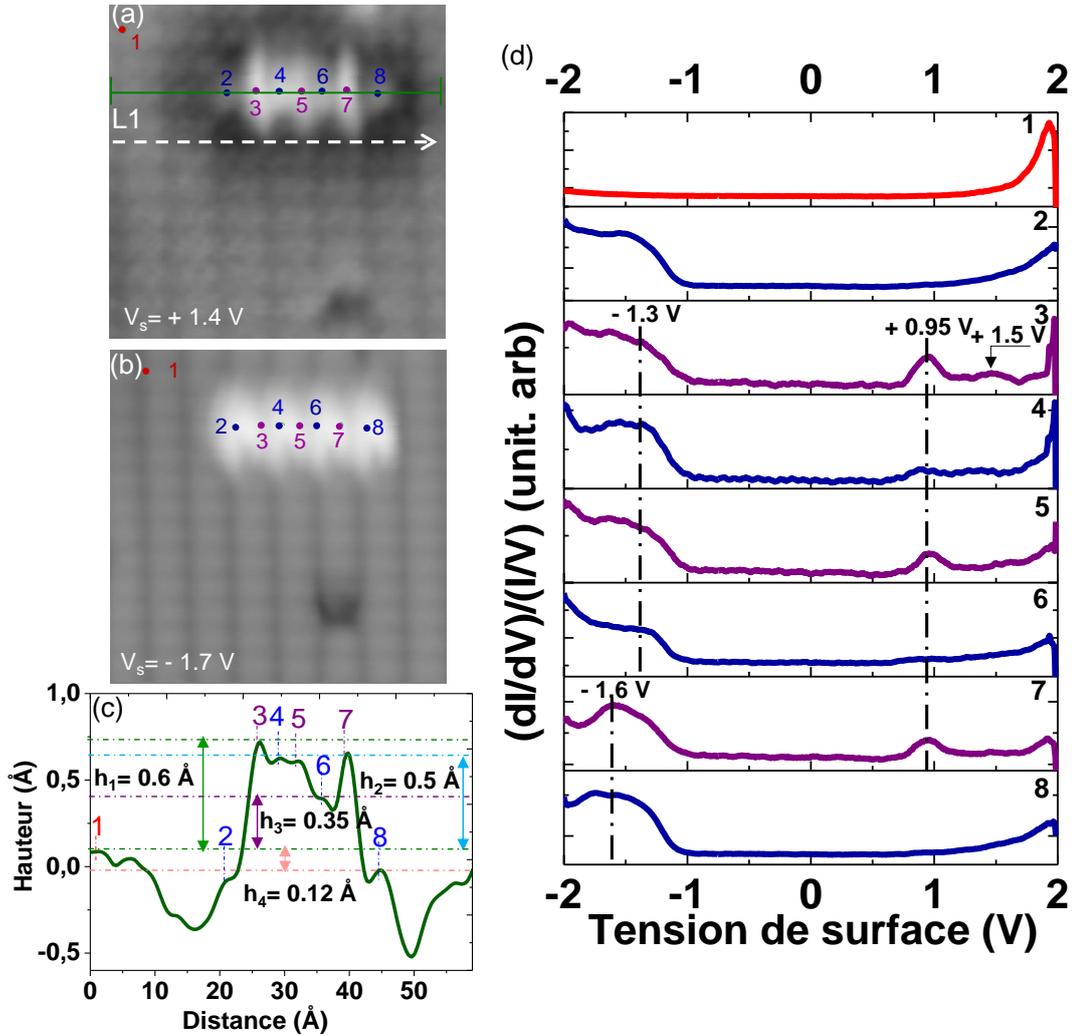


Fig. 5.20 : ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographies STM de la ligne déshydrogénée de 4LPs dans (a) les états inoccupés ($V_s = + 1.4 \text{ V}$) et (b) les états occupés ($V_s = - 1.7 \text{ V}$). (c) Profil à hauteur apparente tracé selon L1 permettant de déterminer les différentes hauteurs de chaque point de spectroscopie par rapport à la surface de Si:H. (d) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 3LPs. Paramètres topographiques : 27 pA.

5.3.2.3. Fabrication d'une ligne déshydrogénée de 5LPs à 10LPs perpendiculaire aux dimères de Si:H

Il s'agit dans cette partie de prolonger progressivement la longueur de la même ligne déshydrogénée jusqu'à ce qu'elle soit formée de dix liaisons pendantes. Nous allons détailler l'étude d'une 5LLPs_⊥ puis nous tentons de généraliser nos résultats obtenus pour des lignes de LPs_⊥ plus longues.

5.3.2.3.a. Etude topographique d'une ligne de 5LPs (5LPP₁)

La ligne déshydrogénée formée de cinq liaisons pendantes est présentée sur le schéma 5.21.a. L'évolution de la topographie STM des états inoccupés est illustrée par la figure 5.21.b. Comme remarqué précédemment, la taille du halo noir augmente et l'intensité de la structure diminue lorsque la tension d'imagerie croît. Par ailleurs, on observe sur la topographie STM à + 1.4 V deux zones de densité de charge réparties de chaque côté du centre de la ligne de LPs. Chaque zone est clairement composée de deux lobes de densité de charge localisés entre une LP de sorte que ces deux densités de charge soient situées autour des LPs N°2 et N°4 de la ligne (Fig. 5.21.a). De fait, les LPs N°2 et 4 apparaissent plus brillantes à $V_s = + 1.4$ V que les LPs N° 1, 3 et 5. Ces observations topographiques sont conservées également à la tension + 1.6 V. Mais dès + 1.8 V, on observe une ligne de LPs d'intensité égale et même très atténuée à + 2.0 V et entourée par un large halo noir. Concernant les états occupés, les topographies STM imagées à - 1.5 V et - 1.8 V révèlent une même répartition de la densité de charges qui se caractérise par cinq protubérances brillantes positionnées sur la ligne de dimères de Si:H (Fig. 5.21.c).

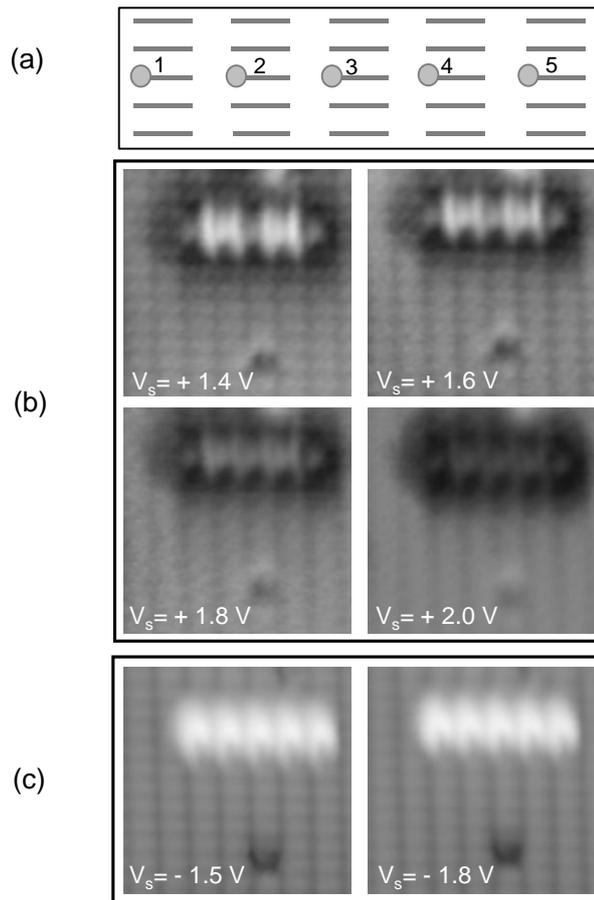


Fig. 5.21 : (a) Schéma représentant une ligne déshydrogénée formée de cinq liaisons pendantes alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 5LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états inoccupés et (c) les états occupés. Paramètres topographiques : (6.7 x 6.7 nm²) et 27 pA.

Ces observations topographiques sont corroborées par les profils de hauteurs apparentes tracés à différentes tensions dans les états vides (Fig. 5.22.e) et les états pleins (Fig. 5.22.h). Tout d'abord on vérifie sur les profils L2 et L3 tracés à + 1.4 V révèlent la présence de deux parties symétriques espacées par une dépression de densité de charge.

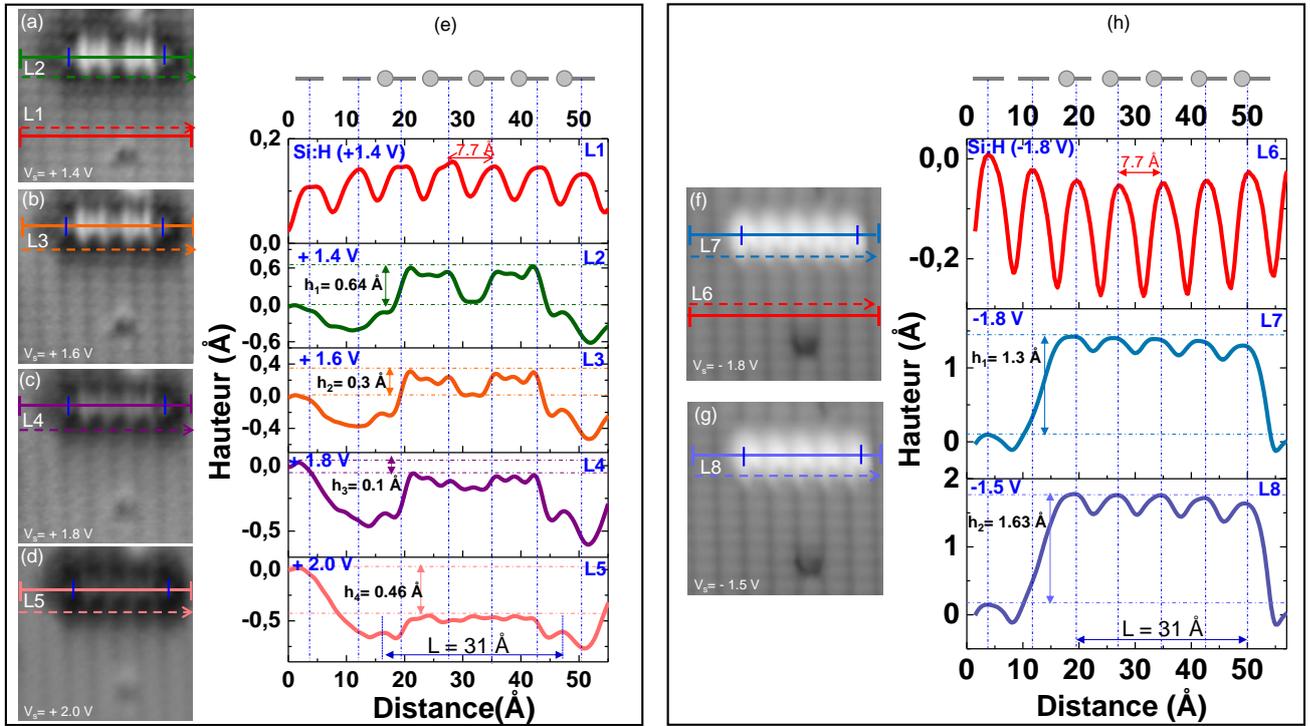


Fig. 5.22 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée de 5LPs par rapport à la surface de Si(100):H dans (e) les états inoccupés et (h) les états occupés. Paramètres topographiques : $(6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2)$ et 27 pA .

La hauteur apparente de la ligne est supérieure à celle de la surface de Si:H de 0.64 \AA à $V_s = +1.4 \text{ V}$ et diminue à 0.3 \AA pour $V_s = +1.6 \text{ V}$. De manière similaire à ce qui a été observé précédemment, la figure 5.22.e montre que la ligne de LPs apparaît en dessous de la surface de Si:H dès $+1.8 \text{ V}$ de 0.1 \AA et de 0.46 \AA à $+2.0 \text{ V}$ avec une très faible corrugation, illustrant le fort effet d'écrantage sur les densités de charge de la ligne de LPs à $+2.0 \text{ V}$. Pour les états occupés, les deux profils L7 et L8 mesurés à -1.8 V (courbe bleue, fig. 5.22.h) et à -1.5 V (courbe pourpre, fig. 5.22.h) respectivement, montrent une périodicité régulière permettant de confirmer la position des LPs à gauche des dimères de Si. Cette fois ci, on ne note pas l'effet d'écrantage puisque lorsque la tension d'imagerie décroît la hauteur apparente augmente. Elle est de l'ordre de 1.3 \AA à $V_s = -1.8 \text{ V}$ et de 1.63 \AA pour $V_s = -1.5 \text{ V}$.

Cet effet a déjà été reporté dans la littérature et lié à une perturbation électronique dans le système causée par la présence d'une autre liaison pendante à proximité dans le cas de chaîne de styrène sur Si:H^{3,5}. Dans ce cas les charges se répartissent autrement et la probabilité d'occupation de chaque LP est perturbée³. Il est intéressant de noter ici que seuls les états occupés semblent être perturbés par cette LP alors que nous n'observons pas de dissymétrie sur les profils des lignes de LP dans les états occupés.

5.3.2.3.b. Etude spectroscopique de 5LPPs

Considérons maintenant les mesures de spectroscopies tunnel effectuées sur la ligne déshydrogénée formée de cinq liaisons pendantes.

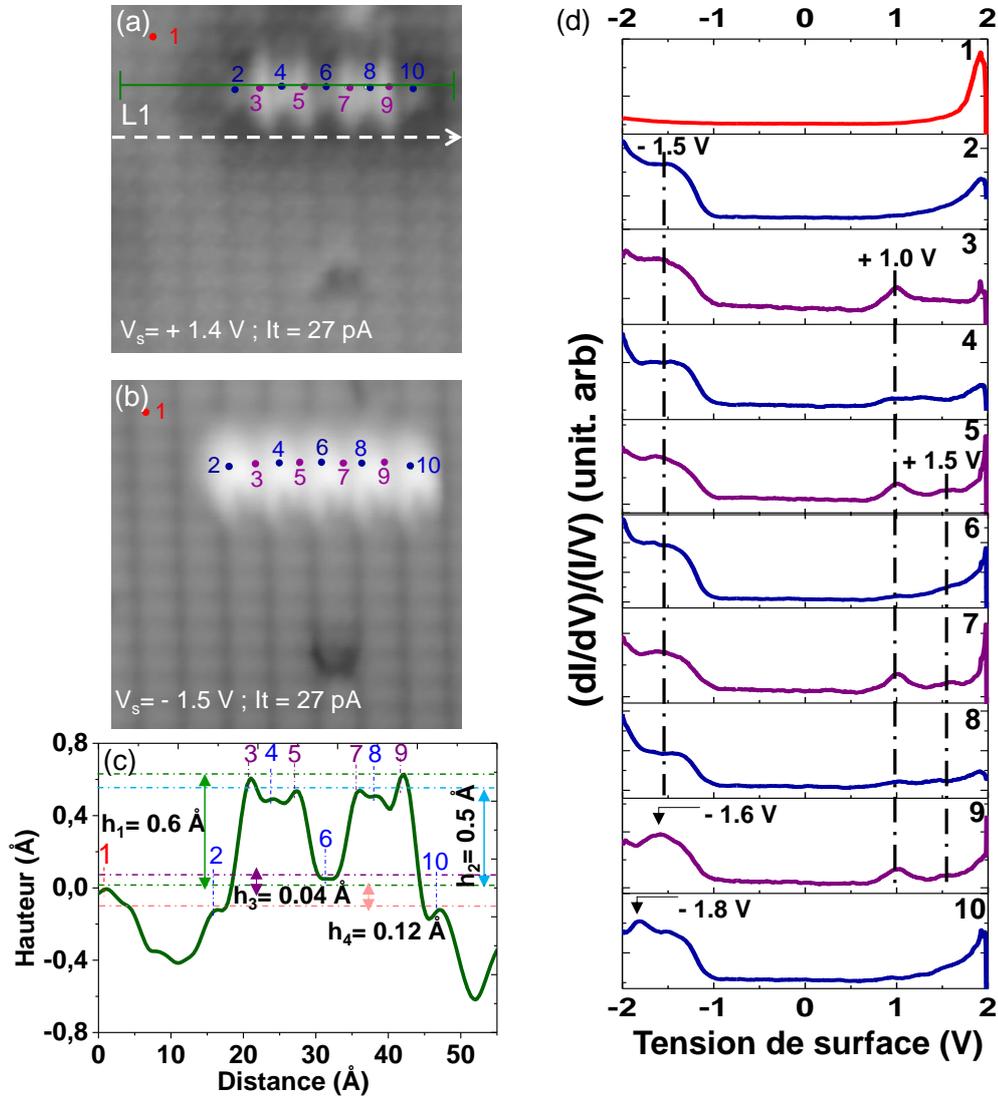


Fig. 5.23 : ($6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$) Topographies STM de la ligne déshydrogénée de 5LPs dans (a) les états inoccupés ($V_s = + 1.4 \text{ V}$) et (b) les états occupés ($V_s = - 1.5 \text{ V}$). (c) Profil à hauteur apparente tracé selon L1 permettant de déterminer les différentes hauteurs de chaque point de spectroscopie par rapport à la surface de Si:H. (d) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 3LPs. Paramètres topographiques : 27 pA.

La topographie STM des états inoccupés sur laquelle les points d'acquisition des mesures dI/dV ont été effectués est présentée par la figure 5.23.a et reportés sur la figure 5.23.b (états occupés). Le profil L1 sur l'image de la figure 5.23.a obtenue à la tension + 1.4 V est présenté par la figure 5.23.c. Chaque point de mesure est également reporté sur le profil. La figure 5.23.d rassemble les courbes de conductance réalisées sur les dix points sélectionnés. En premier lieu, on constate que la symétrie topographique est accompagnée aussi par une symétrie de la répartition électronique. Cette symétrie s'observe notamment sur les courbes de couleur bleue relatives aux liaisons pendantes sur lesquelles on observe la présence d'une bande

spectrale large dans les états occupés dans l'intervalle [- 2.0 ; - 1.0] V. Contrairement aux cas observés précédemment, cette bande ne présente pas d'asymétrie particulière pour cette longueur de ligne de LP à part peut-être sur les points de mesure 9 et 10. De manière similaire au cas 4LLP_⊥, nous observons l'apparition nette de pics de DE sur les points situés entre les LPs (points 3, 5, 7 et 9) centrés autour de + 1.0 V et autour de + 1.5 V. On note également une délocalisation de ces DE sur les LPs de la ligne (mis à part celles des extrémités) et notamment sur les LPs du centre de la ligne (points 4, 6 et 8). On note également qu'à la vue du profil de hauteur présenté figure 5.23.c, les différences d'intensité observées sur les LPs et entre les LPs (courbes bleues et violettes) ne sont pas dues à des variations de hauteur de pointes pendant la mesure. Encore une fois, ces observations font clairement penser à une distribution liée à la répartition que pourraient avoir un ensemble de fonction d'ondes à différentes énergies devant se répartir dans un espace confiné.

5.3.2.3.c. Etude de lignes déshydrogénées plus longues

Nous nous sommes intéressés à l'étude de lignes déshydrogénées encore plus longue (6LLP_⊥ à 10LLP_⊥). Les observations topographiques et les profils correspondants pour chaque longueur de la ligne sont présentés dans l'annexe A. Sur ces topographies et profils, on constate que les lignes de 6LLP_⊥ à 10LLP_⊥ ont une distribution de densité de charge présentant des nœuds et des ventres dont la position est fonction de la longueur de la ligne. Par exemple, pour une ligne de 5LLP_⊥, le profil le long de la ligne de LPs présente un ventre (minimum) de densité de charge localisée au centre de la ligne (LP N° 3 figure 5.22) alors que dans le cas 6LLP_⊥ il existe un nœud (maximum) de densité de charge au centre de la ligne (entre les LPs N° 3 et N°4). Pour la ligne 7LLP_⊥ la répartition est encore différente avec deux nœuds autour de la LP centrale de la ligne (LP N° 4) et trois ventres de densité de charge encore une fois centrée autour de la LP centrale. Ces observations confirment l'idée que ces densités de charge observées dans les états occupés sont similaires à une ou plusieurs fonctions d'ondes se répartissant dans une boîte quantique de longueur donnée. De manière similaire au cas des LLPs_{||}, on note que les maximums de densité d'états se situent le plus souvent aux bords de la ligne (à côté des LPs situées aux extrémités de la ligne), surtout lorsque la longueur de la ligne augmente. A partir de 8LLP_⊥ (comme pour le cas parallèle) on note une homogénéisation de la distribution des densités de charge avec une alternance quasi périodique de nœuds et de ventres (voir annexe A). Ces observations vont nous permettre de proposer une modélisation de ces effets en tentant de reproduire ces densités de charge à partir de fonction d'ondes simples et en se basant sur la formation potentielle de réelles orbitales moléculaires. On note également d'une manière générale que l'augmentation de la tension d'imagerie ne permet plus d'observer cette répartition de la densité de charge sur la ligne de LPs et généralement réduit considérablement la corrugation à l'intérieur de la ligne de LP. Il est également intéressant de noter l'effet de la LP présente initialement sur la surface de Si:H situé à l'extrémité droite des lignes de LP_⊥. La présence de cette LP est visible dès 6LLP_⊥ sur les profils mesurés sur les densités de charge occupées où l'on observe une légère asymétrie sur le côté droit du profil. Cet effet s'accroît lorsque la longueur de la ligne de LP augmente jusqu'à 10LLP_⊥.

Les mesures spectroscopiques faites sur les lignes de LP de longueur supérieure à 5 LPs sont regroupées dans la figure 5.24.

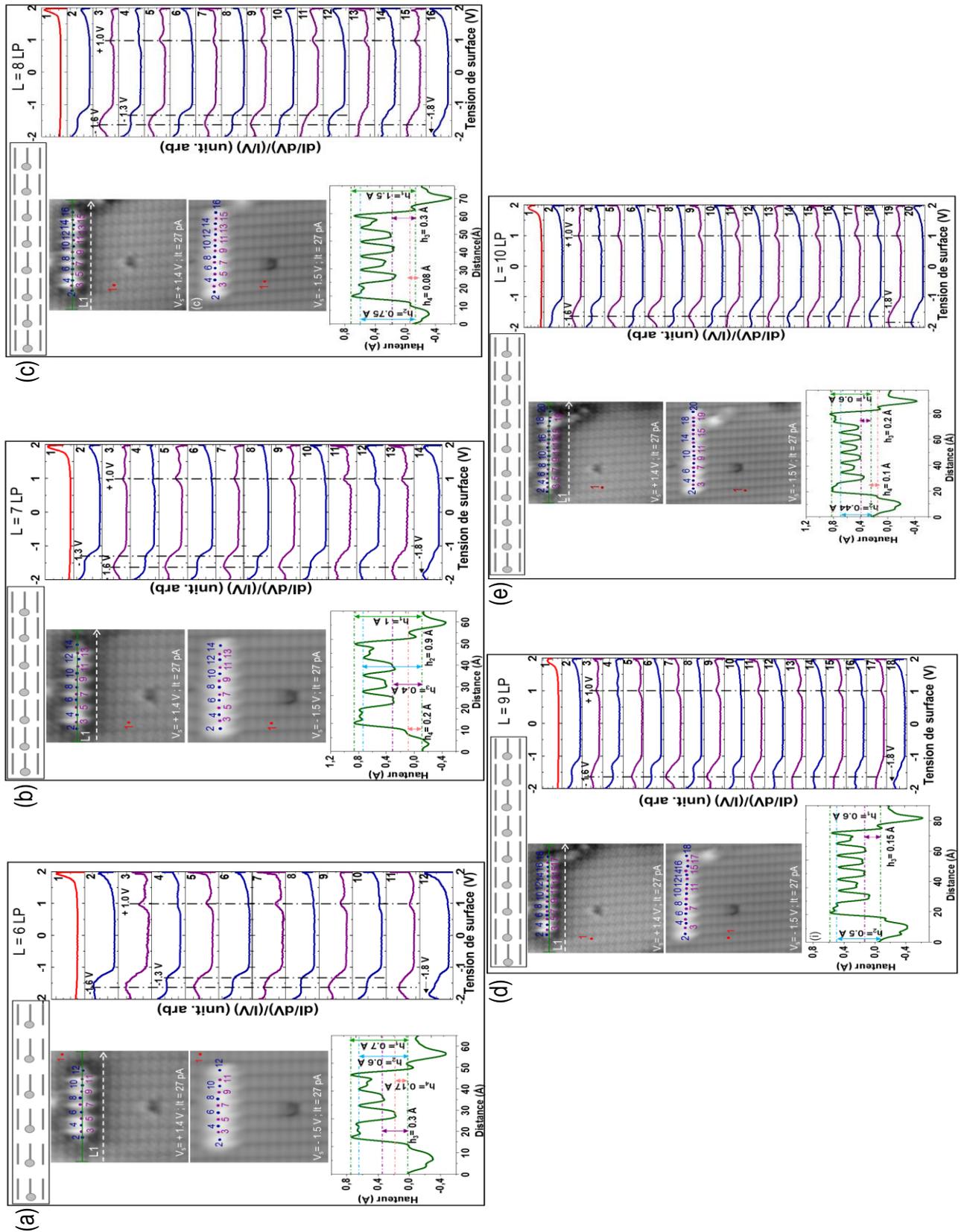


Fig. 5.24 : Spectroscopies tunnels réalisées sur des lignes déshydrogénées perpendiculaires aux lignes de dimères de Si:H avec un nombre croissant des LPs (a) 6LPs, (b) 7LPs, (c) 8LPs, (d) 9LPs et (e) 10 LPs.

On y distingue cinq panneaux, chacun étant attribué à une longueur de ligne déshydrogénée ($6LLP_{\perp}$ à $10LLP_{\perp}$). Chaque panneau montre une topographie dans les états vides et dans les états pleins, un profil de hauteur mesuré sur la topographie des états pleins et les courbes de spectroscopie dI/dV associées aux points visibles sur les images STM. Les détails sont présentés dans l'annexe A. On constate que les courbes de spectroscopies tunnel dévoilent des tendances claires avec un pic de DE centré à + 1.0 V et une bande de DE autour de + 1.5 V. Elles exhibent aussi une symétrie dans la répartition de la densité d'états comme observée sur les topographies STM. Les états occupés pour les différentes parties de la structure (i.e. liaison pendante et partie de couplage) sont caractérisés par une distribution spectrale large dans l'intervalle [- 2.0 ; - 1.0] V. Cependant, on note que la forme de la distribution des DE occupés possède un plateau lorsque la mesure est effectuée sur une LP alors qu'elle possède une forme de pic centré autour de - 1.6 V lorsque la mesure est réalisée entre les LPs. Cette tendance s'accroît avec la longueur croissante des lignes et est surtout visible sur la partie gauche de la ligne, c'est-à-dire celle qui est la moins sensible à la présence de la LP positionnée à l'extrémité droite de la $10LLP_{\perp}$. Ces observations nous indiquent que les densités d'état de couplage entre les LPs observées dans les états inoccupés sont combinées à des densités d'états dans les états occupés, malgré le fait que nous n'ayons pas observé de pic de DE dans les états occupés en dehors de signatures de celle de la LP seule. Ceci va dans le sens de la création d'une réelle orbitale moléculaire due au couplage entre LPs.

5.4. Discussion

La fabrication des lignes déshydrogénées, sous différentes formes, constitue une avancée non négligeable pour la réalisation des dispositifs d'électronique moléculaire^{1,8,9,16,24,30,34}. Au jour d'aujourd'hui, ce domaine continue à passionner plusieurs études afin d'améliorer la compréhension des propriétés électroniques mises en jeu lors du couplage des liaisons pendantes^{35,36}. Dans le cas d'une seule liaison pendante, une étude faite par Livadaru et al.⁶ décrit les mécanismes électroniques qui peuvent enclencher certaines conditions de l'imagerie STM sur une LP. Elle représente les différents mécanismes de transfert électroniques mis en jeu lorsque le pliage de bandes est présent à la surface. Leur approche permet d'identifier l'état de charge de la liaison pendante et ainsi ses conséquences sur l'aspect des images STM. En fonction de la polarisation appliquée, la liaison pendante peut se charger ou se décharger dynamiquement. D'autres modèles plus complexes s'intéressent à la description des propriétés électroniques de plusieurs liaisons pendantes en fonction de la distance entre les LPs. Pour cela, les travaux de Haider et al.³ et de Pitters et al.⁵ s'appuient sur le modèle de la distribution de charges de Fermi-Dirac dans un quantum dot. Ils définissent un potentiel qui permet de décrire l'interaction entre différentes liaisons pendantes observées à température ambiante. Dans un premier temps, ils montrent que deux liaisons pendantes suffisamment proches interagissent via des forces de répulsions coulombiennes. Il résulte de ces interactions une LP qui perd partiellement sa charge. Les auteurs montrent que divers arrangements spatiaux permettent de moduler la charge des LPs de sorte que des géométries proches des automates cellulaires (QCA^[31])³ peuvent être formées. D'autre part, d'un point de vue topographique, la réduction de la charge dans le système déshydrogéné entraîne la diminution du halo noir qui est

[3] Quantum-dot cellular automata

essentiellement dû à une diminution du phénomène de pliage de bande. Cependant, dans ces travaux menés par la plupart à température ambiante, il n'a jusqu'alors jamais été reporté la présence ou formation de densité de charge inhérente au couplage entre les LPs.

Récemment, l'étude de Schofield et al.⁷ montrent la formation d'une densité d'état couplant deux liaisons pendantes observable par STM dans certaines conditions d'imagerie. Le modèle adopté dans leur étude permet de décrire qualitativement les distributions de charges lors de l'interaction des liaisons pendantes. Il considère des interactions entre les états fondamentaux de chaque liaison pendante pour former un seul état excité. Cet état est attribué au couplage entre LPs et est nommé « état liant de faible énergie » (Low Binding Energy). L'observation de cet état dépend principalement de la polarisation et de la hauteur pointe-surface dans ces expériences⁷.

Bien que les expériences de Schofield et al.⁷ soient les premières à reporter la présence d'une densité de charge entre les LPs comme étant la signature de leur couplage électronique, plusieurs imprécisions dans l'interprétation de leur résultats restent non éclaircies et paradoxales avec celles de travaux précédents. La première réside dans la différence de résultats entre les travaux de Schofield et al.⁷ et ceux de Haider et al.³. Dans les travaux de Haider et al.³, le couplage entre LPs est décrit en terme de répulsion coulombienne mais leur expérience ne montre pas la présence de densité d'état de couplage entre les LPs comme pour les résultats de Schofield et al.⁷. L'analyse détaillée de ces deux travaux montre que la principale différence entre eux réside dans la température des substrats (300 K pour Haider et al.³ et 77 K pour Schofield et al.⁷) alors que la concentration des dopants utilisés est sensiblement la même (0.02 Ω .cm pour Haider et al.³ et 0.05 Ω .cm pour Schofield et al.⁷). Ces observations sont cohérentes avec d'autres travaux menés à température ambiante^{6,10,27,28}. D'autre part, il semble qu'il y ait également des différences importantes d'observations entre nos résultats expérimentaux (effectués à 5 K) et ceux de Schofield et al.⁷ (à 77 K) : Nous avons toujours observé l'état de couplage entre les LPs, quel que soit les conditions d'imagerie, celui-ci ne disparaissant pas en fonction des conditions d'imagerie.

Afin de comprendre l'origine de ces différences il est important de décrire les diverses densités d'états présentes à la surface, sur la LP et autour de la LP, qui contribuent à l'imagerie tunnel. Pour cela il est intéressant d'analyser en détail les topographies STM d'une LP individuelle. Des travaux antérieurs réalisés dans le groupe Nanoscience Moléculaire à l'ISMO⁹ indique que l'énergie de la densité d'état d'une LP créée sur une surface de Si(100):H fortement dopée de type *n* (As) se trouve dans la bande interdite de surface à environ 0.5 eV en dessous du niveau de Fermi. Ces indications, fournies par le calcul (DFT sans spin polarisé, avec dopant (As)) permettent d'expliquer les mesures réalisées en comparant les caractéristiques d'une LP simple et de deux LPs formées sur le même dimère. Sur la figure 5.25.a, le calcul DFT correspondant des densités d'états calculées sur la LP et sur le dimère hydrogéné permet d'expliquer que ce que l'on observe sur les topographies STM des états occupés n'est pas l'orbitale de la LP dont l'énergie est situé dans le gap. La protubérance large et de forte densité de charge (exemple sur les figures 5.1.e et 5.2.b) résulte principalement des orbitales des liaisons arrières portant l'atome de Si ayant perdu un atome d'hydrogène (orbitales notées BB sur la figure 5.25.a). Ceci est accompagné par une perte de la symétrie du dimère de Si portant

la LP. Un angle d'environ $\sim 7^\circ$ a été estimé pour ce calcul (voir insert cadre bleu turquoise de la figure 5.25.a) par rapport à la position horizontale.

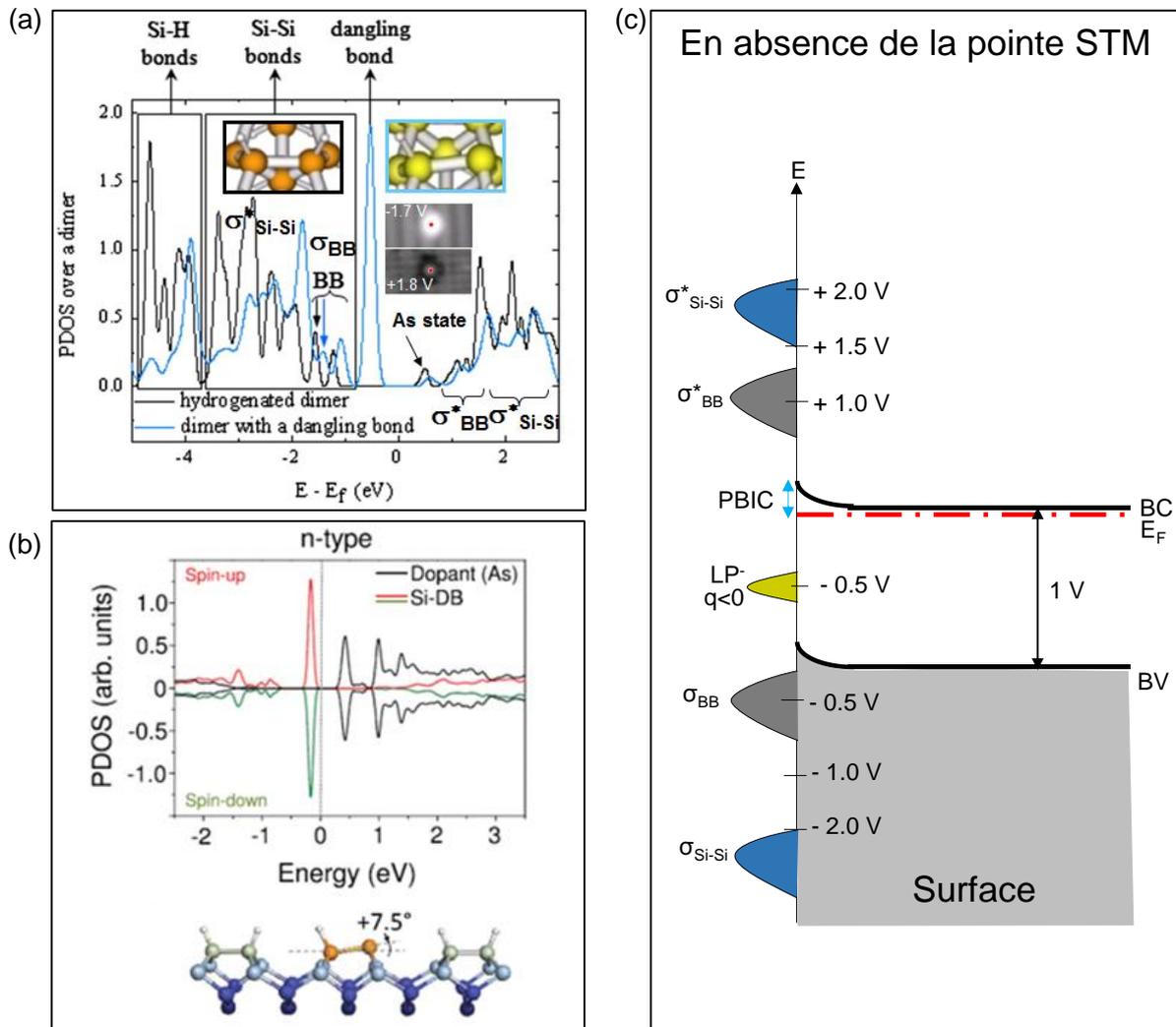


Fig. 5.25 : (a) Densités d'état projetées (PDOS) sur un dimère complètement hydrogéné (courbe noire) (rectangle noir) et d'un dimère partiellement hydrogéné (courbe bleue-ciel), comportant une liaison pendante (rectangle bleu-ciel) (image extraite de la référence [9]). (b) Structure électronique calculée d'une liaison pendante individuelle créée sur le Si(100):H de type n. Représentation de la structure relaxée de Si(100):H indiquant le tilt du dimère de Si comportant la LP image extraite de la référence [30]). (c) Diagramme énergétique de la jonction tunnel en absence d'une polarisation.

Des calculs plus précis réalisés récemment sur le même système afin de comparer les propriétés électroniques d'une LP individuelle en fonction du type de dopant montrent des résultats similaires sur l'énergie de la densité d'état correspondant à la LP (Fig. 5.25.b). La méthode utilisée (code Wien2k) permet d'obtenir une meilleure approximation sur le positionnement des états inoccupés mais également de mieux décrire les interactions électroniques entre la LP et l'atome de dopant présent dans le bloc de silicium considéré pour le calcul. De ces observations, on peut définir la présence d'orbitales liantes σ_{BB} et d'orbitales anti-liantes σ_{BB}^* localisée autour des liaisons arrière de l'atome de Si portant la LP dans la gamme d'énergie [- 1.0 ; - 1.9] eV et [+ 0.5 ; + 1.0] eV, respectivement (Fig. 5.25.a). D'autre

part, d'après nos calculs précédents (Fig. 5.25.a), nous savons que dans la bande d'énergie [- 1.9 ; - 3.7] eV se trouvent les orbitales occupées des liaisons liantes $\sigma_{\text{Si-Si}}$ qui sont délocalisées le long de la ligne de dimères et dans la bande [+ 1.5 ; + 3.0] eV les orbitales $\sigma_{\text{Si-Si}}^*$, d'avantage localisées autour du dimère de Si. C'est ce qui donne cet aspect en forme de 'haricot' aux dimères de Si sur le Si(100):H sur les topographies STM des états inoccupés. L'ensemble de ces orbitales étant mise en place, nous pouvons établir un diagramme de bande permettant de décrire la position relative des densités d'état mise en jeux lors de l'imagerie d'une LP créée à la surface du Si(100):H. La figure 5.25.c illustre un diagramme de bande sur lequel sont reportées les différentes orbitales évoquées précédemment et leur position relative par rapport au niveau de Fermi et des bandes de conduction et de valence. Ici, nous représentons le diagramme de bande sans prendre en compte les effets de la pointe STM dus à sa polarisation. Nous reportons uniquement la courbure de bande inhérente à la charge supplémentaire dans la LP dû à la forte concentration de dopant dans la surface. L'intensité du potentiel liée à cette courbure de bande (i.e. noté CBIC ; courbure de bande due à la charge) est délicat mais peut être raisonnablement estimé à quelques dizaine de meV³⁷.

Il s'agit maintenant d'interpréter ce qui est observé sur les topographies STM des états inoccupés d'une LP individuelle. Sur la figure 5.2.a, nous avons observé que les topographies STM des états inoccupés montrent, pour une tension d'imagerie de l'ordre de + 1.1 V, une protrusion de forte intensité clairement localisée sur le côté du dimère de Si, comme le serait la LP. A cette tension d'imagerie, le halo sombre est quasiment négligeable. Lorsque la tension d'imagerie augmente, le halo devient plus sombre et plus large et l'intensité de la protrusion s'estompe. La taille de la protrusion centrale observée sur les topographies STM des états inoccupés (~ 5 Å, figure 5.1.f) n'est pas cohérente avec celle observée sur les topographies des états occupés (~ 19 Å, figure 5.1.f) ce qui indique que ce ne sont pas les mêmes type d'orbitales qui sont imagées. Ainsi, la grande largeur de la protrusion observée sur les topographies STM des états occupés est donc attribuable aux orbitales σ_{BB} qui sont spatialement plus « étalés » autour de la LP⁹. Or à + 1.1 V, lorsque la pointe STM sonde les états inoccupés, ce sont les orbitales (inoccupés) des liaisons arrières du Si portant la LP qui peuvent être mises à contribution comme l'indique la figure 5.25.a. Mais la pointe du STM ne peut pas sonder l'orbitale de la LP dont l'énergie est située dans la bande interdite du silicium. La petite taille de la protrusion observée sur les topographies STM des états inoccupés semble cependant indiquer que c'est l'orbitale de la LP que l'on observe. Comment expliquer cette apparente contradiction ?

D'après les travaux de Haider et al.³ réalisés à température ambiante, la taille de la protrusion localisée sur la LP est fonction de sa charge et peut devenir relativement grande lorsque la concentration de dopant est suffisamment faible. Ce dernier résultat est cohérent avec les travaux récents réalisés à l'ISMO concernant l'état de charge d'une LP créée sur une surface de Si(100):H dopé de type *p* comme évoqué précédemment³⁰. Dans cet article il est montré qu'une LP créée sur la surface de Si:H dopée de type *p* apparaît comme une protrusion large (état inoccupés) lorsque celle-ci est neutre figure 5.26.a, alors qu'elle apparaît comme une petite protrusion entourée d'un large halo sombre lorsque son état de charge est changée (négatif).

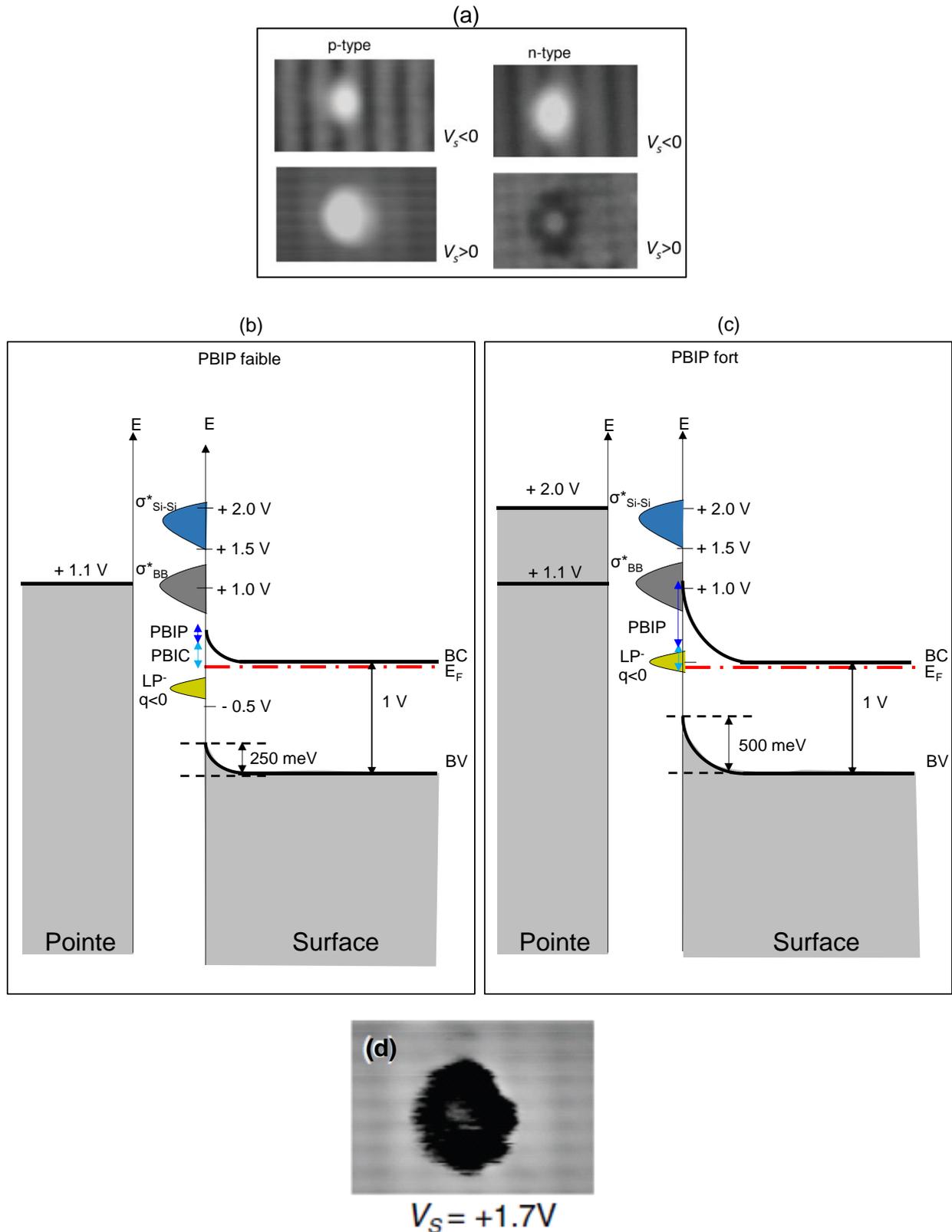


Fig. 5.26 : (a) Topographies STM des états occupés et inoccupés de la liaison pendante sur la surface de Si(100):H de type p et de type n (image extraite de la référence [30]). Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel en fonction de l'intensité du CBIP et lorsque la pointe est au-dessus de la LP. (b) Diagramme énergétique dans le cas d'un CBIP faible (~ 250 meV). (c) Diagramme énergétique dans le cas d'un CBIP fort (~ 500 meV). (d) Topographie STM des états inoccupés d'une LP sur la surface de Si(100):H de type p (image extraite de la référence [30]).

Dès lors on peut se demander si la taille de la protrusion de la LP observées sur la topographie des états inoccupés varie de manière continue en fonction de sa charge ou si la tension d'imagerie et la charge induisent un changement d'orbitale observée. Afin de mieux comprendre ces observations, il est nécessaire d'introduire un potentiel à la surface du Si:H permettant de prendre en compte la courbure de bande induite par la pointe (CBIP) du STM. En effet, observer l'orbitale LP sur les topographies STM devient possible dans (principalement) deux cas : (i) l'orbitale de la LP reste dans la bande interdite (en dessous de E_F de la surface) et certains types de canaux de conduction s'établissent grâce à des phénomènes de couplage électron – vibration comme observé par Berthe et al.³⁸. Dans ce cas, l'état de charge de la LP (qui est initialement chargée négativement) sera modifié 'dynamiquement' par le passage des électrons tunnels. (ii) l'énergie de l'orbitale de la LP passe au-dessus du niveau de Fermi de la surface de Si:H de sorte que son état « occupé » contribue de manière plus franche au courant tunnel par des processus similaires au transport de type Fowler Nordheim³⁹. Le second cas correspond au modèle qui est cité dans les travaux récents de Schofield et al.⁷ Dans ce modèle, il est considéré que l'état de la LP est placé au-dessus du niveau de Fermi de la surface dû au CBIP. Il est ensuite expliqué que le halo sombre entourant la LP sur les topographies STM des états inoccupés provient de la chute de courant tunnel provoquée par la charge négative de la LP lorsque la pointe du STM balaye progressivement la région de la LP en mode courant constant. Des processus similaires aux processus de blocage de coulomb comme ceux rencontrés dans les SET^[4] sont également évoqués dans ces travaux.

Nous observons plusieurs contradictions dans nos résultats expérimentaux par rapport à ces interprétations : (i) nous n'observons pas de halo brillant précédent le halo sombre qui est la signature de la « décharge » de la LP placée au-dessus du niveau de Fermi avant que celle-ci se « recharge » lorsque la pointe du STM se rapproche de la LP. (ii) la taille et l'intensité du halo sombre augmente dans nos observations à polarisation positive (états inoccupés) avec la tension d'imagerie alors que Schofield et al.⁷ observent une diminution de la taille du halo lorsque la polarisation de la surface augmente. Afin d'analyser ces situations en détail, il est possible de schématiser la jonction tunnel dans des conditions d'imagerie des états inoccupés. Les figures 5.26.b et 5.26.c illustrent ces conditions pour lesquelles on considère deux cas : le cas avec une courbure de bande faible (Fig. 5.26.b) et le cas d'une courbure de bande plus forte (Fig. 5.26.c). L'estimation de la courbure de bande est délicate. Nos simulations numériques de la courbure de bande réalisées avec le code de R. Feenstra et testé dans plusieurs autre expériences^{30,40} nous indiquent des valeurs de potentiel à la surface du Si:H variant de 190 meV pour une hauteur pointe surface de 10 Å à 293 meV pour une hauteur de 3 Å lorsque $V_s = + 2$ V^[5]. Lorsque la concentration de dopant diminue légèrement (afin d'atteindre la résistivité des échantillons utilisés dans les expériences de Schofield et al.⁷ $\sim 0.05 \Omega.cm$) le potentiel à la surface calculé vaut ~ 400 meV pour une distance pointe surface de 3 Å. On constate avec ces simulations qu'il semble difficile d'atteindre des valeurs de potentiel permettant un effet de CBIP suffisamment grand pour que l'état de la LP passe largement au-dessus du niveau de Fermi comme montré dans les travaux de Livadaru et al.⁶. Dans le cas de la figure 5.26.b on

[4] SET : Single electron transistor ou transistor à un électron

[5] Dans ces calculs, la concentration de dopant vaut 2×10^{19} atomes/cm³ reproduisant la résistivité de nos échantillons, i.e. $\rho = 0.001 \Omega.cm$

considère que l'effet du CBIP est faible (~ 250 meV) et que celui-ci n'influe que sur la position de la LP sur le diagramme de bande et pas sur les autres orbitales. On constate alors que l'énergie de Fermi de la pointe du STM sonde principalement les orbitales σ_{BB}^* (et potentiellement la queue des densités de charges des orbitales σ_{Si-Si}^*) pour une tension de polarisation de + 1.1 V. Dans le cas d'un effet de CBIP plus fort (~ 500 meV), la figure 5.26.c illustre la position du niveau de Fermi de la pointe dans le cas du régime de déplétion pour lequel l'orbitale de la LP est, cette fois-ci, au-dessus du niveau de Fermi de la surface. Dans ce cas, une tension d'imagerie fixée à + 1.1 V sonde principalement les orbitales σ_{BB}^* alors que lorsque $V_s = + 2.0$ V l'ensemble des orbitales σ_{Si-Si}^* et σ_{BB}^* sont misent à contribution avec la possibilité de sonder l'orbitale de la LP à travers la barrière de potentiel créée par la bande de conduction pliée.

On constate alors que les principaux canaux de conduction lors de l'imagerie des états inoccupés s'établissent à travers les orbitales σ_{Si-Si}^* et σ_{BB}^* lorsque la pointe est « loin » de la LP et peuvent s'établir à travers la LP lorsque la pointe s'en rapproche. On note également que la bande de conduction peut venir écranter l'orbitale σ_{BB}^* , soit lorsque l'effet de CBIP est fort, ce qui peut expliquer la présence du halo sombre, soit parce que la bande σ_{BB}^* est repoussée vers des énergies plus grandes, De manière similaire à ce qui se passe avec la LP (non représenté ici sur la figure 5.26.c). Ainsi, la variation de tension d'imagerie passant de + 1.1 V à + 2.0 V va accentuer cet effet de CBIP. De fait, la présence du halo noir autour de la LP ne peut s'expliquer uniquement par une chute du courant tunnel induit par l'introduction d'une charge négative dans la LP, il est très probablement la combinaison d'un écrantage de l'orbitale sondée initialement en résonance avec la tension d'imagerie couplé au CBIP et un effet de modification de la charge total de l'orbitale de la LP. En effet, les topographies STM de la figure 5.2.a obtenues au cours de nos expériences montrent que la densité de charge de la LP est très intense lorsque V_s est faible et devient moins forte lorsque V_s augmente. Si on se base sur les travaux de Livadaru et al.⁶, cet effet semble indiquer que l'orbitale de la LP (la petite protrusion centrée sur la LP) est initialement neutre à + 1.1 V et que cette orbitale est placée au-dessus du niveau de Fermi de la surface (puisque la LP est visible). Ceci est en soit un paradoxe puisque on s'attend à ce que l'effet de CBIP soit faible à + 1.1 V en comparaison à + 2.0 V et que l'orbitale de la LP ne soit pas au-dessus de E_F pour $V_s = + 1.1$ V et que, donc, celle-ci garde sa charge négative. Dès lors, lorsque la tension d'imagerie augmente, l'effet de CBIP augmente ce qui a pour conséquence de (i) augmenter la probabilité de charger négativement l'orbitale de la LP (en proportion du nombre d'électrons entrant et sortant) et de (ii) diminuer la probabilité d'accéder à l'orbitale σ_{BB}^* due à l'écrantage par la bande de conduction formant une barrière à cette énergie. L'association de ces deux effets peut provoquer une diminution de la conductance aux alentours de la LP comme observé dans nos expériences. Cependant, il est important de noter que l'effet de diminution de la conductance dû à la charge de la LP n'est pas forcément primordial. En effet si on observe cette effet sur une LP formée sur la surface du Si:H dopé de type *p*, on note que pour une tension d'imagerie de +1.7 V, le halo sombre entourant la LP est extrêmement large et beaucoup plus sombre que celui observé sur la LP d'une surface dopée de type *n* (Fig. 5.26.d). Dans ce cas précis (i.e. surface de Si:H dopée *p*), l'énergie de l'orbitale de la LP chargée négativement se situe légèrement au-dessus de la bande de valence et donc à l'intérieur de la bande interdite de la surface. Dans ce cas, la

décharge de l'orbitale de la LP est très peu probable par le processus décrit par Schofield et al.⁷ alors que la présence du halo sombre est très prononcée. Le processus décrit par Berthe et al.³⁸ devient donc plus probable.

Il nous semble important d'évoquer une troisième possibilité pour expliquer la présence du halo sombre. Comme nous l'avons vu dans les travaux de Bellec et al.³⁰, la charge et décharge de la LP sur un substrat dopé de type p induit un changement de tilt du dimère de silicium portant la LP. Lorsque la LP se charge négativement (même partiellement) l'angle que fait le dimère de Si avec les liaisons arrières change, de sorte que l'énergie de l'orbitale σ_{BB}^* autour de la LP est modulée par ce changement de conformation géométrique. Nous en voyons les prémisses sur la figure 5.26.a. Ainsi, l'apparition du halo noir n'est pas principalement liée au transport à travers l'orbitale de la LP mais traduit la modulation de l'énergie à laquelle l'orbitale σ_{BB}^* est observée autour de la LP lors des topographies STM inoccupées, par l'état de charge de la LP.

Intéressons-nous maintenant à la formation des densités de charge situées entre les LPs lorsque celles-ci sont suffisamment proches pour se coupler deux à deux. Nos résultats sont assez similaires aux travaux de Schofield et al.⁷ car ils montrent que ces densités de charges ressemblent à des orbitales moléculaires dont les fonctions d'onde s'étalent sur toute la ligne de LP. Cependant l'interprétation de la création de ces orbitales formées à partir des états excités des liaisons à faible énergie ne semble pas complète car il n'est pas fait allusion à la formation de réelles orbitales moléculaires possédant des états liants et anti-liants.

Nos résultats expérimentaux montrent plusieurs observations principales :

- la présence de la densité de charge localisée entre ou sur les LPs est accompagné d'un ou de plusieurs pics de densités d'états démontrant la présence d'une ou de plusieurs orbitales inoccupées.
- La forme de la densité de charge correspondante révèle une symétrie particulière de l'orbitale créée. Elle est située entre deux orbitales sp du silicium et sa densité de charge est dirigée perpendiculairement à l'axe de la liaison, ce qui indique que l'orbitale formée entre deux LPs est plutôt de type π . On ne peut cependant pas exclure que des orbitales de type σ_{p-p} aient cette forme.
- On observe une légère asymétrie dans la distribution des densités d'états des LP, principalement lorsque la ligne de LP est courte. Cet effet semble s'estomper lorsque le nombre de LP augmente.
- La présence d'orbitales occupées n'est pas aussi claire mais est avérée dans certains cas pour lesquels l'absence de densité d'états initiale à la même énergie permet de les observer.
- La largeur des pics de densité d'état augmentent avec la longueur de la ligne de LP (i.e. le nombre de LPs). Le maximum de densité d'état se décale légèrement de 0.8 eV à ~1 eV lorsque la longueur de la ligne augmente.
- La différence principale entre les lignes de LPs \parallel et les lignes de LPs \perp aux lignes de dimères réside dans la présence d'un seul pic de DE pour les lignes de LPs \parallel aux lignes de dimère (situé entre 0.8 eV et 1.0 eV) et de deux pics de densité d'états pour les lignes

de LPs_⊥ aux lignes de dimères (situé entre 0.8 eV et 1.0 eV pour le premier et ~ 1.5 eV pour le second).

L'ensemble de ces observations expérimentales montre qu'il y a belle et bien formation d'orbitales moléculaires induites par un couplage électronique entre les LPs et que le nombre de LP mis à contribution module les propriétés électroniques des états électroniques de la ligne de LP et de ses orbitales de couplage.

Nous avons tenté d'illustrer la création de ces orbitales en partant de concepts simples basés sur la formation d'orbitales moléculaires. Le schéma de la figure 5.27.a montre la structure électronique partielle de la LP neutre provenant de l'hybridisation sp³ du silicium possédant initialement 3 liaisons covalentes avec ses voisins (électron symbolisé par les flèches rouges). Il est bien entendu que cette représentation n'est qu'une approche simplifiée pour ouvrir une voie de compréhension de nos résultats et n'est pas représentatif des caractéristiques cristallines de la surface du silicium hydrogéné. L'orbitale 3p_z est donc partiellement remplie dans le cas neutre. Dans ce cas, le couplage entre deux LPs neutres peut donner lieu à la formation d'orbitales moléculaires comme indiqué dans la figure 5.27.b pour lesquelles l'orbitale σ_{pz}^{*} reste de fait complètement inoccupée. Ce mécanisme est similaire à celui qui permet la formation des dimères de silicium et ainsi la création des orbitales π^{*} et σ^{*} observées dans les spectroscopies tunnel effectuées sur la surface propre du Si(100) 2x1^{41,42}. La différence majeure réside ici en ce que la distance entre LP est de l'ordre de 8 Å, ce qui ne permet pas en principe aux orbitales sp de se « voir ».

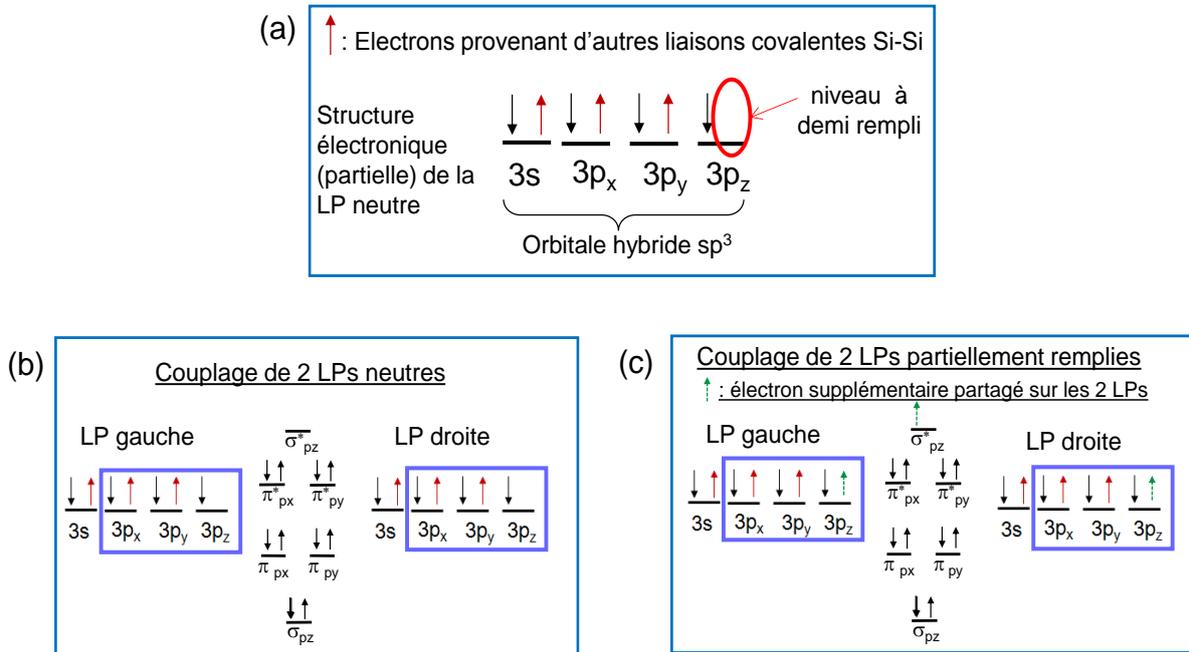


Fig. 5.27 : Représentations schématiques de la structure électronique partielle (a) d'une LP individuelle neutre, (b) du couplage de 2 LPs neutres et (c) du couplage de 2 LPs chargées négativement.

Mais comme nous l'avons évoqué précédemment, les LPs constituant la ligne déshydrogénée ont un état de charge initial négatif. S'il on considère que chaque LP reste avec un état de charge négative lorsqu'elles sont couplées, cela implique que l'orbitale σ_{pz}^{*} de la

figure 5.27.b est complètement occupée, ce qui est en contradiction avec nos résultats expérimentaux qui montre la formation d'orbitales inoccupées ou partiellement inoccupées. En se basant sur les résultats de Haider et al.³, nous pouvons établir un nouveau type de couplage orbitalaire entre deux LPs (Fig. 5.27.c) dans lequel un électron est éjecté de l'une des LPs par répulsion coulombienne laissant l'électron supplémentaire de l'autre LP être partagée entre les deux LPs de sorte qu'il peuple partiellement l'orbitale σ_{pz}^* (électron symbolisé par la flèche verte sur la figure 5.27.c). Une telle configuration électronique implique une levée de dégénérescence entre les niveaux des LPs³. Cet effet peut expliquer les légères dissymétries sur la position des pics de DE entre LPs d'une même ligne (voir figure 5.5 par exemple). Ainsi, la formation des orbitales de couplage peut être inhérente à l'échange de cet électron supplémentaire permettant aux orbitales sp de se « voir » à longue distance. Il est alors possible de mieux comprendre la différence d'observation entre les travaux de Haider et al.³ qui mettent en évidence la répulsion coulombienne entre LPs chargées négativement sans observer la présence d'orbitales de couplage et nos travaux et ceux de Schofield et al.⁷ pour lesquels le couplage entre LPs fait apparaître une orbitale moléculaire. La différence de température entre les deux expériences permet de l'expliquer en considérant une distribution des électrons de Fermi-Dirac qui va modifier l'état de charge des LPs. La formation de l'orbitale supplémentaire ne pouvant se faire que si les états électroniques mis à contribution sont stables et donc formés à basse température.

De là, nous avons tenté de fournir un schéma simple permettant de décrire l'état électronique d'une ligne de 3LPs (Fig. 5.28). Dans cette figure, on considère que des 3 LPs, une seule a perdu un électron (celle du centre par exemple) par répulsion coulombienne et que les deux électrons restant se délocalisent sur les orbitales de couplages σ_{p12}^* et σ_{p23}^* . Le fait d'avoir des orbitales σ_p^* partiellement occupées induit une séparation de ces orbitales en deux sous niveaux non dégénérés SOMO et SUMO^[6]. Nos résultats expérimentaux vont dans ce sens puisque les topographies STM d'une ligne formée de 3LPs montrent une densité de charge localisée au centre de la ligne de LP, c'est-à-dire autour de la LP centrale (Fig. 5.7). Nos mesures de spectroscopie tunnel montrent clairement la présence d'une DE centrée à + 0.8 V dans cette zone et correspond aux orbitales SUMO qui peuvent se situer à des énergies similaires. Sur nos courbes de spectroscopie tunnel nous observons un pic de densité d'état dans les états occupés centré à ~ -1.2 V. Il est délicat de l'affecter à l'une des orbitales occupée de couplage car ce pic est également observé sur les spectroscopies tunnel effectuée sur la LP seule. Il est possible que le pic de DE observé sur la courbe de la figure 5.8.d se superpose avec celle de la LP mais il est cohérent de penser qu'au centre de la 3LLP_{||}, la structure électronique de la LP du centre de la ligne ait changée de sorte que ce pic soit affectable à l'orbitale de couplage. Les énergies des autres orbitales occupées étant localisées dans la région du gap de la surface du Si(100):H, elles ne sont pas visibles sur nos mesures de spectroscopie.

[6] SOMO signifie Singly Occupied Molecular Orbital et SUMO signifie Singly Unoccupied Molecular Orbital.

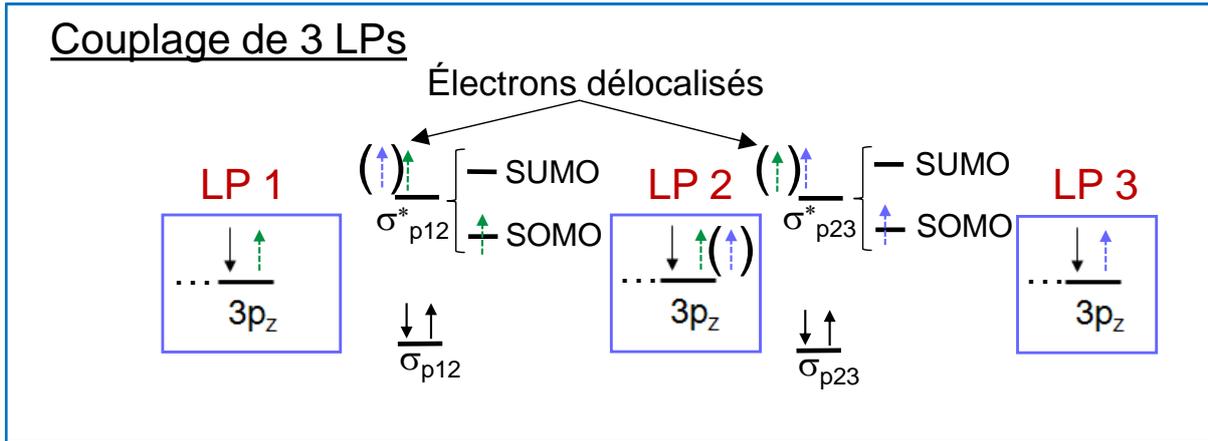


Fig. 5.28 : Représentation schématique de la structure électronique partielle du couplage de 3 LPs,

Ce modèle simple semble permettre d'expliquer le principe de nos résultats, c'est-à-dire la formation d'orbitale moléculaire partiellement chargée entre les LPs. Il peut s'étendre à des longueurs de LP plus grande mais leur analyse devient vite très complexe. Des simulations théoriques utilisant la DFT ont été réalisées sur le cas 2LLP_{||} mais ne permettent pas de reproduire nos observations expérimentales. Ceci est peut être dû à l'imprécision que confère les méthodes DFT pour évaluer l'énergie des orbitales inoccupées. Comme nous l'avons vu pour le cas des LPs sur un substrat dopé de type *p*, une méthode de calcul plus poussée a été nécessaire pour traduire le subtil échange entre l'atome de dopant et la LP. Il serait bien entendu très intéressant d'appliquer cette méthode sur le présent problème afin de mieux comprendre la structure électronique fine de ces orbitales de couplage. Il serait notamment très intéressant de comprendre le rôle des états de dopant dans le processus de décharge (partiel ou complète) des LPs par répulsion coulombienne. Il existe probablement un équilibre subtil dans ce sens qu'il serait crucial de comprendre.

Nous n'avons pas encore évoqué les différences observées dans les courbes de spectroscopies tunnel entre ligne de LP parallèles et perpendiculaires aux lignes de dimères de silicium. Dans le cas perpendiculaire, nous observons deux pics de DE dès la longueur 2LLP_⊥ (+ 0.8 V et + 1.5 V) dont la répartition spatiale est similaire à celle observée sur les lignes parallèles. Pour tenter d'expliquer cette différence, nous pouvons analyser la géométrie des deux configurations de lignes présentées sur la figure 5.29.

La figure 5.29.a montre la géométrie des dimères de Si qui ont été déshydrogénés autour d'un dimère hydrogéné. Les deux premiers sont inclinés, pointant la LP vers le vide, le silicium portant la LP ayant une structure plutôt sp². Sur la figure 5.29.b illustrant le cas perpendiculaire, les deux LPs sont également séparées par un atome de silicium hydrogéné mais il est évident que les deux orbitales sp² des atomes de silicium portant les LPs, de part leur inclinaison ne peuvent interagir de la même manière que dans le cas parallèle. Il a été évoqué dans la littérature que lorsque les dimères de Si sont alternativement inclinés sur la surface propre de Si(100) de sorte qu'ils forment une structure p(2x2) ou c(4x2), leurs propriétés électroniques changent afin que l'une ait une configuration antiferromagnétique et l'autre ferromagnétique. Il est ainsi possible de faire l'hypothèse que la configuration électronique des orbitales de couplage soit influencée par l'état de spin des électrons impliqués dans leur formation. Les travaux de D.

Kitchen et al⁴³. vont dans ce sens puisqu'ils montrent une séparation des niveaux électroniques dans une chaîne de GaAs-Mn-As. Cet effet ferromagnétique induit la séparation des niveaux électroniques des états inoccupés De manière similaire à ce que nous observons dans le cas des lignes de LPs formées perpendiculairement aux lignes de dimères de silicium. Notre compréhension de ce phénomène est encore très limitée et nécessite de plus amples investigations. Il ouvre cependant la voie permettant la construction d'orbitales moléculaires bidimensionnelles aux propriétés électroniques remarquables.

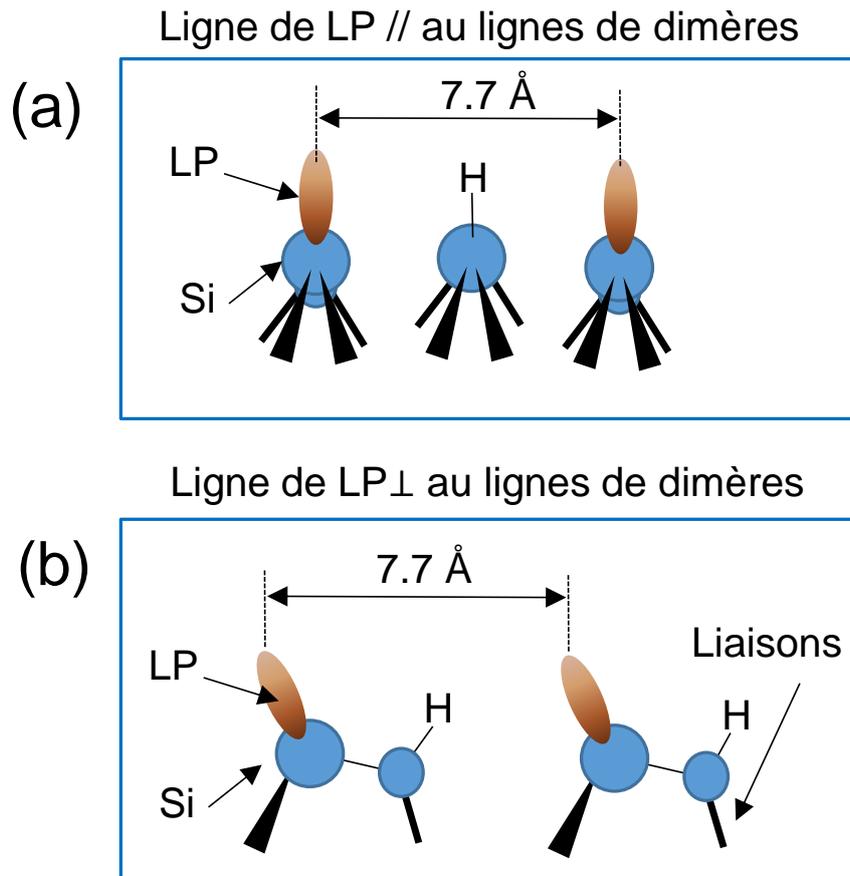


Fig. 5.29 : Représentations schématiques de la géométrie des deux configurations de lignes : (a) ligne déshydrogénée parallèle aux lignes de dimères de Si(100):H et (b) ligne déshydrogénée perpendiculaire aux lignes de dimères de Si(100):H.

5.5. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de réaliser une étude détaillée des propriétés topographiques et électroniques des lignes de liaisons pendantes alternées en fonction de leur longueur et de leur orientation sur la surface hydrogénée de Si(100):H. Notre étude étant la première réalisée à très basse température (5 K) dans ces conditions expérimentales. En menant une étude détaillée des propriétés électroniques d'une LP et du couplage entre plusieurs LPs, et en comparant nos résultats à la littérature, il a été possible de montrer que la compréhension de l'état de charge des LPs est encore mal comprise. J'ai notamment pu mettre en évidence que le

halo sombre entourant les LPs chargées est une signature de l'écrantage des orbitales σ^* du Si(100):H.

Nous avons également montré que chaque liaison pendante peut interagir avec sa voisine pour créer des orbitales moléculaires à longue distance dont la spécificité dépend de l'état de charge de chaque LP. C'est la forme et la distribution spatiale des LPs qui définit cette charge. La spectroscopie tunnel acquise le long de chaque ligne déshydrogénée révèle la présence d'un ou deux états inoccupés signature du couplage électronique entre les LPs. Le nombre d'états inoccupés observés sur la ligne déshydrogénée ainsi que l'énergie de chaque état est liée à la direction de la ligne de LPs par rapport à la structure 2x1 (ligne de dimères de Si) et de sa longueur. L'apparition de ces états étant une signature de la création d'orbitales moléculaires dont la structure électronique est sensiblement liée à celle du substrat. De plus amples investigations seront nécessaires afin de mieux comprendre la différence entre les deux types de lignes étudiées. Ces propriétés électroniques sont cependant très intéressantes dans le cadre de l'étude de structures déshydrogénées utilisées comme fils moléculaires conducteurs.

En guise de perspectives, les prolongements de ces travaux sont nombreux. Il serait intéressant notamment de fabriquer des structures déshydrogénées plus complexes en deux dimensions⁴⁴. En fonction de la position et du nombre de LPs mis en contribution, il serait possible de contrôler l'état de couplage sur les différentes parties de la structure bidimensionnelles afin d'obtenir des structures plus complexes permettant d'aboutir à des fonctions logiques. On citera également la possibilité d'utiliser la versatilité de l'état de charge des LPs en fonction du dopant afin de moduler la charge à certains endroits de la ligne déshydrogénée.

Bibliographie du chapitre 5

- ¹ A. Bellec, F. Ample, D. Riedel, G. Dujardin, and C. Joachim, *Nano Lett.* **9**, 144-147 (2009)
- ² M. C. Hersam, N. P. Guisinger, and J. W. Lyding, *Nanotechnology* **11**, 70 (2000)
- ³ M. B. Haider, J. L. Pitters, G. A. DiLabio, L. Livadaru, J. Y. Mutus, and R. A. Wolkow, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 046805 (2009)
- ⁴ P. G. Piva, G. A. DiLabio, J. L. Pitters, J. Zikovskiy, M. Rezeq, S. Dogel, W. A. Hofer, and R. A. Wolkow, *Nature* **435**, 658 (2005)
- ⁵ J. L. Pitters, L. Livadaru, M. B. Haider, and R. A. Wolkow, *The J. of Chem. Phys.* **134**, 064712 (2011)
- ⁶ L. Livadaru, J. Pitters, M. Taucer, and R. A. Wolkow, *Phys. Rev. B* **84**, 205416 (2011)
- ⁷ S. R. Schofield, P. Studer, C. F. Hirjibehedin, N. J. Curson, G. Aeppli, and D. R. Bowler, *Nature Communications* **4**, 1649 (2013)
- ⁸ A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, N. Rompotis, and L. N. Kantorovich, *Phys. Rev. B* **78**, 165302 (2008)
- ⁹ A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, and Ph. Sonnet, *Phys. Rev. B* **80**, 245434 (2009)
- ¹⁰ B. Naydenov, and J. J. Boland, *Nanotechnology* **24**, 275202 (2013)
- ¹¹ P. Doumergue, L. Pizzagalli, C. Joachim, A. Altibelli, and A. Baratoff, *Phys. Rev. B* **59**, 15910 (1999)
- ¹² J. L. Pitters, I. A. Dogel, and R. A. Wolkow, *ACS Nano* **5**, 1984 (2011)
- ¹³ Md. Z. Hossain, H. S. Kato, and M. Kawai, *The J. of Phys. Chem. B* **109**, 23129 (2005)
- ¹⁴ Md. Z. Hossain, H. S. Kato, and M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3328 (2007)
- ¹⁵ P. G. Piva, G. A. DiLabio, J. L. Pitters, J. Zikovskiy, M. Rezeq, S. Dogel, W. A. Hofer, and R. A. Wolkow, *Nature* **435**, 658 (2005)
- ¹⁶ A. J. Mayne, D. Riedel, G. Comtet, and G. Dujardin, *Prog. In. Surface Science* **1** (2006)
- ¹⁷ J. L. Benton, C. J. Doherty, S. D. Ferris, D. L. Flamm, L. C. Kimerling, and H. J. Leamy, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 670 (1980)
- ¹⁸ M. Budde, G. Lüpke, E. Chen, X. Zhang, N. H. Tolk, L. C. Feldman, E. Tarhan, A. K. Ramdas, and M. Stavola, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 670 (1980)
- ¹⁹ J. W. Lyding, K. Hess, and I. C. Kizilyalli, *App. Phys. Lett.* **68**, 2526 (1996)
- ²⁰ R. Ludemann, *Mat. Sci. And Eng. B*, **58**, 86 (1999)
- ²¹ J. J. Boland, *Advances in Physics* **42**, 129 (1993)
- ²² J. J. Boland, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3325 (1990)
- ²³ G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, and R. A. Wolkow, *Nature*, **406**, 48 (2000)
- ²⁴ A. Bellec, D. Riedel, G. Comtet, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, and Ph. Sonnet, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 048302 (2010)
- ²⁵ E. T. Foley, A. F. Kam, J. W. Lyding, and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1336 (1998)

- ²⁶ K. Stokbro, C. Thirstrup, M. Sakurai, U. Quaade, Ben Yu-Kuang Hu, F. Perez-Murano, and F. Grey, Phys. Rev. Lett. **80**, 2618 (1998)
- ²⁷ L. Livadaru, P. Xue, Z. Shaterzadeh-Yazdi, G. A. DiLabio, J. Mutus, J. L. Pitters, B. C. Sanders, and R. A. Wolkow, New Journal of Physics **12**, 083018 (2010)
- ²⁸ M. Mantega, I. Rungger, B. Naydenov, J. J. Boland, and S. Sanvito, Phys. Rev. B **86**, 035318 (2012)
- ²⁹ T. C. G. Reusch, O. Warschkow, M. W. Radny, P. V. Smith, N. A. Marks, N. J. Curson, D. R. McKenzie, and M. Y. Simmons, Surface Science **601**, 4036 (2007)
- ³⁰ A. Bellec, L. Chaput, G. Dujardin, D. Riedel, L. Stauffer, and Ph. Sonnet, Phys. Rev. B **88**, 241406(R) (2013)
- ³¹ M. Dubois, L. Perdigo, C. Delerue, G. Allan, B. Grandidier, D. Deresmes, and D. Stiévenard, Phys. Rev. B **71**, 165322 (2005)
- ³² H. Okada, Y. Fujimoto, K. Endo, K. Hirose, and Y. Mori, Phys. Rev. B **63**, 195324 (2001)
- ³³ N. P. Guisinger, M. E. Greene, R. Basu, A. S. Baluch, and M. C. Hersam, Nano Lett. **1**, 55 (2004)
- ³⁴ Thèse Amandine Bellec : *“Transfert de charges à l’échelle atomique sur la surface de silicium (100) hydrogénée”*, Université Paris Sud (2008)
- ³⁵ H. Kawai, F. Ample, Q. Wang, Y. K. Yeo, M. Saeys, and C. Joachim, J. Phys. Condens. Matter **24**, 095011 (2012)
- ³⁶ M. Kepenekian, F. D. Novaes, R. Robles, S. Monturet, H. Kawai, C. Joachim, and N. Lorente, J. Phys. Condens. Matter **25**, 025503 (2013)
- ³⁷ H. Lüth, Surface and Interfaces of Solid Material, third edition, Springer Verlag,
- ³⁸ M. Berthe, A. Urbieta, L. Perdigo, B. Grandidier, D. Deresmes, C. Delerue, D. Stiévenard, R. Rurali, N. Lorente, L. Magaud, and P. Ordejon, Phys. Rev. Lett. **97**, 206801 (2006)
- ³⁹ R.H. Fowler and L. Nordheim, Proceeding of the Royal Society of London, **119**, 173 (1928)
- ⁴⁰ H. Labidi, Ph. Sonnet, and D. Riedel, J. Phys. Chem. C **117**, 13663 (2013)
- ⁴¹ J.A. Kubby, J.J. Boland, Surf. Sci. Rep. **26**, 61 (1996)
- ⁴² L. Perdigo, D. Deresmes, B. Grandidier, M. Dubois, C. Delerue, G. Allan, and D. Stiévenard, Phys. Rev. Lett. **92**, 216101 (2004)
- ⁴³ D. Kitchen, A. Richardella, J. –M. Tang, M. E. Flatté, and A. Yazdani, Nature, **442**, 436 (2006)
- ⁴⁴ S. Fölsch, J. M. –Blanco, J. Yang, K. Kanisawa, and S. C. Erwin, Nature Nanotechnology **9**, 505 (2014)

Chapitre 6

Interaction d'une molécule de Co-TPP avec un plot de CoSi_2 sur la surface de $\text{Si}(100):\text{H}$ à basse température (9 K)

6.1. Introduction

Dans le domaine de l'électronique moléculaire, l'une des principales problématiques posées demeure le contact électrique des molécules individuelles et leur contrôle au monde macroscopique^{1,2,3}. Ces connexions ne peuvent être mises en œuvre que par le passage graduel de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique. A l'échelle atomique, de nombreuses études ont encore lieu afin de comprendre et de contrôler la connexion entre des molécules individuelles et des électrodes nanométriques permettant le transport électronique^{4,5,6,7,8,9,10}. C'est dans ce cadre que l'étude présentée dans ce chapitre vise la réalisation des prémisses d'un dispositif d'électronique moléculaire. Le système étudié consiste à mettre en contact une molécule individuelle de Co-TPP avec un plot métallique de siliciure de cobalt sur une surface de silicium hydrogéné.

L'étude des jonctions métal-molécule-métal et de leurs propriétés électroniques ne cessent d'intéresser la communauté scientifique et de produire un grand nombre de travaux^{11,12,13,14}. A titre d'exemple, nous pouvons citer l'étude réalisée par Kiguchi et al.¹⁵ qui décrit une jonction métal-molécule-métal formée par une molécule de benzène C_6H_6 connectée à deux électrodes de platine par une liaison Pt-C. Ce système révèle un transport électronique le long de la jonction moléculaire sans perturbation de la molécule. D'autre part, il a été observé à basse température des effets quantiques de type blocage de Coulomb et effet Kondo sur un système formé de molécule de phthalocyanine CoPc connectée à deux électrodes d'or (Au)^{16,17}. Plus récemment, Ricœur et al.¹⁸ montrent que les propriétés de transport électronique pour les couches moléculaires d'alkythiol sur l'or et d'alcène sur le silicium hydrogéné changent en fonction de la structure chimique de l'interface molécule/électrode. En effet, ils montrent dans leurs travaux que l'oxydation de l'interface molécule/électrode modifie principalement le transport électronique dans le système étudié.

De nombreuses études du contact molécule-métal ont été réalisées grâce au STM. On citera notamment la mise en évidence d'un contact entre un atome d'or et une molécule de pentacène découplée électroniquement par une couche de NaCl¹⁹. Ces travaux montrent que l'interaction de l'atome d'or avec la molécule déforme la distribution spatiale de la densité de charge des orbitales moléculaires et révèle la présence d'orbitales partiellement chargées, signature d'un transfert de charge entre la molécule et l'atome d'or. Plus récemment, le STM a été utilisé pour mesurer la conductance d'un nano-ruban de graphène en fonction de la tension appliquée entre la pointe STM et la surface²⁰. En tirant le nano-ruban attaché à la pointe du STM, au-dessus de la surface, les auteurs ont montré que la conductance du nano-ruban est liée à ces états électroniques qui sont eux fonction de la géométrie du nano-ruban (angle de courbure). Enfin, on citera des résultats très récents qui montrent comment la conductance

d'une molécule de C₆₀ varie lorsque l'atome terminal de la pointe change²¹. L'ensemble de ces résultats (et en particulier les deux derniers exemples cités) ne traitent cependant pas du cas présenté dans cette thèse car ils étudient des systèmes en contact avec une ou plusieurs liaisons covalentes. Il est donc crucial de tenter de comprendre la formation du contact entre une molécule planaire (découplée électroniquement du substrat) et un plot métallique.

Comme décrit dans le chapitre 3 de ce manuscrit, nous avons pu fabriquer des plots métalliques de siliciure de cobalt de taille nanométrique sur la surface propre du Si(100). Ensuite, nous avons vu dans le chapitre 4 qu'il est possible de découpler électroniquement et de manipuler les molécules de Co-TPP sur la surface hydrogénée de Si(100). Finalement, le chapitre 5 a été axé sur la fabrication de lignes déshydrogénées formées de liaisons pendantes alternées sur la surface passivée de Si(100):H et qui potentiellement peuvent servir de ponts moléculaires permettant la connexion entre les sites moléculaires. Dès lors, il est intéressant d'étudier l'interconnexion entre une nanostructure de siliciure de cobalt et une molécule de Co-TPP ainsi que l'interaction d'une LP avec ces mêmes structures.

Dans ce chapitre, nous avons entrepris l'étude du contact d'une molécule de Co-TPP avec un plot métallique de CoSi₂ par le STM sur le Si(100):H. Dans ce cas, l'équivalent de la jonction métal-molécule-métal est défini par la pointe STM-Co-TPP-CoSi₂. Ayant déterminé au préalable les propriétés topographiques et électroniques des plots de siliciure de cobalt sur la surface propre de Si(100) (Cf. chapitre 3), il est crucial d'étudier en premier lieu les propriétés électroniques des structures de CoSi₂ après passivation de la surface de Si(100):H. Il a été possible par la suite d'adsorber des molécules de Co-TPP sur cette surface et de les manipuler par la pointe STM. Cette étude permet de comparer les propriétés électroniques d'une molécule avant la mise en contact avec le plot de CoSi₂ et ensuite après le contact.

6.2. Etude des propriétés électroniques des plots de CoSi₂ sur Si(100):H après passivation

Après la caractérisation des propriétés électroniques des plots de siliciure de cobalt sur la surface propre de Si(100), on étudie leurs propriétés après l'hydrogénation de la surface de Si(100). La procédure de l'hydrogénation de la surface de Si(100) est décrite en détails au chapitre 1. Comme évoqué au chapitre 3, on distingue des îlots de CoSi₂ de section rectangulaire (ISR) et des îlots de CoSi₂ de section triangulaire (IST). On s'intéresse dans ce qui suit aux propriétés structurales et électroniques de chaque type de plots de CoSi₂ après l'hydrogénation de la surface de Si(100).

6.2.1. Ilot de siliciure de cobalt à section rectangulaire (ISR)

6.2.1.1. Propriétés structurales et électroniques des ISRs sur le Si(100):H

La surface de Si(100) après son hydrogénation est présentée sur la figure 6.1.a. Cette topographie STM montre un plot individuel de forme rectangulaire entouré de Si(100):H. L'étude de la taille de cette structure est déterminée par le profil réalisé sur la topographie STM de la figure 6.1.a. Le profil tracé selon l'axe L1 (dans le sens de la flèche rouge) reporté sur la figure 6.1.b, confirme que cette structure est à section rectangulaire ayant une largeur de ~ 6.4 nm et une hauteur apparente de ~ 2 Å.

Afin d'étudier l'effet de l'hydrogénation sur les propriétés électroniques du plot de CoSi₂, une étude spectroscopique tunnel a été réalisée. La figure 6.1.c montre les courbes dI/dV

mesurées sur le plot de CoSi₂ (point A, courbe bleue) et sur le Si hydrogéné (point S_{Si:H}, courbe rouge). La première courbe de couleur rouge révèle les états caractéristiques de la surface hydrogénée de Si:H en conformité avec ce qui est largement décrit dans la littérature²². On distingue la disparition des pics correspondant aux orbitales π et π^* et ainsi une augmentation de la bande interdite de surface (~ 2 eV) (Cf. chapitre 1). Par ailleurs, la courbe dI/dV correspondante au plot de CoSi₂ (courbe bleue) révèle une nette diminution de la bande interdite où l'on note une conductance non nulle autour de $V_s = 0$ V. Ceci est une signature du caractère métallique du plot de CoSi₂ à section rectangulaire. Ainsi, on peut constater que le caractère métallique des structures de CoSi₂ n'est pas perturbé par le processus de l'hydrogénation.

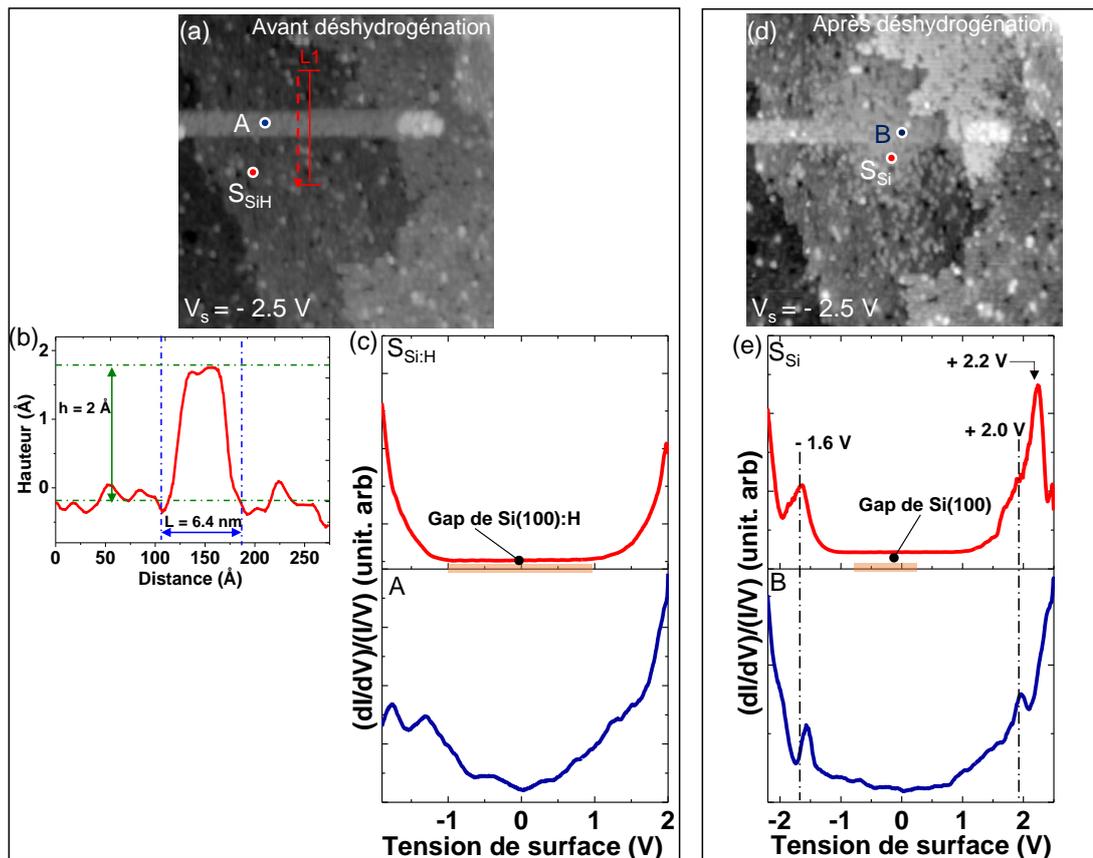


Fig. 6.1 : (a) Topographie STM de la surface hydrogénée de Si(100):H avec la présence d'un îlot à section rectangulaire de CoSi₂ (ISR). (b) Profil de hauteur apparente tracé selon la ligne L1 représentée sur la figure (a) permettant de déterminer la largeur et la hauteur du ISR par rapport à la surface de Si:H. (c) Spectroscopie tunnel mesurée sur la surface (point S_{Si:H}, courbe rouge) et le ISR (point A, courbe bleue). (d) Topographie STM de la même surface de Si:H avec une zone déshydrogénée. (e) Spectroscopie tunnel réalisée sur la surface de Si(100) (point S_{Si}, courbe rouge) et le ISR (point B, courbe bleue) de la zone déshydrogénée. Paramètres topographiques : (67.8 x 67.8 nm² et (-2.5 V, 42 pA).

En imageant une large zone de la surface à + 6.0 V, il est possible de désorber les hydrogènes de la surface sous la pointe. La zone obtenue est une zone déshydrogénée et présente des caractéristiques semblables à celles de la surface propre de Si(100). La figure 6.1.d montre une topographie STM où l'on distingue une partie déshydrogénée de la surface de Si(100) entourant le plot de CoSi₂. Une étude de spectroscopie tunnel (Fig. 6.1.e) est réalisée

sur la surface de Si(100) (point S_{Si}, courbe rouge) et sur le plot de CoSi₂ (point B, courbe bleue). Comme le montre la courbe dI/dV de la surface de Si(100), les états caractéristiques de la surface propre de Si(100) réapparaissent^{22,23,24}. La mesure dI/dV réalisée sur le plot de CoSi₂ du côté déshydrogéné révèle comme précédemment que la conductance n'est pas nulle autour de V_s = 0 V, ce qui confirme le caractère métallique du plot de CoSi₂ à section rectangulaire. Ce résultat est cohérent avec notre étude effectuée sur les plots de CoSi₂ fabriqués sur la surface propre de Si(100)-2x1 (Cf. chapitre 3).

La comparaison des mesures spectroscopiques d'une zone hydrogénée (Fig. 6.1.c) et d'une zone déshydrogénée (Fig. 6.1.e) sur un même ISR de CoSi₂ permet de constater que l'effet de l'hydrogénation n'a pas d'influence prépondérante sur ses propriétés métalliques intrinsèques.

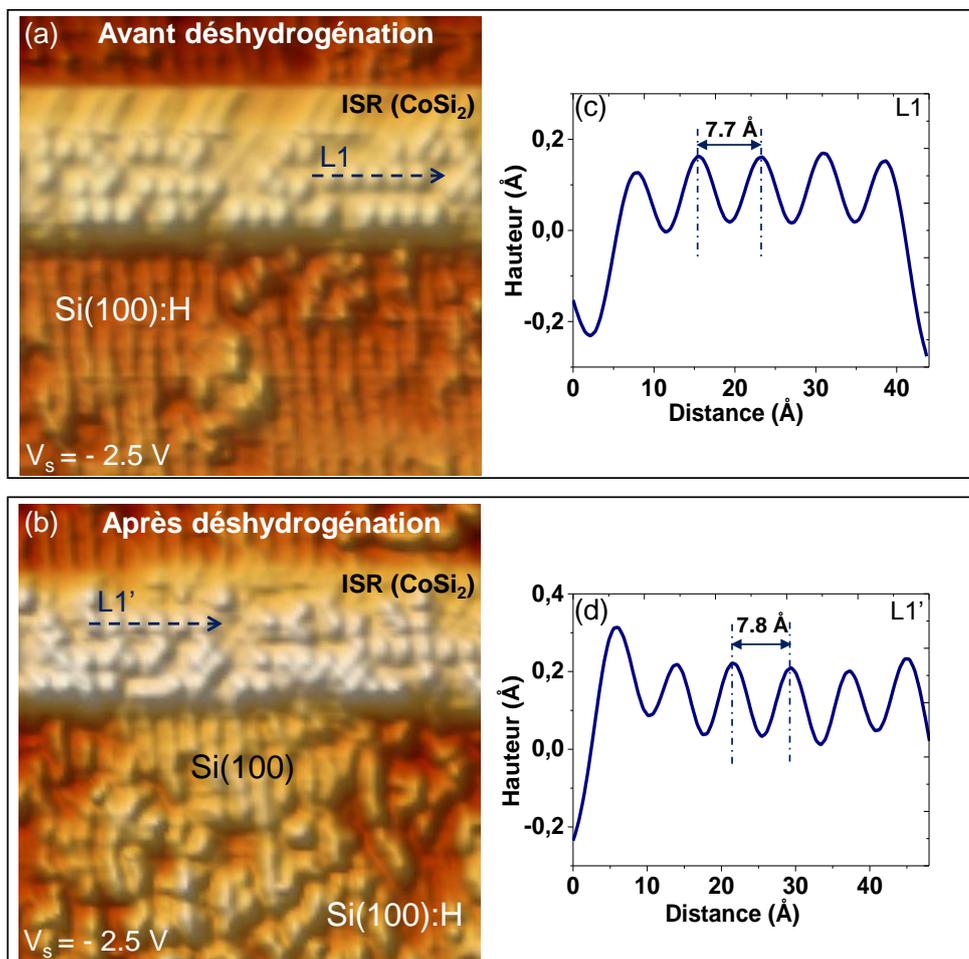


Fig. 6.2 : Etude détaillée de la reconstruction de l'ISR de CoSi₂ (a) avant déshydrogénation et (b) après déshydrogénation (les deux zones ne sont pas exactement identiques). Profils à hauteur apparente permettant de mesurer la périodicité selon les lignes (c) L1 et (d) L1'. Paramètres topographiques : (16.9 x 16.9 nm²) et (- 2.5 V, 42 pA).

L'investigation de la structure détaillée de la surface après hydrogénation et de la partie déshydrogénée de l'ISR de CoSi₂ est présentée par les images STM à haute résolution des figures 6.2.a et 6.2.b. Similairement au plot de section rectangulaire de CoSi₂ fabriqué sur le silicium propre, la structure interne de l'ISR dans les états occupés après l'hydrogénation se

caractérise également par la présence de zones plus sombres et de zones très brillantes (Fig. 6.2.a). De même, la partie déshydrogénée de l'ISR dévoile cet aspect (Fig. 6.2.b). Une étude de la périodicité de la reconstruction des ISRs est faite selon l'axe cristallographique $[1\bar{1}0]$ pour la partie hydrogénée (selon L1) et la partie déshydrogénée (selon L1'). Les périodicités sur les deux profils reportés par les figures 6.2.c et 6.2.d sont quasiment similaires de 7.7 Å suivant L1 (Fig. 6.2.c) et 7.8 Å suivant L1' (Fig. 6.2.d). Ces valeurs de la périodicité sont très proches de celles de l'ISR de CoSi₂ formé sur la surface propre de Si(100) qui mesure ~ 7.5 Å selon l'axe $[1\bar{1}0]$ (Cf. section 3.6.1.2 du chapitre 3). En se basant sur notre étude précédente (Cf. chapitre 3) et la littérature^{25,26}, on peut constater que la surface de la partie hydrogénée et la partie déshydrogénée de l'ISR de CoSi₂ est mixte terminée Si et Co (riche en Si et Co).

6.2.1.2. Structure électronique des liaisons pendantes au bord de l'ISR de CoSi₂

Comme décrit au chapitre 5, le STM, via des processus électroniques, permet la désorption très locale d'atome d'hydrogène individuels ce qui implique la création d'une liaison pendante sur l'atome de silicium déshydrogéné^{22,27,28,29}. Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés électroniques des liaisons pendantes créées à différentes distances de l'ISR de CoSi₂. En se référant à la littérature, un seul article, à notre connaissance, étudie les propriétés électroniques des liaisons pendantes aux bords des structures métalliques de siliciures. Dans leurs travaux, Pitter et al.³⁰ montrent qu'en fonction de la distance par rapport au plot de siliciure de titane sur le Si(100):H, la charge de la liaison pendante peut changer. En effet, la liaison pendante éloignée du plot de TiSi₂ garde sa charge négative et se distingue par la présence d'un halo noir autour d'une protubérance. Par contre, la liaison pendante proche du plot de TiSi₂ perd sa charge et devient neutre. D'après leurs interprétations, cet effet s'explique par un pliage de bande le long de la structure de TiSi₂ qui agit sur l'état de charge de la liaison pendante.

Les figures 6.3.a et 6.3.b montrent les topographies STM dans les états inoccupés et occupés respectivement de la surface de Si:H avec plusieurs liaisons pendantes autour d'un ISR de CoSi₂. En fonction de la distance par rapport à l'ISR de CoSi₂, la liaison pendante proche (LP_P^[1]) et éloignée (LP_L^[2]) dévoilent le même aspect. Elles se caractérisent par une petite protubérance blanche que ce soit dans les états inoccupés (Fig. 6.3.a) ou les états occupés (Fig. 6.3.b). De plus, l'absence du halo noir dans les états vides indique, à priori, un état neutre des liaisons pendantes³¹. Ces observations sont similaires à une liaison pendante neutre créée sur une surface de Si(100):H dopée de type *p*³². Ceci s'avère surprenant, puisque sur un substrat de type *n* fortement dopé ($\rho = 10^{19}$ cm⁻³) la liaison pendante se caractérise par sa charge négative et apparaît comme une protubérance blanche entourée par un halo noir^{22,31,33}. De plus, nos observations au chapitre 5 montrent que la liaison pendante créée sur la surface de Si(100):H est chargée négativement.

Afin de comprendre et résoudre ce paradoxe, une étude de spectroscopie tunnel est réalisée sur deux liaisons pendantes LP_P et LP_L créées à une distance proche (~ 5 Å) et loin (~ 17 Å) de l'ISR de CoSi₂ (Fig. 6.3.c), respectivement. Une mesure de spectroscopie est également réalisée, pour comparaison, sur la surface de Si:H et l'ISR de CoSi₂. Les points

[1] LP_P : La lettre P en indice désigne une liaison pendante proche de l'ISR de CoSi₂

[2] LP_L : La lettre L en indice désigne une liaison pendante loin de l'ISR de CoSi₂

d'acquisition de cette spectroscopie tunnel sont visibles sur la topographie STM de la figure 6.3.c. Les différentes mesures sont reportées sur la figure 6.3.d.

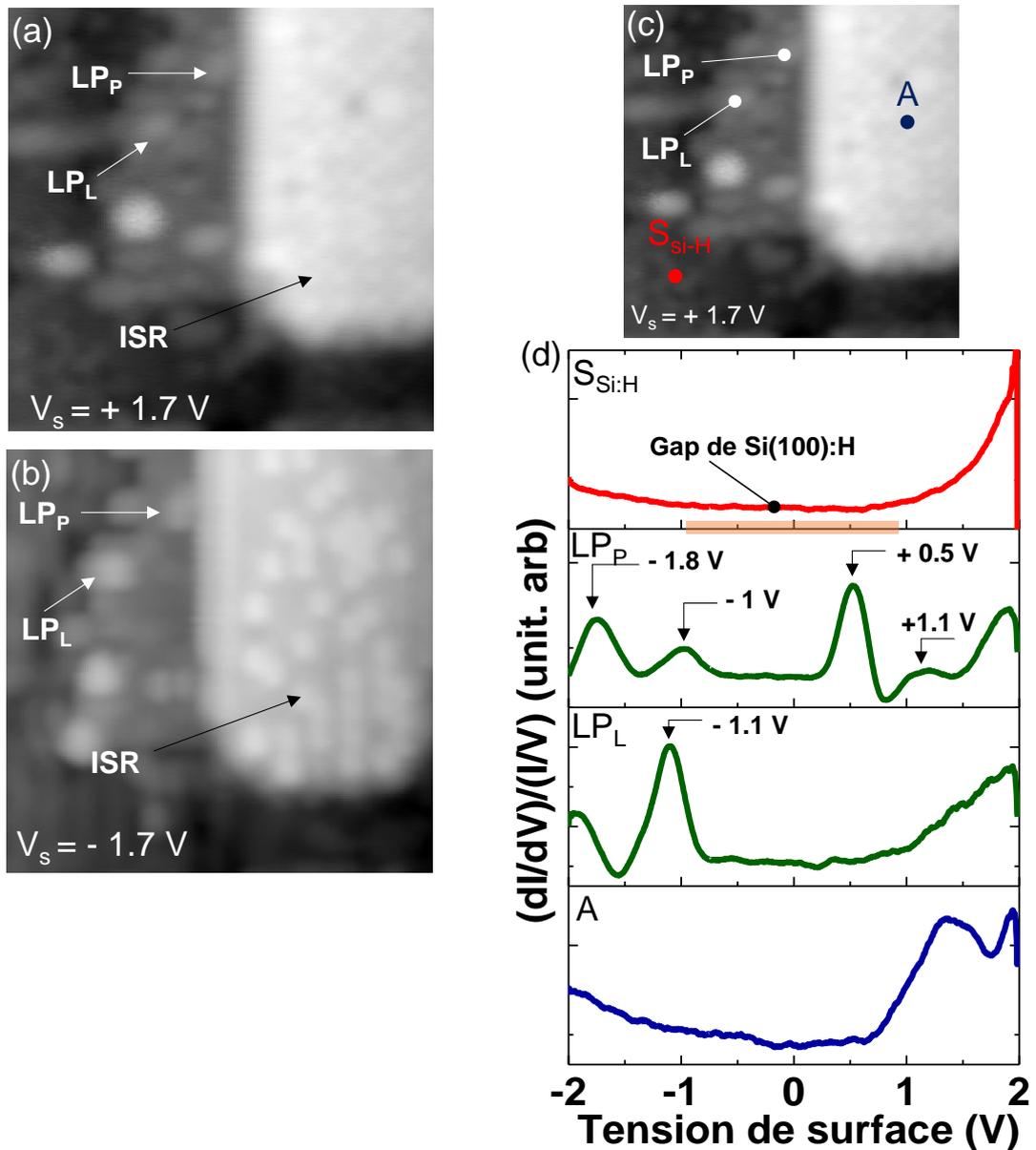


Fig. 6.3 : Création des liaisons pendantes à différentes distances du bord de l'ISR de CoSi₂. Topographies STM d'une LP_P et une LP_L au bord du ISR dans (a) les états inoccupés ($V_s = + 1.7$ V) (b) les états occupés ($V_s = - 1.7$ V). (d) Spectroscopie tunnel réalisée sur les différents points visibles sur la figure (c). Paramètres topographiques : (16.8 x 16.8 nm²) et 42 pA.

Tout d'abord, on vérifie que la courbe rouge relative au point S_{Si:H} reproduit les états caractéristiques de la surface de Si:H²². Ceci nous assure que les autres spectres enregistrés sont indépendants de l'état de la pointe. L'examen de la spectroscopie réalisée sur l'ISR de CoSi₂ (point A, courbe bleue) confirme le caractère métallique de cette structure. Les deux autres spectres relatifs aux liaisons pendantes (points LP_P et LP_L, courbes vertes) révèlent des

caractéristiques importantes. En effet, les deux courbes dI/dV se caractérisent par une répartition similaire de la densité d'état occupée. On y distingue deux pics fins de DE centrés à -1.8 V et -1.1 V. On note une légère différence dans la distribution électronique dans les états occupés par rapport à la LP créée sur le Si:H sans la présence de Co (C.f. chapitre 5). De plus, ces densités d'états peuvent également être comparées à celles du Si(100) propre^{24,34}. En effet, le pic centré ~ -1.8 V a une énergie comparable à l'orbitale σ du Si(100) et le deuxième pic observé à une énergie ~ -1.1 V similaire à l'énergie de l'orbitale π observée sur la surface propre de Si(100). Toutefois, on note plusieurs différences dans la distribution de la DE dans les états inoccupés. La courbe dI/dV correspondante à la LP_P dévoile un premier pic intense centré à $+0.5$ V et un deuxième pic de faible intensité centré $\sim +1.1$ V. Etant donné que la topographie STM de la LP_P semble indiquée un état de charge neutre, alors le pic intense de la densité d'état centré à l'énergie $+0.5$ V peut être la signature de l'état vide de la LP_P. Par ailleurs, le spectre relatif à la LP_L montre une augmentation de la densité d'états à partir de $+1.0$ V sans la présence de pic de DE. A partir de ces mesures, on peut suggérer que la LP_L est chargée négativement.

Ce résultat est similaire de celui de Bellec et al.²² dans lequel un accroissement de la DE à partir de $\sim +1.2$ V dans les états inoccupés est observé et qui est affectée à l'orbitale σ^* du Si:H. On note que ces mesures spectroscopiques effectuées à plusieurs hauteurs pointe-surface sont répétables. La différence principale entre les spectres mesurés sur une LP proche et une LP éloignée de la structure métallique réside principalement dans la présence d'un pic fin de densité d'état sur la LP_P alors qu'il n'est pas observé sur le site LP_L. Cette différence est surprenante car les deux LPs ont le même aspect sur la topographie STM des états inoccupés. Celle-ci indiquant que chacune des LP est neutre pendant la topographie. Pour mieux comprendre ce phénomène, il faudra tenir compte des effets d'interface entre l'ISR et le Si(100):H et son influence sur les LPs.

6.2.2. Plot de siliciure de cobalt à section triangulaire (IST)

6.2.2.1. Propriétés topographiques et électroniques des ISTs sur Si(100):H

Comme décrit au chapitre 5, le deuxième type de CoSi₂ observé sur la surface de Si(100) est l'îlot à section triangulaire (IST). Une étude détaillée est menée sur ce type de plot de CoSi₂ après l'hydrogénation de la surface de Si(100).

La figure 6.4.a montre une topographie STM large dans les états occupés d'un IST de CoSi₂ individuel entouré par la surface hydrogénée de Si(100):H. On remarque que ce type de plot de CoSi₂ se forme aux bords des marches de la surface du Si(100):H. Le profil tracé selon la ligne rouge L1 sur cette structure est reporté sur la figure 6.4.b. La forme du profil indique que la structure de CoSi₂ est à section triangulaire de largeur à mi-hauteur ~ 6 nm et de hauteur apparente ~ 8.5 Å par rapport à la surface de Si:H. Une topographie STM à haute résolution présentée par la figure 6.4.c permet de distinguer les deux facettes de l'IST dont l'une est corruguée (flèche R) et l'autre non-corruguée (flèche V) de l'IST de CoSi₂ comme observé au chapitre 3.

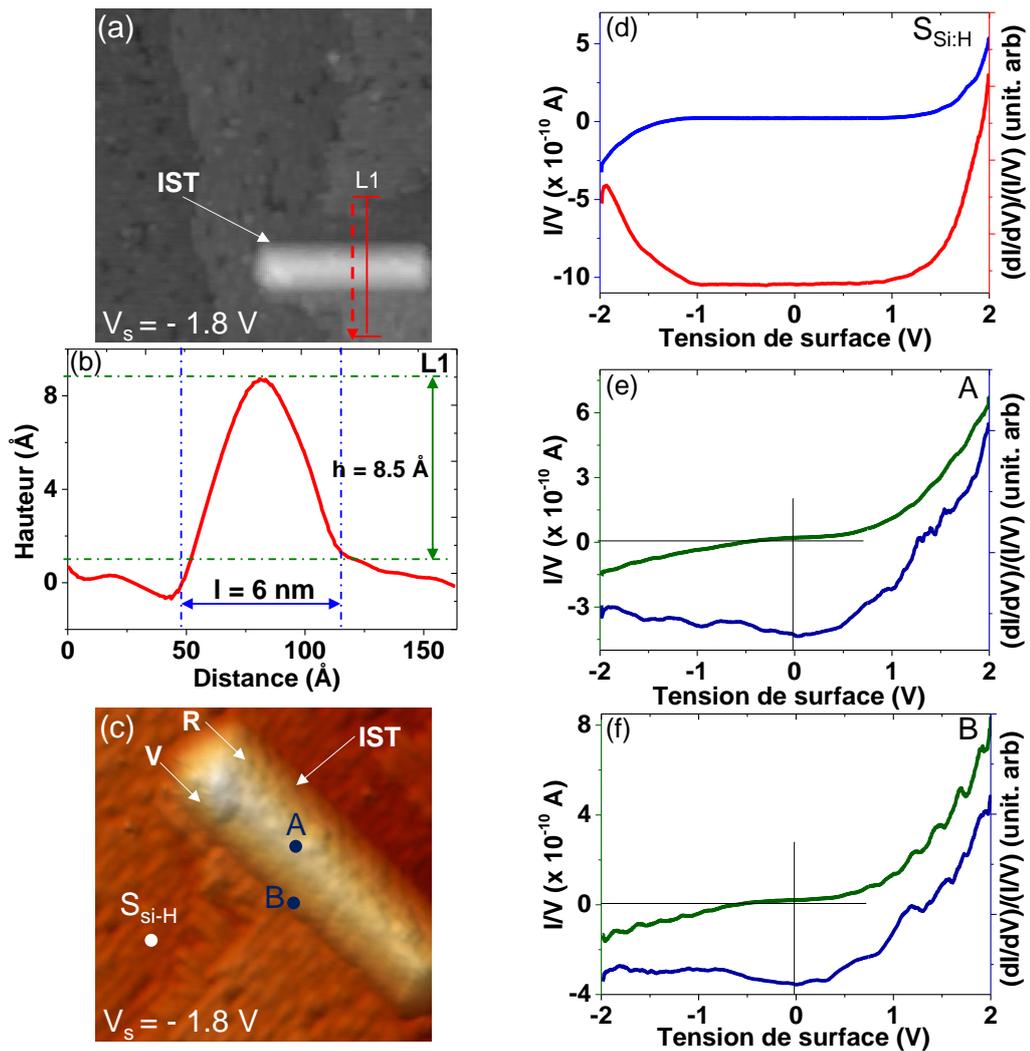


Fig. 6.4 : (a) ($67.8 \times 67.8 \text{ nm}^2$) Topographie STM de la surface hydrogénée de Si(100):H avec la présence d'un îlot à section triangulaire de CoSi₂ (IST). (b) Profil de hauteur apparente tracé selon la ligne L1 représentée sur la figure (a) permettant de déterminer la largeur et la hauteur du IST par rapport à la surface de Si:H. (c) ($13.5 \times 13.5 \text{ nm}^2$) Topographie STM à haute résolution d'un IST. Spectroscopies tunnels mesurant le signal $I(V)$ et sa dérivée dI/dV réalisées sur (d) la surface de Si:H, (e) sur le ISR (point A) et (f) au bord du ISR (point B). Paramètres topographiques : -1.8 V et 42 pA .

Une étude de spectroscopie tunnel réalisée sur cet IST de CoSi₂ est présentée sur les graphes d, e et f de la figure 6.4. Les spectres enregistrés sont relatifs aux mesures du signal $I(V)$ et du signal dI/dV . Les différents points de mesure des spectroscopies sont définis sur la topographie STM de la figure 6.4.c. Tout d'abord, on vérifie que la courbe dI/dV (courbe rouge, Fig. 6.4.d) réalisée sur la surface reproduit tous les éléments caractéristiques de la surface de Si(100):H²². On constate ensuite le caractère métallique de l'IST de CoSi₂ aux points A (sommet) et B (facette non corruguée). Ceci est confirmé par l'absence d'une bande interdite sur les courbes vertes $I(V)$ et l'existence de la densité d'états sur la totalité des spectres bleus dI/dV (Fig. 6.4.e et 6.4.f). Ainsi, on peut conclure que l'effet de l'hydrogénation n'a pas d'influence notable sur les propriétés électroniques de l'IST de CoSi₂.

6.2.2.2. Propriétés électroniques des liaisons pendantes au bord de l'IST de CoSi₂

Intéressons-nous maintenant à la création des liaisons pendantes sur la surface de Si:H à différentes distances d'un IST de CoSi₂. La figure 6.5.a montre une topographie STM de l'IST de CoSi₂ sur laquelle une zone encadrée permet de définir les positions des liaisons pendantes (cadre blanc) qui ont été créées. Une étude topographique plus détaillée présentée par les images STM à haute résolution des états occupés (Fig. 6.5.b) et des états inoccupés (Fig. 6.5.c) permettent d'observer une similitude de la densité de charge des LPs créées, indépendamment de leurs distances par rapport à l'IST. En effet, la topographie STM dans les états occupés de la LP_P (proche $\sim 2 \text{ \AA}$) et LP_L (loin $\sim 33 \text{ \AA}$) se caractérise par une protubérance blanche. Cependant, l'imagerie des états inoccupés de ces mêmes LPs se distinguent par la présence d'un halo noir entourant un point central brillant. Cet aspect indique un état de charge négatif de la LP. Il est important de noter que les LPs ont le même aspect lorsqu'elles sont créées au bord d'autres IST de CoSi₂.

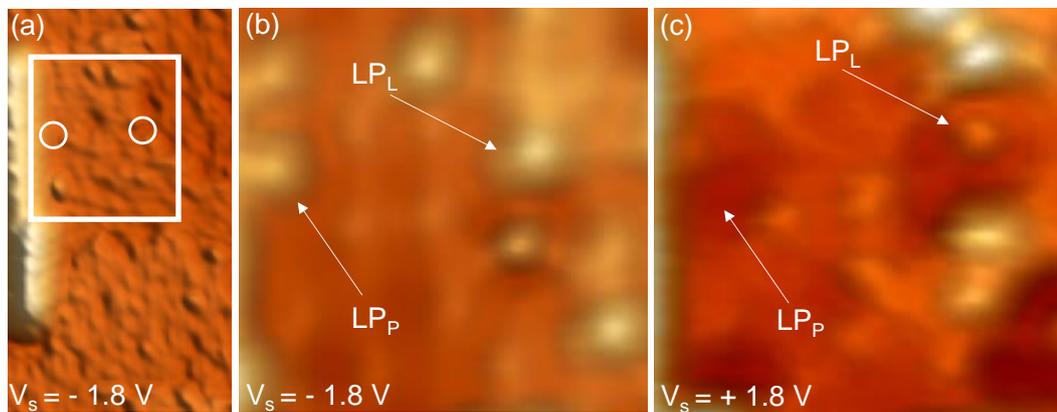


Fig. 6.5 : Création des liaisons pendantes à différentes distances du bord de l'IST de CoSi₂. (a) ($16.9 \times 33.9 \text{ nm}^2$) Topographie STM dans les états occupés ($V_s = -1.8 \text{ V}$) du bord du ISR avec une zone encadrée désignant par des cercles blancs les positions pour la créations des LPs. ($10.1 \times 10.1 \text{ nm}^2$) Topographies STM d'une LP_P et une LP_L créées au bord du IST (b) dans les états occupés ($V_s = -1.8 \text{ V}$) les états inoccupés ($V_s = +1.8 \text{ V}$). Courant tunnel : 42 pA.

Ainsi, l'état de charge des LPs au bord des ISTs change de celui des LPs au bord des ISRs de CoSi₂. Il semble que les propriétés électroniques des LPs dépendent de la structure des siliciures de cobalt.

6.2.3. Discussion

La principale différence entre les ISRs et les ISTs réside dans leur géométrie. Mais la forme de l'îlot n'a cependant que peu d'influence sur une différence d'interfaces silicium-siliciure. D'après les travaux de B. L. Ong et al.³⁵, l'interface enterrée pour les ISRs et les ISTs est identique et correspond à une interface de type CoSi₂($\bar{1}\bar{1}1$)-Si($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). Dès lors, mis à part la présence de défauts localisés à l'interface, une forte différence de barrière de Schottky entre les deux formes d'îlots ne semble pas pouvoir expliquer l'origine du changement de l'état de charge des LP. D'autre part, les travaux de Pitter et al.³⁰ montrent que l'état de charge d'une LP varie en fonction de sa distance par rapport à l'îlot de TiSi₂. Outre le fait que nous n'avons pas

observer de différences topographiques sur les états inoccupés des LPs au bord des ISRs, la spectroscopie tunnel indique que leur état de charge dépend de la distance qui les sépare de l'îlot. Ce qui n'est pas le cas pour les LPs fabriquées aux bords des ISTs. Comment expliquer ces différences ?

Intéressons-nous tout d'abord à la création des LPs au bord d'un ISR de CoSi₂. Comme le montre la figure 6.3.a, la topographie des états vides de la LP_P et la LP_L apparaît brillante sans la présence du halo noir. Cet aspect reflète un état de charge neutre des LPs³¹. Cependant, il est surprenant que l'étude spectroscopique dévoile une différence de la répartition de la densité d'états relative à chaque LP. En effet, la LP_P révèle un pic intense de DE dans les états inoccupés qui est vraisemblablement la signature de son état électronique neutre. Par ailleurs, la LP_L se différencie par son pic intense dans les états occupés centrés sur - 1.1 V. Ce pic est aussi visible sur le spectre de la LP_P mais est moins prépondérant. Cette indication permet de suggérer que la LP_L est probablement chargée négativement mais imagée neutre lors de la topographie STM à cause des paramètres d'imagerie (Cf. chapitre 5).

Afin de comprendre l'origine de la différence de la charge des LPs, il est important de décrire les divers éléments qui contribuent à leurs états de charge. D'après les travaux de Pitter et al.³⁰, les effets de la barrière de Schottky s'appliquent à l'interface TiSi₂/Si:H ce qui provoque un pliage de bande donnant lieu à une zone de déplétion le long de cette interface. Leur étude révèle que l'état de charge de la LP dépend de sa position par rapport à la zone de déplétion. Pour une LP localisée dans la zone de déplétion, celle-ci perd sa charge négative et devient neutre car son état électronique a une énergie supérieure au niveau de Fermi de la surface (cas du Si dopé de type *n*). Par ailleurs, la LP positionnée hors la région de déplétion reste chargée négativement et sa topographie STM en état inoccupé exhibe la présence d'un halo noir.

En se basant sur cette explication, nous pouvons établir un digramme de bandes à l'interface pour chaque type de structures (ISR et IST) et la position des LPs vis-à-vis de l'interface.

La figure 6.6.a montre le schéma en 3 dimensions d'un plot de CoSi₂ et de deux liaisons pendantes LP_P et LP_L créées sur la surface passivée de Si:H (ici, la partie enterrée du plot de siliciure est représentée perpendiculaire à la surface par simplicité). Sur la figure 6.6.b, le diagramme de bande en 3D illustre l'effet de la barrière de Schottky sur la position des bandes de conduction et de valence du Si:H vis-à-vis de la position des LP_P et LP_L. Ici, nous représentons le diagramme de bande sans prendre en compte les effets dus à la polarisation entre la pointe et la surface. Ainsi, le pliage de bande observé le long de l'interface entre la surface semi-conductrice et le plot métallique de CoSi₂ crée une zone de déplétion (Cf. chapitre 3). L'intensité de ce pliage de bande permet de définir la largeur de la région de déplétion suivant l'axe *x*. Or, au bord d'un ISR de CoSi₂ (Fig. 6.3), nous avons observé que la LP_P est neutre et la LP_L est négativement chargée (spectroscopie). Cette situation s'avère similaire à celle décrite dans les travaux de Pitter et al.³⁰. Ceci permet de considérer que les LP_P et LP_L sont positionnées dans et hors de la zone de déplétion, respectivement, sans tension de polarisation ou lorsque la spectroscopie tunnel est effectuée pour une distance pointe-surface très grande par rapport aux conditions d'imagerie.

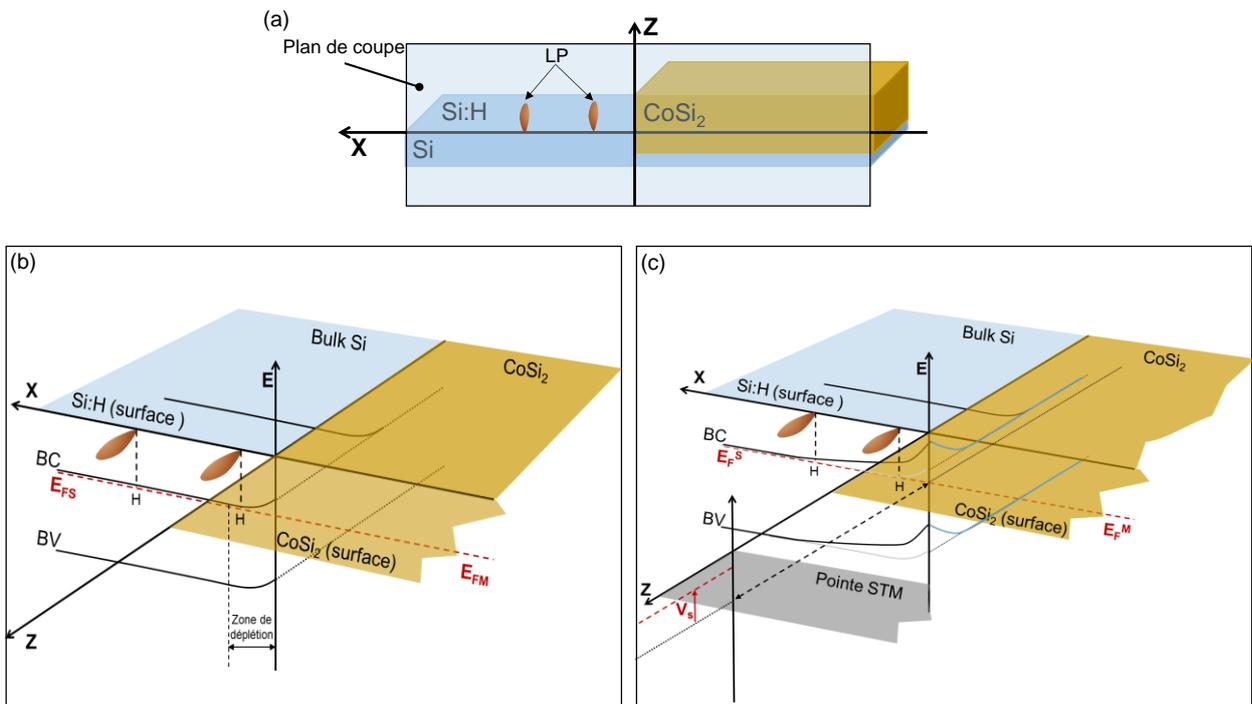


Fig. 6.6 : (a) Schéma représentatif d'un plot de CoSi₂ fabriqué sur la surface de Si(100) avec la présence de deux LPs. Diagrammes énergétiques en 3D de l'interface CoSi₂/Si(100) (b) en absence et (c) en présence d'une polarisation.

Il s'agit maintenant d'interpréter le contraste entre nos observations topographiques et spectroscopiques des LP_P et LP_L au bord de l'ISR (Fig. 6.3). Il est nécessaire d'introduire un potentiel à la surface du Si:H permettant de prendre en compte le pliage de bande induit par la pointe (PBIP) du STM lors de l'imagerie à courant constant. La figure 6.6.c illustre un diagramme de bandes en 3D pour une polarisation positive V_s. En fonction du champ électrique appliqué entre la pointe du STM et la surface, le PBIP peut modifier la barrière de Schottky à l'interface proche de la surface. De ce fait, les niveaux d'énergie des LPs changent. En effet, la topographie STM de la figure 6.3.c montre que l'état de charge de la LP_P et celui de la LP_L est neutre quel que soit leurs positions par rapport au plot. Avec ce pliage de bande supplémentaire (fig. 6.6.c), l'énergie de l'orbitale des deux LPs se trouve au-dessus du niveau de Fermi de la surface de Si:H de sorte que son état inoccupé contribue au courant tunnel. Dans nos conditions d'imagerie, la contribution des deux effets (i.e. PBIP et barrière de Schottky) permet de modifier l'énergie de la LP_L qui passe au-dessus du niveau de Fermi de la surface.

En ce qui concerne les LPs créées au bord d'un IST de CoSi₂ (Fig. 6.5), celles-ci révèlent un état de charge négatif quel que soit leur position par rapport au plot. Cet effet est surprenant et complexe à expliquer.

Cependant, suite aux explications développées au chapitre 5, nous avons remarqué que la présence du halo noir n'est pas principalement liée au transport à travers l'orbitale de la LP mais traduit aussi la modulation de l'énergie à laquelle l'orbitale σ_{BB}^* est observée autour de la LP lors des topographies STM dans les états inoccupées, par l'état de charge de la LP et l'intensité du pliage de bande. En effet, l'écrantage de l'orbitale σ_{BB}^* dépend de l'effet du PBIP et donc des conditions d'imagerie (tension et courant tunnel). Or, les conditions d'imagerie des

LPs au bord d'un ISR et celles au bord d'un IST sont identiques lors de nos mesures ce qui induit le même effet de PBIP. De plus, on a montré précédemment que les barrières de Schottky à l'interface silicium/siliciure sont vraisemblablement les mêmes pour les ISRs et les ISTs. Ainsi, comment peut-on expliquer la différence d'états de charge des LPs entre IST et ISR ?

A ce stade, on peut suggérer qu'aux divers phénomènes décrits précédemment, il s'ajoute l'effet de la répartition des lignes de champ électrique entre la pointe et le plot métallique. En effet, la géométrie des ISRs peut engendrer une perturbation plus ou moins forte de la distribution des lignes de champs aux abords de la LP et donc influencer sur le diagramme de bande local. La forme des ISRs est particulièrement adaptée à ce type de perturbation puisque l'arête supérieure de l'ISR perturbera d'avantage la distribution du champ électrostatique que la géométrie des IST qui ne présente qu'une seule arête (sommet) plus éloignée des LPs. Par conséquent, on peut considérer que l'effet du PBIP est localement différent entre un ISR et un IST. Ainsi, dans le cas d'un ISR la probabilité d'accéder à l'orbitale σ_{BB}^* augmente ce qui diminue l'effet d'écrantage et donc l'absence du halo noir entourant les LPs. Une modélisation de la répartition du champ électrostatique dans ces conditions pourrait être très intéressante.

6.3. Adsorption des molécules de Co-TPP sur la surface de Si(100) :H en présence d'îlots de CoSi₂

Comme présentée dans l'introduction de ce manuscrit, l'approche suivie dans le cadre de cette thèse est de commencer par étudier les propriétés d'une molécule individuelle de Co-TPP lorsqu'elle est en contact avec un plot métallique de siliciure de cobalt. Après la caractérisation des propriétés électroniques de la molécule de Co-TPP et de son interaction avec la surface de Si:H (Cf. chapitre 4), il est important de comprendre son interaction avec un plot métallique. Etant donné que chaque système est étudié à part, on peut s'attaquer maintenant à l'étude de l'adsorption des molécules de Co-TPP en présence des structures de CoSi₂ après hydrogénation. La procédure expérimentale de l'adsorption des molécules de Co-TPP est telle que décrite au chapitre 4 (Cf. section 4.2).

Dans ce qui suit, je présente une étude détaillée des propriétés électroniques des molécules de Co-TPP en présence de deux types de plots de CoSi₂ (i.e. IST et ISR). D'autre part, j'étudie leurs réponses aux manipulations latérales afin de les positionner au bord du plot.

6.3.1. Propriétés électroniques des molécules de Co-TPP en présence d'un IST de CoSi₂

La figure 6.7.a montre une topographie STM à courant constant des états occupés de la surface de Si(100):H après l'adsorption des molécules de Co-TPP et en présence d'un IST de CoSi₂. On constate la présence de molécules adsorbées dans différentes configurations et à diverses distances autour de l'IST de CoSi₂ (flèches blanches).

La spectroscopie tunnel dans l'intervalle [- 2.8 ; - 2.5] V est réalisée sur une molécule de Co-TPP afin de caractériser ses propriétés électroniques en présence d'un IST de CoSi₂ et comparer à d'autres mesures effectuées à la surface. Les points de mesures de la spectroscopie tunnel sont visibles sur la topographie STM de la figure 6.7.a. La figure 6.7.b révèle les spectres de ces mesures avec : la courbe rouge correspondante au signal dI/dV obtenu sur la surface de Si:H (S_{Si:H}) reproduit tous les éléments caractéristiques de la surface hydrogénée de Si(100)²². La courbe bleue du signal dI/dV mesuré sur l'IST de CoSi₂ (point A) révèle une conductance

non nulle autour de $V_s = 0$ V, indiquant le caractère métallique de cette structure de siliciure de cobalt après hydrogénation.

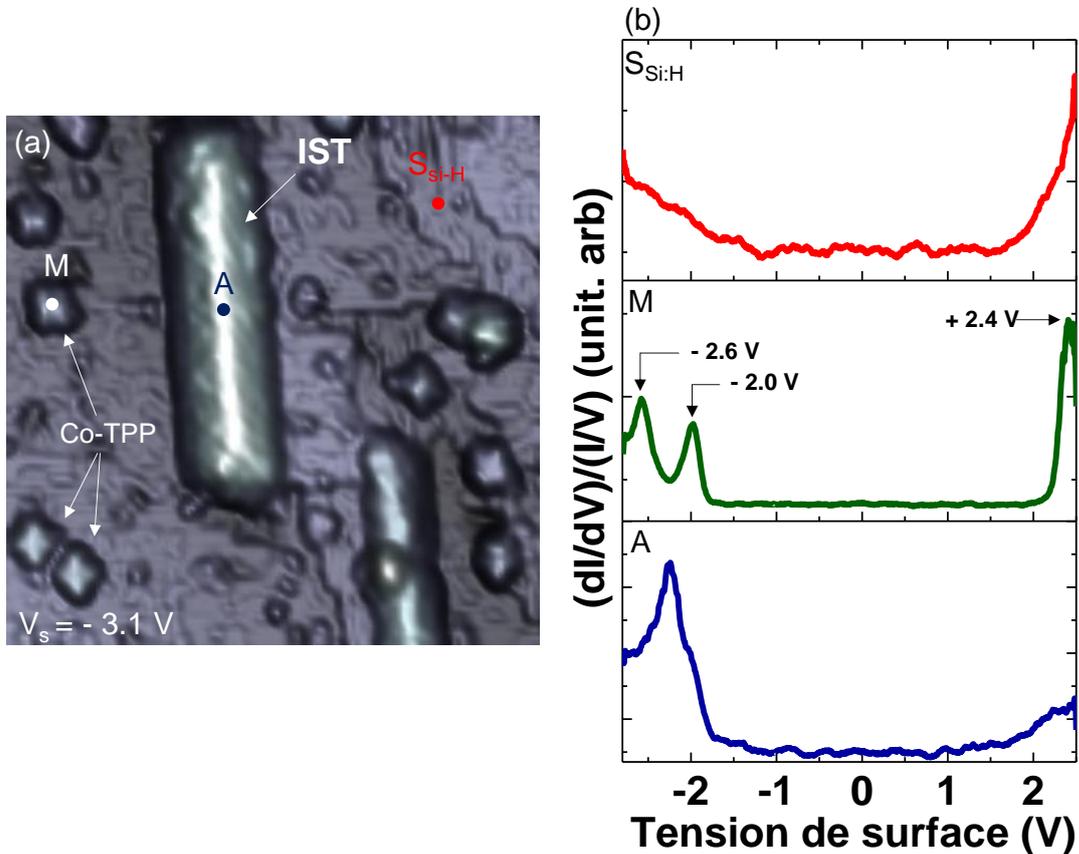


Fig. 6.7 : (a) Topographie STM d'un IST fabriqué sur le Si(100):H et en présence de molécules de Co-TPP. (b) Spectroscopies tunnels réalisées sur la surface (courbe rouge, point $S_{Si:H}$, une molécule de Co-TPP (courbe verte, point M) et le IST (courbe bleue, point A), paramètres topographiques : $(22.8 \times 22.8 \text{ nm}^2)$ et $(V_s = -3.1 \text{ V}, 0.75 \text{ pA})$.

En ce qui concerne la mesure de spectroscopie tunnel effectuée sur la molécule de Co-TPP (point M, courbe verte), on constate tout d'abord la présence d'un large gap entre le dernier état occupé et le premier état inoccupé ce qui indique que la molécule est fortement découplée électroniquement de la surface de Si(100):H³⁶. On vérifie aussi que le spectre enregistré sur la molécule de Co-TPP se distingue de celui de la surface de Si:H ce qui confirme la faible interaction avec cette dernière³⁷. On note également que la courbe dI/dV se distingue par deux pics de DE dans les états occupés centrés à -2.6 V et -2.2 V et un pic dans les états vides à $+2.4$ V. Ces différents pics sont caractérisés par leurs finesses spectrales. Vraisemblablement, les pics observés à des tensions de -2.0 V et -2.6 V dans les états occupés correspondent aux orbitales HOMO et HOMO-1 de la molécule de Co-TPP. Dès lors, le pic enregistré dans les états inoccupés à $\sim +2.4$ V peut être attribué à l'orbitale LUMO de la Co-TPP.

Ce spectre tunnel est comparable aux courbes dI/dV que nous avons obtenues au chapitre 4 mesurées sur la molécule de Co-TPP/Si(100):H sans structures métalliques. En effet, si l'on compare le spectre dI/dV (courbe verte) de la molécule de Co-TPP proche d'un plot métallique de la figure 6.7.b avec celui de la figure 4.16.c, sans plots dans la configuration C2 (molécule orientée à 0° des lignes de dimère de silicium), on note des similitudes flagrantes dans la position des états occupés centrés autour de - 2.5 V et - 1.9 V et des états inoccupés s'étalant dans une bande de + 1.6 V à + 2.1 V, suivant la position de mesure sur la molécule. Ces similitudes indiquent que la molécule n'est pas fortement influencée par la présence du plot de siliciure lorsque celui-ci est situé à une relativement large distance de la molécule.

Une étude spectroscopique plus détaillée est réalisée en fonction de la position de la molécule par rapport à l'IST de CoSi₂. La figure 6.8.a présente une topographie STM qui révèle une molécule de Co-TPP positionnée contre l'IST de CoSi₂, nommée M_P^[3]. La mesure de spectroscopie tunnel réalisée sur cette molécule au bord de l'IST (point P1 sur la figure 6.8.a) est reportée sur le graphe de la figure 6.8.b. On remarque que cette configuration de la molécule de Co-TPP exhibe une répartition de la densité d'état sensiblement différente de celle observée sur la figure 6.7.b. En effet, les états occupés sont caractérisés par la présence d'un seul pic intense centré à - 2.6 V. Cette densité d'état peut être attribuée à l'orbitale HOMO de cette molécule. Tandis que les états inoccupés révèlent la présence de deux pics de DE centrés à + 1.5 V et + 2.0 V. Le deuxième pic (+ 2.0 V) s'avère plus intense que le premier (+ 1.5 V). Ces pics de densités d'états semblent être les orbitales LUMO et LUMO+1 respectivement propre à cette molécule M_P.

Suite aux mesures de spectroscopie répétées sur cette molécule, un changement de la position de la molécule M_P est détecté sur la topographie STM (Fig. 6.8.c). Celle-ci est maintenant positionnée au-dessus de l'IST de CoSi₂ (notée M_P[']). De plus, cette image STM révèle la présence d'une deuxième molécule loin de l'IST de CoSi₂. Cette molécule nommée M_L^[4] exhibe une configuration différente de M_P et ressemble à la configuration de la Co-TPP à 25° adsorbée sur le Si:H (Cf. figure 4.14 du chapitre 4).

Une étude de spectroscopie tunnel est réalisée sur ces deux molécules. Le graphe de la figure 6.8.d montre les courbes dI/dV résultantes. La courbe dI/dV de couleur rouge obtenue sur le Si:H permet de repérer les états caractéristiques de la surface hydrogénée²². Le spectre vert correspondant à la molécule M_L (point P2) révèle des pics de faibles intensités dans les états inoccupés centrés sur + 1.2 V, + 1.6 V et + 2.0 V et une bande spectrale dans les états occupés étalée entre - 2.8 V et - 1.8 V. Les pics de DE dans les états vides peuvent être les orbitales LUMO et LUMO+n de la molécule M_L et sont, du fait, assez différents de ceux observés sur la figure 6.8.b, notamment en ce qui concerne l'intensité des pics des états inoccupés. De plus, la densité d'états occupée réfère à l'orbitale HOMO de cette molécule. Le spectre relatif à la molécule M_P['] (point P3) positionnée au-dessus de l'IST montre une distribution de la DE similaire à celle de la figure 6.8.b. Elle se caractérise par les pics fins dans les états occupés (- 2.2 V) et les états vides (+ 1.6 V et + 2.2 V).

[3] M_P : La lettre P en indice désigne une molécule proche de l'IST

[4] M_L : La lettre L en indice désigne une molécule loin de l'IST

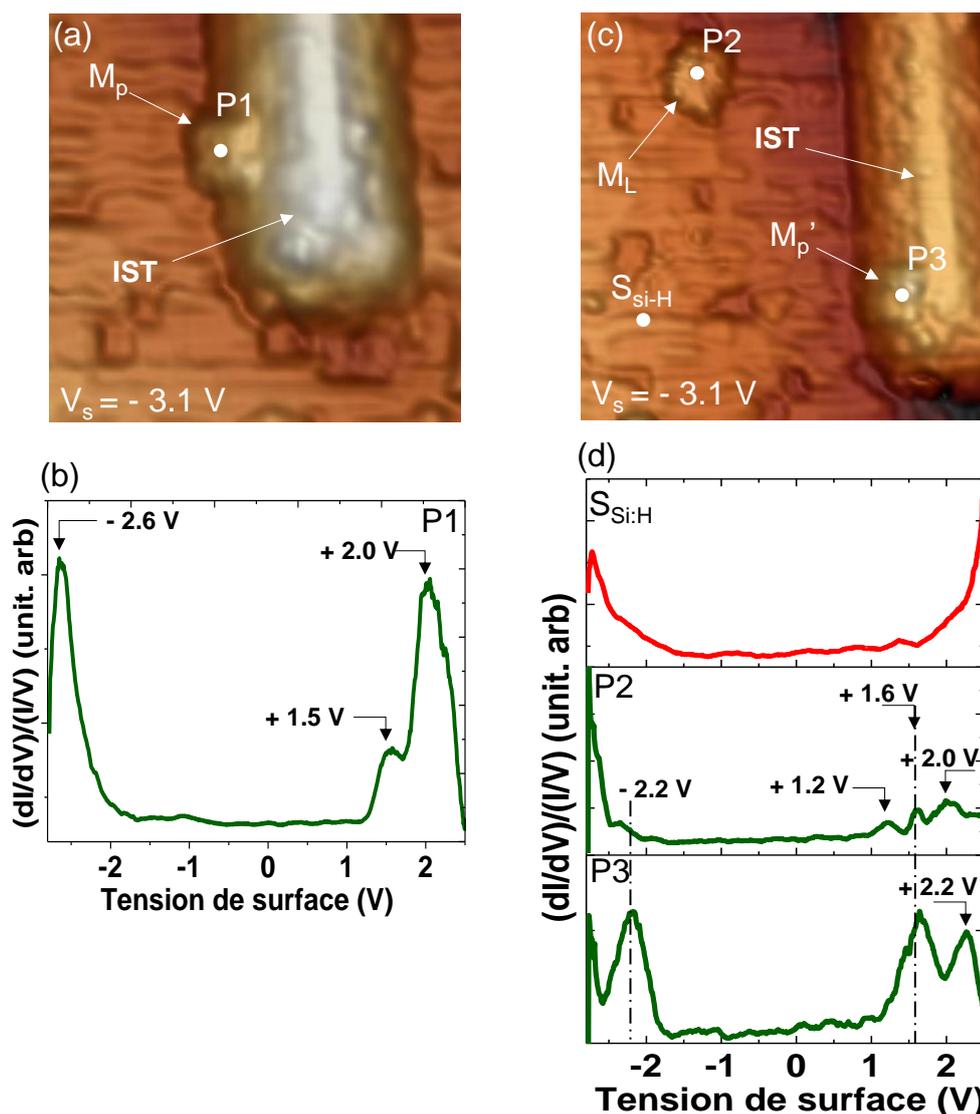


Fig. 6.8 : (a) (11.4×11.4 nm²) Topographie STM d'une molécule de Co-TPP (M_P) adsorbée au bord d'un IST de CoSi₂. (b) Spectroscopie tunnel réalisée sur molécule de Co-TPP. (c) (22.8×22.8 nm²) Topographie STM de deux molécules de Co-TPP : M_P adsorbée au-dessus de l'IST de CoSi₂ et M_L adsorbée sur la surface de Si:H. (d) Spectroscopies tunnels réalisées sur la surface de Si:H (courbe rouge, point $S_{Si:H}$) ainsi que sur les deux molécules de Co-TPP (courbes vertes, points M_L et M_P). Paramètres topographiques : $V_s = -3.1$ V et 0.75 pA.

Il est délicat, à ce stade, de pointer une signature précise de l'interaction d'une molécule de Co-TPP avec un IST. La spectroscopie de la molécule placée au bord du plot montre des pics de DE qui sont plus intenses (Fig. 6.8.b) que ceux observés sur une molécule située loin du plot métallique (M_L sur la figure 6.8.d). Cette tendance est confirmée dans le cas d'une molécule située sur l'une des faces de l'IST (M_P sur la figure 6.8.d). On remarque cependant une tendance générale sur les courbes spectroscopiques des molécules en contact avec l'IST qui est une légère réduction du gap HOMO-LUMO de la molécule. Ceci peut être une signature d'interactions électroniques entre la molécule et l'îlot métallique. Des simulations DFT ad-hoc serait un avantage pour mieux comprendre ces interactions. L'une des difficultés de ce type de simulation étant le grand nombre d'atomes à prendre en compte pour la réaliser.

6.3.2. Propriétés électroniques de la molécule de Co-TPP en présence d'un ISR de CoSi₂

6.3.2.1. Étude topographique et spectroscopique

L'adsorption des molécules est aussi observée autour et au-dessus des ISRs de CoSi₂. La figure 6.9.a montre une topographie STM de la surface de Si(100):H dans les états occupés après l'adsorption de molécules de Co-TPP et en présence d'un ISR de CoSi₂. On observe sur cette topographie différentes configurations de molécules de Co-TPP localisées à diverses positions par rapport à l'ISR de CoSi₂. Nous avons remarqué également que de nombreuses molécules de Co-TPP s'adsorbent au-dessus des ISRs, ce qui n'est pas le cas pour les ISTs.

Une première étude détaillée de spectroscopie tunnel est réalisée sur les différents lobes d'une molécule de Co-TPP assez proche de l'ISR de CoSi₂. Les points d'acquisition de la spectroscopie tunnel sont visibles sur la topographie de la figure 6.9.a. La figure 6.9.b montre les spectres correspondants aux mesures spectroscopiques. La courbe rouge dI/dV (point S_{Si:H}) relative à la surface de Si:H révèle les états caractéristiques de la surface de Si:H²². En ce qui concerne les mesures spectroscopiques effectuées sur la molécule (Fig. 6.9.b), on remarque que les spectres des lobes a et b sont identiques. Ils présentent un pic caractéristique dans les états occupés centrés sur ~ -2.5 V alors que les états inoccupés ne révèlent pas la présence de pics de DE. La DE observée dans les états occupés peut être assignée à l'orbitale HOMO de la molécule. La répartition de la DE sur les spectres des lobes c et d s'avère aussi similaire. Elle se caractérise par la présence des pics fins dans les états vides très proches l'un de l'autre. Ces pics sont centrés sur +1.2 V, +1.5 V et +1.7 V. Alors que les états occupés sont moins bien définis dans une bande spectrale s'étalant de -2.0 V à -2.8 V.

La similarité des courbes dI/dV entre les points de mesure a, b et les points c, d indique que la molécule de Co-TPP adopte une symétrie particulière dans sa conformation d'adsorption. La présence de pics très fins dans les états inoccupés a déjà été observée lors de mesure de spectroscopie tunnel sur la molécule M_L de la figure 6.8.d. Sans avoir pu mettre en évidence des mesures identiques, la spectroscopie tunnel de la figure 4.18.c obtenue sur une molécule de Co-TPP/Si(100):H montre des similarités intéressantes.

Le lobe e dévoile une bande spectrale étalée entre -2.8 V et -2.0 V sous forme particulière similaire à ce qui peut être mesuré sur les lobes c et d. Les états inoccupés sur le lobe e exhibent un pic de faible intensité centré sur +1.7 V. Il est intéressant de noter que les points de spectroscopie c et d mesurés sur la molécule de Co-TPP étant ceux qui présentent une spectroscopie particulière sont également ceux qui sont les plus proches de l'ISR. La molécule correspondante se situant à 15.4 Å de l'îlot, une interaction à longue portée de type dipôle induit n'est pas à exclure.

Afin de comprendre l'interaction molécule-ISR, une deuxième étude spectroscopique est réalisée sur trois molécules positionnées à différents endroits par rapport à l'ISR de CoSi₂. La figure 6.9.c montre une topographie STM sur laquelle on observe les trois molécules notées M1, M2 et M3. La figure 6.9.d représente les mesures de spectroscopie tunnel réalisées sur les trois molécules. La courbe dI/dV de couleur rouge (point S_{Si:H}) reflète les éléments caractéristiques de la surface de Si:H²².

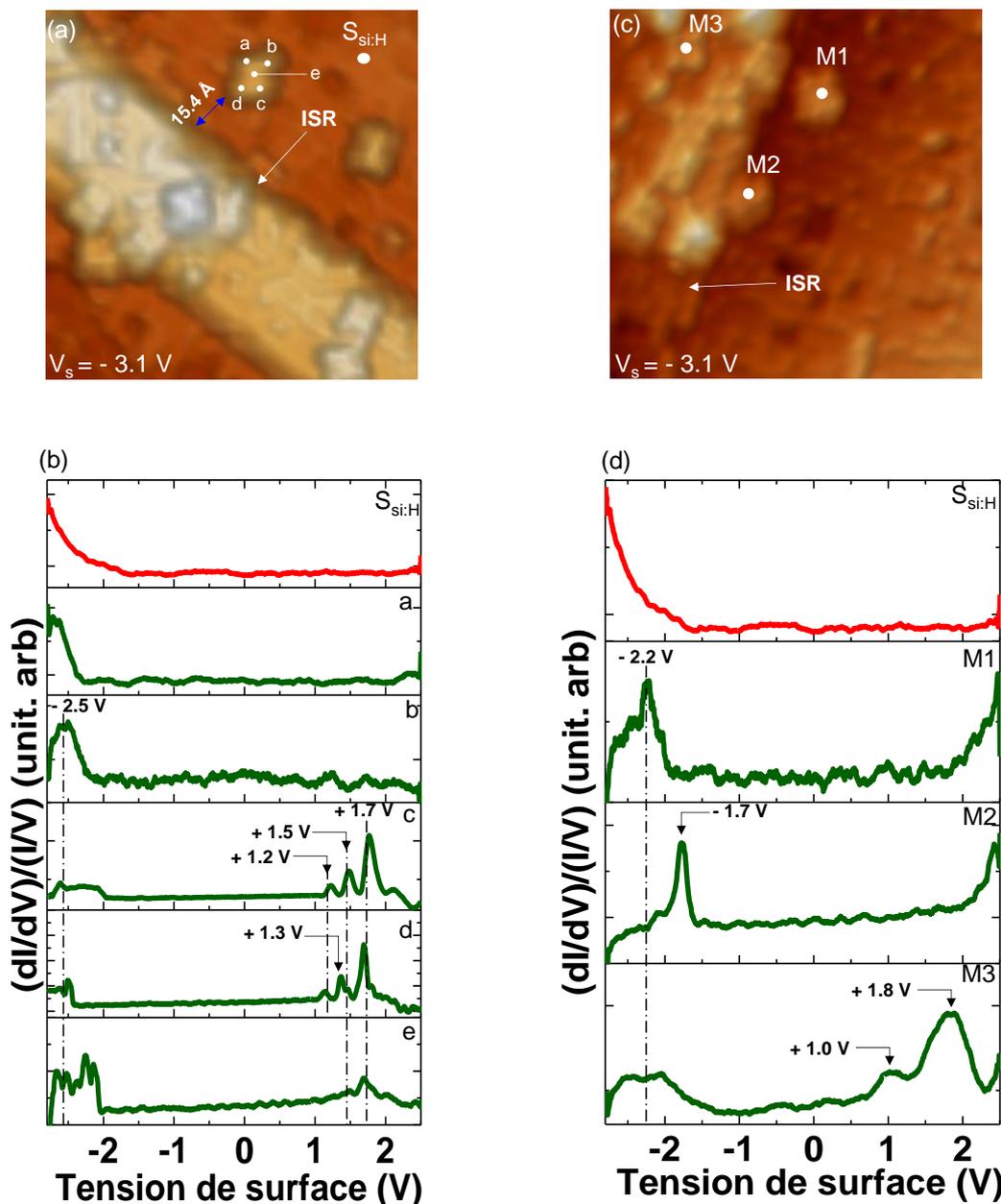


Fig. 6.9 : (a) ($16.9 \times 16.9 \text{ nm}^2$) Topographie STM des molécules de Co-TPP adsorbées autour et au-dessus d'un ISR de CoSi₂. (b) Spectroscopie tunnel réalisée sur les différents lobes d'une molécule de Co-TPP adsorbée sur la surface de Si:H (courbes vertes) ainsi que la surface de Si:H (courbe rouge). (c) ($11.4 \times 11.4 \text{ nm}^2$) Topographie STM à haute résolution des molécules de Co-TPP adsorbées à différentes positions par rapport au ISR. (d) Spectroscopies tunnels réalisées sur trois molécules M1, M2 et M3 (courbes vertes) et sur la surface de Si:H (courbe rouge, point S_{Si:H}). Paramètres topographiques : $V_s = -3.1 \text{ V}$ et 0.75 pA .

Le spectre relatif à la molécule M1 (proche de l'ISR) de CoSi₂ révèle la présence d'un pic intense centré sur -2.2 V dans les états occupés. Cette densité d'état correspond à l'orbitale HOMO de la molécule M1. Les états vides montrent un accroissement continu de la DE à partir de $+1.0 \text{ V}$, ce qui indique une forte interaction entre la molécule et l'îlot. La molécule M2 qui est placée contre l'ISR montre une courbe dI/dV très perturbée avec un pic fin centré sur -1.7 V qui peut être vraisemblablement attribué à la HOMO de cette molécule perturbée. Les états inoccupés de M2 sont très similaires à ceux de M1. La mesure de spectroscopie tunnel sur la

molécule M3 qui est localisée au-dessus de l'ISR de CoSi₂ révèle la présence de la DE sur la totalité du spectre dI/dV indiquant un mélange des orbitales moléculaires avec celles de l'ISR. En effet, on note une bande spectrale centrée sur - 2.2 V dans les états occupés et deux pics de DE dans les états vides. Ces pics de diverses intensités sont centrés sur + 1.0 V et + 1.8 V. Puisque la molécule M3 est adsorbée au-dessus de l'ISR de CoSi₂, nos observations suggèrent que la molécule M3 est en forte interaction avec le plot métallique. Ceci permet d'expliquer la présence de la DE proche du niveau de Fermi et l'absence du gap de la molécule M3.

A partir de ces différentes mesures spectroscopiques, on remarque que les densités d'états propres à chaque molécule changent en fonction de sa position par rapport à l'ISR de CoSi₂. Il est intéressant de noter qu'il s'ajoute aussi l'effet de l'orientation de la molécule vis-à-vis du plot métallique permettant de modifier ses propriétés électroniques.

6.3.2.2. Manipulation latérale de la molécule de Co-TPP

Comme décrit à l'introduction de ce chapitre, j'ai étudié la mise en contact d'une molécule de Co-TPP avec un plot métallique de CoSi₂. Etant donné que les molécules de Co-TPP sur le Si:H sont physisorbées, j'ai testé des manipulations latérales permettant de tirer ou de pousser la molécule dans une direction appropriée dans le but de la déplacer vers l'îlot métallique^{38,39,40}. 3

La figure 6.10.a montre une topographie STM large de différentes configurations de la molécule de Co-TPP adsorbées sur la surface de Si:H et de l'ISR de CoSi₂. On présente aussi sur cette figure 6.10 trois exemples de manipulations latérales effectuées sur une même molécule afin de la déplacer vers le plot métallique. La figure 6.10.b montre une topographie STM où l'on observe une molécule de Co-TPP adsorbée sur la surface de Si:H (M4) et une deuxième molécule adsorbée sur le bord de l'ISR de CoSi₂ (M5). Une manipulation latérale sur la molécule M4 adsorbée sur la surface de Si:H est réalisée. Pour cela, on approche verticalement la pointe STM de la molécule afin d'augmenter l'interaction pointe-molécule. On définit ensuite la trajectoire du déplacement de la molécule par un balayage de la pointe STM parallèlement à la surface de Si:H. La flèche de couleur blanche présentée sur la figure 6.10.b reflète le sens de la trajectoire de la molécule en allant de la position A vers la position B. Le processus effectif de la manipulation latérale est réalisé en mode hauteur constante au cours duquel la molécule peut suivre le mouvement latéral de la pointe du STM. Les paramètres de la manipulation latérale choisis correspondent à une résistance de la jonction de l'ordre de 10⁹ Ω. Lors de ce processus, on enregistre la courbe de variations de la hauteur de la pointe durant le processus de la manipulation latérale.

La figure 6.10.d montre un exemple représentatif du profil enregistré pendant le déplacement de la pointe STM durant le processus de la manipulation latérale :

1. Les deux premières séquences AB et BA sont attribués au profil mesuré à courant constant de la molécule avant l'excitation pendant l'aller et le retour sur la trajectoire A-B, respectivement.
2. Ensuite, la boucle de rétroaction est ouverte et la hauteur pointe-surface est ajustée. La nouvelle séquence AB relative à la chute de la hauteur pointe-surface correspond à la manipulation latérale effectuée sur la molécule durant cette étape.

3. La dernière séquence BA de la courbe 6.10.d correspond au balayage de la pointe suivant BA en courant constant pour vérifier le mouvement de la molécule.

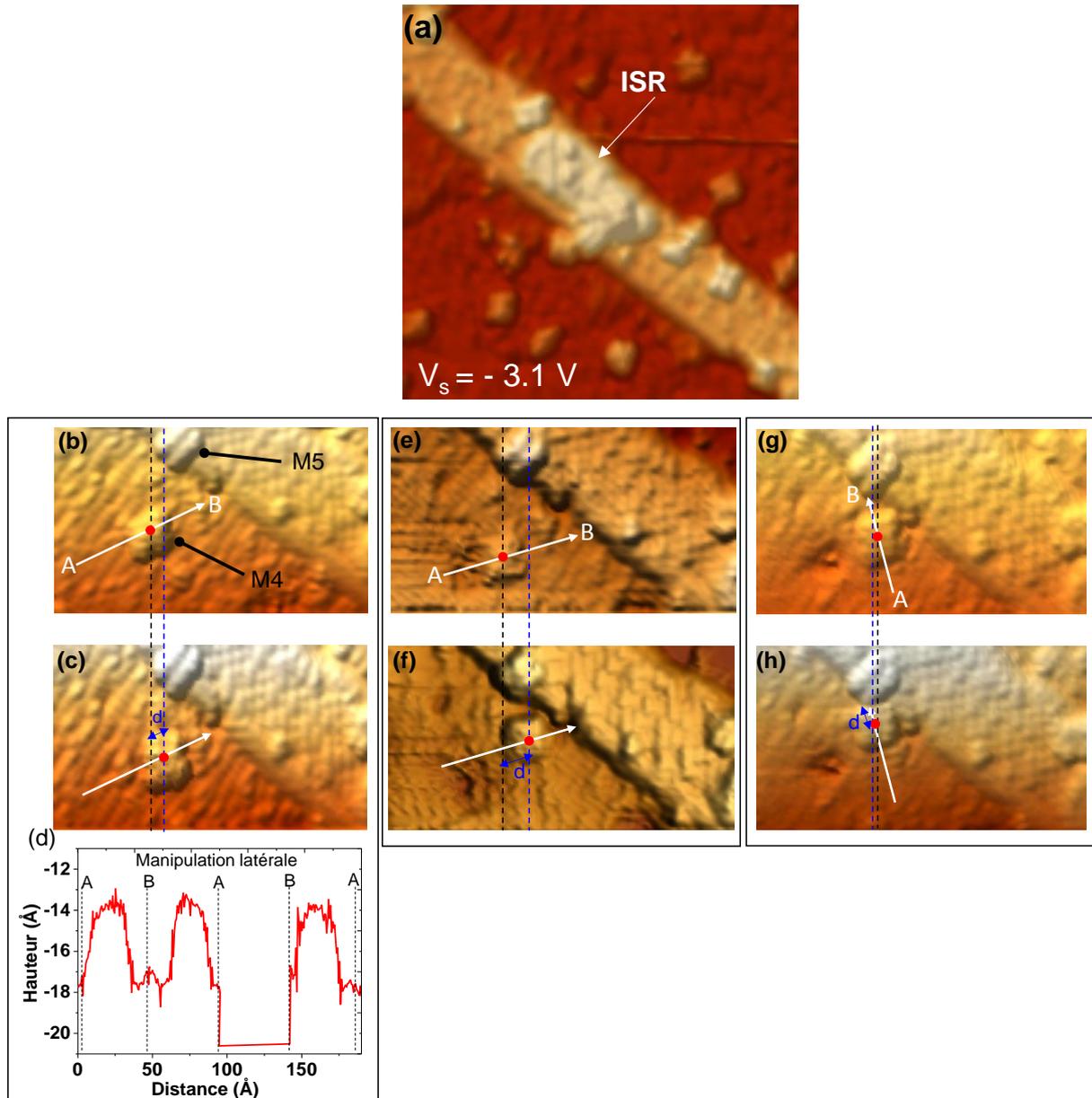


Fig. 6.10 : Trois exemples de manipulations latérales réalisées sur une molécule de Co-TPP afin de la rapprocher de l'ISR. (a) ($22.8 \times 22.8 \text{ nm}^2$) Topographie STM large des molécules de Co-TPP adsorbées autour et au-dessus d'un ISR de CoSi₂. (b) ($11.4 \times 11.4 \text{ nm}^2$) Topographie STM à haute résolution avant la manipulation. La flèche turquoise présente la trajectoire de la manipulation en allant du point A vers le point B. (c) ($11.4 \times 11.4 \text{ nm}^2$) Topographie STM après l'excitation. La molécule se rapproche d'une distance d de l'ISR. (d) Trace de courant enregistré lors de la manipulation. ($11.4 \times 11.4 \text{ nm}^2$) Topographies STM (e) avant et (f) après la 2^{ème} manipulation latérale. ($11.4 \times 11.4 \text{ nm}^2$) Topographies STM (g) avant et (h) après la 3^{ème} manipulation latérale. Paramètres topographiques : $V_s = -3.1 \text{ V}$ et 0.75 pA .

A la fin de l'excitation, une nouvelle topographie en courant constant de la molécule est réalisée (Fig. 6.10.c). Le déplacement est détecté en terme de changement de la position du centre de la molécule. Afin de mieux visualiser les mouvements induits, un axe en traits

pointillés passant par le centre de la molécule de Co-TPP est tracé en noir et en bleu respectivement avant et après la manipulation. Ainsi à partir de la figure 6.10.d et de la topographie de la figure 6.10.c, on constate que la molécule a diffusé sur la surface de Si:H d'une distance 'd' combinée à une rotation. Cette manipulation permet le rapprochement de la molécule vers l'ISR de CoSi₂ d'une distance $\sim 7 \text{ \AA}$ (Fig. 6.10.c).

Une deuxième manipulation latérale est appliquée sur cette molécule comme l'indique la topographie de la figure 6.10.e. La flèche blanche montre la trajectoire effectuée par la pointe STM. Lors de l'excitation, une diffusion de la molécule d'une distance 'd' est détectée sur la topographie de la figure 6.10.f. On constate que la molécule de Co-TPP se rapproche davantage de l'ISR de CoSi₂.

Une dernière manipulation latérale est effectuée sur cette même molécule dans le sens de la flèche blanche de la figure 6.10.g. La trajectoire de la pointe STM est choisie dans ce sens afin de favoriser le contact de la molécule M4 avec l'ISR vers la molécule M5 de Co-TPP adsorbée au-dessus du plot. Le résultat de cette manipulation est montré sur la figure 6.10.h et indique une translation vers le haut de la molécule M4 vers l'ISR.

La possibilité de manipuler latéralement les molécules de Co-TPP sur la surface de Si(100):H est cruciale pour l'exploration et l'exploitation des plots de siliciures et la mise en contact des molécules avec ceux-ci. Ce résultat est donc d'une importance majeure.

6.3.2.3. Etude spectroscopique de l'interconnexion molécule-molécule et molécule-ISR

La figure 6.11.a montre une topographie STM des deux molécules proches de l'ISR de CoSi₂ comme préparées précédemment. La molécule M5 est initialement adsorbée au-dessus de l'ISR de CoSi₂. De plus on note que le point de contact entre la molécule M4 et l'ISR de CoSi₂, s'il existe, s'effectue principalement au niveau d'un phényle latéral (flèche bleue sur la figure 6.11.a). La figure 6.11.b présente une vue tridimensionnelle de la position de chaque molécule par rapport à l'ISR de CoSi₂.

Afin d'étudier le contact entre la molécule M4 et l'ISR de CoSi₂, une étude de spectroscopie tunnel est réalisée sur différents points de la molécule M4 à différente distance de l'ISR de CoSi₂. Les points d'acquisition de cette mesure spectroscopique sont visibles sur la topographie STM des états occupés de la figure 6.11.c. Ainsi, comme le montre la figure 6.11.d, des courbes dI/dV caractéristiques de chaque point de spectroscopie ont pu être obtenues suivant la position de mesure numérotée de 1 à 7. Le premier spectre de couleur rouge (point S_{Si:H}) révèle les états caractéristiques de la surface Si(100):H en cohérence avec ce qui est admis dans la littérature²². A partir de cette spectroscopie, on s'assure alors que les spectres enregistrés pour les différents points sont indépendants de l'état de la pointe.

L'examen des spectroscopies tunnels, de couleurs vertes, réalisés sur la molécule M4 (du point 1 jusqu'au point 4) révèle de très fortes similarités. Ces spectres sont caractérisés par la présence d'un pic de DE dans les états occupés autour de $\sim -2.8 \text{ V}$. Par ailleurs, les états inoccupés dévoilent l'absence de DE mesurable dans l'intervalle $[0 ; +2.5] \text{ V}$. Ceci indique que l'orbitale LUMO de la molécule M4 est probablement localisée à une énergie plus élevée ce qui rend difficile sa mesure. Cependant, les mesures spectroscopiques de la figure 6.9 pour laquelle la répartition de la DE correspondante à la molécule M2 qui est contre l'ISR permet d'observer le début de la queue de l'orbitale LUMO de la molécule. Cette différence permet de

conclure que la configuration et l'orientation de la molécule par rapport à l'ISR de CoSi₂ peuvent changer d'une manière drastique la distribution de la densité d'état de la molécule.

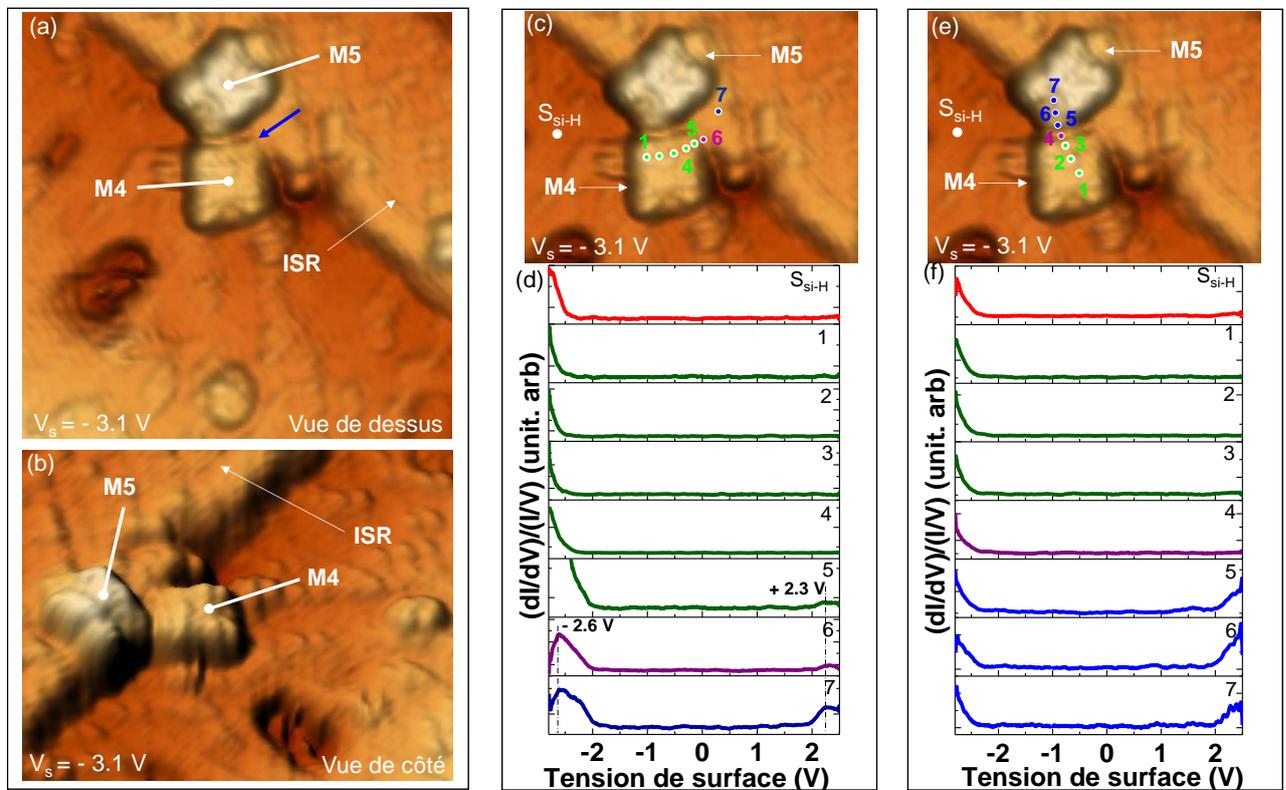


Fig. 6.11 : (a) ($8.5 \times 8.5 \text{ nm}^2$) Topographie STM à haute résolution de la molécule M4 adsorbée au-dessus du ISR de CoSi₂ et de la molécule M5 en contact avec le ISR (b) ($8.5 \times 8.5 \text{ nm}^2$) Image en 3D des deux molécules positionnées à différents endroits du ISR de CoSi₂. (c) ($8.5 \times 8.5 \text{ nm}^2$) Topographie STM montrant les points successifs d'acquisition de la spectroscopie réalisée sur la molécule M5 jusqu'au ISR. (d) Courbes dI/dV enregistrées sur les différents points. (e) ($8.5 \times 8.5 \text{ nm}^2$) Topographie STM montrant les points successifs d'acquisition de la spectroscopie réalisée sur la molécule M5 jusqu'à la molécule M4. (f) Courbes dI/dV enregistrées sur les différents points. Paramètres topographiques : $V_s = -3.1 \text{ V}$ et 0.75 pA .

Le spectre du point 5 correspond au point de spectroscopie sur la molécule le plus proche de l'ISR de CoSi₂. Il se différencie par rapport aux autres spectres obtenus sur la molécule M4 par un élargissement de la bande spectrale dans les états occupés et la présence d'un pic de faible intensité centré sur $+2.3 \text{ V}$ dans les états vides.

La courbe dI/dV correspondante au point de mesure N°6, intermédiaire entre la molécule et l'ISR de CoSi₂ (couleur violette) se caractérise par un pic de DE dans les états occupés centré sur -2.6 V et un deuxième pic dans les états vides centré sur $+2.3 \text{ V}$. On remarque dès lors que la courbe dI/dV mesurée le long de la molécule en se rapprochant progressivement de l'ISR montre un rétrécissement du gap 'apparent' de la molécule indiquant que la mesure de spectroscopie tunnel est perturbée par la présence du plot métallique. Des effets similaires ont été observés lors de la mise en contact d'une molécule 'Lander' au bord d'une marche d'une surface de Cu(111)⁴¹. Dans ce cas, la molécule en contact avec le bord de marche perturbe la surface de la marche supérieure du substrat en altérant la forme de l'onde

stationnaire électronique de surface. Dans notre cas, la spectroscopie au bord de l'îlot est une signature intéressante de l'interaction entre la molécule de Co-TPP et l'îlot métallique. La mesure spectroscopique sur l'ISR de CoSi₂ (point 7, courbe bleue) révèle une distribution de la densité d'état très similaire à celle du point 6 mais avec une DE plus perturbée au centre du gap ($V_s = 0$ V) indiquant les prémises d'une conduction à travers un métal.

Il existe cependant une différence importante entre nos expériences et les travaux de F. Moresco et al.⁴¹. Celle-ci réside dans le fait que nos conditions expérimentales permettent le découplage électronique de la molécule de Co-TPP vis-à-vis du substrat de Si et ainsi favorise une meilleure lecture de l'interaction entre la molécule et le plot métallique. Le fait d'observer un signal dI/dV au point 7 (i.e. sur l'ISR) similaire à celui de la molécule indique que les densités de charge de la molécule et du plot se 'mélangent' au point d'interaction et sur une zone qui peut s'étaler sur quelques angströms (position du point 7 par rapport au bord du plot $\sim 7\text{\AA}$). Un tel processus est similaire à un contact métal-molécule comme dans le cas d'un atome d'or connecté à une molécule de pentacène¹⁹. Dans ces travaux, J. Repp et al.¹⁹ montrent que les orbitales de la molécule s'hybridisent avec celle de l'atome d'or de sorte que la différence d'énergie HOMO-LUMO de la molécule résultante est réduite. Ce phénomène est très similaire à nos observations et également reporté dans les travaux de Schull et al.⁸.

Une deuxième étude spectroscopique est réalisée permettant de vérifier l'interaction entre les deux molécules M4 et M5. Comme le montre la topographie des états occupés de la figure 6.11.e, plusieurs points équidistants de spectroscopie sont réalisés en allant de la molécule M4 (point 1) vers la molécule M5 (point 7). Le spectre de couleur rouge est présenté pour comparaison avec le signal dI/dV caractéristique de la surface de Si:H²². Les courbes dI/dV de couleurs vertes relatives au signal dI/dV effectuées sur la molécule M4 sont similaires. Comme décrit sur les spectres verts de la figure 6.11.d, la répartition de la densité d'état de la molécule M4 dans l'intervalle $[-2.8 ; +2.5]$ V se caractérise par la présence de la DE dans les états occupés, comme observé sur les courbes de la figure 6.11.d. Quant au point 4, position intermédiaire entre les deux molécules M4 et M5, la courbe dI/dV correspondante, de couleur violette, s'avère identique à celle mesurée sur la molécule M4. En ce qui concerne les spectres relatifs à la molécule M5 (courbes de couleur bleue), les densités d'états se caractérisent par la présence d'une bande spectrale d'états occupés entre -2.8 V et -2.0 V et d'une bande spectrale dans les états vides s'étalant de $+1.0$ V à $+2.5$ V, indiquant, d'une part un spectre dI/dV spécifique à la molécule M5 et une forte interaction entre M5 et le plot métallique. Ceci permet de suggérer l'absence d'une interconnexion entre les deux molécules M4 et M5 à cause de leur hauteur relative (Cf. Fig. 6.11.b).

6.3.3. Discussion

Contacter une molécule individuelle à un plot métallique et contrôler le transfert électronique entre les deux éléments constitue une grande avancée pour la réalisation des circuits moléculaires. A notre connaissance, notre étude est la première qui a permis de manipuler une molécule unique adsorbée sur une surface passivée afin d'établir une interconnexion avec une structure métallique de siliciure de cobalt.

J'ai pu montrer que le rapprochement de la molécule de Co-TPP contre le plot à section rectangulaire de CoSi₂ est réalisé grâce à des manipulations latérales par la pointe STM. L'étude spectroscopique révèle la présence de densité d'état dans les états vides qui peut être la signature

du contact entre la molécule M4 et l'ISR de CoSi₂. Afin de comprendre le processus inhérent de ce contact lié à notre mesure, il est important de décrire les différents canaux de conduction qui contribuent au courant tunnel. La figure 6.12 schématise ces différents canaux de conduction qui peuvent entrer en concurrence lorsqu'une molécule de Co-TPP est positionnée contre un plot de CoSi₂ en présence d'une pointe STM. Dans cette situation, trois principaux canaux de conduction peuvent contribuer de manière différente au courant tunnel.

Sur la figure 6.12.a sont indiqués les canaux C1, C2 et C3 qui représentent (pour une polarisation de la surface positive) : (i) un canal de conduction C1 de 'fuite' traduisant la contribution des électrons transitant directement de la surface du Si(100):H, sans 'voir' la molécule. (ii) un canal C2 illustrant les effets de double jonction tunnel lorsque les électrons sondent les orbitales moléculaires avant de transiter vers la pointe du STM. (iii) un troisième canal de conduction C3 pour lequel les électrons du plot métallique peuvent transiter vers la molécule avant de passer vers la pointe.

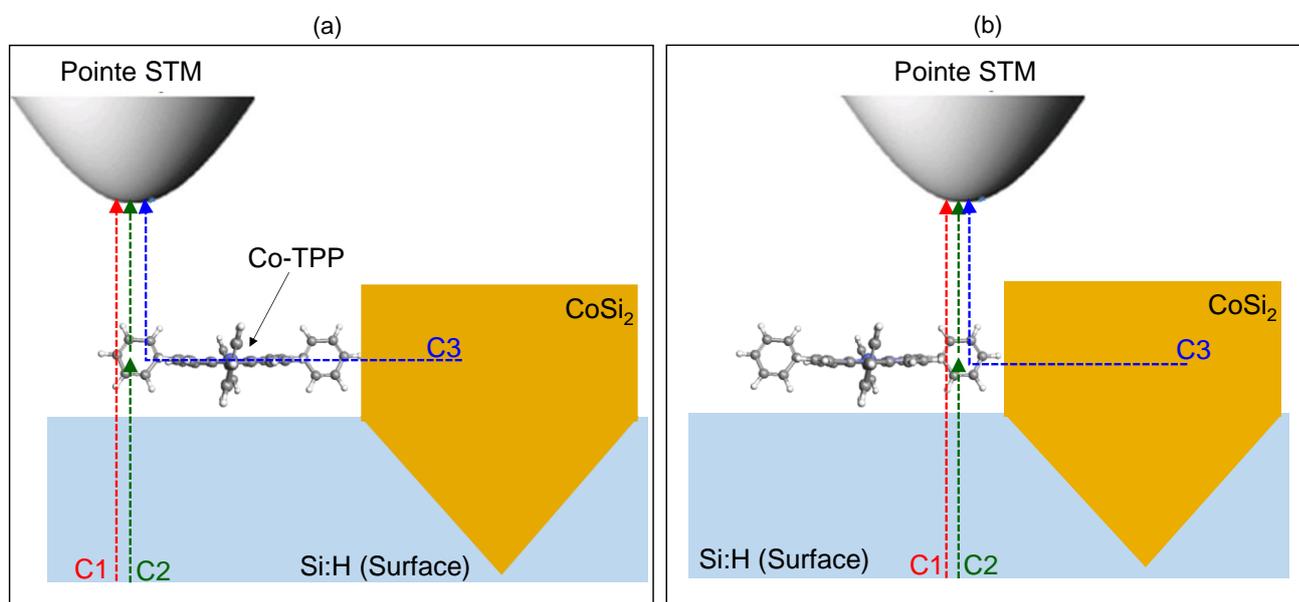


Fig. 6.12 : Schémas représentant les principaux canaux de conduction qui peuvent avoir lieu dans la jonction Surface/CoSi₂/Co-TPP/Pointe en fonction de la position de la pointe STM par rapport à l'ISR (a) Pointe loin de l'ISR. (b) Pointe proche de l'ISR.

Ce dernier canal de conduction est en compétition avec les deux canaux précédents et sera très sensible à la position relative de la pointe. En effet, comme le montre la figure 6.12.b, lorsque la pointe du STM se rapproche du bord de l'ISR, la distance parcourue par les électrons tunnel issus du canal C3 sera plus faible que dans le cas de la figure 6.12.a, favorisant ce canal de conduction par rapport au deux autres. D'autre part, le champ électrique induit par la présence de la pointe STM, qui est maximum à l'apex de la pointe, modifiera le pliage de bande à la surface du Si(100):H ou à la jonction CoSi₂/Si de manière différente, suivant la position de la pointe. Dès lors, lorsque la mesure de spectroscopie est réalisée le long de la molécule suivant la succession de points comme présenté sur la figure 6.11.c, les courbes dI/dV correspondantes représentent une combinaison de la répartition des densité d'états au point de mesure (effet local de la mesure tunnel) et des densités d'états en provenance de l'interaction plot-molécule. Des

mesures dI/dV en fonction de la hauteur ont été réalisées (pour des faibles variations de distance pointe-surface) sans que les observations présentées soient différentes. La distance pointe – surface ayant été contrôlée de sorte que la diffusion de la molécule soit évitée ou que l'intensité du champ électrique ne soit pas trop intense.

6.4. Conclusion

Ce chapitre présente une étude primordiale des prémisses à la réalisation d'un dispositif pour l'électronique moléculaire. Ce dispositif consiste à contacter une molécule individuelle de Co-TPP à un plot métallique de CoSi₂. La fabrication de ce système est faite sur la surface passivée de Si(100):H qui est un support adéquat permettant le découplage électronique des molécules de la surface.

La première partie de ce chapitre est axée sur l'étude des propriétés structurales et électroniques des plots de CoSi₂ sur le Si(100):H. J'ai montré par l'étude de spectroscopie tunnel que l'hydrogénation de la surface de Si(100) n'influe pas sur le caractère métallique des deux structures de CoSi₂ (ISR et IST). Grâce à la désorption d'atomes d'hydrogène contrôlée par la pointe STM, j'ai étudié les propriétés électroniques des liaisons pendantes en fonction de la distance au bord des deux types de structures. J'ai constaté que les états de charge des LPs changent en fonction du type de la structure. Etant donné que la barrière de Schottky à l'interface CoSi₂/Si est vraisemblablement identique pour l'ISR et l'IST, les paramètres pouvant expliquer cette différence s'avère être liés au pliage de bande induit par la pointe STM et l'effet de la répartition des lignes de champ électrique entre la pointe et le plot.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée au déplacement d'une molécule de Co-TPP par des manipulations latérales afin de la contacter à un plot de CoSi₂. J'ai pu observer qu'il est assez délicat de positionner d'une manière très précise les molécules aux bords d'un IST car celles-ci ont eu tendance à glisser d'elles même vers le haut du plot métallique. Les molécules de Co-TPP se positionnent plus aisément au bord d'un ISR. Ainsi, j'ai pu rapprocher la molécule du bord du plot et étudier les propriétés électroniques du contact en résultant. J'ai constaté une modification de la structure électronique de la molécule en contact avec le plot. En fonction de la position de mesure de la pointe STM (en se rapprochant de la zone de contact), le spectre tunnel associé révèle une diminution du gap de la molécule ce qui indique que la molécule est perturbée par le plot métallique, soit par transfert de charge, soit par l'ouverture de canaux de conduction supplémentaires. Ces effets peuvent s'expliquer par un modèle simple permettant de combiner les différents canaux de conduction mis en jeu entre la pointe et la surface (à travers la molécule) et ceux considérant le transport entre le plot métallique et la molécule. Cette étude ne représente que les prémisses de ce qu'il est envisageable de faire lorsque des molécules sont proches des structures métalliques.

Une étude plus détaillée de ces phénomènes nécessitera de plus amples investigations expérimentales en étudiant par exemple le contact d'une ou de plusieurs molécules en fonction de leur orientation par rapport à l'îlot métallique ou en alignant plusieurs molécules comme des fils moléculaires. De nombreuses perspectives s'ouvrent à la suite de ce travail pour l'étude du contact de molécules individuelles. De plus, il sera intéressant d'étudier le transport électronique entre un plot métallique et une pointe STM à travers deux molécules connectées chacune à l'extrémité d'une ligne déshydrogénée.

Bibliographie du chapitre 6

- ¹ N. Okabayashi, M. Paulsson, and T. Komeda, *Progress in Surface Science* **88**, 1-38 (2013)
- ² J. Hihath, and N. Tao, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 054007 (2014)
- ³ M. Celestin, S. Krishnan, S. Bhansali, E. Stefanakos, and D. Y. Goswami, *Nano Research* **7(5)**, 589-625 (2014)
- ⁴ G. V. Nazin, X. H. Qiu, and W. Ho, *Science* **302**, 77 (2003)
- ⁵ S. Stojkovic, C. Joachim, L. Grill, and F. Moresco, *Chem. Phys. Lett.* **408**, 134 (2005)
- ⁶ N. Wang, H. Liu, J. Zhao, Y. Cui, Z. Xu, Y. Ye, M. Kiguchi, and K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C* **113**, 7416 (2009)
- ⁷ H. Li, X. Yan, G. Luo, R. Qin, Q. Liu, L. Yu, C. Xu, J. Zheng, J. Zhou, J. Lu, Z. Gao, S. Nagase, and W. N. Mei, *J. Phys. Chem. C* **114**, 15816 (2010)
- ⁸ G. Shull, Y. J. Dappe, C. Gonaalez, H. Bulou, and R. Berndt, *Nano Lett.* **11**, 3142 (2011)
- ⁹ C. Manzano, W. H. Soe, M. Hliwa, M. Grisolia, H. S. Wong, and C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.* **587**, 35 (2013)
- ¹⁰ M. Nakaya, T. Iwasa, H. Tsunoyama, T. Eguchi, and A. Nakajima, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1202 (2014)
- ¹¹ C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram, *Nature* **408**, 541 (2000)
- ¹² R. L. McCreery, and A. J. Bergren, *Adv. Mat.* **21**, 4303 (2009)
- ¹³ D. Dulic, F. Pump, S. Campidelli, P. Lavie, G. Cuniberti, and A. Filoramo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8273 (2009)
- ¹⁴ J. Y. Son, and H. Song, *Current Applied Physics* **13**, 1157 (2013)
- ¹⁵ M. Kiguchi, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. C. Cuevas, and J. M. Van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046801 (2008)
- ¹⁶ A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, *Science* **309**, 1542 (2005)
- ¹⁷ A. Zhao, Z. Hu, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, and J. G. Hou, *J. Chem. Phys.* **128**, 234705 (2008)
- ¹⁸ G. Ricœur, S. Lenfant, D. Guérin, and D. Vuillaume, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20722 (2012)
- ¹⁹ J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson, and M. Persson, *Science*, **312** 1196 (2006).
- ²⁰ M. Koch, F. Ample, C. Joachim, and L. Grill, *Nature Nanotechnology* **7**, 713 (2012)
- ²¹ T. Frederiksen, G. Foti, F. Scheurer, V. Speisser, and G. Schull, *Nature Communication*, DOI : 10.1038/ncomms4659 (2014)
- ²² A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, and Ph. Sonnet, *Phys. Rev. B* **80**, 245434 (2009)
- ²³ H. Okada, Y. Fujimoto, K. Endo, K. Hirose, and Y. Mori, *Phys. Rev. B* **63**, 195324 (2001)
- ²⁴ M. Dubois, L. Perdigo, C. Delerue, G. Allan, B. Grandidier, D. Deresmes, and D. Stievenard, *Phys. Rev. B* **71**, 165322 (2005)

- ²⁵ B. Voigtländer, V. Scheuch, H. P. Bonzel, S. Heinze, and S. Blügel, *Phys. Rev. B* **55**, R13444 (1997)
- ²⁶ P. A. Bennet, and H. V. Känel, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **32**, R71 (1999)
- ²⁷ K. Stokbro, C. Thirstrup, M. Sakurai, U. Quaade, Ben Yu-Kuang Hu, F. Perez-Murano, and F. Grey, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2618 (1998)
- ²⁸ E. T. Foley, A. F. Kam, J. W. Lyding, and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1336 (1998)
- ²⁹ A. Bellec, D. Riedel, G. Comtet, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, and Ph. Sonnet, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 048302 (2010)
- ³⁰ J. L. Pitters, I. A. Dogel, and R. A. Wolkow, *ACS Nano* **5**, 1984 (2011)
- ³¹ M. B. Haider, J. L. Pitters, G. A. DiLabio, L. Livadaru, J. Y. Mutus, and R. A. Wolkow, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 046805 (2009)
- ³² A. Bellec, L. Chaput, G. Dujardin, D. Riedel, L. Stauffer, and Ph. Sonnet, *Phys. Rev. B* **88**, 241406(R) (2013)
- ³³ S. R. Schofield, P. Studer, C. F. Hirjibehedin, N. J. Curson, G. Aeppli, and D. R. Bowler, *Nature Communications* **4**, 1649 (2013)
- ³⁴ H. Okada, Y. Fujimoto, K. Endo, K. Hirose, and Y. Mori, *Phys. Rev. B* **63**, 195324 (2001)
- ³⁵ B. L. Ong, W. Ong, Y. L. Foo, J. Pan, and E. S. Tok, *Surface Science* **606**, 1649 (2012)
- ³⁶ J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon and C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005)
- ³⁷ A. Bellec, F. Ample, D. Riedel, G. Dujardin, and C. Joachim, *Nano Lett.* **9**, 144 (2009)
- ³⁸ L. Bartels, G. Meyer, and K. -H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 697 (1997)
- ³⁹ F. Moresco, *Phys. Reports* **399**, 175 (2004)
- ⁴⁰ J. A. Stroscio, and R. J. Celotta, *Science* **306**, 242 (2004)
- ⁴¹ F. Moresco, L. Gross, M. Alemani, K. -H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, and C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 036601 (2003)

Conclusion

Ce travail de thèse m'a permis d'aborder l'activité rigoureuse de la recherche avec un grand plaisir à travers une thématique passionnante qui est l'électronique moléculaire. L'ensemble des chapitres présentés apporte des résultats inédits et ouvre de multiples questions concernant les processus physiques rencontrés avec de nombreuses perspectives et thématiques de recherche à la clé.

En étudiant l'adsorption d'atomes de Co sur la surface du Si(100) à très basse température, nous avons pu mettre en évidence divers sites d'adsorptions qui n'ont pas encore été répertoriés dans la littérature. J'ai pu ainsi montrer que la 'réactivité' des atomes de cobalt était forte pour des substrats maintenus à 9 K en observant la formation de sites d'adsorption sur la surface (adatome) et en surface (sites interstitiels). La diversité des sites observés combinés à la formation de lignes et de dimères vacants montrent que les prémisses de la réactivité du Co sont encore mal connues. Grâce à cette toute première étude à basse température, nous avons montré que certains sites d'adsorption métastables pouvaient être observés dans nos conditions expérimentales mais pas à température ambiante. L'un de ces sites a pu être manipulé le long de la ligne de dimère de Si grâce à des impulsions électriques. Un autre site métastable en surface a pu être transformé en site interstitiel de subsurface. Grâce au STM, il est possible d'apporter de nouvelles informations sur la compréhension des processus de diffusion du Co interstitiel dans les premières phases d'adsorption mais également de développer des utilisations potentielles de ces sites comme contact atomique manipulable.

La formation de plots de siliciure de cobalt a constitué la suite logique de cette étude et une importante partie de mon travail de thèse. La difficulté de ce travail a été de rassembler un grand nombre de 'recette' permettant la formation des siliciures, soit par croissance après dépôt par recuit, soit par croissance pendant le dépôt sans recuit. La plupart de ces procédés apparaissant comme contradictoires de part les paramètres utilisés en terme de quantité de cobalt déposé et de température du substrat utilisé, j'ai du tester de nouveaux paramètres propres à nos conditions expérimentales. L'une des contraintes que nous avons a été de fabriquer des plots de CoSi_2 individuels en évitant de les agglomérer les uns aux autres. Les travaux très récents de B.L. Ong et al.¹ ont pour cela été d'une aide précieuse en ce qui concerne les températures de substrat à utiliser. Cette partie de ma thèse a montré qu'il est possible de faire croître des plots de CoSi_2 individuels de différentes tailles dont le plus petit fait ~ 5 nm de côté, de géométrie carrée alors que la plus grande structure observée atteint plusieurs dizaines de nanomètre avec un ration longueur/largeur pouvant atteindre ~ 100. Les structures observées sont de deux types : les structures à section rectangulaire dont la face supérieure est parallèle au Si(100) et les structures à section triangulaire. Grâce au STM à basse température, j'ai pu mener une étude détaillée sur ces structures. Grâce aux topographies STM, la reconstruction des facettes des plots a pu être identifiée. La spectroscopie tunnel a permis de montrer leur caractère métallique. J'ai également pu montrer que les effets d'interface $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ sont peu prépondérants dans les mesures de spectroscopie tunnel indiquant que la barrière de Schottky aux interfaces intervient peu à basse température dans le transport du courant. Il sera intéressant à l'avenir de tenter de contrôler la position de ces plots métalliques sur la surface

afin de pouvoir les agencer spatialement. Ceci pourrait être envisagé en utilisant des surfaces vicinales ou en pré-exposant la surface à du cobalt devant un masque afin de créer des sites de nucléation spatialement réguliers.

La seconde partie de ma thèse a été d'avantage axée sur la 'molécule' afin de proposer une candidate pour le test d'un contact molécule/siliciure. J'ai choisi d'étudier la molécule de cobalt tétraphényle-porphyrine. Ce choix est basé sur deux réflexions principales. L'une permettant d'utiliser un macrocycle porphyrine métallée dont le métal central est identique à certains composants du plot métallique. De surcroit, la Co-TPP ayant un électron non apparié, cette molécule est une bonne candidate pour induire des transferts de charge ou des effets de mémoire. L'autre est relatif aux radicaux latéraux (ici des cycles benzéniques) favorisant le découplage du macrocycle avec le substrat. Cette molécule a été adsorbée sur la surface du Si(100) montrant des sites d'adsorption qui ont permis de mettre en évidence une fonction bistable intramoléculaire. Sur ce site, certaines parties de la molécule sont très perturbées par le courant tunnel provoquant une chute brutale de conductance dans la jonction pointe-surface du STM. Il a été intéressant, au cours de ces travaux de comparer les similitudes et les différences de la conformation d'adsorption de la molécule de Co-TPP avec celle de la Ni-TPP qui a été étudiée lors d'une thèse précédente. Ces processus sont également observés sur la totalité de la molécule lorsqu'elle est adsorbée sur le Si(100):H. Ceci nous a permis de modéliser cet effet à l'aide d'un schéma à double jonction montrant que la molécule de Co-TPP est soit partiellement, soit entièrement physisorbée en fonction du substrat. Ce caractère physisorbé de l'adsorbat permet d'avoir de nouvelles informations sur les propriétés des molécules étudiées. Ces résultats posent de nouvelles questions sur l'influence des modes de vibration de la molécule sur le transport électronique dans la jonction tunnel. Il sera intéressant, dans le futur, d'étudier l'influence du caractère physisorbé ainsi que les processus électroniques régis dans un système moléculaire complexe formé de deux ou plusieurs molécules interconnectées.

Dans le cadre de ma thèse, je me suis également intéressée à la possibilité de façonner des fils moléculaires sur la surface du Si(100):H. Ceci dans le but ultime d'étudier l'interconnexion entre deux molécules ou une molécule et un plot métallique éloigné. Ce travail, qui fait l'objet du chapitre 5 de cette thèse, a permis l'étude des propriétés électroniques des fils de liaisons pendantes (LP) en fonction de leur longueur et de leur orientation sur la surface. J'ai pu mettre en évidence que le halo sombre entourant une liaison pendante chargée négativement est une signature de l'écrantage des orbitales σ_{BB}^* du Si(100):H. J'ai aussi découvert que chaque liaison pendante interagit avec sa (ses) voisines afin de créer des liaisons moléculaires à longue distance dont les caractéristiques sont fonction de l'état de charge de chaque LP. La spectroscopie tunnel acquise le long de chaque ligne met en évidence des états inoccupés spécifiques au couplage entre LP montrant qu'il est envisageable d'utiliser ces structures pour le transport électronique. Les perspectives de ce travail sont nombreuses notamment en envisageant la fabrication de structures plus complexes en deux dimensions. En ajustant précisément la position des LPs, il est concevable de créer un réseau 2D de LP dont la signature spectroscopique est éteinte (couplée) ou allumée (non couplée) à une extrémité en fonction de l'état de couplage sur d'autres parties du réseau de LP. Ces structures plus complexes pouvant aboutir à des fonctions logiques.

Le processus d'hydrogénation a pu être appliqué à la surface du Si(100) sur laquelle avait été préparés au préalable des plots de CoSi_2 . Cette étape a été délicate car nous ne savions pas si la structure des siliciures pourrait supporter le processus d'hydrogénation de la surface qui est un processus pouvant provoquer une certaine érosion de la surface de Si(100). La préparation de ce type d'échantillon nécessite au minimum 4 étapes de préparation/vérification qui sont lourdes sous UHV et se doivent d'être séquentielles afin de pouvoir tester l'état de surface de l'échantillon entre chacune d'elles. Lorsque les molécules de Co-TPP sont adsorbées sur la surface hydrogénée obtenue, leur diffusion sur la surface est réduite et la manipulation est aisée. Ceci est probablement dû à la présence d'atome de cobalt en subsurface. J'ai ainsi pu trouver les conditions favorables pour déplacer pas par pas les molécules de Co-TPP vers les plots de CoSi_2 par des techniques de manipulations latérales. J'ai pu observer qu'aux bords des plots à section triangulaire, il a été délicat de positionner de manière précise les molécules aux abords de la structure car celles-ci ont eu tendance à glisser d'elles même vers le haut du plot métallique. Les molécules se positionnent plus aisément aux bords des structures de siliciures à section rectangulaire. Au cours de ces expériences, j'ai pu étudier plusieurs cas de contact entre une molécule et un plot métallique de siliciure. Lorsque la molécule de Co-TPP est en contact, j'ai pu observer plusieurs signatures caractéristiques. Tout d'abord, alors que la molécule ne présente pas de changement de conformation notable, il existe une modification de la structure électronique visible dans le spectre tunnel de la molécule lorsque celle-ci est en contact. D'autre part, en étudiant la variation de spectre tunnel en fonction de la position de mesure de la pointe (en se rapprochant de la zone de contact) j'ai pu observer que le gap HOMO-LUMO de la molécule diminue, indiquant que plusieurs canaux de conduction s'ajoutent dans ces conditions de mesure. Ces effets peuvent s'expliquer grâce à un modèle simple permettant de combiner les canaux de conduction entre la pointe et la surface (à travers la molécule) et ceux considérant le transport entre la molécule et le plot métallique. Cette étude ne représente que les prémisses de ce qu'il est envisageable de faire lorsque des molécules sont en présence de structures métalliques. J'ai par exemple étudié l'influence de l'état de charge de LPs plus au moins proches des structures métalliques et montré que l'interaction de la LP avec la barrière de Schottky au bord des structures est modulée par la tension d'imagerie. Ce dernier chapitre est donc une partie plus exploratoire qui décrit les prémisses à la réalisation d'un dispositif pour l'électronique moléculaire. Une étude plus détaillée nécessitera de plus amples investigations expérimentales en étudiant par exemple le contact d'une ou de plusieurs molécules en fonction de leur orientation par rapport à l'îlot métallique ou en alignant plusieurs molécules comme des fils moléculaires. De nombreuses perspectives s'ouvrent à la suite de ce travail pour l'étude du contact de molécules individuelles. De plus, il sera intéressant d'étudier le transport électronique entre un plot métallique et une pointe STM à travers deux molécules connectées chacune à l'extrémité d'une ligne déshydrogénée.

Bibliographie

¹ B. L. Ong, Y. L. Foo, J. Pan, and E. S. Tok, *Surface Science* **606** (2012)

Annexe A

A.1. Détails sur l'étude des lignes déshydrogénées longues parallèles aux lignes de dimères de Si:H (LPP \parallel) ($\geq 5LPP$)

La première partie de l'annexe A montre plus en détails l'évolution en fonction de la tension d'imagerie, la topographie des lignes déshydrogénées de 5LPs à 10LPs parallèles aux lignes de dimères de Si:H et l'étude de spectroscopie tunnel associée.

A.1.1. Ligne déshydrogénée formée de 5LPs (5LPP \parallel)

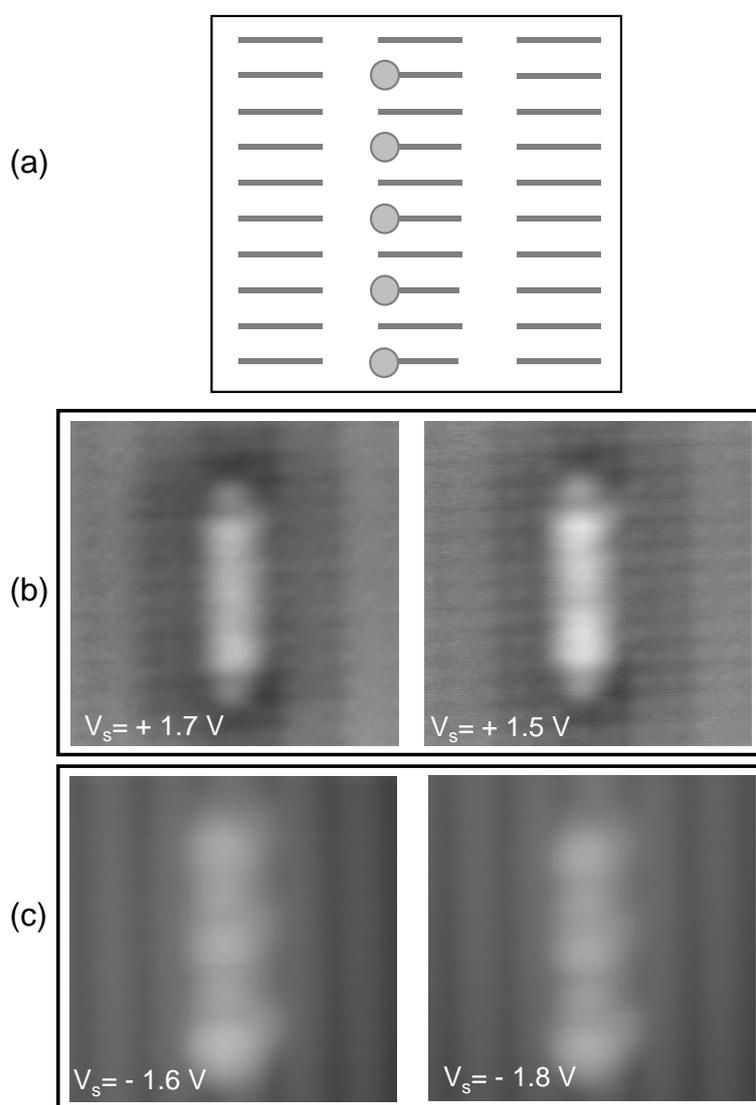


Fig. A.1 : (a) Schéma représentant une 5LPP \parallel alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 5LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états inoccupés et (c) les états occupés. Paramètres topographiques : (4.4×4.4 nm 2) et 19 pA.

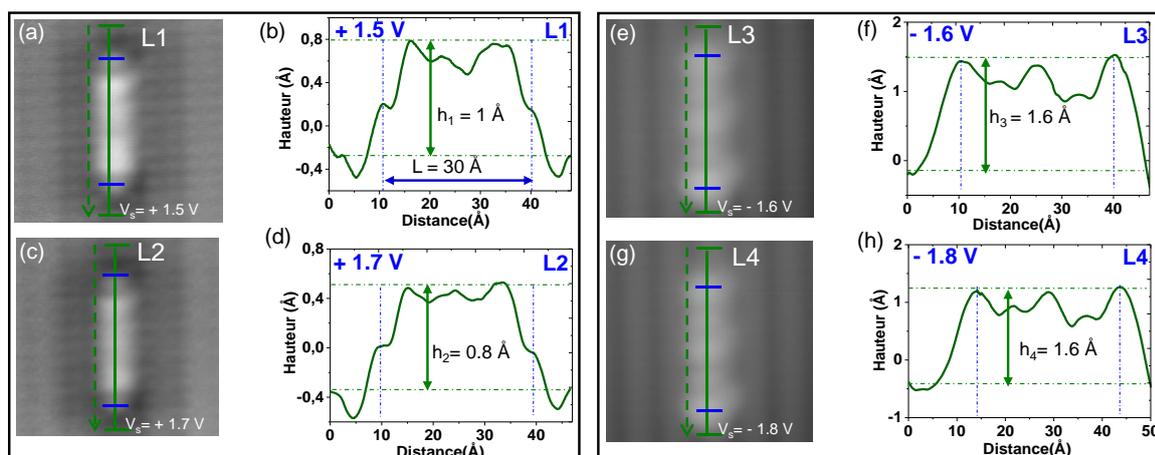


Fig. A.2 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie dans les états inoccupés (b) $V_s = +1.5$ V, (c) $V_s = +1.7$ V et les états occupés (f) $V_s = -1.6$ V, (h) $V_s = -1.8$ V permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H : Paramètres topographiques : $(4.4 \times 4.4 \text{ nm}^2)$ et 19 pA.

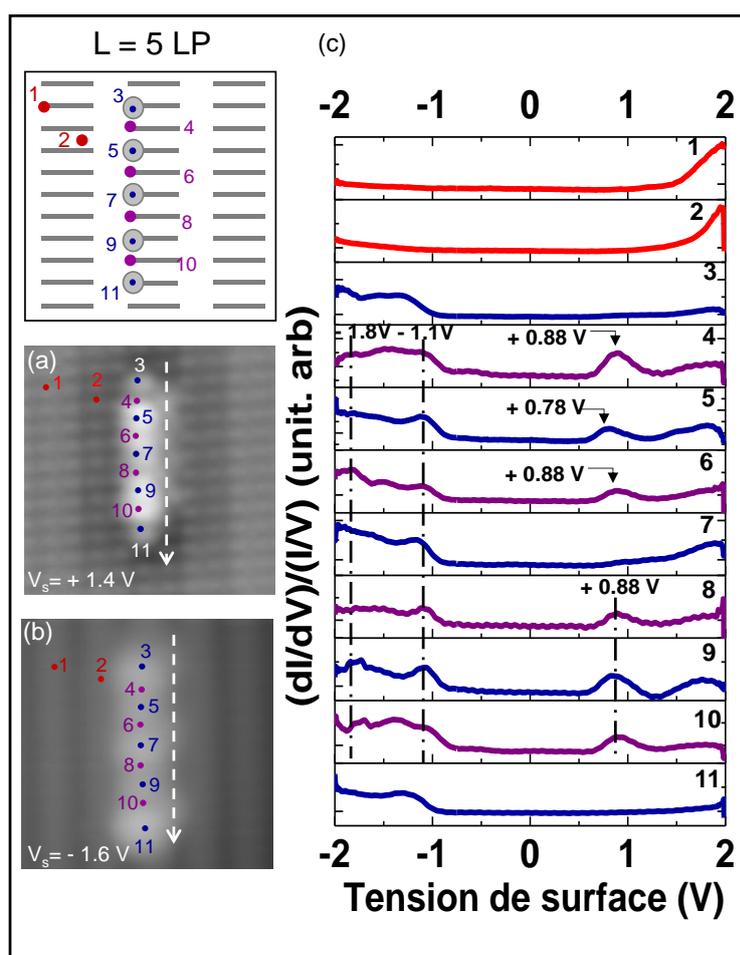


Fig. A.3 : $(4.4 \times 4.4 \text{ nm}^2)$ Topographies STM de la 5LLP dans (a) les états inoccupés ($V_s = +1.4$ V) et (b) les états occupés ($V_s = -1.6$ V). (c) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 5LPs. Courant tunnel : 23 pA.

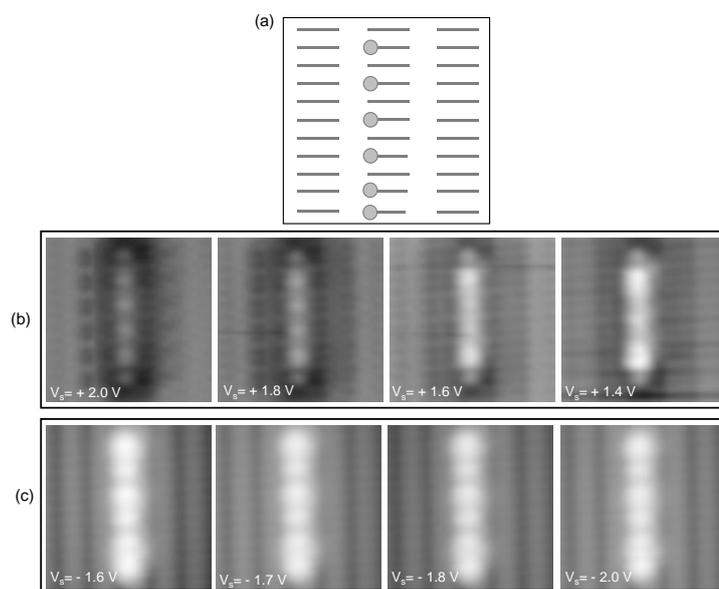
A.1.2. Ligne déshydrogénée formée de 6LPs (6LPP \parallel)

Fig. A.4 : (a) Schéma représentant une 6LPP \parallel alternés et séparés par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 6LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états inoccupés et (c) les états occupés. Paramètres topographiques : (4.4 x 4.4 nm²) et 23 pA.

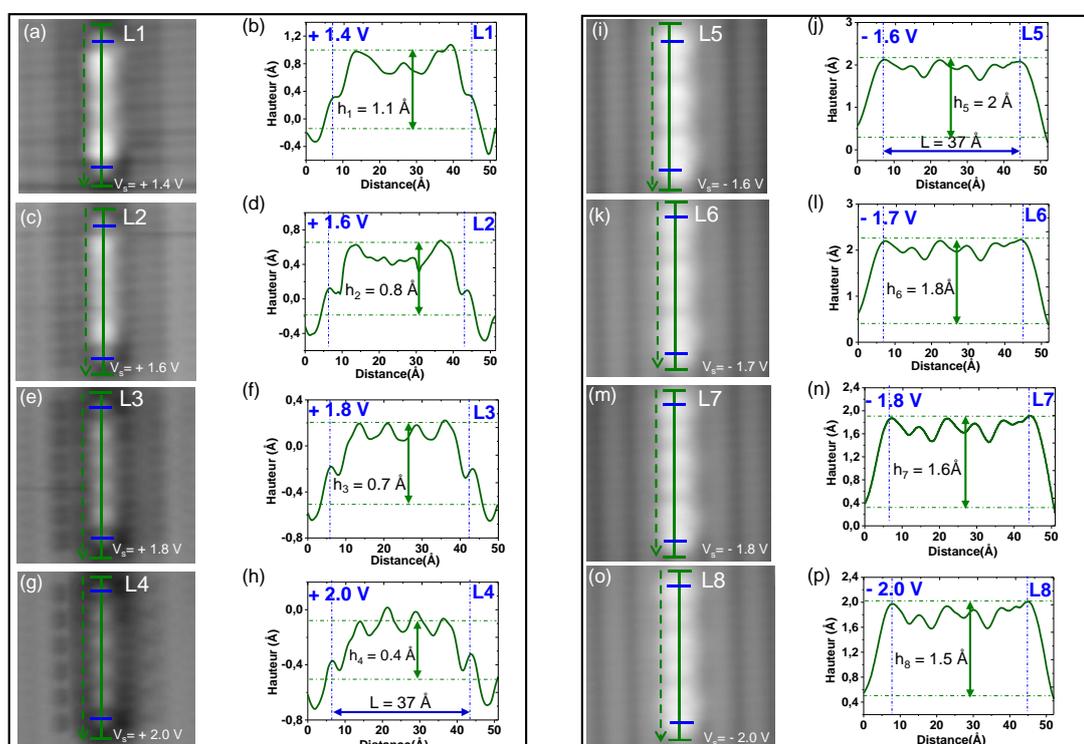


Fig. A.5 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie dans les états inoccupés (b) $V_s = +1.4$ V, (d) $V_s = +1.6$ V, (f) $V_s = +1.8$ V, (h) $V_s = +2.0$ V et les états occupés (j) $V_s = -1.6$ V, (l) $V_s = -1.7$ V, (n) $V_s = -1.8$ V, (p) $V_s = -2.0$ V permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H : Paramètres topographiques : (4.4 x 4.4 nm²) et 23 pA.

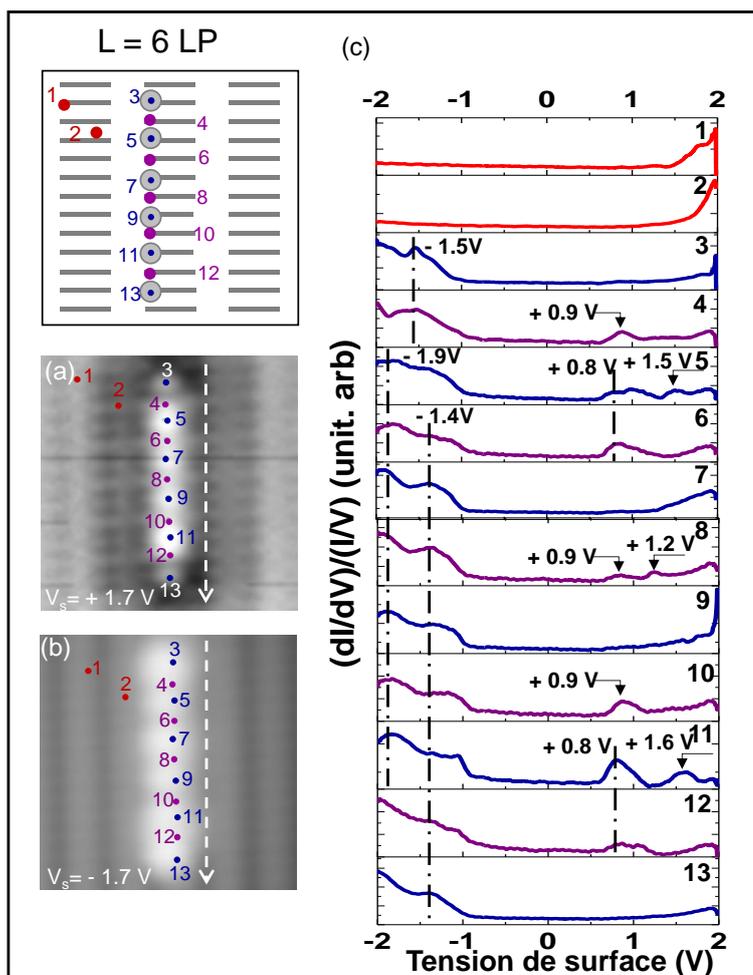


Fig. A.6 : ($4.4 \times 4.4 \text{ nm}^2$) Topographies STM de la 6LP \parallel dans (a) les états inoccupés ($V_s = + 1.7 \text{ V}$) et (b) les états occupés ($V_s = - 1.7 \text{ V}$). (c) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 6LPs. Courant tunnel : 23 pA.

A.1.3. Ligne déshydrogénée formée de 7LPs (7LPP \parallel)

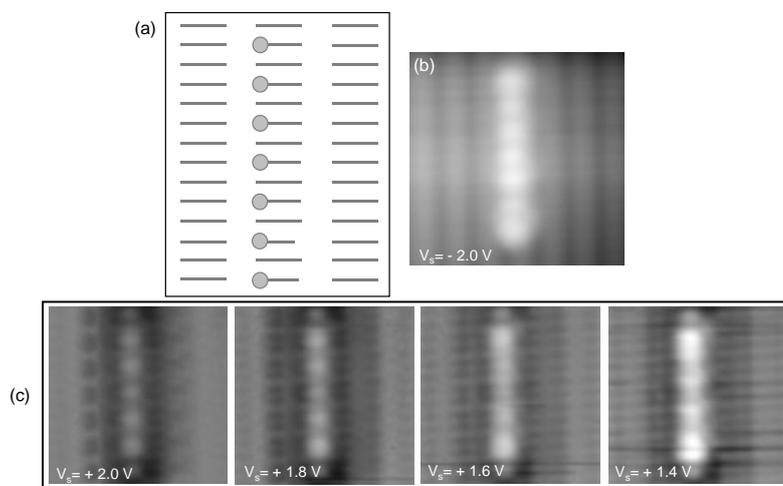


Fig. A.7 : (a) Schéma représentant une 7LPP \parallel alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 7LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états inoccupés ($I_t = 23 \text{ pA}$) et (c) les états occupés ($I_t = 18 \text{ pA}$). Paramètres topographiques : ($4.4 \times 4.4 \text{ nm}^2$).

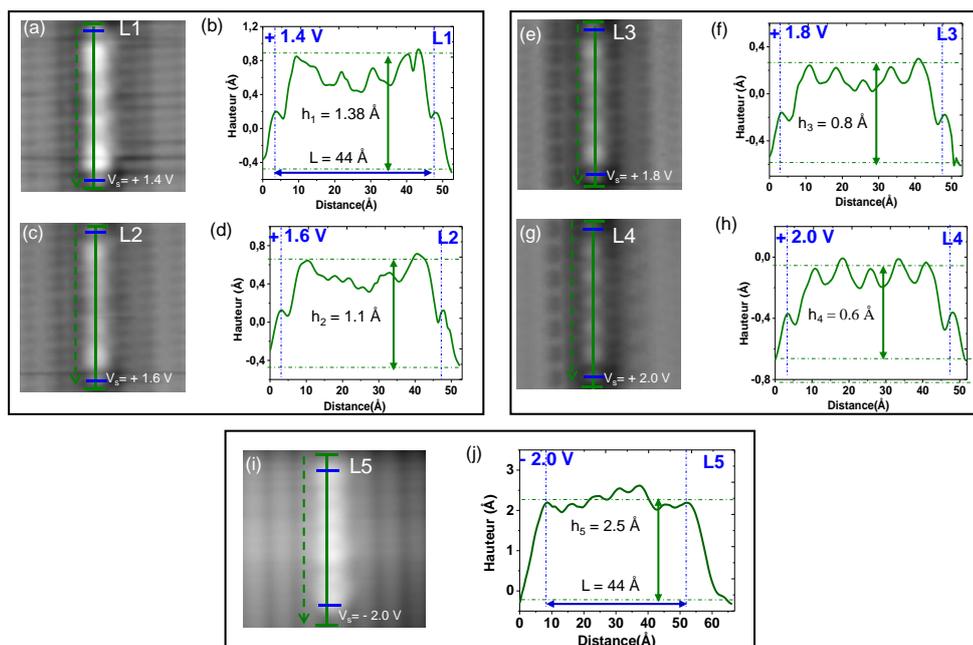


Fig. A.8 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie dans les états inoccupés (b) $V_s = + 1.4$ V, (d) $V_s = + 1.6$ V, (f) $V_s = + 1.8$ V, (h) $V_s = + 2.0$ V et les états occupés (j) $V_s = - 2.0$ V permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H : Paramètres topographiques : $(4.4 \times 4.4 \text{ nm}^2)$ et 23 pA.

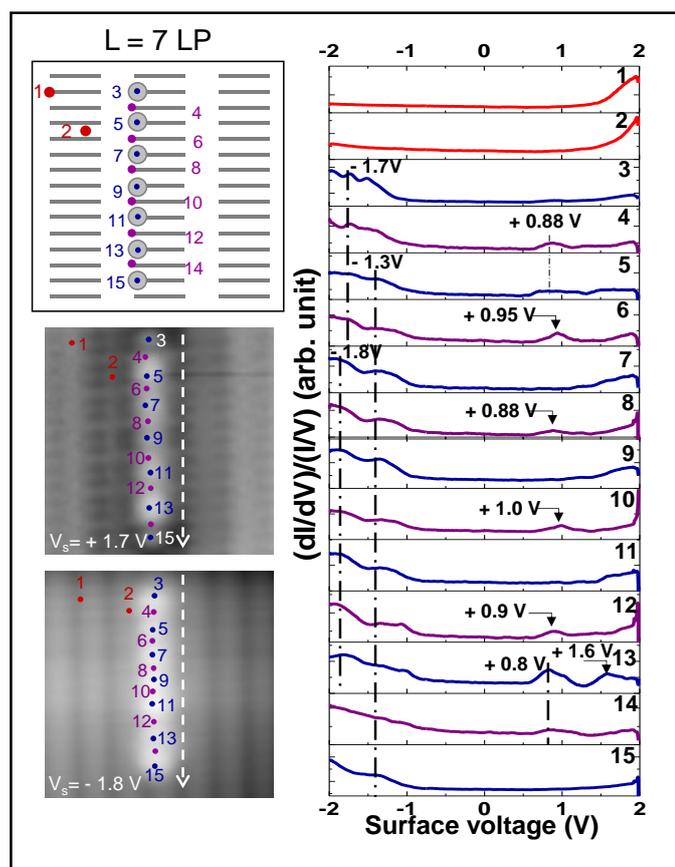


Fig. A.9 : $(4.4 \times 4.4 \text{ nm}^2)$ Topographies STM de la 7LLP dans (a) les états inoccupés ($V_s = + 1.7$ V) et (b) les états occupés ($V_s = - 1.8$ V). (c) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 7LPs. Courant tunnel : 23 pA.

A.1.4. Ligne déshydrogénée formée de 8LPs (8LPP \parallel)

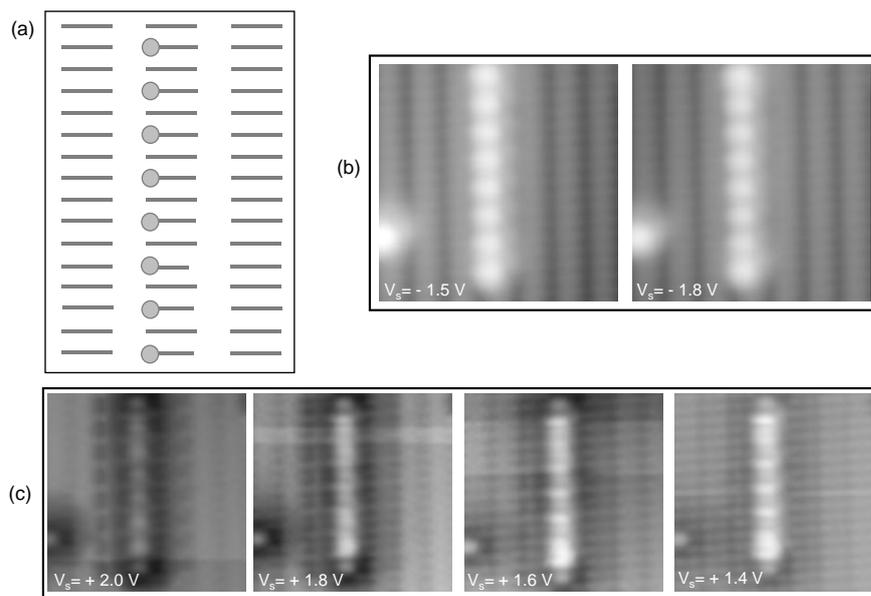


Fig. A.10 : (a) Schéma représentant une 8LPP \parallel alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 8LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états inoccupés et (c) les états occupés. Paramètres topographiques : ($5.5 \times 5.5 \text{ nm}^2$) et 23 pA.

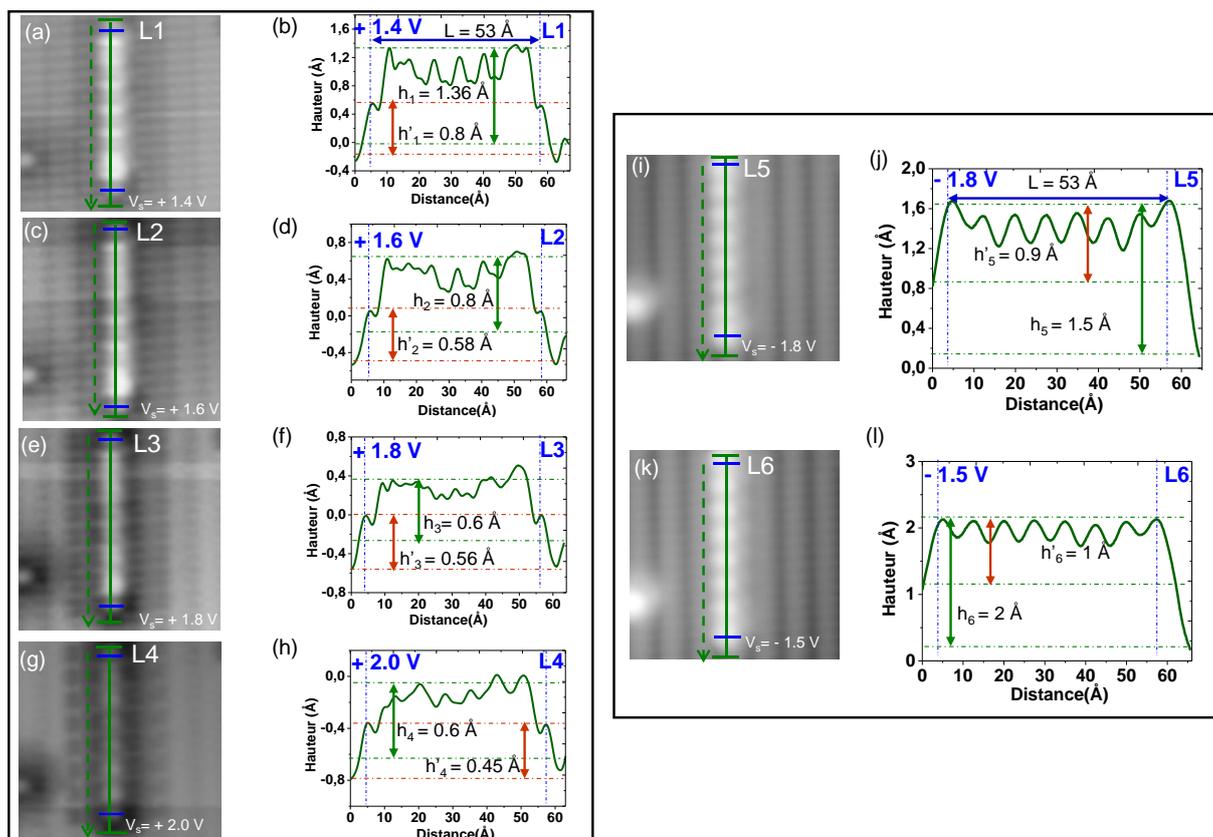


Fig. A.11 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie dans les états inoccupés (b) $V_s = +1.4 \text{ V}$, (d) $V_s = +1.6 \text{ V}$, (f) $V_s = +1.8 \text{ V}$, (h) $V_s = +2.0 \text{ V}$ et les états occupés (j) $V_s = -1.8 \text{ V}$, (l) $V_s = -1.5 \text{ V}$ permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H : Paramètres topographiques : ($5.5 \times 5.5 \text{ nm}^2$) et 23 pA.

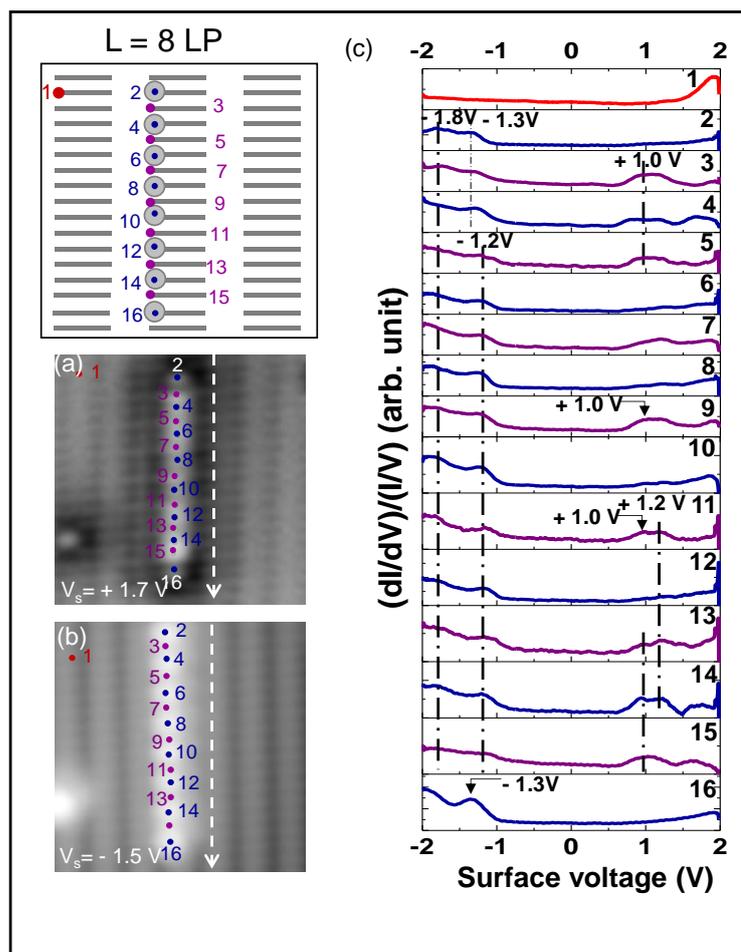


Fig. A.12 : ($5.5 \times 5.5 \text{ nm}^2$) Topographies STM de la 8LLP \parallel dans (a) les états inoccupés ($V_s = +1.7$ V) et (b) les états occupés ($V_s = -1.5$ V). (c) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 8LPs. Courant tunnel : 23 pA.

A.1.5. Ligne déshydrogénée formée de 9 LPs (9LPP \parallel)

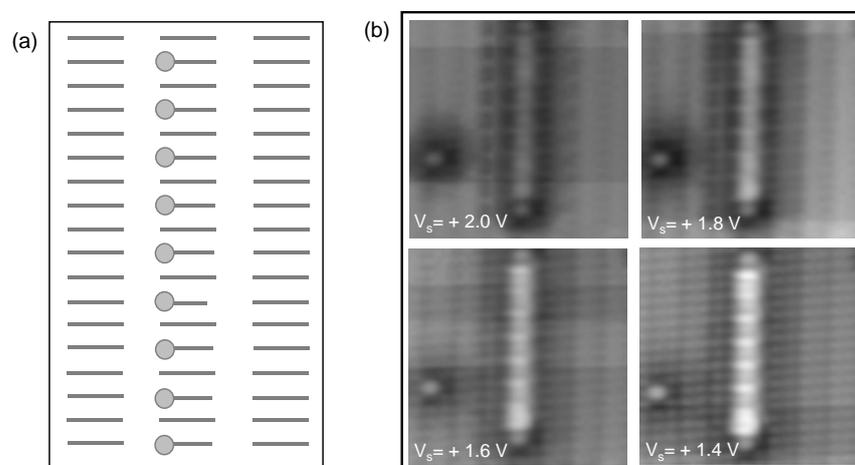


Fig. A.13 : (a) Schéma représentant une 9LPP \parallel alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 9LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états inoccupés Paramètres topographiques : ($6.6 \times 6.6 \text{ nm}^2$) et 23 pA.

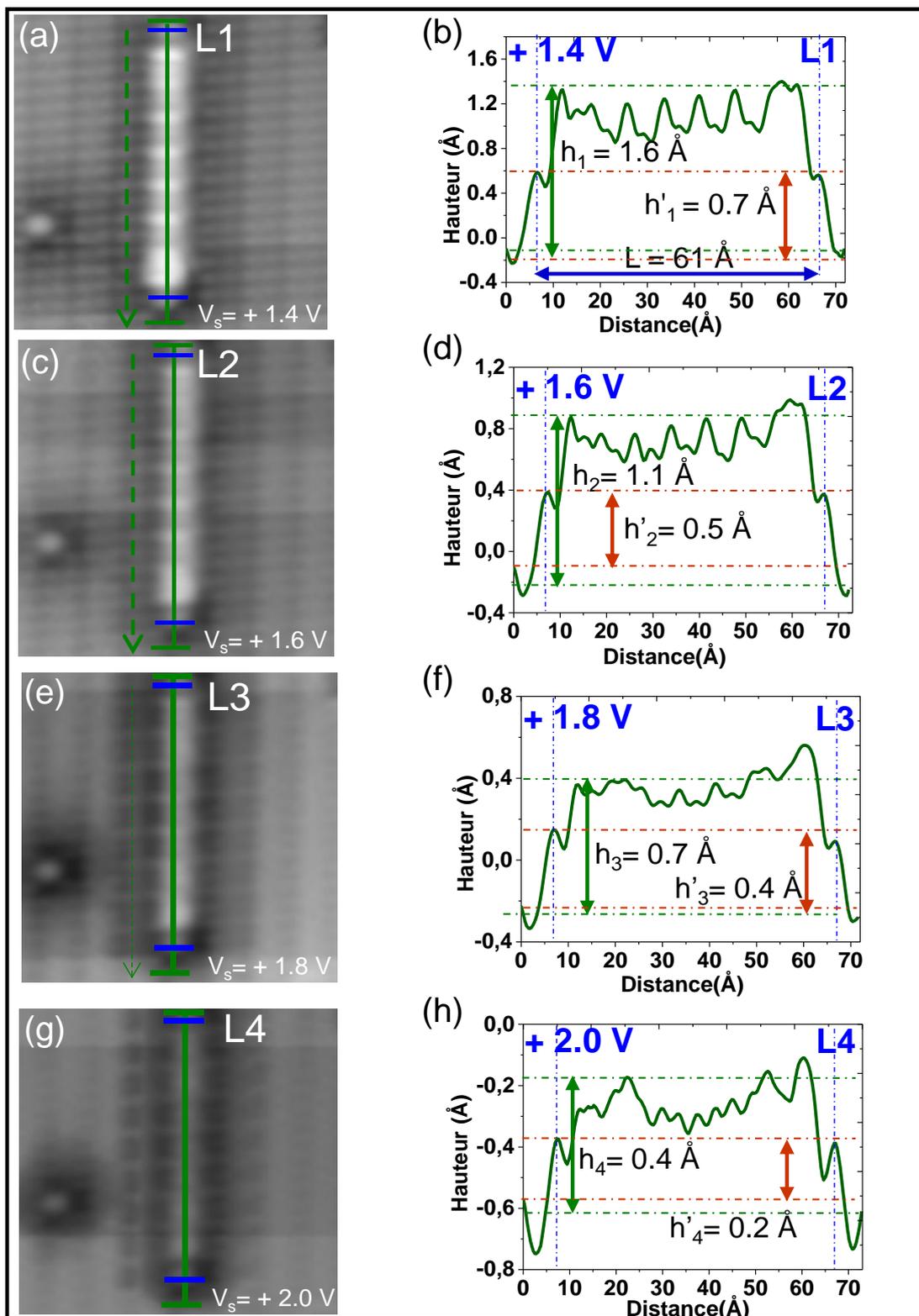


Fig. A.14 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie dans les états inoccupés (b) $V_s = + 1.4$ V, (d) $V_s = + 1.6$ V, (f) $V_s = + 1.8$ V, (h) $V_s = + 2.0$ V permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H : Paramètres topographiques : (6.6 x 6.6 nm²) et 23 pA.

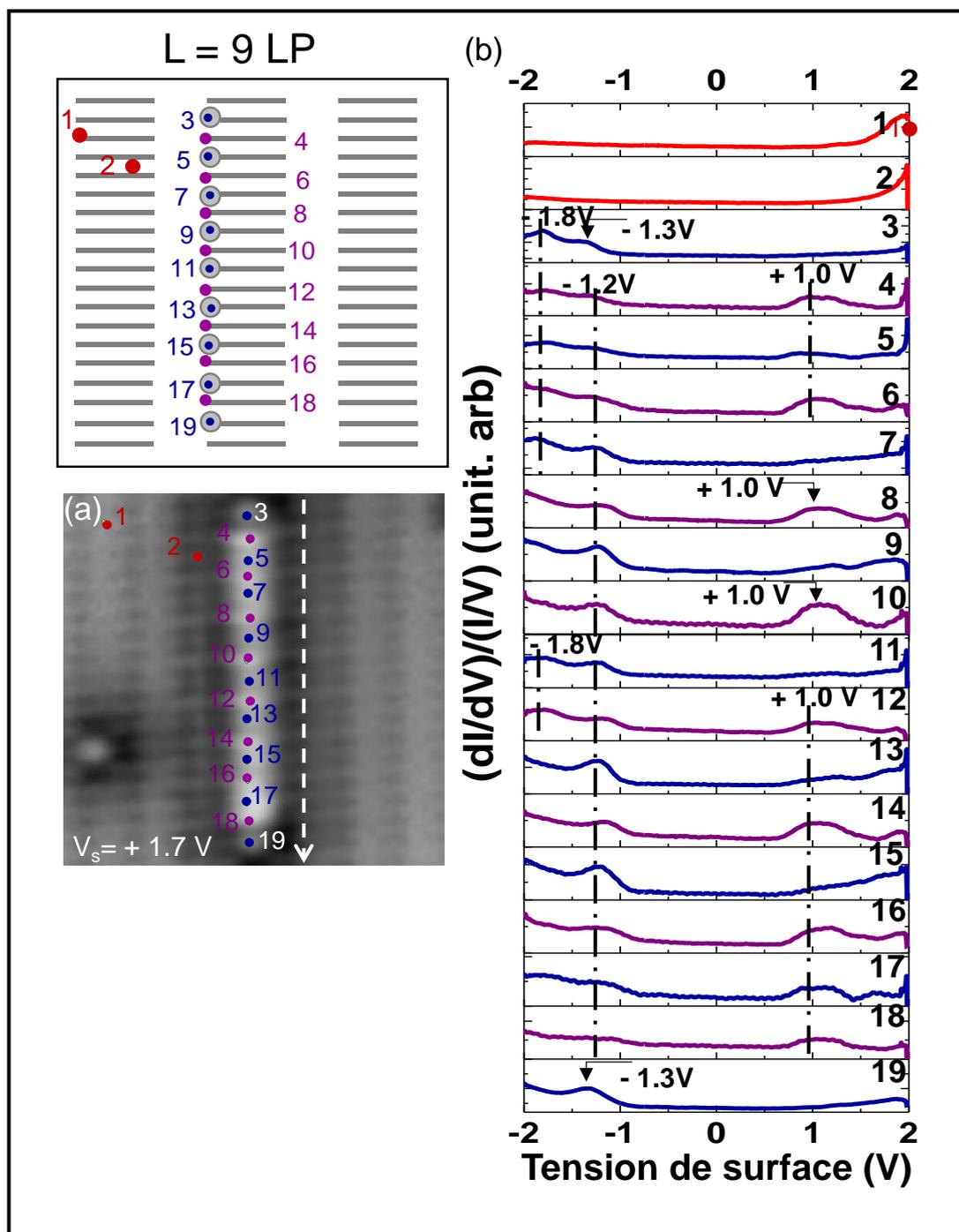


Fig. A.15 : (6.6×6.6 nm²) Topographies STM de la 9LLP \parallel dans (a) les états inoccupés ($V_s = +1.7$ V) (b) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 9LPs. Courant tunnel : 23 pA.

A.1.6. Ligne déshydrogénée formée de 10LPs (10LPP \parallel)

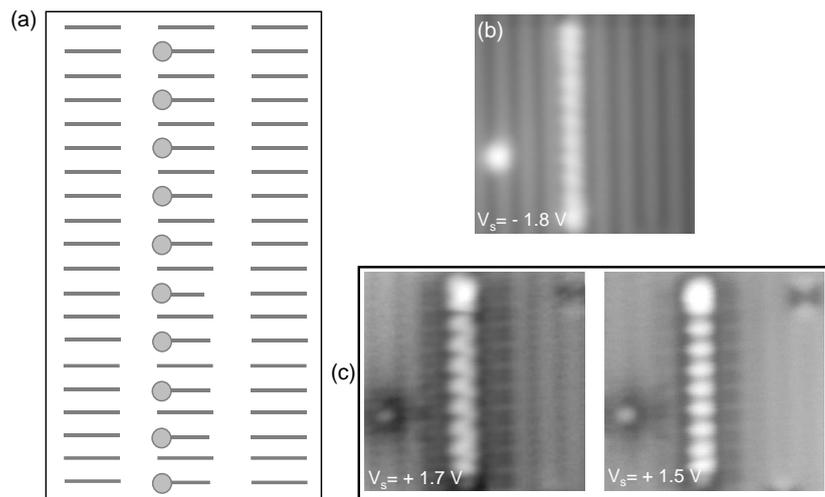


Fig. A.16 : (a) Schéma représentant une 10LP \parallel alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 10LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états occupés et (c) les états inoccupés. Paramètres topographiques : $(6.6 \times 6.6 \text{ nm}^2)$ et 21 pA.

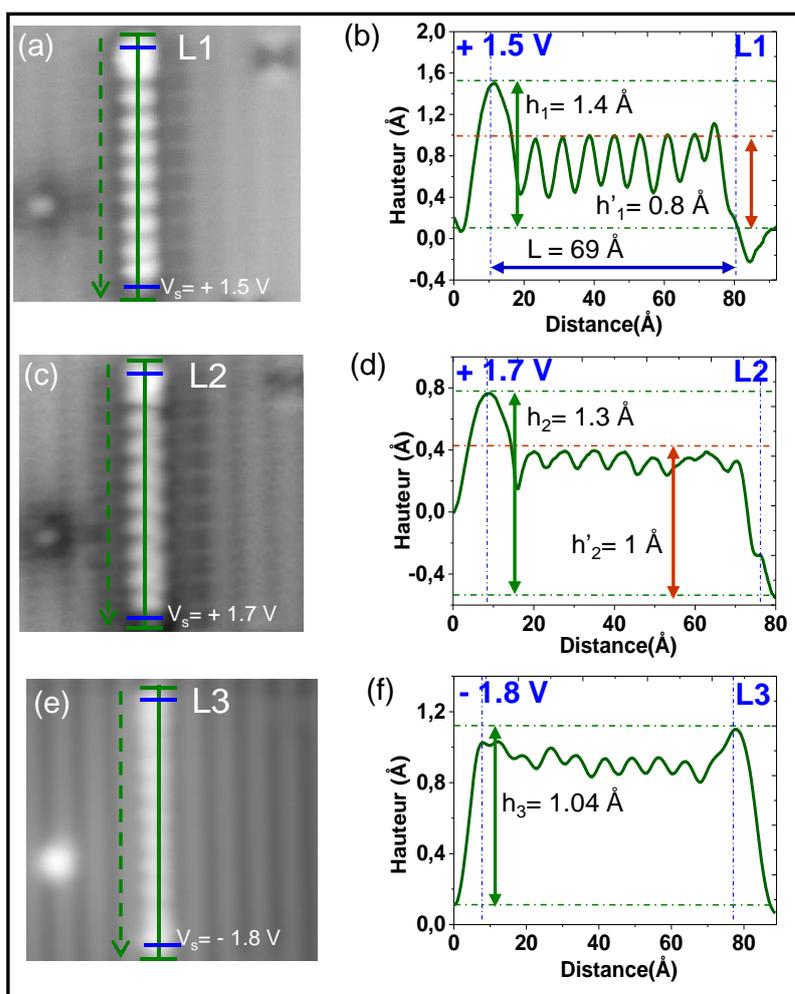


Fig. A.17 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie dans les états inoccupés (b) $V_s = +1.4$ V, (d) $V_s = +1.6$ V, (f) $V_s = +1.8$ V, (h) $V_s = +2.0$ V permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H : Paramètres topographiques : $(6.6 \times 6.6 \text{ nm}^2)$ et 21 pA.

A.2.1. Ligne déshydrogénée formée de 6LPs (6LPP_⊥)

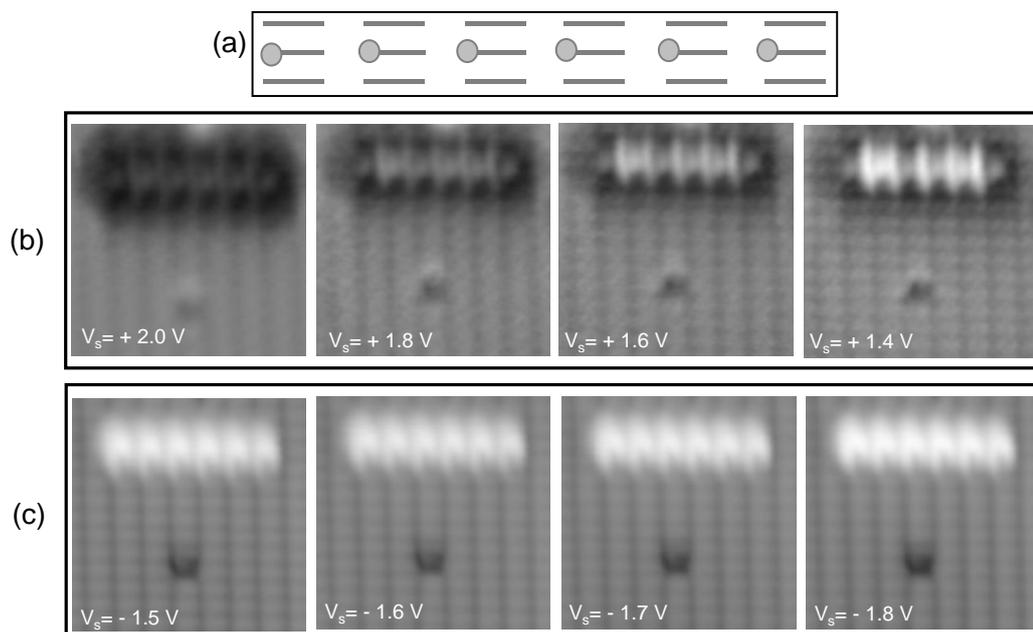


Fig. A.19 : (a) Schéma représentant une 6LPP_⊥ alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 6LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états occupés et (c) les états inoccupés. Paramètres topographiques : (6.7 x 6.7 nm²) et 27 pA.

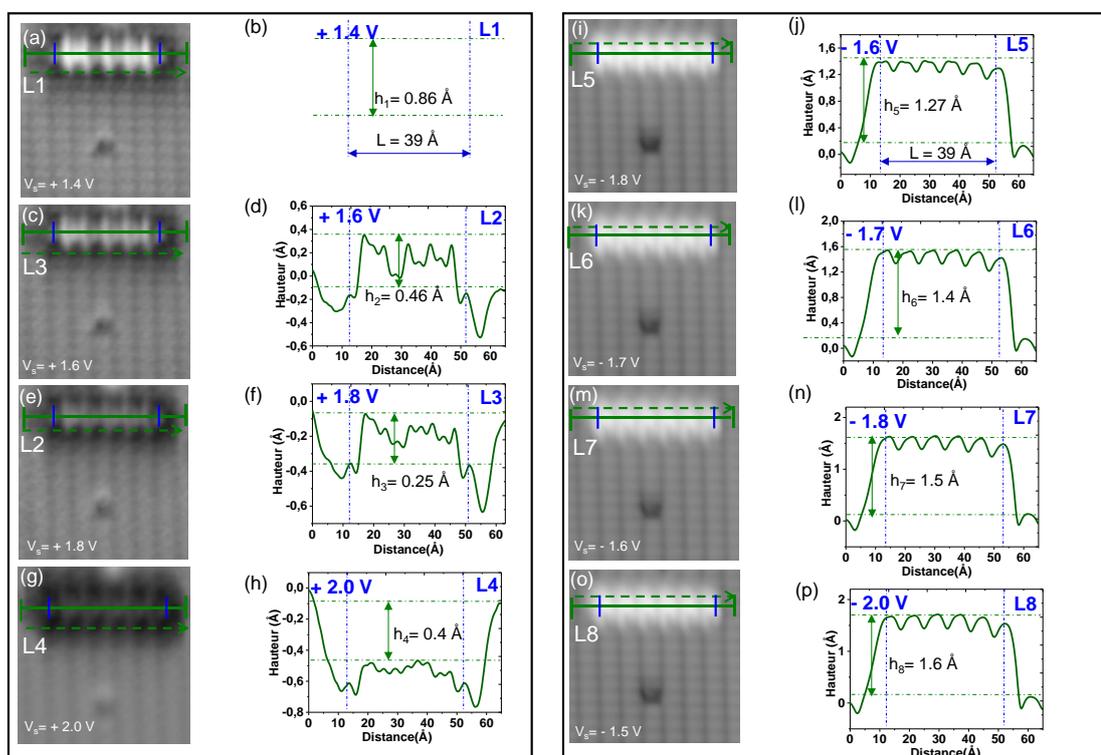


Fig. A.20 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie dans les états inoccupés (b) $V_s = +1.4$ V, (d) $V_s = +1.6$ V, (f) $V_s = +1.8$ V, (h) $V_s = +2.0$ V et les états occupés (j) $V_s = -1.6$ V, (l) $V_s = -1.7$ V, (n) $V_s = -1.8$ V, (p) $V_s = -2.0$ V permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H : Paramètres topographiques : (6.7 x 6.7 nm²) et 27 pA.

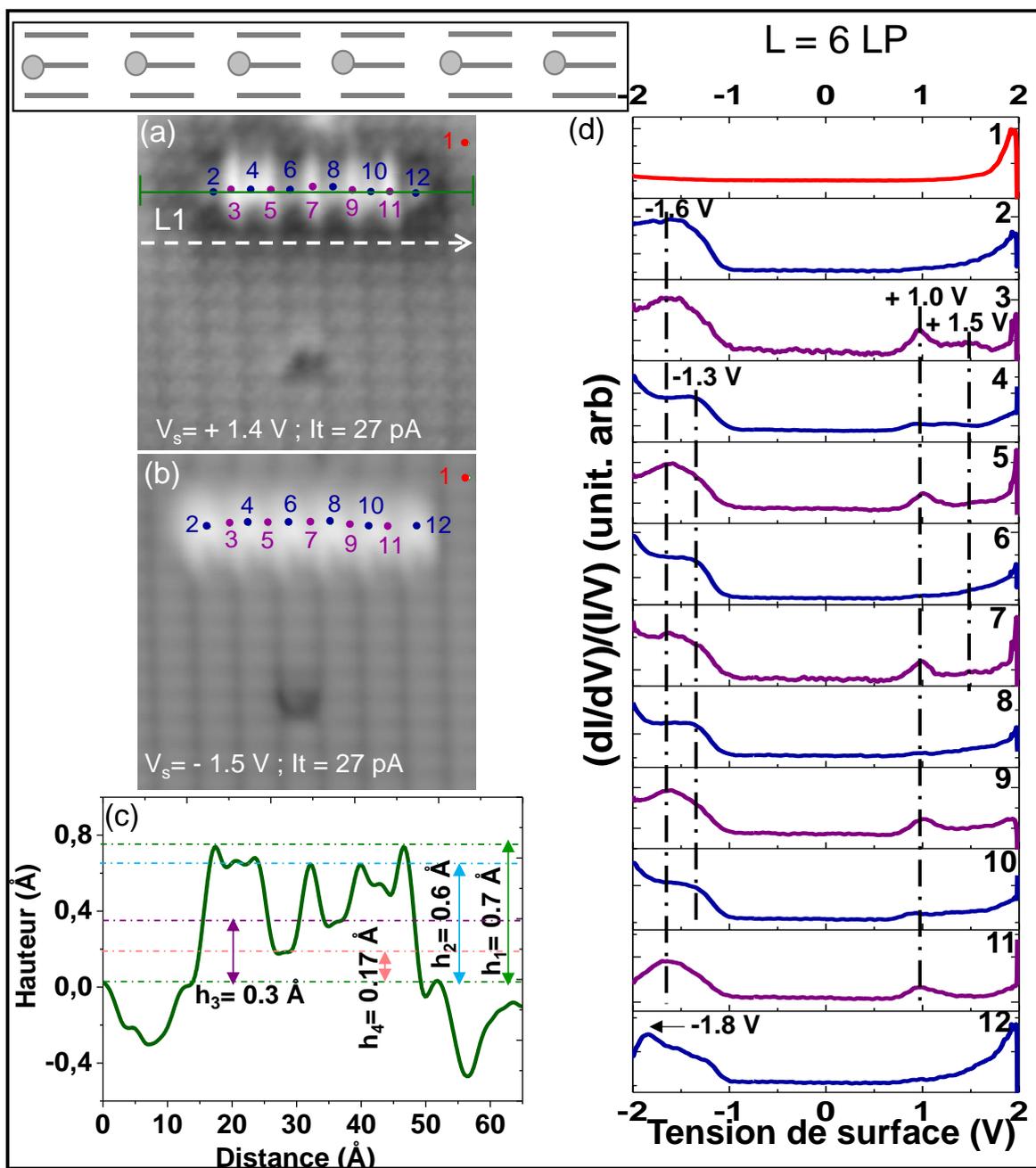


Fig. A.21 : (6.7×6.7 nm²) Topographies STM de la 6LLP_⊥ dans (a) les états inoccupés ($V_s = +1.4$ V) et (b) les états occupés ($V_s = -1.5$ V). (c) Profil à hauteur apparente tracé selon L1 permettant de déterminer les différentes hauteurs de chaque point de spectroscopie par rapport à la surface de Si:H. (d) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 6LPs. Courant tunnel : 27 pA

A.2.2. Ligne déshydrogénée formée de 7LPs (7LPP_⊥)

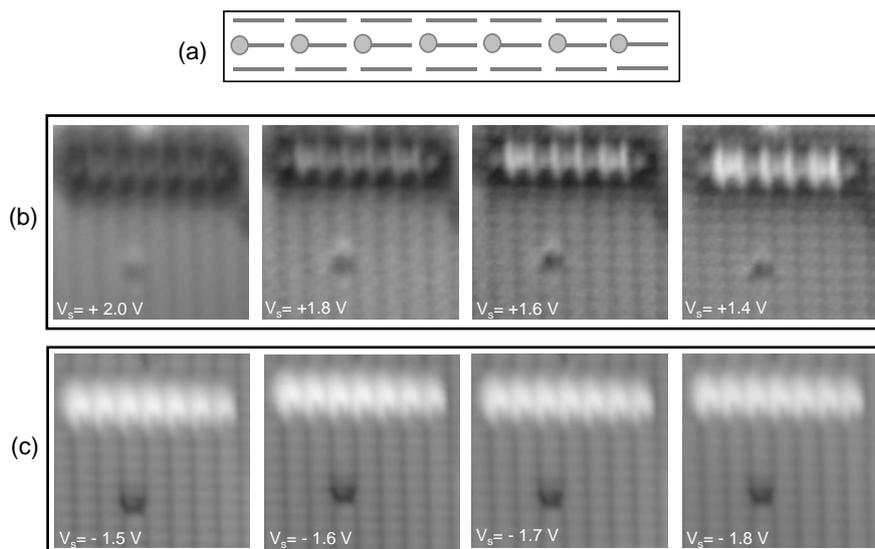


Fig. A.22 : (a) Schéma représentant une 7LPP₁ alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 7LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états occupés et (c) les états inoccupés. Paramètres topographiques : (6.7 x 6.7 nm²) et 27 pA.

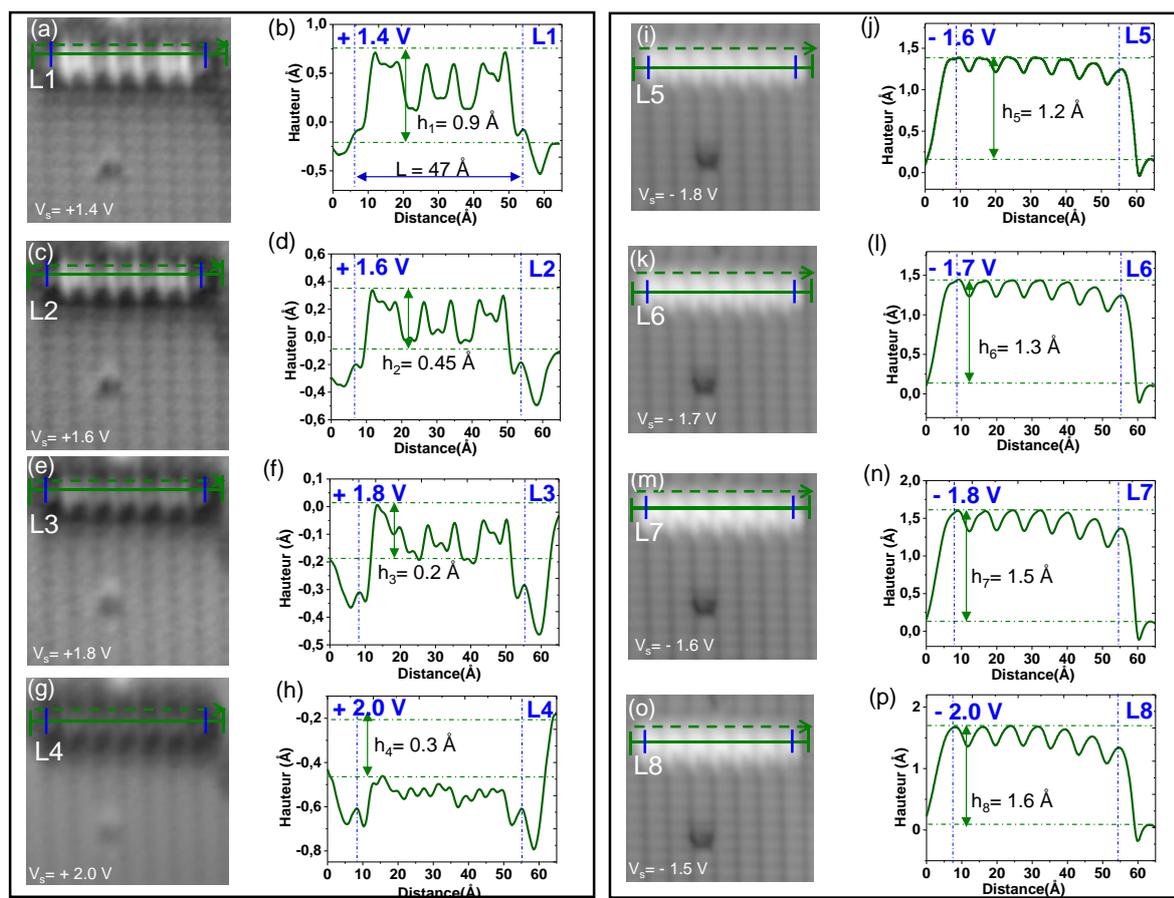


Fig. A.23 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie dans les états inoccupés (b) $V_s = + 1.4$ V, (d) $V_s = + 1.6$ V, (f) $V_s = + 1.8$ V, (h) $V_s = + 2.0$ V et les états occupés (j) $V_s = - 1.6$ V, (l) $V_s = - 1.7$ V, (n) $V_s = - 1.8$ V, (p) $V_s = - 2.0$ V permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H : Paramètres topographiques : (6.7 x 6.7 nm²) et 27 pA.

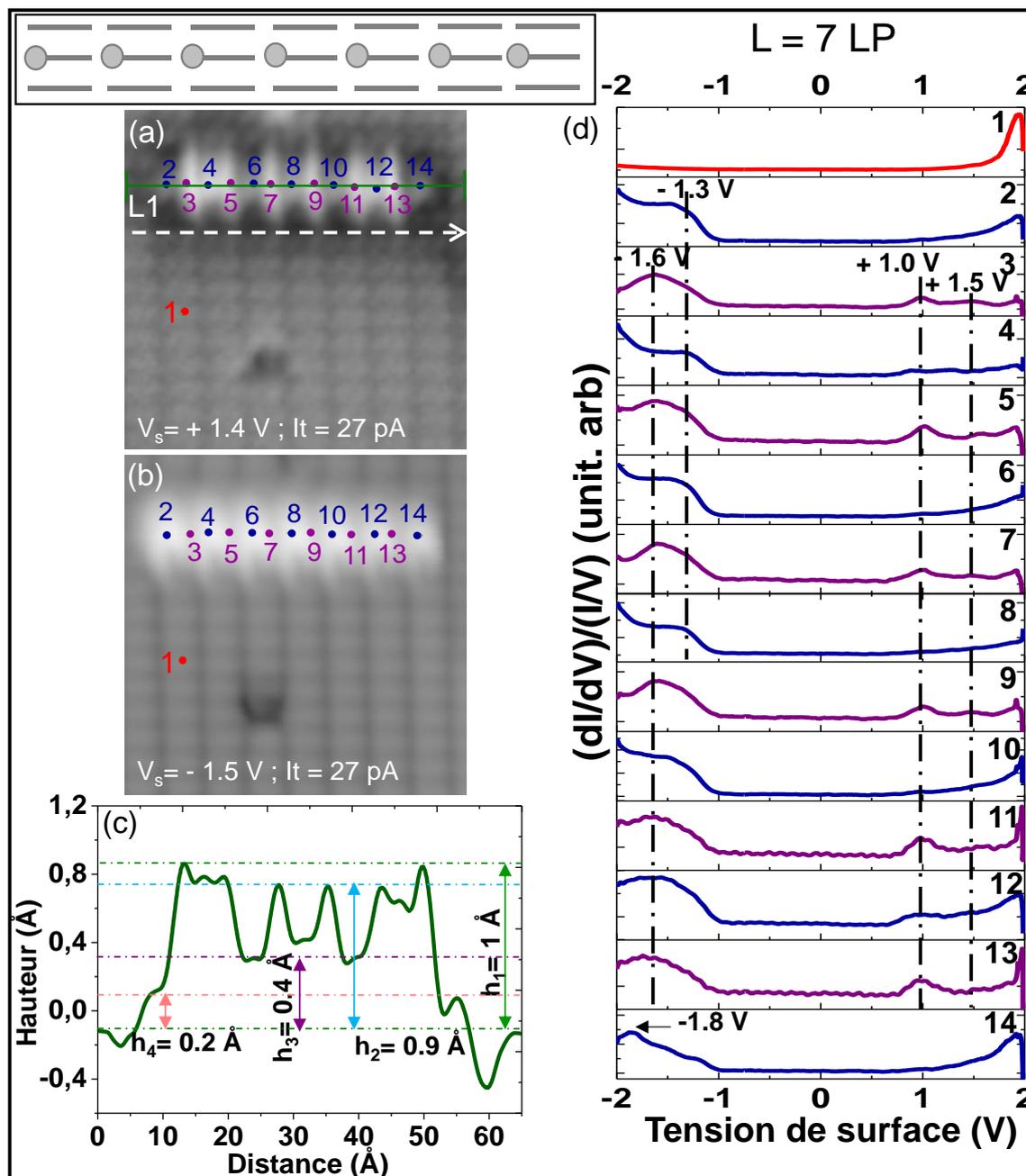


Fig. A.24 : (6.7×6.7 nm²) Topographies STM de la 7LLP_⊥ dans (a) les états inoccupés ($V_s = +1.4$ V) et (b) les états occupés ($V_s = -1.5$ V). (c) Profil à hauteur apparente tracé selon L1 permettant de déterminer les différentes hauteurs de chaque point de spectroscopie par rapport à la surface de Si:H. (d) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 7LPs. Courant tunnel : 27 pA.

A.2.3. Ligne déshydrogénée formée de 8LPs (8LPP_⊥)

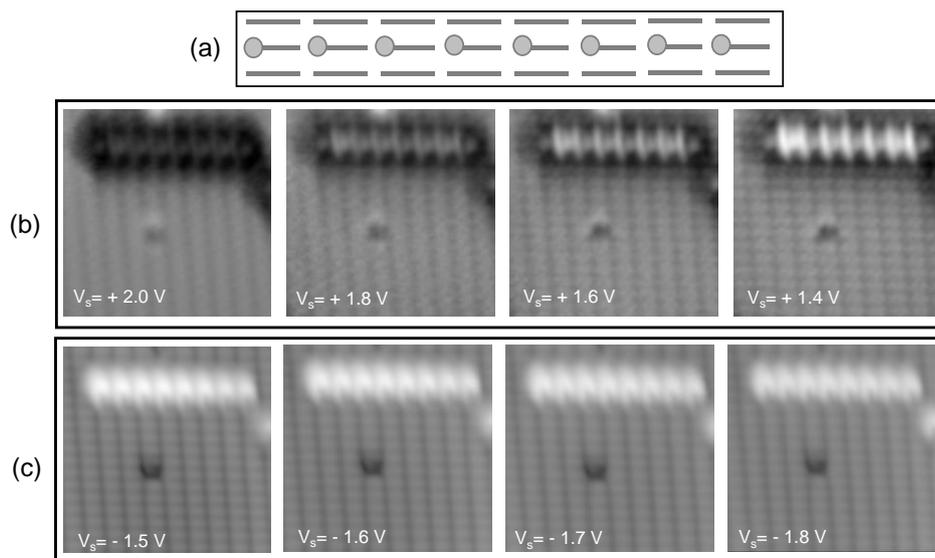


Fig. A.25 : (a) Schéma représentant une $8LPP_{\perp}$ alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 8LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états occupés et (c) les états inoccupés. Paramètres topographiques : $(8.1 \times 8.1 \text{ nm}^2)$ et 27 pA .

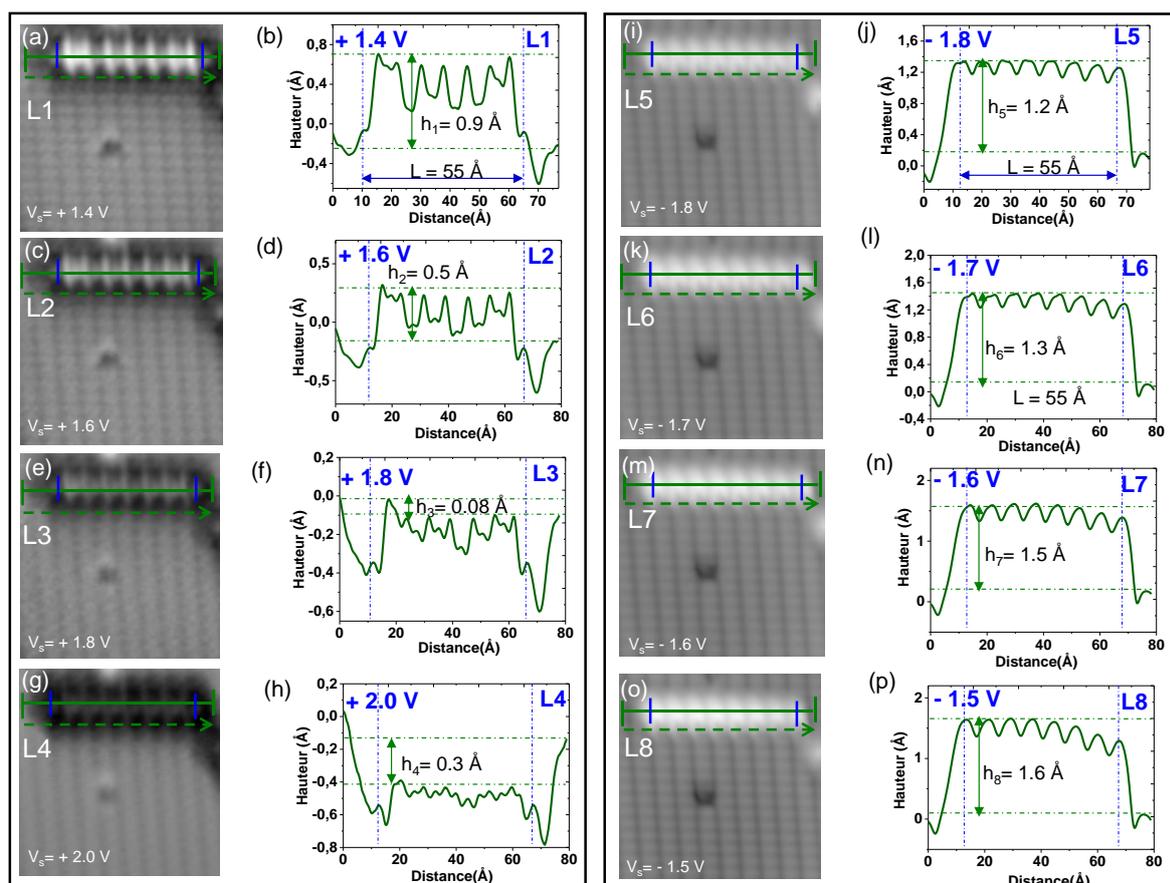


Fig. A.26 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie dans les états inoccupés (b) $V_s = +1.4 \text{ V}$, (d) $V_s = +1.6 \text{ V}$, (f) $V_s = +1.8 \text{ V}$, (h) $V_s = +2.0 \text{ V}$ et les états occupés (j) $V_s = -1.8 \text{ V}$, (l) $V_s = -1.7 \text{ V}$, (n) $V_s = -1.6 \text{ V}$, (p) $V_s = -1.5 \text{ V}$ permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H : Paramètres topographiques : $(8.1 \times 8.1 \text{ nm}^2)$ et 27 pA .

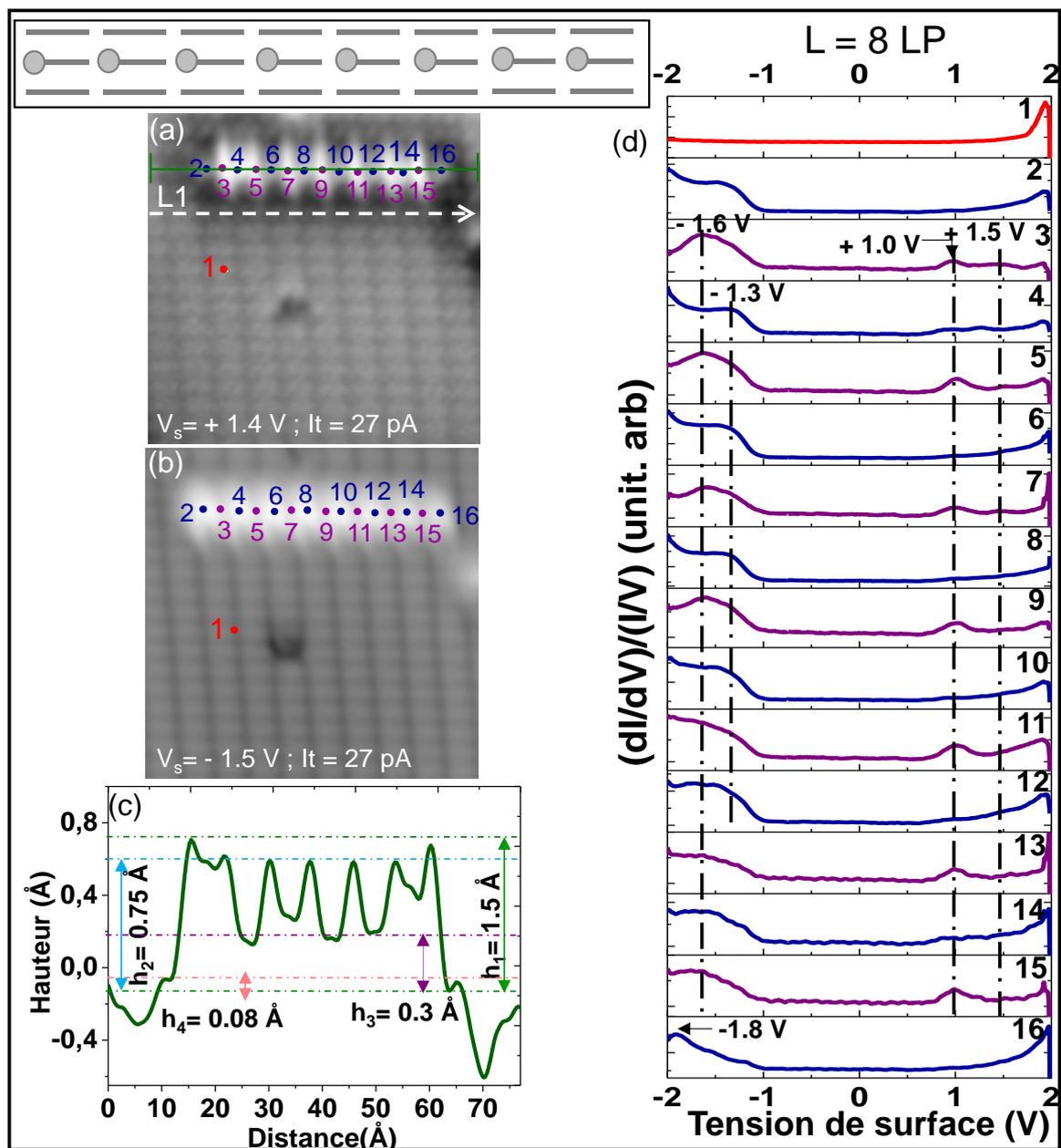


Fig. A.27 : ($8.1 \times 8.1 \text{ nm}^2$) Topographies STM de la 8LP_\perp dans (a) les états inoccupés ($V_s = +1.4 \text{ V}$) et (b) les états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$). (c) Profil à hauteur apparente tracé selon L1 permettant de déterminer les différentes hauteurs de chaque point de spectroscopie par rapport à la surface de Si:H. (d) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 8LPs. Courant tunnel : 27 pA .

A.2.4. Ligne déshydrogénée formée de 9LPs (9LPP_\perp)

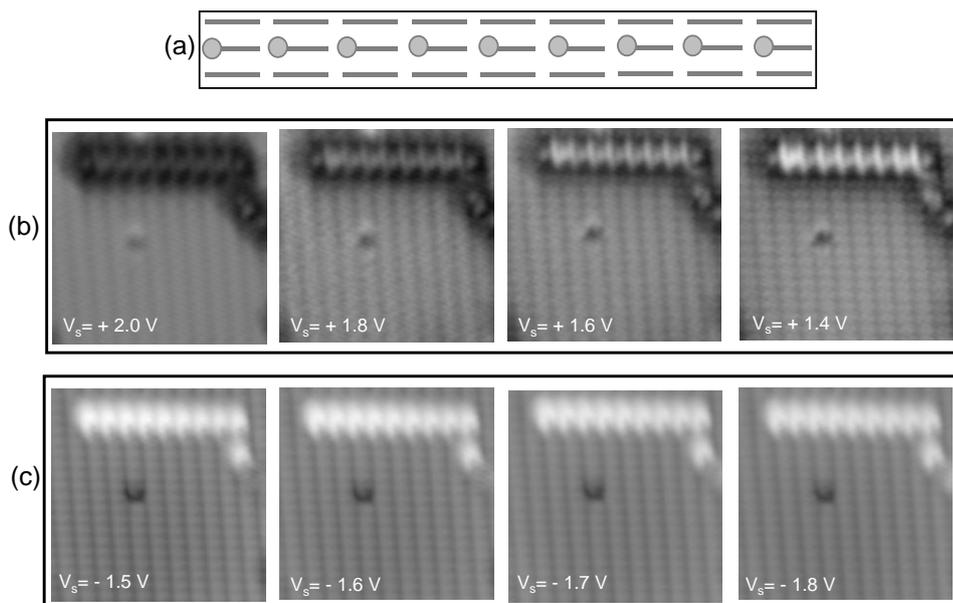


Fig. A.28 : (a) Schéma représentant une 9LPP₁ alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 9LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états occupés et (c) les états inoccupés. Paramètres topographiques : (9.5 x 9.5 nm²) et 27 pA.

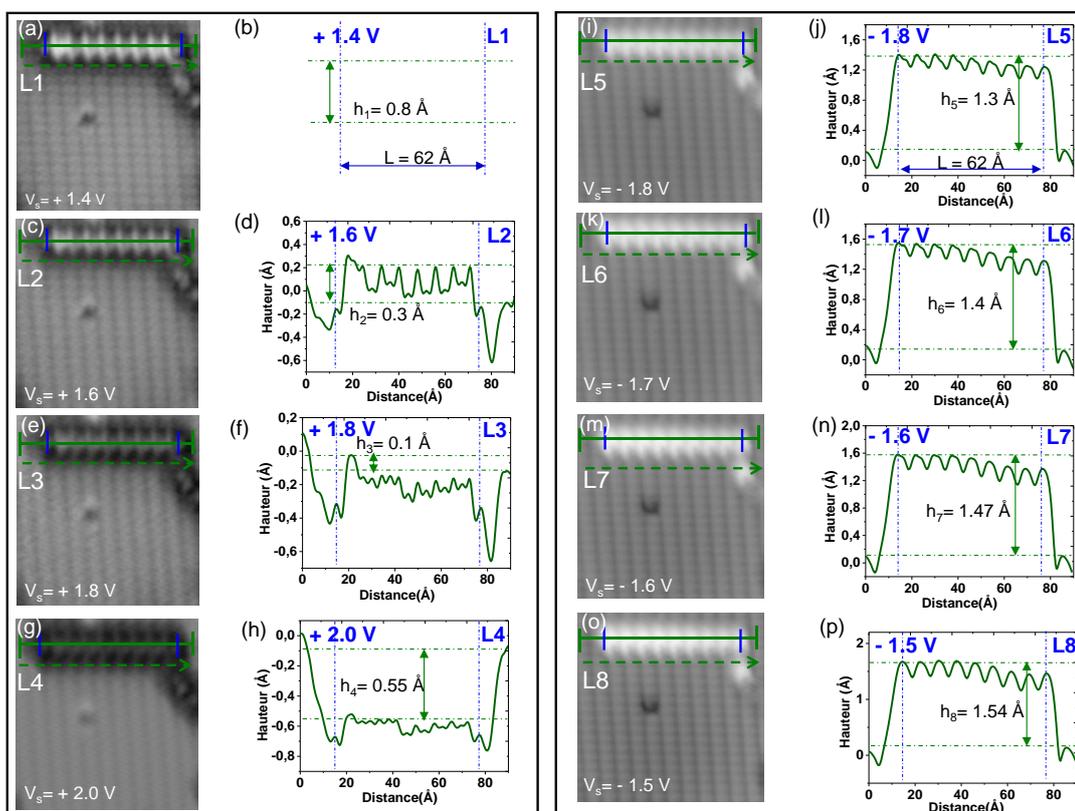


Fig. A.29 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie dans les états inoccupés (b) $V_s = +1.4$ V, (d) $V_s = +1.6$ V, (f) $V_s = +1.8$ V, (h) $V_s = +2.0$ V et les états occupés (j) $V_s = -1.8$ V, (l) $V_s = -1.7$ V, (n) $V_s = -1.6$ V, (p) $V_s = -1.5$ V permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H. Paramètres topographiques : (9.5 x 9.5 nm²) et 27 pA.

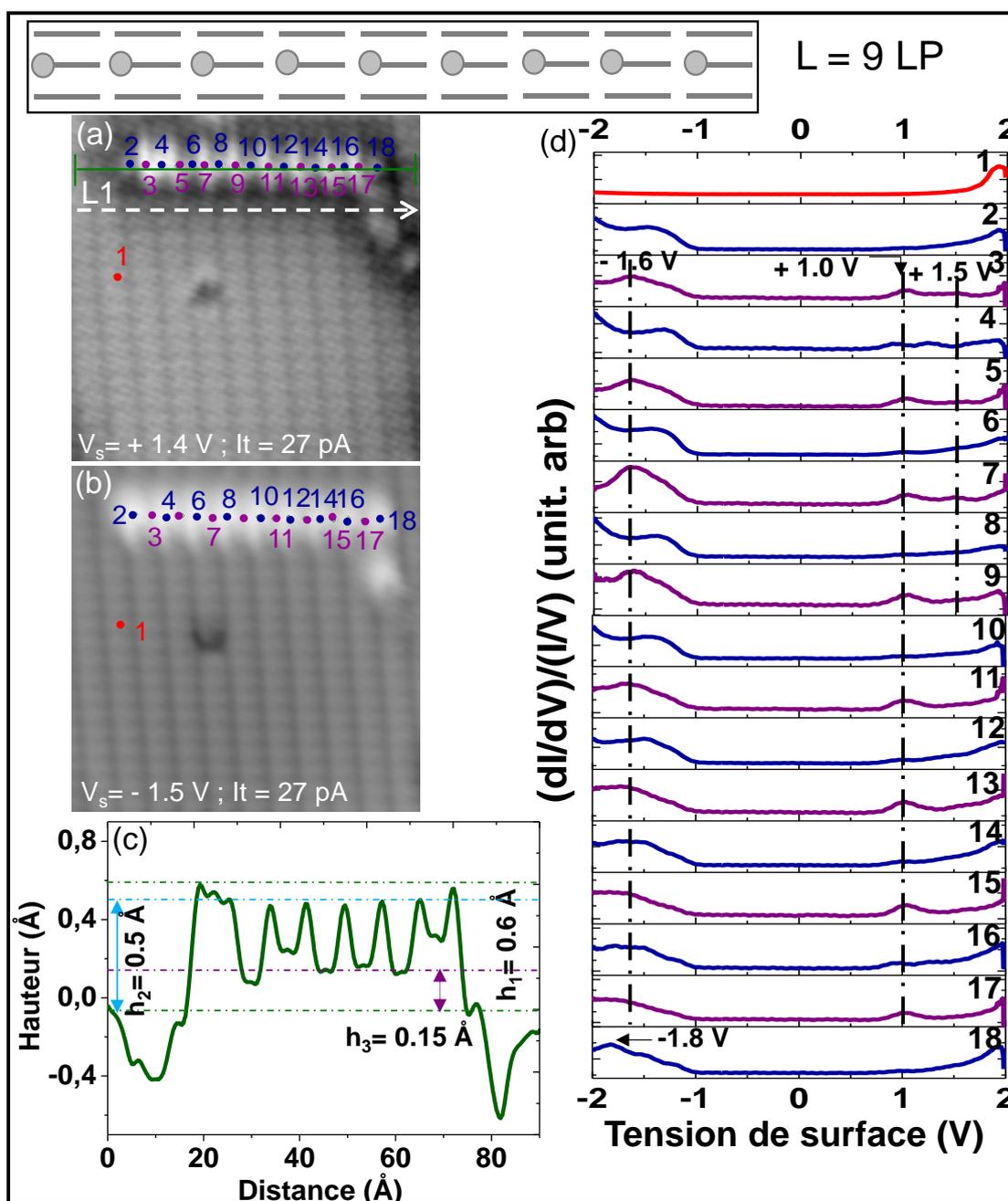


Fig. A.30 : ($9.5 \times 9.5 \text{ nm}^2$) Topographies STM de la 9LP_\perp dans (a) les états inoccupés ($V_s = +1.4 \text{ V}$) et (b) les états occupés ($V_s = -1.5 \text{ V}$). (c) Profil à hauteur apparente tracé selon L1 permettant de déterminer les différentes hauteurs de chaque point de spectroscopie par rapport à la surface de Si:H. (d) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 9LPs. Courant tunnel : 27 pA .

A.2.5. Ligne déshydrogénée formée de 10LPs (10LP_\perp)

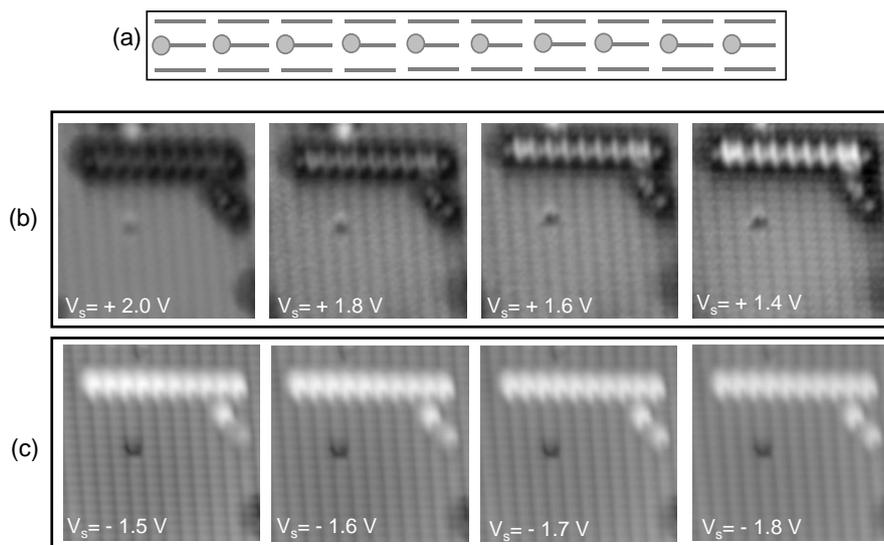


Fig. A.31 : (a) Schéma représentant une 10LPP_⊥ alternées et séparées par un dimère de Si:H. Evolution de la topographie de la ligne déshydrogénée de 10LPs en fonction de la tension d'imagerie dans (b) les états occupés et (c) les états inoccupés. Paramètres topographiques : (10.8 x 10.8 nm²) et 27 pA.

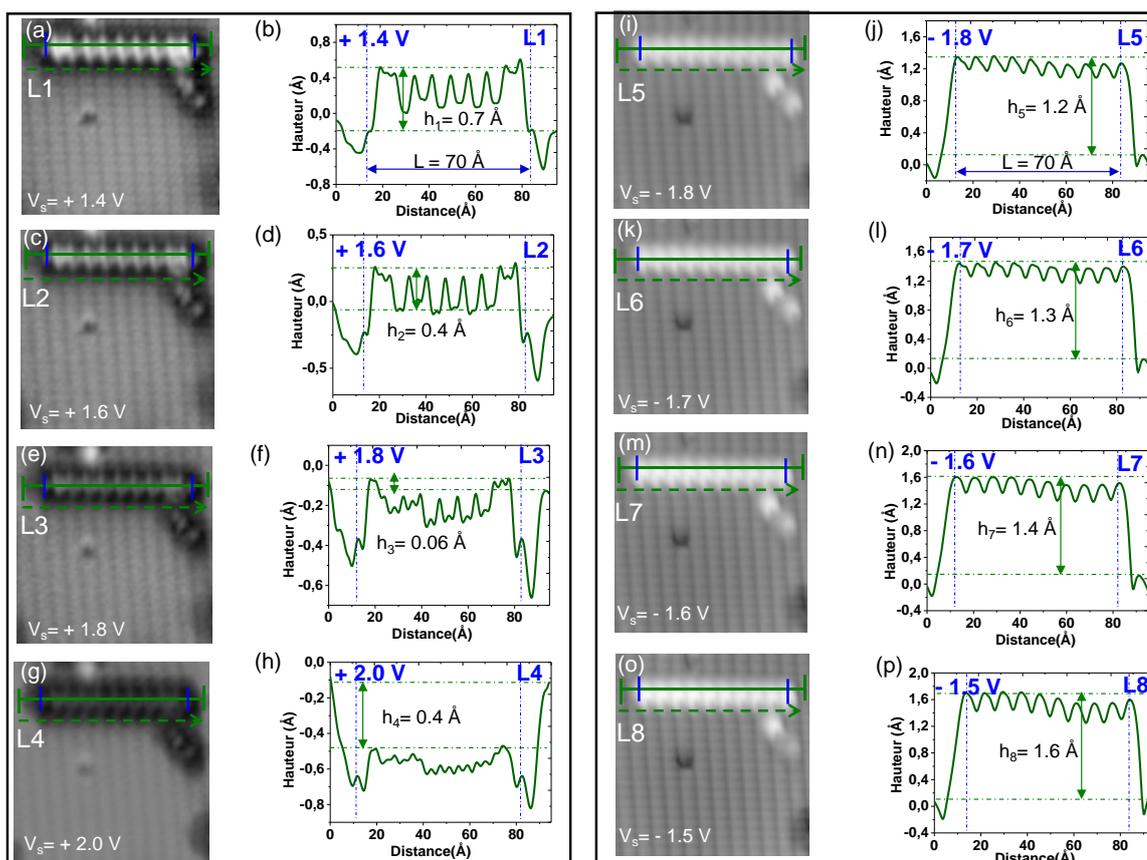


Fig. A.32 : Evolution des profils à hauteur apparente en fonction de la tension d'imagerie dans les états inoccupés (b) $V_s = +1.4$ V, (d) $V_s = +1.6$ V, (f) $V_s = +1.8$ V, (h) $V_s = +2.0$ V et les états occupés (j) $V_s = -1.8$ V, (l) $V_s = -1.7$ V, (n) $V_s = -1.6$ V, (p) $V_s = -1.5$ V permettant de déterminer la longueur et la hauteur relative de la ligne déshydrogénée par rapport à la surface de Si(100):H. Paramètres topographiques : (10.8 x 10.8 nm²) et 27 pA.

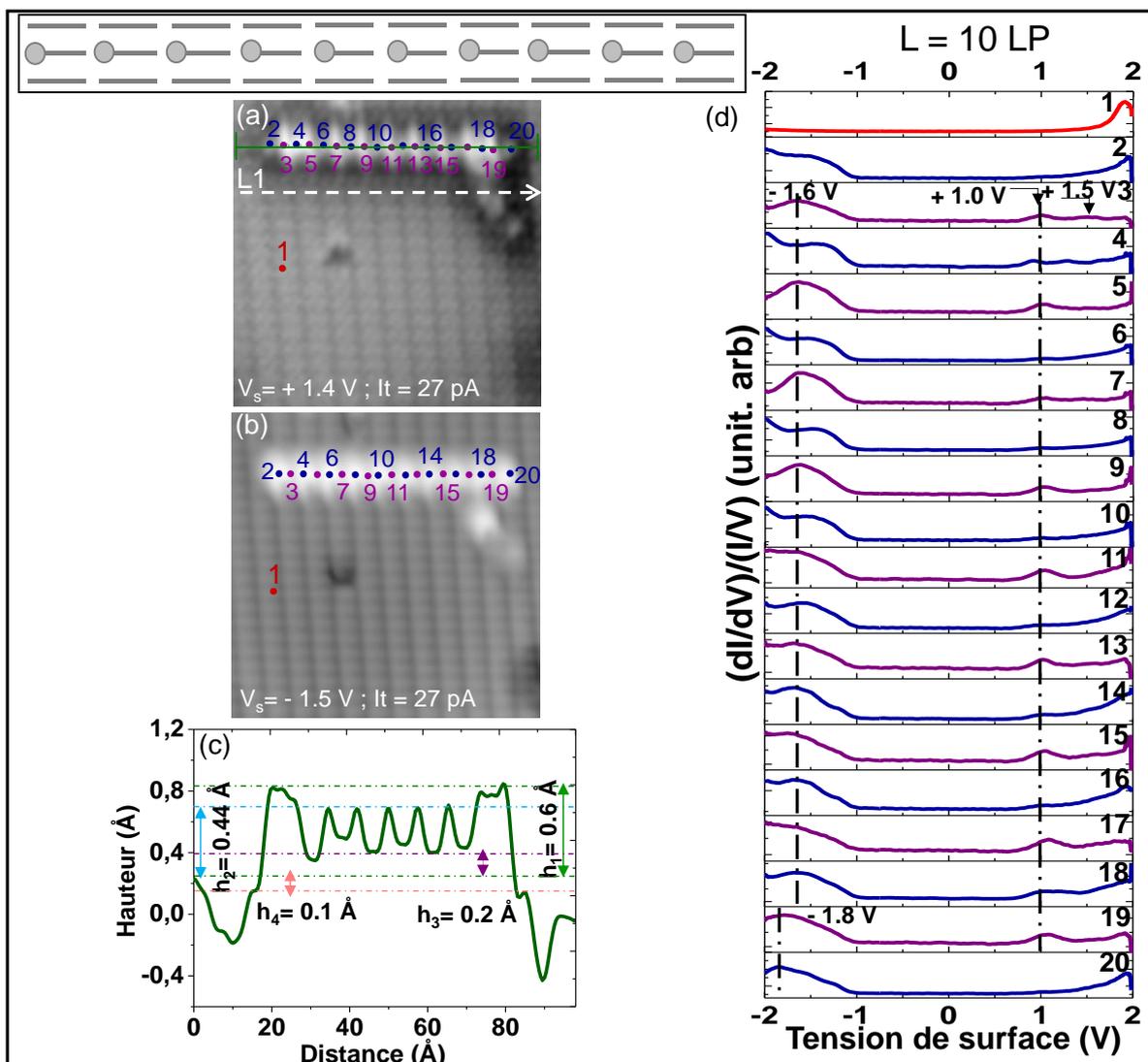


Fig. A.33 : (10.8×10.8 nm²) Topographies STM de la 10LP_⊥ dans (a) les états inoccupés ($V_s = +1.4$ V) et (b) les états occupés ($V_s = -1.5$ V). (c) Profil à hauteur apparente tracé selon L1 permettant de déterminer les différentes hauteurs de chaque point de spectroscopie par rapport à la surface de Si:H. (d) Spectroscopie tunnel réalisée sur différents points de la ligne de 10LPs. Courant tunnel : 27 pA.

