

# Caractérisations électriques et analyse de la méthode "Transition Voltage Spectroscopy" sur les jonctions moléculaires à base de molécules alkyles

## THESE

Présentée et soutenue publiquement le 19/12/2012

pour l'obtention du

**Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille**

(Spécialité : Micro et nano technologies, acoustique et télécommunications)

Par

Ricœur Guillaume

### Composition du jury

Président :	Gilles DAMBRINE
Rapporteurs :	Philippe LAFARGE Hubert KLEIN
Examineurs :	Lionel PATRONE
Directeur de thèse :	Dominique VUILLAUME
Co-Encadrant de thèse :	Stéphane LENFANT

---

Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie – UMR 8520

USTL Lille – Nord Europe

Numéro d'ordre : 41031





## Remerciement

Ces travaux ont été effectués à l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie du Nord dirigée par Lionel BUCHAILLOT, placés sous la responsabilité de Dominique VUILLAUME et encadrés par Stéphane LENFANT au sein de l'équipe NCM (Nanostructures et Composants Moléculaires).

Je tiens à remercier D. VUILLAUME pour le sujet qu'il m'a proposé, pour m'avoir accueillie dans l'équipe NCM et pour m'avoir guidé tout au long de ces travaux et je ne remercierai jamais assez S. LENFANT pour toute l'aide qu'il m'a apporté. Pour m'avoir encadré, conseillé, pour avoir partagé ces connaissances avec moi, ainsi que pour sa patience, sa disponibilité et la bonne humeur dont il a fait preuve pendant ces trois ans.

Je remercie G. DAMBRINE de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, et je suis très reconnaissant à P. LAFARGE et à H. KLEIN d'avoir accepté le rôle de rapporteur. Je remercie également L. PATRONE qui a accepté de participer au jury.

Un grand merci également à D. GUERIN, pour son aide sur la partie chimie de ces travaux, ainsi que pour toutes ces réponses à mes questions et les discussions que j'ai beaucoup apprécié sur les expériences qu'il faisait, j'espère que ma curiosité ne l'as pas trop dérangé. Un grand merci également à D. DEREMES pour son aide et sa disponibilité pour les problèmes rencontrés sur les mesures en microscopie à champ proche. Je remercie aussi tout le personnel de la salle Blanche (notamment D. TROADEC) et plus largement toutes les personnes que j'ai rencontré pendant ces trois ans.

Enfin, je ne saurai oublier toutes les personnes qui mon aidé et qui ont contribué à la bonne ambiance quotidienne du laboratoire, notamment les personnes de l'équipe NCM : N.CLEMENT, K. LMIMOUNI et surtout ceux qui ont partagé le même bureau que moi : K. SMAALI, N. MOUTAIM, H. BEJBOUJI, F. ALIBART, S. DESBIEF, etc...



## Liste des symboles

$V$  : Tension appliquée sur la jonction (V)

$I$  : Intensité du courant (A)

$J$  : Densité de courant (A/cm<sup>2</sup>)

$V_T$  : Tension de transition du TVS (V)

$V_{T+}$  : Tension de transition du TVS pour une polarisation positive (V)

$V_{T-}$  : Tension de transition du TVS pour une polarisation négative (V)

$\beta$  : Facteur de décroissance ( $\text{\AA}^{-1}$ )

$s$  : Epaisseur de la SAM ( $\text{\AA}$ )

$n$  : Nombre de carbone

$\varphi_0, \varphi_1$  : Hauteurs de barrière (eV ou J)

$\alpha$  : Coefficient correcteur

$E_{F1}, E_{F2}, \varepsilon_F$  : Energie de fermi des électrodes (eV ou J)

$m_e$  : Masse de l'électron ( $9,106 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ )

$m_r$  : Masse relative de l'électron

$e$  : Charge de l'électron ( $1 \text{eV}$  ou  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ )

$h$  : Constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{m}^2 \text{kg/s}$ )

$\hbar$  : constante de Planck réduite ( $1,055 \cdot 10^{-34} \text{J}$  ou  $6,582 \cdot 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s}$ )

$\varepsilon_H$  : Niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO de la SAM (eV ou J)

$\varepsilon_L$  : Niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire LUMO de la SAM (eV ou J)

$\varepsilon$  : Niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO ou LUMO de la SAM (eV ou J)

$\eta$  : Facteur d'asymétrie (convention de Chen et al.  $0 < \eta < 1$ )

$\gamma$  : Facteur d'asymétrie ( $-0.5 < \gamma < 0.5$ )

$A_{ij}$  : Aire de l'interface entre le milieu  $i$  et  $j$  (m<sup>2</sup>)

$W_{ij}$  : Travail entre le milieu  $i$  et  $j$  (J)

$\gamma_{ij}$  : Tension interfaciale entre le milieu  $i$  et  $j$  (J/m<sup>2</sup>)

$\vartheta$  : Angle de contact mesuré à l'eau (degré)



## Table des matières

<b>Introduction</b> .....	<b>11</b>
<b>Partie I : Etat de l'art</b>	
<b>Chapitre I : l'électronique moléculaire</b> .....	<b>14</b>
1.1 Historique .....	14
1.1.1 L'expérience de Mann et Kuhn.....	14
1.1.2 Les travaux d'Aviram et Ratner .....	16
1.1.3 Depuis les années 1970.....	18
1.2 L'électronique moléculaire d'aujourd'hui .....	20
1.2.1 Définition.....	20
1.2.2 Transistor à molécule unique.....	21
1.2.3 Interrupteur moléculaire.....	22
1.3 Problèmes et limitations .....	24
1.3.1 Couplage molécule/électrode.....	24
1.3.2 Les autres limitations .....	26
<b>Chapitre II : les monocouches auto-assemblées</b> .....	<b>28</b>
2.1 Synthèse des monocouches auto-assemblées.....	28
2.1.1 Présentation des SAMs .....	28
2.1.2 Greffage des molécules avec un groupement thiol sur or.....	29
2.1.3 Greffage des molécules avec un groupement trichlorosilane sur SiO <sub>2</sub> .....	30
2.1.4 Greffage des molécules avec un groupement alcène sur Si .....	32
2.1.5 Conclusion .....	33
2.2 Les molécules alkyles.....	34
<b>Chapitre III : Propriétés électriques des SAMs</b> .....	<b>36</b>
3.1 Type de conduction : l'effet tunnel .....	36
3.1.1 Introduction.....	36
3.1.2 Principe.....	36
3.1.3 Barrière de potentiel.....	38
3.2 Transition Voltage Spectroscopy .....	38
3.2.1 Changement de régime .....	38

3.2.2 Le point d'inflexion .....	39
3.2.3 Modèle moléculaire .....	40
3.2.4 L'influence de la symétrie/asymétrie de la jonction .....	42
3.2.5 Forme de la distribution des densités d'état .....	44
3.2.6 Variante de la méthode TVS.....	45
3.3 Bibliographie - mesure électrique .....	45

## **Partie II : Fabrication et caractérisations structurales des jonctions moléculaires**

<b>Chapitre IV : Techniques de caractérisations structurales des SAMs .....</b>	<b>50</b>
4.1 Mesure de l'angle de contact .....	50
4.1.1 Intérêt de l'angle de contact .....	50
4.1.2 Principe.....	50
4.1.3 Méthode de mesure de l'angle de contact .....	51
4.2 Mesure d'épaisseur par ellipsométrie.....	52
4.2.1 Intérêt.....	52
4.2.2 Principe.....	52
4.2.3 Méthode de mesure.....	53
4.3 Atomic force microscopy.....	54
4.3.1 Intérêt.....	54
4.3.2 Principe.....	54
4.3.3 Méthode de mesure.....	56
<b>Chapitre V : Fabrication des jonctions à base d'alkylthiol et d'alkyldithiol .....</b>	<b>57</b>
5.1 Réalisation du substrat : l'électrode inférieure .....	57
5.1.1 Technique de dépôt .....	57
5.1.2 L'or plat par "pelage" .....	60
5.1.3 Protocole expérimental retenu pour former l'électrode inférieure d'or par pulvérisation cathodique à 350°C .....	63
5.2 Greffage des SAMs .....	64
5.2.1 Première série .....	64
5.2.2 Oxyde d'or .....	67
5.2.3 Protocole expérimental retenu pour la formation des SAMs.....	68



5.3 L'électrode supérieure .....	70
5.3.1 Electrode d'eutectique Galn .....	70
5.3.2 Electrode formée par C-AFM avec une pointe en or .....	74
5.3.3 Micro-pore avec électrode d'or .....	75
5.3.4 Les autres techniques.....	80
<b>Chapitre VI : La fabrication des jonctions à base d'alkil-silane et d'alcène .....</b>	<b>81</b>
6.1 Réalisation de l'électrode inférieure avec la SAM.....	81
6.1.1 Pour les SAMs d'alkyltrichlorosilane .....	81
6.1.2 Pour les SAMs d'alcène .....	83
6.2 L'électrode supérieure.....	85
6.2.1 Electrode par eutectique Galn .....	86
6.2.2 Electrode par goutte à mercure, Hg.....	86
6.2.3 Electrodes par masque mécanique « Shadowmask » en Al.....	88
6.2.4 Electrodes formées par C-AFM avec une pointe PtIr sur les SAMs d'alcène .....	90
6.2.5 Micro-pore, avec électrode en aluminium sur SAMs de Silane .....	91
6.3 Récapitulatif des opérations technologies réalisées .....	94
<b>Partie III : Mesures électriques, interprétation et conclusion</b>	
<b>Chapitre VII : Exploitation des caractéristiques courant-tension pour déterminer le facteur <math>\beta</math> de la jonction .....</b>	<b>99</b>
7.1 L'ajustement par l'équation de Simmons.....	99
7.1.1 Méthode.....	99
7.1.2 Résultats expérimentaux.....	101
7.1.3 Discussions .....	102
7.1.4 Conclusion .....	106
7.2 Détermination directe du facteur $\beta$ en variant l'épaisseur de la jonction .....	107
7.2.1 Méthode.....	107
7.2.2 Résultats expérimentaux.....	108
7.2.3 Discussions .....	110
7.2.4 Conclusion .....	111
7.3 Conclusion .....	111

---

<b>Chapitre VIII : Analyse des caractéristiques courant-tension par " Transition Voltage Spectroscopy "</b>	<b>112</b>
8.1 Méthodologie et données expérimentales	112
8.1.1 Méthode de calcul de " $V_T$ "	112
8.1.2 Données expérimentales	115
8.2 Influence de différents paramètres sur la valeur de " $V_T$ "	118
8.2.1 Influence de la force d'appui par C-AFM sur la valeur du " $V_T$ "	118
8.2.2 Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur le " $V_T$ "	120
8.2.3 Influence de la symétrie/asymétrie de la jonction	123
8.3 Présence ou non d'oxyde dans les jonctions moléculaires étudiées	126
8.3.1 Les SAMs	126
8.3.2 Les électrodes inférieures	126
8.3.3 Les électrodes supérieures	128
8.4 Discussions sur la signification physique des valeurs " $V_T$ "	128
8.4.1 Les jonctions moléculaires sans oxyde	129
8.4.2 Les jonctions moléculaires avec oxyde	132
8.5 Conclusion	134
<b>Conclusion</b>	<b>136</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>138</b>
<b>Annexe :</b>	
Annexe A : Schéma+référence des molécules utilisées	143
Annexe B : Courbe "Fit de Simmons"	145
Annexe C : Courbe "TVS sur jonction avec SAM"	156
Annexe D : Courbe "TVS sur jonction de référence"	170
Annexe E : Liste des communications+article publié	171

## Introduction

Au cours des dernières décennies, la micro et nanoélectronique est un domaine très actif qui a connu un développement très rapide, entre la course à la miniaturisation des composants (la loi de Moore), et la découverte de nouveaux composants (par exemple : des Nano-systèmes Electro-Mécaniques NEMS, nano-capteurs, etc...). C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse en électronique moléculaire. L'électronique moléculaire a pour but de proposer des approches alternatives et/ou complémentaires de la micro-électronique inorganique étudiant et développant des composants électroniques dont au moins une fonction est assurée par une molécule ou un ensemble de molécules. L'électronique moléculaire a également bénéficié des nombreuses techniques de fabrication (CVD, PVD, lithographie, gravure plasma, etc...) et de mesures (STM, AFM, etc...) qui ont été développées en nanoélectronique et nanotechnologies.

Ces techniques ont notamment été utilisées pour fabriquer et caractériser diverses jonctions moléculaires une jonction moléculaire de base étant un système : électrode inférieure (métal ou semi-conducteur) / molécules / électrode supérieure (métal essentiellement). Une approche très répandue pour la partie moléculaire de ces jonctions consiste à utiliser une SAM (self-assembled monolayer), i.e. un film 2D d'épaisseur nanométrique constituée d'un ensemble de molécules auto-organisées, qui forment une monocouche séparant les deux électrodes.

De nombreuses jonctions moléculaires ont été étudiées avec beaucoup de techniques différentes, les plus courantes étant : la microscopie à sonde locale (STM et C-AFM), les jonctions brisées (fabriquées par lithographie e-beam ou STM), les jonctions à base de nanopores, de fils croisés, d'électrode supérieure déposée par transfert, ou en utilisant un "liquide" conducteur pour le contact électrique (goutte de Hg ou eutectique Galn) (voir cette revue pour plus de détails<sup>1</sup>).

Un des paramètres qui détermine les propriétés électriques de ces jonctions moléculaires est la hauteur de barrière de potentiel formée par la SAM. Cette hauteur de barrière correspond, dans une première approximation, au décalage d'énergie entre l'énergie de Fermi de l'électrode et l'orbitale moléculaire de la SAM qui intervient dans le mécanisme de transport électronique. De nombreuses méthodes ont été utilisées pour déterminer cette hauteur de barrière dans les jonctions moléculaires. beaucoup de jonctions moléculaires se comportant, au premier ordre, comme des barrières à effet tunnel, ces méthodes, directement issues des travaux en nanoélectronique consistent à modéliser les courbes courant-tension par un modèle de transport tunnel (e.g. modèle de Simmons<sup>2</sup>), à mesurer le facteur de décroissance exponentiel du courant tunnel<sup>3</sup>. Plus récemment, la méthode dite TVS "Transition Voltage Spectroscopy"<sup>4;5;6;7</sup> a été proposée et évaluée dans ce but.

Ces dernières années, la technique de la TVS a été de plus en plus utilisée pour estimer cette hauteur de barrière. La TVS permet d'estimer directement la hauteur de barrière en exploitant un changement de régime du courant qui est visible sur la courbe Fowler-Nordheim ( $\ln(I/V^2)$  vs.  $1/V$ ) tracée à partir de la caractéristique courant-tension  $I(V)$  obtenue expérimentalement. Cet outil devient de plus en plus populaire en électronique moléculaire grâce à sa simplicité de mise en œuvre. Néanmoins, comme le montre la littérature sur le sujet, la signification physique des paramètres issus de cette méthode TVS est encore très discutée, ce qui incite à la prudence. Il y a un réel besoin de comprendre le sens physique de ces informations et d'évaluer le potentiel réel de la méthode TVS, ainsi que son domaine de validité.

C'est l'objectif principal de cette thèse. Pour cela nous avons réalisé un grand nombre de jonctions moléculaires pour pouvoir étudier la TVS sur un champ assez large. Nous avons, dans cette thèse, étudié 13 familles de jonctions moléculaires différentes en faisant varier pour chacune d'elles la longueur de la molécule utilisée, la nature et la taille des électrodes, et donc des interfaces molécule/électrode, soit un total de 43 jonctions différentes. Nous avons en particulier étudié l'influence de différents paramètres (longueur de molécule, force d'appui, symétrie/asymétrie de la jonction) et nous avons comparé les résultats de la méthode TVS à d'autres méthodes : modélisation des courbes courant-tension par le modèle de Simmons, mesure directe du facteur de décroissance exponentiel du courant tunnel, ainsi qu'à des données obtenues par spectroscopie de photoémission ultraviolet (UPS), par spectroscopie de photoémission inverse (IPES) et par photocourant.

**La première partie** de ces travaux est consacrée à l'**état de l'art** avec un premier chapitre introduisant l'électronique moléculaire, suivie d'un second chapitre sur les monocouches auto-organisées (SAMs) qui constituent la partie "molécule" de toutes les jonctions moléculaires réalisées dans ce travail, ainsi qu'un troisième et dernier chapitre détaillant les propriétés électriques de ces jonctions moléculaires.

**La deuxième partie** décrit en détail la **fabrication et la caractérisation structurale** des jonctions moléculaires. Un premier chapitre (numéro 4) est consacré aux techniques de caractérisations structurales utilisées, suivi de deux autres chapitres (numéro 5 et 6) sur la fabrication et le développement des jonctions moléculaires que nous avons réalisées, sur substrat d'or (chap. 5) et silicium (chap. 6).

**La troisième partie** est dédiée aux **mesures électriques et à leurs interprétations**. Dans un premier chapitre (numéro 7) nous décrivons et discutons les résultats obtenus (hauteur de barrière, facteur de décroissance tunnel,...) par les méthodes basés sur le modèle de Simmons. Dans le deuxième et dernier chapitre (numéro 8) nous détaillons les résultats obtenus sur ces mêmes jonctions avec la méthode TVS, nous décrivons l'analyse de ces résultats et proposons une interprétation basée sur un modèle moléculaire du transport et discuterons de la validité de la méthode TVS en fonction de la nature/qualité des interfaces molécule/électrode.

# Première partie

## Etat de l'art

# Chapitre 1

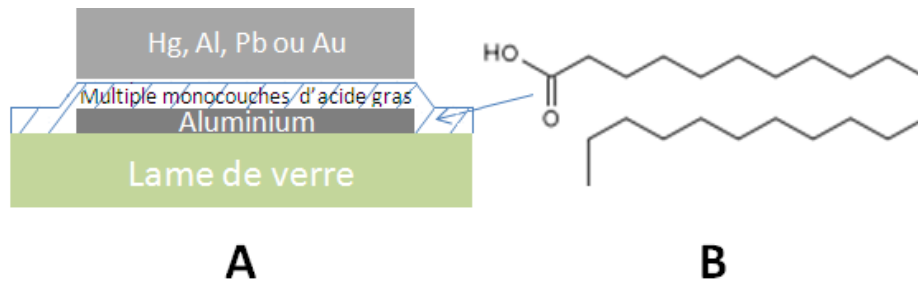
## L'électronique moléculaire

### 1.1 Historique

L'électronique moléculaire est née dans les années 1970 avec deux travaux fondateurs : celui de Mann et Kuhn en 1971<sup>8</sup> et celui d'Aviram et Ratner en 1974<sup>9</sup>. Ces deux travaux que nous allons détailler (**partie 1.1.1 et 1.1.2**), permettent d'introduire les deux problématiques qui définissent l'électronique moléculaire. A savoir, la fabrication de composants moléculaires et la caractérisation des propriétés (ou comportements) électriques des molécules utilisées. Un composant moléculaire est un composant électronique dont au moins une fonction est assurée par une molécule ou un ensemble de molécules. Le composant présenté par Mann et Kuhn est une jonction (métal/isolant/métal), où le rôle de l'isolant est assuré par un empilement de monocouches d'une molécule d'acide gras. Nous retrouvons bien les deux problématiques de l'électronique moléculaire vu ci-dessus : le composant (la jonction) et les propriétés (ou comportements) électriques de la molécule (les monocouches isolantes d'acide gras). Les travaux d'Aviram et Ratner montrent que d'autres molécules peuvent avoir des propriétés (ou comportements) électriques différents par exemple un effet de redressement du courant comme les diodes silicium p-n.

#### 1.1.1 Les expériences de Mann et Kuhn

C'est en 1971 que Mann et Kuhn<sup>8</sup> ont étudié le comportement du courant électrique à travers une jonction moléculaire. Cette jonction substrat/métal (électrode inférieure) /isolant (couches de molécules) /métal (électrode supérieure) a été réalisée sur une lame de verre (le substrat) recouverte d'aluminium (l'électrode inférieure) sur laquelle les auteurs ont déposé par la technique de Langmuir-Blodgett plusieurs monocouches d'acide gras (de 1 à 25). L'électrode supérieure était soit : une goutte de mercure, une électrode évaporée d'aluminium, d'or ou de plomb, voir **Figure 1**.



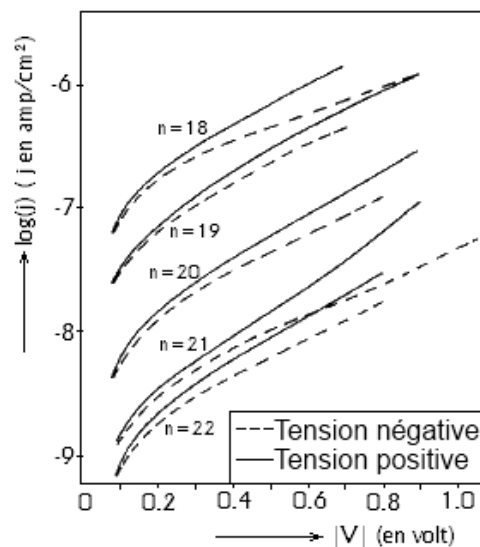
**Figure 1 :**(a) Schéma de la jonction utilisée par Mann et Kuhn en 1971. (b) Molécule déposée en monocouche sur l'électrode inférieure.

Grâce à cette jonction, les auteurs ont pu caractériser électriquement les monocouches organiques, et ont étudié l'évolution de la conductance et de la capacité en fonction de la longueur de la molécule d'acide gras. Les auteurs ont fait varier le nombre d'atomes de carbone de cette molécule de 18 à 22. Ils ont observé une diminution de la densité de courant et de la capacité avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone, voir **Figure 2**. La diminution de la densité du courant correspond bien à l'augmentation de l'épaisseur de la monocouche, comme nous pouvons l'attendre d'une conduction de type tunnel, voir **Equation 1**<sup>2</sup>. Les auteurs observent aussi une diminution de la capacité, que la variation d'épaisseur seule ne peut expliquer. Ils en ont déduit qu'il y avait donc une diminution de la permittivité diélectrique de ces monocouches avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone.

$$J \propto e^{-\beta e}$$

**Équation 1**

Avec : J la densité de courant,  $\beta$  le facteur de décroissance tunnel exponentiel (en  $\text{\AA}^{-1}$ ) et e l'épaisseur du film (en  $\text{\AA}$ ),



**Figure 2 :**  $\log(j)$  vs  $|V|$  pour une seule couche de molécule mais avec différentes longueurs de molécules, n étant le nombre d'atomes carbone. Avec "j" : densité de courant en  $\text{A/cm}^2$ , "V" : Tension en volt, "n" : nombre d'atomes carbone. (Courbe extraite de <sup>8</sup>).

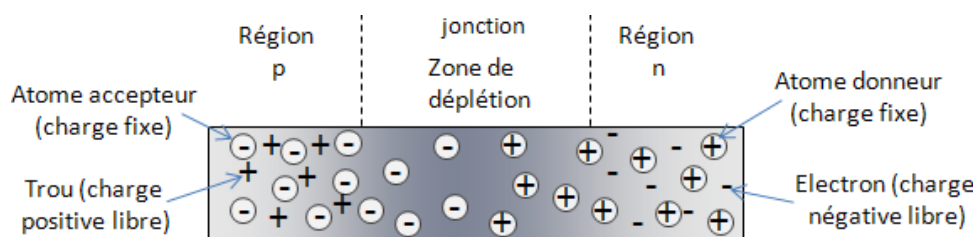
Ces conclusions de Mann et Kuhn sont les premières sur les jonctions moléculaires, depuis les techniques de fabrication des jonctions moléculaires ont évolué et permettent de faire un grand nombre de jonctions moléculaires différentes (voir par exemple les jonctions présentées **chapitre 5 et 6**). De nombreuses études sur ces jonctions ont été répertoriées (voir **partie 1.1.3**), avec pour but de produire des composants électroniques avec une forte valeur ajoutée (coût de fabrication plus faible, nouvelles fonctions comme par exemple les mémoires multi-états, etc...), cela demande une très bonne connaissance de ces systèmes et la maîtrise de leur fabrication. De nos jours il y a une grande diversité de jonctions moléculaires avec différentes électrodes et/ou molécules qui ont déjà été étudiées<sup>10</sup>. Dans les travaux de Mann et Kuhn, les molécules ont joué le rôle d'isolant. Et comme nous allons le voir dans la partie suivante, Aviram et Ratner en 1974 ont étudié la possibilité qu'une molécule présente un effet de redressement sur le courant.

## 1.1.2 Les travaux d'Aviram et Ratner

C'est le deuxième travail fondateur de l'électronique moléculaire, car il met en avant toute la richesse que peuvent apporter les molécules aux composants électroniques. Les auteurs ont proposé une approche théorique pour démontrer la possibilité pour certaines molécules de présenter un effet de redressement sur le courant, comparable à une diode silicium de type jonction p-n en micro-électronique classique<sup>9</sup>. Nous allons voir par la suite son fonctionnement et comment cette molécule peut jouer le rôle d'une diode selon Aviram et Ratner.

Le principe des diodes silicium de type jonction p-n est d'avoir une zone dopée en atomes accepteurs d'électrons d'un côté (la zone p), que nous venons mettre en contact avec une zone dopée en atomes donneurs d'électrons (la zone n). Ce qui provoque une diffusion des charges, les trous libres vont vers la région n et les électrons libres vers la région p. On se retrouve alors avec des charges locales. Cela provoque un champ électrique et crée une zone de déplétion à la jonction, où il y a très peu de charges libres, zone qui devient donc fortement résistive (voir **Figure 3**). Cette résistivité se traduit par une barrière de potentiel qui varie selon la polarisation appliquée à cette diode. Une tension négative appliquée sur la zone n renforce la barrière de potentiel, bloquant le courant, alors qu'une positive appliquée sur la zone n diminue la hauteur de la barrière de potentiel et facilite le passage du courant : c'est l'effet de rectification de la jonction p-n.

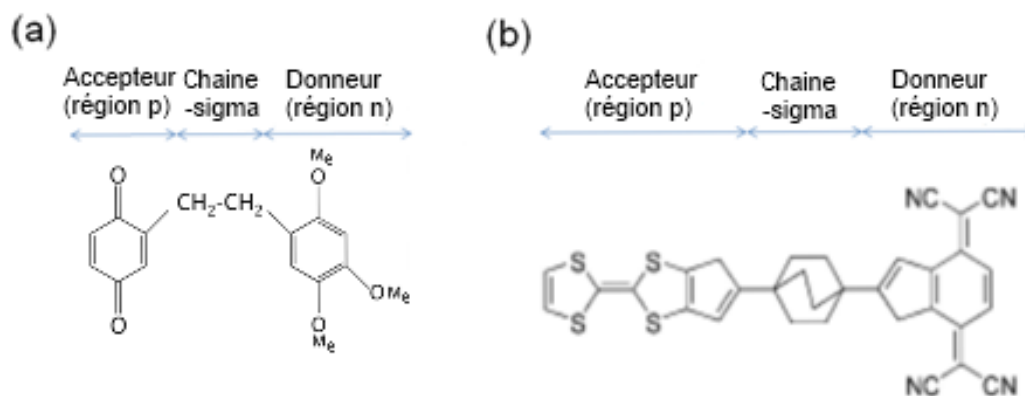




**Figure 3 : Schéma du dopage d'une jonction p-n au repos avec les zones de localisation des charges.**

Ce que montrent théoriquement Aviram et Ratner dans cet article<sup>9</sup>, c'est qu'il est possible d'avoir sur une seule molécule une partie accepteuse d'électrons et une partie donneuse d'électrons en utilisant des groupements de substitution sur un système aromatique. Cette approche permet d'avoir sur une même molécule deux groupements moléculaires : un groupement accepteur pauvre en électrons et un groupement donneur riche en électrons. Ces groupements jouent le même rôle que les zones p et n dans les diodes p-n silicium que nous venons de voir. Ces auteurs précisent qu'il faut isoler ces deux groupements avec une courte chaîne alkyle constituée de liaisons sigma<sup>9</sup>.

Aviram et Ratner ont proposé comme molécule un TTF-sigma-TCNQ ou un hémiquinone, voir **Figure 4**. Nous retrouvons dans les deux cas deux groupements, un accepteur et un donneur, ainsi qu'un groupement chaîne-sigma (ou chaîne alkyle) qui joue le rôle de l'isolant.



**Figure 4 : Deux exemples de molécule rectificatrice composée d'un groupement accepteur et d'un groupement donneur, toutes deux à base d'hémiquinone.**

Par la suite, des mesures électriques sur une molécule de structure similaire la  $\gamma$ -hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide ( $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ ) ont été réalisées, en premier par *Wu et al.* en 1993<sup>11</sup>, repris ensuite en 2001 par *Metzger et al.*<sup>12</sup>. Cette molécule possède les deux groupements différents qui permettent d'avoir un profil électrostatique asymétrique (un donneur et un accepteur). De plus, pour des raisons de synthèse des molécules, le groupement séparateur (chaîne-sigma) d'Aviram et Ratner a été remplacé par

un pont-pi conjugué. Par la suite *Krzeminski et al.* ont publié un article théorique<sup>13</sup> sur cette molécule, dans lequel ils mettent en évidence le rôle de la chaîne alkyle (pour les films de Langmuir Blodgett) sur les propriétés de redressement du courant. Pour ces auteurs, la rectification mesurée sur la molécule de C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O-3CNQ est causée essentiellement par la présence de la chaîne alkyle et non par la présence des groupements donneurs et accepteurs dans la molécule.

Il y a de nombreuses molécules avec différents comportements électriques qui ont été démontrés, comme par exemple les interrupteurs moléculaires que nous verrons plus tard (**partie 1.2.3**). C'est cette diversité de molécules et de fonctions électriques qui permet à l'électronique moléculaire de se démarquer en proposant des composants électroniques de plus en plus variés (transistor<sup>14</sup>, interrupteur moléculaire<sup>15</sup>, mémoire multi-état<sup>16, 17</sup>, etc...).

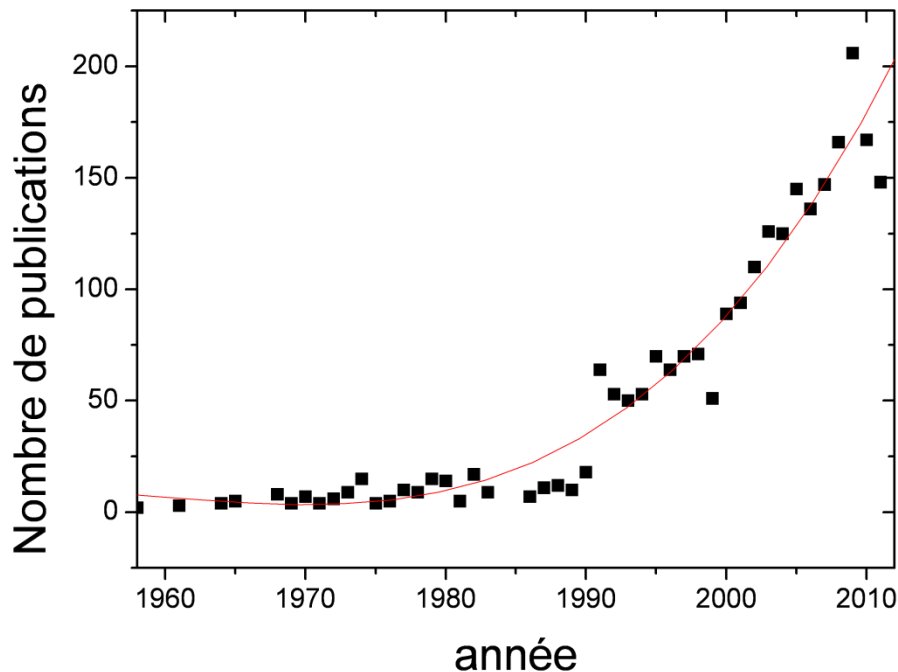
### 1.1.3 Depuis les années 1970

C'est bien en partant de ces travaux que l'électronique moléculaire a débuté. Pour de nombreuses raisons, notamment la difficulté de connecter électriquement des objets nanométriques (les molécules), il y a eu relativement peu de publications en électronique moléculaire entre les années 1970 et 1990 (voir **Figure 5**). Mais grâce au développement des techniques de microscopie à sonde locale, notamment le Scanning Tunneling Microscope (STM), l'étude des molécules est devenue un domaine important de la physique, domaine qui pour l'étude des propriétés électriques fait appel à l'électronique moléculaire.

En parallèle du développement de la microscopie à sonde locale, la micro-électronique s'est fortement développée. Par exemple, nous sommes passés de 2300 transistors par processeur en 1971 à plus d'un milliard actuellement ( $1,17 \times 10^9$  transistors sur l'iCore 7 d'Intel). Cette évolution de la micro-électronique a permis de développer et d'améliorer de nombreuses techniques de fabrication (salle blanche, lithographie, gravure, dépôt métallique, etc...) et de caractérisation, techniques qui sont aujourd'hui utilisées en électronique moléculaire, afin de fabriquer de nombreuses structures nanométriques permettant de connecter des objets moléculaires.

Il y avait aussi le besoin qui s'était fait ressentir dans les années 1990/2000 de trouver un remplaçant à la technologie Silicium (voir la loi de Moore<sup>18,19</sup>). L'électronique moléculaire étant capable de produire des composants de la taille d'une molécule (soit quelques nanomètres) fut considérée au début comme un bon candidat pour remplacer la technologie silicium. Surtout que l'électronique moléculaire présente d'autres avantages comme des conditions de fabrication moins exigeantes en termes d'équipement que les composants silicium actuels, ce qui pouvait se traduire par des coûts de fabrication bien moins élevés.

Tout cela a permis à l'électronique moléculaire à partir des années 90 d'avoir une croissance exponentielle, comme le montre l'évolution avec le temps du nombre de publications scientifiques, voir **Figure 5**.



**Figure 5: Graphique répertoriant le nombre d'articles publiés avec comme mot clés « molecularelectronic » par année de publication entre les années 1960 et 2010 (source : ISIWeb Of Knowledge)**

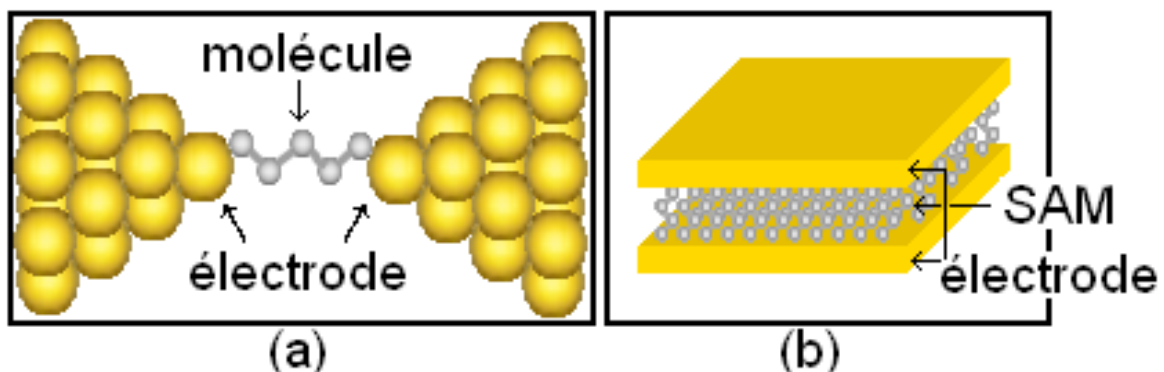
Toutefois, comme nous le verrons par la suite, (voir **partie 1.3**) de nombreux problèmes subsistent (stabilité dans le temps, prise de contact, etc...), qui font que l'électronique moléculaire n'est plus considérée à l'heure actuelle comme capable de remplacer le silicium. Néanmoins la richesse qu'apporte la diversité des molécules permet à l'électronique moléculaire de continuer de se développer, non plus pour concurrencer cette technologie silicium, mais pour la compléter en créant des composants avec des nouvelles fonctions à moindre coût, comme par exemple des mémoires multi-états<sup>16,17</sup> ou encore des réseaux synaptiques<sup>20</sup>.

## 1.2 L'électronique moléculaire d'aujourd'hui

### 1.2.1 Définition

L'électronique moléculaire peut-être définie comme : l'étude des propriétés électriques d'un système à l'échelle de la molécule pour assurer une fonction électronique de traitement de l'information. C'est un domaine pluridisciplinaire, qui fait appel à la chimie pour la création des molécules, la physique pour la compréhension des phénomènes électriques et les nanotechnologies pour l'intégration du système moléculaire, mais aussi à l'optique pour profiter de certaines fonctions optoélectroniques de certaines molécules et de la science des matériaux pour caractériser les films moléculaires.

Dans la littérature, on trouve deux familles distinctes de systèmes en électronique moléculaire. La première regroupe les systèmes de quelques à une seule molécule (**Figure 6.a**), et la deuxième les systèmes auto-organisés comprenant de nombreuses molécules (**Figure 6.b**). Ces deux types de systèmes permettent d'étudier les propriétés électriques individuelles ou collectives des molécules. Une problématique intéressante porte sur l'influence du nombre de molécules sur les propriétés électroniques, par exemple est-ce que l'intensité du courant " $I_1$ " d'un ensemble de " $n$ " molécules est égale à " $n$ " fois l'intensité du courant " $I_2$ " d'une seule molécule, c'est-à-dire :  $I_1 = nI_2$  dans les mêmes conditions expérimentales (tension constante, même molécule, etc....) ?



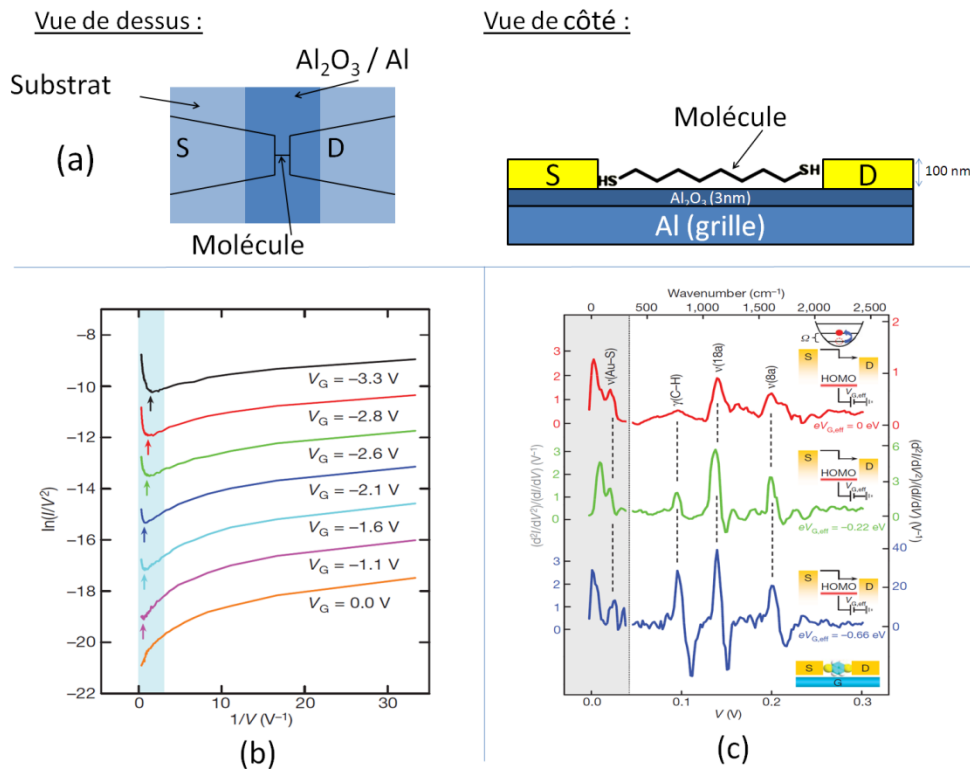
**Figure 6 : (a) Représentation d'une "jonction à molécule unique" (b) Représentation d'une jonction réalisée avec une monocouche auto-organisée (SAM).**

L'avantage de la deuxième famille de systèmes par rapport à la première repose sur la plus grande facilité de fabrication, notamment pour la prise des contacts électriques. Elle permet d'étudier le comportement d'un grand nombre de molécules, les défauts d'interfaces, etc... Pour illustrer les performances des composants moléculaires que l'on a atteint aujourd'hui, nous allons décrire un exemple pour chacune des deux familles de systèmes énoncées ci-dessus, **partie 1.2.2** pour la première famille et **partie 1.2.3** pour la seconde famille. Nous avons aussi choisi ces exemples car ils utilisent la TVS (Transition

Voltage Spectroscopie), ce qui nous permet d'introduire cette technique qui se trouve au cœur de nos travaux comme nous le verrons par la suite.

## 1.2.2 Transistor à molécule unique

C'est en décembre 2009 que *Song et al.*<sup>14</sup> ont publié un article qui présente un transistor, dont le canal est assuré par une seule molécule (1,8-octanedithiol). Les auteurs ont fabriqué une jonction moléculaire électrode d'or / molécule de 1,8-octanedithiol / électrode d'or avec une bande d'aluminium qui passe sous la molécule, séparée de celle-ci par un oxyde d'aluminium. Cette bande d'aluminium est utilisée comme grille et les deux électrodes d'or comme source et drain, voir **Figure 7.a**.



**Figure 7 :** (a) Schémas vue de dessus et de côté du transistor réalisé par *Song et al.* avec une distance Source Drain inférieure à 2nm. (b) Courbe extraite de (4), qui illustre le décalage de la hauteur de barrière grâce au " $V_T$ " mesuré par TVS en fonction de la tension de grille " $V_G$ ". (c) Courbe " $I(V)$ " mesurée à 4,2 K pour différents " $V_G$ ".

Nous pouvons remarquer qu'ils utilisent, comme nous le voyons en **Figure 7.b**, la technique de Transition Voltage Spectroscopy (TVS) afin d'estimer la hauteur de la barrière de potentiel dans la jonction moléculaire. Cette technique consiste à relever le point d'intensité minimale appelé " $V_T$ " (en volt), que l'on obtient sur les courbes  $\ln \frac{I}{V^2}$  en fonction de " $1/V$ ". La valeur de " $V_T$ " peut être reliée à la hauteur de barrière par une relation linéaire:

$$\varphi_0 = \alpha V_T$$

" $\varphi_0$ " étant la hauteur de barrière à tension nulle (exprimée en électronvolt) et " $\alpha$ " un coefficient correcteur (compris entre 0,9 et 2, voir **partie 3.2.4**) qui permet de prendre en compte différents paramètres, comme par exemple le caractère asymétrique de certaines jonctions, voir **partie 3.2.4**. La TVS sera détaillé plus longuement à la **partie 3.2**.

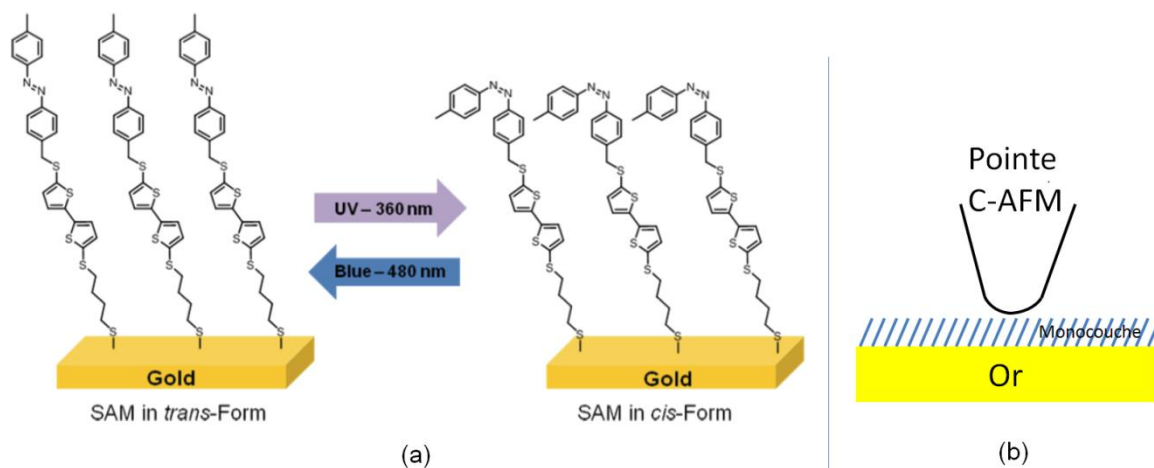
En faisant varier la tension sur la grille du transistor *Song et al.* ont fait déplacer l'orbitale moléculaire (donc la résistivité) de la jonction moléculaire. Ce qui permet de la rendre plus ou moins conductrice selon la valeur de " $V_G$ " : avec une tension polarisée négativement nous diminuons le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire (" $V_T$ " diminue), alors qu'avec une tension polarisée positivement le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire augmente (" $V_T$ " augmente). Le " $V_T$ " suit le déplacement du niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire, comme *Song et al.* le montrent sur la **Figure 7.b** extraite de cet article.

Selon des mesures d'IETS, (Inelastic Electron Tunnelling Spectroscopy) les auteurs voient l'amplitude des pics C-H varier en fonction de " $V_G$ ", alors que l'amplitude des autres pics reste constante (liaison Au-S notamment). Ils en ont déduit que le changement de niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire est dû à des modifications de la vibration moléculaire au niveau de la chaîne de carbone, car seuls les liens C-H évoluent avec " $V_G$ ", comme le montre la **Figure 7.c** extraite de cet article. Cela démontre l'effet du champ électrique sur les molécules via la modification vibrationnelle des liaisons C-H.

### 1.2.3 Interrupteur moléculaire

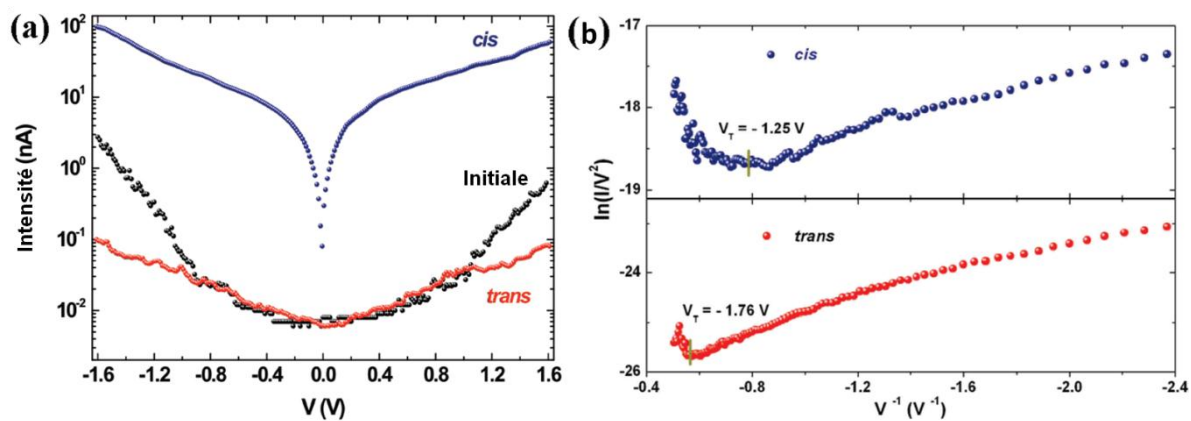
Nous avons vu dans la partie 1.1.2 de ce chapitre qu'il était possible d'avoir une molécule qui aurait la même propriété de rectification de courant qu'une diode p-n en silicium. D'autres fonctions ont été observées, par exemple des molécules qui peuvent changer d'état : passer d'un état conducteur à un état plus résistif et inversement sous l'effet d'une exposition lumineuse. Ces molécules sont appelées des "interrupteurs moléculaires" ou "molecular switch". Les premières études réalisées sur les interrupteurs moléculaires sont réalisées par le groupe de Feringa<sup>21</sup>. Mais ici, nous avons choisi de détailler les travaux de *Smaali et al.*<sup>15</sup> réalisés en 2010, car ils utilisent aussi la technique de la TVS, comme nous l'avons vu **partie 1.2.2**. Ces travaux portent sur la molécule

d'AzBT (Azobenzène-thiophène) qui possède la propriété de changer de conformation réversiblement en fonction de l'éclairage, voir **Figure 8.a**. Les mesures électriques ont été réalisées par un C-AFM (Conducting-Atomic Force Microscope, voir détaille **partie 5.3.2**) sur une monocouche greffée sur une surface d'or, **Figure 8.b** et par contact avec une goutte d'eutectique GaIn, voir **partie 5.3.1**.



**Figure 8 :** (a) Schéma de la monocouche d'AzBT dans la forme *trans* et *cis*. (b) Schéma de la jonction moléculaire utilisée. Figure (a) extraite de l'article<sup>15</sup>.

Cette molécule change de conformation en fonction de l'éclairage : après un éclairage à 480 nm (bleu) elle passe en forme *trans* et après un éclairage à 360 nm (UV) elle passe en forme *cis*. Les mesures électriques effectuées montrent un ratio d'intensité *cis* sur l'intensité *trans* d'environ  $7 \cdot 10^3$  à 1,5 V, voir **Figure 9.a**.



**Figure 9 :** (a) Exemple typique de courbe  $I(V)$  obtenue dans l'état *cis* et *trans*. La courbe « initiale » correspond à la molécule juste après le greffage et avant tout éclairage. (b) Courbes TVS permettant de déterminer le " $V_T$ " et la hauteur de barrière pour les deux états.

Ces différences de conductivité entre l'état *trans* et *cis* peuvent s'expliquer surtout par une variation de la hauteur de barrière entre les deux conformations de la molécule. Des analyses ont été faites comme dans l'exemple précédent à l'aide de la TVS et cela a permis

de mettre en évidence un décalage du " $V_T$ " d'environ 0,5 V entre les deux conformations, voir **Figure 9.b**. Nous retrouvons bien une diminution de la hauteur barrière pour la conformation la plus conductrice *cis* par rapport à la conformation *trans*. De plus, les calculs de DFT sur la molécule montrent un meilleur couplage électrode/molécule en conformation *cis* qu'en conformation *trans*, ce qui explique une diminution de la hauteur de barrière pour la conformation *cis*.

## 1.3 Problèmes et limitations

Toutefois, des problèmes subsistent et font qu'aujourd'hui l'électronique moléculaire est loin des applications, ce n'est pas encore une technologie mature. Ses principaux problèmes sont décrits ci-dessous :

### 1.3.1 Couplage molécule / électrode

La prise des contacts électriques est le problème le plus important, et il intervient à deux niveaux. Il pose en premier lieu un problème technique, car réaliser des électrodes pour prendre les contacts de chaque côté d'une molécule d'environ un nanomètre de long est un réel défi, et un frein important au développement de l'électronique moléculaire. Néanmoins comme nous l'avons vu, la micro(nano)-électronique continue sa course à la miniaturisation en développant des techniques toujours plus fines, qui convergent de plus en plus en terme de taille avec les jonctions moléculaires, ce qui donne des techniques de plus en plus utilisables en électronique moléculaire et qui rendent possible ou facilitent cette prise de contact entre la molécule et l'électrode. Néanmoins tous les paramètres ne sont pas encore parfaitement maîtrisés (surtout au niveau du greffage des molécules), ce qui pose souvent des problèmes de reproductibilité. Le deuxième problème posé est l'interface entre l'électrode et la molécule, on parle de couplage molécule-électrode. Selon la nature de ce couplage, fort ou faible, le courant électrique qui traverse la molécule peut fortement varier<sup>22</sup>, il est difficile de contrôler ce couplage, notamment à cause des défauts d'interfaces.

Prenons par exemple l'expérience de *Porath et al.*<sup>22;23</sup>. Ils ont déposé une molécule de C60 (représentée **Figure 10.a**) sur un substrat d'or recouvert d'une fine couche d'un isolant organique le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de 40 Å d'épaisseur, et réalisé des mesures électriques avec un STM positionné au-dessus du C60, voir figure **Figure 10.b**. Il sont observé un faible courant pour les faibles valeurs de potentiel ( $V < 1 V$ ), ainsi que la présence d'un escalier de Coulomb, voir **Figure 11.a**. Ceci indique la présence d'un effet du type blocage de Coulomb et témoigne de la présence d'une double jonction tunnel dans le système.



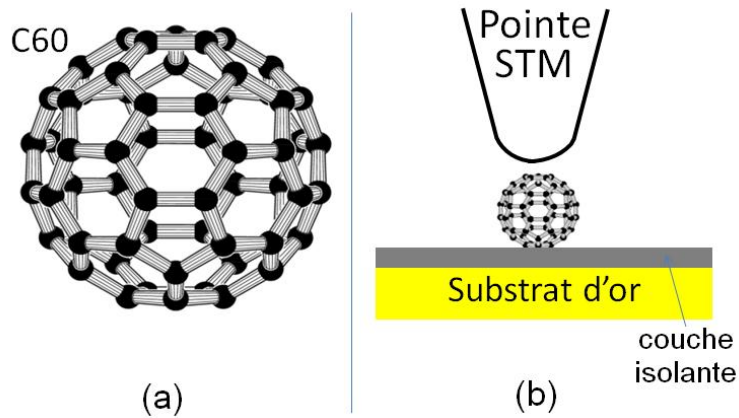


Figure 10 : (a): Schéma de la molécule C60, (b): Schéma de la jonction moléculaire formée pour caractériser électriquement la molécule de C60.

Porath *et al.*<sup>22;23</sup> ont fait cette expérience sans la couche de PMMA isolante entre l'or et la molécule de C<sub>60</sub> et ils ont trouvé un " $I(V)$ " linéaire (régime ohmique) pour de faibles polarisations, voir **Figure 11.b**. Les auteurs ont conclu que le courant tunnel traverse cette jonction de manière cohérente, ce qui indique un couplage fort entre le C<sub>60</sub> et l'électrode en or dans leur cas.

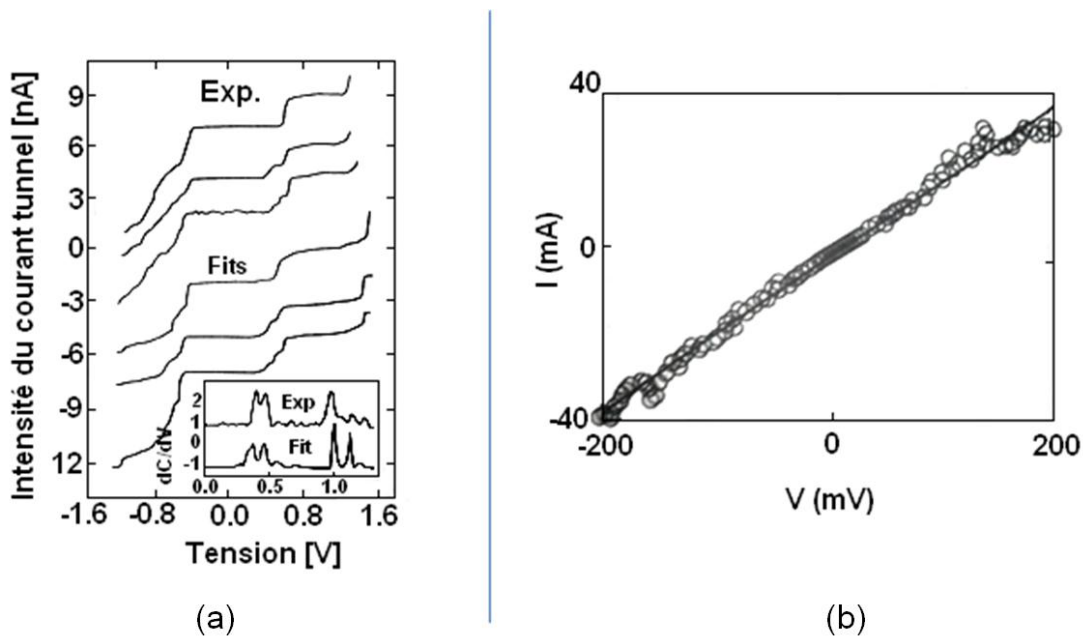


Figure 11 : (a)  $I(V)$  pour un faible couplage (3 courbes expérimentales et 3 courbes théoriques), (b):  $I(V)$  pour un couplage fort (Courbes extrait du livre<sup>22</sup>).

Ces expériences illustrent l'importance de l'interface molécule/électrode pour contrôler le couplage électronique entre la molécule et l'électrode et donc les propriétés de la jonction.

### 1.3.2 Les autres limitations

Un autre problème des composants moléculaires est leur faible résistance à la température, notamment pour certaines liaisons, par exemple la liaison S-Au qui commence à s'endommager à partir de 110°C, contre 350°C pour les liaisons Si-O<sup>24</sup>. Dans le cas des molécules d'alkylthiol, une limitation de température aussi basse (110°C) est un défaut important pour la réalisation de composants basés sur ces jonctions.

Il y a aussi le problème de tenue dans le temps, problème très handicapant pour une utilisation commerciale en micro-électronique. Comme tout organique, les molécules qui sont utilisées pour fabriquer les composants moléculaires réagissent avec les rayonnements UV et l'oxygène en s'oxydant (par exemple le Soufre présent dans le groupement thiol -S- peut devenir -SO- ce qui compromet sa réactivité avec la surface d'or). Néanmoins ce problème peut être résolu comme avec les OrganicLight-Emitting Diode(OLED) en les encapsulant avec un matériau faisant barrière à l'oxygène (par exemple Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Comme nous l'avons vu à travers les exemples précédents, il est possible grâce aux molécules fonctionnelles de mettre au point des composants moléculaires innovants (de faible taille, avec des nouvelles fonctions, etc..). Il reste des efforts à fournir pour mettre au point des systèmes avec une bonne reproductibilité et une bonne durée de vie.

L'électronique moléculaire est aussi un domaine très intéressant pour l'étude des propriétés électriques des molécules, il y a encore beaucoup de phénomènes à l'échelle nanométrique qui restent à étudier (comme par exemple le rôle des défauts). De plus, on manque encore de techniques pour caractériser toutes les propriétés de ces molécules, l'électronique moléculaire nécessite donc de développer de nouvelles approches pour la caractérisation électrique des jonctions.

C'est ce dernier point qui va principalement nous intéresser dans cette thèse. Nous allons nous intéresser à une approche originale pour remonter aux propriétés électroniques de la jonction moléculaire : la TVS (technique utilisée dans les deux exemples précédents **partie 1.2.2** et **1.2.3**), car cette technique permet en particulier de mesurer la position des orbitales moléculaires HOMO ou LUMO (voir définition à la fin du paragraphe) dans la jonction moléculaire.

Comme nous allons le voir dans la **partie 3.3**, il y a une dispersion dans la bibliographie des résultats obtenus par TVS, ce qui donne lieu à un débat sur l'origine physique du TVS (voir **chapitre 3**). Actuellement, la plupart des autres techniques (UPS, IPES, etc..) permettant de mesurer la position des niveaux d'énergie HOMO et LUMO des molécules sont souvent utilisées sur des systèmes avec une seule électrode, par commodité (demi jonction : électrode/molécule), contrairement à la TVS qui permet de mesurer la position des niveaux d'énergie HOMO ou LUMO sur des systèmes à deux électrodes (jonction complète : électrode/molécule/électrode).

C'est pour cela qu'après avoir étudié la bibliographie, le principe de greffage des SAMs et les articles théoriques sur la TVS (**chapitre 2 et 3**), nous nous sommes concentrés sur la réalisation de différentes jonctions moléculaires (abordées aux **chapitre 5 et 6**), afin de tisser un schéma cohérent d'expériences, pour pouvoir comparer, étudier et interpréter ces mesures électriques obtenues sur l'ensemble de nos jonctions (**chapitre 7 et 8**). L'objectif est de donner un nouvel éclairage sur la technique de la TVS, notamment sur l'influence des interfaces électrode/molécule sur la TVS.

Définition :

HOMO : "HighestOccupiedMolecularOrbital", elle correspond à l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron.

LUMO : "LowestUnoccupiedMolecularOrbital", elle correspond à l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron.

## Chapitre 2

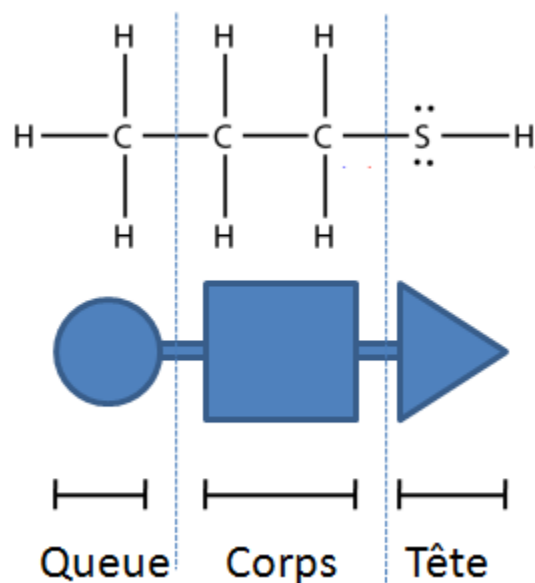
# Les monocouches auto-assemblées

## 2.1 Synthèse des monocouches auto-assemblées

Nous allons tout au long de cette thèse utiliser des molécules déposées sous la forme de film ultra-mince bidimensionnel (2D), plus précisément sous la forme de monocouche auto-assemblée ou « Self-Assembled Monolayer » (SAM). Ces SAMs seront utilisées lors de la fabrication de nos jonctions moléculaires aux **chapitres 5 et 6**. Pour mieux comprendre ces jonctions moléculaires nous allons dans ce chapitre étudier les différents aspects de ces SAMs (généralités, les différents greffages, etc...), ainsi que les différentes molécules que nous allons utiliser.

### 2.1.1 Présentation des SAMs

Il existe deux techniques de formation de monocouches minces auto-organisées à base de molécules sur substrat. La première, la plus connue est celle des films de Langmuir-Blodgett<sup>25</sup>, qui permet de déposer physiquement (sans liaison covalente) des molécules amphiphiles sur un substrat. La deuxième technique est celle des monocouches auto-assemblées (SAM pour Self-Assembled Monolayer). C'est cette technique que nous allons utiliser dans cette thèse et détailler dans ce chapitre. Les SAMs sont, au même titre que les films de Langmuir-Blodgett, constituées de molécules composées de trois groupements différents : un groupement de tête, le corps et le groupement de queue, voir **Figure 12**. La particularité des SAMs est la formation d'une liaison chimique (liaison covalente) entre les molécules et le substrat. Cela permet d'obtenir des monocouches plus stables que celles physisorbées en films de Langmuir-Blodgett<sup>26;27</sup>. Pour donner un ordre de grandeur une liaison covalente soufre-métal (que l'on utilisera beaucoup) a une énergie de liaison d'environ  $180 \text{ kJ/mol}$  ( $1,12 \cdot 10^{24} \text{ eV}$ ), contre quelques dizaines de  $\text{kJ/mol}$  en moyenne pour les liaisons de type Van der Waals (physisorbées)<sup>28</sup>.



**Figure 12** : Schéma des trois parties d'une molécule : le corps, la queue et la tête avec en exemple la molécule de propane-1-thiol ( $CH_3$  : groupement de queue,  $(CH_2)_2$  : corps de la molécule et  $SH$  groupement de tête).

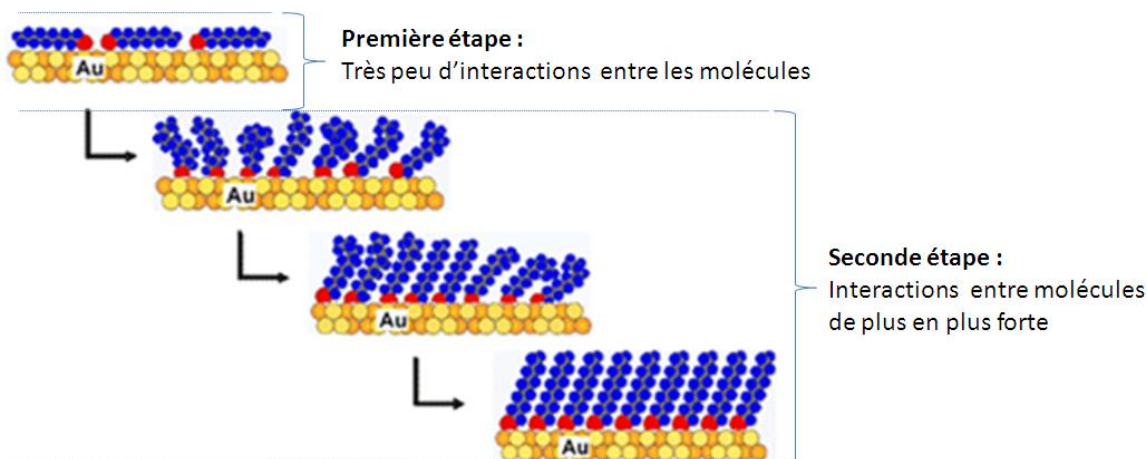
Pour obtenir ces SAMs, nous plongeons un substrat propre dans une solution de greffage, avec la molécule à greffer dans un solvant à une concentration millimolaire (voir les **parties 5.2** et **6.1**). Ce substrat doit être propre (voir les **parties 5.1** et **6.1**) et la surface du substrat doit pouvoir former une liaison covalente avec le groupement de tête de la molécule utilisée (voir la **partie 2.1.2**, **2.1.3** et **2.1.4**), ce qui permet aux molécules en solution de venir s'y greffer pour former une SAM à sa surface.

## 2.1.2 Greffage des molécules avec un groupement thiol sur or

La solution de greffage millimolaire pour les molécules avec un thiol est composée typiquement de 50  $\mu\text{l}$  de molécules diluées dans 50  $\text{ml}$  d'Ethanol (voir la **partie 5.2**). Il y a deux étapes distinctes dans la formation de la SAM:

**1ère étape : Le greffage covalent** : cette étape est gouvernée par la réaction chimique entre le groupement de tête de la molécule (le thiol) et le substrat d'or. Les molécules viennent former des liaisons covalentes avec le substrat de manière désordonnée à sa surface, voir **Figure 13**. Le mécanisme le plus souvent avancé est la formation d'un thiolate d'or  $R - S^- Au^+$  ( $R$  représente le corps de la molécule + le groupement de queue), selon la réaction :  $RSH + Au^0 \leftrightarrow RS^- - Au^+ + \frac{1}{2}H_2$ <sup>29</sup>. La deuxième hypothèse est la formation d'un disulfure  $R - S - S - R$  par dimérisation des alkylthiols sur l'or<sup>30</sup>. Le greffage permet de diminuer l'énergie libre de surface du substrat, il est donc favorisé en solution<sup>31</sup>. A cette étape les molécules absorbées sur le substrat interagissent peu entre elles du fait de la faible

densité<sup>32</sup>. La vitesse de cette étape dépend fortement de la concentration des molécules en solution, de l'affinité entre le groupement de tête et le substrat, ainsi que du type de plan cristallin de la surface du substrat. Par exemple les thiols se greffent plus facilement sur un réseau d'or (1,1,1) que sur un (1,0,0)<sup>33</sup>.



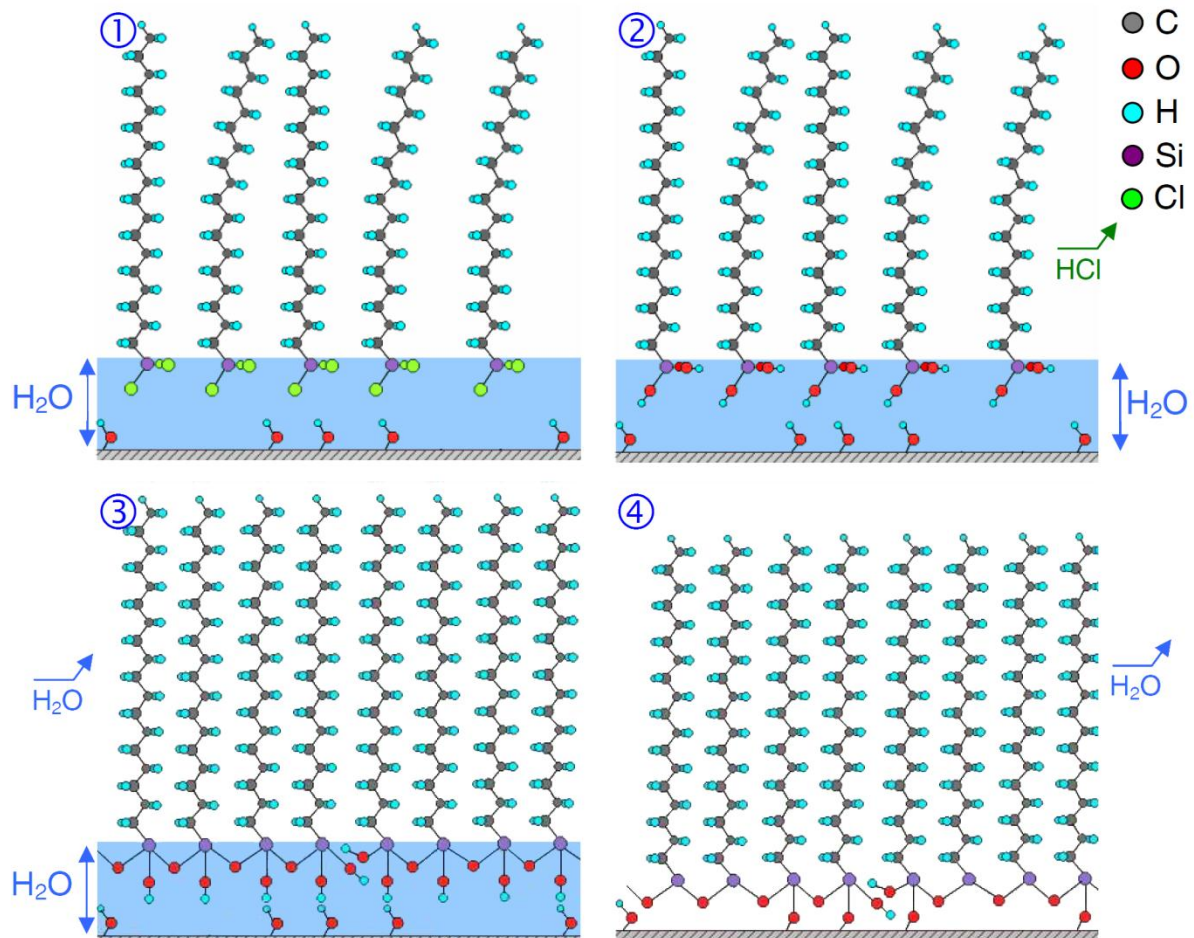
**Figure 13 : Représentation des différentes étapes dans la formation d'une monocouche auto-assemblée.**

**2ème étape : Organisation et densification :** cette étape est principalement gouvernée par les interactions de type Van der Waals<sup>31;26</sup> entre les chaînes alkyles des molécules (chaînes de  $CH_2$ ). Ces interactions permettent l'organisation des molécules les unes par rapport aux autres, ainsi que la densification de la monocouche, voir **Figure 13**. Il y a toujours le phénomène de greffage comme à la première étape, mais du fait de la densité élevée de molécules sur la surface il est fortement limité. La présence d'un autre groupement (en bout de chaîne), comme par exemple un second thiol, peut jouer un rôle très important sur l'organisation de la SAM au cours de cette étape. De nombreuses études ont montré que certains groupements de queue comme  $SO_2$  améliorent la densité et l'organisation<sup>34</sup> contrairement, par exemple, aux groupements aromatiques qui sont volumineux et qui augmentent le désordre et diminuent la compacité de la monocouche<sup>34</sup> du fait de son encombrement.

### 2.1.3 Greffage des molécules avec un groupement trichlorosilane sur $SiO_2$

Pour les molécules alkyltrichlorosilanes ( $R - SiCl_3$ ) la formation de la SAM est différente de celle avec des molécules possédant un groupement thiol, elle se fait par silanisation. Le procédé de silanisation a été mis au point par *Zisman*<sup>35</sup> il y a plus de 50 ans pour les besoins de la chromatographie. La réaction de silanisation a lieu dans un solvant organique (par exemple l'hexane), dans lequel une faible quantité de molécules est diluée (concentration finale de  $10^{-3} mol.l^{-1}$ ). Nous avons repris pour présenter ce procédé de

silanisation la **Figure 14**, extraite des travaux de Brozka<sup>36</sup> qui tient compte de la présence d'une fine couche d'eau à la surface du substrat  $SiO_2$  hydrophile<sup>37</sup>.



**Figure 14 : Représentation schématique des 4 étapes intervenant dans la formation d'une monocouche auto-assemblée d'alkyltrichlorosilane par silanisation : 1 : la physisorption ; 2 : l'hydrolyse ; 3 : la condensation intermoléculaire ; 4 : le greffage covalent.**

Ce procédé de silanisation présente 4 étapes :

**1ère étape : La physisorption (voir Figure 14.1) :** Dans la solution les molécules sont soumises au mouvement brownien, ce qui permet aux organosilanes d'approcher la surface d'oxyde de silicium. Cela permet aux groupements trichlorosilanes  $-SiCl_3$ , têtes polaires hydrophiles des organosilanes, d'interagir avec la couche d'eau naturellement présente sur la surface de silice et aux forces de type Van Der Waals d'attire la molécule vers la surface.

**2ème étape : L'hydrolyse (voir Figure 14.2) :** Le groupement réactif trichlorosilane  $-SiCl_3$  s'hydrolyse en trihydroxysilane  $-Si(OH)_3$  au contact de la couche d'eau et passe ainsi d'un groupement peu polaire à un groupement fortement polaire. La tête de la molécule présente alors nettement plus d'affinités pour une phase aqueuse que pour la phase hydrocarbonée dont elle est issue. Cette réaction s'accompagne d'un dégagement de  $HCl$ .

**3ème étape : La condensation intermoléculaire (voir Figure 14.3):** Au fur et à mesure de l'arrivée des molécules, ces dernières se lient entre elles par un processus de condensation, libérant ainsi d'autres molécules d'eau. Ces liaisons formées sont du type siloxane  $Si - O - Si$  – et confèrent à la monocouche une grande stabilité.

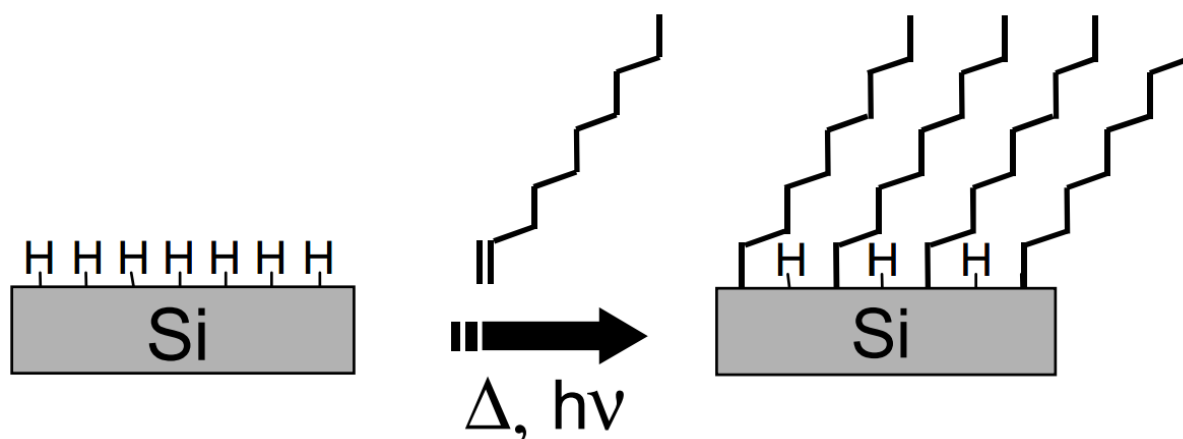
**4ème étape : Le greffage covalent (voir Figure 14.4):** Le substrat présentant des groupes hydroxyles  $-OH$ , certaines têtes  $-Si(OH)_3$  de la molécule viennent former une liaison covalente de type siloxane  $Si - O - Si$  avec le substrat, liant de façon covalente les molécules au substrat : c'est le greffage de la SAM sur le substrat. Cette étape s'accompagne aussi d'un dégagement de molécules d'eau.

Lors de la troisième et quatrième étape, la réticulation dans le plan qui lie les molécules entre elles n'est pas parfaite et il n'y pas forcément une liaison molécule-substrat par molécule, mais plutôt quelques liaisons pour plusieurs molécules comme représenté sur la **Figure 14.3**. Le procédé de silanisation dépend fortement de la quantité d'eau en solution. Une quantité d'eau trop élevée en solution provoque la réticulation des molécules en solution et donc forme des agrégats de poly-siloxane en solution. Ces agrégats viennent ensuite se déposer sur la surface et parasitent la formation de la monocouche<sup>38</sup>. Au contraire une quantité d'eau trop faible en solution empêche les deux premières étapes de la silanisation (physisorption et hydrolyse) de se réaliser.

## 2.1.4 Greffage des molécules avec un groupement alcène sur Si

Dans le cas des alcènes nous utilisons une surface de silicium hydrogénée pour le greffage, c'est-à-dire un substrat possédant des liaisons  $Si - H$  en surface (voir **Figure 15**). Pour obtenir cette surface hydrogénée, il suffit selon Ubara et al.<sup>39</sup> de traiter notre surface de silicium avec du  $NH_4F$  (ceci à pour effet de retirer l'oxyde natif  $SiO_2$  présent sur la surface de silicium).

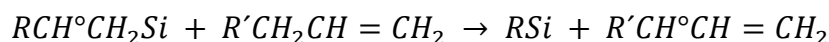




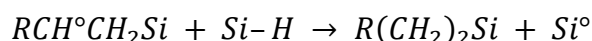
**Figure 15 : Représentation schématique de la réaction d'hydrosilylation, permettant d'obtenir une monocouche alkyle greffée. (Figure extraite de la thèse<sup>40</sup>).**

Linford et Chidsey<sup>41;42</sup> ont été les premiers à réaliser le greffage d'alcène sur une surface de silicium hydrogénée. Pour cela ils utilisent un initiateur chimique (type peroxyde de benzoyle) qui permet de générer dans le milieu des radicaux  $R^\circ$ , thermiquement ou photochimiquement. Ces radicaux réagissent avec la surface de Si pour former des radicaux silyle  $Si^\circ$  (ou liaisons pendantes) :  $Si-H + R^\circ \rightarrow Si^\circ + RH$ . Ensuite le radical  $Si^\circ$  s'additionne sur la double liaison de l'alcène selon la réaction :  $RCH=CH_2 + Si^\circ \rightarrow RCH^\circ CH_2Si$  ici R représente la chaîne alkyle. Or  $RCH^\circ CH_2Si$  peut se stabiliser en arrachant un radical  $H^\circ$  à son environnement, c'est à dire:

(i) soit en le soustrayant d'une molécule d'alcène, ce qui génère un nouveau radical



(ii) soit en rompant une liaison Si-H de la surface de silicium, ce qui génère une nouvelle liaison pendante



Notons qu'il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser un initiateur pour générer les radicaux  $Si^\circ$ . L'hydrosilylation peut être initiée simplement par irradiation UV ou par activation thermique (entre 120 et 250°C) en l'absence d'oxygène et d'eau. C'est la voie thermique que nous utiliserons dans le cadre de ce travail.

Nous avons donc la formation de nouveaux radicaux  $Si^\circ$ , ce qui permet d'avoir une réaction qui se propage de proche en proche, pour au final donner une SAM.

## 2.1.5 Conclusion

C'est grâce à ces techniques d'auto-assemblage décrites ici, que nous avons fabriqué tout au long de cette thèse des monocouches moléculaires auto-organisées entre deux électrodes, afin d'étudier les propriétés électriques des jonctions moléculaires ainsi formées. Nous avons travaillé sur de nombreuses molécules différentes principalement des molécules

avec une chaîne alkyle (de différentes longueurs) et différents groupements de tête (alcène, thiol, trichlorosilane). Dans la partie suivante nous présentons plus en détail ces molécules.

## 2.2 Les molécules alkyles

Dans cette partie, nous allons présenter les molécules alkyles utilisées dans ce travail. Nous avons choisi d'étudier ces molécules constituées de chaînes alkyle, car elles présentent plusieurs avantages :

- Elles forment généralement des SAMs de bonne qualité. En effet, les interactions de type Van der Waals entre ces chaînes favorisent une bonne organisation des molécules au sein de ces monocouches<sup>43</sup>.
- Elles ont un comportement isolant, qui permet d'étudier une jonction de type : électrode/isolant nanométrique (SAM)/électrode. En effet le gap HOMO-LUMO sur ce type de SAM est élevé environ 8 – 9 eV selon Boulas et al.<sup>44;45</sup>.
- De plus le grand gap pour ces molécules ne permet pas les résonances entre les niveaux d'énergies moléculaires et les énergies de Fermi des électrodes aux tensions habituelles de travail<sup>46</sup>. Nous nous attendons à un transport par effet tunnel.

Nous avons étudié 3 familles différentes de molécules alkyles. La première possède comme groupement de tête un thiol, groupement connu pour son affinité avec certains métaux (Au, Pt, etc...). La deuxième famille est constituée de molécules dont le groupement de tête est un trichlorosilane ( $SiCl_3$ ), connu pour son affinité avec les oxydes en général, et notamment l'oxyde de silicium. Et la troisième famille est celle dont le groupement de tête est un alcène ( $-CH = CH_2$ ), connu pour son affinité avec le silicium hydrogéné. Pour ces trois familles la longueur de la chaîne varie (avec un nombre différent de groupements  $CH_2$  de 3 à 17).

Groupement de tête	Substrat	Energie de liaison	Indice de réfraction
Thiol ( $-SH$ )	Au	$\approx 1,8$ eV	1,43 à 1,46
Dithiol ( $-SH$ )			1,50 à 1,53
Alcène ( $-CH = CH_2$ )	Si	$\approx 4,7$ eV	1,58 à 1,46
Trichlorosilane ( $-SiCl_3$ )	SiO <sub>2</sub>	$\approx 8,3$ eV	1,45 à 1,46

**Tableau 1 : Tableau avec pour chaque type de molécule, le substrat utilisé pour le greffage, l'énergie de liaison covalente entre ce substrat et la molécule<sup>47;48</sup> et l'indice de réfraction à l'état liquide @ 20°C de la molécule (selon le site chemicalbook<sup>49</sup> et le livre Langmuir - Blodgett Films<sup>50</sup>).**

Groupement de queue	Angle de contact (goutte d'eau)
$-(CH_2)_n - SH$	65-71 °
$(CH_2)_{n-1} - CH_3$ (avec $n - 1 > 10$ )	110-117 °
$(CH_2)_{n-1} - CH_3$ (avec $n - 1 < 10$ )	97-108 °

**Tableau 2 : Tableau des angles de contact avec une goutte d'eau pour les SAMs en fonction la longueur de chaîne (n étant le nombre d'atomes de carbone de la molécule), tirés du livre de Ulman<sup>51</sup>.**

Nous donnons dans le **Tableau 1** et le **Tableau 2** un résumé des différentes informations utiles sur ces trois familles de molécules. Nous avons d'abord l'énergie de la liaison formée entre la molécule et le substrat. Cette valeur nous permet d'estimer la stabilité de la SAM. Ensuite dans le **Tableau 1**, nous avons présenté l'indice de réfraction de la molécule en solution, que nous supposons très proche des valeurs des monocouches, comme le montre *Allara et al.*<sup>52</sup>. Ces indices de réfraction des SAMs sont nécessaires pour mesurer leur épaisseur par éllipsométrie (voir la **partie 4.2**). Puis, dans le **Tableau 2** nous avons les valeurs d'angles de contact avec l'eau extraites du livre de Ulman<sup>51</sup>, qui nous permettront de vérifier le degré d'hydrophobicité de la surface de la SAM après le greffage. Cette valeur d'angle de contact, nous renseigne directement sur la qualité de la SAM (voir la **partie 4.1**)<sup>51</sup>.

---

## Chapitre 3

### Propriétés électriques des SAMs

---

#### 3.1 Type de conduction : l'effet tunnel

##### 3.1.1 Introduction

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux différents types de transport électronique (ou encore "type de conduction") dans les jonctions moléculaires à base de molécules alkyles. C'est à dire comment se déplacent les porteurs de charges à travers la SAM et entre les deux électrodes polarisées.

Dans notre cas, *Wang et al.*<sup>53</sup> ont démontré que l'intensité du courant dans une jonction moléculaire (Au-alkyldithiol-Au) ne varie pas ou très peu avec la température et que le courant a un comportement exponentiel en fonction de la tension. Ces deux éléments indiquent une conduction de type tunnel dans les SAMs alkyle, comme nous allons le voir dans la **partie 3.1.2**. Nous allons donc nous intéresser plus en détail à ce type de conduction par effet tunnel.

##### 3.1.2 Principe

L'effet tunnel, c'est la propriété que possède un électron, dans certaines conditions, à franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à l'énergie de la hauteur de cette barrière. C'est un effet quantique, la fonction d'onde de l'électron (donnée par l'équation de Schrödinger), dont le carré du module représente la densité de probabilité de présence de l'électron ne s'annule pas au niveau de l'interface électrode 1/molécule, mais s'atténue à l'intérieur de la barrière, de manière exponentielle. Si, sur l'autre interface de la barrière (l'interface molécule / métal<sup>2</sup>), la particule possède encore une probabilité de présence non nulle, elle peut traverser cette barrière, voir **Figure 16**. Cette probabilité non nulle de traverser la barrière pour l'électron dépend de l'énergie de Fermi des électrodes métalliques, ainsi que de la largeur spatiale " $s$ " et de la hauteur " $\varphi_0$ " de la barrière.

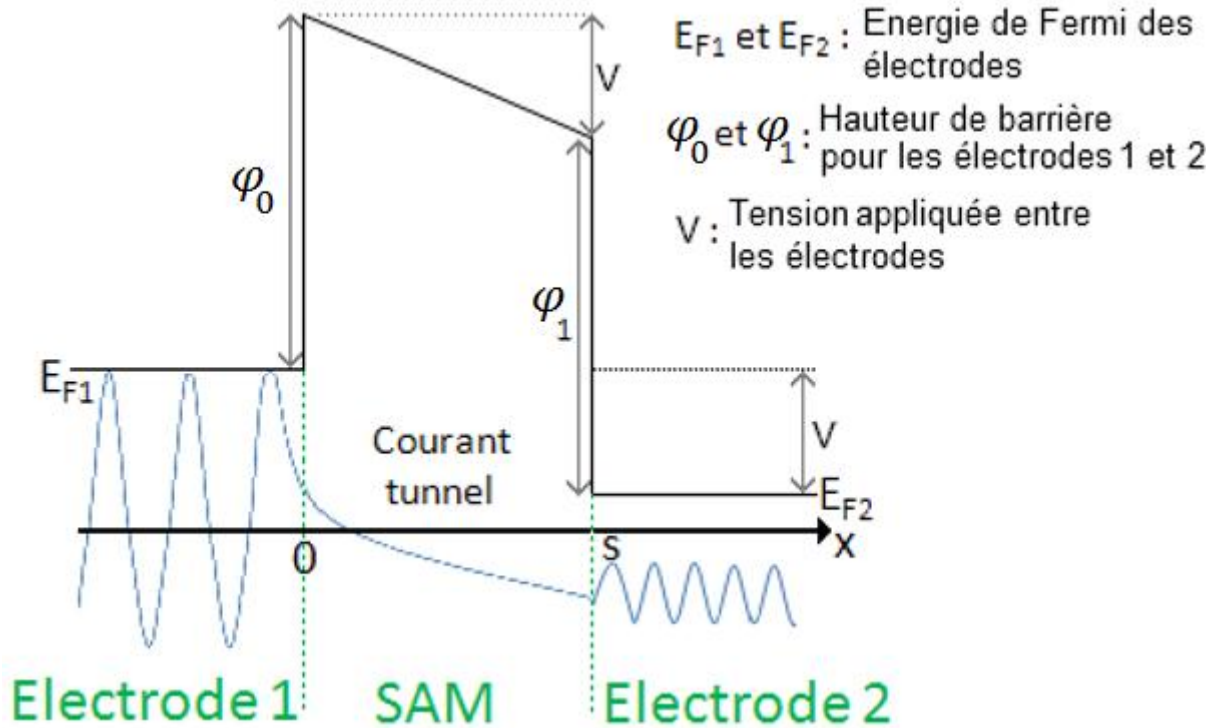


Figure 16 : Diagramme d'énergie avec la fonction d'onde électronique dans le cas d'un courant tunnel pour une jonction Métal1-SAM-Métal2 avec une différence de potentiel  $V$  appliquée sur le métal 2 d'énergie de Fermi " $E_{F2}$ ", le métal 1 d'énergie de Fermi " $E_{F1}$ " étant à la masse.

Le courant tunnel traversant cette jonction peut être décrit par l'équation de Simmons, **Equation 2**<sup>2</sup>. Celle-ci nous indique que l'intensité ne varie pas en fonction de la température et qu'elle varie de façon non linéaire avec la tension  $V$ . Nous retrouvons bien les deux critères évoqués plus haut (invariance de la température et  $I(V)$  non linéaire).

$$J = J_0 \left( (\varphi - V) e^{-A\sqrt{m(\varphi-V)}} - (\varphi + V) e^{-A\sqrt{m(\varphi+V)}} \right) \quad \text{Équation 2}$$

Avec  $J_0 = \frac{e^2}{4\pi h s}$  ("e" étant la charge de l'électron, "s" l'épaisseur du film et "h" la constante de Planck),  $\varphi = \frac{\varphi_0 + \varphi_1}{e}$  (voir **Figure 16**),  $A = \frac{4\pi s \sqrt{e m_e}}{h}$  (avec : " $m_e$ " masse de l'électron) et  $m = m_r m_e$ .

Pour utiliser cette relation, nous devons connaître tous les paramètres de ce système : l'énergie de Fermi des électrodes, qui est connue et disponible dans la bibliographie<sup>54, 55</sup>, l'épaisseur "s", ainsi que la hauteur de la barrière de potentiel " $\varphi_0$ ". Nous allons au cours de cette thèse plus particulièrement nous intéresser à cette hauteur de barrière de potentiel, en estimant sa valeur au travers de différentes méthodes notamment à l'aide de la méthode TVS (**chapitre 8**).

### 3.1.3 Barrière de potentiel

Nous voyons en regardant l'**Equation 2** du courant tunnel, formule que nous utiliserons dans le cas des jonctions moléculaires dans le **chapitre 7**, que les paramètres que nous cherchons à connaître à l'aide de cette équation sont : " $\varphi_0$ " et " $\varphi_1$ " les hauteurs de barrière, ainsi que la masse réduite (ou la masse effective). La tension " $V$ " est fixée par l'expérience, l'épaisseur est directement mesurée par ellipsométrie, et le courant " $I$ " est mesuré sur la jonction.

La largeur de barrière correspond à l'épaisseur de l'isolant (ici la SAM), épaisseur que nous savons mesurer par différentes techniques, par exemple l'ellipsométrie (voir la **partie 4.2**). Pour la hauteur de barrière, elle dépend de la position des orbitales moléculaires des molécules qui constituent la SAM, donc soit le niveau HOMO ou LUMO de celle-ci. Il existe plusieurs techniques pour mesurer cette hauteur de barrière (photo-courant<sup>56</sup>, UPS<sup>57</sup>, IPES<sup>58</sup>, etc...) et parmi ces méthodes nous nous sommes principalement intéressés à la TVS (Transition Voltage Spectroscopy). C'est une technique qui permet d'estimer cette hauteur de barrière dans une jonction moléculaire pour un système avec deux électrodes (donc une jonction entière), les autres techniques sont souvent réalisées sur des systèmes avec une seule électrode (l'électrode inférieure).

## 3.2 Transition Voltage Spectroscopy

La TVS est une technique de plus en plus employée en électronique moléculaire, comme nous l'avons illustré avec les exemples du premier chapitre (les **parties 1.2.2** et **1.2.3**). Son succès est dû à sa simplicité : elle est utilisée pour remonter à la hauteur de barrière de potentiel dans une jonction (métal-molécule-métal) directement à l'aide de la caractéristique expérimentale  $I(V)$  (intensité-tension) mesurée dans la jonction moléculaire. La TVS a été mise au point dans les années 60-70 pour des isolants tunnel inorganique (e.g.  $\text{SiO}_2$ ) et elle a été appliquée à l'électronique moléculaire par *Beebe et al.*<sup>5</sup>.

### 3.2.1 Changement de régime

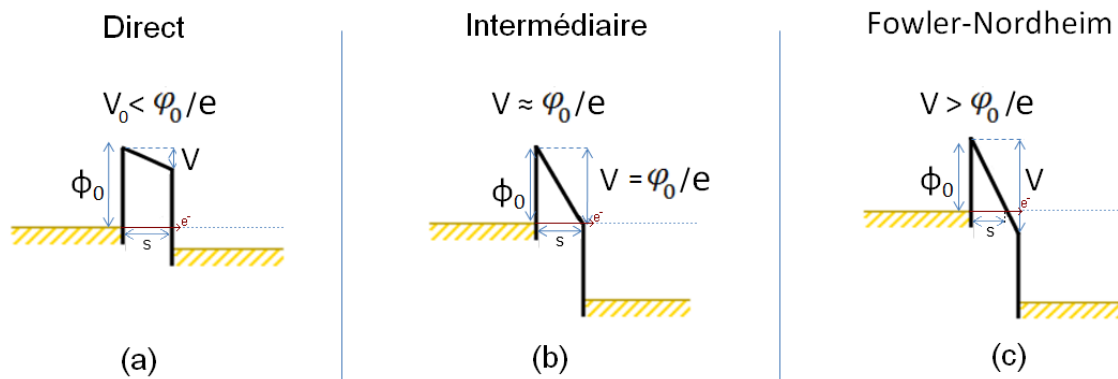
La TVS exploite la déformation de la barrière de potentiel avec la tension, et met en évidence un changement du type de conduction : il y a deux régimes distincts, et c'est ce changement entre ces deux régimes qui permet de remonter à la hauteur de barrière, voir la **Figure 17**.

**Le régime faible tension  $V < \varphi_0/e$  :** Ce régime correspond aux tensions faibles devant " $\varphi_0 e$ " et à une faible déformation de la barrière de potentiel, comme présenté dans la **Figure 17.a**. Nous remarquons que la largeur de la barrière (que l'on prendra toujours au niveau de l'énergie de Fermi  $E_{F1}$ ) ne varie pas. La conduction est de type tunnel avec "s"

l'épaisseur de la barrière constante, voir **Equation 2** et **Figure 17**. Nous avons pour ce régime :  $I \propto \exp(V)$ .

**Le régime à tension élevée  $V > \varphi_0/e$**  : Ce régime correspond à une déformation plus importante de la barrière de potentiel, comme présenté dans la **Figure 17.c**. Dans cette configuration, la largeur de la barrière (au niveau de l'énergie de Fermi " $E_{F1}$ ") varie avec la déformation de celle-ci et donc avec la tension appliquée. On a ici un courant tunnel avec " $s$ " (la largeur de la barrière au niveau de Fermi) qui diminue quand  $V$  augmente, voir l'**Equation 2**, et si " $s$ " diminue, le courant augmente. Cela change l'évolution de " $I$ " par rapport au régime de faible tension. Nous avons pour ce régime :  $I \propto V^2 \exp(A/V)$  (" $A$ " étant une constante). Ici nous sommes dans le régime de conduction de type tunnel Fowler-Nordheim.

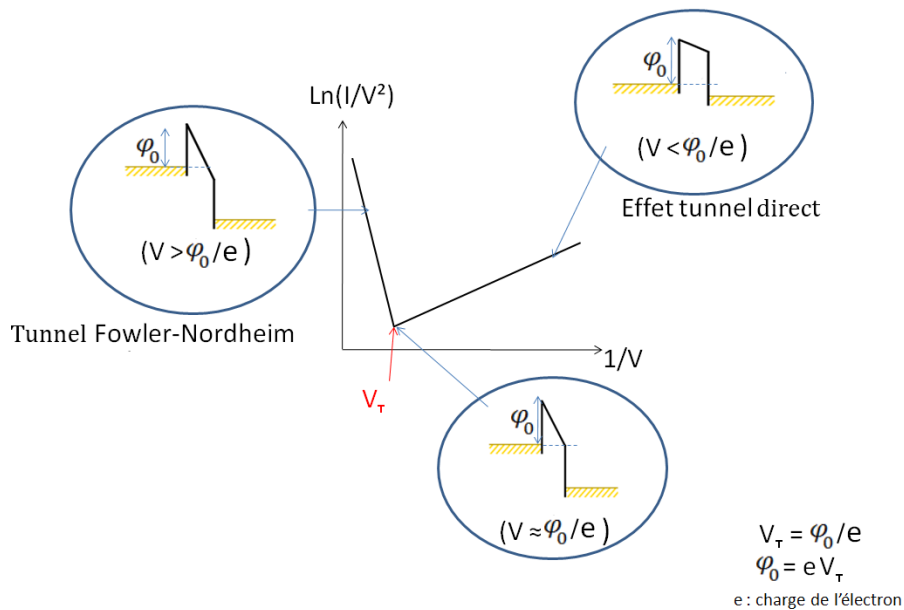
**Situation intermédiaire  $V \approx \varphi_0/e$**  : Cette situation correspond à l'état intermédiaire entre les deux régimes décrit précédemment, ou :  $I \propto \exp(V)$  devient  $\propto V^2 \exp(A/V)$ , situation que nous allons détailler ci-dessous dans la **partie 3.2.2**.



**Figure 17 : Barrière de potentiel pour une jonction symétrique à différentes tensions. (a) : Déformation légère de la barrière ( $s$  inchangée), (b) : situation intermédiaire, (c) : forte déformation de la barrière ( $s$  varie avec  $V$ ).**

### 3.2.2 Le point d'inflexion

Cette technique dite TVS consiste à tracer :  $\ln(I/V^2)$  en fonction de " $1/V$ " pour mettre en évidence la différence de comportement du courant " $I$ " (ou " $J$ " la densité de courant) entre ces deux régimes. Ce changement de régime a lieu au minimum de la courbe TVS, pour une tension de transition, que nous appelons " $V_T$ ". Or pour les tensions élevées (régime  $V > \varphi_0/e$ )  $\ln(I/V^2)$  est décroissant en fonction de " $1/V$ " et pour les faibles tensions (régime  $V < \varphi_0/e$ )  $\ln(I/V^2)$  est croissant en fonction de " $1/V$ ". Il y a donc un point d'inflexion entre ces deux courbes, où  $\ln(I/V^2)$  est à son minimum:  $V_T = V_{\text{minimum}}$  (régime intermédiaire), voir **Figure 18**. Quand " $V_T$ " est relevé pour les tensions positives il sera noté dans toute la suite de ce travail " $V_{T+}$ " et pour les tensions négatives " $V_{T-}$ ".



**Figure 18 :** Représentation schématique de  $\ln(I/V^2)$  en fonction de " $1/V$ ", pour une jonction métal-SAM (isolante)-métal.

Pour cette tension " $V_T$ " l'Equation 3 permet de remonter à la valeur de la hauteur de barrière, avec : " $\alpha$ " un coefficient multiplicateur qui dépend principalement de la symétrie du système ( $0,8 < \alpha < 2$ , voir partie 3.2.4), " $V_T$ " la tension au point d'inflexion (TVS), " $\varphi_0$ " la hauteur de barrière et " $e$ " la charge de l'électron.

$$e \cdot V_T = \alpha \cdot \varphi_0.$$

**Equation 3**

Nous pouvons donc relier " $V_T$ " à " $\varphi_0$ ". De plus dans le cas des jonctions moléculaires (avec des molécules de type chaîne alkyle), en supposant un transport par trou nous avons :  $eV_T \cong |\varepsilon_F - \varepsilon_H|$ , et en mesurant " $\varepsilon_H$ " (énergie de l'orbitale moléculaire HOMO de la SAM) par UPS *Beebe et al.*<sup>5</sup> obtiennent :

$$eV_T \cong |\varepsilon_F - \varepsilon_H| = 0,83 - 0,75$$

Donc " $V_T$ " semble bien dépendre de la structure électronique des molécules dans la jonction. Mais nous avons besoin d'une analyse théorique plus détaillée. Plusieurs articles théoriques que nous allons détailler maintenant se proposent d'expliquer l'origine physique de " $V_T$ ", ainsi que de calculer la valeur du paramètre " $\alpha$ ".

### 3.2.3 Modèle moléculaire

Plusieurs approches théoriques ont été utilisées pour prédire les résultats du TVS. C'est l'expérience de *Beebe et al.*<sup>5</sup> qui était principalement prise comme référence pour évaluer les différentes approches théoriques. Pour rappel *Beebe et al.* ont observé pour des molécules alkylthiol une invariance de " $V_T$ " avec l'épaisseur (" $s$ ") de la barrière de potentiel (" $\varepsilon_H$ " constant) et une variation linéaire de " $V_T$ " en fonction de " $\varphi_0$ ".



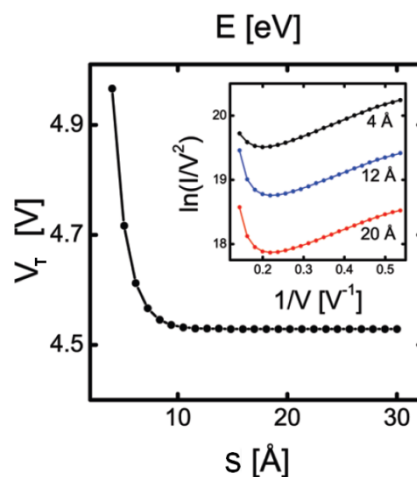
C'est *Huisman et al.*<sup>59</sup> en 2009 qui ont publié une première approche théorique, basée sur le "modèle de Stratton"<sup>60</sup>. Cette approche permet d'obtenir l'**Equation 4** qui montre une dépendance de " $V_T$ " en fonction de " $s$ " et une variation de " $V_T$ " proportionnelle à  $\sqrt{\varphi_0}$  et non à " $\varphi_0$ ". Ils ont délaissé cette approche théorique car ils n'arrivaient pas à retrouver avec ce modèle analytique simple les observations expérimentales de *Beebe et al.*<sup>5</sup>.

*Huisman et al.*<sup>59</sup> ont ensuite utilisé le modèle théorique de Simmons sans potentiel image, puis avec le potentiel image. Ces modèles n'ont pas permis l'un comme l'autre de retrouver l'invariance du " $V_T$ " en fonction de " $s$ ". Nous pouvons en conclure que les modèles "tunnel" (Stratton, Simmon) ne sont pas adaptés aux jonctions moléculaires car ils n'arrivent pas à prédire l'indépendance de " $V_T$ " en fonction de " $s$ ".

$$V_T = \frac{2\hbar}{e\sqrt{m}} \frac{\sqrt{2\varphi_0}}{s} \quad \text{Équation 4}$$

Avec : " $m$ " la masse de l'électron et " $\varphi_0$ " : Hauteur de barrière.

C'est avec le quatrième modèle de "transport cohérent via une orbitale moléculaire" que cette invariance de " $V_T$ " en fonction de " $s$ " fut trouvée, voir la **Figure 19**. Ce modèle utilise l'approche cohérente de Landauer, qui décrit le courant à travers une jonction avec une fonction de transmission " $T(E)$ ", qui dépend de l'énergie, voir **Equation 5**. Cela permet d'obtenir l'expression du courant au travers de la barrière, **Equation 6**, celle-ci permettant de remonter aux valeurs de " $V_T$ ".



**Figure 19 :** " $V_T$ " en fonction de l'épaisseur. Courbes obtenues avec le modèle moléculaire, extrait de l'article<sup>59</sup>.

$$T(E, s) = \frac{1}{\frac{1}{4\eta(1-\eta)} + \left(\frac{E-\varepsilon}{E_F-\varepsilon}\right)^2 e^{\beta s}} \quad \text{Équation 5}$$

Avec : " $\eta$ " facteur de symétrie allant de 0 à 1 (0,5 pour une jonction parfaitement symétrique, et 0 ou 1 pour une jonction complètement asymétrique), " $\varepsilon$ " : l'énergie du niveau HOMO ou LUMO de la SAM et " $E_F$ " l'énergie de Fermi des électrodes.

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) [f_1(E) - f_2(E)] dE_x \quad \text{Équation 6}$$

Avec un " $\beta$ " constante qui dépend de la molécule<sup>59</sup>, " $h$ " la constante de Planck, " $T(E)$ " la fonction de transition et " $f_1(E)$ ", " $f_2(E)$ " les fonctions de Fermi pour les électrodes 1 et 2.

Nous voyons sur la **Figure 19**, que le " $V_T$ " calculé grâce aux **Equations 5 et 6** est invariant en fonction de l'épaisseur " $s$ " de la monocouche pour des valeurs d'épaisseurs supérieures à 9 Å. Pour des valeurs plus faibles ( $s < 9$  Å), selon cette approche, les auteurs constatent une dépendance de " $V_T$ " par rapport à l'épaisseur. Or expérimentalement il n'y a peu de mesure disponible en dessous de 8-9 Å pour vérifier, car le greffage devient de moins bonne qualité avec les courtes molécules. A l'heure actuelle, cette approche théorique est la plus utilisée car elle explique en partie les résultats obtenus par TVS. Mais d'autres approches et études complémentaires s'y sont ajoutées.

### 3.2.4 L'influence de la symétrie/asymétrie de la jonction

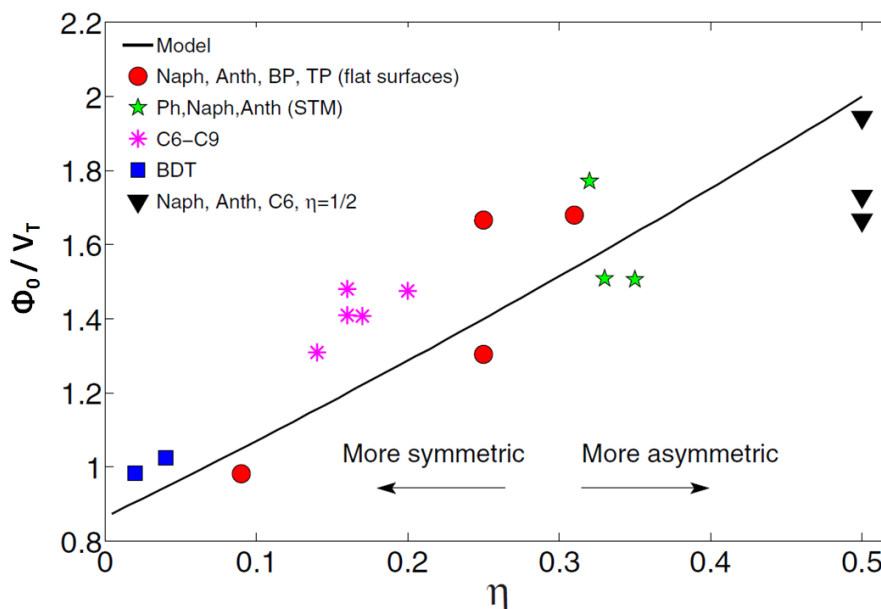


Figure 20 : Rapport  $\phi_0/V_T$  pour différentes molécules en fonction du facteur de symétrie " $\eta$ " ( $-0,5 < \eta < 0,5$ ) extrait de l'article<sup>61</sup>. Les symboles correspondent à des valeurs calculées par DFT et la ligne noire correspond au résultat obtenu des " $I(V)$ " calculés avec le modèle de Landauer + " $T(E)$ " décrit par une lorentzienne.

Néanmoins, pour *Huisman et al.* ce modèle moléculaire décrit **partie 3.2.3** a été utilisé en supposant la jonction symétrique ( $\eta=0$  selon la convention de *Chen et al.*). Dans la réalité, la jonction moléculaire peut être fortement asymétrique avec par exemple des métaux différents pour les électrodes inférieures et supérieures, des différences de couplage entre la molécule et les électrodes, etc...

Une jonction est considérée comme symétrique quand le potentiel se répartit de manière symétrique par rapport au centre de la molécule.

C'est en 2010 que *Chen et al.*<sup>62</sup> regardent l'influence de la symétrie sur la valeur de " $V_T$ ". Ils ont calculé théoriquement (par DFT) la variation de  $\frac{\varphi_0}{V_T}$  en fonction de " $\eta$ " pour plusieurs molécules mesurées par différents auteurs. Ainsi selon leurs calculs, voir la **Figure 20**, ils mettent en évidence que " $\alpha$ " (le coefficient multiplicateur,  $eV_T = \alpha \varphi_0$ ) varie en fonction de " $\eta$ ", de  $0,8 < \alpha < 2$ . Donc l'impact de la symétrie des jonctions sur les mesures du TVS n'est pas négligeable. Il faut connaître ce dernier pour remonter de manière plus fiable à la valeur de " $\varphi_0$ " à partir du " $V_T$ ".

Nous prendrons la même convention que Chen pour le facteur de symétrie  $\eta$  que nous allons renommer " $\gamma$ ". Nous avons donc " $\gamma$ " compris entre  $-0,5 < \gamma < 0,5$ , avec  $\gamma = 0$  quand le couplage des orbitales moléculaires entre les deux électrodes est symétrique et  $\gamma = -0,5$  ou  $0,5$  quand l'orbitale moléculaire est fortement couplée à une électrode ou à l'autre<sup>63;64;65;66</sup>.

Accéder expérimentalement à ce facteur de symétrie n'est pas toujours facile, c'est pour cela que *Baldea*<sup>63</sup> a proposé une approche théorique pour remonter à la valeur de ce facteur d'asymétrie en utilisant les valeurs " $V_{T+}$ " et " $V_{T-}$ " qui sont respectivement le " $V_T$ " pour les tensions positives et négatives. En effet " $V_{T+}$ " devrait être égale à " $-V_{T-}$ " pour une jonction symétrique. Mais pour une jonction asymétrique ce n'est pas le cas, nous avons :  $V_{T+} \neq -V_{T-}$ . *Bâldea* relie la valeur du facteur de symétrie " $\gamma$ " ( $-0,5 < \gamma < 0,5$ ) aux valeurs de " $V_{T+}$ " et " $V_{T-}$ " grâce à l'**Equation 7** :

$$\gamma = \frac{\text{sign}(\varphi_0)}{2} \frac{V_{T+} + V_{T-}}{\sqrt{V_{T+}^2 + 10|V_{T+}V_{T-}|/3 + V_{T-}^2}} \quad \text{Équation 7}$$

*Baldea*<sup>63</sup> propose aussi une équation qui utilise le même principe pour calculer  $\varepsilon_0 = |\varepsilon_L - \varepsilon_F|$  (avec " $\varepsilon_L$ " l'énergie de l'orbitale moléculaire LUMO de la SAM et " $\varepsilon_F$ " l'énergie de Fermi du métal) en tenant compte de la symétrie/asymétrie de la jonction à partir de " $V_{T+}$ " et " $V_{T-}$ ", voir l'**Equation 8**.

$$|\varepsilon_0| = 2 \frac{|V_{T+}V_{T-}|}{\sqrt{V_{T+}^2 + 10|V_{T+}V_{T-}|/3 + V_{T-}^2}} \quad \text{Équation 8}$$

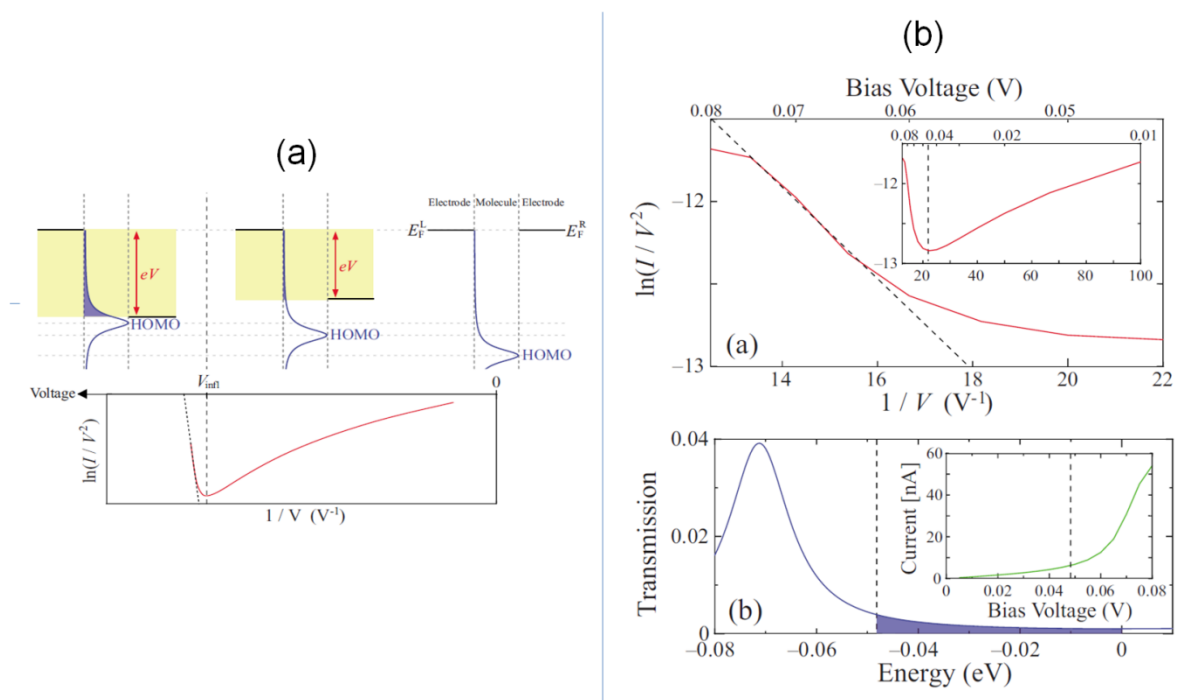
Avec " $\text{sign}(\varepsilon_0)$ " positif si conduction par le niveau LUMO et négatif si conduction par le niveau HOMO.

### 3.2.5 Forme de la distribution des densités d'état

Un approfondissement de la théorie de la TVS a été proposé par *Araidai et al.*<sup>67</sup>, ces auteurs proposant une analyse détaillée des " $I(V)$ " et de " $T(E)$ " sur deux systèmes différents. Le premier système est un phenyl-dithiol et le deuxième une chaîne linéaire d'atomes. Pour cela ils ont utilisé le modèle DFT et le modèle des liaisons fortes.

Dans le cas des liaisons fortes, ils ont constaté que le point d'inflexion " $V_T$ " apparaît quand la queue de la distribution des densités d'état (DoS) de l'orbitale moléculaire rentre dans la fenêtre d'énergie définie par la tension appliquée entre les deux électrodes, comme nous le voyons **Figure 21** sur le deuxième système (pour la chaîne linéaire d'atomes).

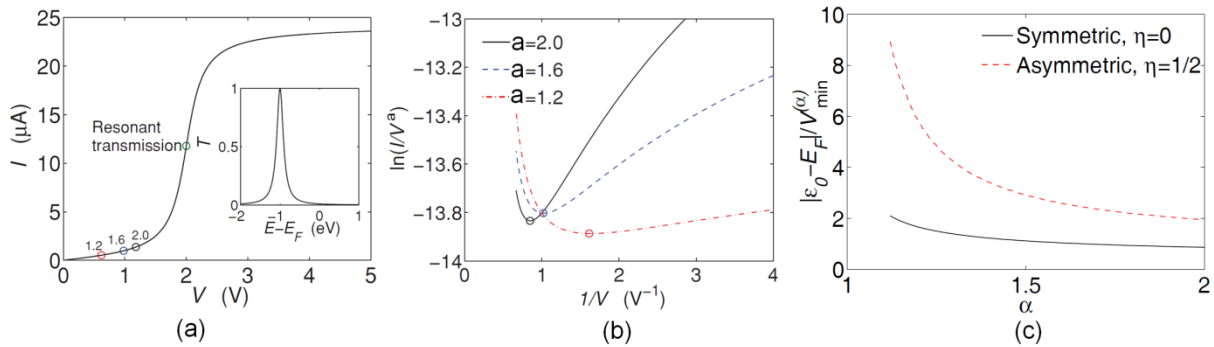
Donc pour conclure, la TVS nous permet si l'on connaît " $\gamma$ " de trouver grâce à la valeur du " $V_T$ " la position, non pas du sommet du pic de la HOMO ou de la LUMO, mais de la queue de celui-ci selon *Araidai et al.*<sup>67</sup>. Il faut donc aussi connaître la forme de la DoS pour remonter à une position plus précise de " $\varphi_0$ ".



**Figure 21 :**(a) Schéma du modèle d'Araidai expliquant leurs interprétations de l'inflexion de la courbe  $\ln(I/V^2)$  en fonction de " $1/V$ ". (b) Courbe  $\ln(I/V^2)$  en fonction de " $1/V$ " avec la présence de " $V_T$ " à  $\approx 0,05$  V et la courbe de transmission du pic HOMO correspondant avec la position du " $V_T$ " indiquée. Courbes extraites de l'article de *Araidai et al.*<sup>67</sup>.

### 3.2.6 Variante de la méthode de TVS

Une autre étude, celle de *Markussen et al.*<sup>62</sup>, montre que la représentation des données sous la forme d'une courbe  $\ln(I/V^2)$  en fonction de " $1/V$ " pour trouver le point d'inflexion peut-être améliorée, en prenant  $\ln(I/V^a)$  en fonction de " $1/V$ ", et en diminuant " $a$ ". Ces auteurs montrent que le point d'inflexion se décale vers des tensions plus faibles quand " $a$ " diminue. Ceci permet d'obtenir un " $V_T$ " pour des tensions plus faibles appliquées sur la jonction, ce qui représente un avantage quand la jonction est détruite (claquage) avant d'atteindre " $V_T$ ". Ce n'est généralement pas notre cas dans les jonctions étudiées ici. Les auteurs donnent un exemple théorique pour  $a = 2$  ; 1,6 et 1,2 (voir la **Figure 22**). Ce décalage de " $V_T$ " avec la variation de " $a$ " est un effet de l'asymétrie de la jonction ce qui implique pour une jonction symétrie un décalage du " $V_T$ " beaucoup plus faible, voir **Figure 22.c**. De plus en s'appuyant sur des calculs de DFT, *Markussen et al.* ont proposé des équations pour relier " $\varphi_0$ " " $V_T$ " et " $\gamma$ " en fonction de " $a$ ", voir **Equation 9**.



**Figure 22 :** (a) Courbe " $I(V)$ " théorique pour une jonction symétrique. (b) trois courbes  $\ln(I/V^a)$  en fonction " $1/V$ " (issue de la courbe " $I(V)$ " présente en "a") pour différents " $a$ ". (c) courbe  $\frac{\varphi_0}{eV_T^a}$  en fonction de " $a$ " pour une jonction symétrique et asymétrique.

$$\frac{\varphi_0}{eV_T} = 2,3\gamma + 0,85 \quad (a = 2) \text{ et } \frac{\varphi_0}{eV_T} = 3,7\gamma + 1,1 \quad (a = 1,5)$$

Équation 9

## 3.3 Bibliographie - mesures électriques

De nombreuses mesures sur les jonctions moléculaires à base de SAMs alkyles ont été répertoriées dans la littérature. Nous allons présenter ci-dessous, à titre de comparaison, celles concernant les jonctions similaires à celles que nous allons utiliser (voir **chapitres 5** et **6**). Nous avons adopté la notation suivante pour représenter les jonctions moléculaires utilisées lors de ces mesures. La forme sera "électrode inférieure"-"(SAM)"-"électrode supérieure", en utilisant des symboles particuliers entre ces trois éléments pour caractériser le type de contact:

1) "-" pour un contact chimisorbé (liaison covalente entre la molécule et l'électrode)

2) "/" pour un contact non covalent faible (liaison Van Der Waals, électrode contactée mécaniquement sur une SAM)

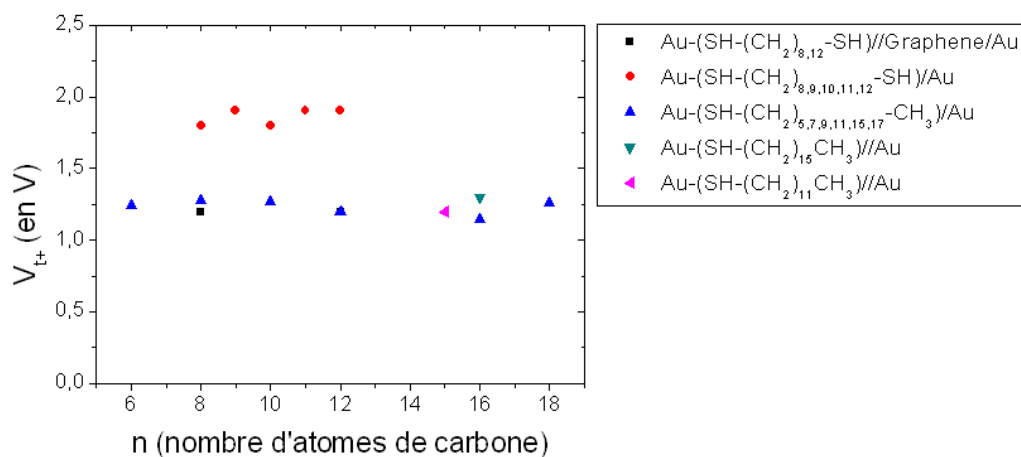
3) "/" pour une interface entre deux matériaux de forte affinité (par exemple Si et son oxyde SiO<sub>2</sub> donne Si/SiO<sub>2</sub>)

Par exemple, une molécule de butane-thiol greffée sur une surface d'or (lien chimisorbé) avec une pointe d'or posée sur la SAM (contact mécanique pour l'électrode supérieure) se note :  $Au - (S - (CH_2)_3 - CH_3) // Au$ .

Ci-dessous sont recensées les données bibliographiques sur les mesures électriques mesurées sur les jonctions moléculaires utilisant la TVS sur des molécules alkylthiol et alkyldithiol.

Jonctions	n	Mesures	Ref
$Au - (SH - (CH_2)_n - SH) // Graphene / Au$	8 12	$V_{T+}: 1.2V$ $V_{T+}: 1.2V$	<sup>68</sup>
$Au - (SH - (CH_2)_n - SH) - Au$	8 9 10 11 12	$V_{T+}: 1.8V$ $V_{T+}: 1.9V$ $V_{T+}: 1.8V$ $V_{T+}: 1.9V$ $V_{T+}: 1.9V$	<sup>4</sup>
$Au - (SH - (CH_2)_{n-1} - CH_3) // Au_{tip}$	6 8 10 12 16 18	$V_{T+}: 1.2V$ $V_{T+}: 1.24V$ $V_{T+}: 1.28V$ $V_{T+}: 1.2V$ $V_{T+}: 1.15V$ $V_{T+}: 1.26V$	<sup>5</sup>
$Au - (SH - (CH_2)_{n-1} - CH_3) // Au_{tip}$	16	$V_{T+}: 1.3V$	<sup>7</sup>
$Au - (SH - (CH_2)_{n-1} - CH_3) // Au_{tip}$	12	$V_{T+}: 1.2V$	<sup>69</sup>

**Tableau 3 : Résumé des mesures électriques sur les jonctions métal/SAM/métal pour les molécules alkylthiol et alkyldithiol.**



**Figure 23 : Valeurs de TVS relevées dans la bibliographie pour les tensions positives pour les alkythiols et alkyldithiols du tableau 1.**

C'est dans ce contexte que nous allons étudier trois types de molécules différentes avec une série de techniques pour former l'électrode supérieure (voir **chapitres 5 et 6**). Nous utiliserons pour chaque type de jonction des techniques de fabrication et des mesures électriques identiques, et pour les mêmes molécules un procédé de greffage identique. Cela nous permettra de combler les vides dans les données bibliographiques et de pouvoir faire des comparaisons entre molécules et jonctions dans de meilleures conditions. Notre but, est de faire des mesures TVS sur l'ensemble des jonctions moléculaires formées, de comparer par rapport aux valeurs de la bibliographie présentées plus haut, de définir le domaine de validité de la méthode TVS et de proposer le cas échéant des corrections à apporter. Nous allons donc voir dans la partie suivante la fabrication et la caractérisation des SAMs et plus largement des jonctions moléculaires réalisées.





Deuxième partie

Fabrication et caractérisations  
structurales des jonctions  
moléculaires

## Chapitre 4

# Techniques de caractérisations structurales des SAMs

---

Dans ce chapitre nous allons voir les principaux outils d'analyse utilisés pour caractériser les SAMs synthétisées, afin de connaître la qualité structurale de ces SAMs au travers de deux paramètres importants : la densité de molécules au sein de ces SAMs (estimée par une mesure des angles de contact et par AFM) et l'épaisseur de la SAM (par éllipsométrie).

## 4.1 Mesure de l'angle de contact

### 4.1.1 Intérêt de l'angle de contact

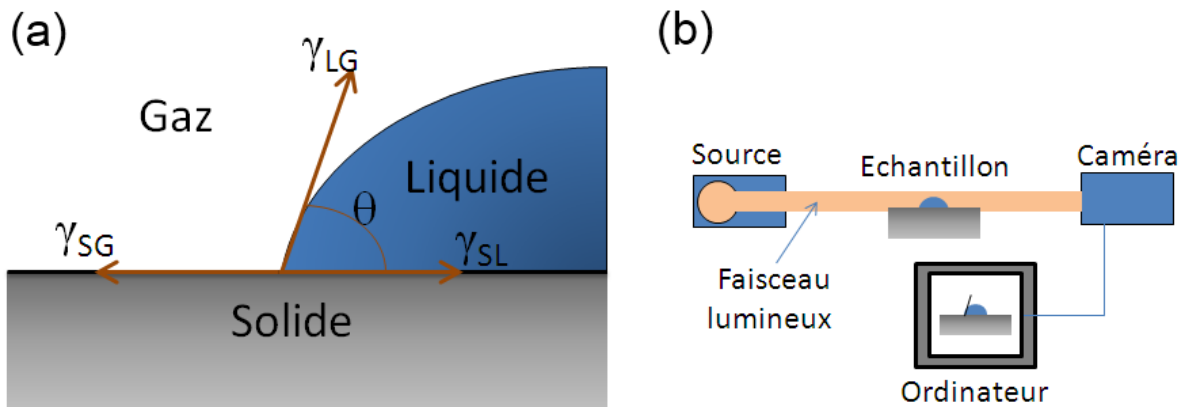
C'est la première mesure effectuée après le greffage d'une SAM, elle permet de connaître l'énergie libre de surface, qui varie selon le groupement terminal (ou de queue) de la molécule utilisée pour former les SAMs. L'angle de contact varie aussi en fonction de la densité de la SAM, car moins il y a de molécules greffées sur la surface, moins l'influence des groupements terminaux de la molécule sera forte sur l'angle de contact<sup>38, 70</sup>. C'est un bon indicateur de la densité de la SAM.

### 4.1.2 Principe

L'interface entre deux milieux est caractérisée par une énergie appelée "la tension interfaciale" ou "énergie libre de surface". Cette énergie dépend de la composition et des propriétés des matériaux qui constituent cette interface. Les interactions en volume et en surface d'un matériau sont différentes, en surface l'environnement des molécules change, elles ont moins de voisins, donc moins d'interactions. Pour compenser ce manque d'interactions il faut fournir un travail supplémentaire pour augmenter l'aire de l'interface de  $A_{ij}$  :  $\Delta W_{ij} = \gamma_{ij} \Delta A_{ij}$ , où " $\gamma_{ij}$ " est la tension interfaciale entre le milieu "i" et "j" exprimée en  $nN/m$  ou en  $mJ/m^2$ . C'est ainsi qu'une interface va toujours chercher à minimiser son énergie et va privilégier les interfaces possédant le plus faible " $\gamma_{ij}$ " possible, cela va conditionner la forme de ces matériaux (surtout pour les liquides)<sup>71</sup>.

Pour connaître l'énergie de surface, il suffit de déposer une goutte de liquide et d'étudier sa forme, car la forme va dépendre des différentes énergies interfaciales présentes : solide/liquide " $\gamma_{SL}$ ", solide/gaz " $\gamma_{SG}$ " et liquide/gaz " $\gamma_{LG}$ ", voir **Figure 24.a**. L'énergie libre de la surface solide avec le gaz (ici la SAM) " $\gamma_{SG}$ " est supposée égale à la tension interfaciale du solide " $\gamma_S$ ". Or rigoureusement, cette tension interfaciale du solide " $\gamma_S$ " et la tension interfaciale entre le solide et le gaz " $\gamma_{SG}$ " que nous avons vu plus haut sont différentes<sup>72</sup>:  $\gamma_S = \gamma_{SG} + \pi_{esg}$ , où  $\pi_{esg}$  est la pression d'équilibre du film, qui est toujours positive, et négligeable pour les solides apolaires, ce qui sera toujours notre cas. Donc, nous pouvons assimiler " $\gamma_{SG}$ " à " $\gamma_S$ ". Même raisonnement pour l'interface liquide/gaz avec les liquides apolaires, nous pourrions assimiler " $\gamma_{LG}$ " à " $\gamma_L$ ".

Nous allons pouvoir utiliser l'équation de Young pour relier ces différentes tensions interfaciales :  $\cos(\vartheta) = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$ , sachant que " $\gamma_L$ " peut être trouvé dans les Handbooks<sup>73</sup>, " $\vartheta$ " est l'angle de contact que nous mesurons, angle déterminé en traçant la tangente à la goutte au point de contact avec la surface du solide, voir **Figure 24.a**. Il ne nous reste plus que " $\gamma_{SL}$ " à trouver, or nous pouvons l'estimer en utilisant la forme d'interaction dispersive de London (en  $\frac{1}{r^6}$ ), ce qui permet de l'exprimer en fonction des autres paramètres :  $\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2\sqrt{\gamma_L\gamma_S}$ <sup>72</sup>.



**Figure 24 :** (a) Bilan des tensions interfaciales sur une goutte d'un liquide déposée sur une surface et définition de l'angle de contact " $\theta$ ". (b) Schéma de principe de mesure de l'angle de contact.

### 4.1.3 Méthode de mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact est simple, rapide de mise en œuvre et non destructive. Il suffit de déposer délicatement une goutte de quelques dizaines de microlitre (de l'eau DI dans notre cas) sur la surface à caractériser à l'aide d'une seringue, d'éclairer la goutte formée avec un faisceau lumineux parallèle à la surface, et de placer une caméra de l'autre côté pour récupérer son ombre et pouvoir déterminer l'angle géométriquement par ordinateur avec un logiciel d'analyse d'image, voir **Figure 24.b**. Cette mesure est toujours

faite plusieurs fois en différents endroits de l'échantillon. Le **Tableau 1 partie 2.2** donne l'angle de contact pour une monocouche bien dense en fonction du groupement terminal de la molécule greffée. L'appareil utilisé pour la mesure est un DIGIDROP de GBX France dont l'incertitude sur l'angle est de  $\pm 2^\circ$ . Ces mesures sont toujours effectuées en salle blanche (ISO 6 à 20% d'humidité relative et à une température de 22°C).

## 4.2 Mesure d'épaisseur par éllipsométrie

### 4.2.1 Intérêt

L'éllipsométrie est la deuxième mesure effectuée systématiquement après la formation de la SAM, elle permet d'obtenir l'épaisseur du film mince à partir de quelques angströms, grâce à la mesure du changement de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface. Il faut pour cette mesure, connaître l'indice de réfraction du film et avoir fait la mesure par éllipsométrie de référence (sans le film) du substrat (ou connaître les propriétés optiques exactes du substrat). Les valeurs de l'indice de réfraction pour les SAMs étant connues (voir **partie 4.2.3**), nous pouvons utiliser cette technique, qui va nous servir à deux niveaux :

**(i)** pour estimer la densité de molécules de la SAM greffée : une SAM peu dense en molécule est souvent désorganisée, et son épaisseur est inférieure à la même couche parfaitement dense et organisée.

**(ii)** pour connaître la largeur de la barrière de potentiel, lorsque nous utilisons cette SAM pour former une barrière tunnel (voir **partie 3.1.2**).

### 4.2.2 Principe

L'éllipsomètre utilisé est un UVISEL (de HoribaJobin Yvon) qui est constitué d'une source lumineuse dont le spectre est compris entre 2 et 4,5 eV (300 – 750 nm). Le faisceau de lumière est envoyé avec un angle d'incidence de 20° sur la surface que nous voulons analyser. Ce faisceau traverse un polariseur (fixé à 45°) avant la réflexion, qui polarise ce faisceau de manière rectiligne. Ce faisceau va se réfléchir sur la surface, traverser la SAM, puis revenir sur un compensateur et enfin sur un analyseur. La traversée de la SAM va changer la polarisation du faisceau en une polarisation elliptique, qui dépend de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de cette SAM, ainsi que du substrat sur lequel elle est greffée. Le compensateur convertit de nouveau le faisceau en polarisation plane, afin de pouvoir l'étudier avec l'analyseur. L'analyseur détermine l'angle de rotation de la polarisation, et ceci pour chaque longueur d'onde, voir **Figure 25**.

Grâce au logiciel DeltaPsi 2, nous analysons les spectres mesurés. Il permet, connaissant l'indice de réfraction de la SAM (voir **partie 2.2**) et le spectre de référence du substrat utilisé, de remonter par régression linéaire à l'épaisseur du film mince (la SAM) à l'aide d'un modèle de films minces déposés sur un substrat.

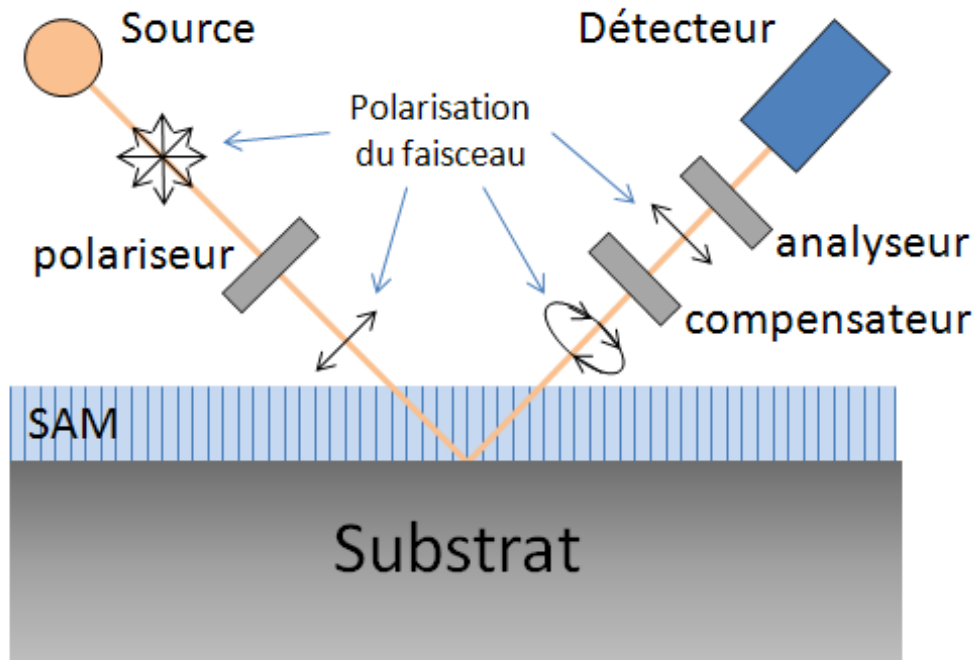


Figure 25 : Schéma de principe de l'ellipsométrie.

### 4.2.3 Méthode de mesure

Une première mesure de spectre (la référence) est réalisée juste avant le greffage de la molécule, puis une seconde mesure est réalisée au même endroit après le greffage. Deux séries de mesures sont réalisées par échantillon, à des endroits différents pour vérifier l'homogénéité de la SAM.

L'indice de réfraction utilisé est toujours pris égal à 1,5 pour les chaînes alkyles. L'indice des SAMs reste toujours proche de cette valeur (voir **partie 2.2**) et les variations de celui-ci n'augmentent pas significativement la valeur de l'épaisseur. En effet, une variation d'indice de réfraction de 1,5 à 1,45 donne une erreur inférieure à 1 Å pour une épaisseur de 30 Å. L'incertitude globale sur les mesures d'ellipsométrie réalisées est estimée à  $\pm 1$  Å.

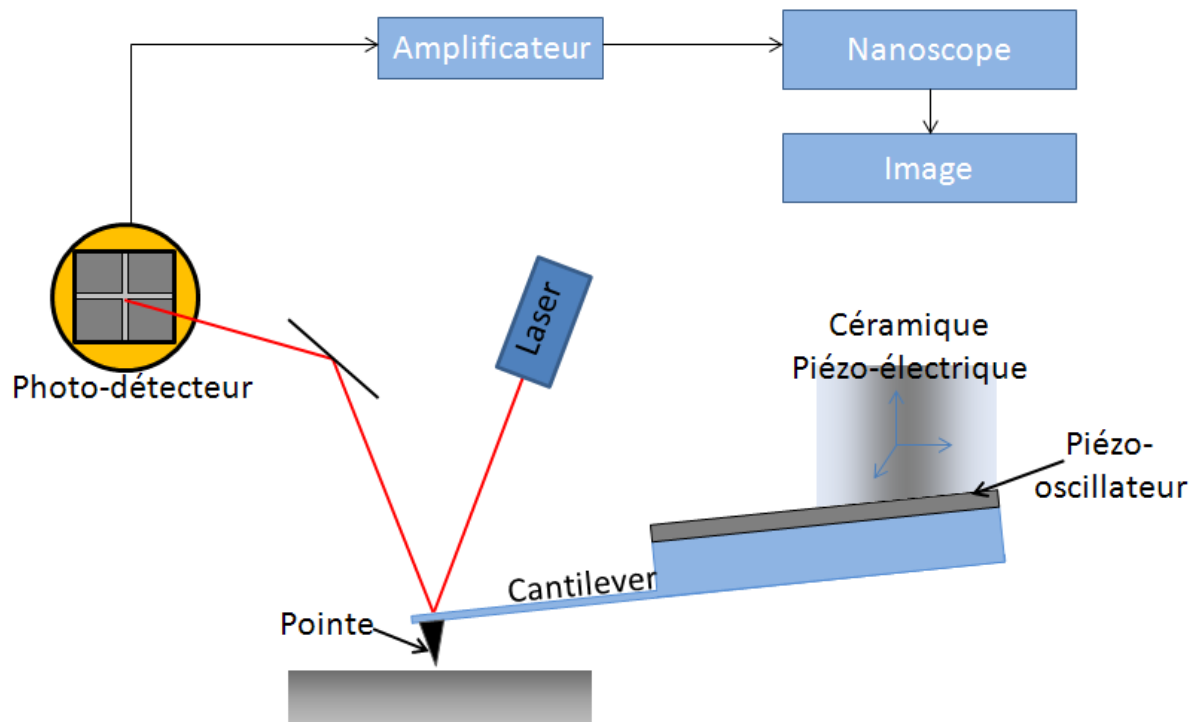
## 4.3 *Atomic force microscopy*

### 4.3.1 Intérêt

Dans un premier temps nous avons utilisé l'AFM (Atomic Force Microscopy) pour étudier la topographie de la surface sur laquelle la SAM a été greffée. Cet outil permet d'obtenir une image topographique (de quelques  $\mu m^2$ ) qui nous renseigne sur la rugosité de surface, la taille des terrasses pour les substrats d'or (pour le greffage des thiols, voir **partie 5.1.1**) et la densité de poussières à la surface. La rugosité du substrat étant le paramètre qui nous intéresse le plus, comme nous allons étudier des monocouches très fines de 1 à 2 *nm* d'épaisseur, il faut limiter cette rugosité au maximum. Nous avons utilisé cette technique d'AFM pour mesurer la rugosité du substrat d'or en fonction de différents paramètres (par exemple traitement chimique eau régale, voir **partie 5.1**) afin de trouver le substrat d'or le moins rugueux possible pour le greffage des molécules thiolées.

### 4.3.2 Principe

L'AFM est un microscope basé sur l'interaction entre une pointe et une surface. Cette pointe très fine avec un rayon de courbure de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, vient balayer la surface. Grâce à l'interaction entre cette pointe et la surface, nous pouvons obtenir la topographie de la surface avec une très bonne résolution, jusqu'à une résolution atomique dans certaines conditions. Le principe de fonctionnement général est présenté à la **Figure 26**.



**Figure 26 : Schéma de principe de l'AFM utilisé.**

L'AFM sur lequel nous avons travaillé (un dimension 3100 de Veeco), présente deux tubes piézo-électriques qui permettent de déplacer la pointe dans le plan de l'échantillon pour pouvoir scanner la surface. Quand la pointe se rapproche à très faible distance de la surface, les atomes qui se trouvent à son extrémité sont attirés par ceux de la surface et la pointe ressent une force d'attraction (de type : Van der Waals). Quand la pointe est trop proche de la surface, les atomes de la surface et de l'extrémité de la pointe se repoussent du fait de la répulsion électrostatique. La pointe est montée sur un cantilever très sensible qui se déforme sous l'effet de ces forces, déformations mesurées à l'aide d'un laser qui se réfléchit sur le cantilever et arrive sur un photo-détecteur, voir **Figure 26**. C'est en mesurant les déformations du cantilever provoquées par ces forces que nous parvenons à connaître la topographie de la surface.

Il existe plusieurs modes de mesure pour l'AFM. Celui que nous avons utilisé en premier s'appelle le mode "Tapping". Il consiste à faire osciller la pointe près de la surface à une fréquence de l'ordre du *kHz*, et à mesurer grâce au système laser et un photo-détecteur les variations d'amplitudes de ces oscillations pour remonter à la topographie de la surface, variations dues aux interactions citées plus haut.

Nous avons aussi utilisé le mode contact et C-AFM pour effectuer des mesures électriques. Nous verrons ces deux modes en détail à la **partie 5.3.2**.

Il existe aussi de nombreuses autres interactions parasites entre la pointe et la surface : les forces capillaires (de l'eau présente en surface), des déformations élastiques et plastiques de l'échantillon dues aux interactions avec la pointe, la force de friction, etc...<sup>74</sup>.

### 4.3.3 Méthode de mesure

Pour les mesures de rugosité, des images de  $2 \times 2 \mu m$  ont été réalisées en différents endroits avec une résolution de  $512 \times 512 \text{ pixels}$  en mode « tapping », une fréquence de balayage à  $1 \text{ Hz}$  et une pointe en Silicium MikroMasch (NSC15/AIBS). L'AFM utilisé est un "Dimension 3100" de Veeco et le logiciel de contrôle est le "Nanoscope v5.3" de Veeco. Les mesures sont réalisées dans une salle climatisée à  $22^\circ C$  et l'enceinte de l'AFM et sous flux d'azote sec durant la mesure.



## Chapitre 5

# Fabrication des jonctions à base d'alkylthiol et d'alkyldithiol

Dans ce chapitre nous allons présenter la réalisation des différentes jonctions moléculaires que nous avons étudiées avec les molécules alkylthiol et alkyldithiol. Les caractéristiques électriques sur ces jonctions seront présentées aux **chapitres 7 et 8**.

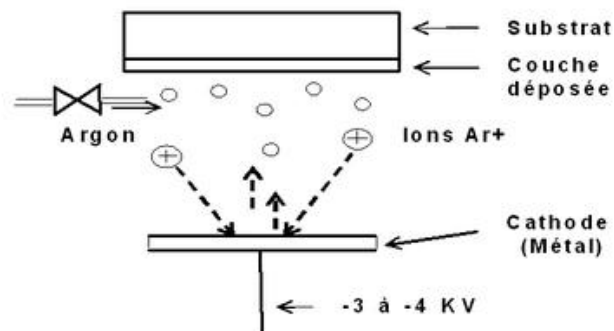
### 5.1 Réalisation du substrat : l'électrode inférieure

#### 5.1.1 Technique de dépôt

Comme nous l'avons vu dans le **chapitre 2**, le groupement de tête des molécules d'alkylthiol et d'alkyldithiol est un thiol (-SH), groupement qui a une forte affinité avec certains métaux, notamment l'or (comme détaillé à la **partie 2.1.2**). Nous avons choisi d'utiliser de l'or comme substrat pour le greffage des SAMs, car l'or est connu en micro-électronique pour faire de bons contacts électriques, et contrairement à de nombreux autres métaux il ne s'oxyde pas facilement. Pour former ce substrat en or, qui sert d'électrode inférieure dans la jonction moléculaire, nous déposons une couche mince d'or d'environ 100 nm d'épaisseur sur un wafer de silicium grâce à une méthode de dépôt physique (pulvérisation ou évaporation). La rugosité de la surface sur laquelle se greffent les molécules a un rôle très important : elle doit être la plus faible possible pour obtenir une SAM de bonne qualité (voir **chapitre 2**). Nous avons choisi comme substrat un wafer de silicium, qui permet d'avoir une surface de départ avec une très faible rugosité. Nous avons effectué une mesure de la rugosité d'un wafer de silicium après 5 min de nettoyage ultrason avec de l'isopropanol, puis 5 min avec de l'acétone et nous avons obtenu 0,12 nm de rugosité RMS moyenne pour une zone de 2x2 µm par AFM (voir **partie 4.3**). Le wafer initial peu rugueux (rugosité RMS de l'ordre de 0,2 nm) permet de limiter la rugosité finale de la couche d'or de 100 nm qui sera déposée au-dessus. Pour cela, nous avons testé deux méthodes différentes de dépôt de couche mince d'or:

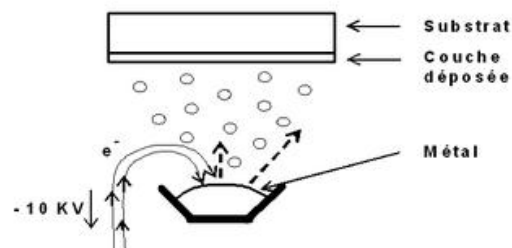
**La Pulvérisation cathodique** : pour cette technique l'échantillon est placé dans une enceinte sous vide (d'environ  $10^{-7}$  mbar) face à une cible constituée du métal que nous voulons déposer. Pour obtenir le dépôt, un faible flux d'argon est introduit dans l'enceinte ce qui forme une atmosphère raréfiée. Puis une différence de potentiel est appliquée entre cette cible (la cathode) et l'anode placée à l'arrière de l'échantillon afin de créer un plasma

froid composé d'ions, d'électrons, de photons et d'atomes. Les particules chargées positivement de ce plasma, sous l'influence du champ électrique, sont attirées par la cathode (la cible) et entrent en collision avec elle. Cette collision provoque la pulvérisation des atomes de la cible, ce qui forme un nuage de particules métalliques neutres qui viennent se condenser sur l'échantillon, voir **Figure 27**.



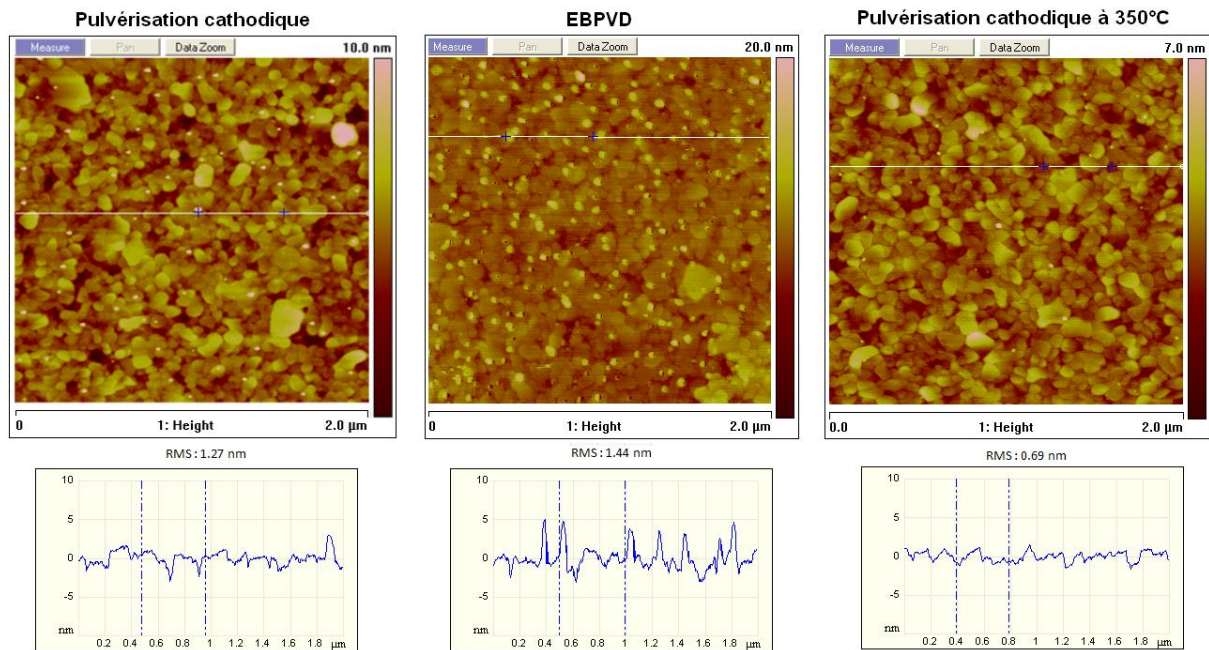
**Figure 27 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.**

**L'évaporation par canon à électrons** : en anglais l'EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) se passe aussi dans une enceinte sous vide dans laquelle nous plaçons l'échantillon en face de la cible, un creuset qui contient le métal que nous voulons déposer. Pour l'EBPVD, le dépôt se fait en bombardant la cible avec un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène, ce qui provoque la vaporisation des atomes de cette cible. Le gaz ainsi formé vient recouvrir toute l'enceinte, dont l'échantillon, d'une couche mince du matériau placé dans le creuset, voir **Figure 28**.



**Figure 28 : Schéma de principe de l'évaporation par canon à électrons.**

Entre ces deux techniques de dépôt, l'avantage du système de dépôt par pulvérisation cathodique auquel nous avons accès est de pouvoir chauffer l'échantillon, ce qui n'est pas possible avec notre équipement EBPVD. Nous avons donc effectué un test pour évaluer les rugosités obtenues par les différentes techniques de dépôt : un dépôt par EBPVD, un dépôt non chauffé par pulvérisation cathodique et un dépôt par pulvérisation cathodique sur un substrat chauffé à  $350^{\circ}\text{C}$  comme dans les travaux de *Twardowski et al.*<sup>75</sup>.



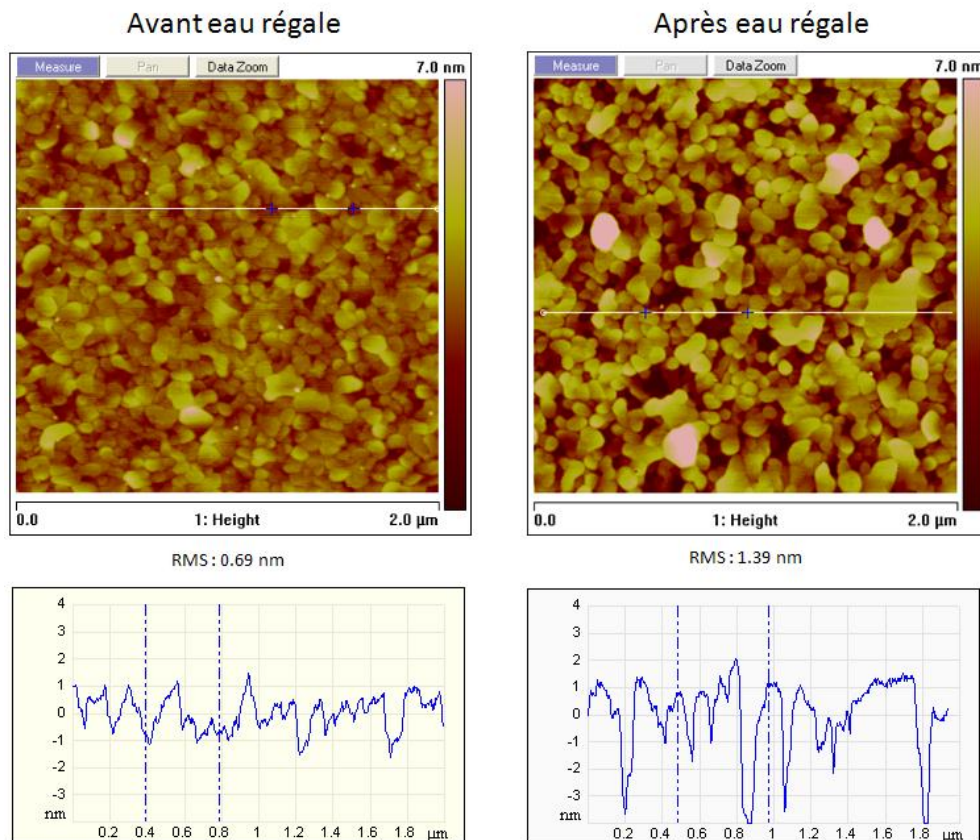
**Figure 29** : Images  $2 \times 2 \mu\text{m}$  de la topographie par AFM de la surface d'or déposée par trois méthodes différentes : pulvérisation cathodique, pulvérisation cathodique @  $350^\circ\text{C}$  et EBPVD. Avec pour chaque image un profil associé à la ligne présente sur l'image topographique.

Méthode de dépôt pour les couches Ti/Au	Température du substrat lors du dépôt	Rugosité RMS obtenue
Pulvérisation cathodique	non contrôlée	1,08 à 1,27 nm
Pulvérisation cathodique	maintenue à $350^\circ\text{C}$	0,69 à 0,88 nm
EBPVD	maintenue à $20^\circ\text{C}$	1,26 à 1,44 nm

**Tableau 4** : Mesure de la rugosité par AFM pour les différentes méthodes de dépôt. Les dépôts sont réalisés sur un wafer de silicium :  $10 \text{ nm}$  de Ti (couche d'accroche) et de  $100 \text{ nm}$  d'Au @  $1 \text{ \AA}/\text{s}$ .

Selon les mesures faites par AFM, voir **Figure 29**, c'est le dépôt d'or par pulvérisation cathodique à  $350^\circ\text{C}$  qui donne la plus faible rugosité ( $0,69 \text{ nm}$ ) et également une topographie moins « accidentée » (voir **Figure 29**). Le fait de chauffer l'échantillon pendant le dépôt donne plus d'énergie thermique aux atomes, ce qui augmente le phénomène de diffusion atomique et donc la migration des atomes sur la surface, ce qui permet aux atomes de mieux s'organiser<sup>75</sup>. Nous allons donc utiliser cette technique de dépôt pour tous les greffages de thiol.

Nous avons essayé de diminuer cette rugosité grâce à un traitement chimique à l'eau régale, comme dans l'article de *Twardowski et al.*<sup>75</sup>. L'eau régale est un mélange de  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$  selon les proportions 3:1:16 dans lequel on immerge notre échantillon pendant 1 à 5 min, échantillon que nous rinçons ensuite à l'eau DI (10 sec) et à l'éthanol (10 sec), puis que nous séchons sous flux d'azote. Normalement ce procédé permet de diminuer la rugosité de l'or selon de *Twardowski et al.*<sup>75</sup>.



**Figure 30 : Topographie d'une surface d'or avant et après traitement à l'eau régale**

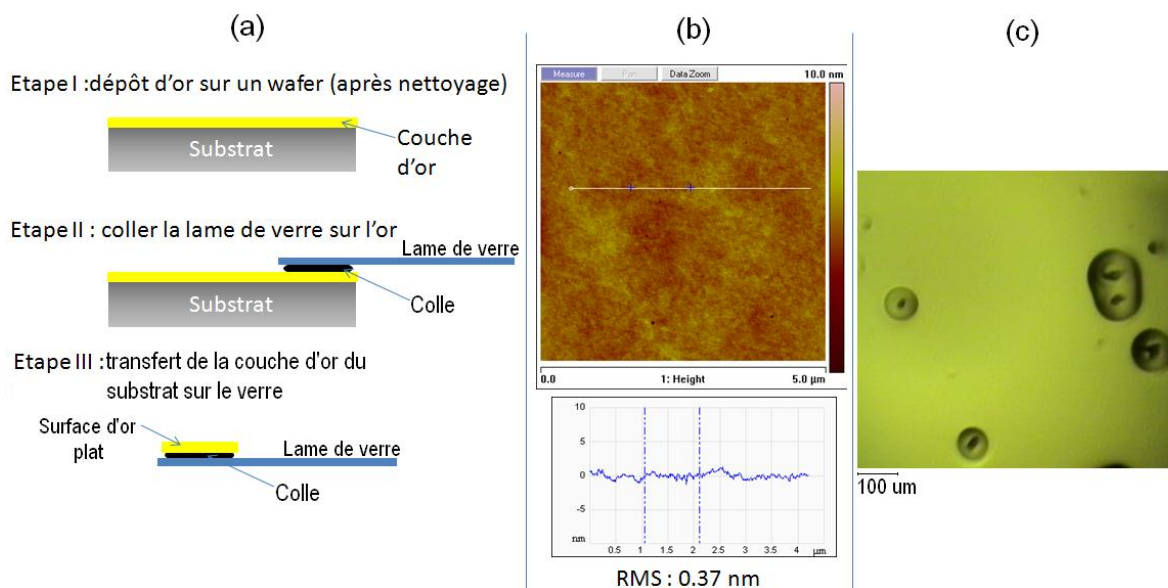
Dans notre cas cela a augmenté notre rugosité RMS de **0,7 nm** et nous voyons également que la topographie est plus « accidentée » après traitement à l'eau régale selon le profil AFM, voir **Figure 30**. Nous avons donc abandonné ce traitement chimique pour nos substrats.

### 5.1.2 L'or plat par "pelage"

L'or plat obtenu par "pelage" est une autre approche pour essayer d'obtenir une électrode inférieure en or avec la plus faible rugosité possible. Le principe de mise en œuvre est simple (voir l'article de Weiss *et al.*<sup>76</sup>). Il consiste à déposer par une technique de dépôt de film mince une couche d'or pouvant varier de 100 à 500 nm d'épaisseur sur un wafer de silicium sans couche d'accroche (en titane ou chrome), voir **Figure 31.a** étape 1. Ensuite nous venons récupérer la surface de cette couche d'or qui est en contact avec la surface du wafer de silicium et qui a la même rugosité que celle-ci (inférieure à 0,2 nm) en décollant le film d'or du wafer. Pour décoller ce film d'or, nous collons après le dépôt d'or, une lame de verre sur l'or (**Figure 31.a** étape 2). Après séchage de la colle, la lame de verre est décollée et le film d'or se sépare du wafer de silicium pour rester sur le verre, voir **Figure 31.a** étape 3. De cette manière la surface d'or exposée pour le greffage est celle qui était au contact avec la surface du wafer de silicium de faible rugosité.

Pour cette technique, nous avons dû optimiser plusieurs paramètres :

- Le nettoyage : le premier paramètre que nous avons ajusté fut le nettoyage du substrat avant le dépôt de l'or. Un substrat avec des impuretés sur la surface risque de réduire la qualité de la surface du film d'or pelé (pollution et augmentation de rugosité). De même nous avons constaté que certains nettoyages (piranha, UV ozone, nettoyage plasma oxygène) augmentent l'adhésion de l'or sur le silicium, ce qui empêche le décollage de l'or (étape 2): l'or reste sur le silicium et se décolle du verre. Nous avons fini par opter pour un nettoyage par ultra-son avec solvant (5 min isopropanol et 5 min acétone) qui offre un bon compromis entre la qualité de nettoyage et qui permet toujours de décoller l'or du wafer.
- L'épaisseur du film : le deuxième paramètre que nous avons ajusté fut l'épaisseur de la couche d'or: une couche trop fine se disloque lors du décollage et garde difficilement sa cohésion sur la lame de verre. Nous avons opté pour une épaisseur de 200 *nm*.
- La colle : le troisième paramètre que nous avons étudié est la colle utilisée pour coller l'or sur la lame de verre. Il faut une colle suffisamment forte pour transférer l'or sur la lame de verre. Il faut aussi que la colle soit suffisamment stable pour ne pas se déformer avec le temps (sur une échelle d'une semaine) et qu'elle soit capable de résister au greffage c'est-à-dire à un bain de solvant (éthanol) d'environ 48h. Toutes les colles fortes testées (notamment la Super Glue et les colles Araldite) suffisent pour décoller l'or du silicium sans difficulté après avoir trouvé les bons paramètres de séchage (au moins 48 h de séchage). La résistance au bain d'éthanol est plus compliquée: parmi les colles testées, une seule, la super glue, résiste correctement à ce bain (pendant 2h sans effet constaté au microscope optique), mais quand le bain se prolonge au-delà de 2-3 h, le film d'or finit aussi par se décomposer. De plus la stabilité dans le temps pose un problème, de nombreuses bulles apparaissant environ un jour après le greffage, voir **Figure 31.c**. Néanmoins, des mesures par C-AFM peuvent être effectuées entre les bulles, elles sont suffisamment espacées pour cette technique à très faible surface de contact, mais pas suffisamment pour les autres électrodes supérieures où la surface de contact est importante ( $\text{mm}^2$ ) (comme nous le verrons **partie 5.3**).

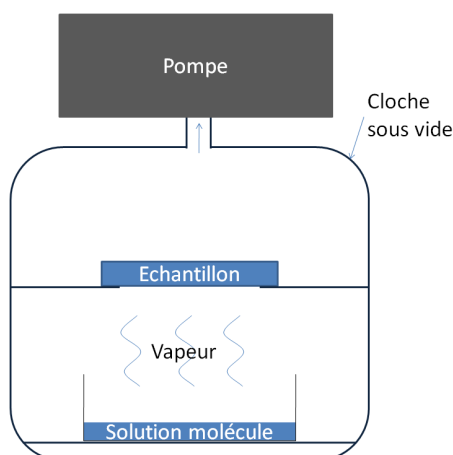


**Figure 31 : (a): Schéma de principe du « peeling ». (b) image topographique AFM de la surface d'or pelée. (c) Image optique de la surface d'or 1 jour après greffage.**

Après ces différents essais, nous avons réalisé des mesures de rugosité avec l'AFM sur la surface d'or après le "peeling" et avant le greffage, voir **Figure 31.b** et les rugosités RMS obtenues sont très faibles :  $0,37 \text{ nm}$ , bien inférieures à celles obtenues avec le procédé de pulvérisation cathodique à  $350^\circ\text{C}$  qui étaient de  $0,69 \text{ nm}$ . Cette technique a donc un réel intérêt pour diminuer la rugosité de la surface d'or.

Pour contourner le problème de la résistance au solvant de la colle pendant le greffage, nous avons essayé d'effectuer le greffage en phase gazeuse. Pour cela nous avons placé notre surface d'or pelée face à un récipient contenant les molécules, le tout sous cloche, et nous avons fait un vide de  $10^{-3} \text{ mbar}$  grâce à une pompe pour améliorer l'évaporation des molécules, voir **Figure 32**.

Les SAMs obtenues par greffage en phase gazeuse sont moins denses que celles obtenues en phase liquide, nous avons des angles de contact à l'eau  $\theta < 90^\circ$  contre  $108^\circ$  pour une SAM dense (voir **partie 2.2**) et des épaisseurs deux à trois fois plus faibles que les greffages en phase liquide. De plus, la température d'ébullition des molécules alkyles augmente avec la longueur de celles-ci et rend le greffage en phase gazeuse plus compliqué avec les longues molécules. Cette technique se trouve donc réservée aux molécules courtes (nombre d'atomes de carbone inférieur à 8 environ).



**Figure 32 : Schéma de l'expérience du greffage sous vide, le vide obtenu est de l'ordre de  $10^{-3} \text{ mbar}$  et le greffage dure 48h.**

Cette technique du « peeling » a été abandonnée, à cause du manque de stabilité au solvant du film collé, et malgré une rugosité RMS obtenue extrêmement faible (de l'ordre de  $0,37 \text{ nm}$  proche de la valeur de rugosité du substrat de  $0,12 \text{ nm}$ ). Nous utiliserons par la suite le dépôt par pulvérisation cathodique à  $350^\circ\text{C}$  qui permet d'avoir des surfaces d'or de faible rugosité et suffisamment résistantes au solvant pour former des SAMs à leurs surfaces.

### 5.1.3 Protocole expérimental retenu pour former l'électrode inférieure d'or par pulvérisation cathodique à $350^\circ\text{C}$

Voici le protocole final qui a été retenu pour fabriquer toutes les électrodes inférieures (ou substrat) pour les molécules d'alkylthiol et d'alkyldithiol étudiées :

#### Protocole pour former le substrat d'or pour les molécules avec une fonction thiol:

1<sup>er</sup> étape : nous partons d'un wafer de silicium 3" (de chez Siltronic), surface (1,0,0) et dopé au phosphore (dopage de type n) avec une résistivité de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ .

2<sup>ème</sup> étape : ce wafer est nettoyé à l'aide de deux bains d'ultra-son de 5 min chacun, le premier avec de l'isopropanol et le deuxième avec de l'acétone, avec un séchage sous flux d'azote après chaque bain.

3<sup>ème</sup> étape : le wafer est installé dans le bâti de dépôt pulvérisation cathodique, qui le place sous un vide de  $10^{-7} \text{ mbar}$  et le chauffe à  $350^\circ\text{C}$ . Cette étape se déroule en Salle Blanche sur un bâti de pulvérisation PULVE-DP 650 d'Alliance Concept.



4<sup>ème</sup> étape : une couche de 10 *nm* de titane (couche d'accrochage entre le silicium et l'or) puis la couche d'or de 100 *nm* d'or sont déposées par pulvérisation cathodique.

5<sup>ème</sup> étape : arrêt du chauffage et refroidissement sous vide pendant toute la nuit.

## 5.2 Greffage des SAMs

### 5.2.1 Première série

Le protocole de greffage de la première série est inspiré de la bibliographie<sup>77;78;79</sup>. Il correspond aux premiers tests réalisés de greffages des molécules alkylthiol (avec  $n=4, 6, 8, 12, 14, 16, 18$ ,  $n$  étant le nombre d'atomes de carbone de la molécule). Ce protocole est constitué de 3 étapes :

Nous partons de la surface d'or fabriquée selon le procédé vu ci-dessus (**partie 5.1.3**)

#### Protocole expérimental de greffage pour la première série

Le greffage est décomposé en 3 étapes successives à enchaîner rapidement :

1<sup>ère</sup> étape Le nettoyage du substrat: nous nettoyons la surface d'or fraîchement préparée grâce à un bain piranha (30 *min*) et un nettoyage UV ozone (10 *min*) (voir ci-dessous pour les protocoles du bain piranha et d'UV ozone). Ensuite nous effectuons la mesure de référence par éllipsométrie (voir détail **partie 4.2**).

2<sup>ème</sup> étape Le greffage: après ces nettoyages, nous plongeons la surface d'or dans la solution de greffage (molécule alkylthiol ou alkylldithiol dans de l'éthanol, à une concentration de  $10^{-3}M$  pendant 48h à température ambiante de 22°C).

3<sup>ème</sup> étape Rinçage: après le greffage, nous rinçons dans un bain sous ultra-son de 5 min dans de l'éthanol (pour enlever les molécules physisorbées à la surface et ne garder que les molécules chimisorbées sur le substrat).

Ensuite la SAM est caractérisée par éllipsométrie et angle de contact (voir **parties 4.1** et **4.2** pour les détails). Nous avons testé plusieurs variantes du protocole de greffage pour estimer l'influence de certains paramètres (nettoyage, préparation de la solution). Pour cela nous avons comparé les épaisseurs et les angles de contact mesurés sur la SAM avec et sans le paramètre testé, voir **Tableau 5**.



Molécule et nettoyage effectué	Paramètre testé	Valeur d'épaisseur et d'angle de contact		
		Avec le paramètre testé	Sans le paramètre testé la référence	Bibliographie <sup>51, 79</sup>
AlkylthiolC <sub>14</sub> Piranha et ozone	Nettoyage du substrat à l'Eau Régale pendant 5 min avant le greffage	34 Å	37,1 Å	23,4 Å
		111°	102°	110°
AlkylthiolC <sub>16</sub> Piranha	Nettoyage du substrat par UV Ozone pendant 10 min avant le greffage	34,9 Å	13,4 Å	26 Å
		104°	102°	110°
AlkylthiolC <sub>16</sub>	Piranha pendant 30 min	14,6 Å	18,6 Å	26 Å
		101°	103°	110°
AlkylthiolC <sub>16</sub>	Dégazage des solutions de greffage en faisant buller pendant 5 min sous azote sec	19,9 Å	26 Å	26 Å
		107°	110°	110°

**Tableau 5 : Nous avons testé 4 paramètres différents (Eau régale, UV Ozone, Piranha et Dégazage de la solution avant le greffage). Pour chacun de ces paramètres, nous avons mesuré l'épaisseur de la SAM et l'angle de contact à l'eau de la surface sur l'échantillon en appliquant ce paramètre, et nous comparons à un échantillon de référence qui n'a pas subi ce protocole. Enfin les valeurs d'angle et d'épaisseur de la bibliographie sont rappelées.**

De cette comparaison, nous déduisons plusieurs conclusions :

- Pour le nettoyage par UV ozone, nous observons une augmentation de l'épaisseur de la SAM avec le nettoyage par UV-ozone d'environ 2 nm. Pour expliquer cette augmentation, nous avançons deux hypothèses :
  - (i) La formation d'un dépôt sur la surface d'or pendant le nettoyage, ce qui est possible si l'appareil d'UV ozone utilisé est pollué (par exemple par le nettoyage de résine) et n'arrive plus dans le cas d'une pollution de quelques nanomètres à assurer son rôle.
  - (ii) L'UV Ozone est une opération oxydante qui oxyde l'or<sup>80</sup>, ce qui peut expliquer l'augmentation de l'épaisseur mesurée par l'ellipsométrie. Le problème de l'oxyde d'or est plus largement traité à la **partie 5.2.2**.
- L'eau régale, tout comme le dégazage de la solution de greffage ne permet pas d'obtenir des valeurs d'épaisseur satisfaisante par rapport à la bibliographie, voir **Tableau 5**.
- Le nettoyage par piranha produit le résultat inverse en diminuant l'épaisseur mesurée déjà trop faible. En plus de cette diminution d'épaisseur ce nettoyage pose le problème de l'oxyde d'or, comme nous allons le voir ci-dessous, **partie 5.2.2**.

Voici les protocoles des différentes opérations effectuées :

**Protocole expérimental pour le nettoyage par mélange Piranha :**

La solution piranha est composée de 2 volumes de  $H_2SO_4$  à 98% pour 1 volume de  $H_2O_2$  à 30%. Le mélange de ces deux produits provoque une réaction exothermique qui peut chauffer la solution jusqu'à  $90^\circ C$ .

Une fois ce mélange fait, nous plongeons l'échantillon dans cette solution sans attendre qu'elle refroidisse pendant 30 *min*. Ensuite nous rinçons abondamment l'échantillon sous courant d'eau désionisé de qualité microélectronique pendant 30 sec, puis nous le séchons sous flux d'azote.

**Protocole expérimental pour le nettoyage par UV ozone :**

Nous utilisons l'appareil « UVO Cleaner » de chez JelightCompagnyInc, qui utilise une source de rayonnement ultra-violet intense placé à moins d'un centimètre de la surface à nettoyer. Cette source d'UV émet deux rayonnements de longueurs d'ondes différentes (185 et 254 *nm*).

La première longueur d'onde (185 *nm*) sert à la création d'ozone ( $O_3$ ) par photodissociation de l'oxygène et d'atomes d'oxygène excités très réactifs ( $O^*$ ) créés par dissociation de l'ozone<sup>81</sup>. Les contaminants organiques adsorbés à la surface de l'échantillon sont oxydés par cet oxygène très réactif et cassés par la seconde longueur d'onde (254 *nm*).<sup>81</sup>

Cette opération dure de 10 à 30 *min*.

**Protocole expérimental pour dégazer la solution de greffage :**

La préparation de la solution de greffage (20  $\mu l$  de molécule dans 20 *ml* d'éthanol) se fait à l'air ambiant (dans une salle blanche sous Sorbonne), cette solution est ensuite placée dans un récipient fermé et étanche avec une entrée et une sortie de gaz. Elle peut aussi être placée dans une boîte à gant sous flux d'azote, dans ce cas un récipient ouvert est utilisé car l'atmosphère de la boîte à gant protège la solution de l'oxygène.

Nous venons ensuite injecter directement dans la solution de l'azote sous forme de gaz grâce à une aiguille plongé dans la solution et, pour éviter la surpression dans le cas du récipient fermé, nous utilisons une autre aiguille (une sortie) pour évacuer le surplus de gaz. Le dégazage dure en général entre 5 et 10 *min*.

Dans le cas du récipient fermé, l'échantillon pour le greffage est introduit avant le dégazage pour éviter de devoir ouvrir le récipient une fois le dégazage effectué. Dans le cas de la boîte à gant, l'échantillon est introduit dans la solution après le dégazage.

### **Protocole expérimental de nettoyage par bain d'ultra-son :**

Nous plongeons l'échantillon dans un récipient contenant le solvant (chloroforme, acétone ou isopropanol) que nous plaçons dans un appareil à ultra-son (FB11261 de chez Fisherbrand). Les réglages standards utilisés sont : cycle de 5 *min*, fréquence de 33 *Hz*, 100% de puissance, température ambiante (22°C).

## **5.2.2 Oxyde d'or**

Certains articles<sup>80;82;83;84;85</sup> montrent que les nettoyages fortement oxydants comme un mélange piranha ou un nettoyage par UV ozone peuvent oxyder l'or en surface: *Au* se couvre d'une couche d' $Au_2O_3$ . Cet oxyde n'est pas stable à l'air mais peut résister plusieurs heures<sup>80</sup>, et il est soluble dans l'éthanol (environ 20 *min* pour un oxyde de quelques nm)<sup>80</sup>. Lors du greffage des molécules d'alkylthiol, une partie de ces molécules vont venir se greffer sur cet oxyde d'or et les molécules vont agir comme une couche de protection qui empêche l'oxyde de se solubiliser. Ce phénomène intervient en plus du greffage sur l'or dans les zones où l'oxyde a déjà été réduit. Nous obtenons un mélange sur la surface de molécules greffées sur de l'or et sur des îlots d'oxyde d'or comme observé par AFM<sup>82</sup>. Ce phénomène diminue forcément la qualité de la SAM et influence les mesures électriques réalisées sur ce type d'échantillon.

Pour remédier à ce problème, nous proposons deux solutions :

- Réduire la présence de l'oxyde, en plongeant la surface d'or dans un bain d'éthanol de deux heures comme suggéré par *Ron et al.*<sup>80</sup> Cette approche a été testée. Nous n'avons pas observé de changement significatif de l'épaisseur de la SAM obtenue.
- Eviter tout nettoyage oxydant (piranha et UV ozone), mais dans ce cas il faut une surface d'or très propre pour réaliser le greffage de la molécule. La meilleure solution est d'utiliser directement la surface d'or pour le greffage tout juste après son dépôt dans le bâti de métallisation. L'or est à cette étape très propre et non oxydé.

C'est la deuxième solution (éviter tout nettoyage oxydant) qui a été retenue car, en plus d'éviter toute opération oxydante, nous utilisons le wafer au moment où sa surface est la plus propre (juste après le dépôt) ce qui est un avantage supplémentaire par rapport à la première méthode.

### 5.2.3 Protocole expérimental retenu pour la formation des SAMs

Au regard des essais préliminaires réalisés plus haut, voici le protocole final que nous utiliserons par la suite pour greffer la SAM à base de molécule d'alkylthiol ou d'alkyldithiol. Nous avons opté pour une réalisation du greffage immédiatement après le dépôt d'or qui est formé selon le protocole décrit dans **partie 5.1.3**:

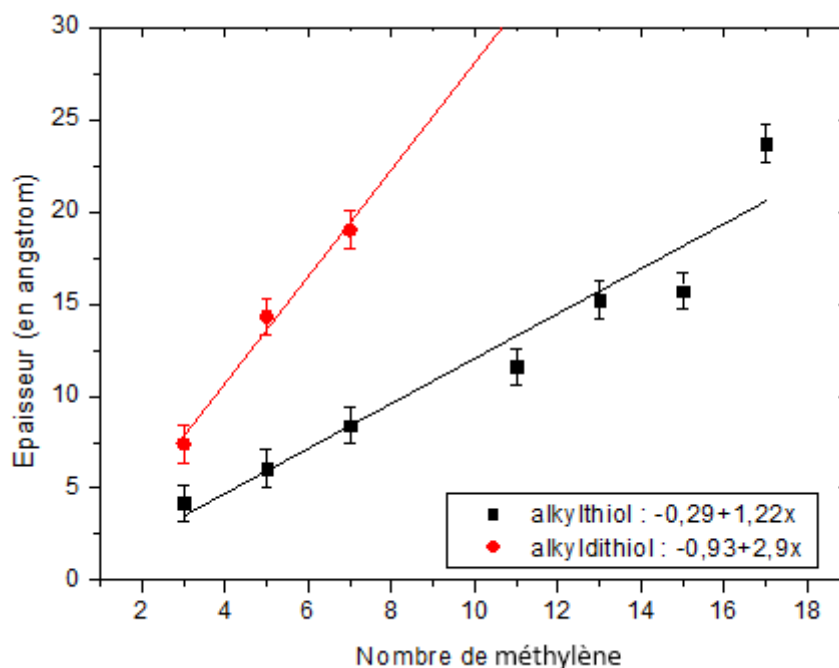
- 1<sup>ère</sup> étape la référence pour la mesure d'épaisseur: nous clivons un petit morceau de l'échantillon (environ  $1\text{ cm}^2$ ), fraîchement métallisé selon le protocole décrit **partie 5.1.3**. Ce morceau sert de référence avant le greffage pour l'ellipsométrie. Nous prendrons toujours deux points, l'un au centre de l'échantillon clivé et l'autre sur le bord, afin de vérifier l'homogénéité de la surface d'or.
- 2<sup>ème</sup> étape le greffage: le reste de l'échantillon est plongé dans la solution millimolaire de greffage ( $50\text{ ml}$  d'éthanol +  $50\ \mu\text{l}$  de la molécule à greffer) pendant 48h à température ambiante selon l'étape 2 décrite **partie 5.2.1**.
- 3<sup>ème</sup> étape le rinçage: nous effectuons 2 bains d'ultra-son de 5min chacun pour enlever les molécules physisorbées sur l'échantillon. Le premier bain est fait avec de l'isopropanol et le deuxième avec de l'acétone. Après chaque bain nous effectuons un séchage sous flux d'azote.
- 4<sup>ème</sup> étape la mesure d'épaisseur: Enfin, nous mesurons l'épaisseur par ellipsométrie sur l'échantillon avec la SAM fraîchement greffée. Nous prenons toujours deux points de mesure par ellipsométrie, l'un au centre de l'échantillon et l'autre sur le bord, afin de vérifier l'homogénéité de la SAM. Ensuite nous mesurons l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface. Les méthodes de mesure de l'épaisseur par ellipsométrie et angle de contact sont décrites plus en détail dans le **chapitre 4**.

Ce protocole nous permet d'obtenir des SAMs de bonne qualité, bien que d'épaisseur encore un peu faible par rapport à la bibliographie, voir **Tableau 6**.

Molécule / n nombre d'atomes de carbone		4	6	8	12	14	16	18
Alkylthiol	e (Å)	4.2	6.1	8.4	11.6	15.2	15.7	23.7
	$\theta$ (°)	96°	102°	107°	109°	110°	79°	108°
Alkyldithiol	e(Å)	7.4	14.3	19				
	$\theta$ (°)	68°	57°	112°				

**Tableau 6 : Mesure d'angle de contact avec l'eau sur la SAM et mesure d'épaisseur avec l'ellipsométrie pour les SAMs d'alkylthiol et d'alkyldithiol réalisées**

L'épaisseur des SAMs d'alkylthiol varie linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone (i.e la longueur de la molécule) avec une pente de  $1,23 \pm 0,15 \text{ \AA}$  par méthylène, voir **Figure 33**.



**Figure 33 : Epaisseur de la SAM mesurée par éllipsométrie en fonction du nombre de groupements méthylène de la molécule qui constitue la SAM. Les droites correspondent au fit linéaire pour chaque type de molécule (alkylthiol et alkyledithiol).**

Ce résultat est comparable aux résultats de Porter et al.<sup>79</sup>. Ces auteurs mesurent une pente de  $1,5 \text{ \AA}$  par méthylène pour les mêmes molécules. De plus les valeurs d'angle de contact (voir **Tableau 6**) sont aussi comparables à la bibliographie (environ  $110^\circ$ , voir **partie 2.2**), sauf pour la molécule alkylthiol  $n=16$  qui donne de moins bons greffages. Probablement à cause du changement d'état entre les molécules avec  $n < 16$  (liquide) et les molécules  $n \geq 16$  (solide), l'état solide pouvant poser des problèmes supplémentaires de dilution. La molécule alkylthiol  $n=18$  a aussi été difficile à greffer, mais nous avons pu passer plus de temps pour obtenir une SAM de bonne qualité avec cette longueur.

Pour les molécules alkyledithiol, le fit linéaire donne une pente de  $2,9 \pm 0,32 \text{ \AA}$  par méthylène, le coefficient de cette pente est donc très nettement supérieur au coefficient de la pente des alkylthiols ( $1,23 \text{ \AA}$  par méthylène). Or seul l'offset du fit aurait du réellement changer, car la seule différence entre les deux molécules est un groupement thiol à la place d'un groupement  $\text{CH}_3$ . Nous supposons donc que pour les molécules alkyledithiol nous avons la formation d'une bicouche pendant le greffage au lieu d'une monocouche, une seconde SAM venant se greffer sur la première, comme le suggère la pente deux fois plus importante. De plus nous savons que les liaisons S-S (soufre-soufre) sont possibles. Pour le Ulman<sup>51</sup>, nous

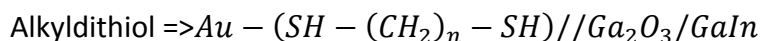
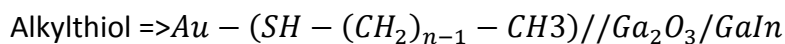
avons pour les alkylthiols une pente théorique de 1,24 Å par méthylène, valeur très proche de notre pente (1,23 Å) ce qui témoigne d'une SAM bien dense. Par contre les offsets obtenus sur nos données (-0,29 pour les alkylthiols et -0,93 pour les alkyldithiol) sont différents de ceux obtenus par les auteurs cités, ceci est sûrement dû à un problème d'offset sur les mesures d'ellipsométrie.

## 5.3 L'électrode supérieure

Dans cette partie nous allons présenter les deux types d'électrodes supérieures utilisées pour faire des mesures sur les molécules d'alkylthiol et d'alkyldithiol : par contact à la goutte d'eutectique GaIn, et le C-AFM. Nous décrirons aussi la fabrication de jonctions à micro-pores. Nous expliquerons brièvement pourquoi nous n'avons pas utilisé d'autres techniques (gouttes à mercure Hg et évaporation à travers un masque mécanique).

### 5.3.1 Electrode d'eutectique GaIn

L'eutectique GaIn est un mélange en masse de 75,5 % de Galium et 24,5% d'Indium (produit ALDRICH 495425-25g, pureté 99,99%), c'est une pâte conductrice, malléable à température ambiante, qui forme une pointe déformable avec laquelle nous venons prendre le contact électrique sur la SAM. Elle peut être utilisée avec les molécules alkylthiol et alkyldithiol, ce qui donne les deux jonctions suivantes :



#### Oxyde :

Selon *Nijhuis et al.*<sup>86</sup>, à la surface d'une goutte d'eutectique GaIn exposée à l'air se forme une fine couche d'oxyde  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  d'environ 0,7 nm d'épaisseur. De plus, selon *Nijhuis et al.*, cet oxyde contient de nombreux défauts. Il est généralement admis que ces défauts peuvent doper cette couche d'oxyde et la rendre très conductrice, permettant de négliger son effet sur les mesures électriques. Par exemple *Reus et al.*<sup>87</sup> ont démontré que le comportement rectificateur dans les jonctions moléculaires (à base de ferrocène et de dérivées de naphthoquinone) est dû aux propriétés électroniques de la SAM et non à la présence de la couche d'oxyde de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

De plus pour les mesures effectuées en boîte à gant (pour les molécules alcène, voir **partie 6.2.1**), nous observons aussi la formation de cette couche d'oxyde, qui se forme au contact de l'oxygène résiduel dans la boîte à gant pendant la mesure ( $\approx 100$  ppm d'oxygène et  $\approx 10$  ppm d'eau mesurés dans la boîte à gant), sans compter l'exposition très régulière du flacon de stockage du GaIn à l'atmosphère.

### **Montage expérimental :**

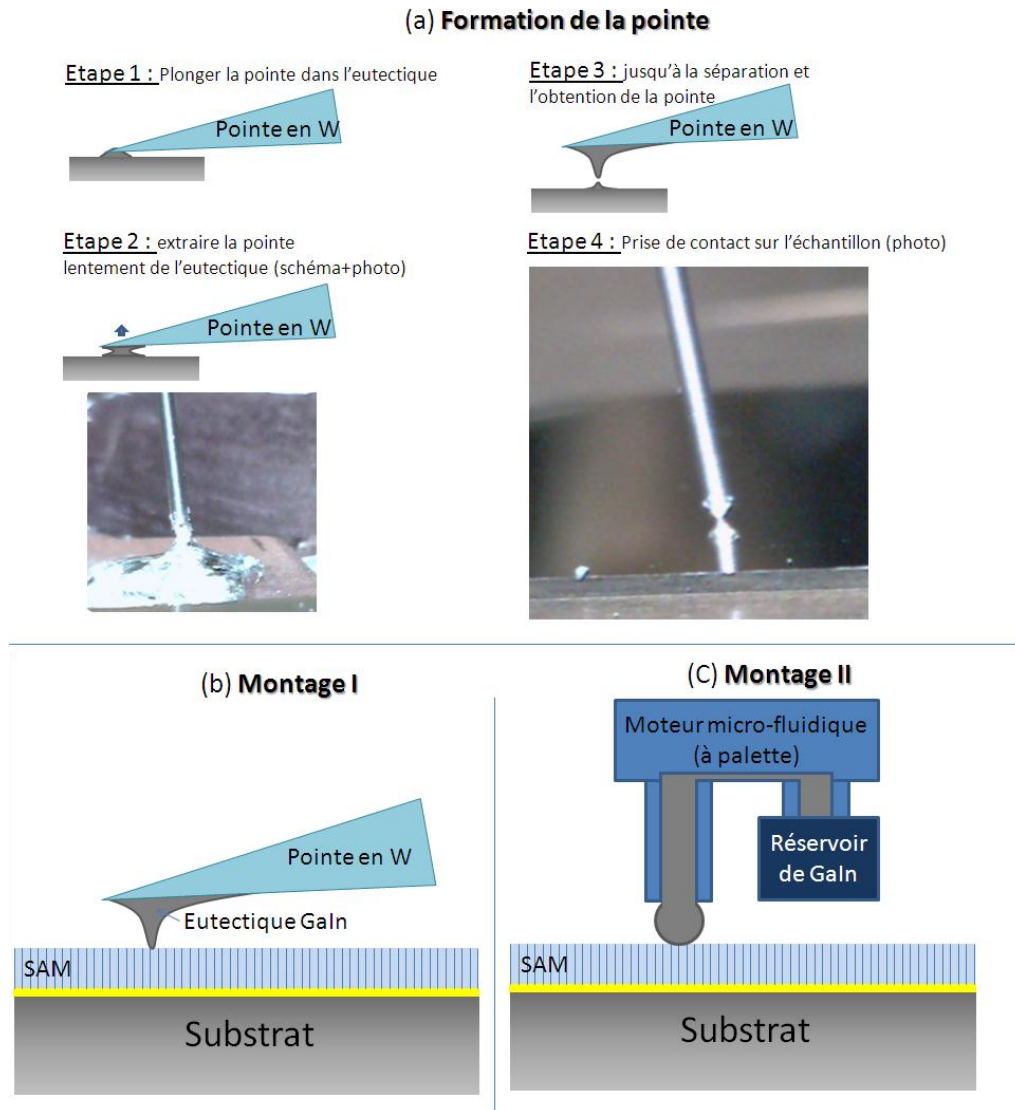
Nous avons utilisé deux montages différents pour cette électrode supérieure, le premier issu de *Chiechi et al.*<sup>88</sup>, et le second qui a été développé pour palier le problème de l'aire de contact non maîtrisée du premier montage. Nous verrons ensuite les avantages et inconvénients de cette électrode supérieure.

#### **Montage 1 : eGaln déposé avec une pointe de micromanipulateur**

Le premier montage consiste à former une fine pointe d'eutectique Galn à l'extrémité d'une pointe de *prober* en tungstène. Pour cela nous déposons une goutte d'eutectique Galn sur une plaque de cuivre puis nous venons placer l'extrémité de la pointe du *prober* dans cette goutte de eGaln, et nous relevons très lentement la pointe du *prober* pour la faire sortir progressivement de la goutte de eGaln. L'eGaln s'étire alors entre la pointe du *prober* et la plaque de cuivre sur laquelle la goutte a été déposée, puis finit par se rompre. Nous obtenons finalement une pointe de eGaln à l'extrémité de la pointe du *prober*, voir **Figure 34.a**. Cette approche reprend la méthode initiée par les travaux de *Chiechi et al.*<sup>88</sup>.

#### **Montage 2 : goutte de eGaln formée à l'extrémité d'un capillaire**

Pour ce montage, une goutte de eGaln est formée à la sortie d'un capillaire métallique (diamètre intérieur de 0,5 mm) grâce à une pompe péristaltique (de chez ISMATEC modèle ISM832A), voir **Figure 34.c**. En contrôlant le débit de la pompe la taille de la goutte de eGaln est contrôlée en volume, et donc parfaitement reproductible. De plus, nous avons ajouté des vis micrométriques pour contrôler l'approche de l'échantillon de manière plus fine. Ceci dans le but d'obtenir une aire de contact entre la goutte et l'échantillon la plus reproductible possible. L'aire obtenue déterminée par caméra varie entre  $\approx 6.10^{-4}cm^2$  et  $\approx 1.10^{-3}cm^2$  déterminé. De plus une table anti-vibration (de chez TABLE STABLE, modèle TS-150) a été placée sous le montage afin d'améliorer la stabilité du contact eGaln/SAM dans le temps (en réduisant l'impact des vibrations mécaniques). Ce montage peut être déplacé en boîte à gant sous flux d'azote pour limiter la présence de l'eau et de l'oxygène. Ceci a été fait avec les autres molécules (alkyltrichlorosilane et alcène, voir **partie 6.2.1**), mais pas pour les molécules d'alkylthiol et les alkyldithiol qui sont beaucoup moins sensibles à l'oxygène.

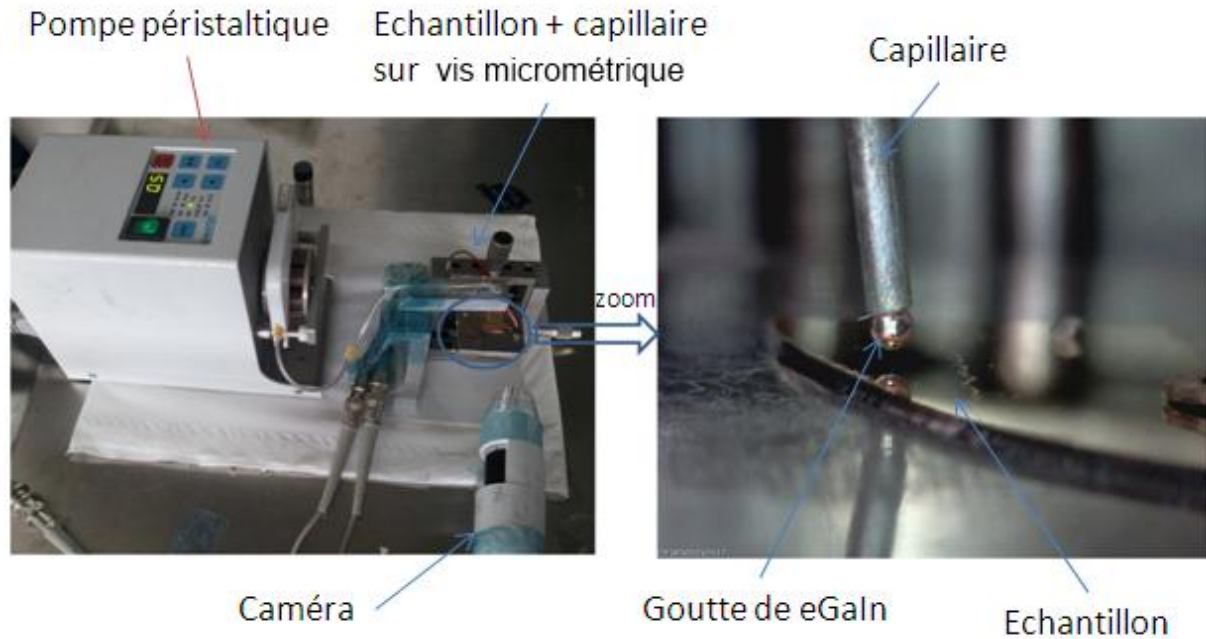


**Figure 34 : (a) Technique de formation de la pointe eGaIn pour le montage 1. (b) Schéma du montage 1, (c): Schéma du montage 2.**

**Paramètres de caractérisation électrique :**

Les paramètres de mesure et la méthode reste identique quel que soit le montage. La tension est toujours appliquée sur la pointe d'eGaIn et le courant mesuré sur le substrat. Les mesures se font à l'aide d'un Agilent 4156C « PrecisionSemiconductorParameter Analyzer » (temps d'intégration: long, hold time et delay time de 0,1 sec). Après la prise d'un contact sur la SAM, la pointe d'eGaIn se déforme, il faut donc la reformer avant chaque nouveau contact avec la surface à caractériser, pour rester dans des conditions similaires. Nous changeons de zone entre chaque mesure pour tester l'homogénéité des résultats.





**Figure 35 : Photo de gauche : vue globale du second montage eutectique (à gauche nous avons la pompe péristaltique et à droite le capillaire de sortie du Galn avec le système de vis micrométrique pour le déplacement de l'échantillon). Photo de droite : zoom sur le capillaire métallique avec à sa sortie la goutte de Galn proche de la surface d'un échantillon.**

#### **Avantages et inconvénients :**

Nous avons utilisé cette électrode supérieure pour former des jonctions moléculaires car elle présente l'avantage de ne pas traverser les SAMs d'alkylthiol et alkyledithiol pour former un amalgame avec l'électrode inférieure en or, contrairement au mercure. Cette particularité rend cette électrode vraiment intéressante car elle peut être utilisée sur les quatre types de molécules que nous étudions (alkylthiol, alkyledithiol, alkyltrichlorosilane et alcène). Voici la liste complète des avantages et inconvénients de cette électrode supérieure:

#### **Avantages :**

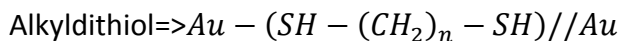
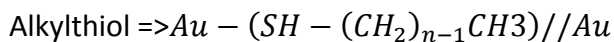
- le eGaln ne forme pas d'amalgame avec l'or et peut-être utilisé avec cette surface,
- lors du contact entre le eGaln et la surface, le eGaln vient épouser la rugosité de la surface,
- le eGaln ne pénètre pas dans la SAM,
- il est beaucoup moins toxique que le mercure.

Inconvénients :

- l'aire de contact est élevée (de l'ordre de  $10^{-4} \text{cm}^2$ ),
- la forme de la pointe de eGaln peut évoluer dans le temps (donc variation d'aire de contact et donc d'intensité du courant),
- l'expérience est très sensible aux variations de température (qui rend plus ou moins solide l'eGaln, ici les expériences sont réalisées entre 18 et  $20^\circ\text{C}$ ),
- pour le montage 1 : l'expérience est très sensible aux vibrations mécaniques : bruit, vibration de la salle et des appareils etc... Le montage 2 reste sensible, mais moins que le premier montage (indépendamment de la présence de la table anti-vibration),
- L'électrode en eGaln est recouverte d'un oxyde,
- pour le montage 1 : l'aire de contact est très aléatoire (entre  $\approx 10^{-4}$  à  $10^{-2} \text{cm}^2$ ),

**5.3.2 Electrode formée par C-AFM avec une pointe en or**

La seconde électrode supérieure utilisée sur les SAMs de molécules d'alkylthiol et d'alkyldithiol, est constituée d'une pointe AFM recouverte d'or: le C-AFM (*Conducting Atomic Force Microscope*). Cela donne les deux jonctions moléculaires suivantes :

**Oxyde :**

L'or est un matériau ne présentant naturellement pas d'oxyde quand il reste exposé à l'air<sup>84</sup> et comme la pointe ne subit pas d'opération oxydante avant les mesures, il n'y a pas d'oxyde sur cette électrode supérieure.

**Montage expérimental :**

Le C-AFM est un mode de l'AFM, AFM dont nous avons déjà parlé, voir **partie 4.3**. C'est un mode de type "contact", ce qui signifie que la pointe ne vibre pas et qu'elle reste en contact avec la surface. Pour cela une boucle de rétroaction maintient une force d'appui constante en réajustant la hauteur du cantilever lors du balayage. La pointe que nous avons utilisée est en silicium recouvert d'une couche de titane puis d'or, pour la rendre conductrice et pouvoir mesurer le courant électrique une fois posée sur la SAM. Avec cette technique du C-AFM, nous pouvons faire deux types de mesures :

(i) une image en courant, c'est-à-dire balayer la surface à une vitesse donnée pour faire une topographie de la surface de l'échantillon et en même temps mesurer l'intensité électrique entre la pointe et la surface pour une tension et une force d'appui fixées.

(ii) faire localement des " $I(V)$ ", c'est-à-dire rester au même endroit sans balayer la surface et faire varier la tension en fixant une force d'appui pour la pointe.

Une des particularités du C-AFM, c'est qu'il forme des aires de contact très faibles (de  $5 \text{ nm}^2$  à  $200 \text{ nm}^2$ ). C'est la seule technique utilisée dans cette étude formant des nanocontacts. Ceci implique des courants très faibles mesurés dans les jonctions moléculaires. D'autre part, plus les molécules utilisées sont longues, plus elles sont isolantes (pour les molécules alkyles). La limite de détection de notre amplificateur intégré dans l'AFM est d'environ  $100 \text{ fA}$ , ce qui impose une limite de longueur d'environ  $12 \text{ \AA}$  pour les molécules. Cette technique est donc utilisable uniquement sur des courtes molécules dans le cas des chaînes alkyles.

#### **Paramètres de caractérisation électrique :**

La tension est toujours appliquée sur la pointe du C-AFM et les caractéristiques  $I(V)$  locales sont réalisées en quadrillant une zone avec un intervalle donné (matrice de 5 par 5 points généralement espacés de  $20 \text{ nm}$ ). A chaque mesure la pointe du C-AFM est déplacée vers une nouvelle zone, la force d'appui est contrôlée, puis la caractéristique " $I(V)$ " est mesurée, avec une seule acquisition par point (aucune moyenne n'est réalisée par le C-AFM). La force d'appui est généralement de  $20 \text{ nN}$ . La pointe que nous avons utilisée est une CSC17/Cr-Au de chez MikroMasch.

#### **Avantages et inconvénients**

Le C-AFM est une électrode supérieure très différente de l'eutectique, ce qui comporte de nombreux avantages et limite les inconvénients :

##### Avantages :

- aire de contact très faible (environ  $70 \text{ nm}^2$  pour une pointe Au CSC17 avec une force de  $20 \text{ nN}$ ),
- force d'appui entre la pointe et la surface contrôlée,
- électrode supérieure dans le même métal que l'électrode inférieure (en or),
- permet de réaliser un grand nombre de mesures rapidement (automatisées) pour obtenir des statistiques,
- pas d'oxyde à l'interface,
- méthode relativement répandue (grand nombre d'articles sur le sujet).

##### Inconvénients :

- mesures souvent très bruitées,
- forte dispersion des  $I(V)$  pendant les mesures (non reproductibles),
- déformation de la jonction (notamment la SAM) sous l'effet de la force d'appui<sup>89</sup>.

### **5.3.3 Micro-pore avec électrode d'or**

Le principe de jonction moléculaire par micro-pore à base de molécules d'alkylthiol et d'alkyldithiol est déjà présent dans la bibliographie<sup>68;90</sup> et repose principalement sur deux idées :

(i) avoir une aire de surface de contact électrique bien contrôlée grâce à une couche isolante épaisse dans laquelle nous venons faire des ouvertures de taille définie pour greffer la SAM et la recouvrir par une électrode (voir schéma de principe **Figure 36**).

(ii) utiliser une couche de PEDOT:PSS, un polymère conducteur, entre la SAM et l'électrode supérieure afin d'éviter les courts-circuits qui se forment pendant le dépôt de l'électrode supérieure d'or<sup>54</sup>.

L'avantage de cette jonction est d'obtenir un bon contrôle de l'aire de contact et elle permet d'intégrer complètement la SAM dans un composant simple. Elle permet de former les jonctions suivantes :

Alkylthiol =>  $Au - (SH - (CH_2)_{n-1} - CH_3) // PEDOT: PSS / Au$

Alkyldithiol =>  $Au - (SH - (CH_2)_n - SH) // PEDOT: PSS / Au$

### **Première approche :**

Notre première approche a été de réaliser les ouvertures dans la couche isolante de  $SiO_2$  grâce à une gravure plasma  $CF_4/CHF_3$ . Après plusieurs essais et une optimisation des paramètres nous avons retenu le protocole suivant :

### **Protocole "Micro-pore première série" : (voir Figure 36)**

Nous avons suivi ce protocole expérimental pour la première série réalisée par gravure de la couche isolante de  $SiO_2$  :

1<sup>ère</sup> étape dépôt de l'or: Nous avons suivi pour le dépôt de l'or, le procédé "dépôt d'or" décrit dans la **partie 5.1.3**(avec le même substrat de départ).

2<sup>ème</sup> étape dépôt de la couche isolante: Nous avons ensuite déposé par plasma (dépôt PECVD) une couche de  $SiO_2$  de 100 nm d'épaisseur(@ 200°C).

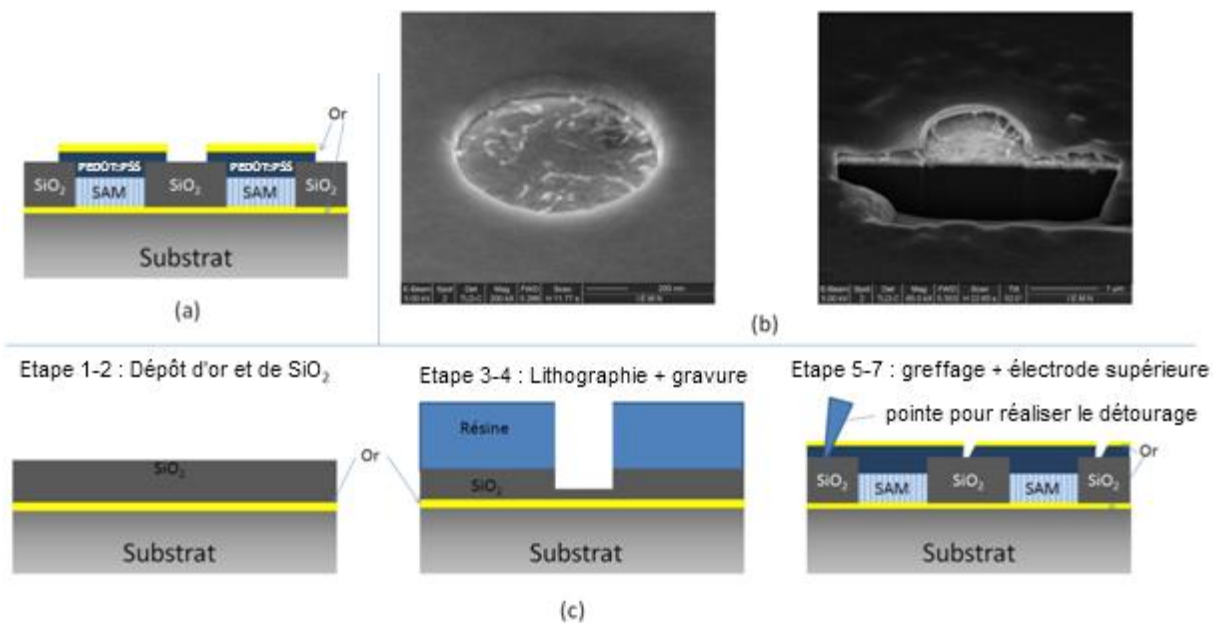
3<sup>ème</sup> étape lithographie: Sur cette couche de  $SiO_2$  nous déposons une couche de résine PMMA de 200 nm d'épaisseur dans laquelle nous avons fait des ouvertures circulaires de différentes diamètres de 1  $\mu m$  à 100 nm (voir procédé "résinage et développement" à la fin de cette partie).

4<sup>ème</sup> étape gravure RIE: Ensuite grâce à ce masque de résine nous gravons la couche de  $SiO_2$  jusqu'à la couche d'or pour former les ouvertures carrées par gravure RIE  $CF_4/CHF_3$  (effectué avec un bâti plasmalab 80, paramètres : 20 sccm de  $CHF_3$  et de  $CF_4$ , 80 W, 50 mT avec détection de fin d'attaque). A la fin de cette étape nous effectuons plusieurs bains de chloroforme de 2 – 3 min pour enlever la résine qui reste sur l'échantillon.

5<sup>ème</sup> étape greffage: Nous greffons une SAM d'alkylthiol ou d'alkyldithiol, selon le procédé retenu, présenté à la **partie 5.2.3**.

6<sup>ème</sup> étape dépôt de l'électrode supérieure: Nous déposons une couche de PEDOT:PSS d'environ  $1\ \mu\text{m}$  d'épaisseur par spin-coating (vitesse:  $5000\ \text{rpm}$ , accélération:  $1000\ \text{rpm/s}$ , durée :  $120\ \text{s}$ ). Puis nous évaporons une couche d'or de  $40\ \text{nm}$  d'épaisseur par canon à électrons.

7<sup>ème</sup> étape détournage: Nous détournons mécaniquement l'or et le PEDOT:PSS autour de chaque ouverture à l'aide d'une pointe montée sur un micromanipulateur sous un microscope optique, puis nous effectuons un plasma  $O_2$  pour bien nettoyer l'échantillon (bâti plasmalab 80, paramètres :  $20\ \text{sccm}$  de  $O_2$ ,  $80\ \text{W}$ ,  $50\ \text{mT}$ , pendant  $2\ \text{min}$ ).



**Figure 36 : (a) Schéma de principe de la jonction micro-pore. (b) Deux images faites après la gravure plasma (étape 4 du protocole). L'image de gauche est une image MEB ou nous voyons des restes d'oxyde de silicium dans l'ouverture et l'image de droite est une coupe FIB qui montre un problème de décollement du SiO<sub>2</sub>. (c) Schéma de principe de la fabrication des micro-pores par gravure RIE.**

La quatrième étape de ce protocole, la gravure plasma, est très délicate à réaliser. En effet si nous arrêtons la gravure trop tôt, nous obtenons une surface qui n'est pas propre, il reste de nombreuses traces de  $SiO_2$  sur l'or dans l'ouverture, comme à la **Figure 36.b** à gauche. Et si nous attendons suffisamment longtemps pour que ces traces disparaissent nous obtenons une sur-gravure sur les bords de la jonction, ce qui conduit à un contact direct entre l'or et le PEDOT:PSS sans passer par la SAM (court-circuit de la SAM). Nous avons également effectué des gravures avec une détection de fin d'attaque. Il apparaît un

phénomène de décollement du  $SiO_2$  sur l'or qui survient régulièrement après la gravure plasma, voir **Figure 36.b** photo de droite (constaté 2 fois sur 5 substrats).

Nous avons rencontré un autre problème, une fois l'échantillon terminé nous obtenons sur environ 100 jonctions de différentes tailles présentes sur l'échantillon, 100% de court-circuit. Notre première hypothèse est que le détournage mécanique à la pointe n'est pas parfait et qu'il laisse des traces suffisamment importantes pour produire un court-circuit systématique. Nous avons donc développé la septième étape en essayant différents nettoyages une fois le détournage mécanique effectué (UV-Ozone, bain de solvant acétone / isopropanol, Plasma  $O_2$ ). Le plasma  $O_2$  a permis de diminuer l'intensité du courant de 2 ordres de grandeurs des courts-circuits entre deux plots voisins mais sans les faire disparaître totalement. Nous avons une fois ces deux difficultés identifiées, changé notre approche de la fabrication des micro-pores pour contourner ces problèmes, c'est la deuxième approche.

### **Deuxième approche :**

Pour éviter les problèmes de sous ou sur-gravure, nous avons remplacé la gravure plasma  $CF_4/CHF_3$  par un lift-off du  $SiO_2$ . Et pour éviter les courts-circuits entre les ouvertures, nous avons décidé d'augmenter suffisamment l'écart entre micro-pores afin de venir déposer le PEDOT:PSS par goutte sur chaque micro-pore, sans contact entre les gouttes pour éviter l'étape de détournage mécanique. Voici le nouveau protocole :

### **Protocole "Micro-pore deuxième série" (voir Figure 37) :**

1<sup>ère</sup> étape dépôt de l'or: Nous commençons par le dépôt de l'or selon le procédé "dépôt d'or" décrit dans la **partie 5.1.3**.

2<sup>ème</sup> étape lithographie: Sur cette couche d'or, nous déposons une couche de résine Az 4562 d'environ  $5 \mu m$  d'épaisseur dans laquelle nous avons fait des plots qui serviront à faire les ouvertures dans la couche de  $SiO_2$  (voir procédé "résinage et développement 2" à la fin de cette partie).

3<sup>ème</sup> étape couche isolante: Nous avons ensuite déposé sur la surface d'or avec les plots de résine une couche de  $SiO_2$  de  $100 nm$  d'épaisseur par plasma (PECVD @  $100^\circ C$ ).

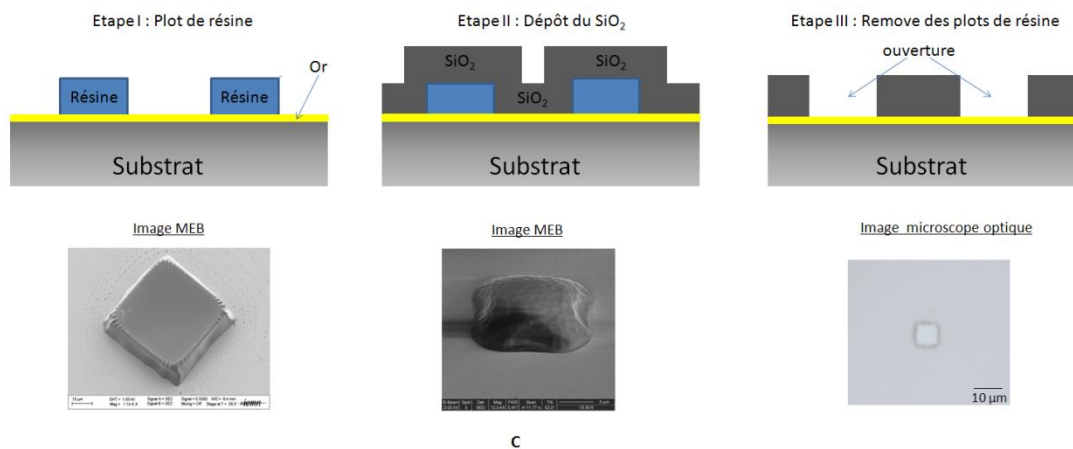
4<sup>ème</sup> étape lift-off: Nous venons, à l'aide d'une pointe déplacée par micromanipulateur et sous microscope, percer mécaniquement tous les plots de  $SiO_2$  présents sur l'échantillon afin de faciliter le lift-off. Le lift-off est réalisé dans un bain d'acétone sous ultra-son (freq:  $33 Hz$ , Puissance : 100%, durée: 4 à 8 sec) pour venir enlever toute la résine et le  $SiO_2$  qui la recouvre.

5<sup>ème</sup> étape greffage: Nous effectuons le greffage d'une SAM alkylthiol ou alkyledithiol, selon le procédé de greffage présenté à la **partie 5.2.3**.

6<sup>ème</sup> étape PEDOT :PSS: Nous venons déposer une couche de PEDOT:PSS en déposant une goutte par ouverture, en évitant tout contact entre les gouttes. Nous séchons ensuite le solvant du PEDOT:PSS sous vide ( $10^{-4}$  mbar pendant 24h).

7<sup>ème</sup> étape électrode d'or: Nous venons ensuite déposer des électrodes d'or sur les gouttes de PEDOT:PSS par évaporation par canon à électrons à travers un masque mécanique.

L'étape 6 et 7 permet d'éviter le détournage mécanique, car nous venons faire l'électrode supérieure localement sur chaque ouverture sans contact entre les différentes électrodes.



**Figure 37 : Schéma de principe du Lift-Off du  $SiO_2$  pour la réalisation d'un micro-pore à différentes étapes du procédé décrit ci-dessus (correspond aux étapes 1, 3 et 4 de ce procédé). Nous avons des images (optique ou MEB) d'un micro-pore à chacune de ces étapes.**

L'approche par lift-off de la couche de SiO<sub>2</sub> nous permet d'obtenir des ouvertures très propres sans les problèmes de sur ou de sous gravure rencontrés pour la première série, ce qui devrait limiter les courts-circuits. Ce protocole a aussi été adapté pour faire des micro-pores de forme ronde au lieu de carrées. Malgré l'amélioration du procédé de fabrication et la réalisation de chaque électrode supérieure directement sans contact entre eux, il reste toujours des courts-circuits qui nous empêchent d'utiliser ce système.

Pour le moment cette technique de fabrication de jonctions moléculaires est toujours en développement et n'a pas été exploitée dans ce travail pour les molécules d'alkylthiol et d'alkyldithiol. Au cours de ces essais, le protocole suivant a été systématiquement utilisé pour le dépôt des résines de lithographie optique.

### Protocole "Résinage et développement" :

1<sup>ère</sup> étape dépôt résine: Nous déposons la résine par spin-coating sur l'échantillon, puis nous effectuons un premier recuit (recuit n°1).

2<sup>ème</sup> étape Irradiation: Nous irradions en UV (405 nm) l'échantillon pendant un certain temps qui dépend de la résine utilisée, puis nous effectuons un recuit (recuit n°2).

3<sup>ème</sup> étape développement: Nous plongeons l'échantillon dans un bain révélateur pendant un certain temps en agitant légèrement, voir **Tableau 7**. Puis nous rinçons l'échantillon avec un bain d'EDI ou d'IPA pendant 30 sec.

Résine\ paramètres	Etape 1		Etape 2		Etape 3
	Spin-coating	Recuit n°1	exposition	Recuit n°2	révélateur durée
<b>PMMA 4% 950K</b>	v : 2500 rpm a : 1000 rpm/s d : 10 s	T : 80° C d : 30 s	Lithographie électronique	T : 190° C d : 30 min	MIBK <sub>1/3</sub> / IPA <sub>2/3</sub> d : 2 min
<b>AZ 4562</b>	v : 4000 rpm a : 1000 rpm/s d : 40 s (capotouvert)	T : 110 °C d : 1 min (+ repos 30 min)	(optique UV) I : 9 mW/cm <sup>2</sup> d : 13 s	T : - d : -	AZ351B <sub>2/3</sub> / EDI <sub>1/3</sub> d : 45 s

**Tableau 7 : Les différents paramètres du protocole "résinage et développement" selon les résines utilisées (v : vitesse de rotation, a : accélération, d : durée de l'opération, T : température de recuit, I : intensité lumineuse).**

### 5.3.4 Les autres techniques

Comme nous l'avons vu dans la partie sur les micro-pores, si nous évaporons directement de l'or sur une SAM d'alkylthiol ou alkyledithiol greffée sur or, il y a formation de filaments métalliques à travers la SAM, ce qui donne des courts-circuits<sup>54</sup>. C'est pour cela que des jonctions avec les électrodes supérieures : "Micro-pore, Al" (**partie 6.2.5**) et "masque mécanique, Al" (**partie 6.2.3**) n'ont pas été réalisées pour ces molécules. Il y a aussi l'électrode supérieure "Goutte à mercure, Hg" qui n'est pas facilement utilisable sur les jonctions moléculaire avec une électrode inférieure en or (donc avec les molécules alkylthiol et alkyledithiol) car le mercure forme un amalgame avec l'or, ce qui donne également des courts-circuits. *Haag et al.*<sup>91</sup> ont par exemple contourné ce problème en greffant une SAM sur la goutte de mercure en plus de la SAM sur son échantillon, pour ralentir la diffusion du mercure à travers la SAM.



## Chapitre 6

# ***La fabrication des jonctions à base d'alkylsilane et d'alcène***

---

Dans ce chapitre nous présenterons la réalisation des différentes jonctions que nous avons étudiées électriquement aux **chapitres 7** et **8** avec les molécules d'alkyltrichlorosilane et d'alcène.

### **6.1 Réalisation de l'électrode inférieure avec la SAM**

#### **6.1.1 Pour les SAMs d'alkyltrichlorosilane**

Le protocole de nettoyage du substrat qui sert d'électrode inférieure et le protocole de greffage de la SAM pour les molécules alkyltrichlorosilane sont identiques pour toutes les jonctions réalisées avec ces molécules. Nous allons d'abord voir le protocole de nettoyage de l'électrode inférieure puis le protocole de greffage de la SAM. Les deux protocoles sont toujours effectués à la suite sans pause.

##### **Protocole pour préparer l'électrode inférieure:**

Pour le greffage des alkyltrichlorosilane nous utilisons un wafer de silicium 3" de chez Siltronic, avec une surface (1,0,0), dopée avec du phosphore (dopage de type n), d'une résistivité de  $10^{-3} \Omega \cdot cm$ . Ce wafer est soumis à un double nettoyage : piranha pendant 30 min (voir **partie 5.2.1**) et un UV Ozone de 10 min (voir **partie 5.2.1**). Une mesure de l'épaisseur de l'oxyde natif qui sert de référence à l'ellipsométrie est réalisée avant le greffage.

##### **Protocole pour greffer la molécule d'alkyltrichlorosilane:**

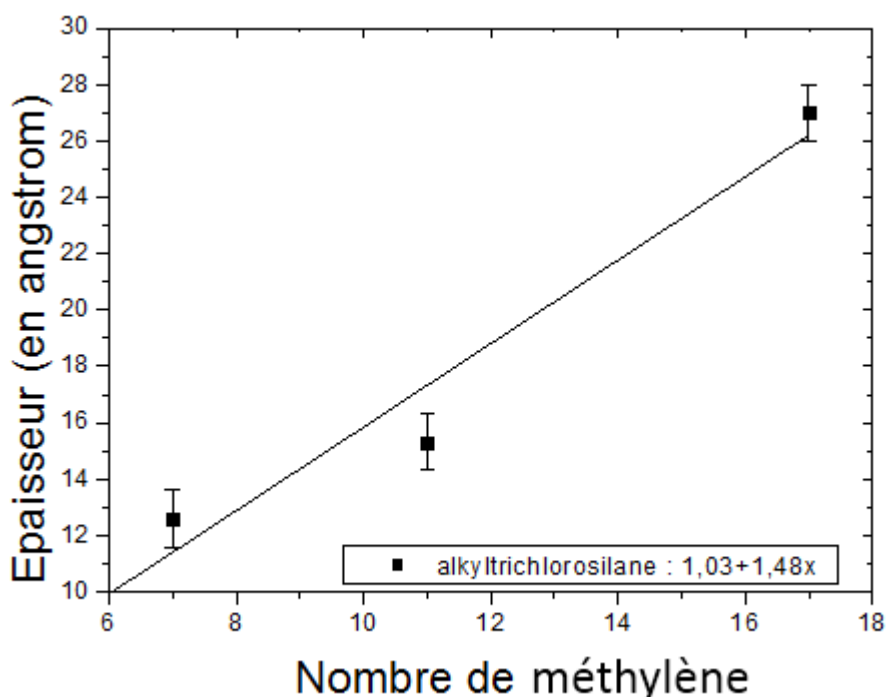
Nous utilisons pour greffer les molécules de silane ( $CH_3 - (CH_2)_{n-1}SiCl_3$ ) avec n=8, 12 et 18, le wafer que nous avons préparé avec le protocole vu ci-dessus (électrode inférieure alkyltrichlorosilane). Puis nous suivons les trois étapes suivantes inspirées de *Maoz et al.*<sup>92</sup> et améliorées par d'autres groupes<sup>70</sup> :

1<sup>ère</sup> étape substrat : L'échantillon est placé en boîte-à-gant (Mbraum modèle MB200B, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O < 1 ppm).

2<sup>ème</sup> étape greffage : Nous plongeons le wafer fraîchement nettoyé dans la solution de greffage pendant 1h30 à 2h à température ambiante pour toutes les longueurs de chaînes<sup>93</sup>. La solution de greffage est composée de molécules alkyltrichlorosilane diluées (concentration de  $10^{-3}$  M) dans un solvant (70/30% v/v d'hexane et de tétrachlorure de carbone).

3<sup>ème</sup> étape rinçage de la SAM: Nous effectuons deux bains d'ultra-son de 5 min chacun pour enlever les molécules physisorbées sur l'échantillon. Le premier bain est fait avec du chloroforme et le deuxième avec de l'isopropanol. Après chaque bain nous effectuons un séchage sous flux d'azote sec.

Ce protocole nous permet d'obtenir des SAMs de bonne qualité, voir les mesures d'épaisseur par éllipsométrie avec la méthode décrite **partie 4.2** et les valeurs d'angle de contact à l'eau au **Tableau 8**.



**Figure 38** : Épaisseur de la SAM mesurée par éllipsométrie en fonction du nombre de groupements méthylène de la molécule qui constitue la SAM avec un fit linéaire pour les molécules alkyltrichlorosilanes.

Molécule / n carbone		8	12	18
Alkyltrichlorosilane	e(Å)	12.6	15.3	27
	$\theta$ (°)	108°	100°	112°

**Tableau 8 : Mesure d'angle de contact à l'eau sur la SAM et mesure d'épaisseur avec l'ellipsométrie pour les SAM alkyltrichlorosilane réalisées.**

Nous avons pour le fit linéaire de l'épaisseur des SAMs une pente de  $1,48 \pm 0,35 \text{ \AA}$  par méthylène, voir **Figure 38**. Ce résultat est comparable au résultat de *Wasserman et al.*<sup>94</sup> qui mesurent une pente de  $1.26 \text{ \AA}$  par méthylène pour les mêmes molécules. De plus les valeurs d'angle de contact (voir **Tableau 8**) sont aussi comparables à la bibliographie (environ  $105 - 110^\circ$ , voir **partie 2.2**).

### 6.1.2 Pour les SAMs d'alcène

Le protocole de nettoyage du substrat en silicium dopé, qui sert d'électrode inférieure, ainsi que le protocole de greffage de la SAM pour les molécules d'alcène sont identiques pour toutes les jonctions réalisées avec ces molécules. Nous allons d'abord voir le protocole de nettoyage de l'électrode inférieure puis le protocole de greffage de la SAM. Les deux protocoles sont réalisés à la suite, sans temps mort, afin de laisser le moins de temps possible à la surface de silicium pour s'oxyder après la gravure de l'oxyde. Malgré toutes ces précautions, des traces d'oxyde ont été observées par XPS après ce nettoyage, avec 2-3 minutes de contact de l'échantillon avec l'air, voir **partie 8.3.2**.

#### Protocole pour la réalisation de l'électrode inférieure d'alcène:

Ce protocole est composé de deux étapes que nous réalisons deux fois de suite pour optimiser au maximum la propreté du substrat, et surtout limiter au maximum la présence d'oxyde de silicium. Pour cela nous utilisons un wafer de silicium 3", avec une surface (1,1,1). Ce wafer est dopé avec du phosphore (dopage de type n,  $10^{-3} \Omega \cdot cm$ ). Voici les étapes de préparation :

1<sup>ère</sup> étape nettoyage : Pour nettoyer ce wafer, nous le rinçons à l'aide de solvants (acétone, isopropanol), suivi d'un nettoyage sous UV ozone de 10 min (voir protocole **partie 5.2.1**), puis par une attaque dans un mélange piranha de 30 min (voir protocole **partie 5.2.1**).

2<sup>ème</sup> étape désoxydation : Pour enlever l'oxyde natif du silicium, nous utilisons une gravure humide. Nous plongeons le wafer dans une solution désoxygénée de  $NH_4F$  pendant environ 15 min sous flux d'azote.

Répéter l'étape 1 et 2 une fois

### Protocole de greffage :

Nous utilisons pour greffer les molécules ( $CH_2 = CH - (CH_2)_{n-3}CH_3$ ) avec  $n=6, 8, 10, 14$  et  $18$ , le wafer que nous avons préparé avec le protocole vu ci-dessus (électrode inférieure alcène). Il faut pour éviter que l'oxyde natif se reforme faire le greffage de la SAM tout de suite après la préparation de l'électrode inférieure. Voici les étapes du protocole de greffage :

1<sup>ère</sup> étape préparation du substrat : L'échantillon fraîchement nettoyé et désoxydé selon le protocole décrit **partie 6.1.1** est placé en boîte à gant (Mbraum modèle MB200B).

2<sup>ème</sup> étape le greffage: Nous plongeons le wafer dans la solution de greffage pendant 4h. Cette solution de greffage est placée sous azote et maintenue à une température qui dépend de la longueur de la chaîne (voir le **Tableau 9**). Nous diminuons cette température de greffage, pour éviter l'évaporation des molécules, car la température d'ébullition des molécules diminue avec leurs longueurs. La solution de greffage est composée uniquement des molécules que nous voulons greffer (il n'y a pas de solvant).

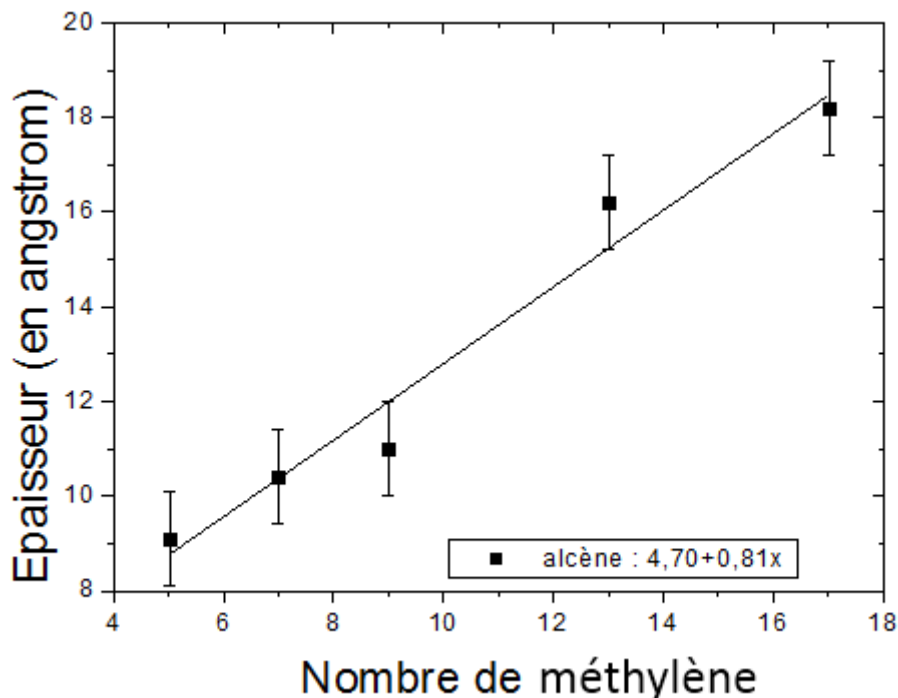
nombre d'atomes de carbone dans la molécule (n)	Température de greffage
n = 18, 14	200°C
n = 10	150°C
n = 8	100°C
n = 6	70°C

**Tableau 9 : Température de greffage pour les molécules d'Alcène en fonction du nombre d'atomes de carbone de la molécule (n).**

Ce protocole nous permet d'obtenir des SAMs de bonne qualité, voir **Tableau 10**.

Molécule / n carbon	6	8	10	14	18	
Alcène	e(Å)	9,1	10,4	11	16,2	18,2
	$\theta$ (°)	97	100	107	108	109

**Tableau 10 : Mesure d'angle de contact à l'eau sur la SAM d'alcène et mesure d'épaisseur avec l'ellipsométrie pour les SAM d'alcènes réalisées.**



**Figure 39 : Épaisseur de la SAM mesurée par éllipsométrie en fonction du nombre d'atomes de carbone de la molécule qui constitue la SAM avec un fit linéaire.**

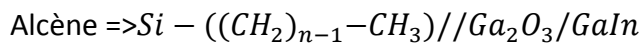
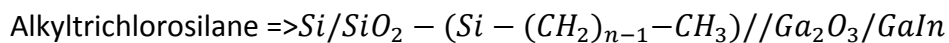
Nous avons pour le fit linéaire de l'épaisseur de la SAM une pente de  $0,81 \pm 0,09 \text{ \AA}$  par méthylène, voir **Figure 39**. Cette pente donne un tilt d'environ  $49^\circ$ , ce qui est élevé et indique que nous avons une SAM moins dense que la normale (tilt d'environ  $30^\circ$ ). Mais ce résultat reste comparable au résultat de *Seitz et al.*<sup>95</sup> qui mesurent une pente de  $1,0 \text{ \AA}$  par méthylène pour les mêmes molécules. De plus les valeurs d'angle de contact (voir **Tableau 10**) sont aussi comparables à la bibliographie (environ  $105 - 110^\circ$ , voir **partie 2.2**), ce qui témoigne ici d'une SAM bien dense.

## 6.2 L'électrode supérieure

Dans cette partie nous allons présenter la fabrication des électrodes supérieures utilisées pour faire des mesures sur les molécules alkyltrichlorosilane et/ou sur les molécules alcène. Ces électrodes sont : l'eutectique GaIn, la goutte à mercure, évaporation au travers un masque mécanique, le C-AFM et les micro-pores. Notons que certaines de ces techniques ne sont pas utilisables sur ces deux molécules comme par exemple le C-AFM que nous pouvons utiliser sur les molécules alcène, mais pas sur les molécules alkyltrichlorosilane, à cause de l'oxyde natif comme nous le verrons **partie 6.2.4**.

### 6.2.1 Electrode par eutectique Galn

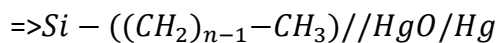
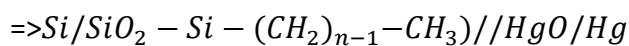
Le montage et le protocole expérimental pour former l'électrode supérieure en eutectique Galn sur ces deux types de SAMs (à base de molécules d'alkyltrichlorosilane et d'alcène) est parfaitement identique au montage 2 qui a été présenté pour les molécules d'alkylthiol dans la **partie 5.3.1**. Ce qui permet avec ces molécules de former les jonctions suivantes :



Ce montage a été utilisé et placé en boîte à gant sous flux d'azote (de chez PlasLabsInc), pour limiter l'oxydation du silicium pour la SAM d'alcène en réduisant le contact de l'échantillon avec l'oxygène et l'eau.

### 6.2.2 Electrode par goutte à mercure, Hg

Pour cette électrode supérieure, l'approche consiste à mettre en contact la surface de l'échantillon avec une goutte de mercure (Hg 99.9999%, acheté chez Fluka), voir **Figure 40**. Cette technique est très proche du deuxième montage avec l'eutectique, voir **partie 5.3.1** et permet de former les jonctions suivantes :



#### Oxyde :

Comme l'eutectique, malgré l'utilisation de la boîte à gant, la goutte de mercure est recouverte d'une couche mince d'oxyde  $\text{HgO}$  d'environ 1,6 nm d'épaisseur<sup>96</sup> en réagissant avec les traces d'oxygène présentes dans la boîte à gant (environ 100 ppm pendant les expériences).

#### Montage expérimental :

Pour éviter les problèmes de vapeurs toxiques du mercure et pour limiter la présence d'oxygène et d'eau dans la jonction, cette expérience est placée dans une boîte à gant sous flux d'azote (de chez PlasLabsInc).

L'appareil, "ControlledGrowthMercury Electrode" de chez BASi, voir **Figure 41**, utilisé pour ces jonctions permet de former des gouttes de mercure de taille contrôlée à la sortie d'un capillaire. Les gouttes, de taille reproductible, associées à un bon contrôle de

l'interaction échantillon-goutte de mercure à l'aide d'un élévateur micrométrique, le tout suivi par camera, donnent des aires de contact bien contrôlées autour de  $10^{-4} \text{ cm}^2$ .

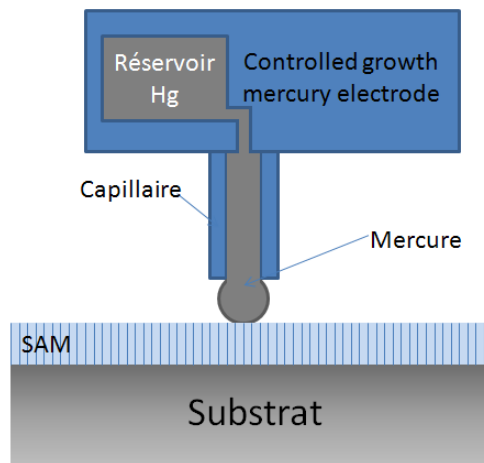


Figure 40 : Schéma d'une jonction formée à l'aide de la goutte à mercure

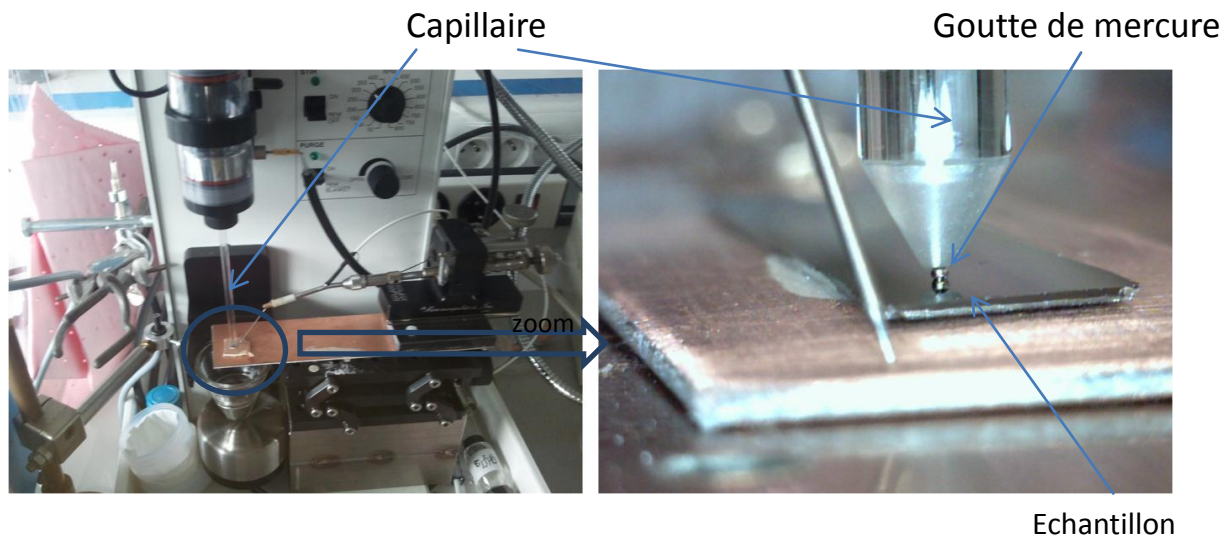


Figure 41 : Photo du montage à goutte à mercure à gauche et zoom sur l'extrémité du capillaire à droite.

#### Paramètres de caractérisation électrique :

L'échantillon est collé à la laque d'argent sur une plaque de cuivre pour prendre un contact électrique sur la face arrière de l'échantillon. La tension est toujours appliquée sur la goutte de mercure et le courant mesuré sur le substrat via la plaque de cuivre connectée à l'aide d'un micromanipulateur. Les mesures "I(V)" se font à l'aide d'un Agilent 4156C *PrecisionSemiconductorParameter Analyzer* (temps d'intégration: long, hold&delay time : 0,1 sec). Nous changeons de zone et nous reformons la goutte de mercure à chaque mesure.

### Avantages et inconvénients :

L'électrode supérieure en mercure est beaucoup plus facile d'utilisation et plus stable que l'eGaln, mais le fait de ne pas pouvoir l'utiliser sur les molécules alkylthiol et alkyldithiol dans les mêmes conditions diminue grandement son intérêt. Elle reste tout de même une technique avec de multiples avantages :

#### Avantages :

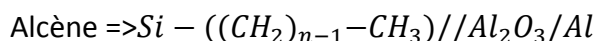
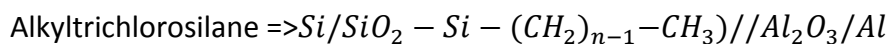
- le contact entre la goutte liquide de mercure et la surface est un contact doux (comme dans le cas de l'eutectique eGaln),
- l'air de contact est bien maîtrisée (environ  $2,62 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ ),
- la jonction est beaucoup moins sensible que l'eGaln aux variations de la température ambiante et aux vibrations.

#### Inconvénients :

- vapeurs toxiques,
- forme un amalgame avec l'or, donc difficilement utilisable avec les alkylthiol et alkyldithiol,
- présence d'oxyde sur la goutte.

## 6.2.3 Electrodes par masque mécanique « *Shadow mask* » en Al

La formation d'électrodes supérieures par masque mécanique ou « *Shadow mask* » consiste à évaporer par EBPVD (voir **partie 5.1**) des électrodes en aluminium directement sur la SAM à travers un masque mécanique. Cela permet de former les jonctions suivantes :



### Oxyde :

Dans le cas d'électrodes en aluminium évaporées à travers un masque mécanique, la formation d'oxyde à l'interface aluminium/SAM a été observée. C'est *Richter et al.*<sup>97</sup> qui ont étudié ce phénomène en analysant au cours du temps par Spectroscopy infrarouge (FTIR) la formation de l'oxyde sur une électrode d'aluminium qui a été déposée sur une SAM d'alkyltrichlorosilane (n=18). Grâce à cette expérience *Ritcher et al.* ont remarqué une faible dégradation de la monocouche et une augmentation de l'oxyde à l'interface SAM/Al au cours du temps.

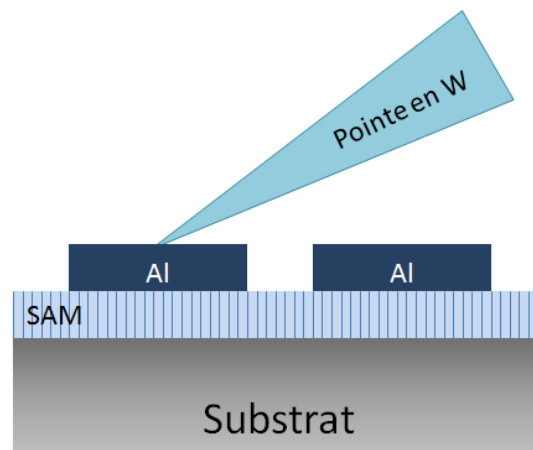
### Montage expérimental :

Pendant le dépôt, l'échantillon est maintenu à température constante (circulation d'eau), et le dépôt est effectué à la vitesse de  $1 \text{ \AA/s}$ . Ces électrodes d'aluminium font

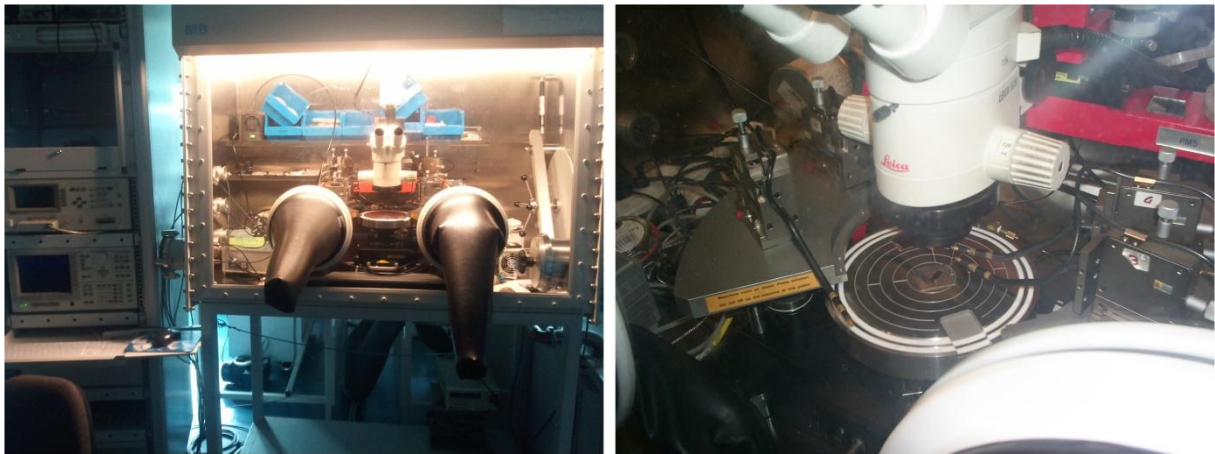


40 nm d'épaisseur. Nous venons ensuite poser une pointe en tungstène sur les électrodes formées pour prendre le contact électrique sur la SAM, voir **Figure 42.a**.

Le masque mécanique présente des ouvertures carrées de différentes tailles, ce qui permet d'obtenir différentes aires de contact pour la jonction moléculaire. Nous utiliserons principalement ceux de plus faible taille (carré de  $1.10^{-4} \text{cm}^2$ ), pour éviter les courants électriques trop importants dans la jonction. De plus cette taille est proche de celle obtenue par les techniques de gouttes à mercure ( $2,62.10^{-4} \text{cm}^2$ , voir **partie 6.2.2**) ou par le deuxième montage eutectique ( $\approx 6.10^{-4} \text{cm}^2$ , voir **partie 5.3.1**).



**Figure 42 : Schéma de la jonction réalisée à l'aide du masque mécanique en aluminium.**



**Figure 43 : A gauche photographie de la boîte à gant avec la tour contenant les appareils de mesure, et à droite la photographie de la station sous pointe PM5 de Süss placée à l'intérieur de la boîte à gant et que nous utilisons pour prendre les contacts sur les plots d'aluminium formés sur la SAM.**

#### **Paramètres de caractérisation électrique :**

La tension est appliquée sur les plots d'aluminium et les mesures se font à l'aide d'un Agilent 4156C Precision Semiconductor Parameter Analyzer (temps d'intégration: long, hold&delay time : 0,1 sec). Nous changeons de plot entre chaque mesure et ce système est

toujours utilisé en boîte à gant contrôlée en oxygène et en eau (taux inférieurs à 0,1 ppm) (Mbraum 200B).

#### Avantages et inconvénients :

La maîtrise de l'aire de contact par cette méthode est l'une des meilleurs que nous ayons utilisé, mais cette technique possède le même inconvénient que la goutte à mercure, elle n'est pas utilisable sur les molécules alkylthiol et alkyldithiol car ces SAMs sont moins denses, le métal pénètre à travers ces SAMs et forme des filaments métalliques jusqu'à l'électrode inférieure (court-circuit). Voici ses principaux avantages et inconvénients :

#### Avantages :

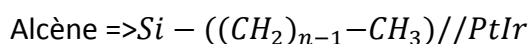
- l'aire de contact est bien maîtrisée et parfaitement reproductible (carré de  $1.10^{-4} \text{ cm}^2$ ),
- peu sensible aux vibrations mécaniques et à la température ambiante,
- composant entièrement intégré.

#### Inconvénients :

- présence de filaments à travers les SAMs d'alkylthiol et d'alkyldithiol jusqu'à l'électrode inférieure, donc technique inutilisable pour ces SAMs,
- présence d'oxyde à l'interface SAM/aluminium.

### **6.2.4 Electrodes formées par C-AFM avec une pointe PtIr sur les SAMs d'alcène**

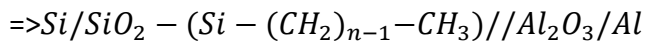
Le montage et le protocole expérimental pour le C-AFM est parfaitement identique à celui présenté pour les molécules d'alkylthiol au chapitre précédent dans la **partie 5.3.2**. L'unique changement par rapport au mode opératoire décrit, réside dans l'utilisation d'une pointe en PtIr Electrocont-G 13 kHz de chez Budgetsensor au lieu de la pointe en Au. Ce qui donne la jonction suivante :



Comme nous l'avons vu partie 5.3.2, une des particularités du C-AFM est qu'il forme des nanocontacts, ce qui implique des courants très faibles et limite la longueur des molécules utilisables avec cette technique. La présence de l'oxyde natif sur l'électrode inférieure des jonctions avec les SAMs d'alkyltrichlorosilane, ajoute une résistance supplémentaire et rend cette technique inutilisable même avec des molécules alkyltrichlorosilane courtes (8 atomes de carbone). C'est pour cela que nous avons utilisé cette technique de C-AFM uniquement sur les molécules alcènes.

## 6.2.5 Micro-pore, avec électrode en aluminium sur SAMs de Silane

Les micro-pores avec des électrodes en aluminium pour les molécules alkyltrichlorosilanes sont plus simples à réaliser que pour les molécules alkylthiol et alkyldithiol, étudié à la **partie 5.3.3**. Nous avons pu grâce à cette électrode supérieure former la jonction moléculaire suivante :



### Oxyde :

Nous retrouvons une couche d'oxyde  $Al_2O_3$  comme pour l'électrode supérieure "shadowmask" qui utilise aussi de l'aluminium, voir **partie 6.2.3**.

### Montage expérimental :

Cette jonction moléculaire est plus simple à fabriquer que pour les SAMs alkylthiols et alkyldithiols, pour les raisons suivantes :

(i) Les molécules d'alkyltrichlorosilane se greffent directement sur l'oxyde natif de silicium qui recouvre le wafer, il n'est donc pas nécessaire de déposer une couche d'or. Le substrat de silicium a une très faible rugosité (rugosité RMS par AFM de l'ordre de 0,1 nm) comparé à la couche d'or (rugosité RMS de 0,7 nm au mieux). Cette faible rugosité réduit le pourcentage de court-circuit dans les jonctions moléculaires.

(ii) Comme l'électrode inférieure est en silicium, l'oxyde de silicium qui sert d'isolant entre le substrat de silicium et l'électrode supérieure peut être obtenu par oxydation thermique au lieu d'un dépôt par PECVD. L'oxyde thermique étant de meilleure qualité que celui obtenu par PECVD (moins de défauts et plus dense<sup>98</sup>).

(iii) Pour l'électrode supérieure nous n'avons pas besoin d'utiliser de PEDOT:PSS car contrairement à l'or (avec les alkylthiol ou alkyldithiol sur or), l'aluminium crée moins de courts-circuits dans les SAMs<sup>45</sup>. Comme pour l'électrode supérieure par masque mécanique, l'aluminium peut être évaporé directement sur la SAM par EBPVD.

Une fois la jonction réalisée, le contact est pris sur les plots d'aluminium à l'aide d'une pointe de tungstène contrôlée par un micromanipulateur PM5 de Süss, placé dans la boîte à gant. Le montage pour la mesure est parfaitement identique au cas des électrodes réalisées par masque mécanique au **paragraphe 6.2.3**.

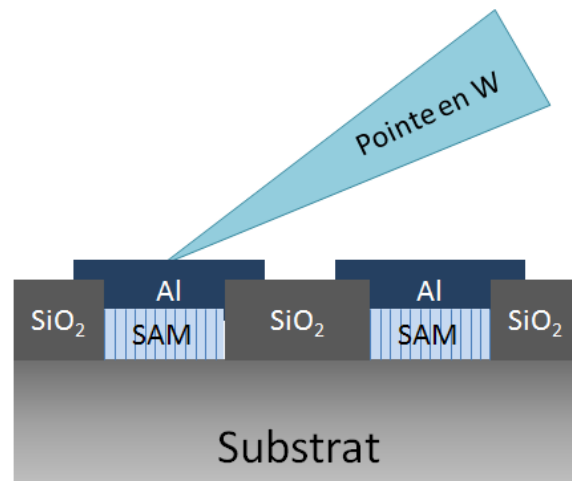


Figure 44 : Schéma de la jonction micro-pore avec une SAM d'alkyltrichlorosilane.

**Procédé de fabrication des micro-pores pour les SAMs de alkyltrichlorosilane (voir Figure 45):**

Le procédé de fabrication des micro-pores reprend le principe de la gravure RIE que nous avons vu **partie 5.3.3**, la fabrication de la jonction demande 5 étapes :

**1<sup>ème</sup> étape nettoyage:** Nous utilisons un substrat de silicium dopé n au phosphore  $10^{-3} \Omega.cm$  de chez Siltronix avec un oxyde thermique de silicium de  $1000 \pm 2 \text{ \AA}$  mesuré au centre de l'échantillon.

**2<sup>ème</sup> étape lithographie:** Ensuite nous déposons une couche de résine PMMA 4% de  $180 \text{ nm}$  d'épaisseur dans laquelle nous faisons des ouvertures carrées de différentes tailles de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  à  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  (voir procédé "résinage et développement" **partie 5.3.3**). Seules les ouvertures de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  et  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  sont utilisées pour les mesures électriques (les ouvertures de plus petites tailles donnent des courants trop faibles pour être exploitables).

**3<sup>ème</sup> étape gravure plasma RIE:** Ensuite grâce à ce masque de résine nous gravons les ouvertures carrées à travers la couche de  $\text{SiO}_2$  jusqu'à la couche de Si par gravure RIE  $\text{CF}_4/\text{CHF}_3$  (effectuée avec un bâti plasmalab 80, paramètres :  $20 \text{ sccm}$  de  $\text{CHF}_3$  et de  $\text{CF}_4$ ,  $80 \text{ W}$ ,  $50 \text{ mT}$ , avec détection de fin d'attaque). À la fin de cette étape nous le rinçons dans plusieurs bains (acétone puis IPA) pour enlever la résine qui reste sur l'échantillon.

Nous avons réalisé à cette étape une coupe FIB de la jonction, afin d'observer la géométrie des ouvertures (voir **Figure 45.b**). Nous avons constaté que la taille à la base de l'ouverture ( $77 \text{ nm}$ ) est plus faible que la taille théorique ( $100 \text{ nm}$ ), information importante pour le calcul des aires de contact.

4<sup>ème</sup> étape greffage: Le greffage de la SAM d'alkyltrichlorosilane (avec  $n=8, 12, 18$ ), est réalisée selon le procédé "Greffage silane" présenté à la **partie 6.1.1**.

5<sup>ème</sup> étape électrode supérieure: Nous venons par évaporation au canon à électrons déposer une couche d'aluminium de  $30\text{ nm}$  d'épaisseur à  $3\text{ \AA/s}$  sur toute la surface de l'échantillon. Puis, nous détournons mécaniquement avec une pointe fine contrôlée par un micromanipulateur les électrodes autour de chaque micro-pore. Voir **Figure 45.b**. Nous avons vérifié qu'entre deux électrodes détournées sans micro-pore, le courant mesuré est inférieur à la sensibilité de l'ampèremètre ( $< pA$ ). Nous avons également vérifié que sans SAM greffée dans le micro-pore nous avons bien un court-circuit.

#### **Paramètres de caractérisation électrique :**

La tension est appliquée sur l'électrode d'aluminium par un micro manipulateur PM5 de Süss et les mesures se font à l'aide d'un Agilent 4156C *PrecisionSemiconductorParameter Analyzer* (temps d'intégration: long, hold&delay time :0,1 sec). Nous changeons de micro-pore entre chaque mesure et ce système est toujours utilisé en boîte à gant (Mbraum 200B).

#### **Avantages et inconvénients :**

Le principal intérêt des micro-pores est d'être un système entièrement intégré, mais cette technique comporte de nombreux autres avantages :

##### Avantages :

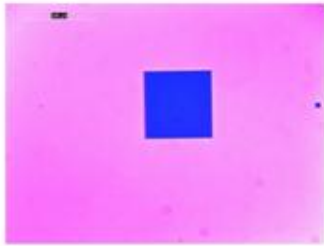
- aire de contact bien maîtrisée et reproductible,
- cette jonction moléculaire est un système intégré,
- pas de court-circuit et peu sensible aux vibrations mécaniques et aux variations de température ambiante.

##### Inconvénients :

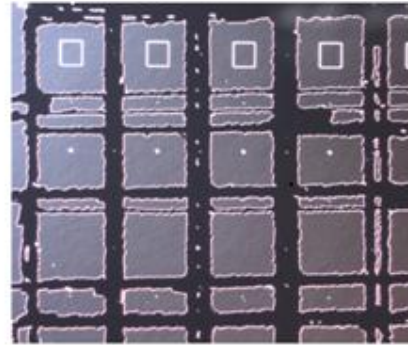
- fabrication plus lourde par lithographie.

Pour le moment cette jonction moléculaire n'est utilisable que pour les SAMs alkyltrichlorosilane ce qui limite son intérêt. Si nous réussissons à développer cette technique pour les SAMs alkylthiol, alkyledithiol et alcène cette jonction deviendra très intéressante, notamment pour effectuer des comparaisons entre SAMs sans les contraintes des systèmes non intégrés.

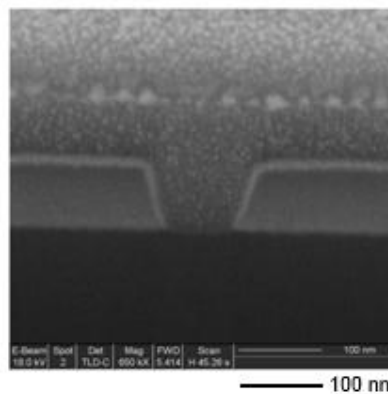
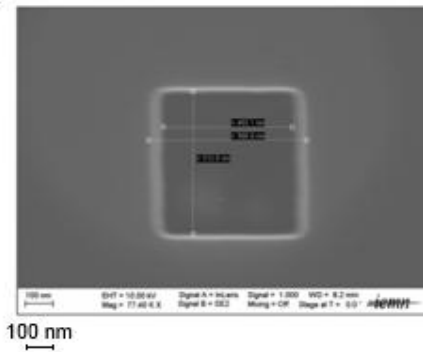
(a) Etape 2 : ouverture dans la résine  
(image microscope optique)



(c) Etape 5 : après le dépôt de l'Al et le détournage mécanique  
(image microscope optique)



(b) Etape 3 : après la gravure RIE et la suppression de la résine (image MEB)



Largeur :  
- théorique 100nm,  
- à la base 77nm,  
- en haut 130nm.

Figure 45 : (a) image au microscope optique de la jonction après l'étape de lithographie, (b) Image MEB et coupe FIB de la jonction après gravure RIE, (c) Image au microscope optique d'une zone de l'échantillon après détournage mécanique à la pointe.

### 6.3 Récapitulatif des opérations technologiques réalisés

Voici un tableau qui résume toutes les opérations qui ont été réalisées pour le développement, la fabrication et la caractérisation des jonctions moléculaires réalisées (pour toutes les molécules).

SAM	Techno	Nombre de lots	Conclusion	
Alkylthiol  Alkyldithiol	<b>Electrode inférieure</b>	≈ 40	La meilleure électrode inférieure est réalisée par pulvérisation cathodique à 350°C avec un greffage réalisé directement après le dépôt sans délais ni nettoyage.	
	Pulvé	4		
	Pulvé @ 350°C	≈ 35		
	EBPVD	2		
	Test nettoyage	4		
	Mesure rugosité	4		
	<b>Greffage SAM</b>	≈ 80		
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> SH	10		
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	5		
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> SH	13		
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	9		
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	17		
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SH	8		
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	8		
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> (SH) <sub>2</sub>	4		
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (SH) <sub>2</sub>	4		
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (SH) <sub>2</sub>	2		
	Angle de contact, éllipsométrie	systematique		
	UPS&XPS	4		
	FTIR	9		
	<b>Electrode supérieure</b>	≈ 60		
	C-AFM	≈ 20		
	Eutectique eGaIn	≈ 30		
	<b>Développement peeling</b>			Nettoyage : acétone/isopronale par Ultra-son pendant 5min. Colle : Super glue avec 48h de séchage (sans recuit). SAM de mauvaise qualité Problème de tenu au solvant Meilleur rms obtenu: 0,37 nm
	Test nettoyage	4		
	Test différente colle	4		
	Test différente séchage de colle	≈ 10		
	Test greffage en phase gaz	≈ 6		
	Test greffage en phase liquide	≈ 20		
	Mesure rugosité (AFM)	3		
	<b>Développement Micro-pore</b>			Protocole abandonné (problème de sous ou de sur gravure avec court-circuits). Problème de court-circuit à l'étude.
	Protocole 1 entier	5		
Test gravure RIE	4			
Protocole 2 entier	2			
Test lift-off SiO <sub>2</sub>	≈ 5			
Test différent isolant	≈ 10			
Coupe FIB	6			

SAM	Techno	Nombre de lots
Alkyltrichlorosilane	<b>Electrode inférieure</b>	<b>6</b>
	<b>Greffage SAM</b>	<b>6</b>
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> SiCl <sub>3</sub>	2
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SiCl <sub>3</sub>	2
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SiCl <sub>3</sub>	2
	<b>Electrode supérieure</b>	<b>21</b>
	Masque mécanique	10
	Goutte de mercure	3
	Micro-pore	4
	Eutectique eGaIn	4

SAM	Techno	Nombre de lots
Alcène	<b>Electrode inférieure</b>	<b>8</b>
	<b>Greffage SAM</b>	<b>8</b>
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH=CH <sub>2</sub>	2
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH=CH <sub>2</sub>	2
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH <sub>2</sub>	2
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	1
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	1
	<b>Electrode supérieure</b>	<b>14</b>
	Masque mécanique	3
	Goutte de mercure	3
	C-AFM	3
	Eutectique eGaIn	5

**Tableau 11 : tableau récapitulant toutes les opérateurs de technologie réalisé au cours de ces travaux pour développer et caractérisé toutes les jonctions moléculaire étudié.**

**Remarque :**

- Une électrode inférieure peut être utilisée pour réaliser entre 1 et 8 greffages différents (l'électrode inférieure est alors clivée, un morceau différent par greffage).
- Un couple électrode inférieure/ SAM peut être utilisé pour 1 à 3 électrodes supérieures différentes, ils sont alors clivés en autant de morceaux (un morceau différent pour chaque électrode supérieure).





Troisième partie  
Mesures électriques,  
interprétation et conclusion

## Chapitre 7

# Exploitation des caractéristiques courant-tension pour déterminer le facteur $\beta$ de la jonction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux différentes informations que nous pouvons extraire des courbes courant-tension obtenues sur les jonctions moléculaires décrites aux **chapitres 5** et **6**, pour avoir un point de comparaison avec les données TVS que nous verrons **chapitre 8**. Pour cela nous utilisons ici deux méthodes différentes :

- (i) En ajustant l'équation du courant dans une jonction nanométrique (fit avec l'équation de Simmons) aux caractéristiques courant-tension mesurées,
- (ii) En suivant la variation du courant avec l'épaisseur de la jonction pour déterminer directement le facteur " $\beta$ ".

Nous terminerons ce chapitre par une conclusion sur l'efficacité de ces deux méthodes.

## 7.1 L'ajustement par l'équation de Simmons

### 7.1.1 Méthode

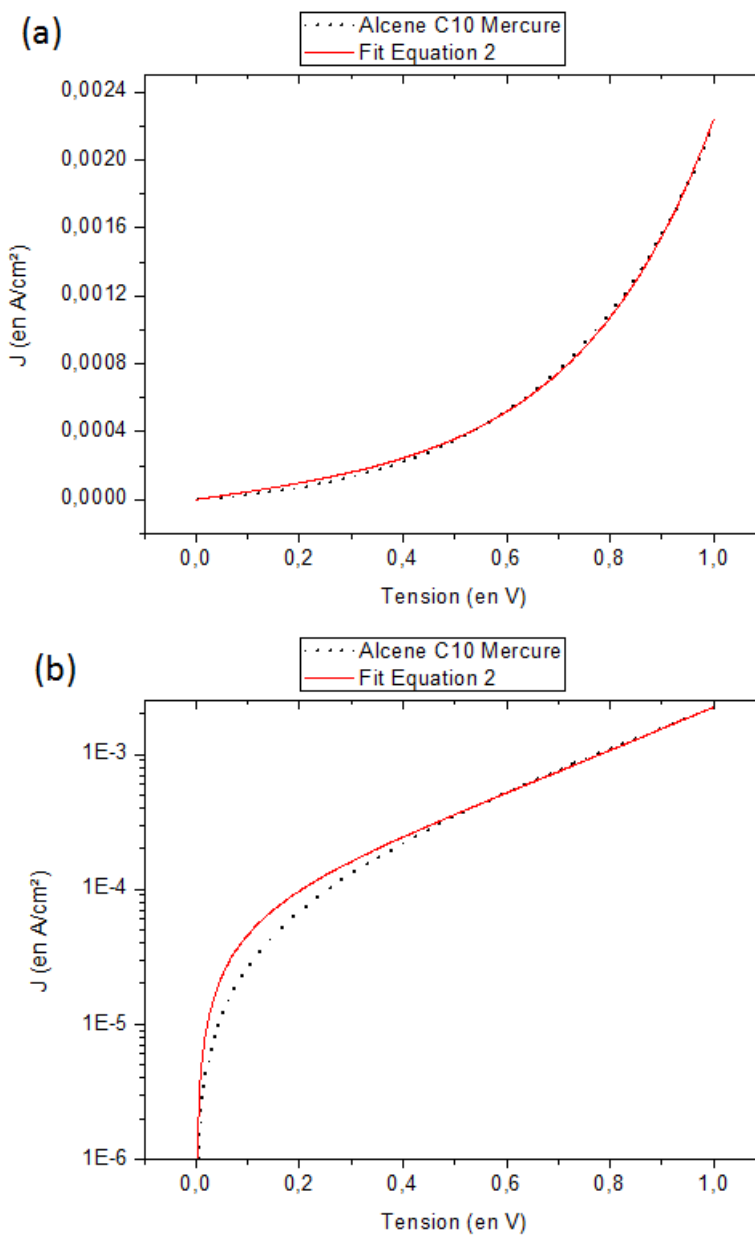
Dans le cas d'une barrière de potentiel rectangulaire, le courant tunnel peut être décrit par le modèle de Simmons, comme nous l'avons vu **partie 3.1.2 Equation 2**, équation que nous rappelons ci-dessous :

$$J = \left( \frac{e}{4\pi^2 \hbar s^2} \right) \left( \left( \varphi_0 - \frac{eV}{2} \right) e^{-\frac{2\sqrt{2m_r m_e}}{\hbar} s \sqrt{\varphi_0 - \frac{eV}{2}}} - \left( \varphi_0 + \frac{eV}{2} \right) e^{-\frac{2\sqrt{2m_r m_e}}{\hbar} s \sqrt{\varphi_0 + \frac{eV}{2}}} \right) \quad \text{Equation 2}$$

avec " $m_e$ " masse de l'électron, " $\hbar$ " constante de Planck réduite, " $e$ " charge de l'électron et " $V$ " la tension appliquée. Les paramètres inconnus de cette équation sont : la hauteur de barrière tunnel " $\varphi_0$ " et le masse effective de l'électron " $m_r$ ". Ces deux paramètres sont estimés en effectuant un fit de nos données expérimentales " $I(V)$ " à l'aide de cette équation. Pour effectuer ce fit, il faut connaître la valeur du paramètre " $s$ " qui

correspond en fait à l'épaisseur de la SAM (que nous obtenons par éllipsométrie au **chapitre 4**) et qui apparait dans l'**Equation 2**. Il faut également connaître l'aire de la jonction, qui correspond à l'aire de contact entre l'électrode supérieure et la SAM. Cette grandeur nous permet à partir de l'intensité mesurée de remonter à la densité de courant, car l'**Equation 2** est donnée pour la densité de courant.

Nous effectuons un fit de nos courbes expérimentales avec l'**Equation 2** par la méthode du moindre carré. Par exemple à la **Figure 46**, nous voyons le fit pour une courbe  $J(V)$  réalisée sur la jonction moléculaire  $Si - C_{10}H_2 // HgO/Hg$  : nous observons toujours un petit décalage entre la courbe expérimentale et le fit pour les faibles tensions (visible en échelle log, **Figure 46.b**).



**Figure 46 : Fit avec l'Equation 2 de Simmons d'une courbe J(V) pour une jonction Au-S-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>//Au, (a) en linéaire, (b) même courbe en log.**

Nous approximations ensuite l'Equation 2 pour les faibles tensions en ne conservant que le terme prédominant, ce qui nous donne l'Equation 10 et comme nous l'avons vu au chapitre 3 le courant tunnel s'exprime sous la forme :  $J = J_0 e^{-\beta s}$ , nous en déduisons donc le facteur de décroissance " $\beta$ " (en  $\text{\AA}^{-1}$ ), voir Equation 11.

$$J = \left( \frac{e}{4\pi^2 \hbar^2 s} \right) \left( \varphi_0 - \frac{eV}{2} \right) e^{-\frac{2\sqrt{2m_r m_e}}{\hbar} \sqrt{\varphi_0 - \frac{eV}{2}} s} \quad \text{Equation 10}$$

$$\beta = 2\sqrt{\frac{2m_e m_r (\varphi_0 - \frac{eV}{2})}{\hbar^2}} \quad \text{Equation 10}$$

## 7.1.2 Résultats expérimentaux

Electrode inférieure + SAM	Electrode supérieure	n	Polarisation+ (V>0)			Polarisation- (V<0)			aire de contact (cm <sup>2</sup> )	
			$\varphi_0$ (eV)	$m_r$	$\beta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\varphi_0$ (eV)	$m_r$	$\beta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )		
Au <sub>sub</sub> -S-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	C-AFM	4	5,8±0,4	5,5±0,5	5,8±1	7,4±1	4,5±0,7	6±1,8	7.10 <sup>-13</sup>	
		6	5,0±0,3	4,4±0,4	4,9±0,8	4,5±0,4	4,9±0,7	4,9±1,2		
		8	4,7±0,3	0,7±0,1	1,9±0,4	3,9±0,3	0,9±0,1	1,9±0,4		
		ave	5,2	3,5	4,2	5,3	3,4	4,3		
	Eutectique	4	7,8±1,1	15,1±1,7	1,1±2,9	9,9±0,6	11,7±0,7	1,1±1,4	10 <sup>-3</sup>	
		6	4,8±0,7	15,3±2,2	8,9±2,6	6,0±0,8	12,3±1,8	8,9±2,5		
		8	4,6±0,3	3,7±0,3	4,3±0,7	9,7±0,3	1,2±0,1	3,5±0,4		
		12	8,0±0,5	0,7±0,1	2,4±0,5	5,1±0,2	1,0±0,1	2,3±0,4		
		14	4,1±0,5	2,6±0,4	3,4±1	8,3±0,8	1,0±0,2	3±0,9		
		16	3,5±0,7	3,2±0,9	3,5±1,7	/	/	/		
		18	2,7±0,2	1,6±0,2	2,2±0,5	7,9±0,4	0,5±0,1	2,1±0,6		
		ave	5,1	6,0	3,7	7,8	4,6	3,5		
	Au <sub>sub</sub> -S-C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -SH	C-AFM	4	4,3±0,4	1,7±0,4	2,8±1	4,7±0,6	1,8±0,3	3,0±0,9	7.10 <sup>-13</sup>
			6	6,6±0,8	0,5±0,1	1,9±0,6	4,6±0,4	10±0,2	2,2±0,7	
ave			5,4	1,1	2,3	4,7	5,9	2,6		
Eutectique		4	5,9±0,4	8,7±0,7	7,4±1,1	5,2±0,2	13,4±0,7	8,7±0,8	10 <sup>-3</sup>	
		6	5,1±0,4	4,4±0,4	4,9±0,9	4,3±0,2	4,0±0,3	4,3±0,6		
		8	3,7±0,2	5,2±0,5	4,6±0,7	5,0±0,2	3,0±0,2	4,0±0,3		
		ave	4,9	6,1	5,6	4,8	6,8	5,7		

**Tableau 12 : Récapitulatif des valeurs de " $\varphi_0$ " et " $m_r$ " obtenues en effectuant un fit de Simmons sur nos données expérimentales "I(V)" pour les molécules alkythiol et alkyldithiol, ainsi que la valeur du " $\beta$ " calculée grâce à l'Equation 11.**

Les Tableau 12 et Tableau 13 récapitulent pour les jonctions moléculaires réalisées les différents résultats obtenus pour la hauteur de barrière " $\varphi_0$ " et la masse effective " $m_r$ " par la méthode du fit de Simmons décrite plus haut. Ce fit est réalisé sur 5 courbes "J(V)"

différentes pour chaque type de jonctions, puis une moyenne des résultats ( $\varphi_0$  et  $m_r$ ) a été réalisée pour chaque molécule (voir **Annexe B**). L'incertitude est déterminée par la marge d'erreur des fits, ensuite nous calculons à l'aide de ces moyennes le facteur " $\beta$ " à l'aide de l'Equation 11 à  $V = 0,2 V$ .

Electrode inférieure + SAM	Electrode supérieure	n	Polarisation+ (V>0)			Polarisation- (V<0)			aire de contact (cm <sup>2</sup> )
			$\varphi_0$ (en eV)	$m_r$	$\beta$ (Å <sup>-1</sup> )	$\varphi_0$ (en eV)	$m_r$	$\beta$ (Å <sup>-1</sup> )	
Si-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	C-AFM	6	3,1±0,1	1,7±0,2	2,4±0,4	/	/	/	7.10 <sup>-13</sup>
		8	3,2±0,2	1,3±0,2	2,1±0,5	4,1±0,2	1,4±0,2	2,5±0,5	
		ave	3,1	1,4	2,2	4,1	1,4	2,5	
	Masque mécanique	10	4,7±0,4	1±0,1	2,2±0,5	5,5±0,2	1,2±0,1	2,7±0,4	2.10 <sup>-4</sup>
		14	4,8±0,4	0,5±0,1	1,6±0,5	5,5±0,3	0,5±0,1	1,7±0,5	
		18	4,5±0,2	1,1±0,1	2,3±0,4	3,6±0,2	1,3±0,1	2,3±0,3	
	Eutectique	6	4,2±0,2	3±0,2	3,7±0,5	4,4±0,2	2,2±0,2	3,2±0,5	10 <sup>-3</sup>
		8	4±0,2	2,7±0,2	3,4±0,5	4±0,3	2,2±0,2	3,1±0,6	
		10	4±0,2	2,8±0,2	3,5±0,5	4±0,2	2,6±0,2	3,4±0,5	
		14	5,8±1,6	1,2±0,2	2,7±1,2	5,6±0,4	1,7±0,2	3,2±0,6	
		18	4,2±0,2	1,1±0,7	2,2±1,6	4,7±0,3	0,9±0,1	2,2±0,4	
	Mercure	10	4±0,2	2,2±0,2	3,1±0,5	3,9±0,1	2,9±0,1	3,5±0,3	2,6.10 <sup>-4</sup>
		14	3,8±0,1	1,2±0,1	2,2±0,3	4,2±0,2	1,4±0,2	2,5±0,5	
		18	4±0,2	1,1±0,1	2,2±0,4	4,1±0,1	1,1±0,1	2,2±0,3	
		ave	4,4	1,6	2,6	4,5	1,6	2,7	
	Si/SiO <sub>2</sub> -Si-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Eutectique	8	5,5±0,4	2,6±0,3	3,9±0,8	7,3±0,8	2,3±0,3	4,2±1,1
12			4,4±0,2	2,6±0,2	3,5±0,5	/	/	/	
18			7,8±0,7	2,1±0,2	4,2±0,8	7±2	0,6±0,2	2,1±1,4	
Masque mécanique		8	2,4±0,1	2,4±0,2	2,5±0,4	/	/	/	2.10 <sup>-4</sup>
		12	4,4±0,6	2,2±0,4	3,2±1,1	7,1±1,1	1,6±0,3	3,5±1,2	
		18	5,4±0,7	0,3±0,1	4,2±1,5	4,9±0,4	0,5±0,1	1,6±0,5	
Mercure		8	4,5±0,2	2,8±0,1	3,7±0,3	4,6±0,2	2,8±0,1	3,7±0,3	2,6.10 <sup>-4</sup>
		12	4,6±0,3	1,9±0,2	3,1±0,6	4,3±0,2	2,1±0,1	3,1±0,3	
		18	4±0,1	1±0,1	2,1±0,3	3,4±0,1	1,2±0,1	2,1±0,3	
		ave	4,8	2,0	3,4	4,3	1,2	2,3	

**Tableau 13** : Récapitulatif des valeurs de " $\varphi_0$ " et " $m_r$ " obtenues en effectuant un fit de Simmons sur nos données expérimentales " $I(V)$ " pour les molécules alkyltrichlorosilane et alcène, ainsi que la valeur du " $\beta$ " calculée grâce à l'Equation 11.

## 7.1.3 Discussions

### Hauteur de barrière $\varphi_0$ :

Comme nous pouvons le voir **Figure 47**, la dispersion des valeurs de " $\varphi_0$ " est assez importante mais la valeur moyenne est relativement constante en fonction du nombre d'atomes de carbone des molécules de la SAM. Nous avons une moyenne générale pour tous

les " $\varphi_0$ " de 4,86 eV. Nous retrouvons donc l'invariance de la hauteur de barrière en fonction de l'épaisseur de la SAM, comme *Beebe et al.*<sup>5</sup>.

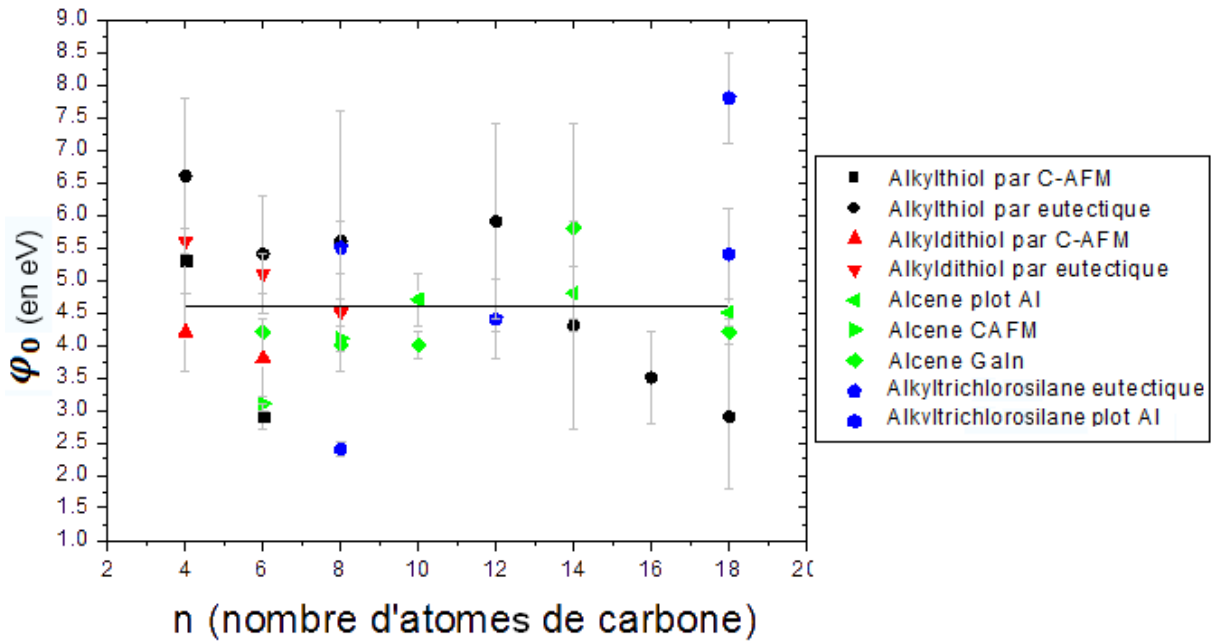
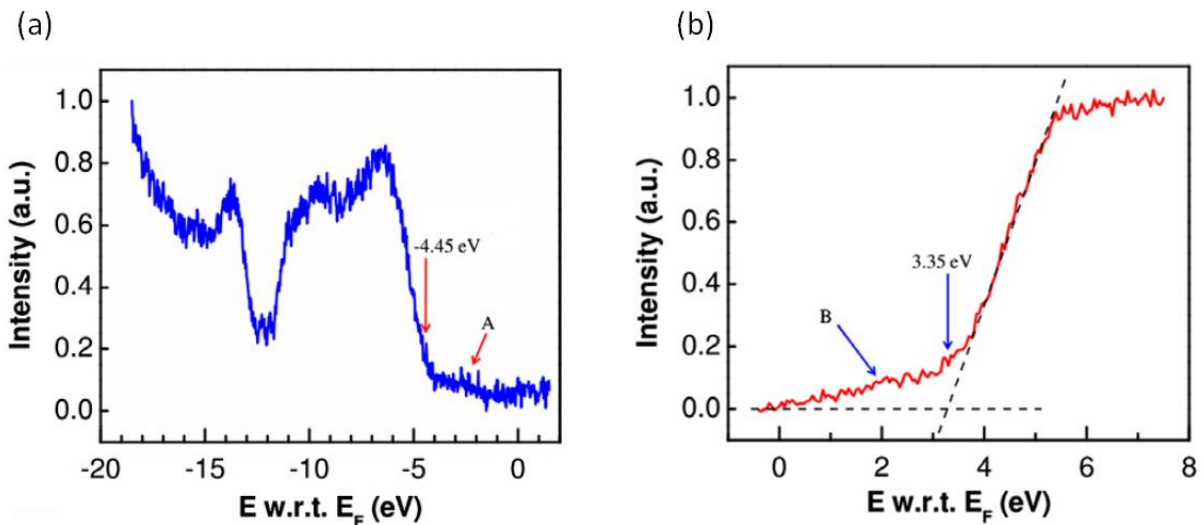


Figure 47 : valeur moyenne de " $\varphi_0$ " pour chaque jonction moléculaire en fonction du nombre de carbone avec la droite moyenne pour tous les " $\varphi_0$ " en noir.

Nous pouvons comparer certains de nos résultats à la bibliographie. Pour les jonctions moléculaire avec une SAM alkylthiol, nous avons les mesures de *Qi et al.*<sup>58</sup> sur une jonction moléculaire C18 alkylthiol greffée sur or. Ils ont trouvé pour cette jonction le bord du niveau LUMO à 3,35 eV au-dessus du niveau d'énergie de Fermi de l'or ( $|\varepsilon_L - \varepsilon_F|$ ) par spectroscopie de photoémission inverse (IPES) et le bord du niveau HOMO à 4,5 eV au-dessous du niveau d'énergie de Fermi de l'or ( $|\varepsilon_F - \varepsilon_H|$ ) par spectroscopie de photoémission ultraviolet (UPS), voir **Figure 48**<sup>58</sup>.



**Figure 48 : (a) Spectre UPS et (b) spectre IPES mesurés sur une SAM de molécule alkylthiol $C_{18}$  greffée sur or. Ces courbes sont extraites de l'article de Qi et al.<sup>58</sup>.**

Dans cet article, Qi et al.<sup>58</sup>, grâce à ces mesures d'UPS et d'IPES, expliquent que la conduction pour cette jonction moléculaire (SAM d'alkylthiol sur or avec  $n=18$ ) doit s'effectuer par le niveau LUMO, car le gap entre l'énergie de Fermi de l'électrode " $\varepsilon_F$ " et le niveau LUMO " $\varepsilon_{LUMO}$ " est plus faible d'1 eV par rapport au gap entre " $\varepsilon_F$ " et le niveau HOMO " $\varepsilon_{HOMO}$ ". Grâce au fit de Simmons nous obtenons sur toutes nos jonctions alkylthiol un " $\varphi_0$ " de  $4,8 \pm 1,7$  eV (moyenne de Gauss, voir **Figure 49.a**). Ce qui compte tenu de l'incertitude peut correspondre aux deux gaps  $|\varepsilon_L - \varepsilon_F| = 3,35$  eV et  $|\varepsilon_F - \varepsilon_H| = 4,5$  eV. Ces résultats ne nous permettent pas de valider une conduction par le niveau LUMO, comme supposé par Qi et al.<sup>58</sup>.

Pour une SAM de molécules alcènes sur Si dopé et hydrogéné, des mesures d'UPS et d'IPES ont été réalisées par Yaffe et al.<sup>99</sup>. Ils ont obtenu le bord du niveau LUMO à 3 eV au-dessus du niveau d'énergie de Fermi du silicium par IPES et le bord du niveau HOMO à 4,4 eV au-dessous du niveau d'énergie de Fermi du silicium par UPS, voir **Figure 50**. Le " $\varphi_0$ " moyen obtenu sur les deux polarités du courant grâce au fit de Simmons est de  $4,2 \pm 0,7$  eV (moyenne de Gauss, voir **Figure 49.b**). Cette valeur indiquerait une conduction par le niveau HOMO contrairement à ce que prédit Qi et al. Mais il ne faut pas oublier les autres paramètres que le fit de Simmons donnent. Par exemple le " $m_r$ " moyen sur toutes les données est de 3,4 ce qui n'a pas vraiment de sens physique et témoigne d'une incertitude plus grande que celle indiquée pour le " $\varphi_0$ ". C'est pour cela qu'il est difficile de conclure sur l'orbitale moléculaire participant à la conduction simplement à partir de la valeur de " $\varphi_0$ " déterminée par le fit de Simmons.

Vuillaume et al.<sup>45</sup>, obtiennent sur une jonction alkyltrichlorosilane greffée sur un substrat de silicium, une hauteur de barrière théorique de  $4,1 - 4,2$  eV par mesure du photocourant et 3,8 eV par calcul avec la méthode des liaisons fortes pour une conduction par le niveau LUMO. Ce qui comme les valeurs d'UPS reste proche de nos résultats (si nous ne tenons pas compte des incertitudes) sur les jonctions alkyltrichlorosilane 4,6 eV (moyenne de Gauss, voir **Figure 49.c**).



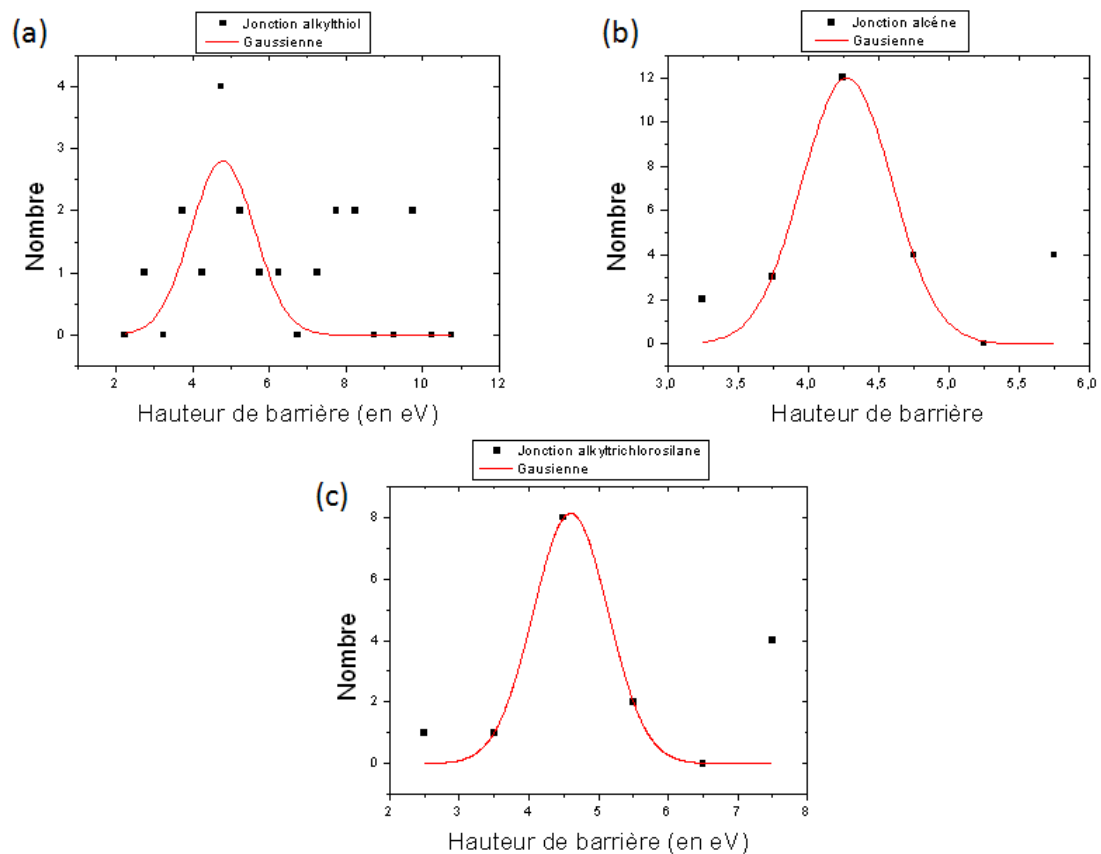


Figure 49 : Fit Gaussien réalisés sur les hauteurs de barrière des jonctions : (a) akythiol (forte dispersion des résultats), (b) alcène et (c) alkyltrichlorosilane.

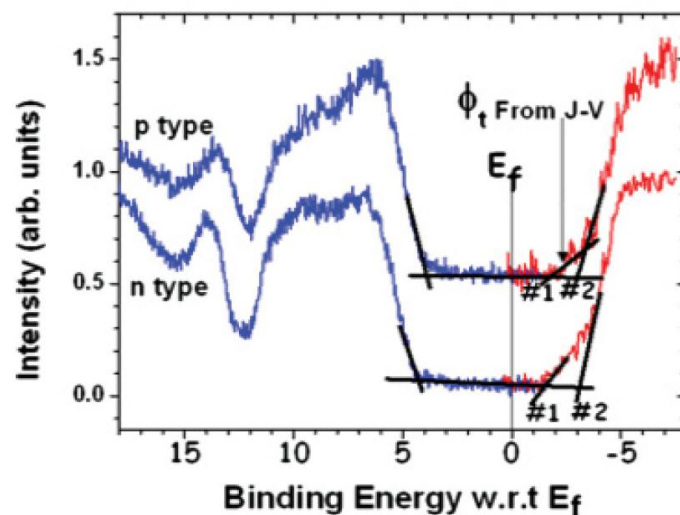


Figure 50 : Combinaison du spectre d'UPS (en bleu) et du spectre d'IPES (en rouge) mesurés sur une SAM de molécule alcène sur silicium hydrogéné pour un dopage n et p. Nos greffages d'alcène étant réalisés sur du silicium hydrogéné dopé p, nous nous intéresserons à la courbe du haut. Ces courbes sont extraites de l'article de *Yaffe et al.*<sup>99</sup>.

### Facteur de décroissance $\beta$ :

Si nous regardons les autres paramètres obtenus par ce fit de Simmons ( $m_r$  et  $\beta$ ), nous pouvons faire plusieurs remarques:

(i) Selon le handbook "nano and molecular electronics"<sup>3</sup>, donnant une synthèse des principaux résultats de la littérature, le " $\beta$ " est compris entre 0,46 et 1,37  $\text{\AA}^{-1}$  pour les jonctions moléculaires avec des molécules de type chaînes alkyle. Les " $\beta$ " obtenus ici sont plus élevés, entre 1,1 et 8,9  $\text{\AA}^{-1}$  avec une moyenne arithmétique de 4,56  $\text{\AA}^{-1}$  (moyenne de Gauss de 2,95  $\text{\AA}^{-1}$ ).

(ii) Selon le même handbook<sup>3</sup> la masse effective " $m_r$ " est proche de 0,5 pour les jonctions moléculaires avec des molécules de type chaînes alkyle. Les " $m_r$ " obtenus ici varient sur un intervalle assez large de 0,5 à 15,3 avec une moyenne arithmétique de 2,91 (moyenne de Gauss de 1,55).

(iii) En comparant les moyennes de " $\varphi_0$ " pour les deux polarités (positive et négative), nous remarquons une forte symétrie entre le " $\beta_-$ " et le " $\beta_+$ " (3,53  $\text{\AA}^{-1}$  de moyenne contre 3,60  $\text{\AA}^{-1}$ ).

### 7.1.4 Conclusion

Le fit de Simmons est une méthode qui donne des résultats avec un bon ordre de grandeur comme en témoigne la valeur de " $\varphi_0$ " pour les molécules alkylthiol et alcène par rapport aux mesures d'UPS et d'IPES<sup>58;99</sup>, ainsi que la valeur de " $\varphi_0$ " pour les molécules alkyltrichlorosilane par rapport au calcul théorique et mesure par photocourant de Vuillaume et al.<sup>45</sup>. Mais cette technique manque de précision, surtout sur les jonctions où l'aire de contact n'est pas parfaitement maîtrisée. De même les autres paramètres obtenus par cette méthode ( $m_r$  et  $\beta$ ), donnent des valeurs trop importantes par rapport à la bibliographie.

Pour conclure cette méthode n'est pas très utile pour les jonctions moléculaires, l'incertitude et la différence des valeurs avec ceux de la bibliographie, en font une méthode non fiable. Il faudrait essayer de l'améliorer en prenant en compte par exemple le potentiel image ou encore prendre une barrière asymétrique, et voir si les paramètres ( $m_r$  et  $\beta$ ) donnent de meilleures valeurs et si la précision sur " $\varphi_0$ " s'améliore. Raffinements que nous n'avons pas privilégiés, car nous avons préféré essayer une autre méthode pour remonter directement à " $\beta$ ", comme nous avons le voir dans la partie suivante.

## 7.2 Détermination directe du facteur $\beta$ en variant l'épaisseur de la jonction

### 7.2.1 Méthode

La seconde méthode pour remonter à " $\beta$ ", est d'utiliser la loi exponentielle de dépendance du courant tunnel avec l'épaisseur de la barrière tunnel :  $J = J_0 \exp^{-\beta s}$ . Cette équation que nous transformons en multipliant chaque membre par l'aire de contact (" $J$ " la densité de courant mesuré dans la jonction devient " $I$ " le courant mesuré dans la jonction), et en prenant le logarithme népérien de chaque membre, nous obtenons :

$$\ln(I) = \ln(I_0) - \beta s \quad \text{Équation 11}$$

Par cette méthode, il faut pour obtenir " $\beta$ ", tracer " $\ln(I)$ " avec " $I$ " le courant mesuré dans la jonction pour une tension donnée en fonction de " $s$ " l'épaisseur de la SAM. Pour faire varier l'épaisseur, nous utilisons différentes longueurs de molécules au sein de cette jonction. Ensuite nous effectuons un ajustement linéaire de la forme :  $y = a - bx$  par la méthode des moindres carrés.

Cette méthode ne demande pas de connaître l'aire de contact contrairement au fit de Simmons, mais il faut tout de même que cette aire de contact reste constante entre les mesures pour les différentes longueurs de molécule.

Maintenant, connaissant " $\beta$ ", nous remontons à " $\varphi_0$ ", pour cela nous allons utiliser de nouveau l'**Equation 10** issue du modèle de Simmons que nous élevons au carré :

$$\beta^2 = 4 \frac{2m_e m_r (\varphi_0 - \frac{eV}{2})}{\hbar^2} = A - \frac{4 e m_e m_r}{\hbar^2} V \quad \text{Équation 12}$$

avec  $A = \frac{8 m_e m_r \varphi_0}{\hbar^2}$ . Nous obtenons de nouveau une équation linéaire. Il suffit ici de tracer " $\beta^2$ " en fonction de " $V$ " et de faire un ajustement linéaire pour obtenir " $m_r$ " avec la pente de la droite, car  $(4m_e e)/(\hbar^2)$  est une constante qui vaut :  $8,42 \text{ C. eV}^{-1} \cdot m^{-2}$ .

Nous avons ensuite deux méthodes possibles pour calculer " $\varphi_0$ " :

(i) Connaissant la valeur de la masse effective " $m_r$ ", nous calculons " $\varphi_0$ " grâce à l'**Equation 12** et au paramètre A déterminé à l'aide de l'ajustement.

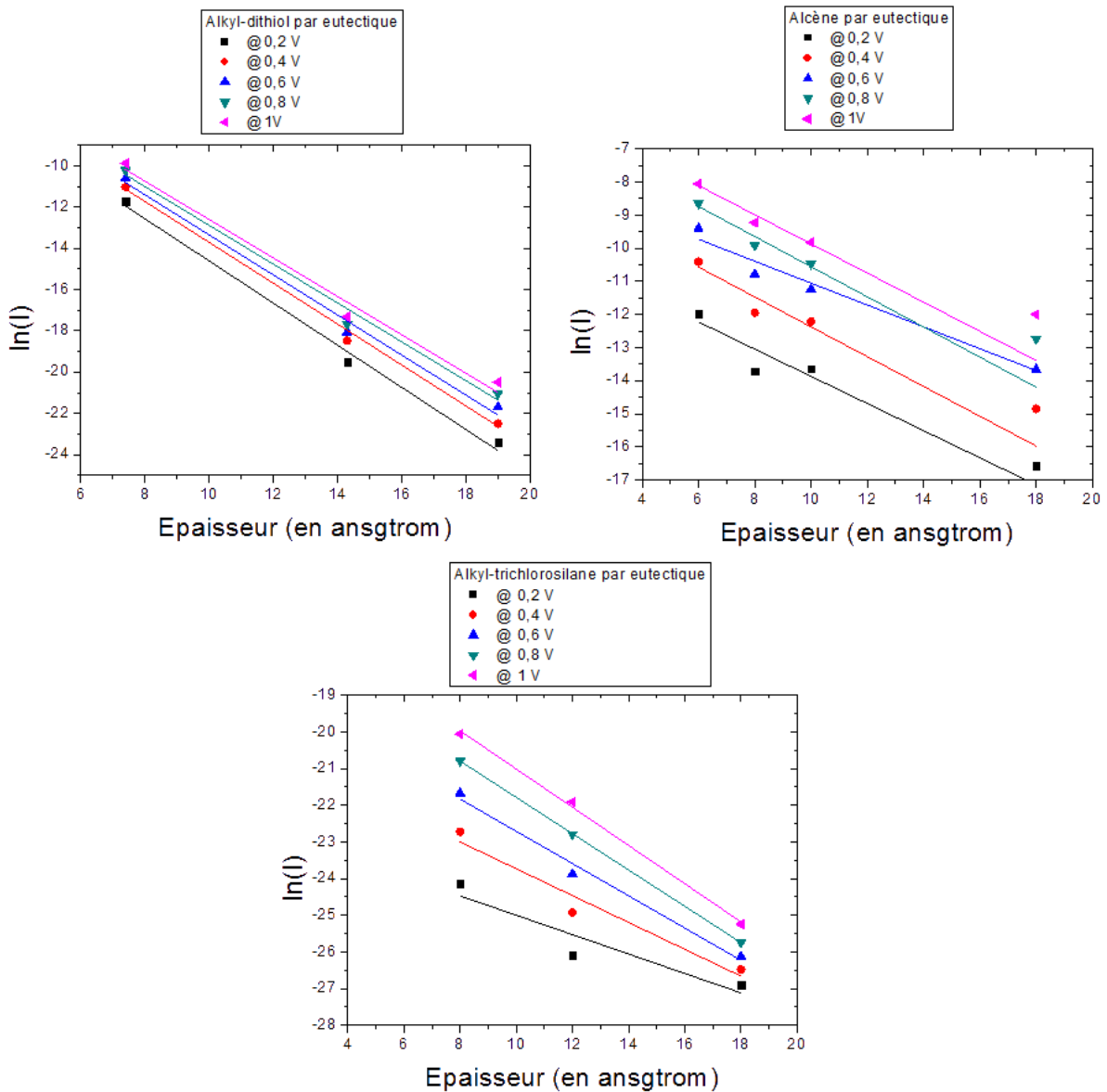
(ii) Nous pouvons aussi utiliser l'**Equation 10** pour remonter à " $\varphi_0$ " connaissant " $m_r$ " et " $\beta$ ". Il suffit de prendre une valeur de " $\beta$ " pour un " $V$ " donné (nous avons effectué le calcul pour  $V = 0,2 \text{ V}$ ).

## 7.2.2 Résultats expérimentaux

La première étape (le tracé de " $\ln(I)$ " en fonction de " $s$ ") a été réalisé sur 3 jonctions moléculaires, voir **Figures 51** :

- $Au - (SH - (CH_2)_n - SH) // Ga_2O_3 / GaIn$
- $Si / SiO_2 - (Si - (CH_2)_{n-1} - CH_3) // Ga_2O_3 / GaIn$
- $Si - ((CH_2)_{n-1} - CH_3) // Ga_2O_3 / GaIn$

Ces trois jonctions ont été choisies car elles présentent une faible dispersion en fonction du courant. Les autres jonctions présentent souvent une dispersion trop importante pour réaliser un fit linéaire correct et manquent aussi souvent de points de mesure selon " $s$ " l'épaisseur (trop peu de différentes épaisseurs de molécules).



**Figures 51 :** Courbes " $\ln(I)$ " en fonction de l'épaisseur de la SAM pour les 3 jonctions moléculaires étudiées (une courbe par jonction). Les points correspondent à une moyenne

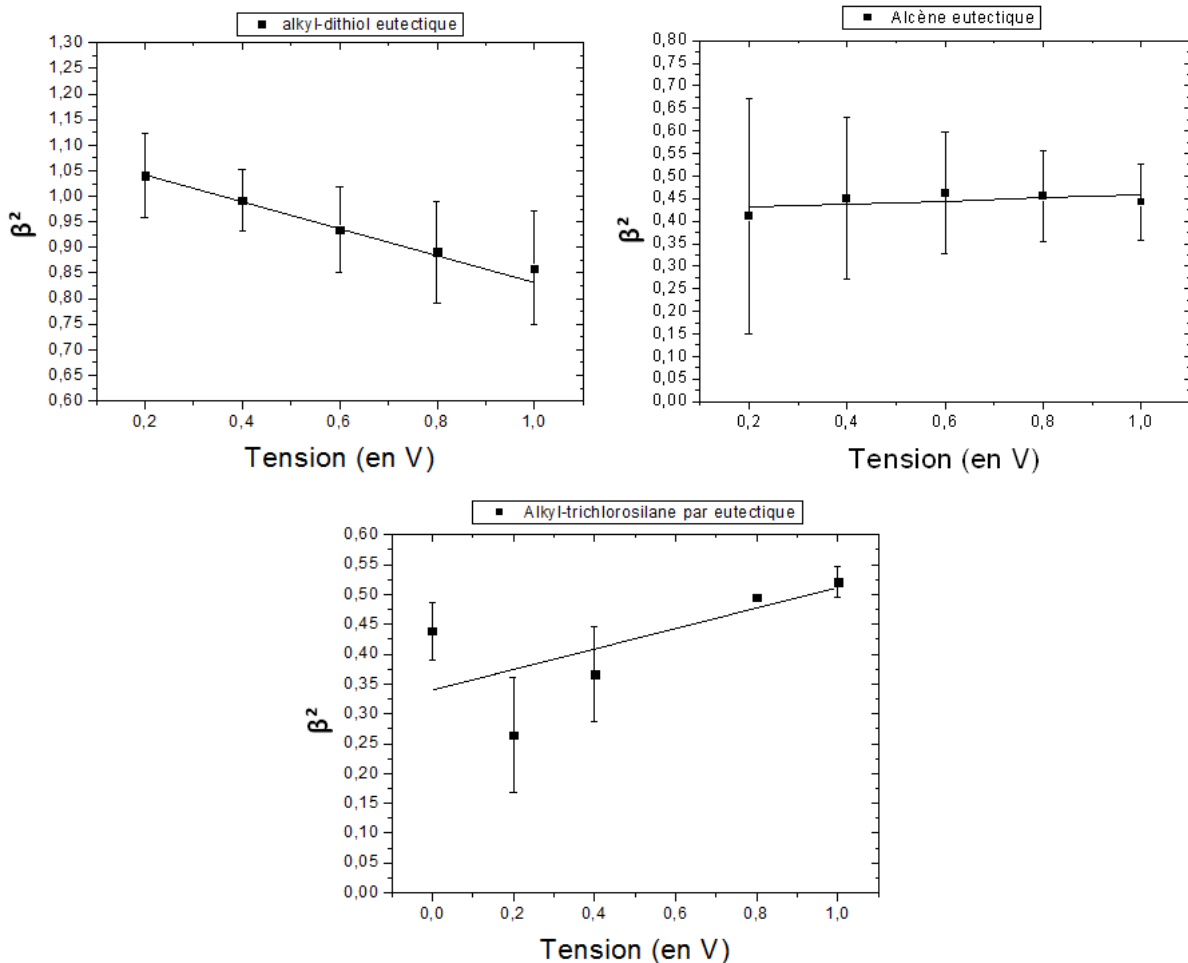
de 5 mesures réalisées sur la jonction pour un "s" donné et les lignes représentent les fits linéaires des points pour chaque tension.

A partir des ajustements des **Figures 51**, nous déterminons les valeurs de " $\beta$ " suivants pour les jonctions considérées (**Tableau 14**):

Jonctions moléculaires	$\beta$ (en Å)				
	@ 0,2V	@ 0,4V	@ 0,6V	@ 0,8V	@ 1V
$Au - (SH - (CH_2)_n - SH) // Ga_2O_3 / GaIn$	$1,02 \pm 0,08$	$0,99 \pm 0,06$	$0,97 \pm 0,08$	$0,94 \pm 1,00$	$0,93 \pm 1,10$
$Si - ((CH_2)_{n-1} - CH_3) // Ga_2O_3 / GaIn$	$0,41 \pm 0,26$	$0,45 \pm 0,18$	$0,46 \pm 0,13$	$0,45 \pm 0,10$	$0,44 \pm 0,09$
$Si/SiO_2 - Si - (CH_2)_{n-1} - CH_3 // Ga_2O_3 / GaIn$	$0,26 \pm 0,10$	$0,37 \pm 0,09$	$0,44 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03$

**Tableau 14** : Valeurs de " $\beta$ " obtenues par la méthode du fit linéaire des courbes " $\ln(I)$ " en fonction de l'épaisseur en angström des différentes jonctions pour 5 tensions différentes.

Dans un second temps nous vérifions l'**Equation 13**, en traçant la courbe " $\beta^2$ " en fonction de "V" pour les 3 jonctions moléculaires. Les **Figures 52** présentent un comportement linéaire du " $\beta^2$ " avec la tension comme attendu par l'**Equation 13**. Nous réalisons donc sur ces 3 jonctions moléculaires un fit linéaire, voir **Figures 52**.



**Figures 52** : Courbes " $\beta^2$ " en fonction de la tension appliquée sur la jonction "V". Les points correspondent à la valeur au carré des " $\beta$ " obtenus plus haut, voir **Tableau 14**. Les lignes droites correspondent au fit linéaire réalisé pour chaque jonction.

Jonctions moléculaires	$\beta$ (en $\text{\AA}^{-1}$ ) @ 0,2V	$m_r$	$\varphi_0$ : calculé par	
			méthode (ii)	méthode (i)
$Au - (SH - (CH_2)_n - SH) // Ga_2O_3 / GaIn$	$1,02 \pm 0,08$	$0,031 \pm 0,002$	$1,96 \pm 0,41$	$2,08 \pm 0,10$
$Si - ((CH_2)_{n-1} - CH_3) // Ga_2O_3 / GaIn$	$0,41 \pm 0,26$	$0,004 \pm 0,004$	$2,97 \pm 6,39$	$6,13 \pm 5,54$
$Si/SiO_2 - Si - (CH_2)_{n-1} - CH_3 // Ga_2O_3 / GaIn$	$0,26 \pm 0,10$	$0,020 \pm 0,013$	$0,21 \pm 0,29$	$1,00 \pm 0,64$

**Tableau 15 : Valeurs des masses effectives " $m_r$ " obtenues par la méthode du fit linéaire des courbes " $\ln(I)$ " en fonction de l'épaisseur " $s$ " en angström, ainsi que les " $\varphi_0$ " calculés par deux méthode vues partie 7.2.1.**

### 7.2.3 Discussions

Comme nous l'avons vu précédemment **partie 7.1.3** selon le "handbook nano and molecular electronics"<sup>3</sup>, " $\beta$ " est habituellement compris entre 0,46 et  $1,37 \text{\AA}^{-1}$  pour les jonctions moléculaires avec des molécules de type chaîne alkyle. Nous trouvons ici des valeurs très proches, avec des valeurs pour " $\beta$ " comprises entre 0,26 et  $1,02 \text{\AA}^{-1}$ . Nous constatons donc une amélioration par rapport au fit de Simmons réalisé **partie 7.1**. Cela peut s'expliquer par le fait que les valeurs de " $\beta$ " présentées dans ce handbook ont été obtenues avec cette même méthode en général, et non pas avec le fit de Simmons.

Les valeurs pour la masse effective " $m_r$ " sont beaucoup plus faibles (0,03 à 0,004), que celles obtenues avec le fit de Simmons (valeur jusqu'à 15,3 avec une moyenne de 2,91). Elles sont aussi plus faibles par rapport aux valeurs attendues, environ 0,5 selon le même handbook<sup>3</sup>.

Pour la hauteur de barrière " $\varphi_0$ " calculée grâce à l'**Equation 10**, les incertitudes obtenues sont plus élevées que les valeurs de " $\varphi_0$ ", il est impossible de conclure sur ces données. Mais le " $\varphi_0$ " calculé grâce à la méthode du paramètre "A" obtenu avec le fit linéaire de " $\beta^2$ " en fonction de "V", donne des résultats plus exploitables.

Pour les molécules alkylthiol nous obtenons un  $\varphi_0 = 2,08 \pm 0,10 \text{ eV}$ , ce qui est très éloigné des valeurs pour la LUMO ou la HOMO selon *Qi et al.*<sup>58</sup>. Pour les molécules alcène nous obtenons un  $\varphi_0 = 4,93 \pm 0,85 \text{ eV}$  par eutectique. Pour rappel *Yaffe et al.*<sup>99</sup> avaient obtenu par UPS  $\varepsilon_F - \varepsilon_{LUMO} = 3 \text{ eV}$  et par IPES  $\varepsilon_F - \varepsilon_{HOMO} = 4,4 \text{ eV}$  sur une SAM alcène greffée sur silicium hydrogéné. Ces deux mesures se rapprochaient plus d'une conduction par le niveau LUMO, mais ici aussi nous avons un manque de précision qui ne nous permet pas de conclure.

### 7.2.4 Conclusion

Cette méthode du fit linéaire de  $\ln(I)$  en fonction de l'épaisseur  $s$  est plus simple à utiliser que la méthode du fit de Simmons, car elle ne demande pas de connaître l'aire de contact de la jonction. Mais, dans certains cas, cette aire de contact n'est pas parfaitement maîtrisée (goutte à mercure, C-AFM, eutectique), lorsque la longueur de la molécule varie au sein de la jonction (donc entre différentes mesures). Ce manque de contrôle de l'aire de contact augmente la dispersion des valeurs obtenues sur  $\beta$ . Néanmoins les valeurs de  $\beta$  obtenues pour les courbes avec peu de dispersion sont dans la gamme des valeurs attendues. Par contre le  $m_r$  obtenu est trop faible. De plus la précision sur les  $\varphi_0$  est très faible, ce qui rend cette méthode peu intéressante pour la recherche de la hauteur de barrière dans les jonctions moléculaires à partir des caractéristiques  $I(V)$ .

## 7.3 Conclusion

Nous avons utilisé deux méthodes très répandues dans la bibliographie pour obtenir la hauteur de barrière à partir des données  $I(V)$  mesurées sur les jonctions moléculaires. Malheureusement ces deux méthodes manquent de précision (forte incertitude sur les paramètres obtenus) et donnent du coup des résultats très variables. C'est pour cela que nous allons nous intéresser à la méthode TVS, une autre méthode pour remonter à la hauteur de barrière à partir de la caractéristique courant-tension mesurée sur la jonction moléculaire. Ce sera le sujet du prochain chapitre.

## Chapitre 8

# Analyse des caractéristiques courant-tension par « Transition Voltage Spectroscopy »

Dans ce chapitre, nous allons analyser par la méthode TVS les courbes courant-tension mesurées sur les jonctions moléculaires réalisées. Les résultats obtenus par la TVS seront comparés à ceux obtenus par les méthodes décrites au **chapitre 7** (par fit de Simmons, voir **partie 7.1** et par détermination directe du facteur " $\beta$ ", voir **partie 7.2**).

Dans la première partie de ce chapitre nous verrons la méthode de calcul du " $V_T$ ", ainsi qu'un résumé de nos données expérimentales (voir l'**annexe C** pour les données complètes). Dans la deuxième partie, nous allons étudier ces données pour voir l'influence de certains paramètres sur la valeur de " $V_T$ " : la longueur de la chaîne alkyle, la force d'appui de la pointe avec le C-AFM, ainsi que la symétrie ou l'asymétrie de la jonction moléculaire. Dans la troisième partie nous étudierons l'influence de la présence ou non d'oxyde dans nos jonctions. Puis nous nous intéresserons à l'interprétation physique du " $V_T$ ", en faisant une distinction entre les jonctions moléculaires avec oxyde et les jonctions moléculaires sans oxyde. Nous faisons cette distinction car, comme nous le verrons, la couche d'oxyde présente dans la jonction joue un rôle très important dans l'interprétation de la valeur du " $V_T$ ". Nous terminerons ce chapitre par une conclusion sur l'intérêt et les limites de la TVS.

## 8.1 Méthodologie et données expérimentales

### 8.1.1 Méthode de calcul de $V_T$

Nous allons voir dans cette partie la méthode de calcul de la tension de transition " $V_T$ " puis le calcul de la valeur moyenne " $V_{Tave}$ ". Tous les calculs de " $V_T$ " ont été réalisés de la même manière quelle que soit la jonction moléculaire étudiée. Pour chaque mesure courant-tension sur une jonction, nous avons calculé séparément le " $V_{T+}$ " et le " $V_{T-}$ " (à tension  $> 0$  et  $< 0$  respectivement).



### Calcul de $V_T$ :

Nous avons distingué trois cas selon le niveau de bruit de la caractéristique courant-tension:

#### **(1) les courbes $I(V)$ sans ou avec peu de bruit, voir Figure 53.a,**

Dans ce cas nous corrigeons l'offset (afin d'obtenir  $I = 0 A$  pour  $V = 0 V$ ) en courant présent sur les courbes " $I(V)$ ", puis nous traçons les courbes  $\ln(\frac{I}{V^2})$  en fonction de " $1/V$ " à partir des " $I(V)$ " corrigés de l'offset. Ensuite nous relevons directement sur les courbes les tensions de transition " $V_{T+}$ " et " $V_{T-}$ " qui correspondent aux points minimums de la courbe pour chaque polarisation.

#### **(2) les courbes $I(V)$ avec bruit, voir Figure 53.b,**

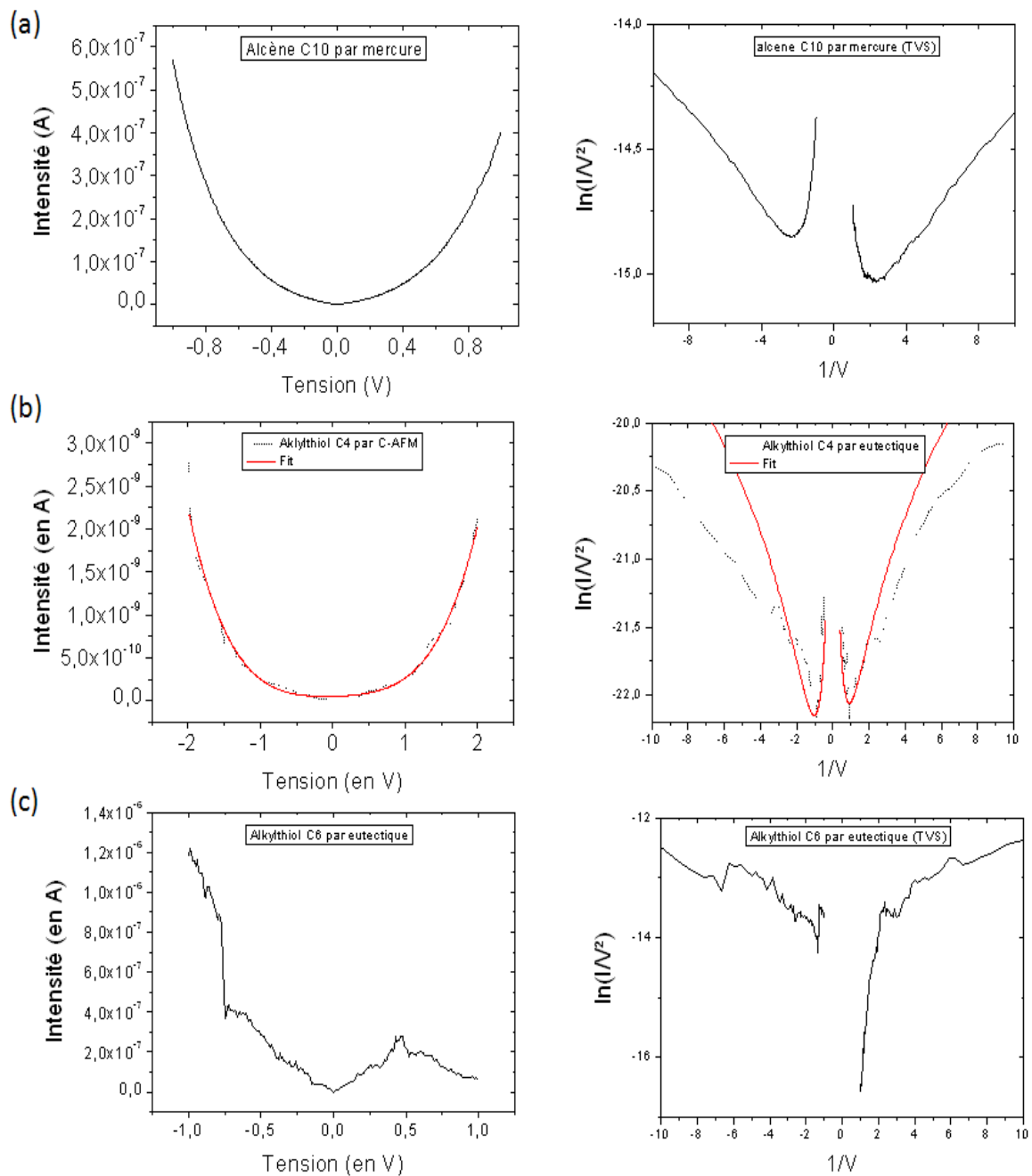
Dans ce cas nous corrigeons l'offset en courant présent sur les courbes " $I(V)$ ". Ensuite nous traçons les courbes  $\ln(\frac{I}{V^2})$  en fonction de " $1/V$ " à partir des " $I(V)$ " corrigés et effectuons un fit de ces courbes avec un polynôme du troisième degré. Ensuite nous relevons directement sur les ajustements le point minimum de la courbe. Cette méthode donne les même " $V_T$ " que sans fit (relevé directement sur les courbes), mais faire les fits facilite la récupération des " $V_T$ " sur les courbes bruitées.

#### **(3) les courbes $I(V)$ trop bruitées, voir Figure 53.c.**

Dans ce cas nous n'utilisons pas la méthode TVS sur ces courbes, car le relevé de la position de " $V_T$ " devient trop aléatoire (incertitude  $> 5 V$ ).

Une fois les " $V_T$ " obtenus par la méthode décrite plus haut, nous calculons une moyenne pour chaque jonction et pour chaque longueur de molécule. Selon le nombre de données recueillies, nous gardons comme valeur pour le " $V_T$ " de la jonction avec la molécule :

- une moyenne arithmétique des " $V_T$ " (quand nous avons moins de 10 valeurs pour un type de " $V_T$ " pour la jonction), l'incertitude de la valeur de " $V_T$ " correspond ici à l'écart quadratique moyen.
- un histogramme de la distribution des valeurs de " $V_T$ " obtenues que nous ajustons avec une distribution gaussienne (quand nous avons plus de 10 valeurs pour " $V_T$ "). La valeur moyenne retenue est le centre de la gaussienne et l'incertitude correspond à la demi-largeur à mi-hauteur de la gaussienne (moyenne de Gauss).

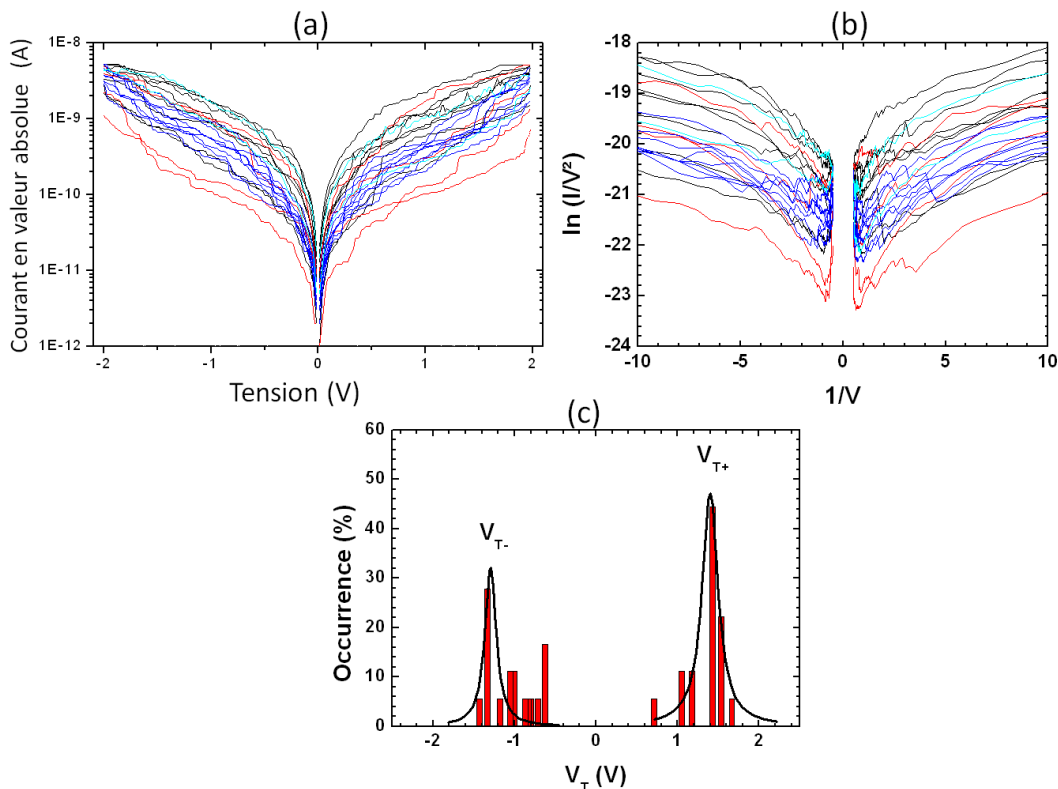


**Figure 53 : Exemple de courbes I(V) mesurées sur différentes jonctions avec différents niveaux de bruit avec à chaque fois la courbe TVS correspondante. (a) sans ou peu de bruit, (b) bruit moyen, (c) bruit important.**

### Exemple de traitement pour déterminer la valeur de " $V_T$ " et son incertitude :

Voici un exemple sur la **Figures 54** des trois étapes pour obtenir la valeur moyenne et l'incertitude de la tension de transition " $V_T$ " dans le cas de la jonction moléculaire :  $Au_{substrat} - (SH - (CH_2)_{n-1} - CH_3) // Au_{tip}$  ( $n = 4$ ) pour 19 courbes " $I(V)$ " :

- (i) les caractéristiques courant-tension " $I(V)$ "
- (ii) les courbes TVS obtenues à partir des " $I(V)$ " précédents
- (iii) La distribution des valeurs de " $V_T$ " pour les deux polarisations avec à chaque fois la gaussienne ajustée.



**Figures 54: Traitement effectué pour remonter à la valeur du " $V_T$ " et à son incertitude sur un exemple : une jonction moléculaire  $Au_{substrat} - (S - C_nH_{2n+1}) // Au_{tip}$  ( $n = 4$ ). (a): les 19 courbes " $I(V)$ " mesurées sur cette jonction moléculaire. (b) Les courbes Fowler-Nordheim obtenues à partir de ces courbes " $I(V)$ ". (c) Diagramme de dispersion des valeurs de " $V_T$ " obtenues à partir de ces courbes Fowler-Nordheim, avec le fit gaussien (ligne noire) pour chaque polarisation.**

### 8.1.2 Données expérimentales

L'ensemble des " $V_T$ " moyens calculés selon la méthode décrite plus haut et obtenue sur toutes les jonctions moléculaires réalisées est présenté dans le **Tableau 16**. Nous prenons pour ce tableau les meilleures séries de mesures pour chaque longueur de molécule

(c'est-à-dire les moins bruitées) et nous utilisons l'**Equation 7**, présentée à la **partie 3.2.4** pour calculer le facteur d'asymétrie " $\gamma$ " de la jonction moléculaire. De même, nous utilisons la formule de Bâldea<sup>63</sup> pour calculer " $\varepsilon_0$ ", " $\varepsilon_0$ " correspondant au gap  $|\varepsilon_L - \varepsilon_F|$  ou au gap  $|\varepsilon_F - \varepsilon_H|$  de la jonction, voir **partie 3.2.4**.

$$|\varepsilon_0| = 2 \frac{|V_{T+}V_{T-}|}{\sqrt{V_{T+}^2 + 10|V_{T+}V_{T-}|/3 + V_{T-}^2}} \quad \text{Équation 8}$$

$$\gamma = \frac{\text{sign}(\varphi_0)}{2} \frac{V_{T+} + V_{T-}}{\sqrt{V_{T+}^2 + 10|V_{T+}V_{T-}|/3 + V_{T-}^2}} \quad \text{Équation 7}$$

Nous calculons aussi les moyennes (ave), par type de jonctions en prenant la moyenne arithmétique des " $V_T$ " ou des " $\gamma$ " pour toutes les longueurs de molécules des jonctions réalisées pour chaque SAM (alkylthiol, alkyledithiol, alkyltrichlorosilane et alcène), en distinguant les jonctions avec oxyde et sans oxyde, voir **partie 8.3**.

Electrode inférieure et SAM	Electrode supérieure	n	$V_{T+}$ (V)	$V_{T-}$ (V)	$\gamma$	$\epsilon_0$
$Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}$	Eutectique	4	0,32±0,34	-0,42±0,14	0,059	0,32
		6	0,43±0,31	-0,59±0,04	0,068	0,43
		8	0,36±0,27	-0,48±0,04	0,062	0,36
		12	0,47±0,09	-0,52±0,25	0,022	0,43
		14	0,45±0,07	-0,52±0,07	0,031	0,42
		16	0,37±0,33	-0,58±0,12	0,096	0,39
		18	0,69±0,33	-0,52±0,05	-0,061	0,51
		<b>ave</b>	<b>0,44</b>	<b>-0,52</b>	<b>0,057</b>	<b>0,41</b>
	C-AFM	4	1,40±0,24	-1,29±0,17	-0,018	1,16
		6	1,34±0,10	-1,33±0,36	-0,002	1,16
		8	1,21±0,13	-1,17±0,13	-0,007	1,03
		12	1,33±0,04	-1,23±0,11	-0,017	1,11
		<b>ave</b>	<b>1,32</b>	<b>-1,25</b>	<b>0,011</b>	<b>1,12</b>
	$Au_{sub}-S-C_nH_{2n}-SH$	Eutectique	4	0,67±0,6	-0,62±0,39	0,017
6			0,50±0,15	-0,55±0,17	0,021	0,45
8			0,4±0,14	-0,50±0,08	0,083	0,38
		<b>ave</b>	<b>0,52</b>	<b>0,56</b>	<b>0,040</b>	<b>0,46</b>
C-AFM		4	1,41±0,19	-1,60±0,28	0,027	1,30
		6	1,50±0,05	-1,78±0,13	0,037	1,41
		<b>ave</b>	<b>1,45</b>	<b>-1,69</b>	<b>0,032</b>	<b>1,35</b>
$Si-C_nH_{2n+1}$	Mercure	10	0,17±0,12	-0,43±0,05	0,192	0,21
		14	0,19±0,06	-0,19±0,06	0,000	0,16
		18	0,20±0,05	-0,25±0,07	0,048	0,19
	Eutectique	6	0,14±0,01	-0,18±0,05	0,054	0,14
		8	0,23±0,11	-0,39±0,05	0,113	0,25
		10	0,23±0,05	-0,14±0,04	-0,106	0,15
		14	0,57±0,29	-0,64±0,26	0,025	0,52
		18	0,50±0,48	-0,41±0,26	-0,043	0,39
	Masque mécanique	10	0,19±0,01	-0,57±0,07	0,224	0,25
		14	0,25±0,04	-0,62±0,04	0,188	0,32
		18	0,27±0,22	-0,29±0,19	0,015	0,24
		<b>ave</b>	<b>0,27</b>	<b>-0,37</b>	<b>0,064</b>	<b>0,26</b>
	C-AFM	6	--	-0,86±0,23	--	
		8	1,4±0,84	-1,02±0,12	-0,068	1,03
		10	--	-1,00±0,10	--	
		<b>ave</b>	<b>1,4</b>	<b>-0,96</b>	<b>0,068</b>	<b>1,03</b>

Si/SiO <sub>2</sub> -Si-	Mercure	8	0,16±0,05	-0,16±0,05	0,000	0,14
		12	0,16±0,05	-0,16±0,05	0,000	0,14
	Masque mécanique	8	0,16±0,05	-0,12±0,01	-0,062	0,12
		12	0,35±0,31	-0,19±0,02	-0,130	0,22
	µpore10µm	8	0,27±0,09	-0,37±0,27	0,068	0,27
		12	0,33±0,08	-0,28±0,08	-0,036	0,26
µpore 100µm	8	0,17±0,02	-0,18±0,06	0,012	0,15	
	12	0,17±0,02	-0,19±0,05	0,024	0,15	
C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Eutectique	8	0,30±0,01	-0,18±0,06	0,012	0,20
		12	0,43±0,19	-0,19±0,05	0,024	0,23
		18	0,85±0,12	-0,77±0,06	0,021	0,70
	<b>ave</b>	<b>0,30</b>	<b>-0,25</b>	<b>0,035</b>	<b>0,23</b>	

**Tableau 16 : Résumé de toutes les valeurs moyennes pour " $V_{T+}$ ", " $V_{T-}$ ", ainsi que le facteur d'asymétrie " $\gamma$ " obtenu pour toutes les jonctions réalisées à partir des moyennes des tensions de transition.**

## 8.2 Influence de différents paramètres sur la valeur de " $V_T$ "

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'influence de certains paramètres sur les valeurs de " $V_T$ ". Ces paramètres sont:

- la force d'appui de l'électrode supérieure sur la SAM par C-AFM,
- la longueur de la chaîne alkyle de la SAM au sein de la jonction,
- la symétrie/asymétrie de la jonction moléculaire.

### 8.2.1 Influence de la force d'appui par C-AFM sur la valeur du " $V_T$ "

Le premier paramètre que nous avons étudié est la force d'appui de la pointe (électrode supérieure) sur la SAM grâce au C-AFM. Cette technique permet de contrôler cette force en temps réel durant la mesure. Nous avons choisi d'étudier l'influence de cette force d'appui car c'est un paramètre important pour mesurer les propriétés de transport électronique dans les jonctions moléculaires. Cette force d'appui est souvent choisie de manière arbitraire entre quelques nN jusqu'à quelques centaines de nN<sup>5</sup>.

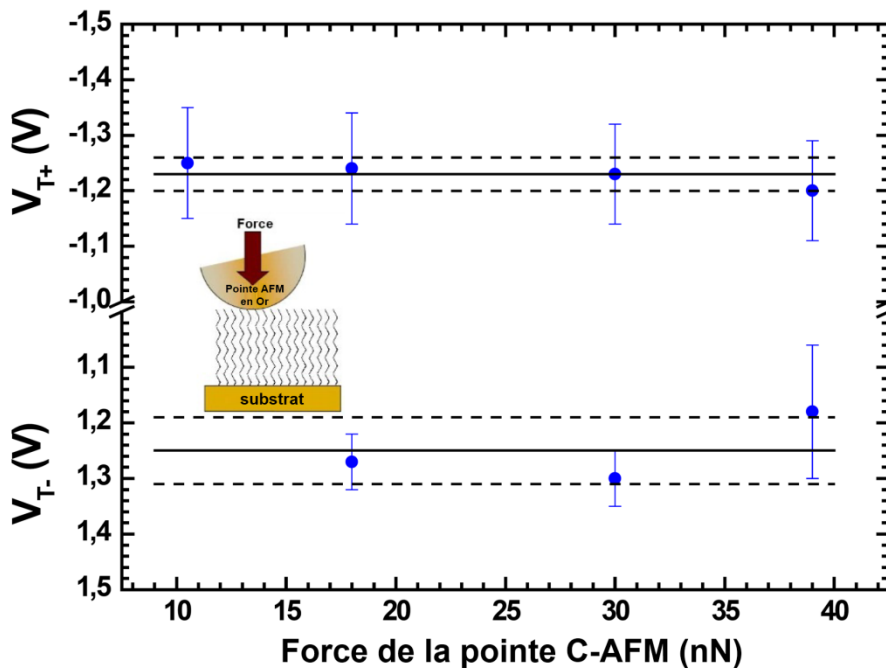
Pourtant, le courant mesuré dépend fortement de cette force d'appui, par exemple pour un C8 alkylthiol (8 atomes de carbone) lorsque la force d'appui augmente de 3 à 10 nN le courant est multiplié par 10<sup>2</sup> selon Cui et al.<sup>100</sup>. Ces variations s'expliquent car la force

d'appui joue sur la taille de l'aire de contact entre la pointe et la SAM<sup>101</sup>, ainsi que sur l'épaisseur de la SAM qui peut-être compressée sous l'effet de cette force<sup>101</sup>.

Nous avons effectué une série de mesures pour différentes forces d'appui, comprises entre 10 nN et 40 nN pour une jonction moléculaire avec une SAM d'alkylthiol C12, voir **Figure 55**. Aucune variation significative de la tension de transition, autant pour les tensions positives que négatives, n'a été observée dans cette gamme de force. Les valeurs de " $V_T$ " restent à peu près constantes pour les deux polarités dans cette gamme de force,  $V_{T+ave} = 1,23 \pm 0,03$  V et  $V_{T-ave} = -1,25 \pm 0,06$  V.

*Wang et al.*<sup>89</sup> signalent une décroissance de " $V_T$ " dans la gamme 50 – 100 nN. Par exemple pour une molécule alkylthiol C10, ils mesurent une décroissance de 0,9 à 0,7 V du " $V_T$ " entre 50 et 100 nN. Cette décroissance est attribuée à une augmentation de l'effet tunnel intermoléculaire entre les chaînes, qui apparait et s'accroît avec l'augmentation de l'inclinaison des molécules causée par l'augmentation de la force d'appui de la pointe. Cet effet pour des forces d'appui inférieures à 50 nN, est négligeable et n'influence pas la valeur de " $V_T$ ", comme nous l'observons sur nos mesures de 10 nN à 40 nN.

*Smaali et al.* [non publié, communication privée] observe une faible décroissance de 1,1 à 0,9 V entre 10 et 30 nN sur une jonction moléculaire  $Au - (S - C_8H_{17}) // PtIr$  par C-AFM. Cette différence de comportement s'explique peut-être par la différence de pointe. Une pointe en Au/Ti comme nous avons utilisé est plus ductile contrairement à une pointe Pt/Ir qui a été utilisée dans ce cas. Le fait d'utiliser une pointe plus dure peut contraindre plus rapidement la SAM à se déformer.



**Figure 55 : " $V_{T+}$ " et " $V_{T-}$ " déterminées avec 5 courbes " $I(V)$ " mesurées pour une jonction moléculaire  $Au_{substrat} - (SH - C_nH_{2n+1})//Au_{tip}$  avec  $n = 12$  à différentes forces d'appui. Les lignes correspondent à la valeur moyenne " $V_{T+ave}$ " et " $V_{T-ave}$ ", et les pointillées à l'incertitude de ces deux moyennes.**

## 8.2.2 Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur le " $V_T$ "

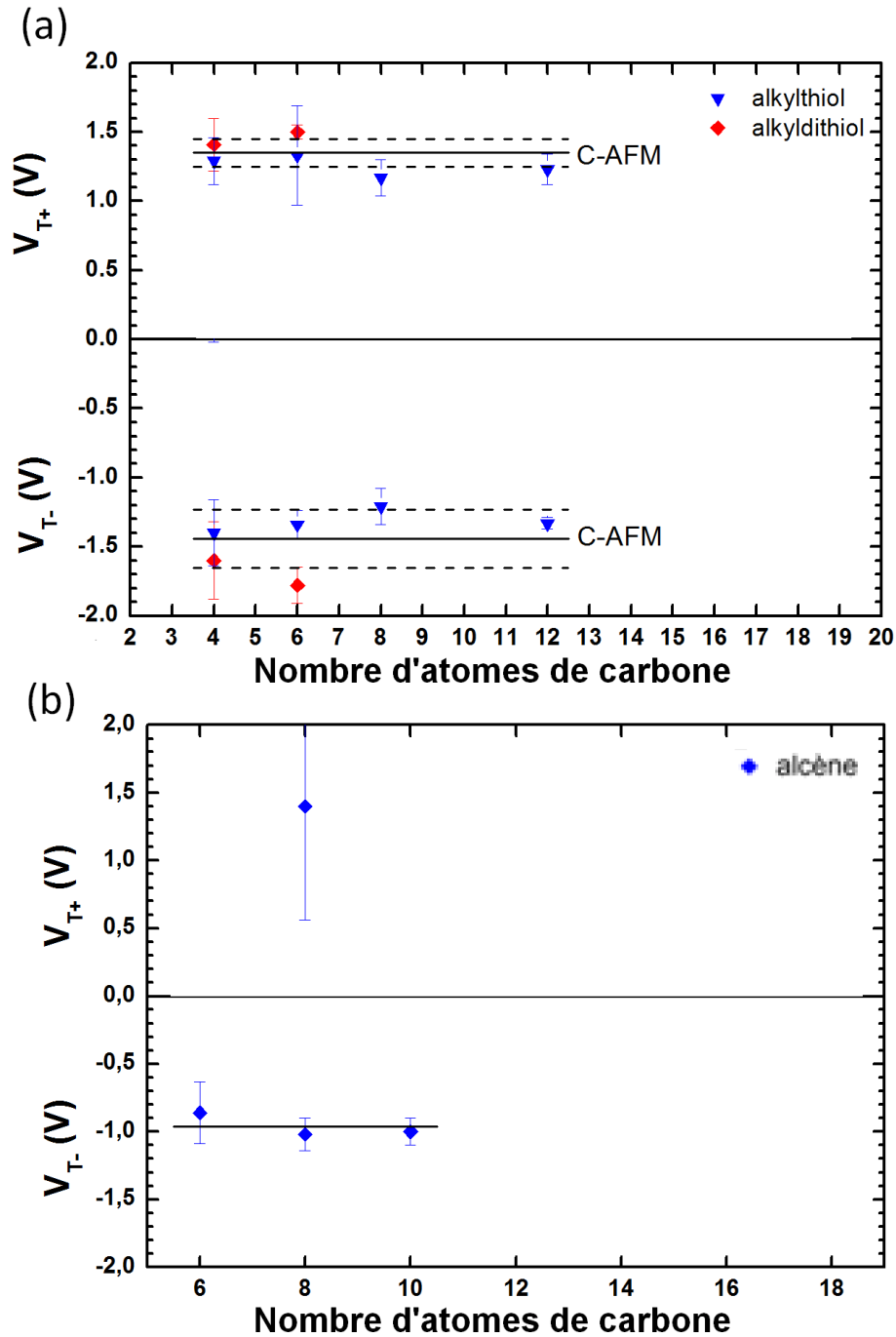
Le deuxième paramètre que nous avons étudié est l'influence de la longueur de la chaîne alkyle des molécules de la SAM insérées dans les jonctions moléculaires. *Beebe et al.*<sup>5</sup> ont observé une invariance de la valeur de " $V_T$ " en fonction de la longueur de chaîne alkyle sur des jonctions moléculaires alkylthiol. La SAM est greffée sur or et mesurée par C-AFM ( $n=6, 8, 10, 12$ ) et par "cross-wire" ( $n=12, 16, 18$ ). Cette invariance de " $V_T$ " en fonction de la longueur de chaîne alkyle a été un critère important dans la recherche d'une approche théorique du TVS, comme nous l'avons vu dans la **partie 3.2.3**.

C'est pour cela que nous avons étudié l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur  $V_T$  pour l'ensemble des jonctions moléculaires que nous avons réalisées. Nous cherchons à vérifier si nous retrouvons cette invariance pour d'autres molécules que les alkylthiols très étudiés, et sur d'autres types de jonctions (mercure, masque mécanique, etc...), comme le prévoit le modèle moléculaire de Van der Molen<sup>64</sup> pour les molécules d'une taille supérieure à 9 Å (voir **partie 3.2.3**).

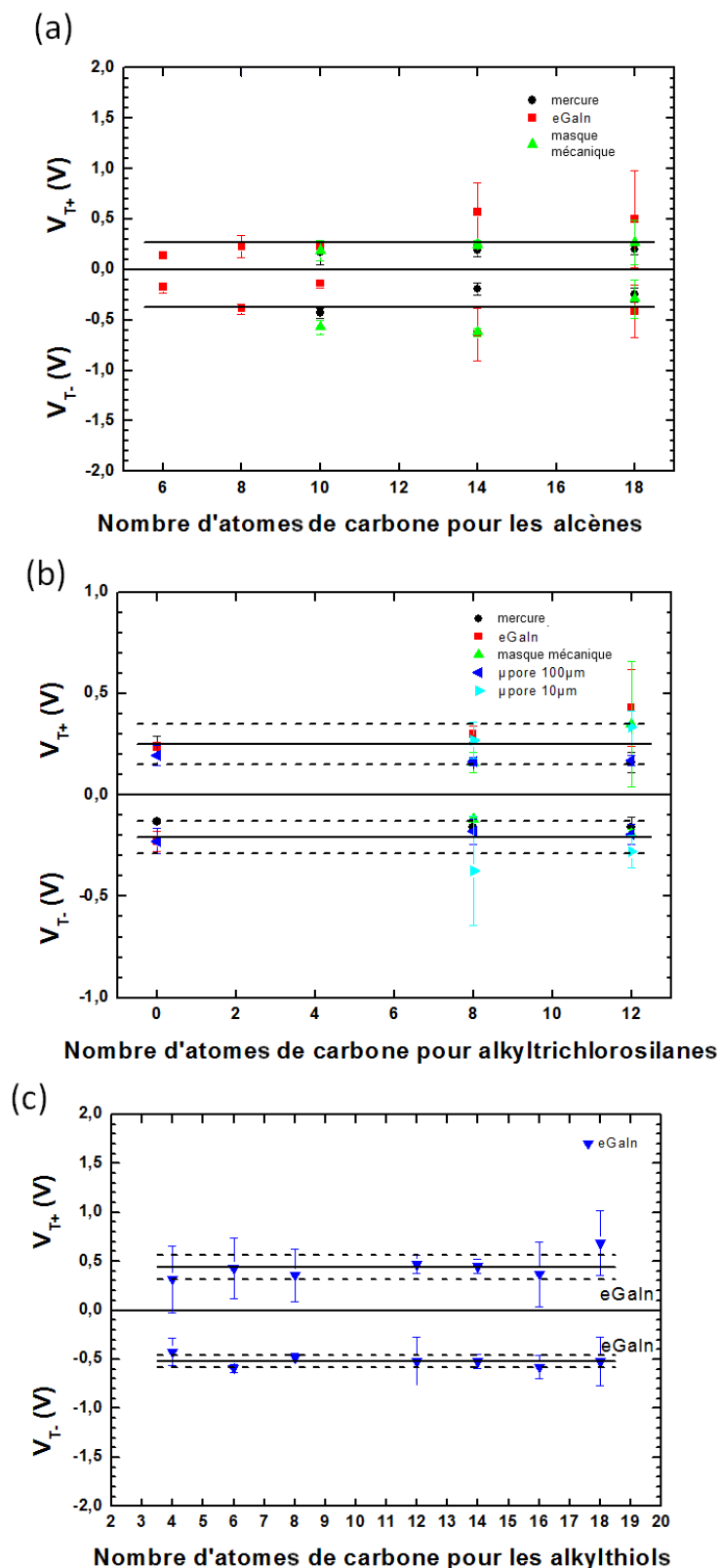
Sur la **Figures 56.a** nous présentons nos résultats sur les mêmes jonctions ( $Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}// Au_{tip}$ ) que celles réalisées par *Beebe et al.*<sup>5;102</sup> avec des " $V_{Tave}$ " très proches :  $1,22 \pm 0,05 V$  pour *Beebe et al.*<sup>5;102</sup> et mesuré ici pour nos jonctions à  $1,32 \pm 0,08 V$ . De plus comme nous pouvons le voir **Figures 56**, nous retrouvons l'invariance de " $V_T$ " en fonction de " $n$ " (nombre d'atomes de carbone) pour toutes les jonctions que nous avons réalisées. Pour la jonction  $Au_{sub}-S-C_nH_{2n}-SH// Au_{tip}$  nous obtenons un  $V_{Tave} = 1,57 V$  ce qui est proche du " $V_{Tave}$ " d'environ 1,8 V obtenu par *Song et al.*<sup>4</sup> sur une jonction  $Au - (S - C_nH_{2n} - S) - Au$ , avec toujours cette invariance en fonction de " $n$ ".

Notons que pour la jonction moléculaire  $Si_{sub} - (C_nH_{2n+1})//Au_{tip}$  nous n'avons pas observé de tension de transition pour la polarisation positive (sauf pour  $n = 8$ ), voir **Figures 56.b**. Ceci peut être dû au fait que " $V_{T+ave}$ " peut être plus élevée que la gamme de tension explorée ( $-1,5$  à  $1,5 V$ ). Cela implique une forte différence entre  $|V_{T+ave}|$  et  $|V_{T-ave}|$  pour cette jonction moléculaire. Ce phénomène peut s'expliquer comme nous allons le voir dans la partie suivante par un caractère asymétrique (électrodes différentes) plus prononcé que pour d'autres jonctions moléculaires.





Figures 56 : (a) " $V_{T+ave}$ " et " $V_{T-ave}$ " pour les jonctions moléculaires :  $Au_{substrat} - (SH - (CH_2)_{n-1} - CH_3) // Au_{tip}$  (avec  $n = 4, 6, 8, 12$ ) et  $Au_{substrat} - (SH - (CH_2)_n - SH) // Au_{tip}$  (avec  $n = 4, 6$ ). (b) " $V_{T+ave}$ " et " $V_{T-ave}$ " pour les jonctions moléculaires  $Si_{substrat} - (C_n H_{2n+1}) // Au_{tip}$  (avec  $n = 6, 8, 10$ ). Les lignes noires correspondent aux valeurs moyennes de " $V_T$ " et les pointillées à l'incertitude de cette moyenne.



Figures 57 : Courbes des " $V_T$ " en fonction du nombre d'atomes de carbone, avec les " $V_{Tave}$ ", représentés par des lignes noires ; (a) : jonctions moléculaires avec alcène ; (b) : jonctions moléculaires avec alkyltrichlorosilane ; (c) : jonctions moléculaires avec alkythiol.

### 8.2.3 Influence de la symétrie/asymétrie de la jonction

Le troisième et dernier paramètre étudié est l'influence de la symétrie/asymétrie de la jonction moléculaire sur " $V_T$ ". Comme nous l'avons vu **partie 3.2.4**, Bâldea montre qu'il est possible à partir des valeurs de " $V_{T+}$ " et " $V_{T-}$ " de remonter au facteur d'asymétrie " $\gamma$ " de la jonction, voir **Equation 7**, rappelée ici :

$$\gamma = \frac{\text{sign}(\varphi_0)}{2} \frac{V_{T+} + V_{T-}}{\sqrt{V_{T+}^2 + 10|V_{T+}V_{T-}|/3 + V_{T-}^2}} \quad \text{Équation 7}$$

Nous avons aussi vu à la **partie 3.2.6** que l'asymétrie d'une jonction pouvait aller jusqu'à induire un facteur 2 entre " $V_T$ " et " $\varphi_0/e$ " (la hauteur de la barrière). Il est donc indispensable d'estimer ce facteur pour connaître la valeur de la hauteur de barrière. Pour cela nous avons étudié la valeur du paramètre de symétrie " $\gamma$ ", calculé à partir des valeurs de " $V_T$ " mesurées pour les deux polarités de tension, et ceci pour toutes nos jonctions moléculaires. Les résultats obtenus pour ce paramètre de symétrie " $\gamma$ " sont présentés au **Tableau 16** pour chaque jonction.

Nous avons décidé de rassembler les jonctions moléculaires selon 2 critères d'asymétrie/symétrie : les métaux constituant les électrodes (identiques ou différents) et la géométrie des molécules constituant la SAM (symétriques ou non). Ces deux critères ont été choisis pour effectuer un classement parmi les jonctions réalisées, mais une fois ce classement effectué il faut garder à l'esprit que de nombreux autres facteurs d'asymétrie comme la forme des électrodes, les différences d'interface (rugosité, nombre de défauts), etc... peuvent aussi jouer un rôle. Voici les quatre catégories choisies :

- (1) métaux identiques et molécule symétrique (ex: alkyldithiol par C-AFM),
- (2) métaux identiques et molécule asymétrique (ex: alkylthiol par C-AFM),
- (3) électrode asymétrique et molécule symétrique (ex: alcène par C-AFM),
- (4) électrode asymétrique et molécule asymétrique (ex: alkylthiol par eGaln).

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux jonctions moléculaires réalisées par C-AFM qui permet d'étudier 3 de ces 4 cas possibles :

**(1) jonctions moléculaires alkyldithiol par C-AFM:** les deux électrodes sont en or (bien que de formes différentes) et chaque interface électrode/molécule possède un atome de soufre. Cette jonction moléculaire est symétrique d'un point de vue structure atomique :  $\text{Au}_{\text{sub}}\text{-S-(CH}_2\text{)}_n\text{-S-Au}_{\text{C-AFM}}$ .

**(2) jonctions moléculaires alkylthiol par C-AFM:** les deux électrodes sont aussi en or (bien que de formes différentes), mais une seule des deux interfaces électrode/molécule possède un soufre :  $\text{Au}_{\text{sub}}\text{-(S-(CH}_2\text{)}_{n-1}\text{-CH}_3\text{)//Au}_{\text{C-AFM}}$ . Cela accentue l'asymétrie d'un point de vue structure atomique de la jonction moléculaire.

**(3) jonction moléculaire alcène par C-AFM:** cette jonction moléculaire possède deux électrodes différentes (Si et Au), avec des travaux de sortie qui diffèrent (Au: 5,1 eV et Si(dopé): 4,8 eV)<sup>103</sup>. Elle est donc forcément beaucoup plus asymétrique d'un point de vue diagramme d'énergie que les deux autres jonctions moléculaires.

Pour chacune de ces jonctions nous calculons le facteur d'asymétrie " $\gamma$ " et le ratio d'asymétrie ( $V_{T+}/V_{T-}$ ) moyen sur l'ensemble des jonctions et des longueurs de molécule, voir **Tableau 17**. Ce qui nous permet de faire certaines observations sur ces jonctions :

SAM	$V_{T+ave}$ (V)	$V_{T-ave}$ (V)	$\gamma$	$ V_{T-ave}/V_{T+ave} $
Alkyldithiol	$1,45 \pm 0,24$	$-1,69 \pm 0,42$	0,03	$0,86 \pm 0,35$
Alkylthiol	$1,32 \pm 0,08$	$-1,26 \pm 0,08$	0,01	$1,06 \pm 0,13$
Alcène	$1,40 \pm 0,84$	$-0,96 \pm 0,46$	0,08	$1,46 \pm 1,57$

**Tableau 17 : Estimation du facteur d'asymétrie gamma des jonctions moléculaires C-AFM (moyenne réalisée par jonction sur toutes les longueurs de molécules étudiées).**

**(1) jonctions moléculaires alkyldithiol par C-AFM:** Pour les jonctions moléculaires alkyldithiol, en tenant compte des barres d'erreur, " $V_{T+ave}$ " et " $V_{T-ave}$ " sont égaux en valeur absolue. Les valeurs moyennes de la tension de transition mesurée pour chaque longueur de la chaîne sont  $V_{T+ave} = 1,45 \pm 0,24$  V et  $V_{T-ave} = 1,69 \pm 0,42$  V. Cela donne un ratio d'asymétrie ( $|V_{T-ave}/V_{T+ave}|$ ) de la TVS d'environ :  $0,86 \pm 0,35$  et un  $\gamma = 0,03$ . Nous avons une jonction symétrique car " $\gamma$ " est proche de 0, comme sa structure le laissait supposer.

**(2) jonctions moléculaires alkylthiol par C-AFM:** C'est le même constat pour les jonctions moléculaires alkylthiol, avec des valeurs moyennes de la tension de transition mesurées à  $V_{T+ave} = 1,32 \pm 0,08$  V et  $V_{T-ave} = -1,26 \pm 0,08$  V. Cela donne un ratio d'asymétrie de la TVS d'environ :  $1,06 \pm 0,13$  et un  $\gamma = 0,01$ . Nous avons ici selon cette dernière valeur une jonction symétrique avec " $\gamma$ " proche de 0, ceci malgré la présence de certains facteurs d'asymétrie (molécule asymétrique, interfaces différentes, liaison covalente contre liaison Van Der Waals). De plus nous ne retrouvons pas la différence d'asymétrie des " $I(V)$ " entre les SAM alkylthiol et alkyldithiol, comme l'a observé Lindsay et al.<sup>104;105</sup>.

**(3) jonctions moléculaires alcène par C-AFM:** Pour les jonctions moléculaires alcène, nous mesurons un  $V_{T-ave} = -0,96 \pm 0,46$  V et un unique  $V_{T+ave} = 1,40 \pm 0,84$  V, cela donne un ratio de  $1,46 \pm 1,57$  et un  $\gamma = 0,08$ . L'asymétrie de cette jonction semble donc plus marquée que pour les autres jonctions (1) et (2), malgré un " $\gamma$ " qui reste proche de zéro. De plus la forte incertitude du ratio  $|V_{T-ave}/V_{T+ave}|$  ne permet pas de trancher à l'aide de ce paramètre.

*Araidai et al.* ont calculé par DFT le facteur d'asymétrie pour une jonction alkylthiol par C-AFM avec une pointe en or, ils ont obtenu un  $\gamma = 0,14 - 0,16^{106}$ . Si nous regardons les valeurs de " $V_{T_{ave}}$ " obtenues pour chaque polarisation :  $V_{T_{+ave}} = 1,32 \pm 0,08 V$  et  $V_{T_{-ave}} = -1,26 \pm 0,08 V$  (**Tableau 16**), il y a peu de différence en valeur absolue entre les deux polarisations aux regards des incertitudes. Ces valeurs de " $V_{T_{ave}}$ " nous donnent avec l'**Equation 7** une valeur de  $\gamma = 0,01$  très proche de zéro mais éloigné de la valeur du " $\gamma$ " issu du calcul de DFT. Nous constatons donc une différence assez importante entre théorie et expérience.

Globalement, pour toutes les autres jonctions étudiées, nous n'observons pratiquement pas de différence entre le " $V_{T_{+ave}}$ " et le " $V_{T_{-ave}}$ ", avec un " $\gamma$ " moyen de 0,052 proche de zéro. La plupart de nos jonctions sont apparemment symétriques, voir **Tableau 16**.

Nous remarquons le cas de l'électrode supérieure Al par masque mécanique sur la SAM alcène qui donne un " $\gamma$ " moyen  $\gamma_{ave} = 0,142$ , qui est le " $\gamma$ " le plus élevé obtenu sur nos jonctions moléculaires. C'est une jonction qui présente effectivement une asymétrie du point de vue de la structure : des électrodes différentes (Aluminium contre silicium dopé n). Néanmoins d'autres jonctions dans le même cas (même molécule et électrode asymétrique) ne présente pas un " $\gamma$ " aussi élevé, comme les jonctions avec une SAMalcène contactée par mercure ( $\gamma_{ave} = 0,080$ ), eutectique ( $\gamma_{ave} = 0,009$ ) et C-AFM ( $\gamma_{ave} = 0,068$ ).

Nous pouvons grâce à ces différents résultats en conclure que la TVS est une approche qui n'est pas capable de tester les petites différences de structures "atomiques" de la configuration molécules/électrode (comme pour les facteurs d'asymétrie que nous avons vus). Il faudrait pour aller plus loin faire des tests sur des jonctions moléculaires présentant de fortes asymétries afin de mieux comprendre l'influence de l'asymétrie sur la TVS, par exemple avec des molécules composées d'une chaîne alkyle terminée par un groupe  $\pi$  qui présente des " $I(V)$ " avec une forte asymétrie.

## 8.3 Présence ou non d'oxyde dans les jonctions moléculaires étudiées

Nous allons dans cette partie discuter de la composition chimique des interfaces pour les jonctions moléculaires que nous avons réalisées (électrode inférieure/SAM et SAM/électrode supérieure). Ceci dans le but d'évaluer l'influence de la présence d'oxyde dans la jonction. Nous allons étudier séparément les trois éléments qui constituent nos jonctions moléculaires : la SAM, l'électrode inférieure, l'électrode supérieure pour ensuite remonter aux jonctions complètes.

### 8.3.1 Les SAMs

Les molécules des SAMs que nous avons réalisées (voir **parties 5.2 et 6.1**) possèdent des groupements de tête réactifs chimiquement, qui forment une liaison covalente avec la surface. Or ces groupements peuvent également réagir avec l'oxygène, par exemple un groupement thiols  $-SH$  devient après oxydation  $-SO_xH$  avec  $x = 1 ; 2 ; 3$  ou  $4$ <sup>107</sup>. En s'oxydant ces groupements perdent une partie de leur réactivité chimique pour pouvoir se greffer sur la surface. Pour vérifier que cette oxydation n'a pas eu lieu sur nos réactifs de départ, plusieurs de nos solutions (alkylthiol, alkyledithiol et alcène) ont été contrôlées par chromatographie couche mince<sup>108</sup>. Cette technique n'a pas révélé la présence d'adduits oxydés ou impuretés résultant d'oxydation. De plus des mesures de précaution sont prises lors des mesures et du stockage des échantillons (stockage sous azote, manipulation sous boîte à gant pour les SAM alcènes, etc...). Donc nous considérons par la suite que toutes les SAMs que nous avons formées sont constituées de molécules non oxydées.

### 8.3.2 Les électrodes inférieures

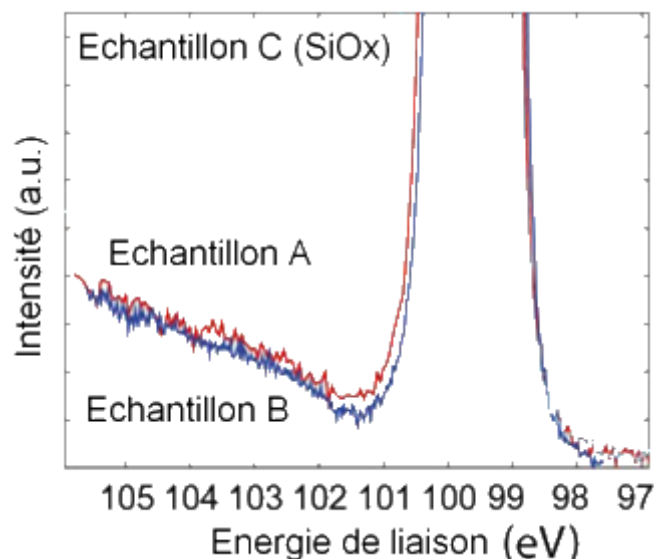
Nous avons utilisé trois électrodes inférieures différentes :

**(1) Surface d'or pour alkylthiol et alkyledithiol, voir partie 5.1** : nous avons déjà discuté de la présence d'oxyde sur ces électrodes dans la **partie 5.2.2**, et nous avons opté pour un protocole qui évite toute opération oxydante susceptible de former un oxyde sur cette surface d'or (comme l'UV ozone et le piranha). Cette électrode inférieure d'or juste après dépôt est donc considérée comme non oxydée.

**(2) Surface de silicium pour alkyltrichlorosilane, voir partie 6.1** : ici l'oxyde natif présent sur le silicium est nécessaire au greffage comme détaillé dans le schéma de silanisation à

lapartie 2.1.3. L'épaisseur de cet oxyde (moins d'un nanomètre en général) est mesurée par éllipsométrie avant chaque greffage. Cette électrode inférieure est ici forcément oxydée.

**(3) Surface de silicium pour alcène, voir partie 6.1 :** L'oxyde natif présent sur la surface de silicium est gravé chimiquement à l'aide d'un bain de  $\text{NH}_4\text{F}$ , afin de laisser une surface de silicium sans oxyde. Pour vérifier si l'oxyde n'a pas eu le temps de se reformer sur la surface avant et pendant le greffage de la SAM, nous avons au sein de l'équipe effectué des mesures XPS immédiatement après le greffage d'une SAM alcène C18 sur différents échantillons. Nous avons caractérisé trois échantillons avec des dopages différents pour le substrat de silicium. L'échantillon C correspond au dopage que nous utilisons pour nos jonctions (dopage  $n\ 10^{-2}\ \Omega\cdot\text{cm}$ ), les échantillons A et B sont moins dopés ( $1\ \Omega\cdot\text{cm}$ ). Ces mesures d'XPS, voir **Figure 58** mettent en évidence la présence d'oxyde de silicium pour l'échantillon C. Néanmoins, le rapport pic O/C est égal à 0,091 pour cet échantillon, ce qui est très faible (en moyenne un atome et demi d'oxygène par molécule). Il s'agit donc uniquement de traces, pouvant être négligées. Donc cette électrode inférieure sera considérée comme non oxydée.



**Figure 58 :** Spectre XPS de trois échantillons juste après le greffage de la SAM (alcène) sur silicium avec différents dopages, voir procédé partie 6.1.2 (exposition à l'air d'environ 2min). Échantillons A, B : faiblement dopés ( $1\ \Omega\cdot\text{cm}$ ), échantillon C : fortement dopé ( $10^{-2}\ \Omega\cdot\text{cm}$ ).

**Conclusion :** Cela implique que toutes les jonctions moléculaires avec une SAM d'alkyltrichlorosilane présentent au moins une interface oxydée. Pour les jonctions moléculaires avec une SAM d'alkylthiol, d'alkyldithiol ou alcène la présence d'oxyde dépend de l'électrode supérieure, que nous allons discuter ci-dessous.

### 8.3.3 Les électrodes supérieures

Nous avons quatre types d'électrodes supérieures différentes :

**(1) C-AFM pointe d'or:** l'or est un matériau ne présentant pas d'oxyde quand il reste exposé à l'air<sup>84</sup>, et comme la pointe de C-AFM ne subit pas d'opération oxydante avant les mesures, cette électrode supérieure est considérée comme non oxydée.

**(2) Eutectique Galn :** comme nous l'avons vue **partie 5.3.1**, selon *Nijhuis et al.*<sup>87</sup>, il y a formation d'une fine couche d'oxyde de 0,7 nm de  $Ga_2O_3$  sur la goutte de Galn. Donc cette électrode supérieure est oxydée.

**(3) Goutte à mercure :** comme discuté dans la **partie 6.2.2**, la goutte de mercure se couvre d'une couche mince d'oxyde ( $HgO$ ) d'environ 1,6 nm<sup>96</sup>. Cette électrode supérieure est oxydée.

**(4) Electrode en aluminium :** comme nous l'avons vue **partie 6.2.3**, il y a formation d'oxyde à l'interface aluminium/SAM comme observé par FTIR par *Ritcher et al.*<sup>97</sup>. Cette électrode supérieure est donc oxydée.

Electrode supérieure	Au C-AFM	Galn Eutectique	Hg Goutte mercure	Al Micro- pore	Al Masque mécanique
inférieure					
Au pour alkyl(di)thiol	non oxydé	oxydé			
Si/SiO2 pour alkyltrichlorosilane		oxydé	oxydé	oxydé	oxydé
Si pour alcène	non oxydé	oxydé	oxydé	oxydé	oxydé

**Tableau 18 :** Résumé des différentes combinaisons d'électrodes inférieures et supérieures réalisées. Pour chaque combinaison, la présence ou non d'oxyde à au moins une interface est précisée. Les cases noires correspondent aux jonctions non réalisées (voir **partie 5.3.4** et **6.2.4** pour plus de détail).

## 8.4 Discussions sur la signification physique des valeurs $V_T$

Nous allons, pour interpréter les " $V_T$ " obtenus, nous appuyer sur les travaux d'*Araidai et al.*<sup>67</sup>, discutés à la **partie 3.2.5**. Selon eux, la tension de transition de la TVS correspond à la situation où la queue de la densité d'états (DoS) des orbitales moléculaires (HOMO ou



LUMO) entre dans la fenêtre d'énergie définie par la polarisation appliquée sur la jonction moléculaire, voir **Figure 59**. De plus, nous supposons également que les propriétés de transport électrique sont gouvernées par le niveau LUMO comme cela a été démontré récemment pour les deux jonctions moléculaires: alkylthiol sur Au<sup>58</sup> et alcène sur Si hydrogéné<sup>99</sup> (comme déjà discuté à la **partie 7.1.3**).

### 8.4.1 Les jonctions moléculaires sans oxyde

De nombreux articles traitent du lien entre la valeur de " $V_T$ " mesurée dans la jonction moléculaire et la hauteur de la barrière d'énergie (voir discussion à la **partie 3.2**). Cette relation dépend comme nous l'avons vu au **chapitre 3** du paramètre " $\gamma$ " qui décrit le degré de symétrie ou d'asymétrie des orbitales moléculaires dans une jonction moléculaire. Ce paramètre permet également de calculer " $\varepsilon_0$ ". Ces valeurs de " $\varepsilon_0$ " issues de " $V_T$ " que nous allons étudier.

Pour les jonctions moléculaires avec des interfaces sans oxyde (SAMs d'alkylthiol, alkyldithiol et alcène mesurées par C-AFM), voir **Tableau 18**, nous obtenons des " $\varepsilon_0$ " compris entre 1,03 V et 1,41 V avec une moyenne de 1,16 V. Or nous savons grâce à des mesures de Spectroscopie de Photo Émission Inverse (IPES) faites sur l'interface C18 alkylthiol/Au, que le bord de la LUMO est à 3,35 eV au-dessus de l'énergie de Fermi de l'Au<sup>58</sup>. Cette valeur ne correspond pas à la hauteur de barrière " $\varepsilon_0$ " obtenu par TVS, notamment pour les jonctions Au/alkylthiol par C-AFM.

Mais comme *Araidai et al.*<sup>67</sup> l'ont suggéré (voir **partie 3.2.5**), le " $\varepsilon_0$ " obtenu grâce à " $V_T$ " correspond à la queue de la densité d'état (DoS) des orbitales moléculaires. Si nous regardons les données IPES obtenues par Qi et al.<sup>58</sup> sur SAM d'alkylthiol, nous observons une queue des DoS à plus faible énergie, à partir d'environ 1 V (voir **Figure 60**). Cette queue est liée à la *Induced Density of Interface States*(IDIS) ou aux *Metal Induced Gap States* (MIGS)<sup>109;110;111</sup>. Ces états sont dus à l'hybridation entre la molécule et les états du métal (de l'électrode en général), où à la présence de défauts d'interface. Ainsi, nous supposons que la tension de transition survient quand une certaine quantité de ces états entre dans la fenêtre d'énergie ouverte par l'application de la tension (voir **Figure 59**).

Pour la jonction moléculaire  $Au_{substrat} - (S - C_nH_{2n+1}) // Au_{tip}$ , nous obtenons un  $\varepsilon_0 = 1,12$  eV, ce qui est comparable au début de la queue LUMO pour cette jonction moléculaire mesurée par IPES (1 eV au-dessus du niveau d'énergie de Fermi de l'électrode), voir **Figure 60** tiré de l'article de Qi et al.<sup>58</sup>.

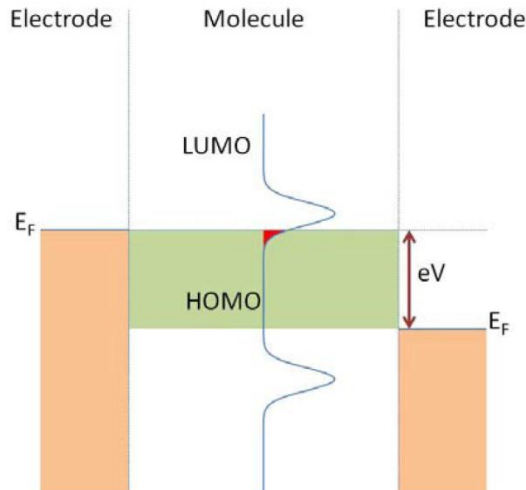


Figure 59 : Schéma représentant le diagramme de niveau d'énergie de la jonction moléculaire au point seuil de la courbe TVS (c'est-à-dire lorsque la tension appliquée est proche de " $V_T$ ").

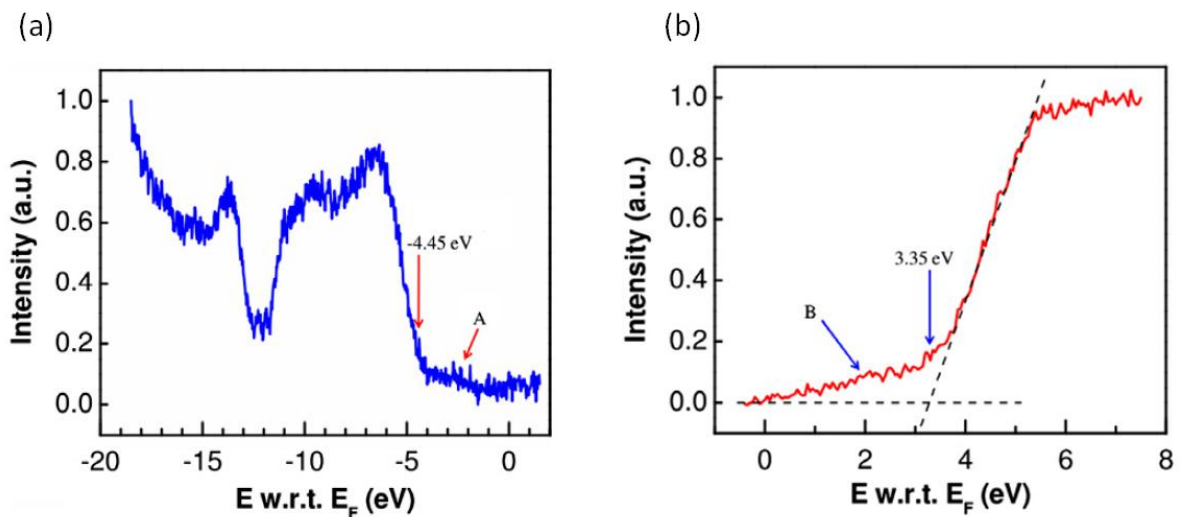


Figure 60 : (a) Spectre UPS et (b) spectre IPES d'une SAM de moléculesalkylthiol $C_{18}$  greffées sur or. Ces courbes sont extraites de l'article de Qi et Al.<sup>58</sup>.

Pour la jonction moléculaire  $Si_{substrat} - (C_nH_{2n+1})//Au_{tip}$ , la même approche par la méthode de Bâldea à l'aide des **Equations 7** et **8** pour  $n=8$ , donne  $\varepsilon_0 = 1,03 eV$ , et  $\gamma \approx 0.068$ . L'IPES montre le bord de la LUMO à environ  $3,1 eV$  au-dessus de l'énergie de Fermi du Si, voir **Figure 61** issue de l'article de Yaffe et al.<sup>99</sup>. Mais nous avons encore une fois un début de queue DoS à partir d'environ  $1 eV$  pour la LUMO, ce qui est très proche du " $\varepsilon_0$ " obtenu à l'aide de la TVS.

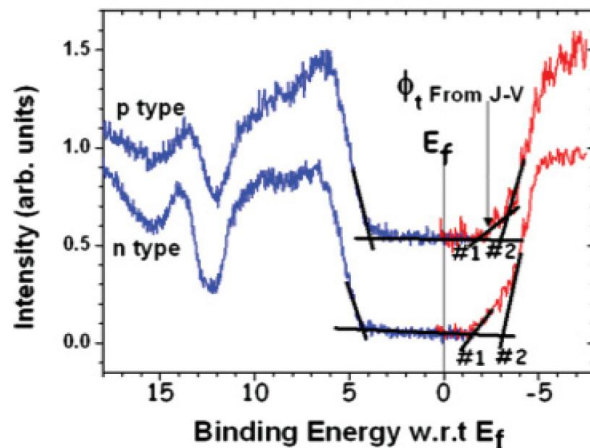


Figure 61 : Combinaison d'un spectre d'UPS (en bleu) et d'un spectre d'IPES (en rouge) mesurés sur une SAM de molécule alcène sur silicium hydrogéné pour un dopage n et p. Nos greffages d'alcène étant réalisés sur du silicium hydrogéné dopé p, nous nous intéresserons à la courbe du haut. Ces courbes sont extraites de l'article de *Yaffe et Al.*<sup>99</sup>

Ces comparaisons entre nos mesures et ces spectres sont d'autant plus pertinentes que nos échantillons ont été fabriqués suivant le même processus que celui développé par les auteurs de ces articles<sup>58;99</sup>.

## Conclusion

Nous avons vu que :

- le " $V_T$ " ne dépend pas de la force d'appui de la pointe C-AFM (dans l'intervalle de 10 nN à 40 nN),
- le " $V_T$ " est invariant avec la longueur de la chaîne alkyle des molécules,
- nos jonctions ont un coefficient de symétrie " $\gamma$ " proche de 0, ce qui correspond à des jonctions symétriques,
- et découlant du point précédent le " $V_{T+}$ " est égal en valeur absolue au " $V_{T-}$ ".

De plus, en accord avec l'approche théorique d'Araidai *et al.*<sup>67</sup> (vu dans le **chapitre 3**), nous avons montré que la valeur de " $V_T$ " correspond au début de la queue de la densité d'état (DoS) du niveau LUMO de la molécule. Donc la détermination des tensions de transition " $V_{T+}$ " et " $V_{T-}$ " est un bon moyen pour remonter facilement au degré de symétrie ou d'asymétrie des jonctions moléculaires et permet d'obtenir également la valeur de la queue de la DoS du niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire impliquée dans la conduction. Ceci est valable pour les jonctions sans oxyde, car comme nous allons le voir dans la partie suivante, la situation diffère quand la jonction moléculaire comporte au moins une interface oxydée.

## 8.4.2 Les jonctions moléculaires avec oxyde

Toutes les jonctions présentant une interface oxydée, voir **Tableau 18**, donnent des valeurs de " $V_T$ " comprises entre 0,12 V et 0,85 V, avec une moyenne de 0,36 V. Ces valeurs sont de manière générale beaucoup plus faibles que les " $V_T$ " obtenus pour les jonctions moléculaires sans oxyde (voir **partie 8.4.1**).

Si nous prenons par exemple le cas d'une jonction moléculaire :  $Si/SiO_2 - (Si - C_nH_{2n+1})//Al_2O_3/Al$ , nous avons le niveau d'énergie LUMO par rapport à l'énergie de Fermi des électrodes qui a été mesuré à  $\approx 4,1 \pm 0,15$  eV par des expériences de photoconductivité<sup>44</sup>, et un gap HUMO-LUMO estimé entre 9,2 et 9,9 eV. Nous obtenons avec la TVS sur cette jonction un  $V_{T+ave} \approx 0,2$  V, ce qui donne en moyenne un  $\varepsilon_0 = 0,24$  eV, une valeur qui semble très faible. Pour les jonctions oxydées avec des SAMS alkylthiol et alcène, nous avons des valeurs de " $V_T$ " (respectivement 0,48 eV et 0,32 eV), valeur que nous pouvons ici comparer à la position que la queue de la DoS du niveau LUMO (environ 1 eV dans les deux cas). Nous observons qu'il y a pour ces jonctions un écart entre " $V_T$ " et la queue des DoS

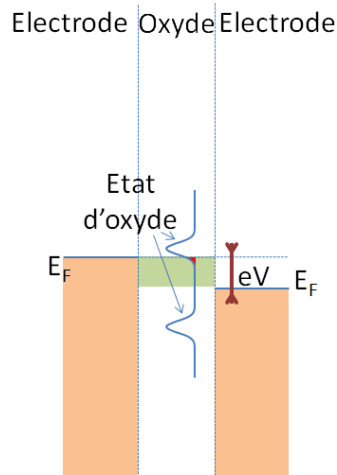
Cet écart entre le " $V_T$ " mesuré par TVS et la queue de la DoS du niveau LUMO mesurée par IPES peut s'expliquer par l'hypothèse suivante:

La TVS sonde des niveaux d'énergie présents entre le niveau LUMO de la SAM et le niveau d'énergie de Fermi des électrodes, et qui possède une densité d'état suffisante pour que la TVS y soit sensible, par exemple des niveaux d'énergies découlant de la présence d'oxyde dans la jonction.

Pour vérifier l'influence de l'oxyde, nous avons effectué une série d'expériences supplémentaires. Nous avons mesuré des " $I(V)$ " sur des jonctions de référence, c'est-à-dire sans SAM :

- $Si//Ga_2O_3/GaIn$ ,
- $Si/SiO_2/Au_{tip}$ ,
- $Si/SiO_2//Al_2O_3/Al$

Pour ces jonctions de référence, si l'oxyde n'intervient pas, nous nous attendons à ne pas observer de " $V_T$ " sur les courbes de TVS. Si l'oxyde induit un niveau d'énergie mesurable par TVS, nous nous retrouvons dans le cas **Figure 62** et nous devrions pouvoir mesurer un " $V_T$ " sur les courbes  $\ln(\frac{I}{V^2})$  en fonction de " $1/V$ ".



**Figure 62: Schéma des niveaux d'énergie d'une "jonction" sans SAM mais avec oxyde au point seuil de la courbe TVS (c'est-à-dire lorsque que la tension appliquée est proche de  $V_T$ ).**

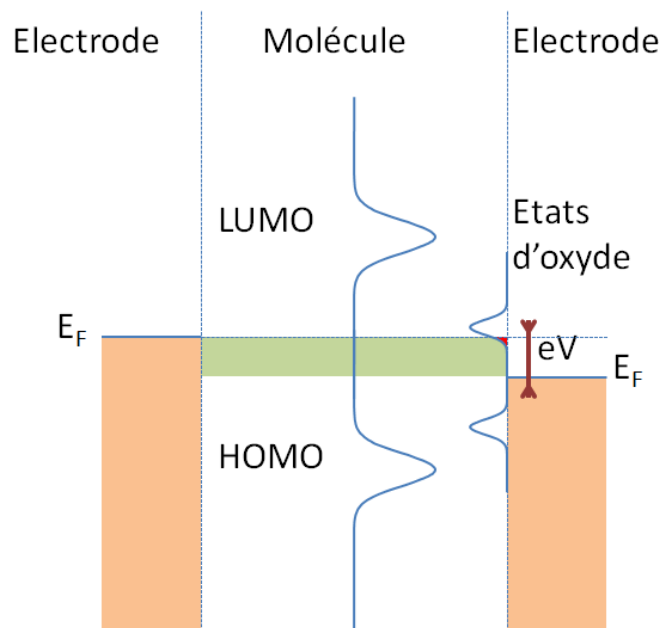
Nous avons mesuré les valeurs de " $V_T$ " sur ces jonctions de référence, voir **Tableau 19** (et **annexe D**). Les valeurs " $V_{T+}$ " et " $V_{T-}$ " moyennes pour ces jonctions de référence valent  $0,23\text{ V}$ . Nous pouvons en conclure selon la discussion précédente que la TVS est effectivement sensible aux niveaux d'énergie apportés par l'oxyde dans la jonction.

*Kasprzak et al.*<sup>112</sup> et *Card et al.*<sup>113</sup> ont mesuré sur une jonction  $Al/SiO_2/n - Si$  des hauteurs de barrière de  $0,1$  à  $0,5\text{ eV}$  pour des oxydes de silicium de moins de  $3\text{ \AA}$  d'épaisseur. Ce qui rejoint parfaitement les valeurs que nous avons obtenues avec la TVS.

Electrode inférieure	Electrode supérieure	n	$V_{T+}$ (V)	$V_{T-}$ (V)	$\beta$
Si/SiO <sub>2</sub>	eGaln	0	$0.24 \pm 0.02$	$-0.23 \pm 0.05$	-0.009
Si/SiO <sub>2</sub>	Micro-pore	0	$0.19 \pm 0.05$	$-0.23 \pm 0.06$	0.041
Si/SiO <sub>2</sub>	Hg drop	0	$0.24 \pm 0.05$	$-0.13 \pm 0.01$	-0.130

**Tableau 19 : Résumé des valeurs de " $V_T$ " obtenues pour toutes les jonctions de référence (sans SAM, n=0).**

Cela explique les valeurs de " $V_T$ " obtenues pour les jonctions moléculaires avec SAM et possédant au moins une interface oxydée. Donc, au regard de ces résultats, nous constatons que la TVS sonde ici les niveaux d'énergie des oxydes des interfaces et non ceux des SAMs comme pour les jonctions sans oxyde vues à la **partie 8.4.1**. Nous sommes dans la configuration présentée **Figure 63** où les états de l'oxyde sont sondés par la TVS, car ces états sont plus proches du niveau de Fermi des électrodes que les orbitales moléculaires de la SAM. C'est pour cela que les valeurs de " $V_T$ " pour les jonctions oxydées avec et sans SAM sont semblables et faibles.



**Figure 63 : Schéma des niveaux d'énergie pour une jonction avec SAM et possédant une interface oxydée, au point seuil de la courbe TVS (c'est-à-dire lorsque la tension appliquée est proche de " $V_T$ ").**

## Conclusion

Nous avons systématiquement obtenu sur toutes les jonctions moléculaire étudiées avec au moins une interface oxydée des  $V_T < 0.6 V$ , avec la valeur de " $V_T$ " qui correspond au DoS des différents oxydes. La TVS n'est donc pas utilisable pour mesurer les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires dans les jonctions avec oxyde.

## 8.5 Conclusion

Comme nous l'avons vu ici, la TVS ne sonde pas forcément le niveau d'énergie des orbitales moléculaires de la SAM, mais le niveau d'énergie le plus proche du niveau d'énergie de Fermi des électrodes. De plus la TVS sonde la queue des DoS du niveau d'énergie pour les jonctions sans oxyde, ce qui dans le cas des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de la SAM donne des valeurs très différentes.

Dans le cas de jonctions moléculaires propres (sans défaut majeur, ni oxyde), la TVS correspond à la queue des DoS des orbitales moléculaires de la SAM. Dans le cas de jonction moléculaire avec au moins une interface oxydée, la TVS correspond au niveau d'énergie de l'oxyde.

Nos résultats sont en accord avec ceux de la bibliographie pour les molécules d'alkylthiol, et ces résultats valident l'hypothèse d'*Araidai et al.*<sup>67</sup> concernant la correspondance de la valeur obtenue par TVS avec la queue des DoS des orbitales

moléculaires. De plus, nos résultats sont en accord avec *Qi et al.*<sup>58</sup> concernant la conduction par le niveau LUMO de la SAM pour les jonctions propres.

Ce constat permet de développer une autre application pour la TVS : la possibilité de déterminer la qualité d'une jonction moléculaire (présence ou non d'oxyde dans la jonction) simplement en regardant la valeur de la tension de transition mesurée. Si " $V_T$ " est inférieure à 0,6 V, dans le cas de SAMs avec des molécules de chaînes alkyles, la jonction présente vraisemblablement une couche d'oxyde, et elle en est exempte pour des valeurs de tension de transition supérieures à 0,9 V.

Pour aller plus loin, il faudrait élargir cette étude du TVS à d'autres molécules, comme les molécules avec un ou plusieurs groupement  $\pi$ , afin d'avoir des systèmes avec des hauteurs de barrière plus faibles que les molécules étudiées ici.

## CONCLUSION

Ces travaux sont partis du constat fait en électronique moléculaire, qu'il est nécessaire d'avoir une technique simple pour remonter aux différents paramètres électriques d'une jonction moléculaire, notamment la hauteur de barrière de potentiel tunnel de la jonction moléculaire. Plusieurs techniques sont déjà utilisées dans la bibliographie, mais aucune n'est satisfaisante pour le moment (forte incertitude, résultats dispersés, origine physique imprécise, etc...). Nous avons dans ce contexte décidé d'étudier principalement la méthode TVS.

Dans cette optique, nous avons constitué une base de donnée la plus large et cohérente possible, avec pour objectif d'avoir des résultats facilement comparables entre eux, ce qui manque beaucoup dans la bibliographie sur la méthode TVS actuellement. Pour cela, nous avons fabriqué et caractérisé 13 familles de jonctions différentes, avec 4 types de molécules et 5 électrodes différentes. Au total, avec les différentes longueurs de molécules, cela représente un ensemble de 43 systèmes différents, systèmes que nous avons optimisés (rugosité de l'électrode inférieure, or par pelage, condition de greffage, etc...). Certains systèmes sont encore en développement, comme les jonctions à base de micro-pores pour les molécules alkylthiol et alkyldithiol. Nous avons ensuite mesuré l'ensemble de ces jonctions par la méthode TVS en essayant (autant que faire possible) d'avoir un nombre de mesure par jonctions qui soit statistiquement représentatif. L'ensemble de ces résultats a été analysé et discuté afin d'estimer les performances et les limites de cette technique.

En plus de la méthode TVS, nous avons également utilisé deux méthodes, plus usuelles dans la littérature, permettant de remonter, à partir des données expérimentales courant-tension, à la hauteur de barrière " $\phi_0$ " de la jonction moléculaire. La première méthode, utilisant le modèle de Simmons donne des hauteurs de barrière d'environ 4,5 eV mais présente de fortes incertitudes et les autres paramètres (masse effective) ont des valeurs trop élevées par rapport à la bibliographie sur les mêmes type de jonctions moléculaires. La deuxième méthode, à partir de la détermination directe du facteur de décroissance tunnel, donne des résultats de hauteurs de barrière très dispersés et sans cohérence apparente. A contrario, la méthode TVS donne des résultats beaucoup plus reproductibles que nous avons pu exploiter et analyser.

Dans le cas des jonctions « propres » (i.e. sans oxyde aux interfaces), nous avons montré dans cette étude que la TVS ne donne pas la position en énergie de l'orbitale moléculaire, mais donne comme suggéré théoriquement par *Arraidi et al.* la position de la queue des DoS de l'orbitale moléculaire de la SAM impliquée dans le transport électronique. Nous avons clairement montré que la méthode TVS est sensible à la présence d'oxyde à l'interface dans les jonctions. En effet sur une jonction moléculaire présentant une interface oxydée, la méthode TVS donne alors la position d'un niveau d'énergie de l'oxyde si celui-ci



est situé dans le gap HOMO-LUMO de la molécule. La méthode TVS est donc un bon indicateur de la qualité de l'interface molécule/électrode dans les jonctions moléculaires.

Comme suggéré par Bâldea, la méthode TVS peut, grâce à l'exploitation de mesures " $I(V)$ " pour les tensions positives et négatives, permettre de remonter au facteur d'asymétrie de la jonction, i.e. la manière dont le potentiel électrique se répartit dans la jonction. En appliquant cette approche, nous avons constaté que toutes nos jonctions présentent de faibles asymétries (facteur  $\gamma$  du modèle de Bâldea proche de zéro). En particulier, dans le cas des jonctions "propres", nous n'avons pas vu, contrairement à certains résultats de la littérature, de différence entre le cas des jonctions avec les alkylthiols et des alkyldithiols. Il est probable qu'elles soient masquées par la dispersion des mesures observées avec l'approche statistique utilisée dans ce travail.

Pour améliorer encore plus notre compréhension de la méthode TVS il faudrait étendre notre base de données à des molécules fortement asymétriques (par exemple des molécules sigma- $\pi$  : une chaîne alkyle avec un groupement riche en doubles liaisons à son extrémité) et à des SAM avec des oligomères  $\pi$ -conjugués pour faire varier les niveaux d'énergies des orbitales moléculaires de la SAM. Nous pourrions ainsi déterminer l'impact de ces systèmes sur la valeur de hauteur de barrière (groupement  $\pi$ ) et sur le facteur d'asymétrie (SAM sigma- $\pi$ ) issus de la méthode TVS.

## Bibliographies

1. McCreery, R. L.; Bergren, A. J., Progress with Molecular Electronic Junctions: Meeting Experimental Challenges in Design and Fabrication. *Advanced Materials* **2009**,*21* (43), 4303-4322.
2. Simmons, J. G., Generalized formula for electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.* **1963**,*34* (6), 1793-1803.
3. Lyshevski, S. E., *Nano and molecular electronics Handbook*. 2007.
4. Song, H.; Kim, Y.; Jeong, H.; Reed, M. A.; Lee, T., Coherent Tunneling Transport in Molecular Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**,*114* (48), 20431-20435.
5. Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G., Measuring Relative Barrier Heights in Molecular Electronic Junctions with Transition Voltage Spectroscopy. *ACS Nano* **2008**,*2* (5), 827-832.
6. Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Daniel Frisbie, C.; Kushmerick, J. G., Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **2006**,*97* (2), 4.
7. Bennett, N.; Xu, G.; Esdaile, L. J.; Anderson, H. L.; Macdonald, J. E.; Elliott, M., Transition Voltage Spectroscopy of Porphyrin Molecular Wires. *Small* **2010**,*6* (22), 2604-2611.
8. Mann, B.; Kuhn, H., Tunneling through fatty acid salt monolayers. *J. Appl. Phys.* **1971**,*42* (11), 4398-4405.
9. Aviram, A.; Ratner, M. A., Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **1974**,*29* (2), 277-283.
10. H. Song, M. A. R., T. Lee, Single Molecule Electronic Devices. *Advanced Materials: 2011*; Vol. 23, pp **1583–1608**; R.K. Smith, P. A. L., P.S. Weiss, Patterning self-assembled monolayers. *Progress in Surface Science: 2004*; Vol. 75, pp 1–68.
11. Wu, X.-L.; Shamsuzzoha, M.; Metzger, R. M., Scanning tunneling microscopy and high resolution transmission electron microscopy of C16H33-Q3CNQ, hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide. *Synthetic metals* **1993**,*55-57*, 3836-3841.
12. Metzger, R. M.; Xu, T.; Peterson, I. R., Electrical Rectification by a Monolayer of Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide Measured between Macroscopic Gold Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **2001**,*105* (30), 7280-7290.
13. Krzeminski, C.; Delerue, C.; Allan, G.; Vuillaume, D., Theory of electrical rectification in a molecular monolayer. *Phys. Rev. B* **2001**,*64* (8), 6.
14. Song, H.; Kim, Y.; Jang, Y. H.; Jeong, H.; Reed, M. A.; Lee, T., Observation of molecular orbital gating. *Nature* **2009**,*462* (7276), 1039-1043.
15. Smaali, K.; Lenfant, S. p.; Karpe, S.; Oçafrain, M. t. n.; Blanchard, P.; Deresmes, D.; Godey, S.; Rochefort, A.; Roncali, J.; Vuillaume, D., High On-Off Conductance Switching Ratio in Optically-Driven Self-Assembled Conjugated Molecular Systems. *ACS nano* **2010**.
16. Chen, Y.; Jung, G.-Y.; Ohlberg, D. A. A.; Li, X.; Stewart, D. R.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Stoddart, J. F.; Williams, R. S., Nanoscale molecular-switch crossbar circuits. *Nanotechnology* **2003**,*14*, 462-468.
17. Chen, Y.; Ohlberg, D. A. A.; Li, X.; Stewart, D. R.; Williams, R. S.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Stoddart, J. F.; Olynick, D. L.; Anderson, E., Nanoscale molecular-switch devices fabricated by imprint lithography. *Appl. Phys. Lett.* **2003**,*82* (10), 1610-1612.
18. Moore, G. E., Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics: 1965*; Vol. 38.
19. Wikipedia, the free encyclopedia.
20. F. Alibart, S. P., O. Bichler, C. Gamrat, T. Serrano-Gotarredona, B. Linares-Barranco and D. Vuillaume, A memristive nanoparticle/organic hybrid synapstor for neuro-inspired computing. *Advanced Functional Materials: 2012*; Vol. 22, pp 609-616.
21. Dulic, D.; van der Molen, S. J.; Kudernac, T.; Jonkman, H. T.; de Jong, J. J. D.; Bowden, T. N.; van Esch, J.; Feringa, B. L.; van Wees, B. J., One-Way Optoelectronic Switching of Photochromic Molecules on Gold. *Physical Review Letters* **2003**,*91* (20), 207402.
22. M. Lahmman, C. D., P. Houdy, *Les nanosciences 1. Nanotechnologies et nanophysique, Chap 13*. 2006.

23. Porath, D.; Millo, O., Single electron tunneling and level spectroscopy of isolated C60 molecules. *J. Appl. Phys.* **1997**,*81* (5), 2241-2244.
24. Aswal, D. K.; Lenfant, S.; Guerin, D.; Yakhmi, J. V.; Vuillaume, D., Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. *Analytica Chimica Acta* **2006**,*568* (1-2), 84-108.
25. Leger, A.; Klein, J.; Belin, M.; Defourneau, D., Properties of metal-insulating Langmuir film-metal junction. *Thin Solid Films* **1971**,*8*, RR54.
26. A. Kaifer, M. K., Supramolecular Electrochemistry<sup>3</sup> Coral Gables. *Wiley VCH* **2001**.
27. Madou, M. J., Fundamentals of Microfabrication: the Science of Miniaturization. *CRC Press* **2002**.
28. G. Johannes, J. R. F., T.E. Keyes, Interfacial Supramolecular Assemblies. 2003.
29. Biebuyck, H, B. C. D., Whitesides, G.M., Comparison of organic monolayers on polycrystalline gold spontaneously assembled from solutions containing dialkyl disulfides or alkanethiols. **1994**,*10*.
30. Fenter, P.; Eberhardt, A.; Eisenberger, P., Self-assembly of n-alkyl thiols as disulfides on Au(111). *Science* **1994**,*266*, 1216-1218.
31. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**,*105* (4), 1103-1169.
32. Wnek, G. L. B., *Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering*. 2004.
33. seller, H. U., A. Shnidman, Y. Eilers, J.E., Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces : implications for self-assembled-monolayers. 1993; Vol. 115.
34. Gadenne, V. Auto-assemblage de macrocycles conjugués sur surface d'or et d'oxyde de silicium. Université Paul Cézanne, 2010.
35. Bigelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. A., Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *J. Colloid Sci.* **1946**,*1*, 513-538.
36. Broska, J. B. Effet des gradients thermiques sur le mouillage des surfaces. Université Paris VI, 1993.
37. Netzer, L. I., R. Sagiv, J., Adsorbed monolayers versus Langmuir-Blodgett monolayers -why and how? II: Characterization of built-up constructed by stepwise adsorption of Thun Solid Films. 1983; Vol. 100.
38. Boulas, C. Contribution à l'étude des propriétés isolantes de monocouches d'alkyltrichlorosilanes auto-assemblées sur substrat de silicium. PhD, University of Lille, Lille, 1996.
39. Ubara, H. I., T. Hiraki, A., Formation of Si-H bonds on the surface of microcrystalline silicon covered with SiO<sub>x</sub> by HT treatment. 1984; Vol. 50.
40. Dusciac, D. Couches organiques ultra minces greffées sur Si(111) pour la microélectronique. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2008.
41. Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D., Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**,*115* (26), 12631-12632.
42. Linford, M. R.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Chidsey, C. E. D., Alkyl monolayers on silicon prepared from 1-alkenes and hydrogen-terminated silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**,*117* (11), 3145-3155.
43. Magnussen, O. M.; al., e., Self-assembly of organic films on a liquid metal. *Nature* **1996**,*384*, 250-252.
44. Boulas, C.; Davidovits, J.; Rondelez, F.; Vuillaume, D., Suppression of charge carrier tunneling through organic self-assembled monolayers. *Phys. Rev. Lett.* **1996**,*76* (25), 4797-4800.
45. Vuillaume, D.; Boulas, C.; Collet, J.; Allan, G.; Delerue, C., Electronic structure of a heterostructure of an alkylsiloxane self-assembled monolayer on silicon. *Physical Review B* **1998**,*58* (24), 16491-16498.
46. Salomon, A.; Boecking, T.; Chan, C.; Amy, F.; Girshevitz, O.; Cahen, D.; Kahn, A., How Do Electronic Carriers Cross Si-Bound Alkyl Monolayers? *Phys. Rev. Lett.* **2005**,*95* (26), 4.
47. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G., Comparison of the structure and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkylthiols on the coinage metal surfaces, Cu, Ag, Au. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**,*113*, 7152-7167.
48. Lite, D. R., *Handbook of chemistry and physics*. 1993.

49. chemicalbook <http://www.chemicalbook.com>
50. W.A. Barlow, S. D. F., C.H. Giles, R.A. Hann, D. Möbius, M.C. Petty, G.G. Roberts, R.M. Swart, *Langmuir - Blodgett Films*. 1990.
51. Ulman, A., *An introduction to ultrathin organic films : from Langmuir-Blodgett to Self-assembly*. Academic press: Boston, 1991.
52. J. Shi, B. H., A.N. Parikh, R.W. Collins, D.L. Allara, Optical characterization of electronic transitions arising from the Au / S interface of self-assembled n-alkanethiolate monolayers. *Chemical Physics Letters* **1995**,246.
53. Wang, W.; Lee, T.; Krestchmar, I.; Reed, M. A., Inelastic electron tunneling spectroscopy of an alkanedithiol self-assembled monolayer. *Nano Lett.* **2004**,4, 643.
54. Aswal, D. K.; Lenfant, S.; Guerin, D.; Yakhmi, J. V.; Vuillaume, D., A tunnel current in self-assembled monolayers of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane. *Small* **2005**,1 (7), 725-729.
55. Sze, S. M., *Physics of Semiconductor Devices*. **1981**, 1-442.
56. Boulas, C.; Davidovits, J. V.; Rondelez, F.; Vuillaume, D., Suppression of charge carrier tunneling through organic self-assembled monolayers. *Phys. Rev. Lett.* **1996**,76 (25), 4797-4800.
57. Kim, B.; Beebe, J. M.; Jun, Y.; Zhu, X.-Y.; Frisbie, C. D., Correlation between HOMO alignment and contact resistance in molecular junctions: aromatic thiols versus aromatic isocyanides. *J Am Chem Soc* **2006**,128 (15), 4970-1.
58. Qi, Y.; Yaffe, O.; Tirosh, E.; Vilan, A.; Cahen, D.; Kahn, A., Filled and empty states of alkanethiol monolayer on Au (1×1): Fermi level asymmetry and implications for electron transport. *Chemical Physics Letters* **2011**,511 (4–6), 344-347.
59. Huisman, E. H.; Guédon, C. M.; van Wees, B. J.; van der Molen, S. J., Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy. *Nano Letters* **2009**,9 (11), 3909-3913.
60. Stratton, R., Volt-current characteristics for tunneling through insulating films. *J. Phys. Chem. Solids* **1962**,23, 1177-1190.
61. Chen, J.; Markussen, T.; Thygesen, K. S., Quantifying Transition Voltage Spectroscopy of Molecular Junctions. *arXiv* **2010**, 1-5.
62. Markussen, T.; Chen, J.; Thygesen, K., Improving transition voltage spectroscopy of molecular junctions. *Physical Review B* **2011**,83 (15), 155407.
63. Bâldea, I., Ambipolar transition voltage spectroscopy: Analytical results and experimental agreement. *Physical Review B* **2012**,85 (3), 035442.
64. Huisman, E. H.; Guédon, C. M.; van Wees, B. J.; van der Molen, S. J., Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy. *Nano Letters* **2009**.
65. Chen, J.; Markussen, T.; Thygesen, K., Quantifying transition voltage spectroscopy of molecular junctions: Ab initio calculations. *Physical Review B* **2010**.
66. Mirjani, F.; Thijssen, J. M.; van der Molen, S. J., Advantages and limitations of transition voltage spectroscopy: A theoretical analysis. *Physical Review B* **2011**,84 (11), 115402.
67. Araidai, M.; Tsukada, M., Theoretical calculations of electron transport in molecular junctions: Inflection behavior in Fowler-Nordheim plot and its origin. *Physical Review B* **2010**,81 (23), 235114.
68. Wang, G.; Kim, Y.; Na, S.-I.; Kahng, Y. H.; Ku, J.; Park, S.; Jang, Y. H.; Kim, D.-Y.; Lee, T., Investigation of the Transition Voltage Spectra of Molecular Junctions Considering Frontier Molecular Orbitals and the Asymmetric Coupling Effect. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**,115 (36), 17979-17985.
69. Yu, L. H.; Gergel-Hackett, N.; Zangmeister, C. D.; Hacker, C. A.; Richter, C. A.; Kushmerick, J. G., Molecule-induced interface states dominate charge transport in Si-alkyl-metal junctions. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**,20 (37), 374114.
70. Brzoska, J. B.; Shahidzadeh, N.; Rondelez, F., Evidence of a transition temperature for optimum deposition of grafted monolayer coatings. *Nature* **1992**,360, 719-721.
71. Dupré, A., *Théorie mécanique de la chaleur*. *Gauthier Villars* **1869**, 369.
72. Mittal, K. L., *Contact angle, wettability and adhesion*. VSP: Utrecht, 1993.
73. *Handbook of Chemistry and Physics*. 74th ed.; CRC Press: London, 1993.








74. Cappella, B. D., G., Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports* **1999**,*34*, 1.
75. **Twardowski** M, N. G., Chemically Mediated Grain Growth in Nanotextured Au, Au/Cu Thin Films: Novel Substrates for the Formation of Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2002**,*18*, 5529.
76. Weiss EA, K. G., Kriebel JK, Li Z, Schalek R, Whitesides GM., Si/SiO<sub>2</sub>-templated formation of ultraflat metal surfaces on glass, polymer, and solder supports: their use as substrates for self-assembled monolayers. *Langmuir* **2007**,*23* (19), 9686.
77. Delamarche, E. M., B; Kang, H.; Gerber, C., Thermal stability of self-assembled monolayers. *Langmuir* **1994**,*10*, 4103-4108.
78. Poirier, G. E.; Pylant, E. D., The self-assembly mechanism of alkanethiols on Au(111). *Science* **1996**,*272*, 1145-1148.
79. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D., Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy and electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**,*109* (12), 3559-3568.
80. Ron, H.; Matlis, S.; Rubinstein, I., Self-assembled monolayers on oxidized metals. 2. Gold surface oxidative pretreatment, monolayer properties, and depression formation. *Langmuir* **1998**,*14*, 1116-1121.
81. W., K., *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology*. 1993.
82. H. Ron, I. R., Alkanethiol Monolayers on Preoxidized Gold. Encapsulation of Gold Oxide under an Organic Monolayer. *langmuir* **1994**,*10*, 4566.
83. J.T. Woodward, M. L. W., C.W. Meuse, D.J. Vanderah, G.E. Poirier, A.L. Plant, Effect of an Oxidized Gold Substrate on Alkanethiol Self-Assembly. *Langmuir* **2000**,*16* (12), 5347.
84. David, K. E., Oxidation of gold by ultraviolet light and ozone at 25°C. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1995**,*13* (3), 1247.
85. Yan, C.; Götzhäuser, A.; Grunze, M.; Wöll, C., Formation of alkanethiolate self-assembled monolayers on oxidized gold surfaces. *Langmuir* **1999**,*15* (7), 2414-2419.
86. Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Siegel, A. C.; Whitesides, G. M., A Molecular Half-Wave Rectifier. *Journal of the American Chemical Society* **2011**,*133* (39), 15397-15411.
87. Reus, W. F.; Thuo, M. M.; Shapiro, N. D.; Nijhuis, C. A.; Whitesides, G. M., The SAM, Not the Electrodes, Dominates Charge Transport in Metal-Monolayer//Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Gallium–Indium Eutectic Junctions. *ACS Nano* **2012**.
88. Chiechi, R. C.; Weiss, E. A.; Dickey, M. D.; Whitesides, G. M., Eutectic Gallium–Indium (EGaIn): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**,*47* (1), 142-144.
89. Wang, G.; Kim, T.-W.; Jo, G.; Lee, T., Enhancement of Field Emission Transport by Molecular Tilt Configuration in Metal-Molecule-Metal Junctions. *Journal of the American Chemical Society* **2009**,*131* (16), 5980-5985.
90. Hylke B. Akkerman<sup>†</sup>, R. C. G. N., Bert Jongbloed<sup>†</sup>, Paul A. van Hal<sup>‡</sup>, Paul W. M. Blom<sup>†</sup>, Dago M. de Leeuw<sup>†</sup>,<sup>‡</sup>, and Bert de Boer, Electron tunneling through alkanedithiol self-assembled monolayers in large-area molecular junctions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**,*104* (27), 11161.
91. Haag, R.; Rampi, M. A.; Holmlin, R. E.; Whitesides, G. M., Electrical Breakdown of Aliphatic and Aromatic Self-Assembled Monolayers Used as Nanometer-Thick Organic Dielectrics. *Journal of the American Chemical Society* **1999**,*121* (34), 7895-7906.
92. Maoz, R.; Sagiv, J., On the formation and structure of self-assembling monolayers. *J. Colloid and Interface Sciences* **1984**,*100* (2), 465-496.
93. Maoz R, N. L., Gun J, Sagiv J, Self-assembling monolayers in the construction of planned supramolecular structures and as modifiers of surface properties. *Journal of Chemical Physics* **1988**,*85*, 1059.
94. Wasserman, S. R.; Tao, Y.; Whitesides, G. M., Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkytrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir* **1989**,*5*, 1074-1087.

- 
95. Seitz, O.; Böcking, T.; Salomon, A.; Gooding, J. J.; Cahen, D., Importance of monolayer quality for interpreting current transport through organic molecules: alkyls on oxide-free Si. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2006**,*22* (16), 6915-22.
96. Pieterse, M. M. J.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H., A Dynamic Ellipsometric Study of the Atmospheric Oxidation of a Mercury Drop. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1978**,*113* (1), 117-124.
97. Richter, C. A.; Hacker, C. A.; Richter, L. J., Electrical and Spectroscopic Characterization of Metal/Monolayer/Si Devices. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**,*109* (46), 21836-21841.
98. Nicollian, E. H.; Brews, J. R., *MOS (Metal Oxide Semiconductor) physics and technology*. Wiley: New York, 1982.
99. Yaffe, O.; Qi, Y.; Scheres, L.; Puniredd, S. R.; Segev, L.; Ely, T.; Haick, H.; Zuilhof, H.; Vilan, A.; Kronik, L.; Kahn, A.; Cahen, D., Charge transport across metal/molecular (alkyl) monolayer-Si junctions is dominated by the LUMO level. *Physical Review B* **2012**,*85* (4), 045433.
100. Cui, X. D.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Primak, A.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M., Making electrical contacts to molecular monolayers. *Nanotechnology* **2002**,*13*, 5-14.
101. Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D., Simultaneous nanoindentation and electron tunneling through alkanethiol self-assembled monolayers. *The journal of physical chemistry B* **2006**,*110* (20), 10011-20.
102. Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G., Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. *Physical Review Letters* **2006**,*97* (2), 026801.
103. Sze, S. M., *Physics of semiconductor devices*. 2nd ed.; Wiley: New York, 1981.
104. Li, X.; He, J.; Hihath, J.; Xu, B.; Lindsay, S. M.; Tao, N., Conductance of single alkanedithiols: conduction mechanism and effect of molecule-electrode contacts. *J Am Chem Soc* **2006**,*128* (6), 2135-41.
105. Li, X.; He, J.; Hihath, J.; Xu, B.; Lindsay, S. M.; Tao, N. J., Conductance of single alkanedithiols: conduction mechanism and effect of molecule-electrode contacts. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**,*128* (6), 2135-2141.
106. Chen, J.; Markussen, T.; Thygesen, K. S., Quantifying transition voltage spectroscopy of molecular junctions: Ab initio calculations. *Physical Review B* **2010**,*82* (12), 121412.
107. Rabasso, N., *Chimie organique : Généralités, études des grandes jonctions et méthodes spectroscopiques*. 2011.
108. Striegel, M. F., *Thin-layer Chromatography for Binding Media Analysis*. 1996.
109. Vazquez, H.; Oszwaldowski, R.; Pou, P.; Ortega, J.; Perez, R.; Flores, F.; Kahn, A., Dipole formation at metal/PTCDA interfaces: Role of the charge neutrality level. *Europhys. Lett.* **2004**,*65* (6), 802-808.
110. Vázquez, H.; Gao, W.; Flores, F.; Kahn, A., Energy level alignment at organic heterojunctions: Role of the charge neutrality level. *Phys. Rev. B* **2005**,*71* (4), 4.
111. Kahn, A.; Koch, N.; Gao, W., Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and pi-conjugated molecular films. *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.* **2003**,*41*, 2529-2548.
112. L. A. Kasprzak, R. B. L., M. Ohring,, Dependence of the Si-SiO<sub>2</sub> barrier height on SiO<sub>2</sub> thickness in MOS tunnel structures. *Journal of Applied Physics* **1977**,*48*, 4281.
113. Depas, M.; Van Meirhaeghe, R. L.; Laflère, W. H.; Cardon, F., Electrical characteristics of Al/SiO<sub>2</sub>/n-Si tunnel diodes with an oxide layer grown by rapid thermal oxidation. *Solid-State Electronics* **1994**,*37* (3), 433-441.




## Annexe A : Les molécules

### Schéma des molécules utilisées




#### Alkyl-thiol :

	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}_3$	Butane-1-thiol
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SH}$	Hexane-1-thiol
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$	Octane-1-thiol
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$	Dodecane-1-thiol
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{SH}$	Tetradecane-1-thiol
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$	Hexadecane-1-thiol
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$	Octadecane-1-thiol






#### Alkyl-dithiol :

	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{SH})_2$	Butane-1,4-dithiol
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5(\text{SH})_2$	Hexane-1,6-dithiol
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7(\text{SH})_2$	Octane-1,8-dithiol

#### Alkyl-Silane :

	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_3$	Octyl trichlorosilane
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3$	Dodecyl trichlorosilane
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$	Octadecyl trichlorosilane

#### Alkyl-Alcène :

	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	1-Hexene
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$	1-Octene
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	1-Decene
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}=\text{CH}_2$	1-Tetradecene
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$	1-Octadecene

## Liste des produits utilisés

noms	fournisseur	pureté
------	-------------	--------

### Alkylthiol :

Butanethiol	Aldrich	> 99 %
Hexanethiol	Fluka	> 95 %
Octanethiol	Aldrich	> 98,5 %
Dodecanethiol	Fluka	> 97 %
Tetradecanethiol	Fluka	> 98 %
Hexadecanethiol	Aldrich	> 99 %
Octadecanethiol	Aldrich	> 98 %

### Alkyldithiol :

Butanedithiol	Aldrich	> 97 %
Hexanedithiol	Aldrich	> 96 %
Octanedithiol	Aldrich	> 97 %

### Alkyltrichlorosilane :

Octyltrichlorosilane	Aldrich	> 97%
Dodecyltrichlorosilane	Aldrich	> 98%
Octadecyltrichlorosilane	Aldrich	> 90%

### Alcène :

Hexane	Aldrich	> 99%
Octane	Aldrich	> 99%
Decene	Aldrich	> 99%
Tetradecene	Aldrich	> 99%
Octadecene	Aldrich	> 99%

### Divers :

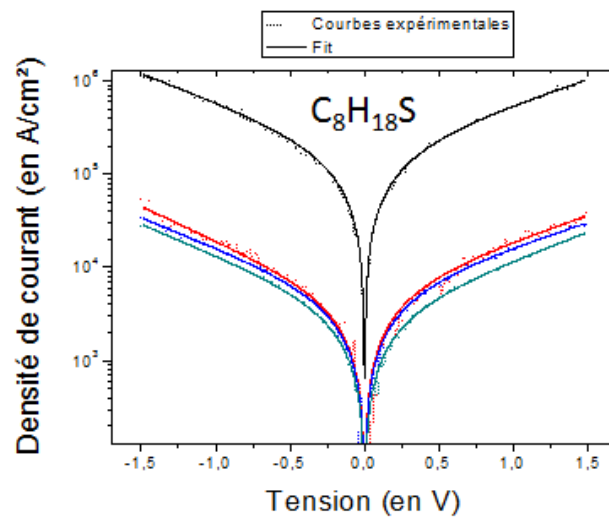
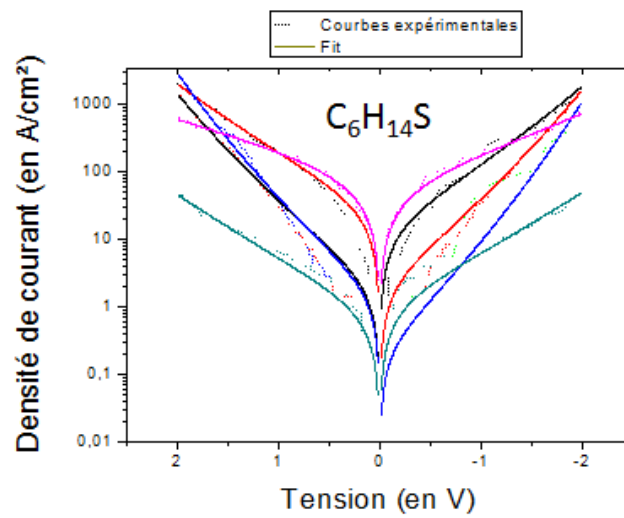
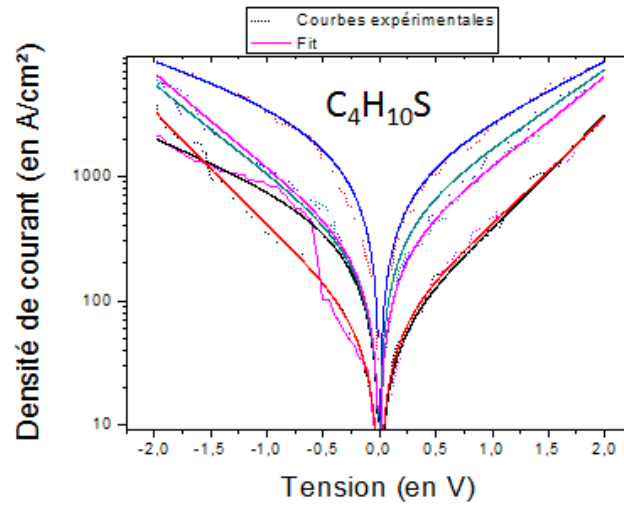
Ethanol VLSI selectipur    BASF

PEDOT:PSS (50% pedot:pss CLEVIOS de chez H.C.Starck, 50% isopropanol)

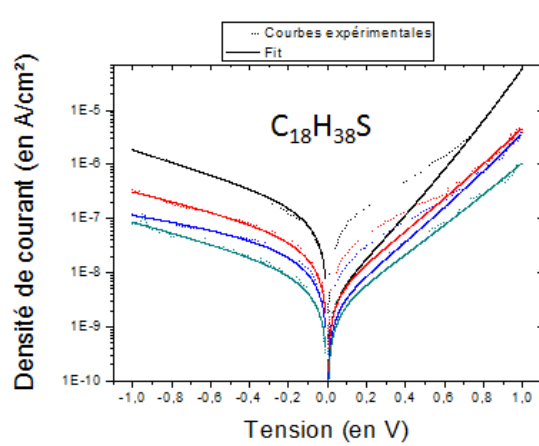
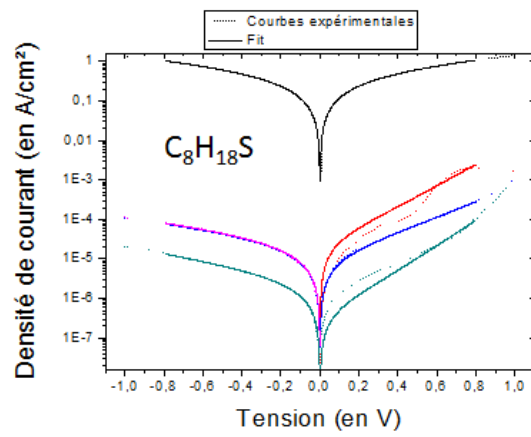
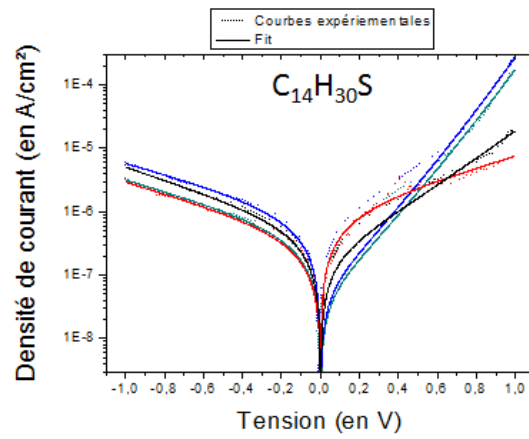
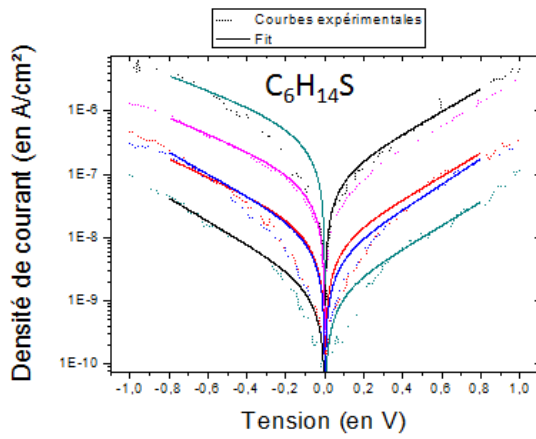
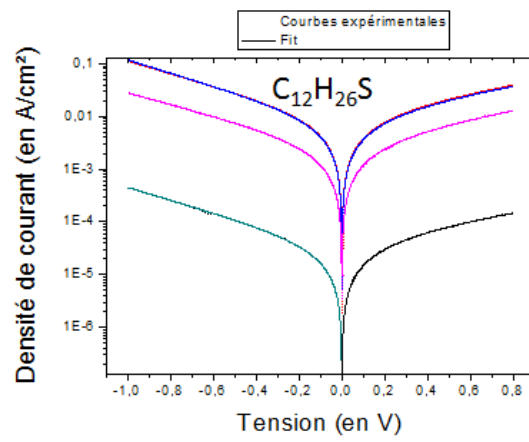
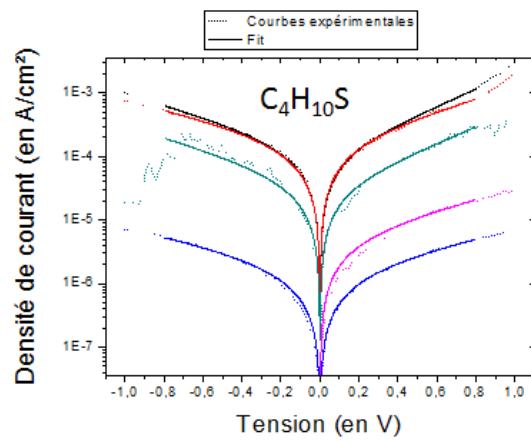


## Annexe B : Courbe "fit de Simmons"

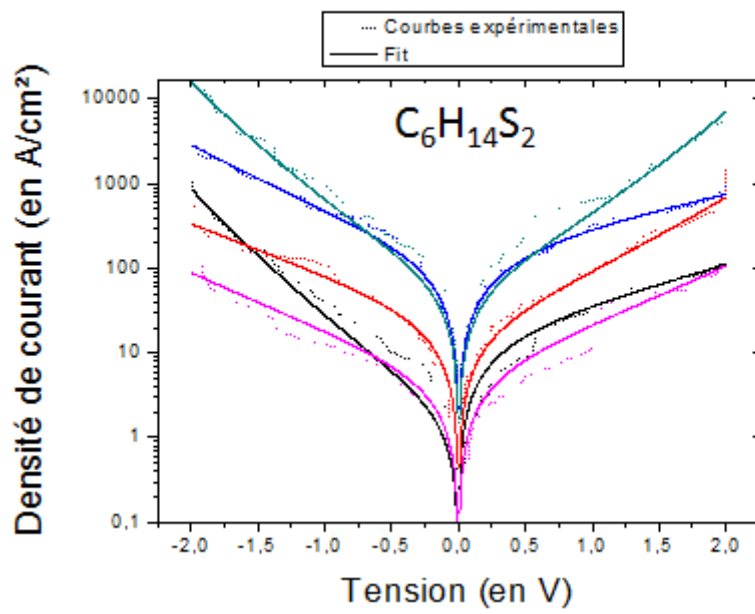
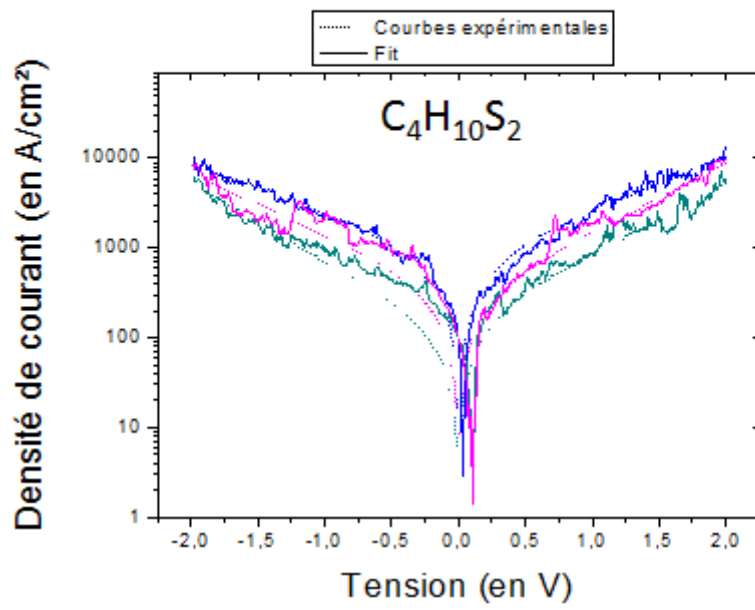
### Alkylthiol par C-AFM



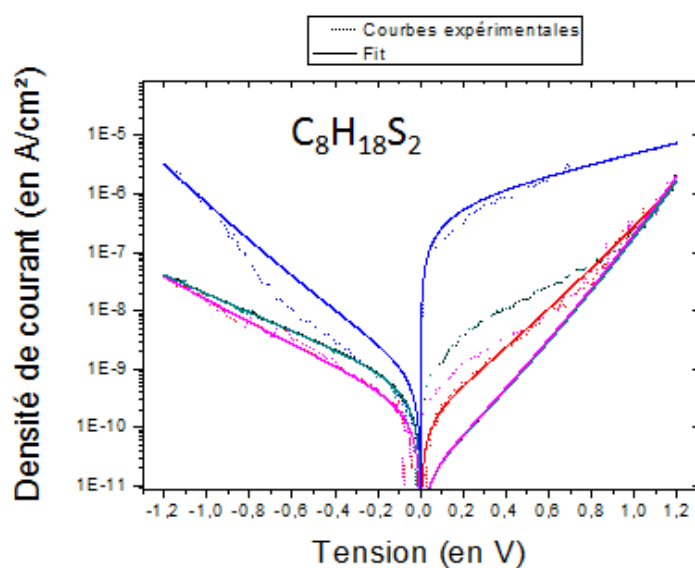
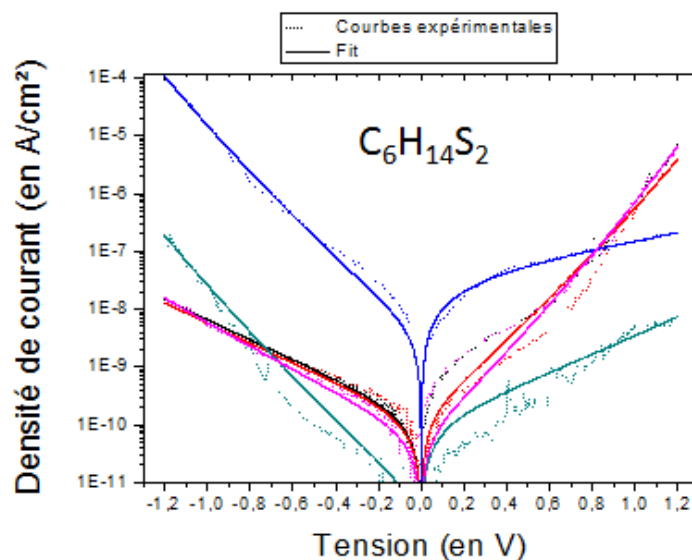
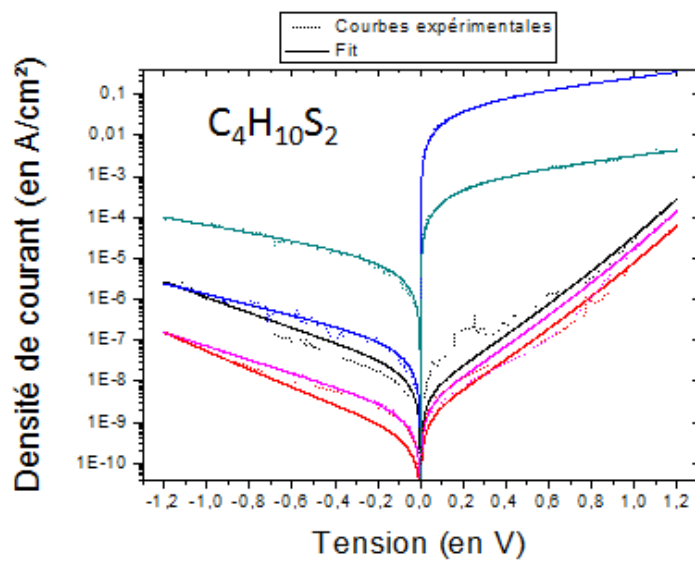
## Alkylthiol par eutectique eGaln



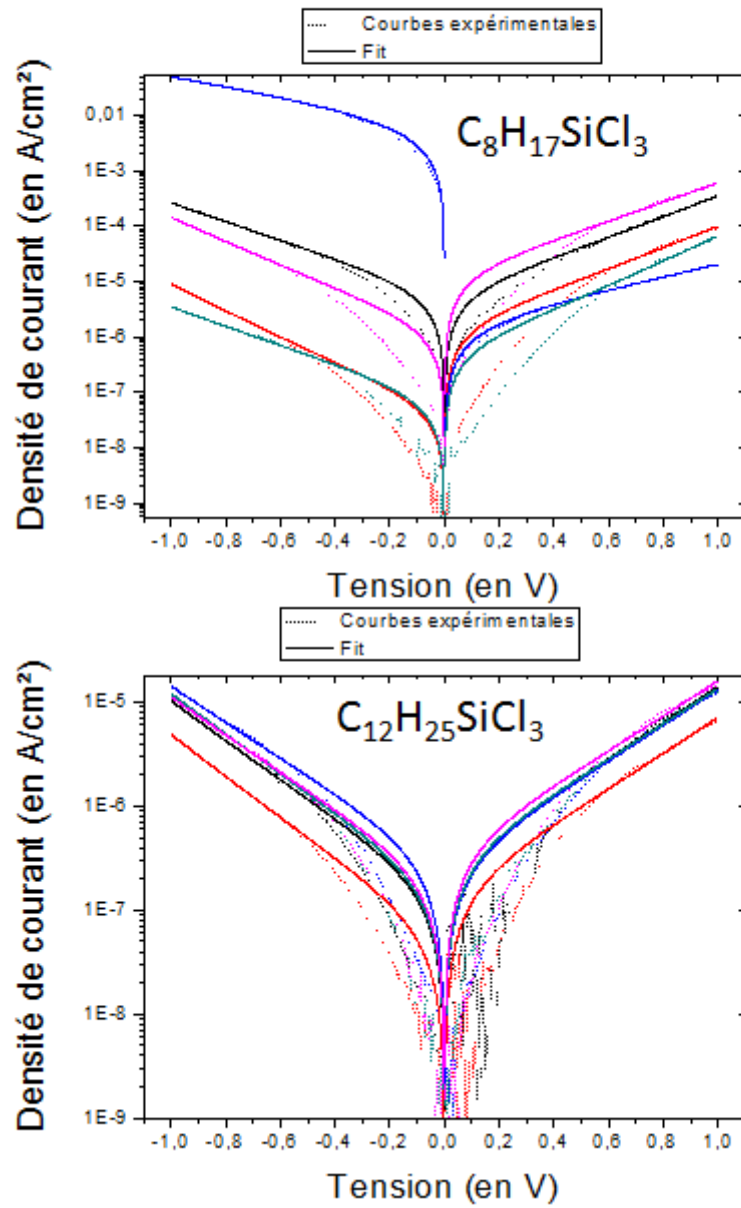
## Alkyldithiol par C-AFM



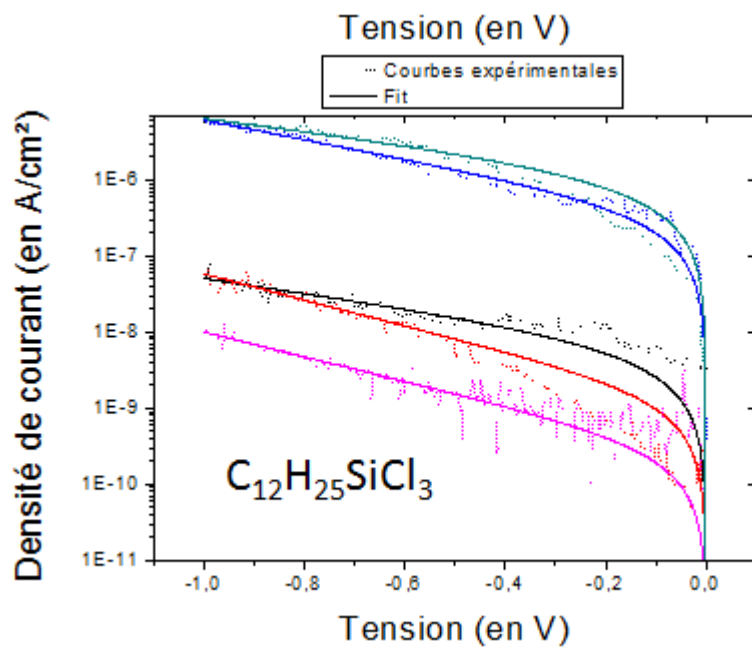
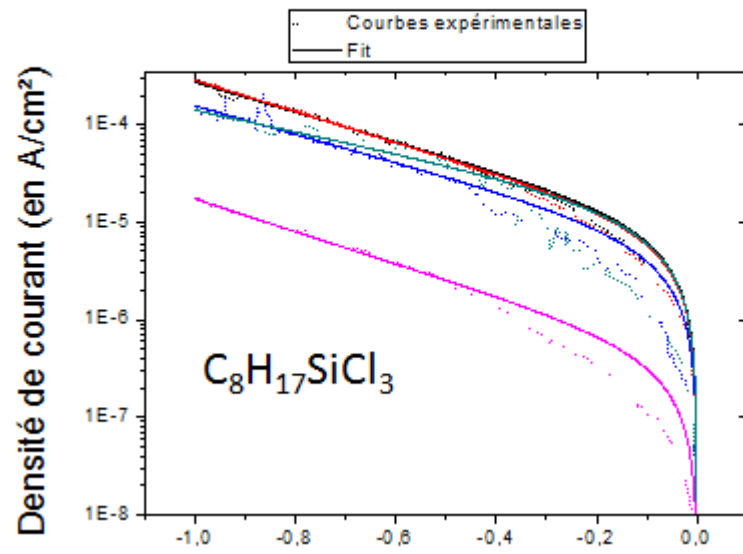
## Alkyldithiol par eutectique eGaln



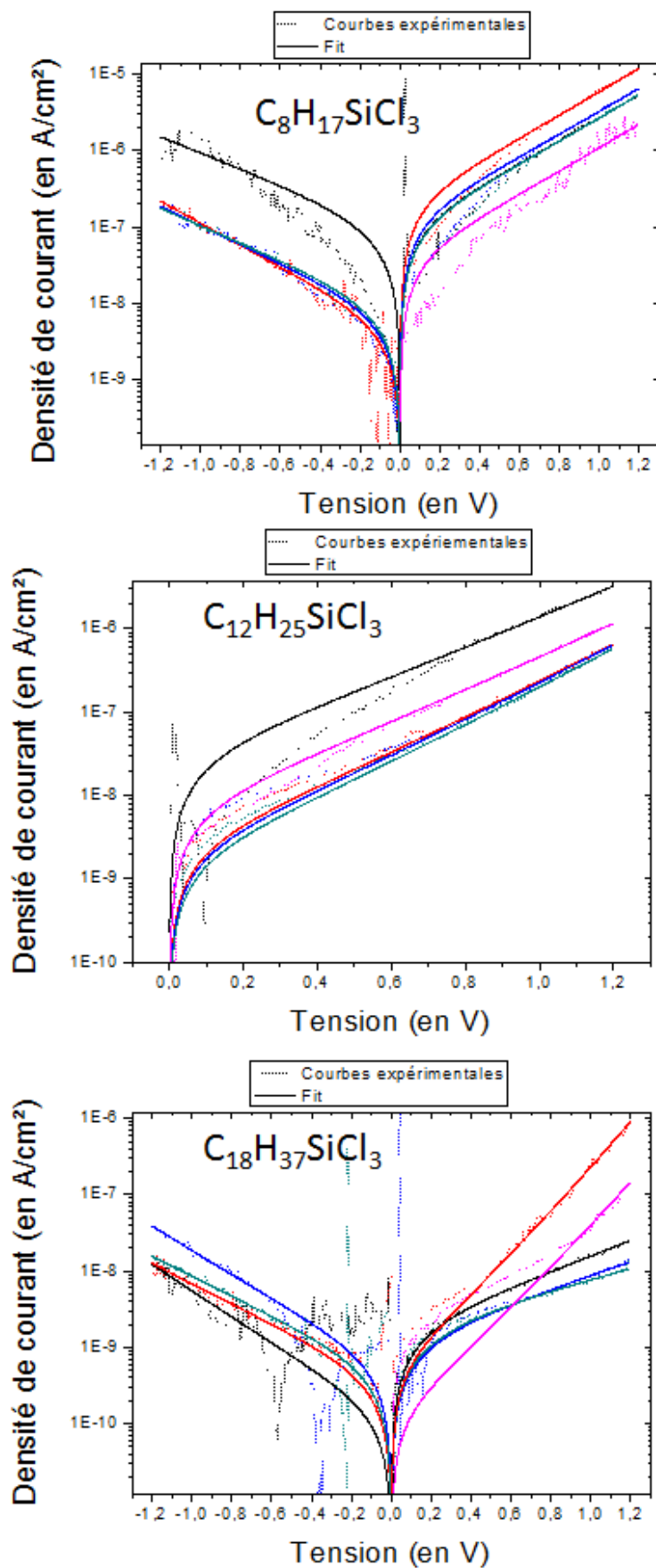
## Silane par mercure



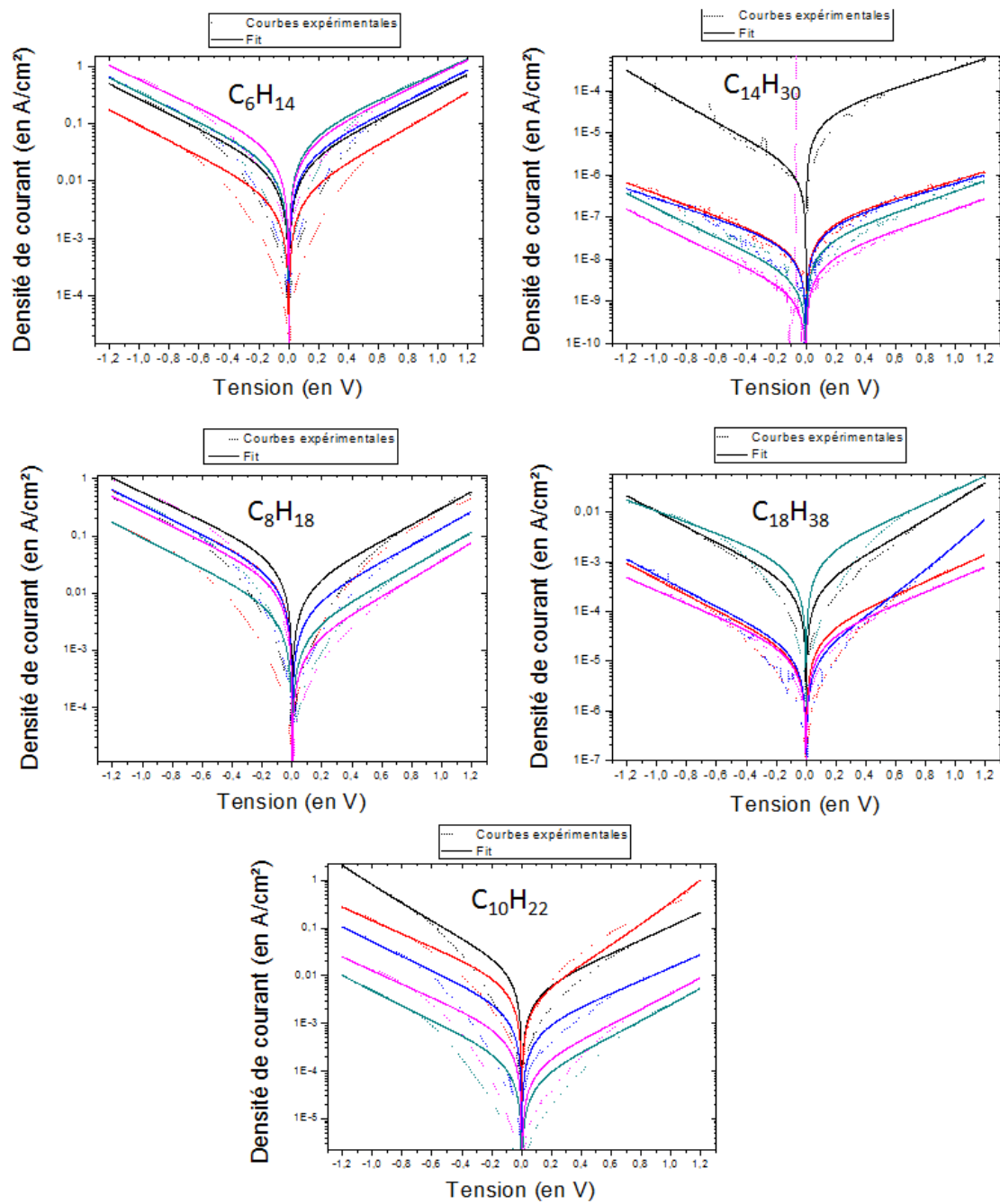
## Silane par masque mécanique



## Silane par eutectique eGaln

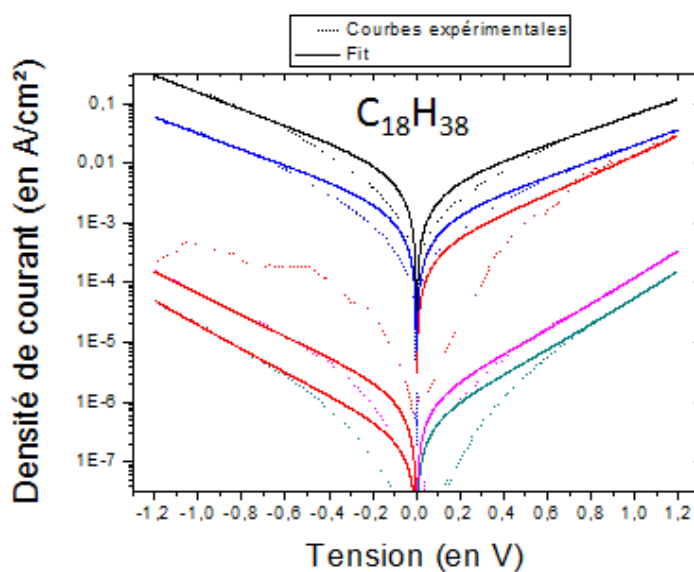
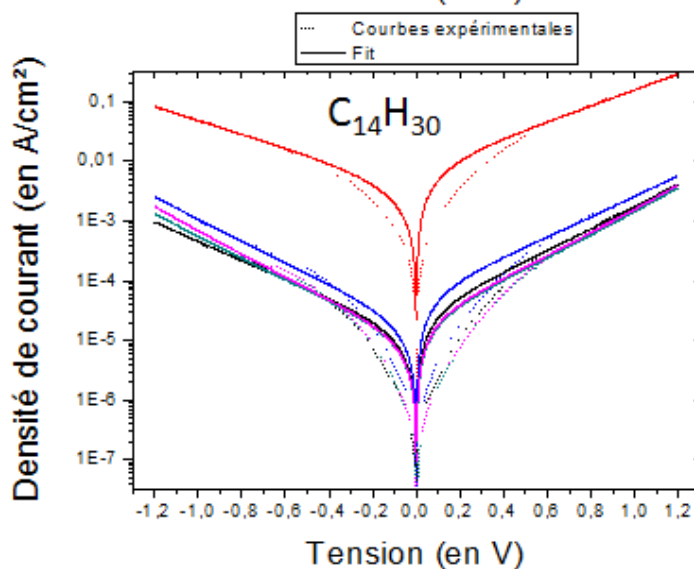
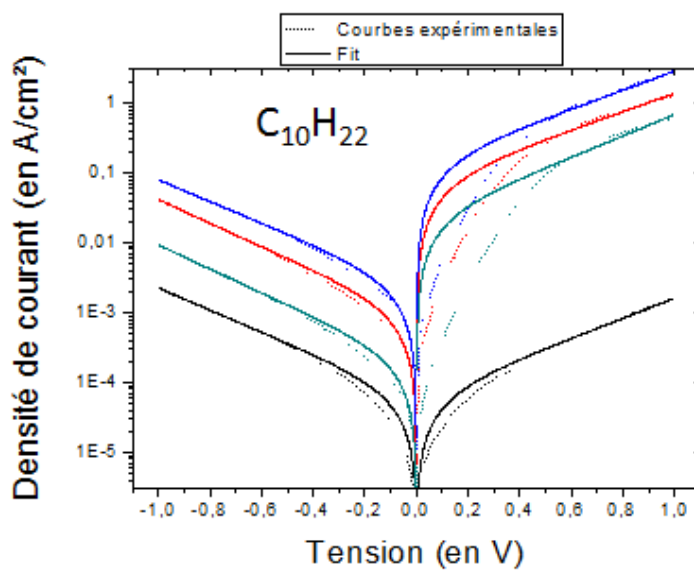


## Alcène par eutectique eGaln

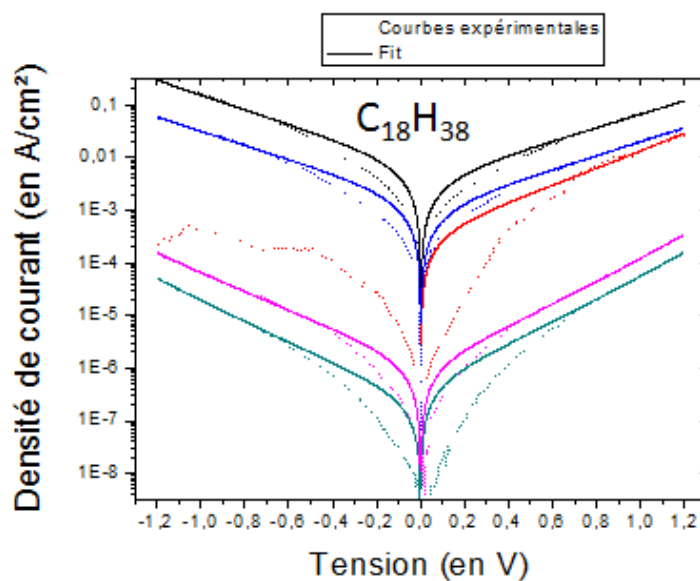
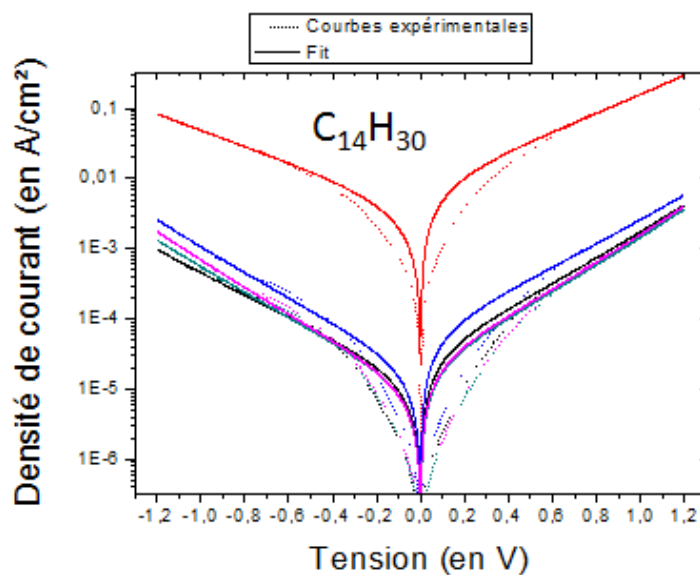
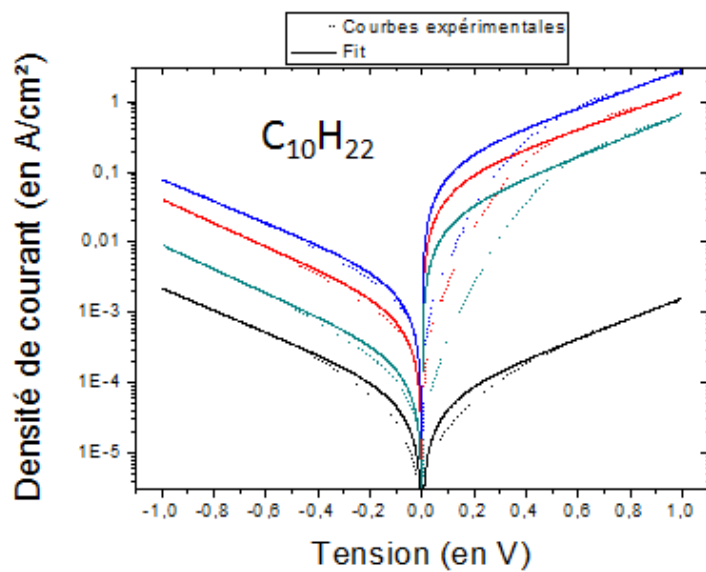




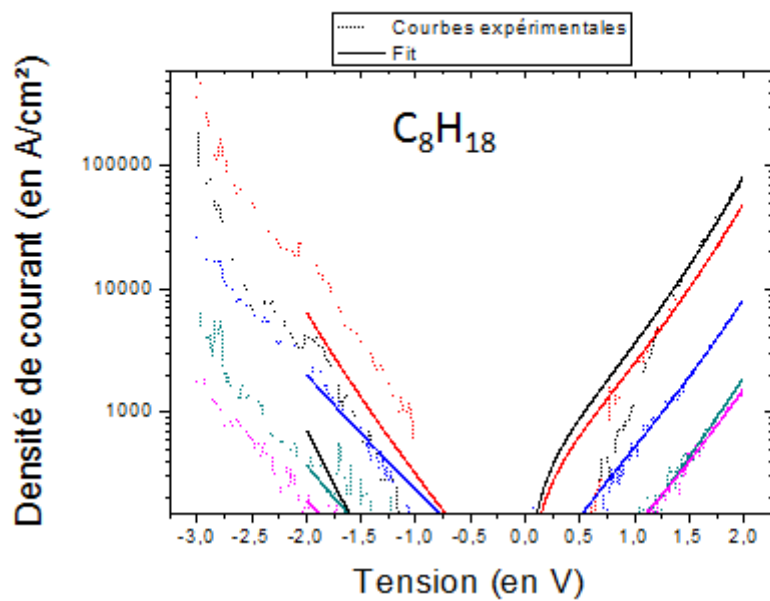
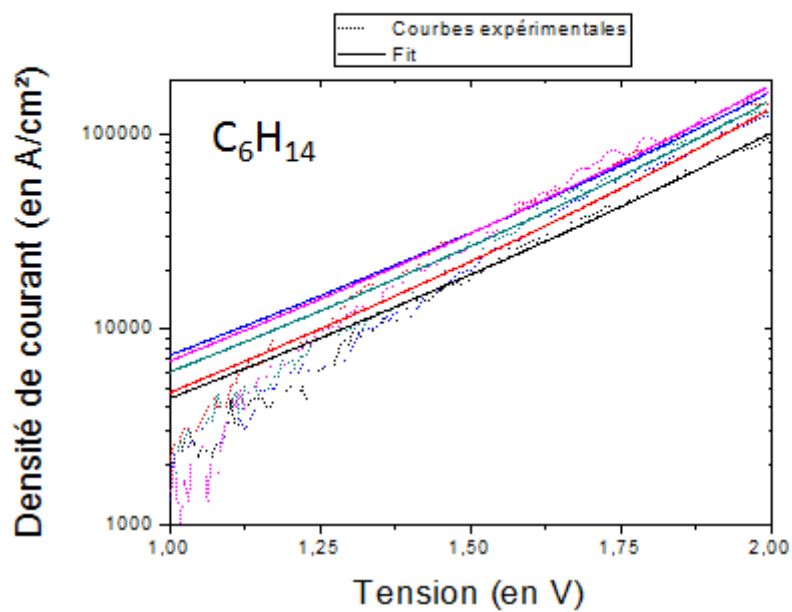
## Alcène par mercure



## Alcène par masque mécanique

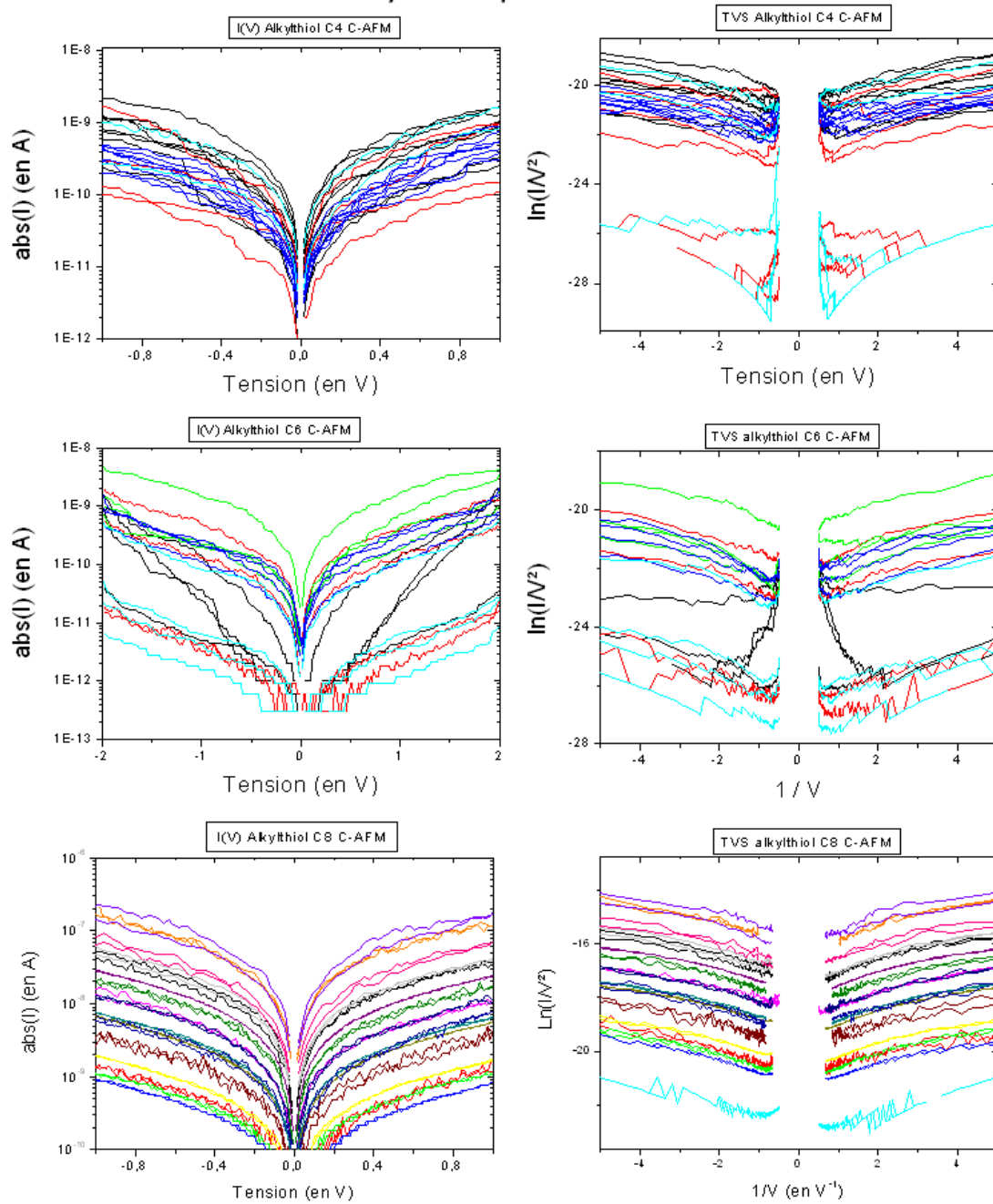


## Alcène par C-AFM

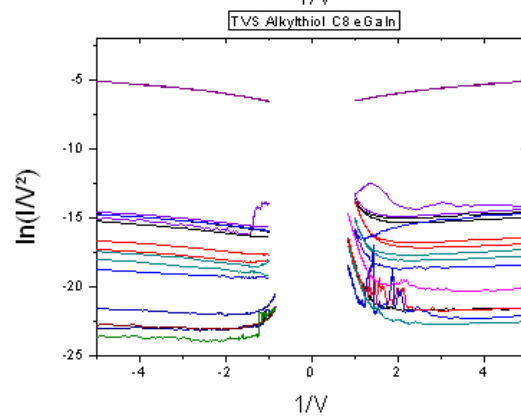
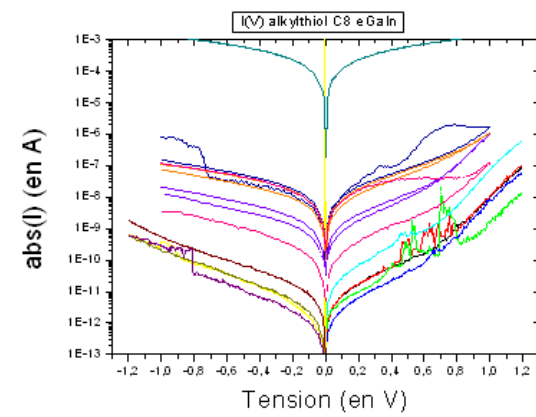
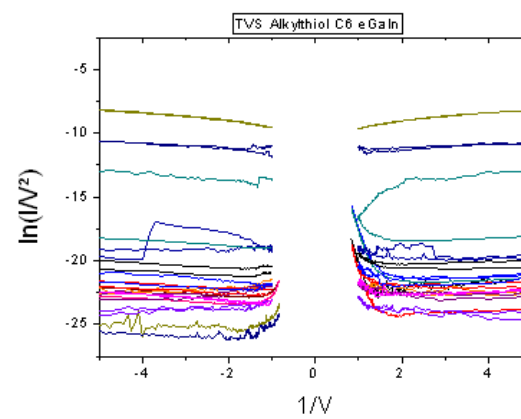
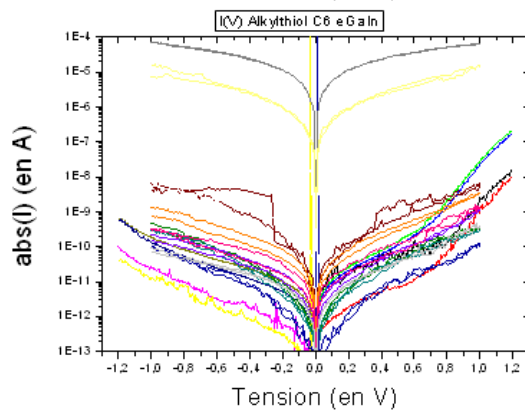
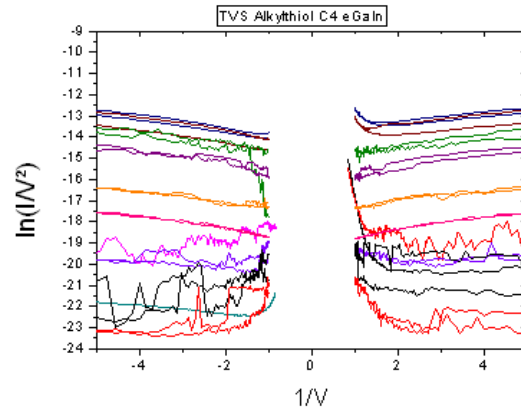
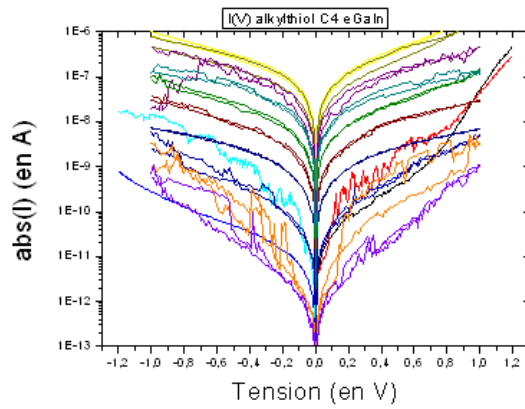


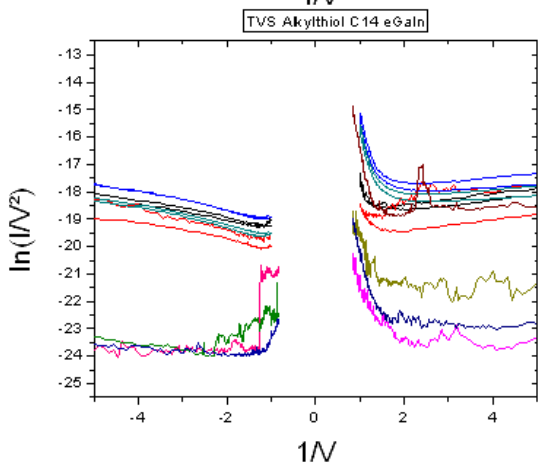
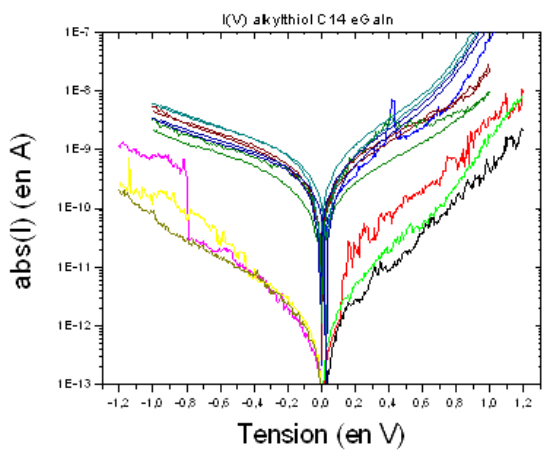
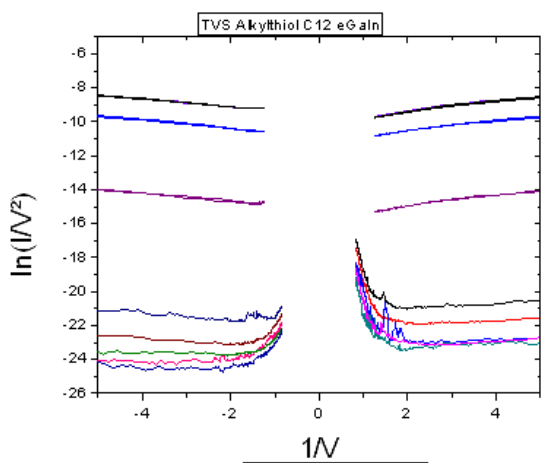
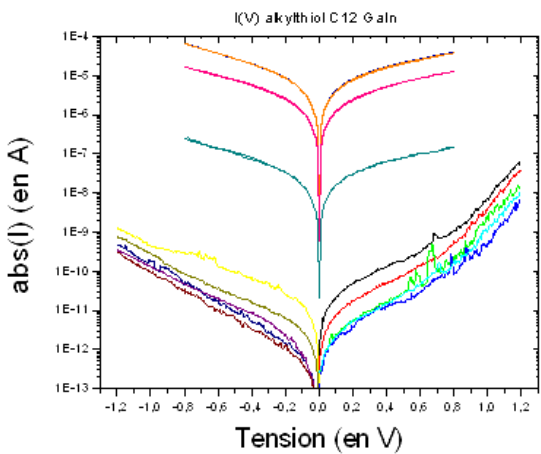
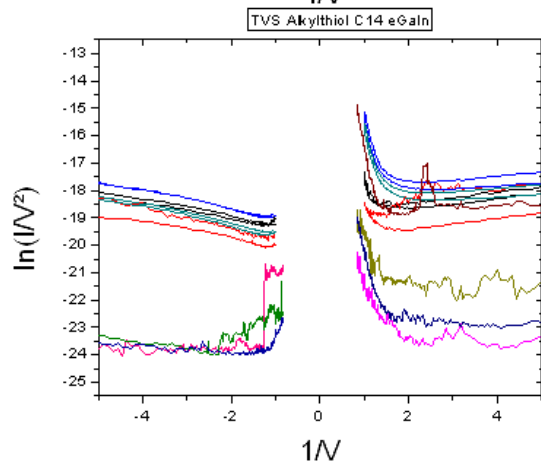
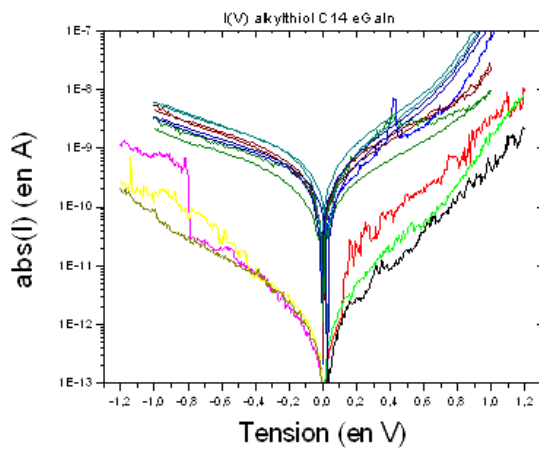
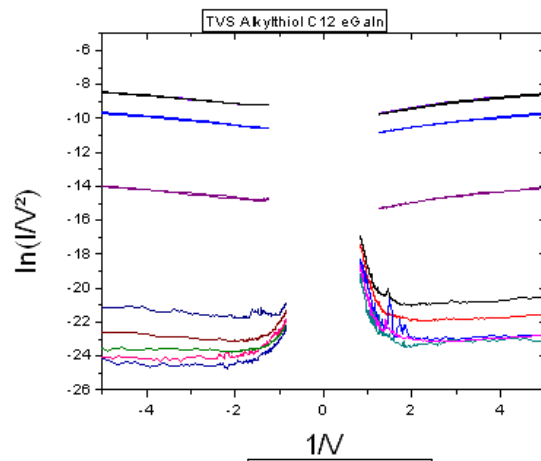
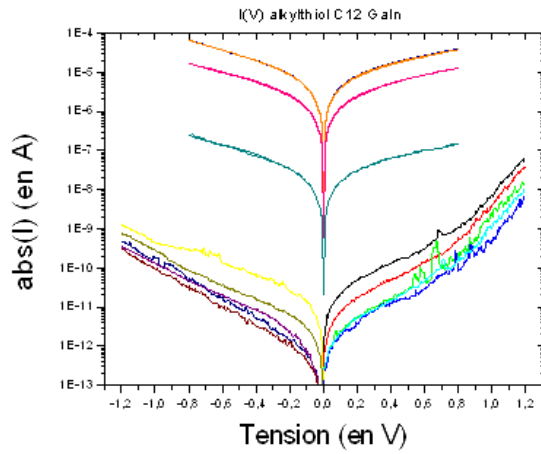
## Annexe C : Courbe "TVS sur jonction avec SAM"

### Alkylthiol par C-AFM

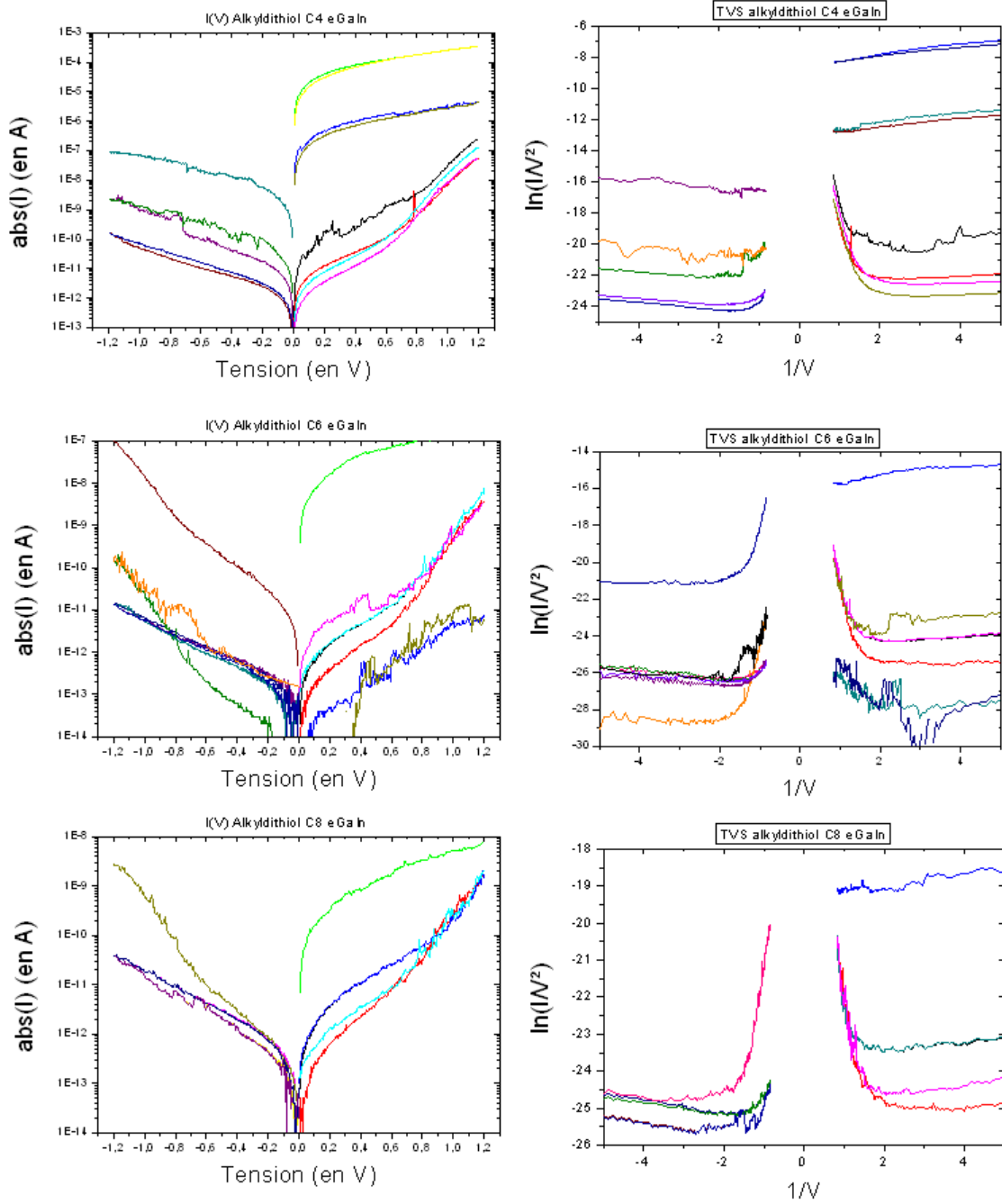


## Alkylthiol par eutectique eGaln

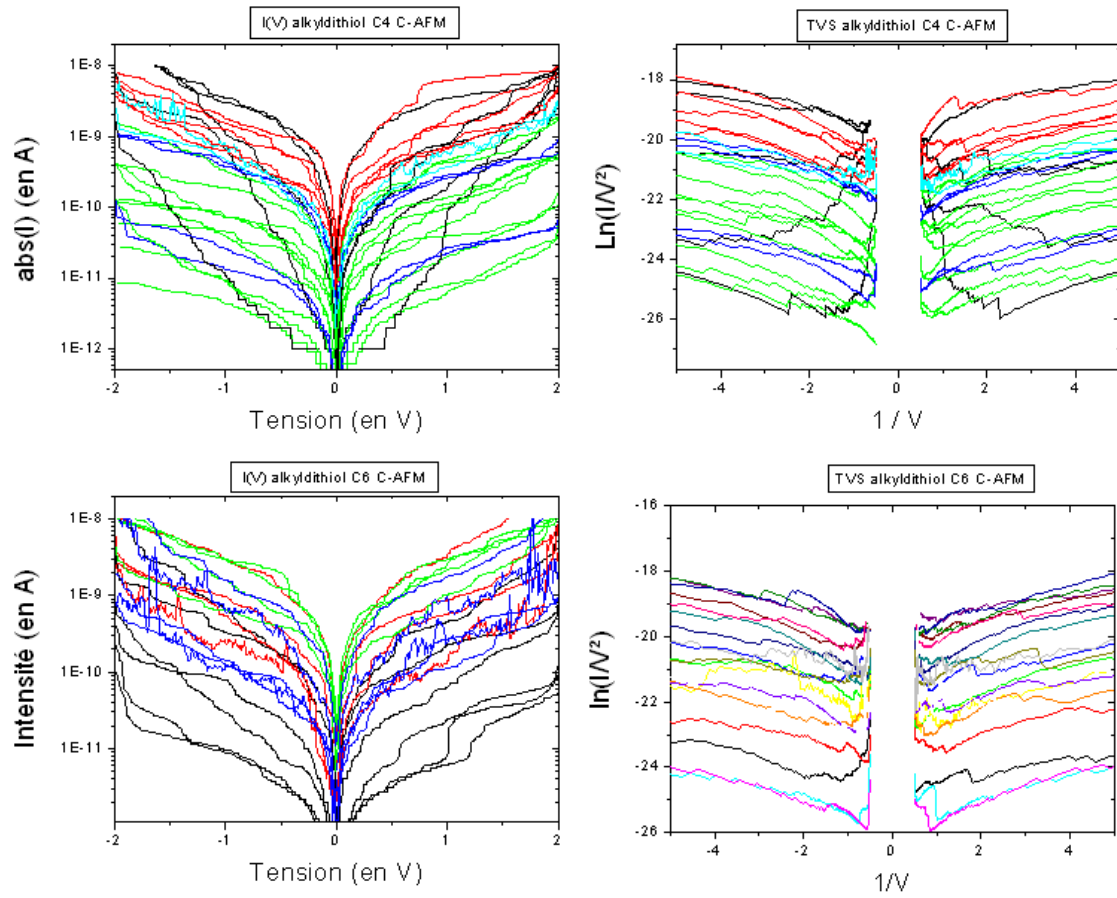




## Alkyldithiol par eutectique eGaln

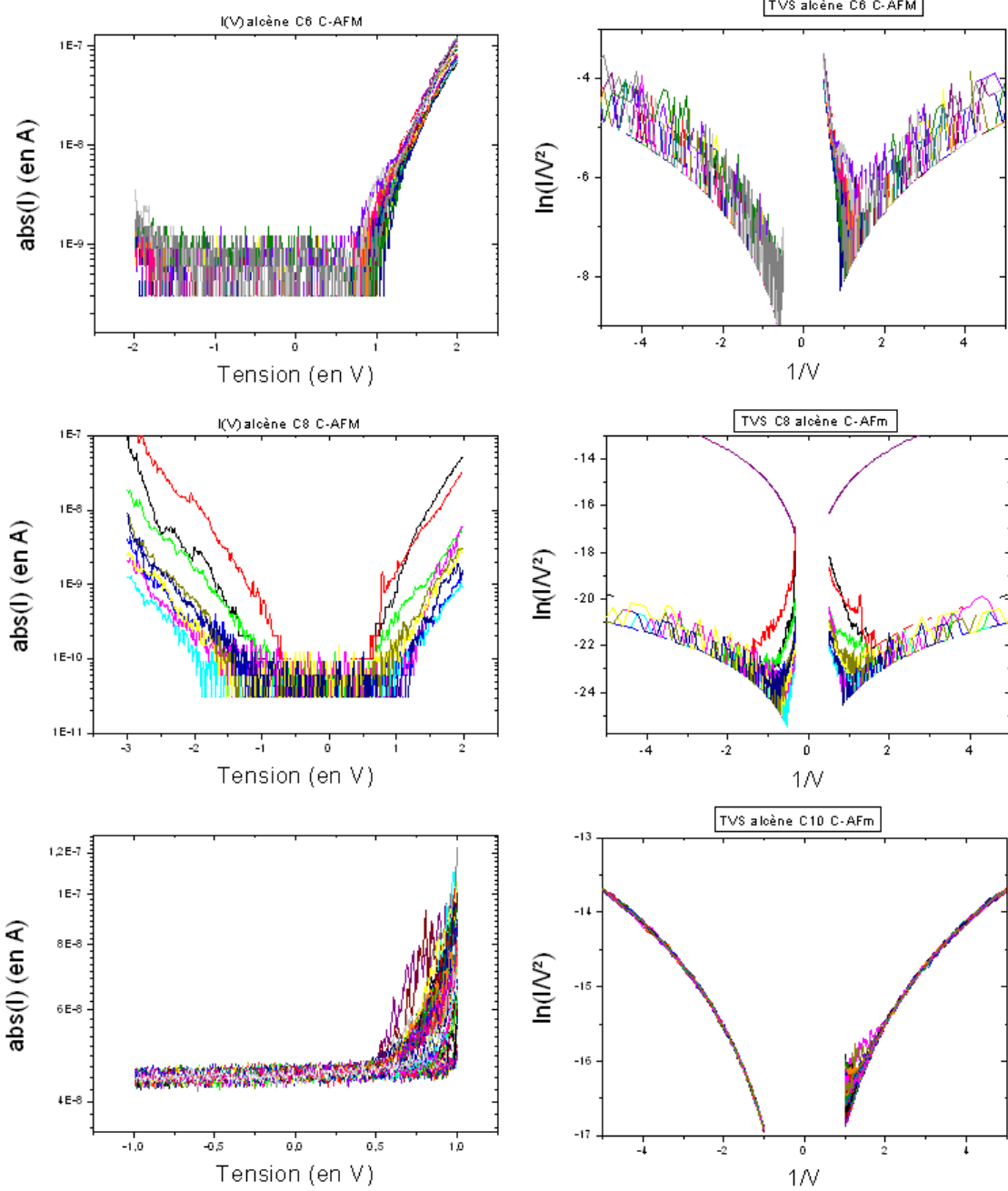


## Alkyldithiol par C-AFM

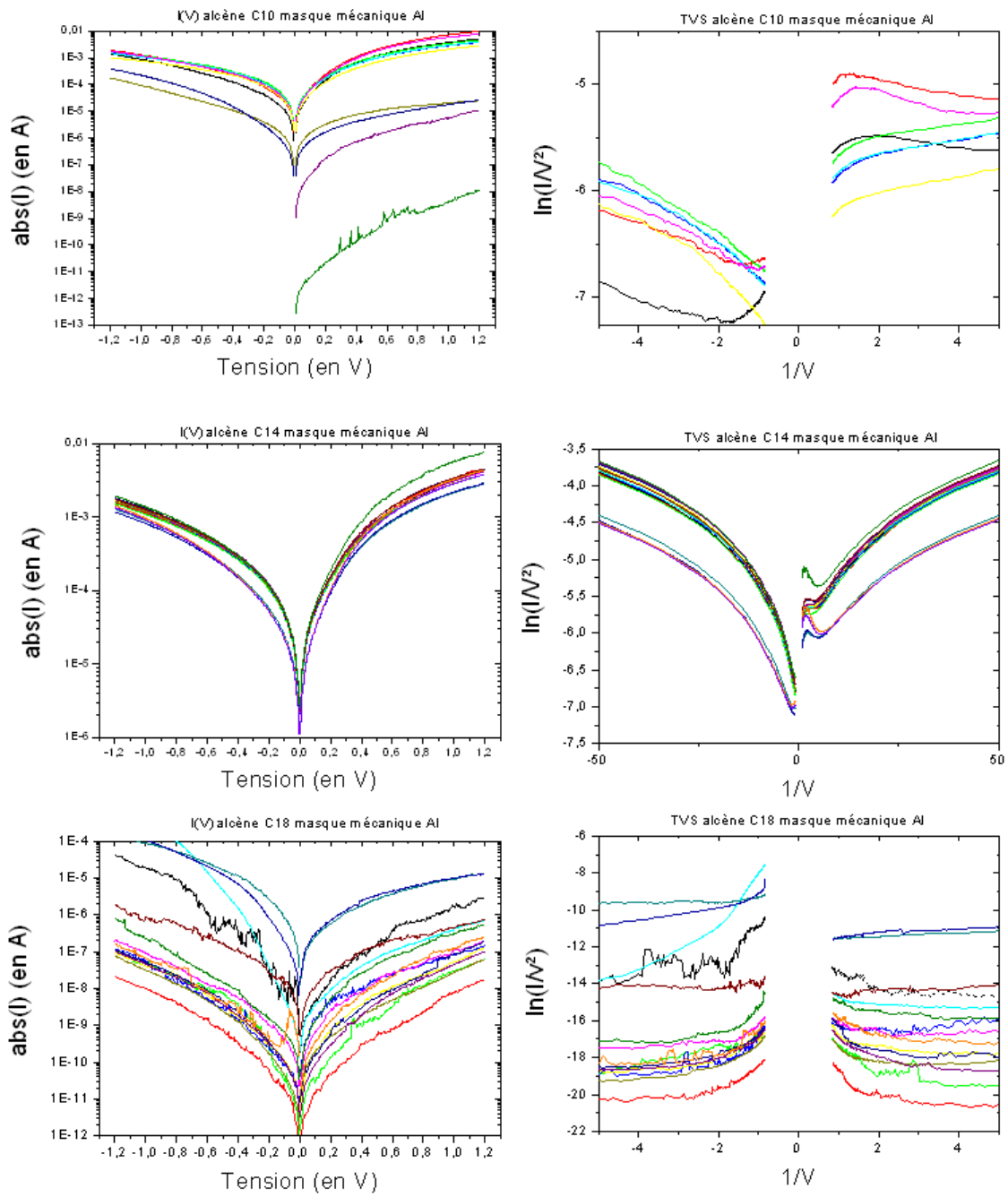




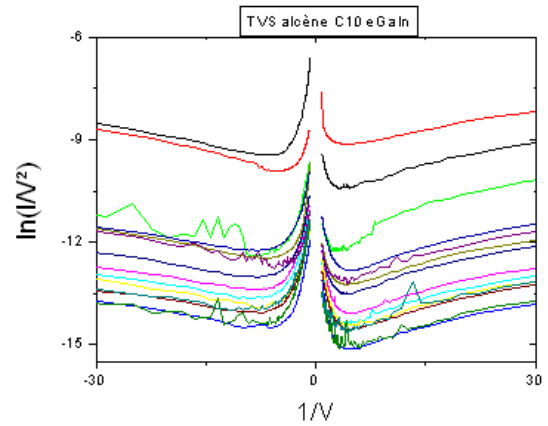
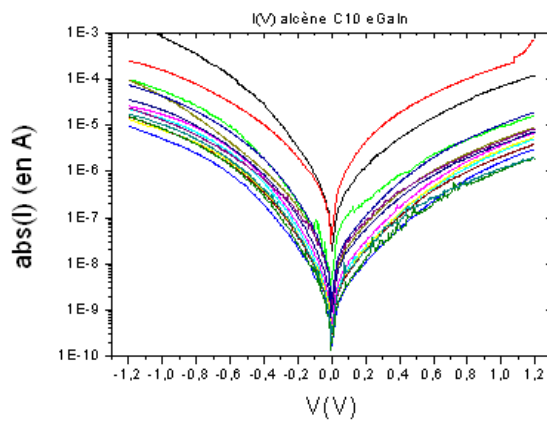
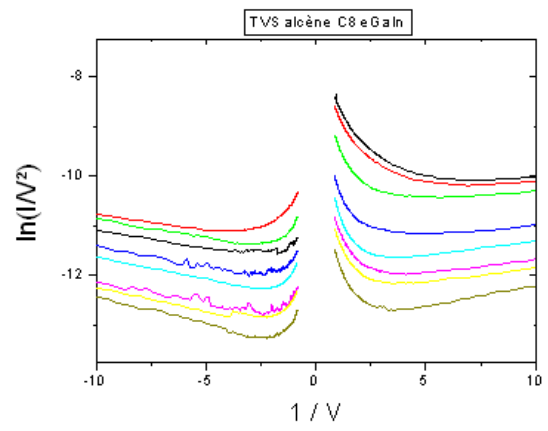
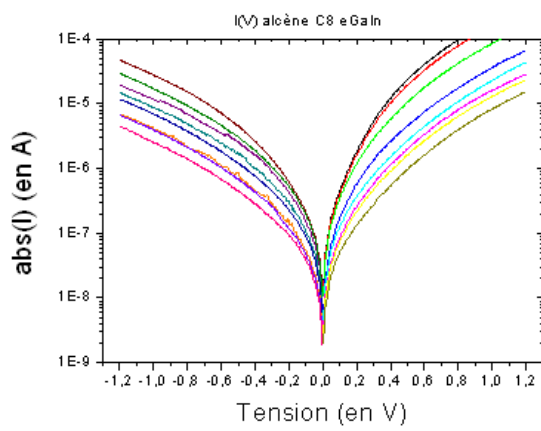
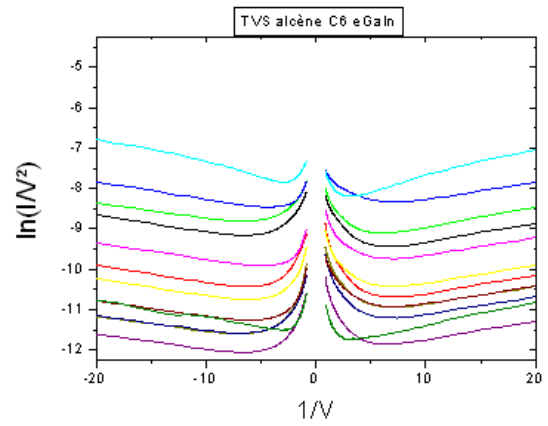
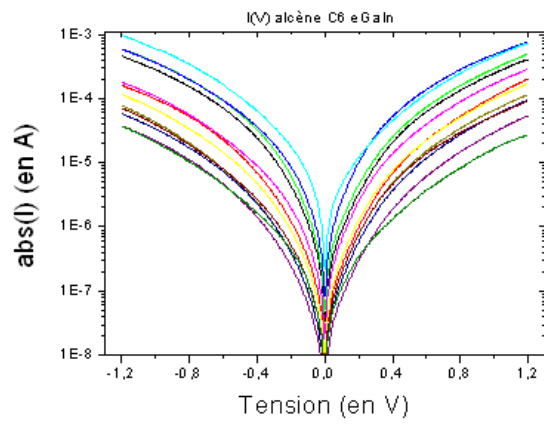
## Alcène par C-AFM

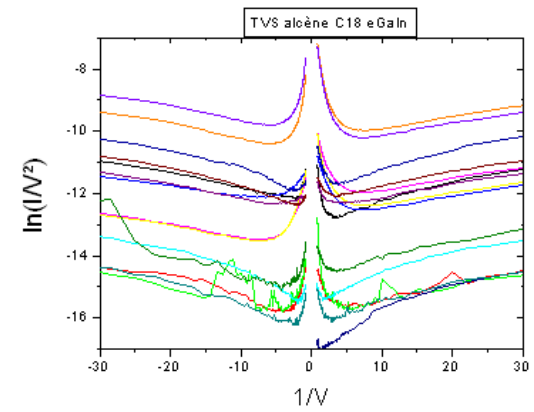
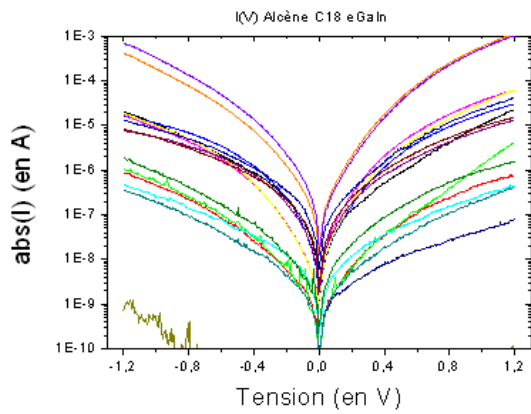
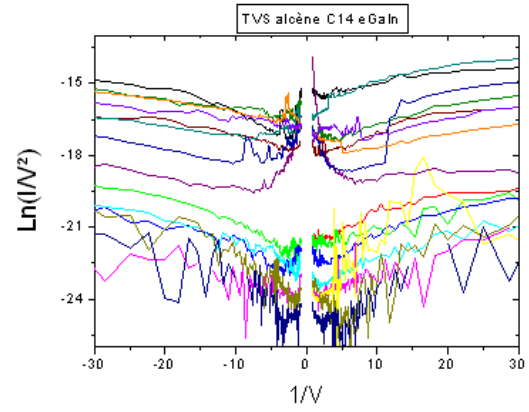
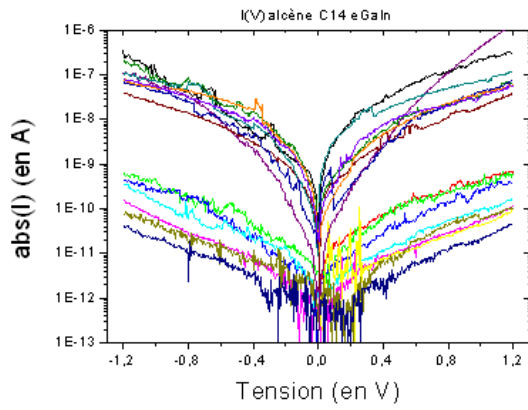


## Alcène par masque mécanique Al

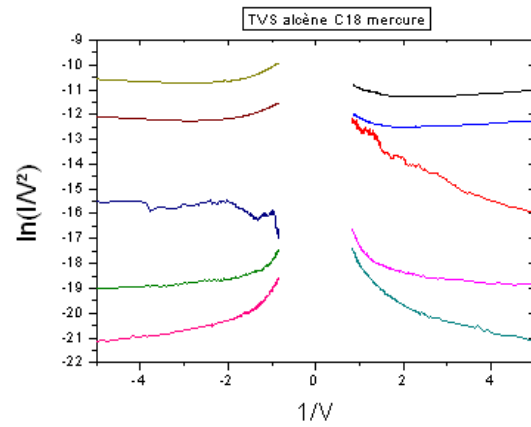
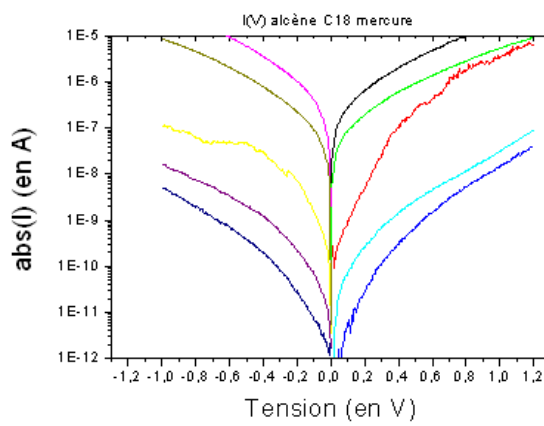
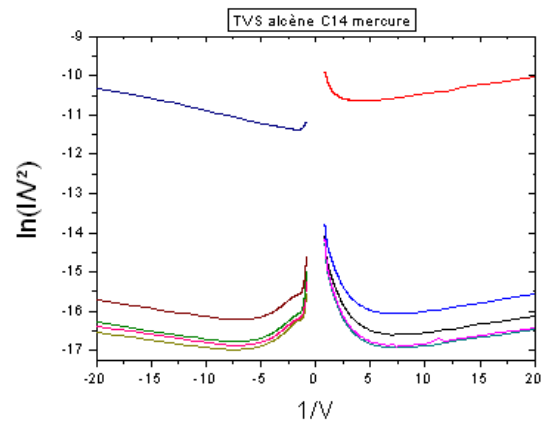
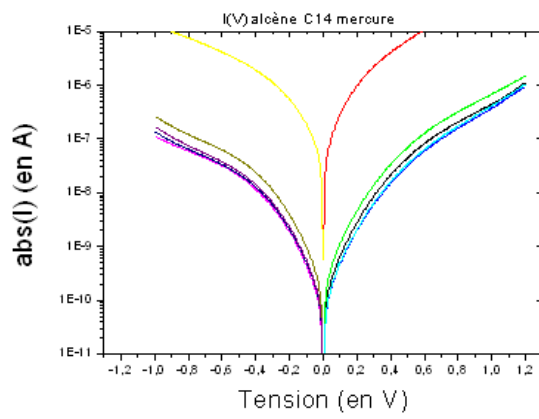
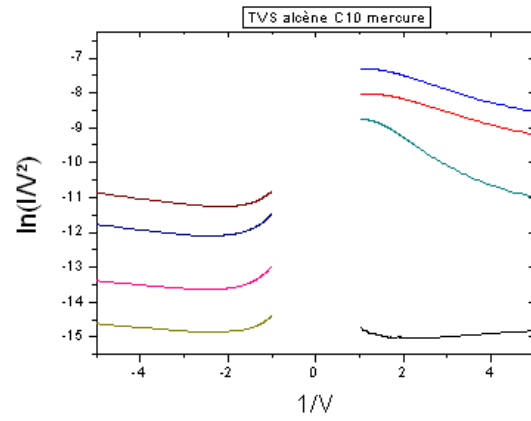
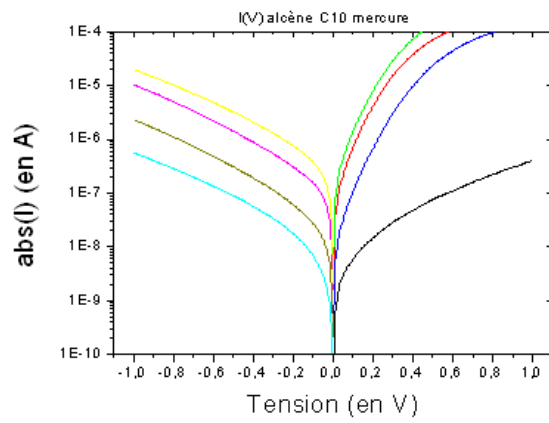


## Alcène par eutectique eGain

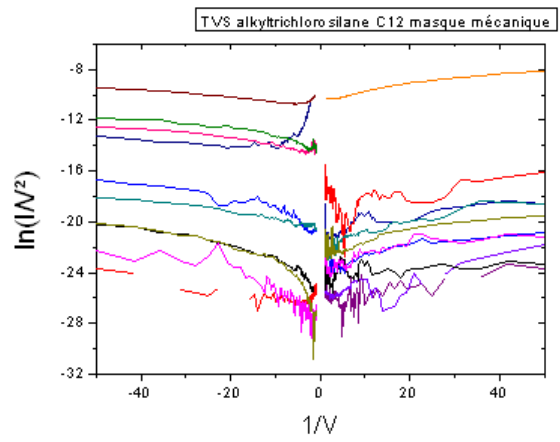
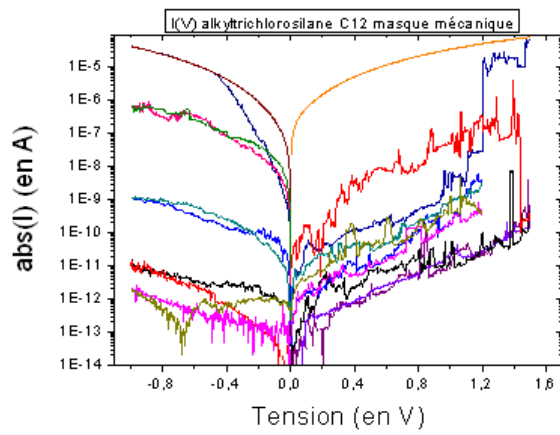
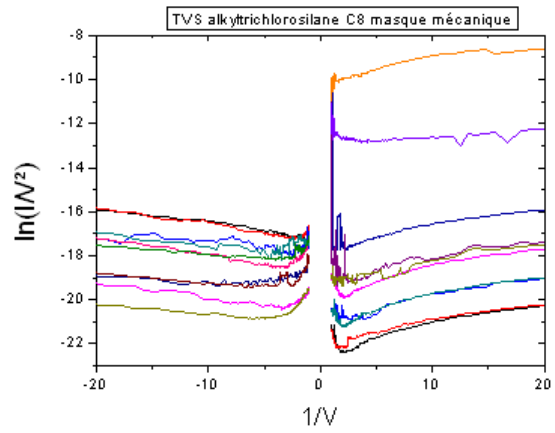
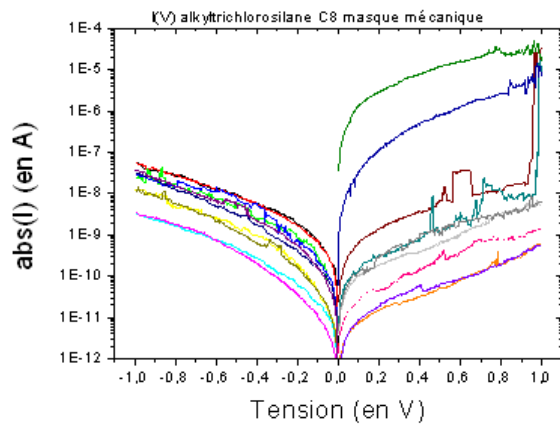




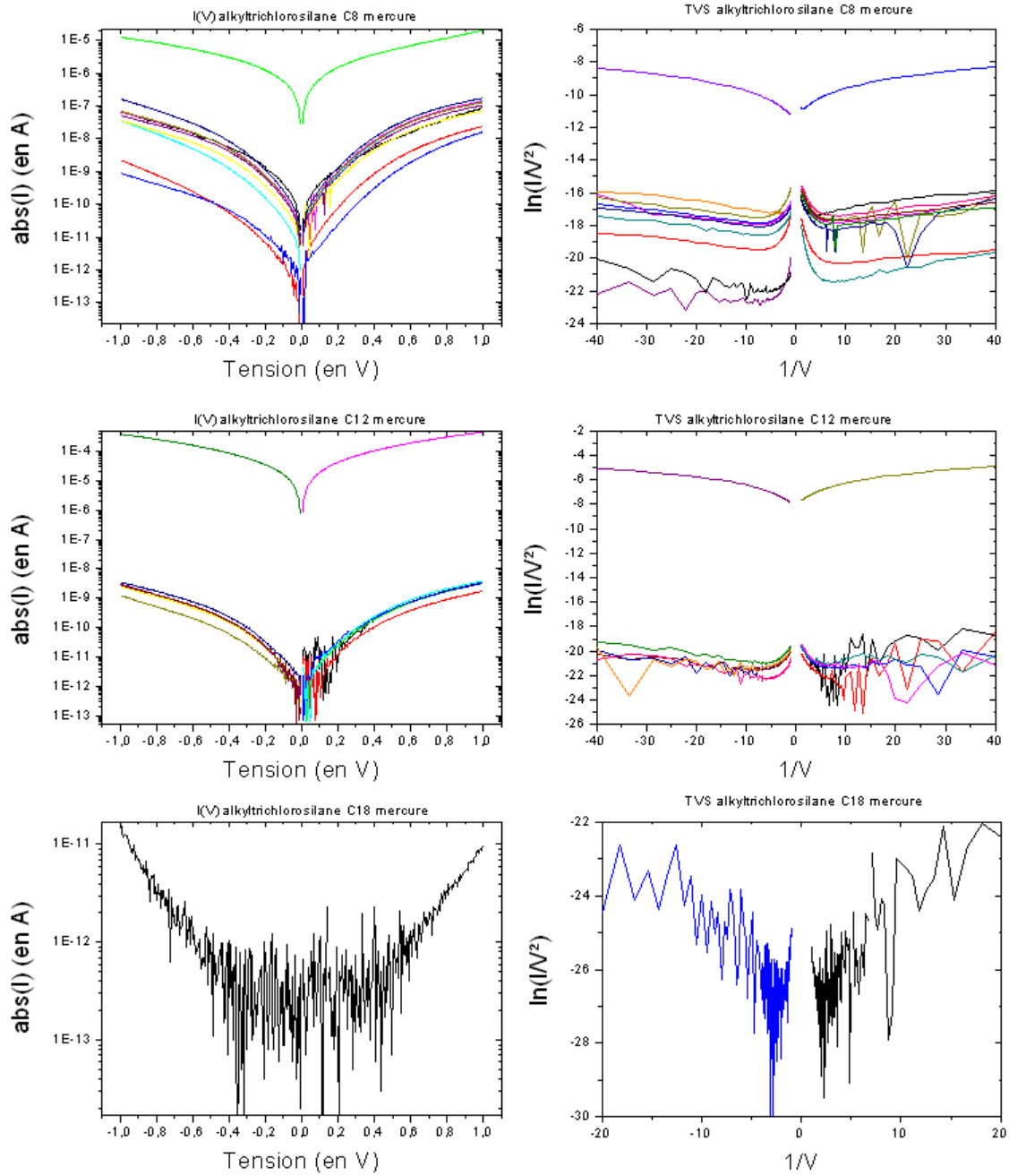
## Alcène par mercure



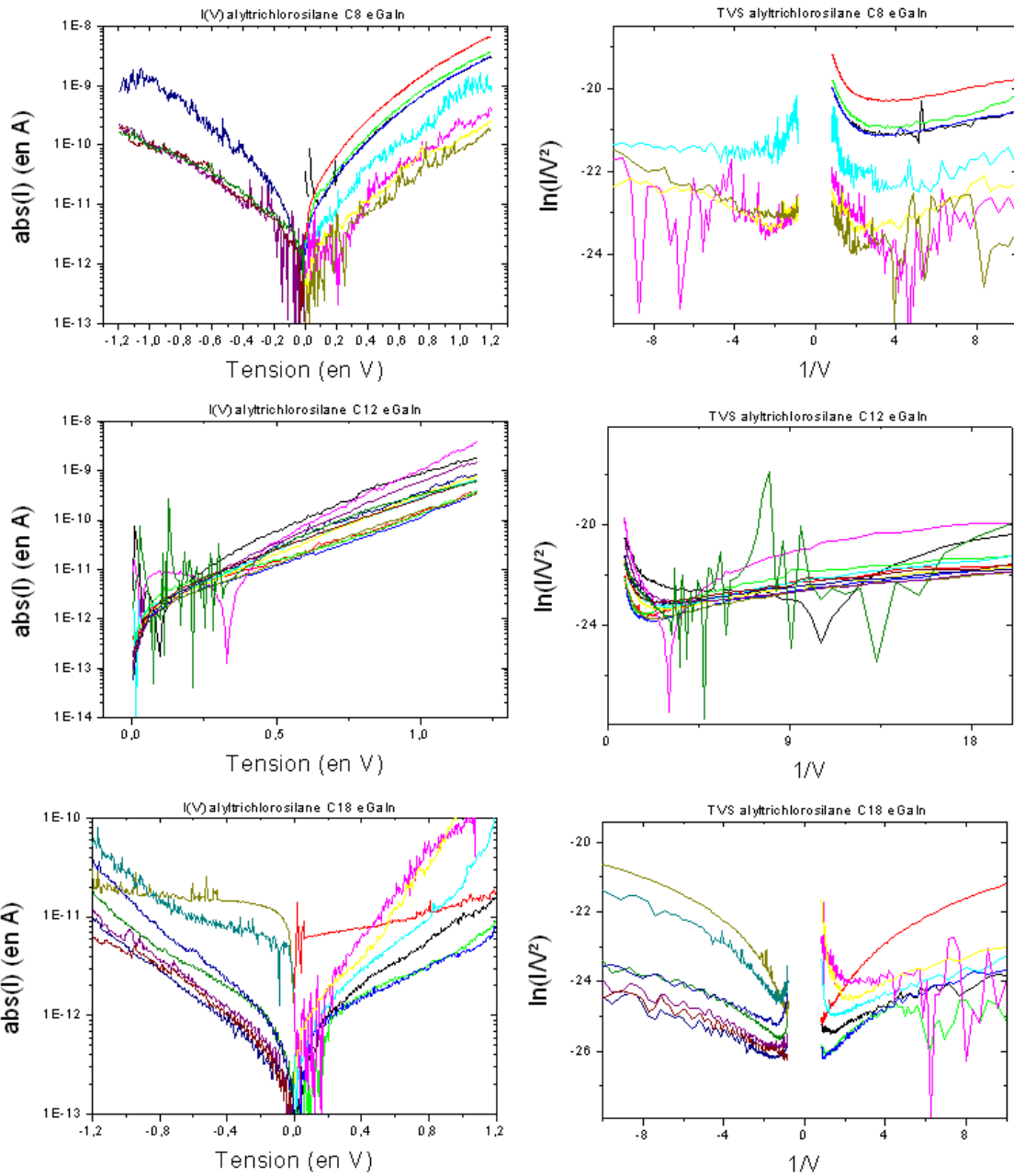
## Alkyltrichlorosilane par masque mécanique



## Alkyltrichlorosilane par mercure

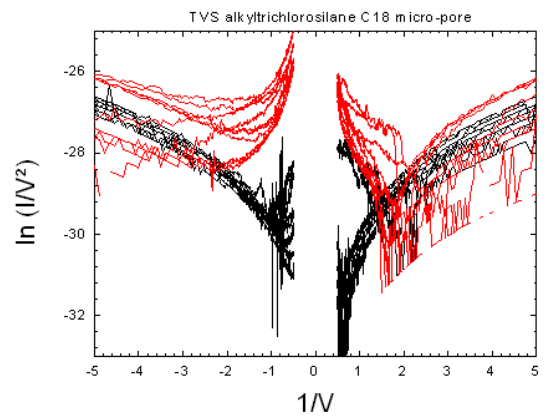
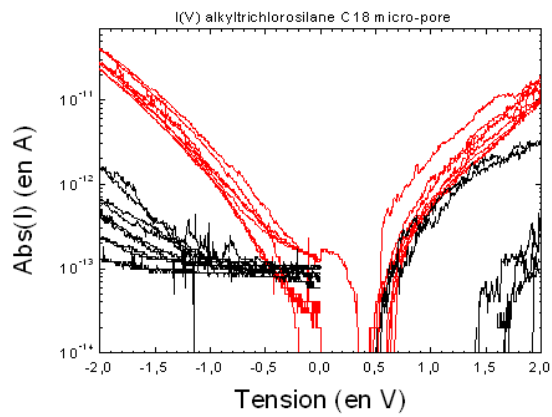
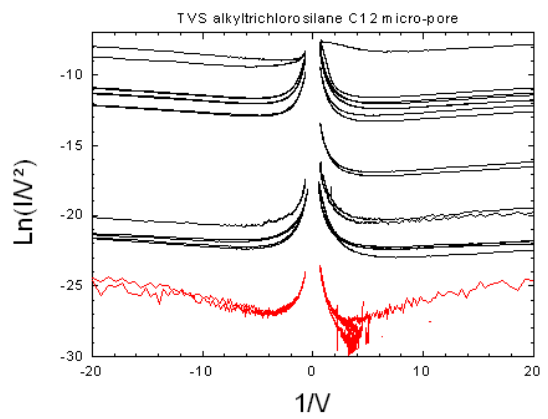
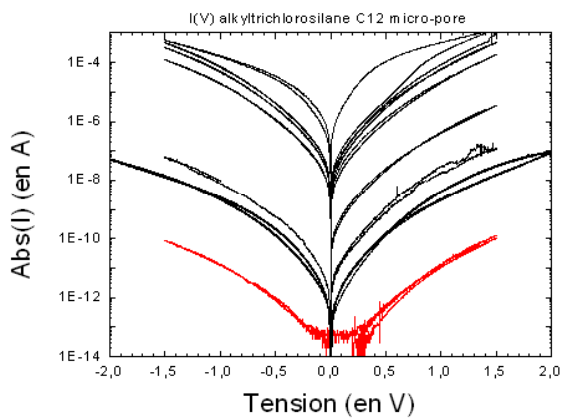
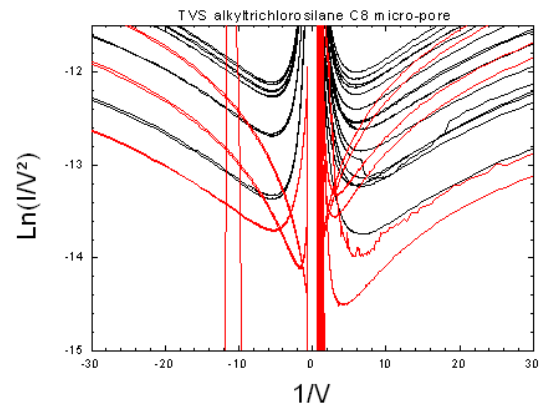
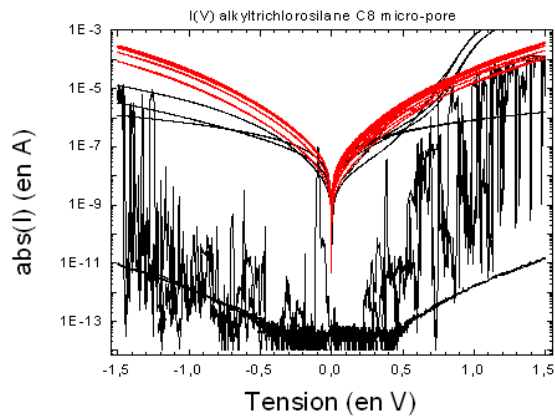


## Alkyltrichlorosilane par eutectique eGaIn



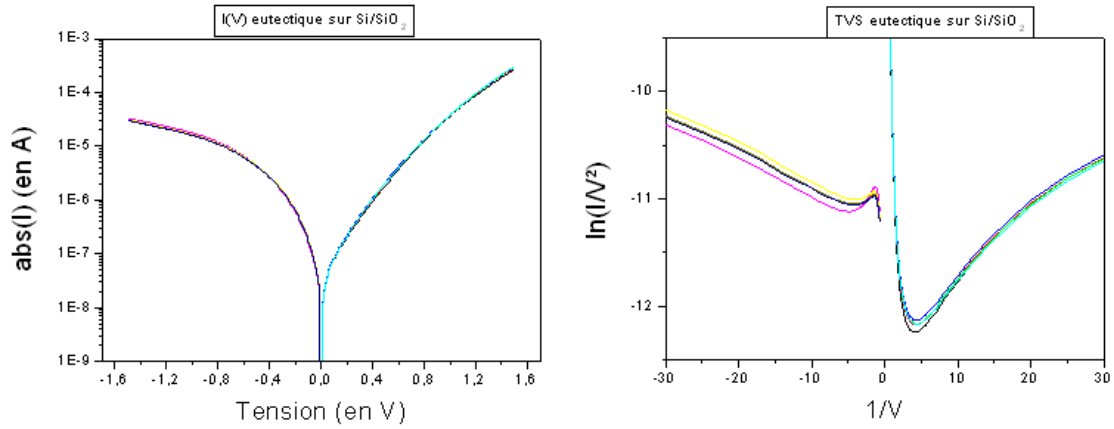


## Alkyltrichlorosilane par micro-pore

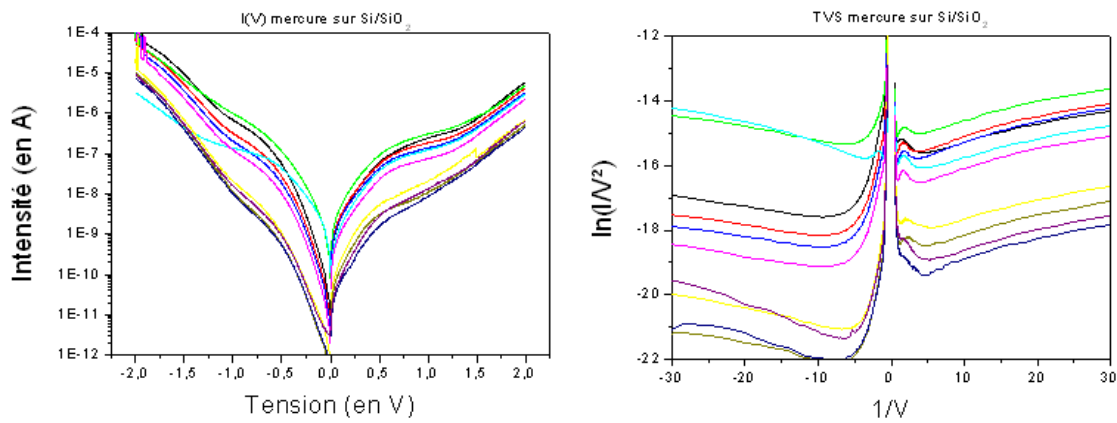


## Annexe D : Courbe "TVS sur jonction de référence"

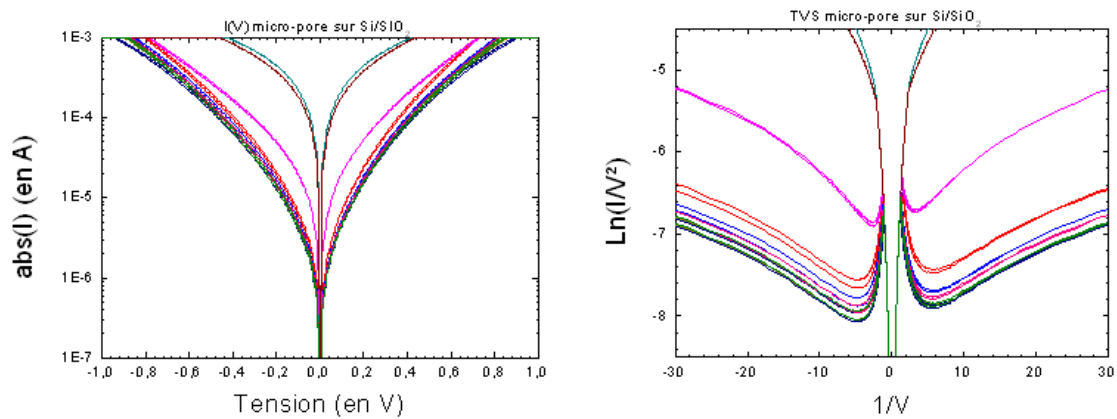
### Si/SiO<sub>2</sub> par eutectique Galn



### Si/SiO<sub>2</sub> par mercure



### Si/SiO<sub>2</sub> par micro-pore



## **Annexe E : Liste des communications+article publié**

### **Communication (Conférence)**

#### **Présentation par affiche :**

- **5<sup>th</sup> International Meeting on Molecular Electronics (Elec mol'10), 6-10 décembre 2010, Grenoble, France**

G. Ricoeur, S. Lenfant, D. Vuillaume

Assessment of the "Transition Voltage Spectroscopy" to estimate the barrier height in molecular junctions

#### **Présentation par oral :**

- **International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T2012), Paris, France, July 23-27, 2012**

G. Ricoeur, S. Lenfant, D. Guérin, D. Vuillaume,

Molecule/Electrode Interface energetics in nanocontact molecular junctions: a "transition voltage spectroscopy" study

- **Materials Research Society (MRS) Spring meeting 2012, San Francisco, USA, April 9-13, 2012**

G. Ricoeur, S. Lenfant, D. Guérin, D. Vuillaume,

Molecule/Electrode Interface energetics in nanocontact molecular junctions: a "transition voltage spectroscopy" study

### **Communication (Article publié)**

G. Ricoeur, S. Lenfant, D. Guérin, D. Vuillaume,

Molecule/Electrode Interface Energetics in Molecular Junction : A "Transition Voltage Spectroscopy" Study.

**The Journal of Physical Chemistry C**, vol 116(39), page 20722-20730 (2012).

Voir ci-dessous :

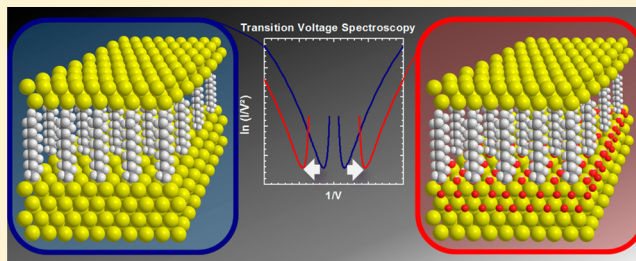
# Molecule/Electrode Interface Energetics in Molecular Junction: A “Transition Voltage Spectroscopy” Study

Guillaume Ricœur, Stéphane Lenfant,\* David Guérin, and Dominique Vuillaume\*

Institut d'Electronique Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN), CNRS, University of Lille, B.P. 60069, Avenue Poincaré, F-59652, Villeneuve d'Ascq, France

## Supporting Information

**ABSTRACT:** We assess the performances of the transition voltage spectroscopy (TVS) method to determine the energies of the molecular orbitals involved in the electronic transport through molecular junctions. A large number of various molecular junctions made with alkyl chains but with different chemical structure of the electrode/molecule interfaces are studied. In the case of molecular junctions with “clean, unoxidized” electrode/molecule interfaces, that is, alkylthiols and alkenes directly grafted on Au and hydrogenated Si, respectively, we measure transition voltages in the range 0.9–1.4 V. We conclude that the TVS method allows estimating the onset of the tail of the LUMO density of states, at energy located 1.0–1.2 eV above the electrode Fermi energy. For “oxidized” interfaces (e.g., the same monolayer measured with Hg or eGaIn drops, or monolayers formed on a slightly oxidized silicon substrate), lower transition voltages (0.1–0.6 V) are systematically measured. These values are explained by the presence of oxide-related density of states at energies lower than the HOMO/LUMO of the molecules. As such, the TVS method is a useful technique to assess the quality of the molecule/electrode interfaces in molecular junctions.



## 1. INTRODUCTION

Over the past decade, numerous fabrication and measurement techniques have been developed to characterize the charge transport in metal/self-assembled monolayer (SAM)/metal junctions including scanning probes (STM, C-AFM), mechanically controlled break junctions (e-beam lithographed and STM-based), nanopore-based junctions, metallic wire cross-bars, top electrode deposited by transfer printing, or using “liquid” contact (e.g., Hg drop) (for a review, see ref 1). This abundant literature on the subject shows an important dispersion of the measured conductance for the same type of molecules.<sup>2</sup> This dispersion is related to the fact that the conductance of the molecular junctions is strongly sensitive to the chemical nature and structural details of the molecule/electrode interfaces and to the molecular organization in the monolayer. These past few years, the “transition voltage spectroscopy” technique (or TVS)<sup>3–7</sup> has been used more frequently to estimate the energy barrier height at the electrode/molecule interface (i.e., the energy offset between the Fermi energy of the metal electrode and one of the molecular orbitals of the molecule). In this method, the energy barrier height is directly estimated from current–voltage ( $I$ – $V$ ) measurements, by plotting the  $I$ – $V$  data in the form of a Fowler–Nordheim plot ( $\ln(I/V^2)$  vs  $1/V$ ). In the classical interpretation of electron transport through a tunneling barrier,<sup>4,8</sup> the voltage at which a minimum is observed in this plot represents the transition voltage  $V_T$  between the direct and Fowler–Nordheim tunneling regime. Applied to molecular

junctions, it is shown that  $V_T$  can give an estimation of the energy position of the molecular orbital (relative to the Fermi energy of the electrodes) involved in the transport mechanism, via a simple relationship  $\Phi = \alpha V_T$ , where  $\alpha$  depends on several device parameters (symmetry of the junction in particular) ( $0.8 < \alpha < 2$ ).<sup>9,10</sup> Albeit the fact that the exact value of  $\alpha$  and the physical origin of  $V_T$  are still under debate,<sup>9–12</sup> TVS has become an increasingly popular tool in molecular electronics.

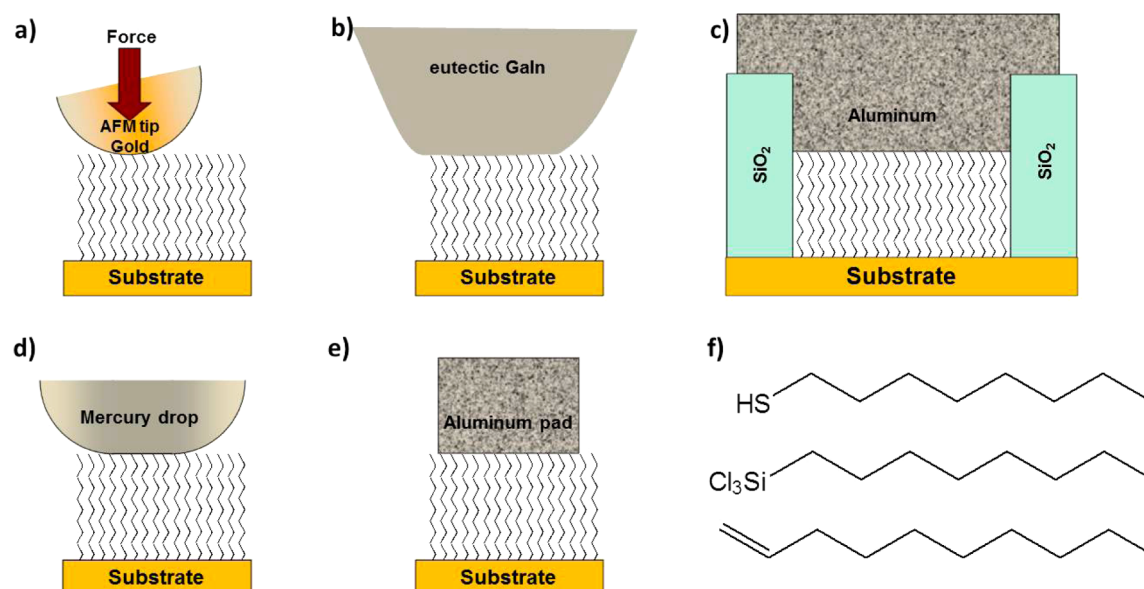
Beebe et al.<sup>3,4</sup> compare the  $V_T$  measured on SAM of alkylthiol molecules by two techniques: conducting-AFM (alkyl chains with 6–12 carbon atoms) and cross wires (12–18 carbon atoms). They observe a constant  $V_T$  with the length of the molecules:  $V_T = 1.22 \pm 0.05$  V. Another work<sup>6</sup> on alkyldithiol molecules characterized by an electromigrated nanogap junction at 4.2 K reports also a constant  $V_T = 1.9 \pm 0.1$  V with length of molecules for 8–12 carbon atoms. Using STM-based break junctions with alkyldithiols, Guo et al.<sup>13</sup> report  $V_T$  in the range 1–1.5 eV. Recently, Clement et al. also report  $V_T$  around 1.2–1.8 V for junctions made of a small amount (~80) of alkylthiols (12 carbon atoms) grafted on a tiny monocrystalline Au nanodot (<8 nm in diameter) contacted by a C-AFM tip.<sup>14</sup>

Albeit the TVS approach is mainly applied on molecular junctions with thiolated molecules on gold substrate, one

Received: June 12, 2012

Revised: August 29, 2012

Published: August 31, 2012



**Figure 1.** Schematic representation of the different molecular junctions. The substrate is gold, hydrogenated silicon, or natively oxidized silicon. The top electrode is (a) a conducting-AFM with gold tip, (b) an eutectic GaIn drop, (c) an evaporated Al electrode on a SAM grafted in a micropore junction fabricated in SiO<sub>2</sub> by conventional lithography, (d) a mercury drop, and (e) an evaporated aluminum pad through a shadow mask. (f) The three families of alkyl molecules (from top to bottom): alkythiol (CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>SH with *n* = 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18), alkytrichlorosilane (CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>SiCl<sub>3</sub>) with *n* = 8, 12), and alkene (CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-3</sub>-CH<sub>3</sub> with *n* = 6, 8, 10).

group<sup>15,16</sup> reports very small  $V_T$  (about 0.2 V) for alkyl molecules on silicon substrates. Electron transport through silicon/molecule interface states is suggested to explain this low value.

Here, to assess the performances and potential of the TVS method, we extensively use this method on a large number of molecular junctions with different types of molecule/electrode interfaces, different test-beds, and different lateral sizes (from few tens of nm to mm). As the top contact of the molecular junctions, we use various techniques: conducting-AFM,<sup>17</sup> aluminum evaporation through a shadow mask,<sup>18</sup> “liquid” contact by eutectic GaIn,<sup>19</sup> or mercury<sup>20</sup> drop and micropore-based junctions (Figure 1a–e). We apply these contacting techniques to three families of SAM: alkythiol (CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>SH with *n* = 4–18) on gold surfaces, alkytrichlorosilane (CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>SiCl<sub>3</sub>) with *n* = 8–12 on silicon with native oxide, and alkene (CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-3</sub>-CH<sub>3</sub> with *n* = 6–10) grafted on hydrogenated silicon (Figure 1f). As a result, 10 different types of molecular junctions (with different chemical nature of the electrode/molecule interface, lateral size, and chain length) are characterized. The chosen molecules, based on alkyl chains, constitute an interesting case study for TVS, because (i) their HOMO (highest occupied molecular orbital) – LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) gap remains constant with the number of methylene units in the chain (as soon as larger than 4),<sup>21,22</sup> and (ii) the electronic transport in the junction is a non resonant tunneling.<sup>21</sup> In many previous works, only one bias polarity is used to determine  $V_T$ . In this study, we determine systematically  $V_{T+}$  at positive bias and  $V_{T-}$  at negative bias, because these values can be used to determine the energy position of the molecular orbital involved in the electrical transport<sup>11</sup> and the degree of symmetry/asymmetry of the junction.<sup>23</sup> We also discuss and compare the TVS results with independent measurements of the energetics of the molecular junctions

(by UPS and IPES) when such data are available in the literature for the same type of molecular junctions.

## 2. EXPERIMENTAL METHODS

We fabricated several molecular junctions belonging to three different groups. The first group referred to as the “oxide-free” junctions corresponds to SAMs of alkythiol on gold and alkene on hydrogenated silicon substrates, contacted with a gold C-AFM tip: Au<sub>sub</sub>-S-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//Au<sub>tip</sub> (*n* = 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18) and Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//Au<sub>tip</sub> (*n* = 6, 8, 10), where “-” denotes an interface with a chemical bond, and “//” a noncovalent, or mechanical, interface. The second group referred to as “oxidized top contact” corresponds to the same SAMs contacted with eutectic GaIn (eGaIn), Hg drop, or evaporated Al contacts. In this group, we measured four different types of junctions: Au<sub>sub</sub>-S-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/eGaIn, Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/eGaIn, Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//HgO/Hg, and Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, where “/” denotes an intimate contact at the interface, for example, the interface between a metal and its oxide, or that between a SAM and an evaporated metal. Both eGaIn and Hg drops have a very thin superficial oxide, likely Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~7 Å) and HgO (~16 Å), respectively.<sup>24,25</sup> In the case of evaporated Al electrodes, it is likely that oxygen (residual oxygen in the vacuum chamber during evaporation, and/or when exposing the samples to air) can form some oxide (likely Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) at the interface as observed by infrared spectroscopy on silane junctions.<sup>26</sup> The last group, referred to as “both oxidized interfaces”, is based on alkytrichlorosilane SAMs on slightly oxidized silicon substrate and consists of three types of junctions: Si/SiO<sub>2</sub>-Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/eGaIn, Si/SiO<sub>2</sub>-Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//HgO/Hg, and Si/SiO<sub>2</sub>-Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al (*n* = 8, 12).

**2.1. Chemicals and SAM Fabrication.** For alkythiol (CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>SH with *n* = 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18 from Aldrich) SAMs, we used a Si wafer <100> n-type single side polished as mechanical substrate. It was cleaned with solvents



(acetone and isopropanol, VLSI grade from Carlo Erba) under ultrasonic bath and dried under nitrogen flow before deposition by sputtering of 10 nm-thick titanium and 100 nm-thick gold on substrate heated at 350 °C. Next, the gold-coated substrate was directly immersed in a freshly prepared  $3 \times 10^{-3}$  M solution of the alkylthiol in ethanol for a minimum of 48 h. The samples were rinsed in an ultrasonic bath with solvents (acetone followed by isopropanol) before use.

For alkene monolayers ( $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{n-3}-\text{CH}_3$  with  $n = 6, 8, 10$  from Aldrich purity >98%), we used a highly doped Si substrate as bottom electrode. The Si wafer (111) n-type single side polished (resistivity <0.01  $\Omega$  cm) was cleaned by rinsing with solvents and blown dry under a stream of nitrogen. Subsequently, the wafer pieces were immersed in piranha solution (98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2:1, v/v) at 90 °C for at least 30 min, rinsed with copious amounts of deionized water, and etched in deoxygenated 40%  $\text{NH}_4\text{F}$  solution for ~15 min. This treatment (immersion in piranha solution, rinsing, and etching in 40%  $\text{NH}_4\text{F}$  solution) was repeated once (*Caution*: Piranha solution is very exothermic and reactive with organics; it should be handled with extreme care). Alkyl monolayers were formed via thermal hydrosilylation of alkenes.<sup>27–29</sup> The freshly etched piece of Si wafer was immersed in neat deoxygenated alkene under nitrogen and heated at 200 °C for 4 h (for  $n = 18, 14$ ) (or, respectively, 150, 100, and 70 °C for  $n = 10, 8, 6$  to reduce the evaporation of short-chain alkenes). From XPS measurements, we checked that no silicon oxide peak is detected just after the SAM formation. Samples were immediately stored under glovebox filled with nitrogen and electrically characterized less than a few days after fabrication.

The alkyltrichlorosilane molecules ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SiCl}_3$  with  $n = 8, 12$  from Aldrich) were chemisorbed on naturally oxidized silicon substrates (1–1.5 nm thick  $\text{SiO}_2$  as measured by ellipsometry) from a dilute solution ( $10^{-3}$  M) in an organic solvent (70/30% v/v of hexane and carbon tetrachloride) using the method developed by Maoz and Sagiv<sup>30</sup> and later improved by other groups.<sup>31</sup> The highly doped (degenerated) n-type (100) silicon substrates (resistivity of  $\sim 10^{-3}$   $\Omega$  cm) were carefully cleaned by a piranha solution ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{H}_2\text{O}_2$  2/1 v/v) followed by a dry UV-ozone treatment. The cleaned substrates were dipped into the freshly prepared solution during 90–120 min. The formation of the SAM is highly sensitive to traces of water. For a better control and a good reproducibility, we worked in a glovebox, maintained under a dry and clean nitrogen circulation (relative humidity less than 0.1 ppm). After the SAM formation, the samples were rinsed in an ultrasonic bath during 5 min with solvents (chloroform followed by isopropanol, VLSI grade from Carlo Erba).

For all of these monolayers, we measured the thickness (ellipsometry) and the water contact angle. These values (see the Supporting Information) were compared to literature data such as to check that we have fabricated SAMs with a good structural quality (densely compact monolayer).

**2.2. Aluminum Electrode and Micropore Junction Fabrication.** For the electrical measurements, we formed molecular junctions by evaporating metal (aluminum) through a shadow mask (electrode area  $10^{-4}$   $\text{cm}^2$ ). To avoid contamination of the surface during metallization, an ultrahigh vacuum (UHV, at  $10^{-8}$  Torr) electron-beam evaporation system was used. To avoid, as much as possible, damage of the SAM during deposition, a low evaporation rate at 1  $\text{\AA}/\text{s}$  was used to form electrodes with a thickness of 40 nm. We get a

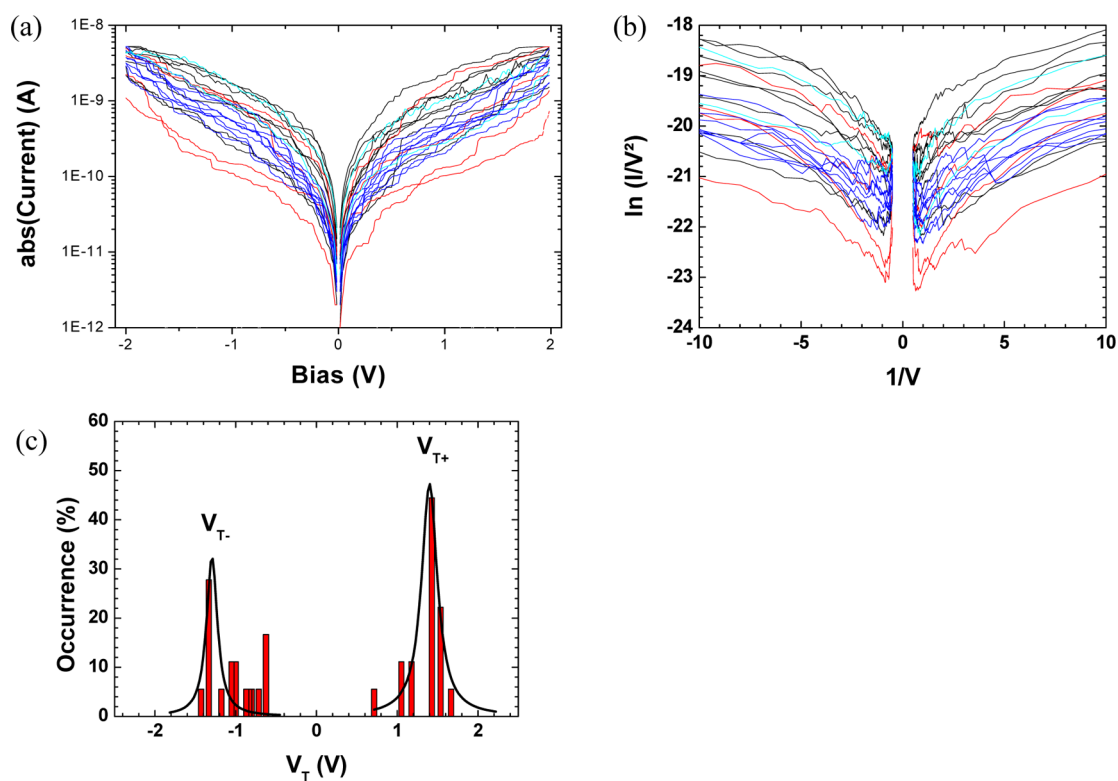
fabrication yield of 95% (i.e., percentage of non short-circuited junctions).

The micropores were fabricated in thermally oxidized ( $\text{SiO}_2$ , 100 nm thick) (100) silicon with a low resistivity ( $\sim 10^{-3}$   $\Omega$  cm, n-type). Standard e-beam lithography with 200 nm-thick PMMA resist (4%, 950 K) was used, and micropores (diameter of 10 and 100  $\mu\text{m}$ , spaced by 350  $\mu\text{m}$ ) were etched in the silicon dioxide by reactive ion etching (RIE  $\text{CHF}_3$ , 20 sccm/ $\text{CF}_4$ , 20 sccm, 50 mT, 80 W during 8 min). After the resist was removed (with acetone) and wafer cleaning by UV-ozone, the alkylsilane SAMs were prepared by the same procedure as detailed before. Next, a 100 nm-thick aluminum layer was deposit on the wafer at 3  $\text{\AA}/\text{s}$  in a UHV electron-beam evaporation system as above. Finally, the top electrodes were patterned (i.e., isolated from each other) by scratching the aluminum layer around the measured micropore with a tip controlled by a micromanipulator.

**2.3. C-AFM Measurement.** Current–voltage measurements were performed by conducting atomic force microscopy (C-AFM) under a nitrogen flow (Dimension 3100, Veeco), using gold-coated tip (from MikroMasch reference CSC17, 0.15 N/m spring constant). To form the molecular junction, the conducting tip was localized at a stationary contact point on the SAM surface at controlled loading force (around 20 nN, otherwise specified). Current–voltage ( $I$ – $V$ ) characteristics were acquired and treated with the Nanoscope 5.30R2 software from Veeco Instrument Inc. The  $I$ – $V$  characteristics were obtained directly by varying voltage from  $-1.5$  V/ $-2$  V to  $+1.5$  V/ $+2$  V (depending on breakdown field supported by the various samples) and reversibly, at different places on the sample, without averaging between successive measurements. Moreover, due to the small contact area (about 70  $\text{nm}^2$  at 20 nN), the measured current is very low (between 100 nA and a few pA) and imposes a limit for the SAM thickness (no more than 12 carbon atoms in general). The voltage was applied on the substrate, the tip being ground (i.e., at the input of current amplifier). However, note that for the sake of comparison with eGaIn, Hg drop, and Al electrodes, all  $I$ – $V$  curves are presented in the figures of this Article with the voltage applied on the top electrode (i.e., voltage scale has been inverted for C-AFM measurements).

**2.4. eGaIn and Hg Drops Contacts.** To form molecular junctions, we also used eutectic gallium indium drop contact (eGaIn 99.99%, Ga:In; 75.5:24.5 wt % from Alfa Aesar). We used a method close to the one developed by Chiechi et al.<sup>32</sup> We formed a drop of eGaIn at the extremity of a needle fixed on a micromanipulator. By displacing the needle, we brought the drop into contact with a sacrificial surface, and we retracted the needle slowly. By this technique, we formed a conical tip of eGaIn with a diameter of around 200  $\mu\text{m}$  (corresponding to contact area of  $\sim 10^{-3}$   $\text{cm}^2$ ). This conical tip was then put into contact with the SAM (under control with a digital video camera). We used the eGaIn tip at different places on the samples, and we regularly formed a new tip for the same sample to avoid pollution of the tip. The eutectic GaIn drop allows a good electric contact with the SAM because eGaIn accommodates well the surface roughness and can be used on gold without forming amalgam.<sup>32</sup>

We also used a hanging mercury drop, to contact the SAM. Calibrated mercury drops (99.9999%, purchased from Fluka) were generated by a controlled growth mercury electrode system (CGME model from BASi). The mechanical contact between the sample and the hanging mercury drop was formed



**Figure 2.** Example for the junction  $\text{Au}_{\text{sub}}-\text{S}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}/\text{Au}_{\text{tip}}$  with  $n = 4$  of (a) the set of 19  $I$ - $V$  curves measured on this junction; (b) the Fowler-Nordheim plots obtained from these  $I$ - $V$  curves; and (c)  $V_{\text{T}}$  histograms obtained from the Fowler-Nordheim plots, from which we get the  $V_{\text{T}+}$ ,  $V_{\text{T}-}$ , and standard deviation values presented in Table 1 (black line is the Gaussian fit).

by moving up a precision lab-lift (supporting the sample) under the control of a digital video camera. The electrical contact area estimated by capacitance measurement is around  $10^{-4}$   $\text{cm}^2$ . This technique is only used for SAMs on Si substrates.

**2.5.  $I$ - $V$  and TVS Measurement Protocol.** For eGaIn, Hg drop, micropore, and aluminum pads, the current-voltage measurements were done with an Agilent 4156C parameter analyzer, the voltage was always applied on the top electrode, and the current was measured at the grounded substrate. As for C-AFM, voltage was varied from  $-1.5$  to  $+1.5$  V and reversibly from  $+1.5$  to  $-1.5$  V, at different places on the sample, without any averaging between successive measurements. From 5 to more than 30  $I$ - $V$  were measured for each junction made with the different molecules, top contacts, and chain length. This number is sample dependent and depends on the removal of  $I$ - $V$  curves characterized by the presence of short-circuits (very large current density  $>1$   $\text{A}/\text{cm}^2$ ) or poor electrical contact (i.e., with large noise or sudden and random step-like current fluctuations). Voltages at a minimum in the  $\ln(I/V^2)$  versus  $1/V$  were determined for each measurement and averaged to give the transition voltages for positive bias ( $V_{\text{T}+}$ ) and for negative bias ( $V_{\text{T}-}$ ) as well as the standard deviation (reported as the error bars in the figures) for each kind of junctions. For samples with a number of  $I$ - $V$  measurements smaller than 10, we simply used the average value; for samples with a larger number of data (C-AFM), we plotted  $V_{\text{T}}$  histograms, which were fitted by a Gaussian distribution.

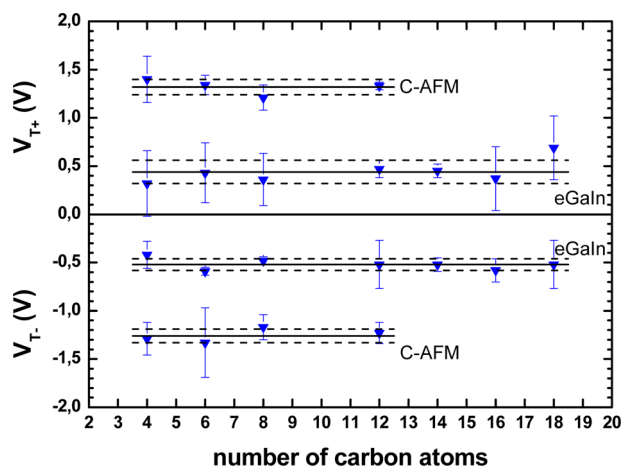
### 3. RESULTS

**3.1. Oxide-Free Junctions: Alkylthiol on Au and Alkene on Si Measured by C-AFM.** We measured current-voltage ( $I$ - $V$ ) curves for oxide-free junctions with

the following structure: freshly evaporated gold substrate/SAM/gold covered AFM-tip (see the Experimental Methods). A typical set of 19  $I$ - $V$  curves for the  $\text{Au}_{\text{sub}}-\text{S}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}/\text{Au}_{\text{tip}}$  ( $n = 4$ ) is shown in Figure 2a, and the corresponding  $\ln(I/V^2)$  versus  $1/V$  is shown in Figure 2b. Figure 2c shows the  $V_{\text{T}}$  histograms obtained from Figure 2b, from which we get the  $V_{\text{T}+}$  and  $V_{\text{T}-}$  (and standard deviation) values for this junction (see Experimental Methods). The  $V_{\text{T}+}$  and  $V_{\text{T}-}$  values for junctions made of alkylthiols with different chain length ( $\text{Au}_{\text{sub}}-\text{S}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}/\text{Au}_{\text{tip}}$ ) are presented in Figure 3. The values for  $V_{\text{T}+}$  and  $V_{\text{T}-}$  are independent of the alkylthiol chain length in the SAM ( $n = 4$ -12). Note that for  $n > 12$  (for the alkylthiol), no current can be measured due to the small contact area of the C-AFM tip. These  $V_{\text{T}+}$  values are in good agreement with Beebe et al.,<sup>4</sup> who reported values between  $1.20 \pm 0.08$  and  $1.28 \pm 0.12$  V, measured on the same kind of junctions ( $n$  from 6 to 12) with the C-AFM technique.

Albeit TVS measurements for both bias polarities are sparsely reported,  $V_{\text{T}}$  should strongly depend on the bias polarity due to the asymmetry of the junction, especially if the two electrode/organic interfaces are different.<sup>3,4,33,34</sup> These asymmetric junctions present an unequal voltage drop at the two interfaces, inducing a difference between the absolute values of  $V_{\text{T}+}$  and  $V_{\text{T}-}$ . This feature was supported by ab initio DFT transport calculations simulating TVS curves for various molecular junctions.<sup>23</sup>

Here, we systematically measured TVS for both bias polarities, to determine if there is a general trend relating the structure (symmetric vs asymmetric) of the junctions and the ratio  $V_{\text{T}+}/V_{\text{T}-}$ . The  $V_{\text{T}+}$  and  $V_{\text{T}-}$  values are shown in Figure 3 and Table 1. Considering the error bars, the measured transition voltages are equal in absolute values for both



**Figure 3.**  $V_{T+}$  and  $V_{T-}$  values for alkylthiol SAMs determined from 5 to 20  $I$ - $V$  curves by C-AFM at ca. 20 nN and by eGaIn contact, as a function of the length of the alkyl chain. The solid lines correspond to the average value for  $V_T$ , and the dashed lines are the standard deviation. These average values for  $V_{T+}$  and  $V_{T-}$  determined for this set of junctions by C-AFM and by eGaIn drop are, respectively,  $V_{T+ave} = 1.32 \pm 0.08$  V,  $V_{T-ave} = -1.26 \pm 0.07$  V; and  $V_{T+ave} = 0.44 \pm 0.12$  V,  $V_{T-ave} = -0.52 \pm 0.06$  V.

polarity. For alkylthiol junctions, the averaged values of the transition voltages measured for each chain lengths are  $V_{T+ave} = 1.32 \pm 0.08$  V and  $V_{T-ave} = -1.26 \pm 0.08$  V (Table 1), thus a TVS asymmetry ratio:

$$\text{TVS} - \text{AR} = \max\left(\left|\frac{V_{T+}}{V_{T-}}\right|, \left|\frac{V_{T-}}{V_{T+}}\right|\right) \quad (1)$$

is about  $1.06 \pm 0.13$ . Other authors<sup>35</sup> measured TVS on molecular junctions with nonanedithiol and decanedithiol SAMs. The  $V_{T+}$  values are the same for both molecules, about  $1.1 \pm 0.07$  V. Recently, values in the range 1.1–1.5 V were reported for 8 and 10 carbon atoms alkyldithiol single molecule using STM-based break junction methods, irrespective of the bias polarity, that is, with a TVS-AR between 1 and 1.2.<sup>13</sup> Albeit the test-bed structures are not the same, and thus both the position of the molecular orbitals and the electronic coupling with electrodes can change from experiment to experiment, all of these experiments show that the transition voltages are in the same range, with a rather symmetrical behavior for both bias polarities.

The loading force applied on the C-AFM tip is an important parameter when measuring the transport properties of SAM junctions. In general, the loading force is chosen arbitrary between few nanonewton and few tens of nanonewton.<sup>3,4</sup> However, the loading force affects radically the current,<sup>17,36,37</sup> which increases with the loading force (e.g., the current measured on C8 alkylthiol is multiplied by more than  $10^2$  when the force increases from 2 to 10 nN).<sup>36</sup> We checked the effect of the loading force from 10 to 40 nN on  $V_T$  for alkylthiol ( $n = 12$ ) junctions (Figure 4). In this force range, we do not observe any influence. The  $V_T$  values are almost constant for both bias polarities, with averaged values of  $V_{T+ave} = 1.23 \pm 0.03$  V and  $V_{T-ave} = -1.25 \pm 0.06$  V. Wang et al.<sup>34</sup> report a decrease of the transition voltage in the range 50–100 nN, which is attributed to a disorder-induced enhancement of the electronic transport (i.e., enhancement of the intermolecular chain-to-chain tunneling when increasing the molecule tilt by the applied

force). Such a disorder-related effect is not important here with loading forces smaller than 40 nN.

Figure 5 and Table 1 show the TVS results for the Si- $C_nH_{2n+1}$ //Au<sub>tip</sub> junctions. Again, we measured  $V_T$  values independent of the chain length (above  $n = 10$ , the current is too low to be measured by C-AFM). The average value is  $V_{T-ave} = -0.96 \pm 0.15$  V. Note that we have not observed a transition voltage for the positive bias (except for  $n = 8$ ). This feature may be due to the fact that the measured current was too low for the positive bias, because these Si- $C_nH_{2n+1}$ //Au<sub>tip</sub> junctions are more asymmetric than the alkylthiol one. This is confirmed by the larger (in absolute value)  $V_{T+}$  of 1.4 V measured for the  $n = 8$  junction (TVS-AR  $\approx 1.4$ ).

**3.2. Junctions with Oxidized Top Electrode: Alkylthiol with eGaIn Top Contact, and Alkene with Hg, eGaIn, or Al Top Electrode.** We also characterized the same SAMs using eGaIn drop contact to compare the effect of the top electrode on  $V_T$  values. The eGaIn drop presents on the surface a thin layer (ca. 0.7 nm) of gallium oxide (mainly Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) that contains many defects.<sup>24</sup> It is usually assumed that these defects may dope the oxide layer, making it highly conducting. For this reason, the influence of this layer on the electrical properties of the molecular junctions is usually neglected.<sup>24,38</sup> For instance, Reus et al.<sup>38</sup> demonstrated that rectifying behavior in molecular junctions (ferrocene and naphthoquinone derivatives) is due to the electronic properties of the SAM and not to the presence of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer.<sup>38</sup> However, TVS data were not reported for these systems. Alkene monolayers on silicon were also characterized using a mercury drop and an aluminum electrode deposited by evaporation through a shadow mask. These materials present also a thin surface layer of oxide that forms when the metal is exposed to air, respectively, HgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (in this latter case, it is likely that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is not only formed at the outer surface of Al, but also at the Al/monolayer interface, because O may diffuse through the organic SAM). These later two approaches cannot be applied for SAM on gold because mercury forms spontaneously amalgam with gold through the single monolayer (capping the Hg/HgO drop with a second SAM may be used to delay the amalgam formation,<sup>39</sup> but was not used here), and aluminum evaporated on SAM on Au causes 100% short circuited devices.

From the current–voltage characteristics measured with the eutectic GaIn drop on a series of alkylthiol Au<sub>sub</sub>-S- $C_nH_{2n+1}$ //Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/eGaIn junctions (4–18 carbon atoms), two  $V_T$  values are deduced, one for each polarity, which are independent of the length of molecules (Figure 3, Table 1) as already observed above by C-AFM and by other groups.<sup>3,6</sup> The average values determined for all of the Au<sub>sub</sub>-S- $C_nH_{2n+1}$ //Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/eGaIn junctions at positive and negative bias are, respectively,  $V_{T+ave} = 0.44 \pm 0.12$  V and  $V_{T-ave} = -0.52 \pm 0.06$  V. Considering uncertainties,  $V_T$  values are equal (in absolute values) for both polarities as observed by C-AFM.

In Figure 3, the comparison between eGaIn and C-AFM measurements shows the influence of the top electrode on the  $V_T$  values. By changing the top electrode from gold (C-AFM) to oxidized GaIn (eGaIn/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), the  $V_T$  value decreases by ca. 0.8–0.9 V. The origin of this decrease can be due to two factors: (i) the reduction of the work function of ca. 1 eV from gold to eGaIn,<sup>19,24</sup> or (ii) the presence of oxides states related to the Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer in the junction. In the first case, a reduction (in absolute value) of both  $V_{T+}$  and  $V_{T-}$  with a decrease of the work function implies that the tunneling transport is LUMO-mediated (see Discussion) with a nearly ideal symmetric



Table 1. Summary of the Measured  $V_{T+}$  and  $V_{T-}$  for All of the Junctions Investigated in This Work<sup>a</sup>

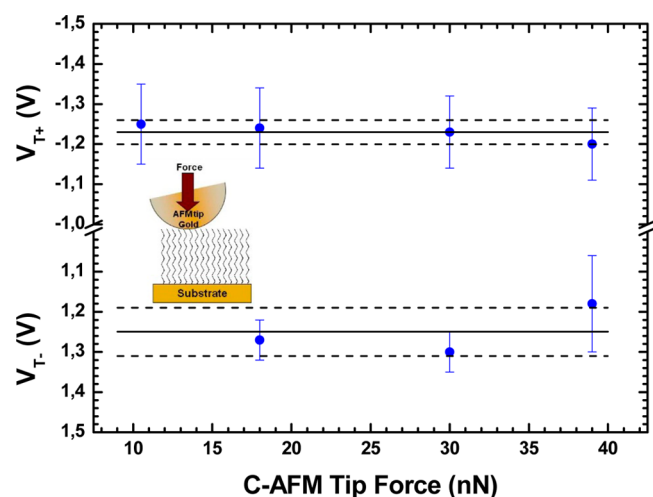
junction	top contact	$n$	$V_{T+}$ (V)	$V_{T-}$ (V)	$ \epsilon_0 $ (eV)	$\gamma$	
Au <sub>sub</sub> -S-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	C-AFM	4	1.40 ± 0.24	-1.29 ± 0.17	1.16 ± 0.25	-0.018	
		6	1.34 ± 0.10	-1.33 ± 0.36	1.16 ± 0.33	-0.002	
		8	1.21 ± 0.13	-1.17 ± 0.13	1.03 ± 0.16	-0.007	
		12	1.33 ± 0.04	-1.23 ± 0.11	1.11 ± 0.10	-0.017	
		average	1.32 ± 0.08	-1.26 ± 0.07	1.12 ± 0.10	-0.010	
Si-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	C-AFM	6		-0.86 ± 0.23			
		8	1.4 ± 0.84	-1.02 ± 0.12	1.03 ± 0.63	-0.068	
		10		-1.00 ± 0.10			
		average	NS	-0.96 ± 0.09			
Au <sub>sub</sub> -S-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	eGaIn	4	0.32 ± 0.34	-0.42 ± 0.14	0.32 ± 0.36	0.059	
		6	0.43 ± 0.31	-0.59 ± 0.04	0.43 ± 0.31	0.068	
		8	0.36 ± 0.27	-0.48 ± 0.04	0.36 ± 0.27	0.062	
		12	0.47 ± 0.09	-0.52 ± 0.25	0.43 ± 0.22	0.022	
		14	0.45 ± 0.07	-0.52 ± 0.07	0.42 ± 0.09	0.031	
		16	0.37 ± 0.33	-0.58 ± 0.12	0.39 ± 0.36	0.096	
		18	0.69 ± 0.33	-0.52 ± 0.25	0.51 ± 0.35	-0.061	
		average	0.44 ± 0.12	-0.52 ± 0.06	0.41 ± 0.12	0.036	
Si-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Hg drop	10	0.17 ± 0.12	-0.43 ± 0.05	0.22 ± 0.16	0.192	
		14	0.19 ± 0.06	-0.19 ± 0.06	0.16 ± 0.07	0.000	
		18	0.20 ± 0.05	-0.25 ± 0.07	0.19 ± 0.07	0.048	
	eGaIn	6	0.14 ± 0.01	-0.18 ± 0.05	0.14 ± 0.04	0.054	
		8	0.23 ± 0.11	-0.39 ± 0.05	0.25 ± 0.12	0.113	
		10	0.23 ± 0.05	-0.14 ± 0.04	0.15 ± 0.05	-0.106	
		14	0.57 ± 0.29	-0.64 ± 0.26	0.52 ± 0.34	0.025	
		18	0.50 ± 0.48	-0.41 ± 0.26	0.39 ± 0.45	-0.043	
	Al pad	10	0.19 ± 0.01	-0.57 ± 0.07	0.25 ± 0.03	0.224	
		14	0.25 ± 0.04	-0.62 ± 0.04	0.31 ± 0.05	0.188	
		18	0.27 ± 0.22	-0.29 ± 0.19	0.24 ± 0.25	0.015	
	average	0.27 ± 0.14	-0.37 ± 0.18	0.27 ± 0.20	0.068		
	Si/SiO <sub>2</sub> -Si-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Hg drop	8	0.16 ± 0.05	-0.16 ± 0.05	0.14 ± 0.06	0.000
			12	0.16 ± 0.05	-0.16 ± 0.05	0.14 ± 0.06	0.000
Al pads		8	0.16 ± 0.05	-0.12 ± 0.01	0.12 ± 0.04	-0.062	
		12	0.35 ± 0.31	-0.19 ± 0.02	0.22 ± 0.20	-0.130	
micropore 10 μm		8	0.27 ± 0.09	-0.37 ± 0.27	0.27 ± 0.22	0.068	
		12	0.33 ± 0.08	-0.28 ± 0.08	0.26 ± 0.10	-0.036	
micropore 100 μm		8	0.17 ± 0.02	-0.18 ± 0.06	0.15 ± 0.05	0.012	
		12	0.17 ± 0.02	-0.19 ± 0.05	0.16 ± 0.04	0.024	
eGaIn		8	0.30 ± 0.04	-0.18 ± 0.06	0.20 ± 0.05	-0.11	
		12	0.43 ± 0.19	-0.19 ± 0.05	0.23 ± 0.04	-0.17	
average		0.25 ± 0.10	-0.21 ± 0.08	0.20 ± 0.11	-0.038		
reference sample		eGaIn	0	0.24 ± 0.02	-0.23 ± 0.05	0.20 ± 0.05	-0.009
		micropore 100 μm	0	0.19 ± 0.05	-0.23 ± 0.06	0.18 ± 0.07	0.041
	Hg drop	0	0.24 ± 0.05	-0.13 ± 0.01	0.15 ± 0.03	-0.130	

<sup>a</sup> $n$  is the number of carbon atoms in the alkyl chain. NS means "not significant". Energy level  $\epsilon_0$  and asymmetry factor  $\gamma$  were deduced from eq 2 for all of the measured junctions.

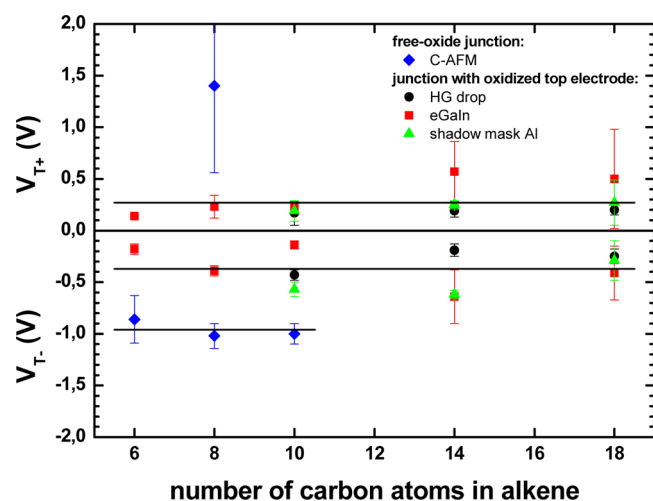
junction (i.e.,  $\gamma = 0$ , where  $\gamma$  is a voltage division parameter describing the degree of symmetry or asymmetry of the molecular orbitals in the junction,  $-0.5 \leq \gamma \leq 0.5$ ).<sup>10,11</sup> Albeit there are no data in the literature for  $\gamma$  in the case of molecular junction with eGaIn electrodes, DFT calculations predicted an almost symmetric coupling ( $\gamma = 0.14$ – $0.16$ ) for the Au<sub>sub</sub>-S-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//Au<sub>tip</sub> junctions.<sup>10</sup> In the second case, we assume that oxide states are introduced at energy smaller than the LUMO/HOMO gap, and that these states are now probed by the TVS method at lower bias than for the molecular orbitals. This point will be further discussed below (see Discussion).

In the case of alkene molecules directly grafted on silicon without native oxide and electrically contacted by top oxidized electrodes (mercury drop contact, eGaIn drop, or aluminum

patterns),  $I$ - $V$  curves plotted in TVS form show clear and reproducible minima. The  $V_T$  values for the three junctions, Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/eGaIn, Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//HgO/Hg, and Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, are reported Figure 5 and in Table 1 for comparison with the Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>//Au<sub>tip</sub> C-AFM junction. Again, the  $V_T$  values are almost independent of the molecule length (except for a slight increase for  $n = 14$  and  $18$  in the case of the eGaIn contacts, but with a large data dispersion). Also, the  $V_T$  values are almost symmetric for both polarities. We note that these values for the different junctions with the different top electrodes are quite similar. The fact that  $V_T$  values are almost the same whatever the nature of the oxidized electrodes (averaged values of  $V_{T+ave} = 0.27 \pm 0.14$  V and  $V_{T-ave} = -0.37 \pm 0.18$  V for positive and negative bias, horizontal lines in



**Figure 4.**  $V_{T+}$  and  $V_{T-}$  determined from five  $I$ - $V$  curves for the  $\text{Au}_{\text{sub}}\text{-S-C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n = 12$ ) junction as a function of the loading force on the AFM tip. The solid lines correspond to the average value for  $V_T$ , and the dashed lines show the standard deviation.

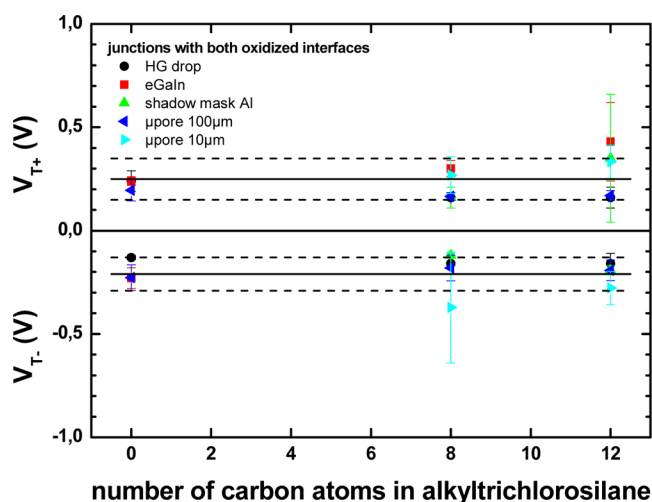


**Figure 5.**  $V_{T+}$  and  $V_{T-}$  determined for the  $\text{Si-C}_n\text{H}_{2n+1}$  junctions in the case of oxide-free junction (C-AFM top electrode) and for junctions with oxidized top electrode (mercury drop, eGaIn drop, and aluminum patterns). Each point corresponds to an average of 5–18  $I$ - $V$  curves, and the error bar corresponds to the standard deviation. For negative bias, two families of measurements are clearly distinguishable: for “clean junctions” with an averaged  $V_{T-\text{ave}} = -0.96 \pm 0.09$  V, and for “oxidized junction”  $V_{T-\text{ave}} = -0.37 \pm 0.18$  V and  $V_{T+\text{ave}} = 0.27 \pm 0.20$  V as indicated by horizontal solid lines.

Figure 5) supports the hypothesis that TVS is measuring some oxide states in the junctions lying inside the LUMO/HOMO gap.

**3.3. Junctions with Both Oxidized Interface: Alkyltrichlorosilane.** Alkyltrichlorosilane SAMs grafted on slightly oxidized silicon were used to fabricate molecular junctions with two oxidized interfaces. Different electrodes were used to electrically characterize these junctions, all with oxidized metals (eGaIn, Hg, and Al):  $\text{Si/SiO}_2\text{-Si-C}_n\text{H}_{2n+1}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{eGaIn}$ ,  $\text{Si/SiO}_2\text{-Si-C}_n\text{H}_{2n+1}/\text{HgO}/\text{Hg}$ , and  $\text{Si/SiO}_2\text{-Si-C}_n\text{H}_{2n+1}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  ( $n = 8, 12$ ). The presence of both a silicon oxide and the SAM does not allow using C-AFM, as the current is too low. Again,  $V_T$  values are independent of chain length, bias polarity, and size of the surface contact area (from  $10^{-3}$  to  $10^{-6}$

$\text{cm}^2$  for, respectively, Hg, eGaIn drops, and 10 and 100  $\mu\text{m}$  diameter micropores) as summarized in Figure 6 and Table 1.

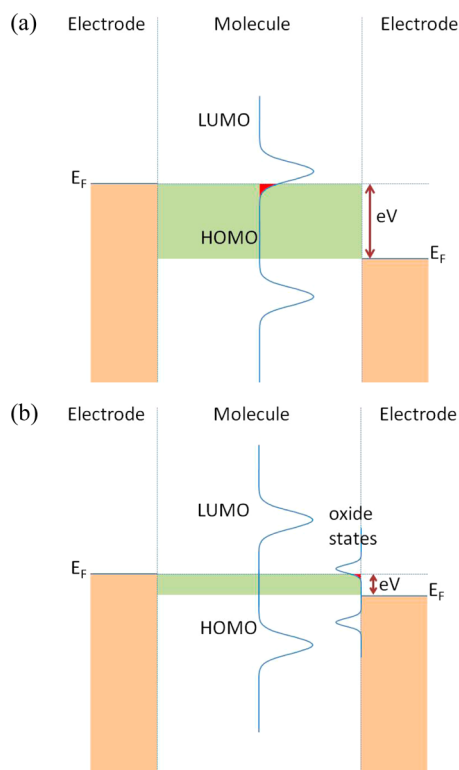


**Figure 6.**  $V_{T+}$  and  $V_{T-}$  determined for the  $\text{Si/SiO}_2\text{-Si-C}_n\text{H}_{2n+1}$  junctions in the case of both oxidized interfaces: silicon with ca. 1.3 nm-thick silicon dioxide and oxidized top electrode (mercury drop, eGaIn drop, and aluminum patterns). Each point corresponds to an average on 5–28  $I$ - $V$  curves, and the error bar is due to the standard deviation. Whatever the nature of the metal top electrode,  $V_T$  values are quite similar. Averaging over the different lengths and type of top electrodes gives:  $V_{T+\text{ave}} = 0.25 \pm 0.10$  V and  $V_{T-\text{ave}} = -0.21 \pm 0.08$  V as shown by horizontal solid lines in the graph, the dashed lines being the standard deviation.

The  $V_T$  values for all of these alkyltrichlorosilane junctions are close to the previous values obtained on alkene SAMs with a top oxidized contact (see Figure 5), with average values of  $V_{T+\text{ave}} = 0.25 \pm 0.10$  V and  $V_{T-\text{ave}} = -0.21 \pm 0.08$  V, respectively, for positive and negative bias (horizontal lines in Figure 6). For  $\text{Si/SiO}_2\text{-Si-C}_n\text{H}_{2n+1}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  junctions, LUMO and HOMO energy levels with respect to the Fermi energy of the electrodes were reported at  $\sim 4$ – $4.5$  eV by photoconductivity experiments.<sup>21,40</sup> Thus, we expect  $V_T$  to be in the range of a few electronvolts in that case. This major discrepancy between the  $V_T$  and the barrier height estimated by another way shows the limitation of the TVS approach for these oxidized junctions. This is corroborated by  $V_T$  measured on a reference junction (i.e., without SAM; aluminum, eGaIn, or mercury directly deposited on silicon with its native oxide), as reported in Figure 6 and in Table 1 as  $n = 0$ . The same  $V_T$  values are measured with and without the SAM. Thus, it is likely that these low  $V_T$  values correspond to oxide-related states located close to the electrode Fermi energy rather than related to the HOMO or LUMO of the molecules.

#### 4. DISCUSSION

For the interpretation of these TVS results, we follow Araidi and Tsukada<sup>12</sup> who suggested, on the basis of nonequilibrium Green's function combined with both density-functional theory and tight-binding approximation, that the TVS transition voltage corresponds to the bias situation when the tail of the density of states (DoS) of the molecular orbitals (HOMO or LUMO) enters the energy window defined by the applied bias (see Figure 7.a). We also assume that electron transport properties are controlled by the LUMO as was recently demonstrated for both alkylthiol junctions on Au<sup>41</sup> and alkene



**Figure 7.** Schematic representations of the energy level diagrams at the threshold point of the TVS plot curve (i.e., when the applied bias is close to  $V_T$ ) for (a) an oxide-free clean and (b) a junction with an oxidized electrode. The two electrodes are represented by the Fermi energies, the molecule by the HOMO and LUMO energies, and the oxide by energy bands close to the Fermi energy of the oxidized electrode.

on hydrogenated silicon.<sup>42</sup> Inverse photoemission spectroscopy (IPES) on the C18/Au interface shows that the LUMO edge is at 3.35 eV above the Au Fermi energy,<sup>41</sup> far away the transition voltage of about 1.2–1.3 V. However, a clear DoS tail is also observed at lower energy, which is related to induced-density of interface states (IDIS) or metal-induced gap states (MIGS).<sup>43–45</sup> These states are due to hybridization between the molecule and metal (electrode generally speaking) states. Thus, we assume that the transition voltage arises when a certain amount of these states enter the energy window. Recent discussions in the literature point out how it can be possible to relate  $V_{T+}$  and  $V_{T-}$  to the energy position of the LUMO or HOMO levels in the junctions and to the voltage division factor  $\gamma$ , a parameter that describes the degree of symmetry or asymmetry of the molecular orbitals in the junction ( $-0.5 \leq \gamma \leq 0.5$ ,  $\gamma = 0$  being the case of a symmetrical coupling of the molecular orbitals between the two electrodes).<sup>9–11,23</sup> Following the analytical model of Bâldea,<sup>11</sup> we determine the energy level  $\varepsilon_0$  of the molecular orbital involved (here LUMO) in the electrical transport (with respect to the Fermi energy of the electrodes), and  $\gamma$ , directly from the measured  $V_{T+}$  and  $V_{T-}$  according to:

$$|\varepsilon_0| = 2 \frac{e|V_{T+}V_{T-}|}{\sqrt{V_{T+}^2 + 10|V_{T+}V_{T-}|/3 + V_{T-}^2}}$$

$$\gamma = \frac{\text{sign } \varepsilon_0}{2} \frac{V_{T+} + V_{T-}}{\sqrt{V_{T+}^2 + 10|V_{T+}V_{T-}|/3 + V_{T-}^2}} \quad (2)$$

where sign  $\varepsilon_0$  is “+” for LUMO (“–” for HOMO). For the  $\text{Au}_{\text{sub}}-\text{S}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}/\text{Au}_{\text{tip}}$  junction, we get  $\varepsilon_0 = 1.12 \pm 0.10$  eV, and  $\gamma \approx 0$  (see Table 1). This energy level is in very good agreement with the onset of the LUMO tail in this junction as measured by IPES<sup>41</sup> (starting very close to the metal Fermi energy, see Figure 4 in ref 36).

For the  $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}/\text{Au}_{\text{tip}}$  junctions, the same approach for  $n = 8$  gives  $\varepsilon_0 = 1.03 \pm 0.63$  eV, and  $\gamma \approx 0.068$ . IPES shows the LUMO edge at about 3.1 eV above the Si Fermi energy<sup>42</sup> but again with a clear DoS tail starting at about 1 eV<sup>42,46</sup> in very good agreement with this value of  $\varepsilon_0$ . We have to note that this comparison is meaningful because our samples were fabricated strictly following the same process as the one developed by the authors of refs 42 and 46.

Also note that IPES measurements<sup>22</sup> were carried out on long chains (16 and 18 carbon atoms), while our TVS experiments are carried out on smaller chains ( $n = 4–12$ ). However, this is not a problem since several works have shown (both experimentally and theoretically) that there is no dependence of the LUMO/HOMO gap, nor LUMO position, as a function of the number of carbon atoms in the chain (at least for  $n$  larger than 4).<sup>4,6,21,22,33</sup> In case of  $\pi$ -conjugated molecules of different chemical nature measured by C-AFM (“clean junction”), Beebe et al. have shown that  $V_T$  is linearly dependent on the position of the HOMO.<sup>3,4</sup> For all other junctions, with one or two oxidized electrodes, we suppose that the lower values of  $V_T$  ( $|V_T| < 0.6$  eV) are due to some oxide states as schematically shown in Figure 7b. The role of these states in the electronic conduction of molecular junctions was already suggested<sup>47</sup> and theoretically taken into account very recently to explain some discrepancies between experiments and TVS models.<sup>48</sup> Here, the role of these oxide states is confirmed by TVS measurement with C-AFM on a reference sample without SAM, that is, a slightly oxidized silicon ( $\sim 7.5$  Å of  $\text{SiO}_2$  on n-type (100) silicon, resistivity of  $10^{-3}$  Ω cm). We also measured low values,  $V_{T+} = 0.09 \pm 0.05$  V and  $V_{T-} = -0.14 \pm 0.06$  V, that is, in the same range as for any other SAM junctions with oxidized electrodes. Oxide states near the Si Fermi energy have also been observed in metal–oxide–semiconductor devices, leading to low tunneling barrier heights.<sup>49</sup> Note that low  $V_T$  values (around 0.2 V) have also been reported for other molecular junctions on Si (using acid-terminated alkythiol) and ascribed to the formation of interface states at the Si/molecule interface.<sup>15,16</sup>

## 5. CONCLUSION

We have electrically characterized by TVS method a large number of various molecular junctions made with alkyl chains but with different chemical structures of the electrode/molecule interfaces. In the case of molecular junctions with “clean, unoxidized” electrode/molecule interfaces, we conclude that the TVS method allows one to estimate the onset of the tail of the LUMO density of states when alkylthiols and alkenes are grafted on Au and hydrogenated Si, respectively, with  $|V_T|$  in the range of 0.9–1.4 V. Otherwise, in the case of “oxidized” interfaces (e.g., the same monolayer measured with Hg or eGaIn drops, or monolayers on a slightly oxidized silicon substrate), lower  $|V_T|$  (0.2–0.6 V) are systematically measured and related to the presence of oxide-related density of states at lower energies than the HOMO/LUMO of the molecules. As such, the TVS method is a useful technique to assess the quality of the molecule/electrode interfaces in molecular junctions.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

## ● Supporting Information

Ellipsometry and water contact angle measurements. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

## Corresponding Author

\*E-mail: dominique.vuillaume@iemn.univ-lille1.fr (D.V.); stephane.lenfant@iemn.univ-lille1.fr (S.L.).

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

G.R. thanks the CNRS and the Région Nord-Pas de Calais for the Ph.D. grant funding (contract number 72837). We thank Nicolas Clément and Stéphane Pleutin for fruitful discussions, Dominique Deresmes for assistance in C-AFM, and the clean room staff for the assistance and guidance for micropore fabrication.

## ■ REFERENCES

- (1) McCreery, R. L.; Bergren, A. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4303–4322.
- (2) Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S. M.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881–1890.
- (3) Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. *ACS Nano* **2008**, *2*, 827–832.
- (4) Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 026801.
- (5) Bennett, N.; Xu, G.; Esdaile, L. J.; Anderson, H. L.; Macdonald, J. E.; Elliott, M. *Small* **2010**, *6*, 2604–2611.
- (6) Song, H.; Kim, Y.; Jeong, H.; Reed, M. A.; Lee, T. J. *Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20431–20435.
- (7) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861–3868.
- (8) Simmons, J. G. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1793–1803.
- (9) Huisman, E. H.; Guédon, C. M.; van Wees, B. J.; van der Molen, S. J. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3909–3913.
- (10) Chen, J.; Markussen, T.; Thygesen, K. S. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 121412.
- (11) Báldea, I. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 035442.
- (12) Araidai, M.; Tsukada, M. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 235114.
- (13) Guo, S.; Hihath, J.; Diez-Pérez, L.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19189–19197.
- (14) Clément, N.; Patriarche, G.; Smaali, K.; Vaurette, F.; Nishiguchi, K.; Troadec, D.; Fujiwara, A.; Vuillaume, D. *Small* **2011**, *7*, 2607–2613.
- (15) Yu, L. H.; Gergel-Hackett, N.; Zangmeister, C. D.; Hacker, C. A.; Richter, C. A.; Kushmerick, J. G. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 374114.
- (16) Coll, M.; Miller, L. H.; Richter, L. J.; Hines, D. R.; Jurchescu, O. D.; Gergel-Hackett, N.; Richter, C. A.; Hacker, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12451–12457.
- (17) Wold, D. J.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5549–5556.
- (18) Vuillaume, D.; Boulas, C.; Collet, J.; Davidovits, J. V.; Rondelez, F. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1646–1648.
- (19) Dickey, M. D.; Chiechi, R. C.; Larsen, R. J.; Weiss, E. A.; Weitz, D. A.; Whitesides, G. M. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1097–1104.
- (20) Selzer, Y.; Salomon, A.; Cahen, D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10432–10439.
- (21) Vuillaume, D.; Boulas, C.; Collet, J.; Allan, G.; Delerue, C. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 16491–16498.
- (22) Segev, L.; Salomon, A.; Natan, A.; Cahen, D.; Kronik, L. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 6.
- (23) Mirjani, F.; Thijssen, J. M.; van der Molen, S. J. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 115402.
- (24) Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Siegel, A. C.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15397–15411.
- (25) Pieterse, M. M. J.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. Z. *Phys. Chem.* **1978**, *113*, 117–124.
- (26) Richter, C. A.; Hacker, C. A.; Richter, L. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21836–21841.
- (27) Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631–12632.
- (28) Linford, M. R.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145–3155.
- (29) Seitz, O.; Böcking, T.; Salomon, A.; Gooding, J. J.; Cahen, D. *Langmuir* **2006**, *22*, 6915–22.
- (30) Maoz, R.; Sagiv, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *100*, 465–496.
- (31) Brzoska, J. B.; Shahidzadeh, N.; Rondelez, F. *Nature* **1992**, *360*, 719–721.
- (32) Chiechi, R. C.; Weiss, E. A.; Dickey, M. D.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 142–144.
- (33) Wang, G.; Kim, Y.; Na, S.-L.; Kahng, Y. H.; Ku, J.; Park, S.; Jang, Y. H.; Kim, D.-Y.; Lee, T. J. *Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17979–17985.
- (34) Wang, G.; Kim, T.-W.; Jo, G.; Lee, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5980–5985.
- (35) Noy, G.; Ophir, A.; Selzer, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5734–5736.
- (36) Cui, X. D.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Primak, A.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 5–14.
- (37) Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10011–20.
- (38) Reus, W. F.; Thuo, M. M.; Shapiro, N. D.; Nijhuis, C. A.; Whitesides, G. M. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4806–4822.
- (39) Haag, R.; Rampi, M. A.; Holmlin, R. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7895–7906.
- (40) Boulas, C.; Davidovits, J. V.; Rondelez, F.; Vuillaume, D. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 4797–4800.
- (41) Qi, Y.; Yaffe, O.; Tirosh, E.; Vilan, A.; Cahen, D.; Kahn, A. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 344–347.
- (42) Yaffe, O.; Qi, Y.; Scheres, L.; Puniredd, S. R.; Segev, L.; Ely, T.; Haick, H.; Zuillhof, H.; Vilan, A.; Kronik, L.; Kahn, A.; Cahen, D. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 045433.
- (43) Vazquez, H.; Oszwaldowski, R.; Pou, P.; Ortega, J.; Perez, R.; Flores, F.; Kahn, A. *Europhys. Lett.* **2004**, *65*, 802–808.
- (44) Vázquez, H.; Gao, W.; Flores, F.; Kahn, A. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 4.
- (45) Kahn, A.; Koch, N.; Gao, W. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2529–2548.
- (46) Salomon, A.; Boecking, M.; Seitz, O.; Markus, T.; Amy, F.; Chan, C. K.; Zhao, W.; Cahen, D.; Kahn, A. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 445–450.
- (47) Salomon, A.; Boecking, M.; Chan, C. K.; Amy, F.; Girshevitz, O.; Cahen, D.; Kahn, A. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 266807.
- (48) Báldea, I. *EPL* **2012**, *98*, 17010.
- (49) Dressendorfer, P. V.; Barker, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 933–935.

# Molecule/Electrode Interface Energetics in Molecular Junction: a “Transition Voltage Spectroscopy” Study

*Guillaume Ricœur, Stéphane Lenfant\*, David Guérin, Dominique Vuillaume\**

Institut d'Electronique Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN), CNRS, University of  
Lille, B.P. 60069, Avenue Poincaré, F-59652, Villeneuve d'Ascq, France

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: dominique.vuillaume@iemn.univ-lille1.fr; stephane.lenfant@iemn.univ-lille1.fr

## **Supporting Information**

**Contact-Angle Measurements** We measured the water contact angle with a remote-computer controlled goniometer system (DIGIDROP by GBX, France). We deposited a drop (10-30  $\mu\text{L}$ ) of deionized water ( $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ) on the surface, and the projected image was acquired and stored by the computer. Contact angles were extracted by contrast contour image analysis software. These angles were determined a few seconds after application of the drop. These measurements were carried out in a clean room (ISO 6) where the relative humidity (50%) and the temperature ( $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) are controlled. The precision with these measurements are  $\pm 2^{\circ}$ .

**Spectroscopic Ellipsometry** We recorded spectroscopic ellipsometry data in the visible range using an UVISSEL (Jobin Yvon Horiba) spectroscopic ellipsometer equipped with a DeltaPsi 2 data analysis software. The system acquired a spectrum ranging from 2 to 4.5 eV (corresponding to 300-750 nm) with intervals of 0.1 eV (or 15 nm). Data were taken at an angle of incidence of 70°, and the compensator was set at 45.0°. We fitted the data by a regression analysis to a film-on-substrate model as described by their thickness and their complex refractive indexes. First, we recorded a background before monolayer deposition. Second, after the monolayer deposition, we used a two-layer model (substrate/SAM) to fit the measured data and to determine the SAM thickness. We used the previously measured optical properties of the substrate (background), and we fixed the refractive index of the organic monolayer at 1.50. The usual values in the literature for the refractive index of organic monolayers are in the range 1.45 - 1.50 [1;2]. We can notice that a change from 1.50 to 1.55 would result in less than 1 Å error for a thickness less than 30 Å. We estimated the accuracy of the SAM thickness measurements at  $\pm 1$  Å.

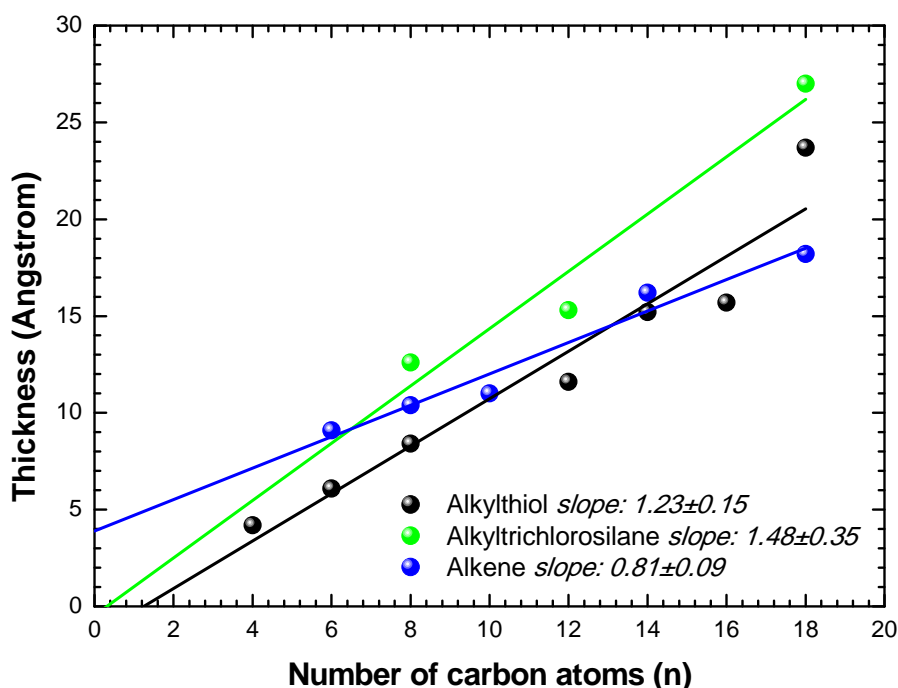
Water contact angle and ellipsometric thicknesses measurements are presented below for the different SAMs:

<b>Molecule / n carbon</b>		<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>12</b>	<b>14</b>	<b>16</b>	<b>18</b>	<b>Ref.</b>
Alkyl-Thiol	e (Å)	4.2	6.1	8.4		11.6	15.2	15.7	23.7	
	$\Theta$ (°)	96°	102°	107°		109°	110°	79°	108°	99-108° [3]
Alkyl-Trichlorosilane	e (Å)			12.6		15.3			27	
	$\Theta$ (°)			108°		100°			112°	100-110° [4]
Alkene	e (Å)		9.1	10.4	11		16.2		18.2	
	$\Theta$ (°)		97	100	107		108		109	111° [5]

**Table S1:** Thicknesses measured by ellipsometry and water contact angles



For comparison, water contact angle measured on same self-assembled monolayers are presented with the associated reference. Thickness values are also presented in the graph below as a function of the number of carbon atom.



For alkyltrichlorosilane monolayers, the dependence with  $n$  the number of carbon atoms (the slope from the graph) is  $1.48 \pm 0.35$  Å/methylene, a value closed to the one obtained by *Wasserman et al.* [4] ( $1.26$  Å/methylene). For alkylthiol monolayers on gold surfaces, *Porter et al.* [6] measured a slope of  $1.5$  Å/methylene, close to the value measured here ( $1.23 \pm 0.15$  Å/methylene). In the case of alkene monolayer grafted on hydrogenated silicon, the slope measured here ( $0.81 \pm 0.09$  Å/methylene) is also close to the value obtained by Seitz and coworkers ( $1.0$  Å/methylene) [5].

## REFERENCES

- [1] Parikh, A. N.; Allara, D. L.; Ben Azouz, I.; Rondelez, F., An intrinsic relationship between molecular structure in self-assembled n-alkylsiloxane monolayers and deposition temperature. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 7577-7590.
- [2] Ulman, A., An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to Self-assembly. Academic press: Boston, 1991.
- [3] Delamarche, E. M., B; Kang, H.; Gerber, C., Thermal stability of self-assembled monolayers. *Langmuir* 1994, 10, 4103-4108.
- [4] Wasserman, S. R.; Tao, Y.; Whitesides, G. M., Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkytrichlorosilanes on silicon substrates. *Ibid.* 1989, 5, 1074-1087.
- [5] Seitz, O.; Böcking, T.; Salomon, A.; Gooding, J. J.; Cahen, D., Importance of monolayer quality for interpreting current transport through organic molecules: alkyls on oxide-free Si. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2006, 22 (16), 6915-22.
- [6] Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D., Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy and electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109 (12), 3559-3568.