

MEMOIRE

présenté à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
LILLE**

pour obtenir

L'Habilitation à Diriger des Recherches

par

Bruno GRANDIDIER

**DE LA PHYSIQUE DE NANOSTRUCTURES SEMI-
CONDUCTRICES ET ORGANIQUES A L'ELABORATION
D'INTERFACES BIOREACTIVES**

soutenu le 18 janvier 2005 devant la commission d'examen:

Président :	Alain CAPPY
Rapporteurs :	Jean-Noël CHAZALVIEL Jean-Yves MARZIN Dimitri RODITCHEV
Examineurs :	Didier CHATENAY Didier STIEVENARD

A Karine, Estée, Simon

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été réalisés à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies (U.M.R. 8520) dirigé par Monsieur Alain CAPPY, dans le groupe Physique du Département ISEN.

Monsieur Didier STIEVENARD fut l'initiateur de ces travaux. Qu'il soit remercié pour la totale confiance qu'il m'a accordée depuis plus de 10 ans et les moments, innombrables et toujours enthousiastes, à discuter de l'évolution des instruments de recherche du laboratoire, des expériences à élaborer, de l'interprétation des résultats et de la rédaction de projets de recherche.

Je suis reconnaissant à Messieurs Jean-Noël CHAZALVIEL, Jean-Yves MARZIN et Dimitri RODICHEV pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. J'exprime mes remerciements à Monsieur Alain CAPPY d'avoir bien voulu présider le jury et à Monsieur Didier CHATENAY de s'être intéressé à ce travail en tant qu'examinateur.

Je souhaite aussi dire combien j'apprécie d'être entouré de Messieurs Jean-Philippe NYS et Dominique DERESMES, qui sont de toutes les expériences et possèdent une efficacité redoutable. Leur contact est source d'enrichissement permanent.

Ses travaux n'auraient pu aboutir sans le partage d'une même passion que ce soit en physique, chimie ou biologie avec G. Allan, P. Blanchart, O. Carion, E. Constant, Y. Coffinier, P. Condette, X. De La Broise, C. Delerue, M. Dubois, J.O. Durand, V. Dieu, Ph. Ebert, R.M. Feenstra, J.M. Gérard, M. Halasa, Z. Hens, C. Kzreminski, B. Legrand, P. Lidjeroth, G. Mahieu, T. Melin, O. Melnyk, Y.M. Niquet, L. Perdigão, C. Priester, C. Olivier, J. Roncali, T. Soubiron, M. Tanaka, D. Vanmaekelbergh, X. Wallart. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude et les sincères remerciements pour leur contribution.

Enfin, j'adresse un merci tout particulier à l'Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique (ISEN), et notamment à Jean-Noël DECARPIGNY, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'embauchant pendant quelques années en tant qu'enseignant chercheur et en me donnant, en outre, les moyens de participer activement au développement de nombreuses activités à l'ISEN.

TABLE DES MATIERES

ACTIVITES

MEMOIRE

INTRODUCTION	1
1. Origine du contraste observé en microscopie à effet tunnel	3
1.1 Spectroscopie de faces clivées (110) de semi-conducteurs III-V	4
1.2 Contraste STM de structures III-V contraintes après clivage	9
2. Impuretés et défauts dans les semi-conducteurs III-V	15
2.1 Identification des dopants accepteurs dans GaAs	15
2.2 Identification de l'antisite d'arsenic	17
2.3 Compensation des antisites d'arsenic par les accepteurs	20
3. Structure électronique d'objets semi-conducteurs aux dimensions réduites.	25
3.1 Densité d'états électroniques de nanocristaux de PbSe	25
3.1.1 Synthèse et propriétés géométriques des nanocristaux	26
3.1.2 Structure électronique en fonction de la taille des nanocristaux	27
3.2 Fonction d'onde électronique dans des îlots d'InAs dans GaAs	30
3.2.1 Origine du contraste observé par STM sur des îlots clivés	30
3.2.2 Densité de probabilité électronique dans un îlot	33
4. Molécules organiques conjuguées sur silicium	37
4.1 Structure et réactivité de la surface Si(100)	38
4.2 Caractérisation des états d'adsorption de molécules organiques complexes	42
4.2.1 Couplage STM/Simulations théoriques	44
4.2.2 Couplage STM/XPS	47
4.3 Conclusion	50

5. Surfaces de silicium fonctionnalisées pour l'immobilisation de biomolécules	52
5.1 Réaction entre l'allyle et la surface Si(100) en ultravide	53
5.2 Chimisorption entre l'allyle et la surface Si(111)	54
5.3 Perspectives	59
CONCLUSION	62

ACTIVITES

CURRICULUM VITAE

Date de Naissance : Né le 06 février 1970

Statut familial : Marié, 2 enfants

Adresse : IEMN, Département ISEN – UMR8520
Av. Poincaré B.P. 69
Villeneuve d'Ascq cedex

Site web : www.isen.fr/recherche/STM

E-mail : grandidier@isen.iemn.univ-lille1.fr

CURSUS

- **Chargé de recherche CNRS**, section 23 octobre 2001
- **Doctorat Sciences des Matériaux**, Université de Lille1 juillet 1997
- **D.E.A. Sciences des matériaux**, Université de Lille1 juin 1993
- **Diplôme d'ingénieur ISEN** juin 1993

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

Chercheur à l'Institut d'Electronique et de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN), Villeneuve d'Ascq

- .Développement de biopuces à ADN et à peptides sur silicium depuis 2002
- .Etude des propriétés électroniques de nanostructures semi-conductrices et organiques depuis 2001

Enseignant-Chercheur à l'Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique (ISEN), Lille

- .Conception d'un bâti ultravide comprenant un STM basse température 2000-2001
- .Caractérisation de structures semi-conductrices quantiques pour l'optoélectronique 1998 - 2002
- .Etude de molécules organiques sur substrat silicium pour l'électronique moléculaire 1998-2002

Post-doctorat, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA

- .Croissance et caractérisation de semi-conducteurs à large bande interdite 1997-98

Thèse : CNRS-IEMN, Villeneuve d'Ascq

- Mise en oeuvre d'un système ultravide comprenant un microscope à effet tunnel pour caractériser des faces clivées (110) de semi-conducteurs III-V à l'échelle atomique : application aux plans de dopage Si dans GaAs et aux îlots quantiques d'InAs dans GaAs. 1994-97

Service militaire : DCN/DGA, Toulon

- Conception et simulation par éléments finis d'un transducteur très basses fréquences pour la tomographie acoustique. 1993-94

Stage de DEA : ISEN, Lille

- Etudes théorique et expérimentale de l'effet tunnel assisté par des défauts dans des simples et des doubles barrières tunnel. 1992-93

Stage ingénieur : ULSI R&D Center, Toshiba, Kawasaki, JAPON

- Conception d'un programme pour la simulation des transistors a-Si à couches minces utilisés dans les écrans à cristaux liquides. juil-nov 1992

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

1. Revues à comité de lecture

Année	Référence
1994	<i>Influence of electron irradiation induced defects on the current-voltage characteristics of a resonant tunneling diode</i> , B. Grandidier, D. Stiévenard, D. Deresmes, O. Vanbésien, D. Lippens, J.L. Lorriaux, M. Zazoui, Mat. Sci. Forum. 143, 1553 (1994)
1998	<i>Influence of barrier height on scanning tunneling spectroscopy, experimental and theoretical aspects</i> , B. Grandidier, D. Stiévenard, J.P Nys, X. De la Broise, C. Delerue, M. Lannoo, Appl. Phys. Lett. 72, 569 (1998)
1998	<i>STM measurements of barrier height on Si(111)7x7 and GaAs (110) surfaces using I(v), I(z), and Z(v) techniques</i> , B. Grandidier, D. Stiévenard, J.P Nys, Appl. Phys. A 66 (1998)
1998	<i>Microscopic behaviour of silicon in silicon delta-doped layer in GaAs</i> , B. Grandidier, D. Stiévenard, J.P Nys, X. Wallart, Appl. Phys. Lett. 72, 2454 (1998)
1998	<i>STM and STS of self assembled InAs quantum dots</i> , B. Legrand, B. Grandidier, D. Stiévenard, J.P Nys, J.M Gérard, V. Thierry-Mieg, Appl. Phys. Lett. 73, 96 (1998)
1999	<i>Compositional variations in strain-compensated InGaAsP/InAsP superlattices studied by scanning tunneling microscopy</i> , B. Grandidier, R.M Feenstra, C. Silfvenius, G. Landgren, J. Vac. Sci. Technol. A17, 2251 (1999)
1999	<i>Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of arsenic antisites in low temperature grown InGaAs</i> , B. Grandidier, H. Chen, R. M. Feenstra, D. McInturff, P. W. Juodawlkis, S. E. Ralph, Appl. Phys. Lett. 74, 1439 (1999)
1999	<i>Quantum box size effect on vertical self-alignment studied using cross-sectional scanning tunneling microscopy</i> , B. Legrand, J.P. Nys, B. Grandidier, D. Stiévenard, A. Lemaître, J.M Gérard, V. Thierry-Mieg, Appl. Phys. Lett. 74, 2608 (1999)
1999	<i>As antisite incorporation in epitaxial growth of GaAs</i> , J.C. Bourgoïn, H. Hammadi, M. Stellmacher, J. Nagle, B. Grandidier, D. Stiévenard, J.P. Nys, C. Delerue, M. Lannoo, Physica B 273-274, 2251 (1999)
2000	<i>Theory of scanning tunneling microscopy of defects on semiconductor surfaces</i> , X. de la Broise, C. Delerue, M. Lannoo, B. Grandidier, D. Stiévenard, Phys. Rev B 61, 2138 (2000)
2000	<i>Defect assisted tunneling current : a revised interpretation of scanning tunneling spectroscopy measurements</i> , B. Grandidier, X. de la Broise, D. Stiévenard, C. Delerue, M. Lannoo, Appl. Phys. Lett. 76, 3142 (2000)
2000	<i>Imaging the wave function amplitudes in semiconductor quantum boxes</i> , B. Grandidier, Y.M. Niquet, B. Legrand, J.P Nys, C. Priester, D. Stiévenard, J.M

	Gérard, V. Thierry-Mieg, Phys. Rev. Lett. 85, 1068 (2000)
2000	<i>Atomic-scale study of GaMnAs/GaAs layers</i> , B. Grandidier, J.P. Nys, C. Delerue, D. Stiévenard, Y. Higo, M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 77, 4001 (2000)
2001	<i>Effect of alkyl substituents on the adsorption of thienylenevinylene oligomers on the Si (100) surface</i> , B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, C. Krzeminski, C. Delerue, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali, Surface Science 473, 1 (2001)
2001	<i>H-Si doping profile in GaAs by scanning tunneling microscopy</i> , B. Grandidier, S. Silvestre, J.P. Nys, T. Mélin, D. Bernard, D. Stiévenard, E. Constant, J. Chevallier, Appl. Phys. Lett. 79, 3278 (2001)
2003	<i>Compensation mechanisms in LT-Ga_{1-x}Mn_xAs investigated by scanning tunneling spectroscopy</i> , G. Mahieu, B. Grandidier, J.P. Nys, G. Allan, D. Stiévenard, P. Ebert, Y. Higo, M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 82, 712 (2003).
2003	<i>Adsorption behaviour of conjugated {C}3-oligomer on the Si(100) and HOPG surfaces</i> , G. Mahieu, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, C. Krzeminski, C. Delerue, C. Martineau, J. Roncali, Langmuir 19, 3350 (2003).
2004	<i>Peak-like function density of states in two dimensional semiconductor crystals</i> , Z. Hens, B. Grandidier, D. Deresmes, G. Allan, C. Delerue, X. Wallart, D. Vanmaekelbergh, D. Stiévenard, Europhys. Lett. 65, 809 (2004).
2004	<i>Scanning tunnelling spectroscopy of low dimensional semiconductor system</i> , B. Grandidier, J. of Physics: Condens. Matter 16, S161-S170 (2004).
2004	<i>Polypeptide semicarbazide glass slide microarrays : characterization and comparison with amine slides in serodetection studies</i> , X. Dubureq, C. Olivier, R. Desmet, M. Halasa, O. Carion, B. Grandidier, T. Heim, D. Stiévenard, C. Auriault, O. Melnyk, Bioconjugate Chem. 15, 317.
2004	<i>Semiconducting surface reconstructions of p-type Si(100) substrates at 5 K</i> , L.M.A. Perdigão, D. Deresmes, B. Grandidier, M. Dubois, C. Delerue, G. Allan, D. Stiévenard, Phys. Rev. Lett. 92, 216102 (2004).
	<i>Semicarbazide-functionalized Si(111) surfaces for the site-specific immobilisation of peptides</i> , Y. Coffinier, C. Olivier, A. Perzyna, B. Grandidier, X. Wallart, J.-O. Durand, O. Melnyk, D. Stiévenard, Langmuir , à paraître.
	<i>Direct evidence for shallow acceptor states with non-spherical symmetry in GaAs</i> , G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, J.P. Nys, D. Stiévenard, Ph. Ebert, Phys. Rev. Lett. , à paraître.

2. Conférence invité

Date	Référence
VIII-2001	<i>Structural and electronic studies of InAs quantum dots embedded in GaAs by scanning tunneling microscopy</i> , Alaska Meeting on Fundamental Optical Properties in Semiconductors, Girdwood AL (USA)
XII-2001	<i>Cross-sectional surface structure of III-V heterostructures by scanning tunneling microscopy</i> , Nanoparticles in Materials Science, Franco-American Workshop, Chicago (USA)
I-2002	<i>Quel est l'avenir de la spectroscopie STM sur semi-conducteurs ?</i> , Journées Surfaces et Interfaces 2002, Toulouse
V-2003	<i>Scanning tunnelling spectroscopy of low dimensional semiconductor system</i> , BIAMS, Villeneuve d'Ascq.
VI-2003	<i>Les boîtes quantiques dans tous leurs états</i> , Journée Nationale Boîtes Quantiques, Marcoussis
XI-2004	<i>Electronic and structural properties of III-V heterostructures characterized by scanning tunneling microscopy and spectroscopy</i> , CEPHONA Workshop on Microscopic Characterisation on Materials and Structures for Photonics, Varsovie (Pologne)

3. Publications dans des revues sans comité

Année	Référence
1999	<i>Nanooxidation of silicon surfaces with a scanning probe microscope : application to the conception of new devices</i> , D. Stiévenard, P.A Fontaine, E. Dubois, B. Grandidier, J.P Nys, Condensed Matter News 7, 4 (1999)
2002	<i>Sonder la structure électronique à l'échelle atomique</i> , D. Stiévenard, B. Grandidier, T.Melin, J.P. Nys, Image de la physique, CNRS
2004	<i>Atomic-scale observation of dopant atoms in GaAs</i> , G. Mahieu, D. Deresmes, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, PICO : The Omicron Nanotechnology Newsletter, Vol. 8 (2004)

4. Communications à des congrès

Spectroscopie STM sur des faces clivées de GaAs de type n

Par	B. Grandidier, D. Stiévenard, V. Derycke		
Intitulé du colloque	5ème journées de la matière condensée SFP (Société Française de Physique)		
à	Orléans [National]	date	Août 1996
Type d'intervention	Affiche		

STM measurements of Barrier height measurements on Si(111)7×7 and GaAs (110) surfaces using I(v), I(z), and Z(v) techniques

Par	B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	9th International Conference on Scanning Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM 97)		
à	Hambourg [International]	date	Juillet 1997
Type d'intervention	Affiche		

Study of silicon-doped layers in GaAs with cross sectional STM and STM spectroscopy

Par	B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, X. Wallart		
Intitulé du colloque	9th International Conference on Scanning Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM 97)		
à	Hambourg [International]	date	Juillet 1997
Type d'intervention	Affiche		

Microscopie et spectroscopie tunnel de boîtes quantiques d'InAs

Par	B. Legrand, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, J.M. Gérard, V. Thierry-Mieg		
Intitulé du colloque	Forum des microscopies à sondes locales		
à	Calais [National]	date	Mars 1998
Type d'intervention	Présentation orale		

Etude STM de plans de dopage Si dans GaAs

Par	B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, X. Wallart		
Intitulé du colloque	Forum des microscopies à sondes locales		
à	Calais [National]	date	Mars 1998
Type d'intervention	Présentation orale		

STM study of InAs quantum dots burried in GaAs

Par	B. Legrand, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, J.M. Gérard, V. Thierry-Mieg		
Intitulé du colloque	E-MRS		
à	Strasbourg [International]	date	Juin 1998
Type d'intervention	Présentation orale		

Strain variations in superlattices composed of a InGaAsP wells studied by scanning probe microscopy

Par	B. Grandidier, H. Chen, R. M. Feenstra, R. S. Goldman, C. Silfvenius, G. Landgren		
Intitulé du colloque	American Vacuum Society Meeting		
à	Baltimore [International]	date	Novembre 1998
Type d'intervention	Présentation orale		

Scanning tunneling microscopy of conjugated oligomers on gold and Si(100)

Par	C. Delerue, C. Krzeminski, V. Haguët, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, G. Allan, P. Frère, J. Roncali		
Intitulé du colloque	ACSIN-5		
à	Aix en Provence [International]	date	Juillet 1999
Type d'intervention	Présentation orale		

As antisite incorporation in epitaxial growth of GaAs

Par	J.C. Bourgoin, H. Hammadi, M. Stellmacher, J. Nagle, B. Grandidier, D. Stiévenard, J.P. Nys, C. Delerue, M. Lannoo		
Intitulé du colloque	ICDS-20		
à	Berkeley [International]	date	Juillet 1999
Type d'intervention	Présentation orale		

Scanning tunneling microscopy of conjugated oligomers on Si(100)

Par	B. Grandidier, D. Stiévenard, J.P. Nys, C. Delerue, J.M. Raimundo, P. Frère, J. Roncali		
Intitulé du colloque	American Vacuum Society Meeting		
à	Seattle [International]	date	Novembre 1999
Type d'intervention	Présentation orale		

Characterization of InAs quantum boxes using XSTM

Par	B. Legrand, B. Grandidier, J.P. Nys, Y.M. Niquet, D. Stiévenard, J.M. Gérard, V. Thierry-Mieg		
Intitulé du colloque	MRS Fall Meeting		
à	Boston [International]	date	Décembre 1999
Type d'intervention	Présentation orale		

Scanning tunneling microscopy of conjugated oligomers on Si(100)-2x1

Par	D. Stiévenard, C. Krzeminski, V. Haguët, B. Grandidier, J.P. Nys, G. Allan, C. Delerue, P. Frère, J. Roncali		
Intitulé du colloque	MRS Fall Meeting		
à	Boston [International]	date	Décembre 1999
Type d'intervention	Présentation orale		

Effect of alkyl substituents on the adsorption of thienylenevinylene oligomers on the Si (100) surface

Par	B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, C. Krzeminski, C. Delerue, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali		
Intitulé du colloque	American Vacuum Society Meeting		
à	Boston [International]	date	Octobre 2000
Type d'intervention	Présentation orale		

Hydrogen passivation and local electron-beam reactivation of Silicon dopants in GaAs characterized by differential conductance and STM spectroscopy measurements

Par	T. Melin, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, S. Silvestre, E. Constant		
Intitulé du colloque	11th International Conference on Scanning Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques		
à	Vancouver [International]	date	Juillet 2001
Type d'intervention	Présentation orale		

Scanning tunneling microscopy of a conjugated {C}3-oligomer on Si(100)

Par	D. Stiévenard , B. Grandidier, J.P. Nys, C. Krzeminski, C. Delerue, C. Martineau, J. Roncali		
Intitulé du colloque	SPM		
à	Barcelone [International]	date	Septembre 2001
Type d'intervention	Présentation orale		

Scanning tunneling microscopy of a conjugated {C}3-oligomer on Si(100)

Par	B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, C. Krzeminski, C. Delerue, C. Martineau, J. Roncali		
Intitulé du colloque	American Vacuum Society Meeting		
à	San Francisco [International]	date	Octobre 2001
Type d'intervention	Présentation orale		

Etude STM de faces clivées GaMnAs (110)

Par	G. Mahieu, B. Grandidier, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	Forum des microscopies à champ proche		
à	Grenoble [National]	date	Mars 2002
Type d'intervention	Affiche		

Resolving Scanning Tunneling Microscopy Features of Oligomers Adsorbed on Si(100)

Par	B. Grandidier, M. Dubois, J.P. Nys, D. Stiévenard, C. Delerue, J. Roncali		
Intitulé du colloque	AVS (American Vacuum Society Meeting)		
à	Denver [International]	date	Novembre 2002
Type d'intervention	Présentation orale		

Characterization STM of GaAs (110) cleaved faces doped p at 4.8K

Par	G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	Forum des microscopies à champ proche		
à	Montpellier [National]	date	Mars 2003
Type d'intervention	Affiche		

Electrodeposited PbSe Nanocrystals: Electrical and Optical Properties

Par	Z. Hens, B. Grandidier, D. Deresmes, G. Allan, C. Delerue, D. Stiévenard, D. Vanmaekelbergh		
Intitulé du colloque	Meeting of the Electrochemical Society		
à	Paris [International]	date	Avril 2003
Type d'intervention	Présentation orale		

Characterization STM of GaAs (110) cleaved faces doped p at 4.8K

Par	G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, D. Stiévenard, P. Ebert		
Intitulé du colloque	Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors		
à	Villeneuve d'Ascq [International]	date	Mai 2003
Type d'intervention	Affiche		

STM observation of point defects in the p-type GaAs (110) surface at 5K

Par	G. Mahieu, D. Deresmes, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	American Vacuum Society Meeting		
à	Baltimore [International]	date	Novembre 2003
Type d'intervention	Affiche		

Adsorption of PTDCa on Si(100)

Par	T. Soubiron, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, M. Dubois, C. Delerue		
Intitulé du colloque	American Vacuum Society Meeting		
à	Baltimore [International]	date	Novembre 2003
Type d'intervention	Affiche		

Semiconductor surface reconstructions of the Si(100) surface at 5K

Par	L. Perdigo, D. Deresmes, B. Grandidier, M. Dubois, C. Delerue, G. Allan, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	American Vacuum society meeting		
à	Baltimore [International]	date	Novembre 2003
Type d'intervention	Affiche		

Greffage de peptides sur surfaces de Silicium : Réalisation de biopuces pour le sérodiagnostic.

Par	Y. Coffinier, C. Olivier, B. Grandidier, X. Wallart, O. Melnyk, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	Forum des microscopies à champ proche		
à	Ax-Les-Thermes [National]	date	Mars 2004
Type d'intervention	Présentation orale		

Adsorption of PTDCa on Si(100) and Si(100)-H

Par	T. Soubiron, F. Vaurette, B. Grandidier, X. Wallart, J.P. Nys, D. Stiévenard
------------	------------------------------------------------------------------------------

Intitulé du colloque	Nanotech 4		
à	Boston [International]	date	Mai 2004
Type d'intervention	Affiche		

5. Séminaires, Workshops

STM spectroscopy of n-type doped GaAs layers

Par	B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	3rd Omicron Workshop		
à	Taunusstein [International]	date	Mars 1996
Type d'intervention	Affiche		

Scanning tunneling microscopy based lithography

Par	B. Grandidier, J.P. Nys, T. Melin, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	MEL-ARI Workshop		
à	Dortmund [International]	date	Juillet 1999
Type d'intervention	Présentation orale		

Etude STM de l'interaction de molécules dérivées du thiophène avec une surface de silicium (100)

Par	D. Stiévenard, C. Krzeminski, V. Haguët, B. Grandidier, J.P. Nys, G. Allan, C. Delerue, P. Frère, J. Roncali		
Intitulé du colloque	Colloque électronique et nanotechnologies moléculaires (MENRT)		
à	Paris [International]	date	Octobre 1999
Type d'intervention	Présentation orale		

Scanning tunneling microscopy of conjugated oligomers on Si(100)

Par	B. Grandidier		
Intitulé du colloque	Séminaire Carnegie Mellon University		
à	Pittsburgh [International]	date	Novembre 1999
Type d'intervention	Présentation orale		

Scanning tunneling microscopy of conjugated oligomers on Si(100)

Par	B. Grandidier		
Intitulé du colloque	Séminaire à Penn State University		
à	Penn State [International]	date	Novembre 1999
Type d'intervention	Présentation orale		

Etude STM de l'adsorption d'oligomères conjugués sur la surface Si(100)-2x1

Par	B. Grandidier		
Intitulé du colloque	Séminaire à l'université d'Orsay		
à	Orsay [National]	date	Décembre 1999
Type d'intervention	Présentation orale		

Scanning tunneling microscopy based lithography in UHV

Par	B. Grandidier, J.P. Nys, T. Melin, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	MEL-ARI Workshop		
à	Pise [International]	date	Février 2000
Type d'intervention	Présentation orale		

La spectroscopie STM : application aux semi-conducteurs

Par	B. Grandidier		
Intitulé du colloque	Séminaire au LEPES		
à	Grenoble [National]	date	Avril 2000
Type d'intervention	Présentation orale		

La spectroscopie STM : application aux semi-conducteurs

Par	B. Grandidier		
Intitulé du colloque	Séminaire au LPPM		
à	Orsay [National]	date	Avril 2000
Type d'intervention	Présentation orale		

Characterization STM of cleaved faces GaAs (110) doped p at 4.8K

Par	G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, D. Stiévenard, P. Ebert		
Intitulé du colloque	MIGAS		
à	Autran [International]	date	Juin 2003
Type d'intervention	Affiche		

Semiconductor surface reconstructions of the Si(100) surface at 5K

Par	L. Perdigao, D. Deresmes, B. Grandidier, M. Dubois, C. Delerue, G. Allan, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	MIGAS		
à	Autran [International]	date	Juin 2003
Type d'intervention	Affiche		

Biopuces à peptides sur silicium

Par	O. Melnyk, Y. Coffinier, C. Ollivier, B. Grandidier, J-O. Durand, X. Wallart, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	Journée RMNT		
à	Villeneuve d'Ascq [International]	date	Octobre 2003
Type d'intervention	Présentation orale		

Scanning tunneling spectroscopy of the Si(111) surface at low temperature

Par	L. Perdigao, B. Grandidier, D. Deresmes, D. Stiévenard		
Intitulé du colloque	Nanospectra summer school		
à	Porquerolles [International]	date	Juin 2004
Type d'intervention	Affiche		

Direct evidence for shallow acceptor states with non-spherical symmetry in GaAs

Par	G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, J.P. Nys, D. Stiévenard, P. Ebert
------------	--------------------------------------------------------------------------

Intitulé du colloque	Nanospectra summer school		
à	Porquerolles [International]	date	Juin 2004
Type d'intervention	Affiche		

Les nanofils

Par	B. Grandidier		
Intitulé du colloque	Forum Nanotechnologies		
à	Villeneuve d'Ascq [National]	date	Sept 2004
Type d'intervention	Présentation orale		

Les nanofils et leurs applications en électronique

Par	B. Grandidier		
Intitulé du colloque	Club Pionniers Métropole		
à	Villeneuve d'Ascq [National]	date	Nov 2004
Type d'intervention	Présentation orale		

Les nanofils : un matériau d'avenir : description et applications envisageables

Par	B. Grandidier		
Intitulé du colloque	Journées Textronique		
à	Roubaix [National]	date	Déc 2004
Type d'intervention	Présentation orale		

DIFFUSION DE L'INFORMATION SCIENTIFIQUE

FORMATION MICROSCOPIES A CHAMP PROCHE

Mise en place, depuis 1998, d'une formation Microscopies à Champ Proche, qui s'adresse aux mondes académique (CNRS, CEA, INSERM, Universités, ...) et industriel (THALES, SAINT GOBAIN, MARS Technologies, ATOFINA, NESTLE, ...) et qui comprend deux sessions de 3 jours par an.

Implication dans cette formation des sociétés françaises qui commercialisent des microscopes à champ proche. Formation qui a intégré les formations du catalogue du CNRS depuis 2000.

PRODUCTION D'UN FILM

Réalisation d'un film avec le CNRS Image. Ce film, à caractère pédagogique sur la microscopie à effet tunnel, s'adresse au milieu universitaire et sera diffusé par Canal-U, la chaîne universitaire du web, dans son numéro sur les nanosciences (Automne 2004).

ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

- Cours en seconde année de Master option Nanotechnologies (Uni. Versailles).
- Travaux dirigés de mécanique quantiques et de physique du solide (ISEN)
- Cours et travaux pratiques sur les techniques expérimentales (ISEN).
- Encadrement de projets étudiants (ISEN).
- Travaux pratiques sur la programmation en langage machine de DSP (ISEN ; 1998-2001).
- Travaux pratiques en signaux et systèmes (ISEN ; 1998-2001).
- Travaux pratiques en électronique (ISEM ; 1993-1994).

COLLABORATIONS

(ayant donné lieu à publications ou rapports)

- CNET-CNRS, Laboratoire de Bagneux, puis LPN-CNRS : fabrication de boîtes quantiques d'InAs dans GaAs.
- THALES, Orsay : fabrication à basses températures de couches semi-conductrices.
- Department of Electronic Engineering, Université de Tokyo (Japon) : fabrication de couches semi-conductrices magnétiques.
- Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques, Université d'Angers : synthèse de molécules organiques.
- Institut de Biologie de Lille : Développement de biopuces à peptides et à ADN sur oxyde de silicium et silicium.
- Debye Institute, Université d'Utrecht (Hollande); synthèse de nanocristaux.
- Physical Chemistry Laboratory, Université de Gand (Belgique); synthèse de nanocristaux.

PARTICIPATION A DES ACTIONS NATIONALES ET REGIONALES

NOI : Nanostructures et machines moléculaires dérivées de systèmes conjugués (2000-2002)

ACI : Auto-assemblage de matériaux nanostructurés :
Croissance et spectroscopie STM d'îlots InAs isolés ou couplés. (2000-2002)

RMNT : Biopuces à peptides (Nov 2002- Nov 2005)

AC Nano : Interaction polypeptide3D (2004-2006)

ARC-ir : Puces nano-3D (2004-2007)

PARTICIPATION A DES ACTIONS INTERNATIONALES

Esprit PROJECT # 23274 : Quantum Electronics using Scanning Tunneling based lithography (1998-2001)

Training Research Network HPRN-CT-2001-00320 : Nanospectra (Mars 2003- Mars 2006)

JURY DE THESE

“Nanostructures conjuguées dérivées du thiophène et du fullerène C60”, C. Martineau, Thèse de doctorat, Université d'Angers, oct. 2001.

“Images et fluctuations du courant sur surfaces métalliques et fils moléculaires adsorbés en microscopie à effet tunnel”, J. Lagoutte, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, juil. 2003.

“Etude des propriétés électroniques et structurales d'impuretés, de défauts ponctuels et de boîtes quantiques auto-assemblées présents dans un cristal d'arséniure de gallium par microscopie à effet tunnel”, G. Mahieu, Thèse de doctorat, Université de Lille, déc. 2004.

ENCADREMENT DE TRAVAUX DE RECHERCHE

Post-doctorants :

L. Perdigão

Etude par microscopie et spectroscopie à effet tunnel à basses températures de nanocristaux semi-conducteurs et de surfaces silicium.

Mars 2003-Septembre 2004

Y. Coffinier

Mise au point d'une biopuce à peptides sur silicium.

Mars 2003-

A. Urbietta

Etude par microscopie à effet tunnel de nanocristaux et boîtes quantiques semi-conducteurs à basse température

Octobre 2004 -

Co-direction de THESE :

G. Mahieu

Etude par STM et STS de nanostructures semi-conductrices III-V.

Décembre 2004

T. Soubiron

Etude des propriétés électroniques d'assemblages supramoléculaires sur silicium.

Soutenance prévue pour l'automne 2006

M. Berthe

Caractérisation d'assemblages moléculaires par microscopie à effet tunnel, spectroscopie de photoélectrons et spectroscopie infra-rouge.

Soutenance prévue pour l'automne 2007

F. Vaurette

Architecture crossbar rigide de nanofils silicium

Soutenance prévue pour l'automne 2007

Direction de stage DEA :

P. Condette

Etude par microscopies à champ proche de nanostructures semi-conductrices et de biomatériaux.

Juin 2001

G. Mahieu

Microscopie à effet tunnel de films d'oligomères conjugués sur une surface de graphite.

Juin 2001

T. Soubiron

Etude préliminaire sur les propriétés d'adsorption de la molécule de PTCDA sur un substrat silicium (100) en ultravide.

Juin 2003

M. Berthe

Etude de l'adsorption de molécules organiques sur Pd(111) et Si(100) par STM et XPS

Juin 2004

F. Vaurette

Etude par microscopie à effet tunnel de nanocristaux de PTCDA sur Si(100) et H-Si(100)

Juin 2004

Stage de fin d'étude (Polytechnicum de Mons, Belgique) :

V. Dieu

Fonctionnalisations en phase liquide de surfaces silicium

Juin 2001

M. Halasa

Fonctionnalisations de surfaces silicium.

Juin 2003

REFEREE- RAPPORTEUR

- Surface Science (Elsevier)
- Langmuir (American Chemical Society)

- Action Concertée Incitative (ACI) et Action Concertée Nanosciences

MEMOIRE

INTRODUCTION

La fabrication d'objets cristallins aux dimensions de plus en plus réduites a donné un rôle prédominant aux surfaces de ces structures par rapport à leur volume. L'émergence des nanotechnologies est en partie le fruit d'une meilleure compréhension des propriétés de surfaces ou interfaces des matériaux depuis une vingtaine d'années et ce résultat n'a pu s'obtenir que grâce à l'émergence d'outils capables de sonder ces surfaces à l'échelle nanométrique. L'un d'entre eux est le microscope à effet tunnel (STM)¹, qui avait été développé par ses inventeurs pour sonder les variations locales du travail de sortie des matériaux, dans le but de mieux comprendre le transport à l'interface d'une barrière Schottky.² Très rapidement, cet outil s'est révélé être une technique formidable de caractérisation pour sonder à la fois la cristallographie des surfaces à la résolution atomique et leurs propriétés électroniques.³ Bien que la fonction principale du microscope à effet tunnel concerne l'étude des surfaces, cet instrument renseigne également sur les propriétés en volume de certains matériaux. Ceci est notamment vrai pour les semi-conducteurs III-V. En effet leur clivage expose une face (110), naturellement passivée, qui contient la direction de croissance et donc présente une coupe des couches de compositions chimiques différentes déposées plan atomique par plan atomique par épitaxie sur un substrat. A partir de ces structures, la première partie de ce mémoire s'intéresse à mieux cerner les effets du volume qui contribuent aux variations de contraste d'une image STM en surface. Ces effets peuvent provenir des propriétés élastiques ou électroniques des matériaux étudiés et il est important de bien comprendre leurs contributions pour interpréter correctement les images STM et tirer le meilleur parti de cette technique de caractérisation (chapitre 1).

C'est avec ces bases préliminaires et la grande résolution spatiale du microscope que peuvent alors être étudiés non seulement des défauts ponctuels et des impuretés dans les matériaux semi-conducteurs III-V (chapitre 2), pour mieux comprendre le transport dans ces matériaux, mais également des structures semi-conductrices aux dimensions réduites, dont le confinement dicte les propriétés électroniques (chapitre 3). En effet, grâce à son aptitude à sonder les densités électroniques des semi-conducteurs, le STM est un outil de spectroscopie, qui offre la possibilité de vérifier certains concepts de la mécanique quantique. Par exemple, la mécanique quantique prédit des variations de la densité d'états bien spécifiques en fonction de la dimensionalité des nanostructures semi-conductrices, variations qui sont résolues par spectroscopie STM. Cette détermination des états d'énergie des nanostructures s'accompagne également de l'observation de la densité de la probabilité de présence des porteurs de charges pour certains types de confinement électronique.

Quoique l'assemblage, à l'échelle nanométrique, de semi-conducteurs aux compositions chimiques différentes soit à la base du fonctionnement des composants

¹ Abréviation anglaise de Scanning Tunneling Microscope

² Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982); Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., *Physica B-C*. **109-110B**, 2075 (1982).

³ Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1982).

semi-conducteurs actuels, il semble que le couplage des semi-conducteurs avec des matériaux organiques offre de nouvelles alternatives en électronique. C'est le cas par exemple de certains composants opto-électroniques (OLED)⁴ utilisés dans les écrans plats. La richesse des résultats fournis par le STM lors de la caractérisation des surfaces de matériaux semi-conducteurs a permis de mieux comprendre la réactivité de ces surfaces. Le STM est également un outil adapté pour approfondir notre connaissance de l'interface entre des substrats semi-conducteurs et des molécules organiques.⁵ A titre d'exemple (chapitre 4), nous présenterons le cas de la surface silicium (100), qui de par le réarrangement ordonné de ses atomes peut se coupler aux molécules organiques de manière originale. Néanmoins, à l'instar de tous les instruments de mesure, le STM doit être associé à d'autres techniques pour comprendre dans sa globalité l'interface entre les matériaux inorganiques et les matériaux organiques. Des simulations numériques des images STM ou des mesures spectroscopiques par photoémission d'électrons sont par exemple nécessaires pour remonter à la structure chimique des adsorbats moléculaires suite à leur réaction chimique avec la surface.

Un tel couplage des matériaux a des applications non seulement en électronique, mais de plus en plus en biologie, puisque des fonctions chimiques bien spécifiques peuvent être greffées aux surfaces semi-conductrices pour rendre le matériau bioréactif. Le chapitre 5 illustre la chimie de fonctionnalisation d'une surface de silicium dans le but d'y immobiliser de manière covalente des peptides, étape préliminaire à la détection de réactions biologiques telles que la reconnaissance par ces peptides d'anticorps spécifiques.

⁴ Abréviation anglaise d' Organic Light Emitting Device.

⁵ R.J. Hamers, Y. Wang., *Chem. Rev.* **96**, 1261 (1996).

Chapitre 1

ORIGINE DU CONTRASTE OBSERVE EN MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL

Comme son nom l'indique, la microscopie à effet tunnel est basée sur le principe de l'effet tunnel.⁶ Cet effet repose sur le transfert d'une particule dans un état initial vers un état final inoccupé, de même énergie et de même moment, sans avoir à fournir d'énergie extérieure. Ce phénomène est fortement dépendant de la localisation spatiale des deux états et se traduit ainsi par une dépendance exponentielle du taux de transfert en fonction de la distance entre ces deux états. Lorsque ces deux états appartiennent à deux électrodes métalliques distinctes, séparées par une barrière de potentiel et polarisées l'une par rapport à l'autre avec une énergie bien inférieure à la hauteur de la barrière, un courant peut passer sous l'action de l'effet tunnel. Ce courant varie de manière exponentielle avec l'épaisseur de la barrière et cette dépendance exponentielle explique la sensibilité de ce type de microscope aux variations de l'épaisseur de la barrière de potentiel. En taillant une électrode comme la pointe d'un crayon et en asservissant le courant tunnel, le déplacement de cette pointe au-dessus de l'autre électrode reproduit alors les variations de la surface de l'électrode. La microscopie à effet tunnel donne donc accès à la topographie d'une surface avec une résolution verticale inférieure à l'angström.

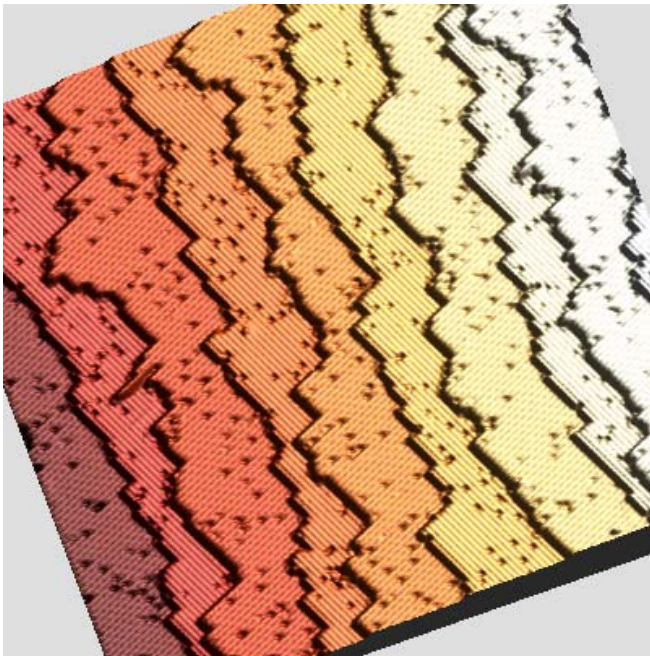


Fig. 1.1 : Image STM d'une surface Si(100). Dimension de l'image : 100nm x 100nm. Polarisation de l'échantillon -2.4V; courant tunnel : 80pA; température du substrat : 4.7 K.

⁶ E. Merzbacher, *Physics Today* **55**, 44 (2002)

La figure 1 montre une surface de silicium d'orientation cristallographique [100] observée par microscopie à effet tunnel. Dix terrasses sont visibles. La différence de hauteur entre chaque terrasse correspond à la hauteur d'un plan atomique soit 1.35 Å. Sur chaque terrasse de très fines lignes parallèles entre elles et orientées de manière perpendiculaire d'une terrasse à l'autre correspondent à des rangées de dimères formés par les atomes de silicium en surface. Les taches sombres ponctuelles sur les terrasses représentent des lacunes de dimères ou d'atomes individuels. Par sa grande résolution, cette image illustre clairement l'utilité du microscope à effet tunnel pour obtenir la topographie d'une surface et connaître sa reconstruction cristallographique.

Cependant, le courant tunnel dépend des états initial et final par lesquels transite l'électron. Il comporte par conséquent une information sur la structure électronique des électrodes. Celle-ci varie en fonction de l'énergie. Est-il possible de décorréler les variations topographiques des informations électroniques pour remonter aux propriétés électroniques de l'échantillon étudié en STM ? Quelle est la contribution de l'effet topographique, relié à la probabilité de transmission au travers de la barrière de potentiel, par rapport à l'effet électronique, relié à la densité d'états de l'échantillon ? Ce chapitre a pour but d'apporter quelques réponses en ce qui concerne des échantillons semi-conducteurs.

1.1 Spectroscopie de faces clivées (110) de semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs III-V tels que l'arséniure de gallium, GaAs, se clivent facilement suivant les directions [110] et $[\bar{1}\bar{1}0]$ pour donner des faces planes à l'échelle atomique sur plusieurs micromètres carré. La rupture des liaisons atomiques entre les deux plans formés par le clivage conduit en outre à une relaxation des positions atomiques des anions et des cations de ces surfaces. Pour la plupart des semi-conducteurs III-V, les densités d'états associées aux atomes de surface se trouvent alors repoussées en dehors de la bande interdite. En bord des bandes de conduction et de valence, ce sont par conséquent les états du volume qui contribuent majoritairement au courant tunnel. En positionnant la pointe au-dessus d'une face clivée sans défaut d'un échantillon comprenant une hétérostructure fabriquée sur un substrat de semi-conducteurs III-V, comme le montre la figure 1.2, les variations du courant tunnel fournissent des informations sur les propriétés électroniques du semi-conducteur, telles que la largeur de la bande interdite et la position du niveau de Fermi dans le matériau.

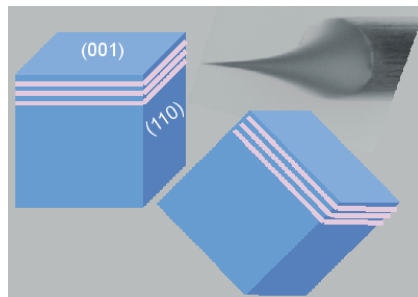


Fig. 1.2 : Principe de l'observation par microscopie à effet tunnel d'une face clivée (110) comprenant un substrat semi-conducteur III-V et une succession de puits quantiques (représentés par les lignes blanches) situés à proximité du bord de l'échantillon.

Pour déterminer ces informations physiques, la pointe est généralement maintenue à une distance constante de la surface pendant qu'une rampe linéaire en tension est appliquée sur l'échantillon, la pointe étant à un potentiel nul. Les variations du courant associées aux variations de la tension rendent compte alors des propriétés électroniques de l'échantillon, notamment de son caractère semi-conducteur ou conducteur, de par la présence ou non d'une région de signal nul autour de zéro et de la variation exponentielle ou linéaire du courant en fonction de la tension. Cependant le courant contient à la fois des informations sur les densités d'états des électrodes et sur la probabilité de transmission de la jonction échantillon-vide-pointe. Ainsi la comparaison de mesures spectroscopiques du courant tunnel est difficilement réalisable tant que ces mesures tiennent compte de la probabilité de transmission. Ceci est notamment vrai dans le cas des semi-conducteurs. En effet, le courant correspond à une intégration du produit de convolution des états électroniques, situés entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et celui de la pointe, et de la probabilité de transmission, comme l'indique l'expression 1.1 du courant obtenue à température nulle :

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) T(E, eV) dE \quad (1.1)$$

où $\rho_s(E)$ est la densité d'états de l'échantillon et T la probabilité de transmission, la densité d'états de la pointe étant considérée comme constante.

Une méthode pour diminuer l'influence de la probabilité de transmission consiste à calculer le rapport de la conductance sur le courant.⁷ Le calcul du rapport $(dI/dV)/(I/V)$ correspond à un quotient qui comprend 2 termes au numérateur et un terme au dénominateur, comme le montre l'équation 1.2 :

$$\frac{dI}{dV} = \frac{\rho_s(eV) + \int_0^{eV} \frac{\rho_s(E)}{T(eV, eV)} \times \frac{dT(E, eV)}{d(V)} dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_s(E) \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)} dE} \quad (1.2)$$

Dans les termes intégrales, les dépendances exponentielles des probabilités de transmission en fonction de la distance pointe surface se compensent. En outre, le dénominateur et le second terme de l'équation (1.2) varient très doucement avec la polarisation.⁷ Par conséquent, le rapport $(dI/dV)/(I/V)$ renseigne directement sur les variations de la densité d'états du semi-conducteur. La figure 1.3 donne un exemple de mesures spectroscopiques obtenues sur une face clivée (110) de GaAs. Sur une surface sans défaut, telle que celle présentée figure 1.3(a), la mesure de la conductivité normalisée $(dI/dV)/(I/V)$ révèle une région d'énergie sans signal de largeur $1.43 \pm 0.05\text{eV}$, qui correspond à la bande interdite du GaAs à température ambiante. De part et d'autre de cette région, le signal augmente rapidement et cette augmentation résulte de la

⁷ R.M. Feenstra, J.A. Stroscio, A.P. Fein, *Surf. Sci.* **181**, 295 (1987).

contribution respective des états de la bande de valence et de ceux de la bande de conduction à polarisation respectivement négative et positive de l'échantillon. Le niveau de Fermi se trouve au milieu de la bande interdite, en accord avec la position du niveau de Fermi dans un échantillon très faiblement dopé.

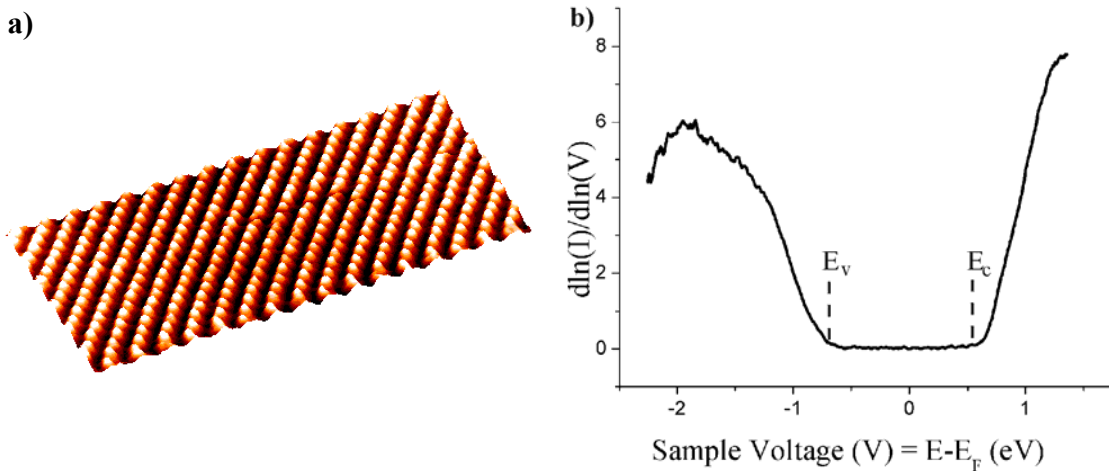


Fig. 1.3 : a) Image STM 3D d'une face clivée (110) de GaAs à la résolution atomique, obtenue à polarisation négative de l'échantillon, -2.0 V avec un courant tunnel de 100 pA. La contribution des états électroniques au courant tunnel provient principalement des états associés aux liaisons pendantes des atomes d'arsenic en surface.⁸ Chaque rangée d'atomes d'As est séparée par 5.65 Å, alors que dans une même rangée, 2 atomes voisins sont distants de 3.99 Å. b) Spectre de la conductivité normalisée obtenue sur la surface de GaAs. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position du 0 volt. Les bords de bande de conduction et de valence, obtenus en utilisant la méthode donnée Réf: 9, sont indiqués respectivement par E_c et E_v . Les deux bandes sont séparées par la bande interdite de largeur 1.4 ± 0.05 eV. Les faibles variations du signal visibles en haut de la bande de valence correspondent à du bruit. Pour obtenir ce spectre, le courant et la conductivité ont été mesurés simultanément. La mesure de la conductivité se fait en appliquant une modulation d'amplitude 15 mV p-p et de fréquence 1 kHz sur la tension et en détectant les variations du courant à cette fréquence avec une détection synchrone. Pour augmenter la sensibilité du signal en bord de la bande, la distance pointe-surface n'est pas constante au cours du spectre. Une rampe symétrique en fonction de la tension est appliquée sur le piézo z pour modifier cette distance.¹⁰

De telles mesures peuvent être appliquées à des échantillons dont la structure est plus complexe pour déterminer les variations des propriétés électroniques de l'échantillon en fonction de la position de la pointe. Des jonctions à modulation de dopage constituent un bon exemple. Ces jonctions peuvent être soit réalisées lors de la croissance ou en modifiant le dopage à posteriori, en plongeant par exemple l'échantillon dopé dans un plasma d'hydrogène sous rayonnement électromagnétique à une fréquence de 13.6 MHz.¹¹ Ce traitement permet ainsi de rendre inactifs les donneurs silicium dans GaAs par

⁸ B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, Ph. Ebert, K. Urban, *Phys. Rev. B* **58**, 7799 (1998).

⁹ R.M. Feenstra, *Phys. Rev. B* **50**, 4561 (1994).

¹⁰ P. Mårtensson, R.M. Feenstra, *Phys. Rev. B* **39**, 7744 (1988).

¹¹ E. Constant, D. Bernard-Loridant, S. Mezière, M. Constant, J. Chevallier, *J. Appl. Phys.* **85**, 6526 (1999).

passivation des donneurs par l'hydrogène. Un tel échantillon est décrit figure 1.4. Il comprend à la fois des couches avec différentes concentrations de donneurs Si et une région sous la surface de GaAs(001) où les donneurs sont passivés en raison de la pénétration d'ions H^+ dans le GaAs. La structure de l'échantillon est donnée figure 1.4(c). Elle comprend notamment une couche dopée faiblement de type n (Si, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), d'épaisseur 100 nm, placée 1 μm sous la surface (001), cette couche, entourée de couches dopées fortement de type n (Si, $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), servant de marqueur.

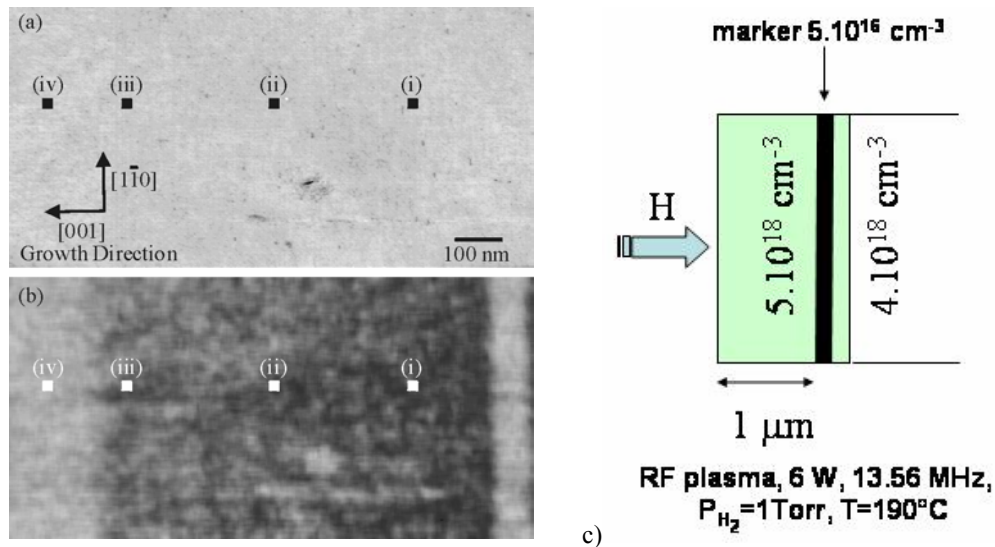


Fig. 1.4 : Face clivée (110) d'un échantillon de GaAs à modulation de dopage étudié par STM.

a) Image topographique réalisée pour une tension d'échantillon de +1.5 V. Cette image ne comporte pas de variations importantes du contraste. L'échelle en gris correspond à des variations de la distance pointe surface inférieures à 1.3 Å. b) Image de la conductance obtenue de manière simultanée avec l'image topographique. La conductance est mesurée avec une détection synchrone en appliquant à la tension continue un signal alternatif de fréquence 1 kHz et d'amplitude 15 mVp-p. L'échelle des gris varie entre 0 et 0.4 nA/V. c) Schéma de la structure qui comprend une couche GaAs fortement dopée Si dans laquelle est inséré un marqueur d'épaisseur 100 nm à 1 μm de la surface (001). L'échantillon a été bombardé par des ions H^+ , qui rendent inactifs les dopants Si sur une épaisseur de 200 nm, comme l'indique la zone claire observée à gauche de l'image de la conductance.

L'observation STM de l'échantillon clivé ne présente aucune variation topographique significative (Fig. 1.4(a)) alors que l'image de la conductance pour une tension positive de l'échantillon, correspondant à la participation des états en bord de bande de conduction, révèle des variations importantes de la conductance en fonction de la position de la pointe (Fig. 1.4(b)). La couche dopée faiblement d'épaisseur 100 nm à 1 μm sous la surface (001) de l'échantillon (bord de l'échantillon) est clairement visible à droite de l'image de la conductance. Un contraste blanc similaire apparaît également au bord de l'échantillon sur une épaisseur de 200 nm. Pour bien comprendre les variations du contraste de l'image en conductance, des spectres $d \ln(I) / d \ln(V)$ ont été obtenus à différents endroits, marqués Fig. 1.4(a), le long de la direction de croissance [001]. Ces spectres (Fig. 1.5(a)) montrent bien un éloignement, d'abord léger puis plus marqué, du

niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction, lorsque la pointe se rapproche du bord de l'échantillon. Ceci confirme bien la passivation de plus en plus importante des dopants silicium par les ions hydrogène.

Sur ces spectres, une bosse apparaît en outre entre le niveau de Fermi et le bord de la bande de valence, lorsque le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction. Cette bosse disparaît progressivement lorsque le niveau de Fermi s'éloigne de la bande de conduction. Si le travail de sortie de la pointe métallique est considéré égal à 4.5 eV et l'affinité du GaAs égale à 4.07 eV, la pointe induit à zéro volt une zone déplétée en électrons dans la bande de conduction. En modélisant la jonction tunnel à une dimension, dans le cas d'un dopage de type n de $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, le bas de la bande de conduction en surface se trouve ainsi 46 meV au-dessus du niveau de Fermi pour une distance pointe surface de 9 Å, alors que dans le volume, il se trouve 118 meV sous le niveau de Fermi. A polarisation négative, la bande de conduction passe sous le niveau de Fermi, comme l'illustre la figure 1.5(b). Lorsque la tension devient inférieure à -0.55 eV, condition de bande plate, une zone d'accumulation se forme dans la bande de conduction. Les états de la zone d'accumulation sont à l'origine de la bosse observée dans la bande interdite (spectre (i)).¹² Moins le dopage de l'échantillon est important, moins la zone d'accumulation se forme rapidement (spectre (ii) et (iii)). Celle-ci disparaît lorsque la participation des états de la zone d'accumulation se produit après que les états de la bande de valence aient commencé à contribuer au courant tunnel (spectre (iv)). Sa disparition progressive est bien le signe d'une réduction du nombre de porteurs et correspond donc à la passivation de plus en plus importante des dopants silicium par l'hydrogène en accord avec les observations faites à partir de l'image de la conductance.

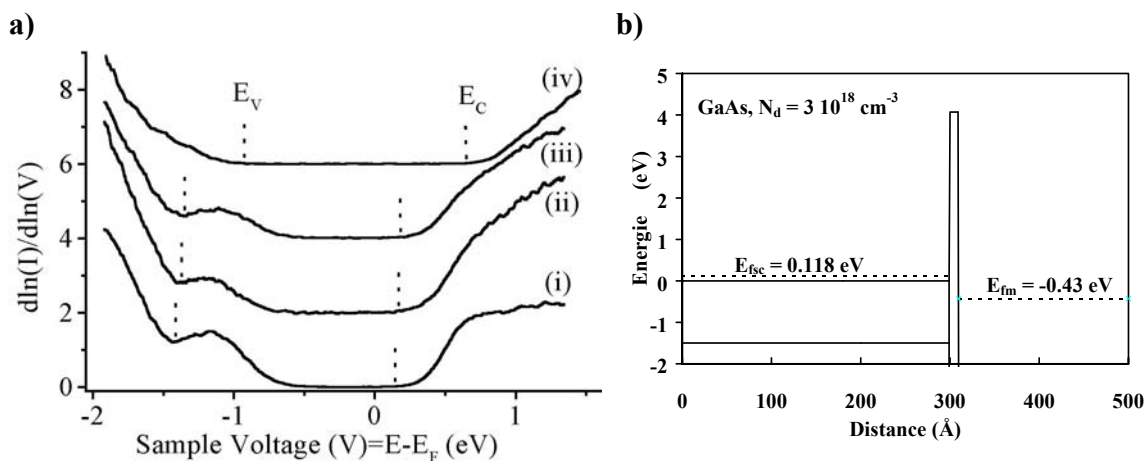


Fig. 1.5 : a) Spectres de la conductivité normalisée obtenus dans les 4 régions indiquées sur la figure 1.4. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position du 0 volt. Les bords de bande de conduction et de valence sont indiqués respectivement par E_C et E_V . Les deux bandes sont séparées par la bande interdite de largeur 1.4 eV. b) Diagramme en énergie d'une jonction GaAs/vide/Tungstène pour la condition de bande plate.

¹² R.M. Feenstra, J.A. Stroscio, *J. Vac. Sci. Technol. B* 5, 923 (1987).

Ces spectres permettent en outre de comprendre l'amplitude des variations de la conductance de la figure 1.4(b). En effet, à l'ordre zéro, la conductance dI/dV est égale à $I/(V-V_0)$.^{13,14} V correspond à la tension à laquelle est obtenue l'image de la conductance, V_0 à la tension pour laquelle le niveau de Fermi de la pointe est aligné avec le bas de la bande de conduction de l'échantillon. La figure 1.5 montre que V_0 augmente plus la pointe se rapproche du bord de l'échantillon. A V fixé, si V_0 augmente, $V-V_0$ diminue et dI/dV augmente, d'où la formation d'un contraste clair sur l'image de la conductance dans les zones faiblement dopées.

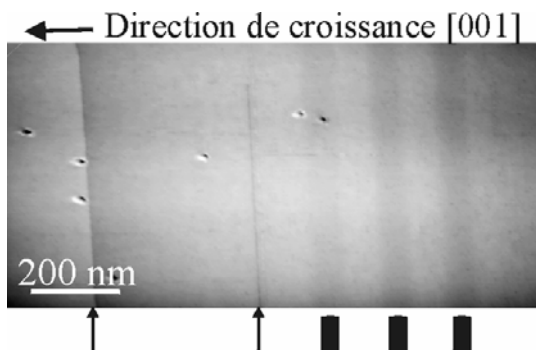


Fig. 1.6 : Image topographique d'une face clivée (110) d'un échantillon de GaAs à modulation de dopage. Cet échantillon comprend trois couches de GaAs moins dopées que le reste de l'échantillon. Ces couches sont indiquées par les trois traits épais. Leur dopage respectif est égal respectivement à $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ de la gauche vers la droite de l'image. Les flèches fines verticales indiquent la position de marches, qui résultent du clivage.

Ainsi le mode spectroscopique du STM rend compte des variations de la structure électronique d'échantillons semi-conducteurs. Ces variations sont parfois visibles sur les images topographiques, comme le montre la figure 1.6, leur apparition dépendant fortement des conditions de contre-réaction et de la pointe. L'explication du contraste d'une image topographique nécessite par conséquent d'évaluer la contribution des états participant au courant tunnel en fonction de leur énergie par rapport à la différence d'énergie entre les niveaux de Fermi de l'échantillon et de la pointe. Par chance les échantillons, étudiés dans cette partie, ne présentaient pas de variations topographiques après clivage, qui auraient compromis l'interprétation des mesures. Ceci n'est pas toujours le cas et peut rendre les variations du contraste beaucoup plus ardues à comprendre, comme le montre le paragraphe suivant.

1.2 Contraste STM de structures III-V contraintes après clivage

Lorsque deux matériaux ne possèdent pas la même bande interdite et sont empilés successivement l'un sur l'autre, comme par exemple des couches de GaAs et d'AlGaAs, la différence de la largeur des bandes interdites donne naissance à une différence de contraste sur l'image STM. Ainsi le GaAs et l' $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ possèdent respectivement une bande interdite de 1.43 eV et 1.73 eV à température ambiante. Les couches de GaAs

¹³ A. Vaterlaus, R.M. Feenstra, P.D. Kirchner, J.M. Woodall, G.D. Pettit, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 1502 (1993).

¹⁴ A.R. Smith, S. Gwo, K. Sadra, Y.C. Shih, B.G. Streeman, C.K. Shih, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 2610 (1994).

apparaissent donc plus claires que les couches d'AlGaAs, quelle que soit la polarisation de l'échantillon, puisque un plus grand nombre d'états contribue au courant tunnel dans GaAs. La figure 1.8 montre qu'en moyenne les couches de GaAs sont plus claires que la couche d'AlGaAs, bien que celle-ci soit parsemée de taches claires. Ces taches proviennent d'une part des régions à forte concentration en Ga et d'autre part de l'oxydation des atomes Al en surface, oxydation qui se produit rapidement bien que les expériences soient réalisées en ultravide.

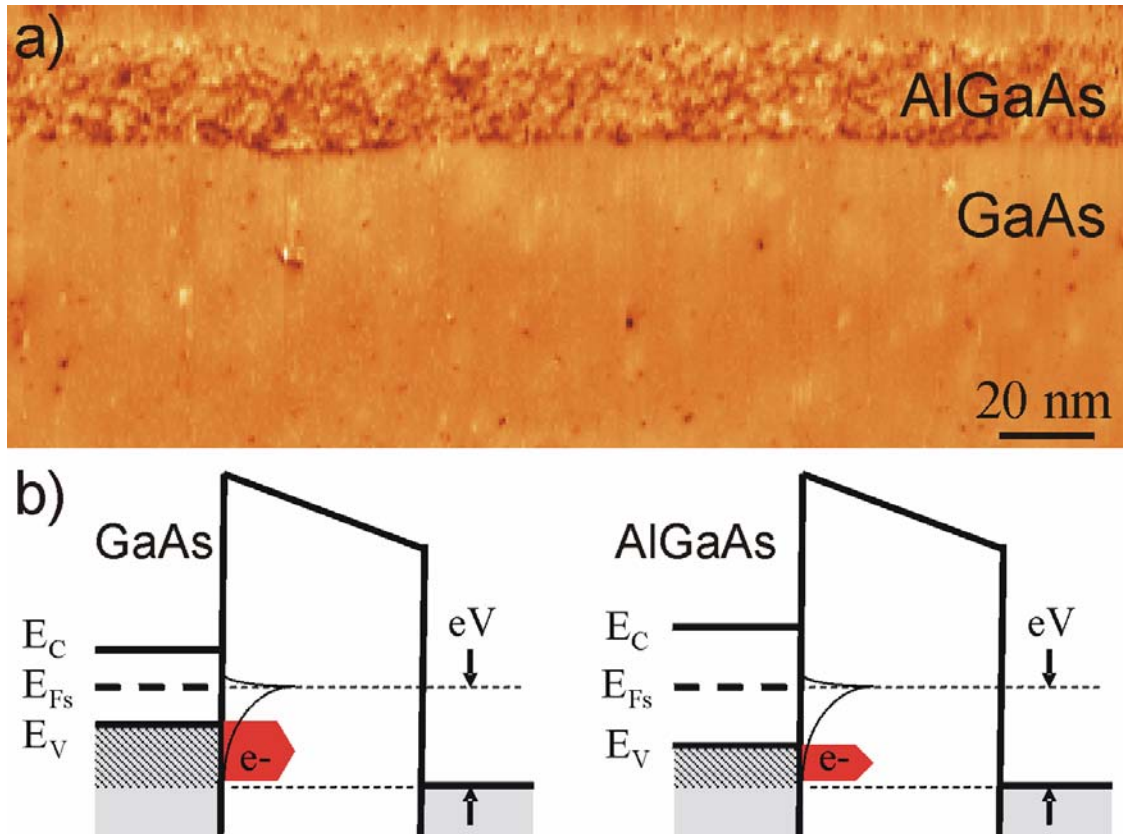


Fig. 1.8 : a) Image STM d'une face clivée (110) d'un échantillon de GaAs comprenant une barrière d'AlGaAs. Cette surface est plane à l'échelle atomique et la différence de contraste provient des largeurs de bande interdite des deux matériaux. b) Diagrammes de bande simplifiés qui montrent la contribution différente des états des bandes de valence du GaAs et de l'AlGaAs pour une même tension d'échantillon. Le nombre d'états à prendre en compte dans l'expression du courant tunnel est schématisé par l'épaisseur de la flèche en rouge. Les courbes piquées en noir représentent la variation de l'amplitude de la probabilité de transmission en fonction de l'énergie.

Ainsi sur les images STM d'hétérostructures dans le plan (110), les régions à bande interdite faible apparaissent généralement plus claires que les régions à bande interdite large. La figure 1.9 montre un autre exemple d'une face clivée d'hétérostructures. Cette fois-ci, un superréseau a été fabriqué sur un substrat d'InP. Ce superréseau comprend une succession de puits quantiques d' $\text{In}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{As}_{0.93}\text{P}_{0.07}$ entourés de barrières de potentiel $\text{InAs}_{0.21}\text{P}_{0.79}$. Leur position respective est parfaitement identifiable sur la figure 1.9,

puisque la première couche déposée sur le substrat d'InP correspond à la première barrière d'InAsP. Par conséquent, cette figure montre de manière surprenante que les zones à contraste les plus claires sont situées dans les régions des barrières de potentiel et non dans celles des puits. Ces variations de contraste sont confirmées par le profil du déplacement vertical de la pointe le long de la direction de croissance [001] et sont en désaccord avec le contraste attendu pour des barrières dont la bande interdite est égale à 1.11 eV et des puits dont la séparation entre l'état fondamental des électrons et celui des trous correspond à 0.93 eV.¹⁵ Les variations du contraste, observées sur la figure 1.9, ne peuvent donc pas s'expliquer par une différence de contribution électronique des deux matériaux au courant tunnel en raison de la différence de leur bande interdite.

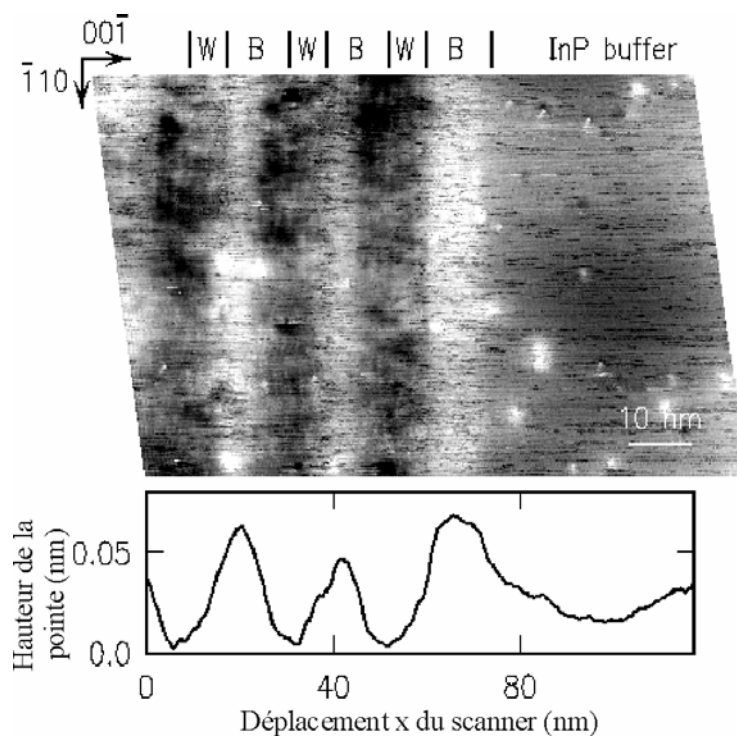


Fig. 1.9 : Image STM d'une face clivée (110) d'un superréseau constitué par une succession de barrières d' $\text{InAs}_{0.21}\text{P}_{0.79}$ et de puits d' $\text{In}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{As}_{0.93}\text{P}_{0.07}$, fabriqués sur un substrat d'InP. Les barrières ont pour épaisseur 11 nm et les puits 7 nm. Les variations du déplacement vertical de la pointe le long de la direction de croissance [001] montrent que l'échelle en gris sur l'image atteint 1.7 Å. Tension d'échantillon : +2.0 V.

Lorsque deux matériaux ne possèdent pas le même paramètre de maille et qu'une fine couche de l'un est emprisonnée dans l'autre, le premier subit des contraintes, qui peuvent devenir importantes en fonction de la différence des paramètres de maille. C'est par exemple le cas des superréseaux semi-conducteurs réalisés à partir de matériaux III-V, tels que des puits quantiques d'InGaAsP entourés de barrières de potentiel d'InGaAs, fabriqués sur un substrat d'InP. Dans cette structure, lorsque les puits contiennent 61% de gallium comme élément III et 93% d'arsenic comme élément V et les barrières 21% d'As contre 79 % de phosphore, les puits subissent une contrainte de 1.2 % en tension et les

¹⁵ C. Silfvenius, B. Stålnacke, G. Landgren, *J. Cryst. Growth* **170**, 122 (1997).

barrières une contrainte de 0.7% en compression.¹⁶ Par conséquent au moment du clivage, les contraintes relaxent et provoquent la déformation de la face clivée. Les éléments en compression ont tendance à se déformer hors de la surface alors que les éléments en tension donnent naissance à des dépressions. De telles déformations sont à l'origine de la différence de contraste observée Fig. 1.9. Les effets topographiques sont donc prédominants par rapport aux effets électroniques et conduisent à une inversion du contraste.

Une observation détaillée de la figure 1.9 montre cependant que les barrières ne sont pas brillantes sur toute leur épaisseur. Les barrières ont un contraste similaire à celui des puits pour les premiers plans atomiques déposés sur les puits. Un tel contraste n'est par contre pas visible dans le cas de la première barrière fabriquée sur le substrat d'InP. La figure 1.10 montre la même structure, mais cette fois-ci l'image topographique (Fig. 1.10(a)) est obtenue à polarisation négative. L'enregistrement simultané de l'image en conductance, qui dépend des propriétés électroniques des régions sondées, permet de positionner les interfaces entre les puits et les barrières. Cette image confirme que les barrières n'ont pas un contraste homogène. Quant à l'interface puits sur barrière, elle semble reconnaissable par la présence d'une rangée atomique claire sur l'image topographique.

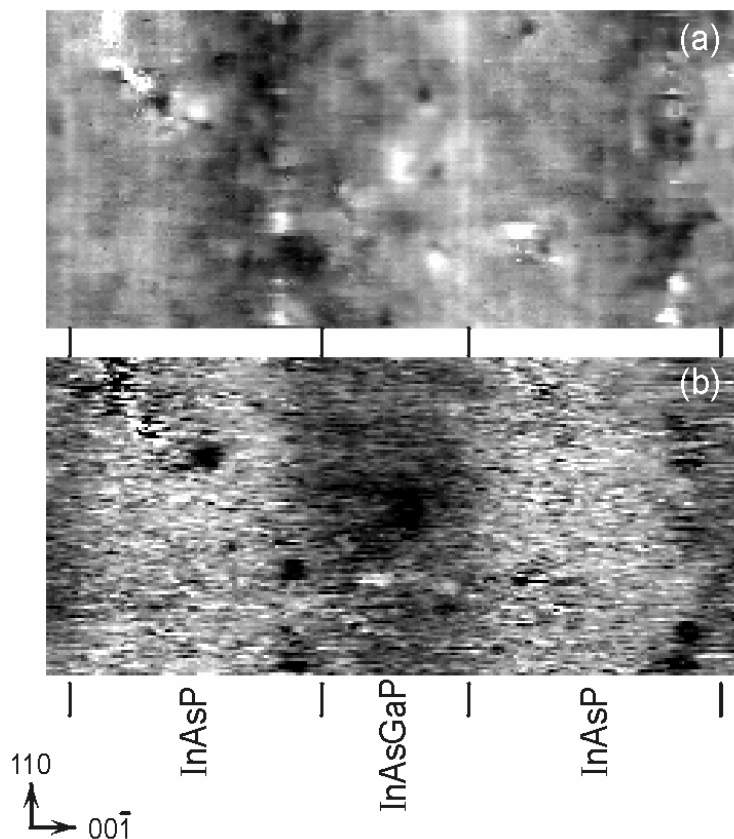


Fig. 1.10 : a) Image STM d'une face clivée (110) d'un superréseau constitué par une succession de barrières d' $\text{InAs}_{0.21}\text{P}_{0.79}$ et de puits d' $\text{In}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{As}_{0.93}\text{P}_{0.07}$, fabriqué sur un substrat d'InP. Les barrières ont pour épaisseur 11 nm et les puits 7 nm. Tension d'échantillon : -2.2 V b) Image de la conductance acquise simultanément avec l'image topographique. La position des interfaces est obtenue d'une part grâce à l'image en conductance et d'autre part, par les rangées atomiques les plus claires de l'image topographique qui sont séparées par 30 plans atomiques.

¹⁶ La contrainte est donnée par le rapport $(d-d_0)/d_0$, où d est le paramètre de maille du puits ou de la barrière et d_0 celui du substrat d'InP.

La figure 1.11a montre une image topographique plus grande contenant deux barrières séparées par un puits. La position des interfaces est donnée à nouveau par les rangées atomiques les plus claires comme dans le cas de la figure précédente. A partir de cette image à la résolution atomique, il est clair que le contraste dans une même barrière et dans un puits n'est pas homogène. Les premiers plans atomiques d'une barrière fabriquée sur un puits présentent un contraste sombre alors que le contraste devient clair pour les plans suivants. Le contraste des premiers plans des barrières qui ne correspond pas au contraste attendu peut s'expliquer par une variation de la composition de la barrière suite à l'interdiffusion des éléments du puits et de la barrière. De telles variations de la composition s'accompagnent par une modification locale des propriétés électroniques et doit donc pouvoir se caractériser par des mesures spectroscopiques.

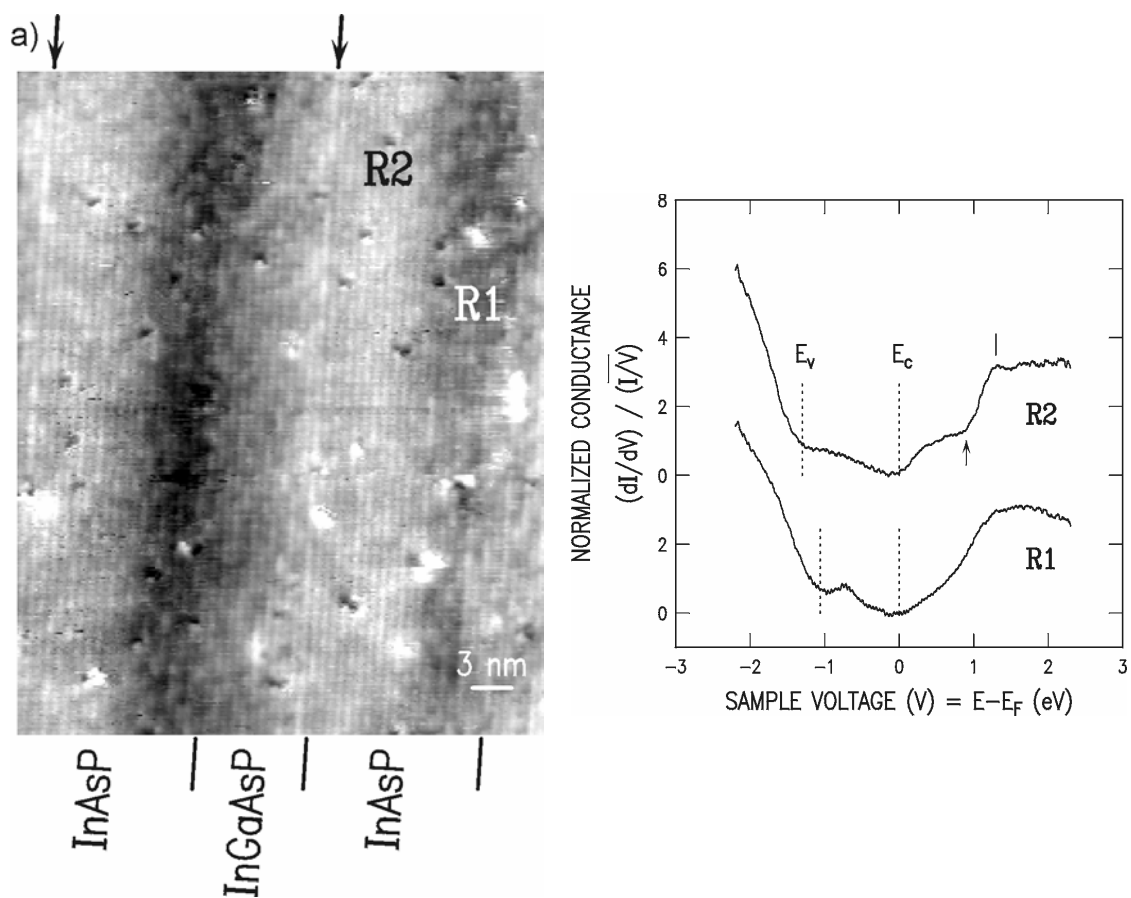


Fig. 1.11 : a) Image STM à la résolution atomique d'une face clivée (110) d'un superréseau constitué par une succession de barrières d' $\text{InAs}_{0.21}\text{P}_{0.79}$ et de puits d' $\text{In}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{As}_{0.93}\text{P}_{0.07}$, fabriqué sur un substrat d' InP . Tension d'échantillon : -2.2 V. Les rangées atomiques les plus claires, qui correspondent aux interfaces puits sur barrière, sont indiquées par une flèche verticale. b) Spectres de la conductivité normalisée obtenus dans les deux régions R1 et R2 d'une même barrière. Les bords de bande de conduction et de valence sont indiqués respectivement par E_C et E_V . Le contribution des états du bas de la vallée L est indiquée par une flèche, la position des états de surface associés aux atomes In par une trait vertical.

Au sein d'une même barrière, des mesures spectroscopiques ont par conséquent été obtenues dans les régions sombres (R1) et claires (R2). Les résultats sont présentés figure 1.11b et montrent des différences significatives de la largeur de la bande interdite et également des variations de la densité d'états en bande de conduction. La bande interdite dans la région R1 est égale à 1.05 ± 0.10 eV, alors que la bande interdite de la région R2 est égale à 1.30 ± 0.10 eV. La région R1 a donc une bande interdite comprise entre la valeur attendue de la bande interdite du puits et de la barrière, tandis que la région R2 a une bande interdite supérieure à la bande interdite de la barrière. Ces résultats sont en accord avec une modification de la composition des barrières. L'interdiffusion thermique des éléments As et P est connue¹⁷ ainsi que la ségrégation des éléments III.¹⁸ Par conséquent les zones sombres dans les barrières peuvent être associées à la présence importante de gallium, qui induit une diminution de la compression et donc un contraste plus sombre. Comme le gallium a pour effet d'accroître la largeur de la bande interdite, une faible augmentation de la concentration d'arsenic par rapport à une concentration attendue de 21% est fortement probable, car elle permet de compenser l'accroissement de la bande interdite. Ainsi une région comprenant 30% de Ga, 70% d'In, 35% d'As et 65% de P conduit à une région de paramètre de maille égal à celui des puits et une bande interdite égale à celle des barrières. Une telle composition est en bon accord avec les variations topographiques observées et les spectres mesurés. Une autre possibilité est également envisageable : une région contenant 35% de Ga, 65% d'In, 45% d'As et 55% de P donne le même paramètre de maille, mais une bande interdite plus faible.¹⁹

Par conséquent, l'acquisition à la fois des images topographiques avec des mesures spectroscopiques permet de caractériser non seulement les propriétés électroniques d'hétérostructures, mais aussi leurs propriétés structurales et ainsi de remonter à leur composition chimique. Bien qu'il ne soit pas possible de donner avec précision cette composition chimique, ces études STM donnent de manière qualitative les variations de compositions à l'échelle nanométrique. Comme les composants à hétérostructures ne cessent de voir leur taille diminuer et que la qualité des interfaces devient primordiale pour leur fonctionnement, cette connaissance est fondamentale pour améliorer les propriétés d'interface des hétérostructures.

¹⁷ A.R. Clawson, X.S. Jiang, P.K.L. Yu, *J. Cryst. Growth* **147**, 8 (1995).

¹⁸ O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, R. Bierwolf, M. Hohnstein, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2814 (1992).

¹⁹ B. Grandidier, R.M. Feenstra, C. Silfvenius, G. Landgren, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2251 (1999).

Chapitre 2

IMPURETES ET DEFAUTS DANS LES SEMI-CONDUCTEURS III-V

Le chapitre précédent a montré la capacité du STM à étudier les propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs III-V à l'échelle nanométrique tout en observant les surfaces de ces matériaux à l'échelle atomique. L'étude d'hétérostructures révèle que pour certaines d'entre elles, les couches épitaxiées sont désordonnées, notamment à proximité des interfaces. Outre le fait d'avoir une composition hétérogène, ces matériaux possèdent également des défauts, à commencer par des défauts ponctuels en surface, comme des lacunes par exemple, qui sont reconnaissables sur la figure 1.11. La modification électronique engendrée localement par des défauts ou des impuretés en surface ou à proximité de la surface doit par conséquent pouvoir être caractérisée par STM et conduire à leur identification. Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement aux accepteurs, qui font partie des impuretés, et aux antisites d'arsenic, qui correspondent à des défauts ponctuels, dans les semi-conducteurs III-V. Ces deux types d'éléments modifient les propriétés électriques des semi-conducteurs et leur action réciproque est analysée lorsqu'ils sont incorporés ensemble dans un même matériau.

2.1 Identification des dopants accepteurs dans GaAs

La figure 2.1 présente deux images STM, à la résolution atomique, de surfaces GaAs (110), obtenues suite au clivage de substrats GaAs. Ces images montrent des taches triangulaires superposées au réseau atomique. Les substrats étant clivés sous ultravide, la grande majorité des taches ne peut pas être associée à des adsorbats. Par conséquent, ces taches sont liées à la composition chimique du matériau. Comme leur concentration varie en fonction de la concentration des accepteurs dans le matériau et que leurs formes sont invariantes, quel que soit le type d'accepteur, ces taches triangulaires sont attribuées à une modification électronique locale induite par les accepteurs du matériau. Elles ne possèdent pas toutes la même amplitude. Une telle variation de l'amplitude suggère que les accepteurs à l'origine de ces protubérances appartiennent à des plans atomiques plus ou moins profonds par rapport à la surface.²⁰ En classant les protubérances en fonction de leur intensité et de leur symétrie sur la figure 2.1(a), cinq types de protubérances sont généralement observées et correspondent à l'appartenance des accepteurs à cinq plans différents à partir de la surface. Le décompte des accepteurs pour chaque plan permet d'obtenir une concentration des accepteurs en volume égale à $1.8 \pm 0.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, en bon accord avec la concentration donnée par le fabricant ($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

²⁰ J.F. Zheng, X. Liu, N. Newman, E.R. Weber, D.F. Ogletree, M. Salmeron, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1490 (1994).

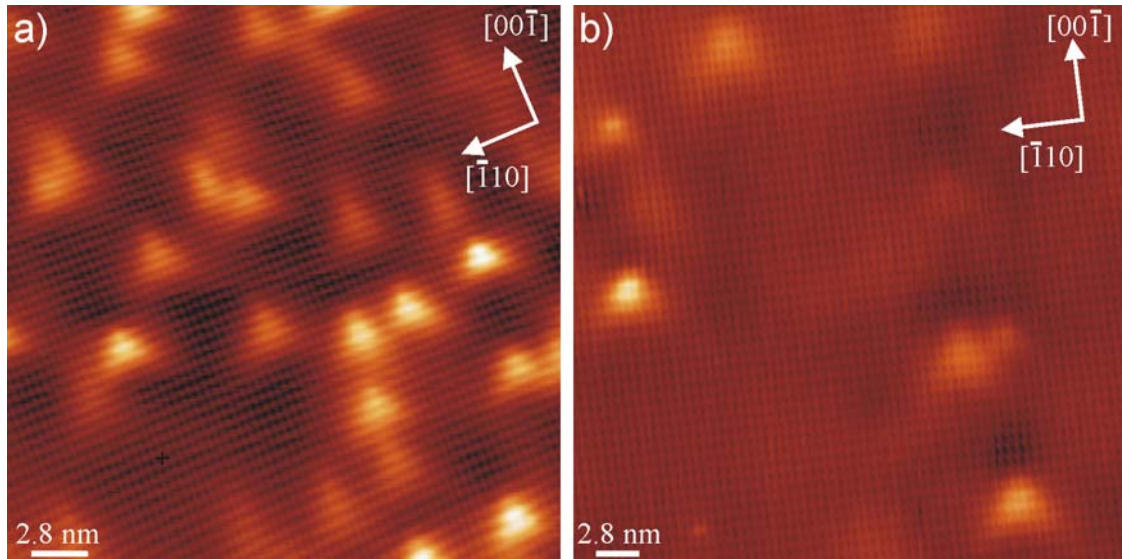


Fig. 2.1 : Images STM de faces clivées (110) de GaAs dopé de type p. a) Le substrat renferme $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ accepteurs Zn; l'image a été obtenue pour une tension d'échantillon de +1.70V à une température de 77 K. b) Le substrat renferme $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ accepteurs Be; l'image a été obtenue pour une tension d'échantillon de +1.65V à une température de 5 K.

L'accepteur ionisé possède une charge négative et induit par conséquent une modification du potentiel électrostatique localement. Dans un semi-conducteur, l'amplitude de cette variation dépend du nombre de porteurs de charge libres, qui écrantent la charge de l'accepteur. Ainsi, la charge de l'accepteur attire les trous de la bande de valence et repousse les électrons de la bande de conduction. Ces trous atténuent le potentiel induit par l'accepteur seul, qui devient un potentiel coulombien écranté. Pour des accepteurs situés à proximité de la surface, ce potentiel modifie le potentiel de surface du semi-conducteur. Comme une partie de la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon semi-conducteur se retrouve dans l'échantillon (cf chapitre 1), ce potentiel modifie la courbure des bandes de conduction et de valence localement et donc le nombre d'états qui participent au courant tunnel pour une bande donnée. On peut donc s'attendre à ce que la variation de contraste observée dans le cas d'une impureté change en fonction de la tension appliquée sur l'échantillon semi-conducteur, ce que confirment par exemple les images de la figure 2.2.

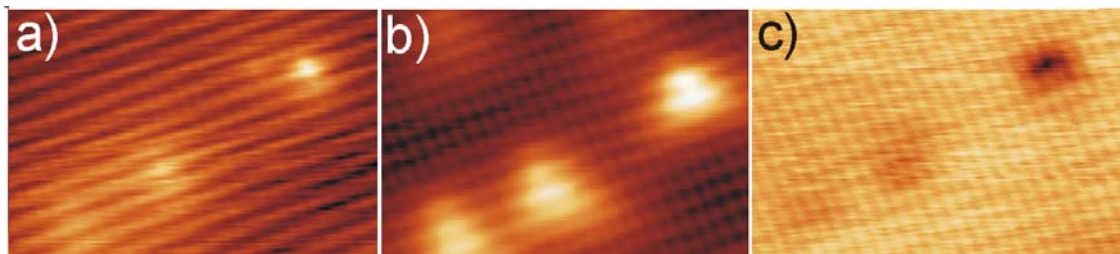


Fig. 2.2 : Images STM présentant la même région d'une face clivée (110) de GaAs dopé Zn, pour trois polarisations d'échantillon différentes : a) -1.8V, b) +1.7V, c) +2.5V.

En effet, à polarisation négative, la signature de l'accepteur correspond à une élévation (-1.8 V), alors qu'à polarisation positive élevée (+2.5V), elle se traduit par une dépression. La charge négative de l'accepteur ionisé induit une modification de la courbure des bandes. Celle-ci correspond à une augmentation locale de la densité d'états qui contribuent au courant tunnel à polarisation négative (transfert des électrons des états de la bande de valence vers les états de la pointe) et à une diminution locale de la densité d'états qui contribuent au courant tunnel à polarisation positive (transfert des électrons des états de la pointe vers les états vides de la bande de conduction). Enfin, à une polarisation de +1.7 V, ce sont principalement les états vides de la bande de valence qui participent au courant tunnel, puisque le niveau de Fermi se trouve en bord de bande de valence et la bande interdite du GaAs à 5K est égale à 1.52 eV. La forme triangulaire reflète directement un des états de l'accepteur, situé au-dessus du haut de la bande de valence.^{21,22}

Par conséquent, l'état de charge des impuretés peut être déduit des images STM, en observant ces impuretés à différentes tensions. Au premier ordre, les variations de contraste générées par celles-ci proviennent d'une modification de la courbure des bandes induite par un potentiel coulombien écranté. Les défauts ponctuels possèdent également des états de charge bien définis et les mêmes règles doivent donc s'appliquer pour ces éléments.

2.2 Identification de l'antisite d'arsenic

La croissance par épitaxie du GaAs à basse température nécessite des conditions particulières, notamment de travailler avec un excès d'arsenic, pour obtenir des films cristallins.^{23,24} Cet excès d'arsenic se retrouve incorporé au film sous forme de défauts ponctuels, qui modifient la contrainte du matériau. La substitution d'atomes de Ga par des atomes d'As provoque la formation d'un de ces défauts, communément appelé antisite d'arsenic. Pour des croissances à des températures comprises entre 200 et 250°C, la concentration en antisites d'arsenic se situe autour de 10^{20} cm^{-3} .²⁵

Comme dans le cas des accepteurs, une telle concentration rend facile l'étude de ce défaut en observant par STM une face clivée (110) d'une couche de GaAs déposée à basse température (BT) sur un substrat de GaAs. Une telle couche non dopée, ne contient a priori que des défauts associés à l'excès d'arsenic. Sur une face clivée, ils apparaissent sous la forme de protubérances, avec une forme particulière qui se distingue des accepteurs du paragraphe précédent.²⁶ Ces protubérances, dont la concentration est de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} , peuvent se classer en 4 catégories et ces catégories sont associées comme dans le cas des accepteurs à des défauts localisés à différentes profondeurs sous la surface. La symétrie des protubérances et leurs amplitudes permet de localiser le défaut sur un site gallium, en accord avec la position attendue pour un antisite d'arsenic.²⁶ Enfin,

²¹ A.M. Yakunin et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216806 (2004).

²² G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, J.P. Nys, D. Stiévenard, Ph. Ebert, *Phys. Rev. Lett.*, à paraître

²³ M.R. Melloch, N. Otsuka, J.M. Woodall, A.C. Warren, J.L. Freeouf, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1531 (1990).

²⁴ J.P. Ibbetson, R.P. Mirrin, UK. Mishra, A.C. Gossard, *J. Vac. Sci. Technol. B.* **12**, 1050 (1994).

²⁵ M. Kaminska, E.R. Weber, *Mat. Sci. Forum* **83-87**, 1033 (1992).

²⁶ R.M. Feenstra, J.M. Woodall, G.D. Pettit, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1176 (1993).

des simulations théoriques de la densité d'états d'antisites d'arsenic isolés sous la surface (110) ont donné des formes de protubérances similaires à celles observées expérimentalement.²⁷ Les antisites d'arsenic sous la surface (110) du GaAs-BT se caractérisent par conséquent en STM par une protubérance constituée d'un noyau central, entouré de 2 ou 4 satellites dans les directions $[112]$ et $[\bar{1}\bar{1}2]$, lorsque les états occupés dans la bande interdite ou juste sous le haut de la bande de valence sont sondés.

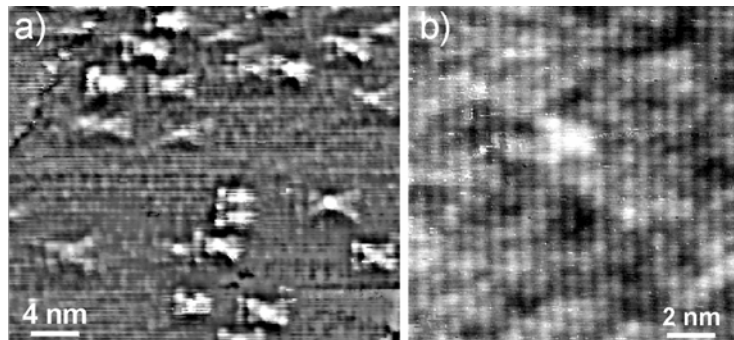


Fig. 2.3 : Images STM de faces clivées (110) d'InGaAs-BT qui montrent : a) une concentration importante de défauts caractérisés par un noyau central et des satellites (tension d'échantillon: -1.00 V), b) un défaut isolé à la résolution atomique (tension d'échantillon : -1.45 V).

Pour conserver la structure cristalline, la croissance d'autres semi-conducteurs III-V à basse température doit se faire dans des conditions similaires, avec une incorporation importante d'arsenic. Par suite, ces matériaux, tels que l'AlAs et l'InGaAs, doivent renfermer également des antisites d'arsenic en forte concentration. La figure 2.3 montre une face clivée (110) d'une couche d' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ fabriquée à une température de 240°C par épitaxie par jets moléculaires sur un substrat d'InP. Sur cette figure, à grande échelle, des protubérances sont clairement visibles et celles-ci possèdent bien un noyau central entouré de 2 ou 4 lobes clairs. L'observation des rangées atomiques sur la figure 2.3(b), donne une orientation des lobes identiques à ceux observés pour l'antisite dans GaAs-BT. Les protubérances de la figure 2.3 correspondent par conséquent à des antisites d'arsenic dans InGaAs-BT. En comptant les antisites sur la figure 2.3(a) de la même manière que les accepteurs dans le paragraphe précédent, la concentration des antisites s'élève à $(30 \pm 5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, en accord avec d'autres études de ce matériau réalisé à basse température.^{28,29} Cette concentration est plus faible que celle habituellement trouvée dans le GaAs-BT et semble indiquer que la substitution des atomes d'indium est plus difficile que la substitution des atomes de gallium par des atomes d'arsenic, hypothèse qui pour l'instant reste à valider.

²⁷ R.B. Capaz, K. Cho, J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1811 (1995).

²⁸ H. Künzel, J. Böttcher, R. Gibis, G. Urmann, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1347 (1992).

²⁹ J.P. Ibbetson, J.S. Speck, A.C. Gossard, U.K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2209 (1993).

La substitution d'un cation par un anion se traduit par l'apparition d'états localisés dans la bande interdite du matériau. Ces états correspondent à des niveaux donneurs, qui peuvent être chargés positivement, si les niveaux ne sont pas complètement occupés par des électrons. A température ambiante, ces états échangent des porteurs avec les bandes ou avec les états des antisites voisins si la concentration de ceux-ci est suffisamment importante. L'étude spectroscopique de l'antisite à température ambiante doit par conséquent se traduire par une différence de la variation de la densité d'états dans la bande interdite lorsque la pointe se trouve au-dessus d'un antisite ou à côté de l'antisite.

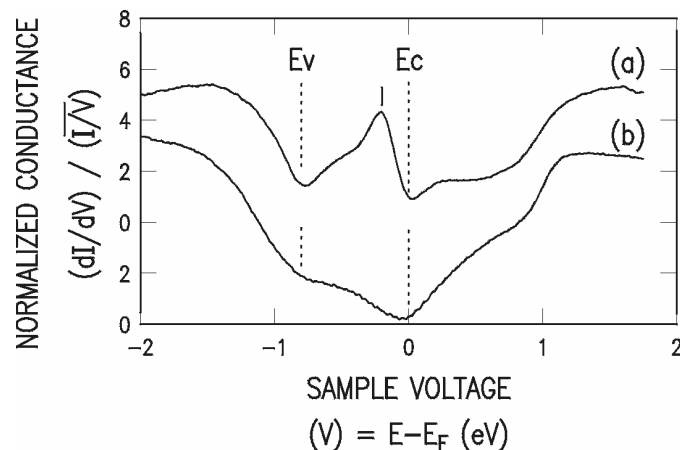


Fig. 2.4 : Spectres de la conductivité normalisée obtenue sur une face clivée (110) d'InGaAs-BT, en fonction de la position de la pointe : a) la pointe est positionnée sur un antisite d'arsenic, b) la pointe est positionnée à quelques nanomètres d'un antisite. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position du 0 volt. Les bords de bande de conduction et de valence sont indiqués respectivement par E_C et E_V . Sur le spectre a), le trait vertical indique un pic associé à un des niveaux donneurs de l'antisite dans InGaAs.

La figure 2.4 montre deux spectres mesurés sur une face clivée (110) d'InGaAs-BT. Ces deux spectres diffèrent uniquement par la position de la mesure sur la surface : le spectre (a) est obtenu au-dessus d'un antisite alors que le spectre (b) est mesuré entre les antisites. Avec une incertitude de ± 0.07 eV, ces deux spectres donnent une largeur identique de la bande interdite en accord avec la bande interdite théorique du matériau 0.75 eV. Le spectre (b) indique que le niveau de Fermi, donné par la position du zéro volt, se trouve juste au-dessus du bas de la bande de conduction. Pour ce spectre, le signal n'est pas nul dans la bande interdite et la variation observée ressemble fortement aux variations observées figure 1.5 pour des couches dopées de type n. Comme dans le cas des couches GaAs dopées n, nous attribuons l'augmentation du signal dans la bande interdite, à la participation au courant tunnel des états de la bande de conduction situés sous le niveau de Fermi. La formation d'une zone d'accumulation à polarisations négatives supérieures à -0.75 eV n'est pas surprenante vu la position du niveau de Fermi en bord de bande de conduction. Cette bosse se retrouve également sur le spectre (a), mais un nouveau pic apparaît à une énergie de -0.15 eV. Un niveau donneur a été observé

à une énergie de $E_C - 0.032$ eV,²⁸ et par analogie avec le GaAs-BT,³⁰ un second niveau donneur est attendu pour une énergie de $E_C - 0.23$ eV. Nous attribuons donc le pic du spectre (a) aux états de l'antisite dans la bande interdite. Sur ce spectre, le pic possède une largeur importante et le signal à zéro volt n'est pas nul. Cet élargissement du pic peut s'expliquer par un couplage électronique entre les états localisés associés aux antisites donnant naissance à une bande d'états, en raison de la forte concentration des antisites dans ce matériau.

2.3 Compensation des antisites d'arsenic par les accepteurs

L'incorporation d'antisites dans un matériau modifie ses propriétés puisque ces antisites agissent comme des pièges à porteurs. Par exemple, le temps de vie des porteurs libres photogénérés dans du GaAs-BT est fortement réduit par rapport au GaAs normal.³¹ La même tendance se retrouve pour l'InGaAs. Ceci suscite un vif intérêt pour fabriquer des composants optiques capables de travailler à hautes fréquences, puisque ce matériau permet d'émettre des photons à une longueur d'onde de 1.55 μm . Cependant, les temps de vie des porteurs photogénérés restent supérieurs à ceux du GaAs, probablement parce que la concentration en antisites est plus faible dans InGaAs-BT que dans GaAs-BT, mais aussi parce que le niveau de Fermi dans $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ -BT se trouve en bord de la bande de conduction, d'où une plus grande difficulté à ioniser les niveaux donneurs. Pour réduire ce temps de vie, il est donc souhaitable de ramener le niveau de Fermi du matériau vers la bande de valence. Une solution consiste à incorporer dans le matériau des niveaux accepteurs.³²

L'incorporation d'accepteurs dans le matériau peut être réalisée lors de la croissance à basse température en dopant l'InGaAs avec du Béryllium. Le premier paragraphe de ce chapitre a montré que les accepteurs possèdent une signature bien particulière en fonction de la tension, totalement différente de celle de l'antisite : alors qu'ils apparaissent sous la forme d'une protubérance à polarisation négative, la protubérance se transforme en une dépression quand les états vides loin du bas de la bande de conduction sont sondés. La figure 2.5 montre une face clivée (110) d'InGaAs-BT dopé p avec une concentration en Be de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Les dopants Be et les antisites As_{Ga} sont reconnaissables en imageant de manière simultanée les états vides et les états occupés du semi-conducteur : à tension négative, les antisites et les dopants se présentent sous la forme de protubérances, avec l'occurrence de satellites plus ou moins visibles pour les antisites ; à tension positive, les antisites continuent à apparaître sous forme de taches claires, alors que les accepteurs correspondent à des dépressions. Le décompte des accepteurs et antisites donne respectivement une concentration de $(2.1 \pm 0.2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour les premiers et de $(7.0 \pm 1.5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

³⁰ E.R. Weber, H. Ennen, U. Kaufman, J. Windscheif, J. Schneider, T. Wosinski, *J. Appl.Phys.* **53**, 6140 (1982).

³¹ E.S. Harmon, M.R. Melloch, J.M. Woodall, *Appl.Phys.Lett.* **63**, 2248 (1993).

³² B. Grandidier, H. Chen, R.M. Feenstra, D.T. McInturff, P.W. Juodawlkis, S.E. Ralph, *Appl.Phys.Lett.* **74**, 1439 (1999).

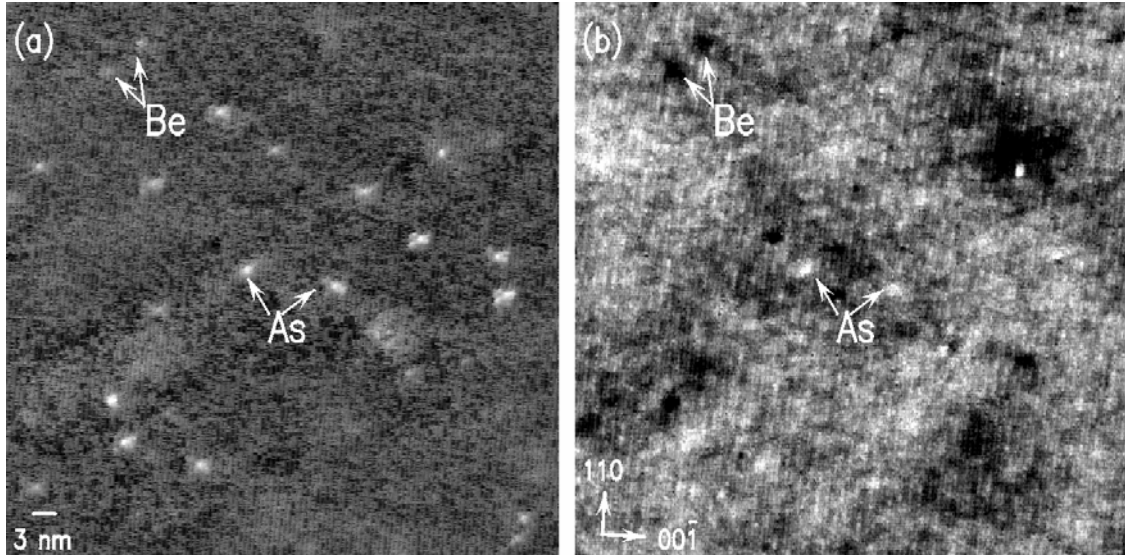


Fig. 2.5 : Images STM obtenues simultanément sur une face clivée (110) d'InGaAs-BT dopé Be pour deux polarisations d'échantillons : -1.45 V (a) et +1.25 V (b). L'échelle de gris s'étend sur 4.8Å (a) et 1.6Å (b). Les antisites et les accepteurs sont respectivement dénotés As et Be. La couche d' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As-BT}$ a été fabriquée à une température de 240°C, sur un substrat d'InP.

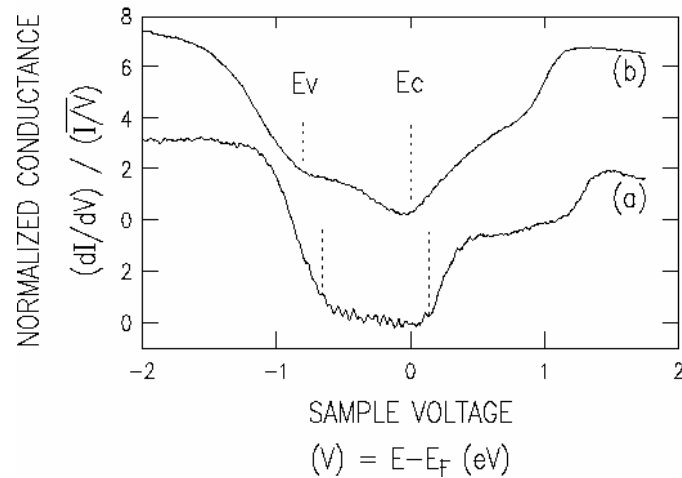


Fig. 2.6 : Spectres de la conductivité normalisée obtenue sur une face clivée (110) d'InGaAs-BT, non dopé (a) et dopé de type p (b). Les bords de bande de conduction et de valence sont indiqués respectivement par E_c et E_v . Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position du 0 volt et un décalage de ce niveau est observable entre les 2 spectres.

La mesure des spectres entre les accepteurs et les antisites d'une face (110) d'InGaAs-BT dopé p montre que le niveau de Fermi se trouve 0.07 ± 0.05 eV sous la bande de conduction (spectre (b), figure 2.6). Un décalage du niveau de Fermi de 130 meV vers la bande de valence est donc observé entre le matériau non dopé (spectre(a)) et celui dopé (spectre (b)). En outre, le signal dans la bande interdite du spectre (a) reste au niveau du seuil de détection. La zone d'accumulation en bande de conduction ne se forme pas pour

des tensions aussi faibles que dans le matériau non dopé, en accord avec une variation du niveau de Fermi vers la bande de valence. Ce décalage du niveau de Fermi correspond bien à une compensation électronique des antisites par les accepteurs.

Des mesures de temps de vie ont montré que celui-ci était réduit lorsque le matériau est dopé.³³ Comme les images STM ne montrent pas d'autres défauts ponctuels en concentration significative dans le matériau, cette réduction du temps de vie peut être associée à une augmentation du nombre de niveaux donneurs ionisés et donc à une augmentation du nombre de centres recombinants.

Alors que la compensation a un effet bénéfique dans le cas de l'InGaAs-BT pour des applications en optoélectronique, la présence d'antisites peut nuire aux propriétés d'autres matériaux. C'est le cas par exemple des semi-conducteurs III-V magnétiques dilués, qui, pour conserver une structure de type sulfure de zinc, doivent être réalisés à basse température. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent de la concentration en trous et pour augmenter la température de Curie du matériau, il est nécessaire d'avoir la plus forte concentration possible en trous.³⁴ Le GaMnAs fait partie de ces matériaux, les ions Mn se comportant comme des accepteurs.

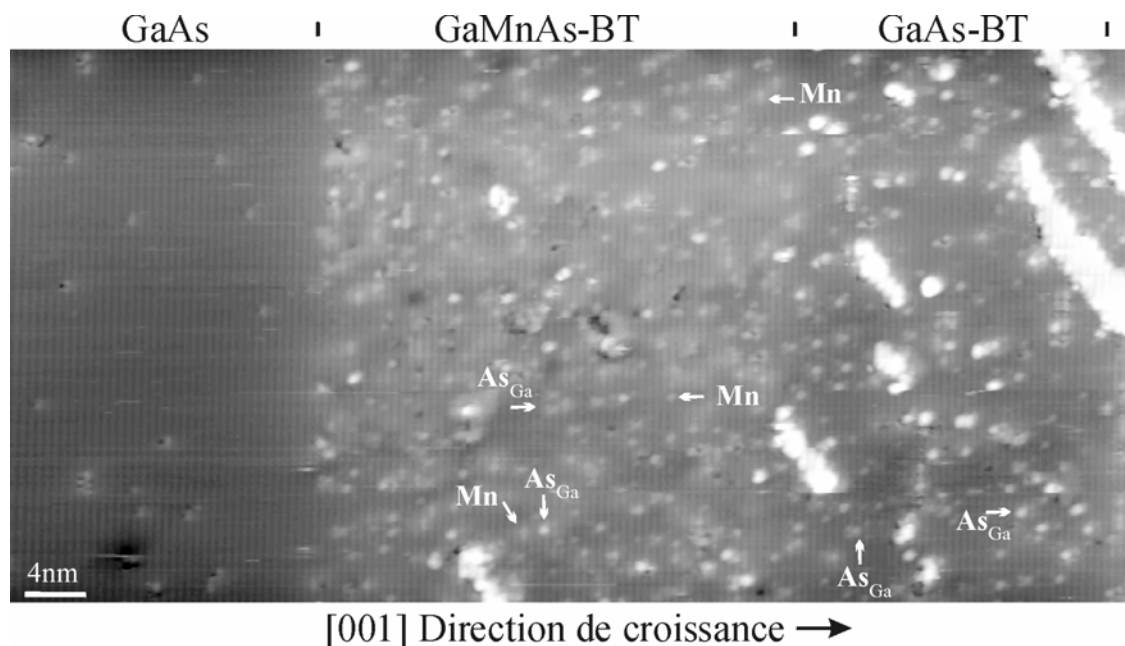


Fig. 2.7 : Image STM d'une face clivée (110), qui montre une structure épitaxiée comprenant trois couches, dont une couche de GaMnAs-BT et une couche de GaAs-BT. Les antisites et les accepteurs sont respectivement dénotés As_{Ga} et Mn. La couche de $Ga_{0.995}Mn_{0.005}As$ -BT a été fabriquée à une température de 250°C, sur un substrat de GaAs, dopé p légèrement. L'échelle de gris s'étend sur 2.5 Å et l'image a été obtenue pour une tension de -2.0 V et un courant de 80 pA.

³³ Y. Chen, S.S. Prabhu, S.E. Ralph, D.T. McInturff, *Appl.Phys.Lett.* **72**, 4062 (1996).

³⁴ Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).

La figure 2.7 montre une face clivée (110) d'une structure épitaxiée à basse température, qui comprend une couche de $\text{Ga}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{As-BT}$ et une couche de GaAs-BT . Dans la couche GaAs-BT , les antisites sont reconnaissables par leur noyau central et leurs satellites, similaires à ceux étudiés dans l' InGaAs-BT du paragraphe 2.2. La comparaison des taches claires de la couche GaMnAs-BT avec la couche de GaAs-BT montre que cette couche contient non seulement des taches claires, qui peuvent être assimilées à des accepteurs, mais également des taches identiques à celle des antisites d'arsenic. Le décompte des accepteurs et des antisites donne une plus forte concentration d'antisites que d'accepteurs dans la couche GaMnAs ($1.7 \pm 0.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ contre $0.7 \pm 0.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour les accepteurs). Par conséquent, la position du niveau de Fermi sera imposée par la forte concentration des donneurs associés aux antisites d'arsenic, ce que confirment les mesures spectroscopiques de la figure 2.8.

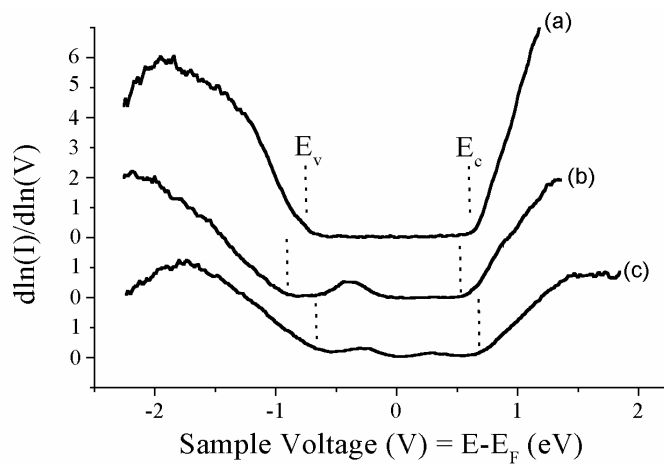


Fig. 2.8 : Spectres de la conductivité normalisée obtenus sur une face clivée (110) comprenant une couche GaAs non dopé (a), une couche GaAs-BT (b), une couche GaMnAs-BT (c). Les bords de bande de conduction et de valence sont indiqués respectivement par E_c et E_v .

En effet, la figure 2.8 montre les spectres de la conductivité normalisée obtenue sur les trois couches différentes : GaAs (a), GaAs-BT (b), GaMnAs-BT (c). Pour chacune des trois courbes, nous mesurons une bande interdite de $1.43 \pm 0.05 \text{ eV}$. Alors que le niveau de Fermi se trouve pratiquement au milieu de la bande interdite, celui-ci se décale vers la bande de conduction dans la couche GaAs-BT, puisque les niveaux donneurs profonds des antisites imposent la position du niveau de Fermi. En effet, en raison de la forte concentration des antisites dans la couche, une bande d'états associés aux niveaux donneurs des antisites apparaît dans la bande interdite. Le niveau de Fermi est positionné en haut de cette bande ; les antisites se trouvent dans un état de charge neutre. Lorsque la couche contient des accepteurs Mn, le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence, en accord avec l'incorporation d'accepteurs dans le matériau. Il entre dans la bande des états donneurs, laissant une partie des états vide. Ce décalage du niveau de Fermi est à l'origine de l'apparition de deux pics dans la bande interdite. Cependant, les accepteurs Mn ne parviennent pas à compenser les niveaux donneurs des antisites. Une concentration de 0.5 % de Mn n'est par conséquent pas suffisante pour abaisser le niveau de Fermi suffisamment proche de la bande de valence et donner au matériau une conductivité de type p, condition nécessaire à l'apparition du ferromagnétisme.

Cette concentration peut être cependant augmentée, mais au-delà de 7 à 8 %, la cristallinité du matériau se trouve modifiée et cette modification, notamment aux

interfaces des couches, fait perdre au GaMnAs son intérêt d'être compatible avec la microélectronique des semi-conducteurs III-V. D'autres méthodes d'incorporation des ions Mn dans GaAs sont donc à étudier pour éviter un mode de croissance à basse température qui génère une concentration trop importante d'antisites.

Chapitre 3

STRUCTURE ELECTRONIQUE D'OBJETS SEMI-CONDUCTEURS AUX DIMENSIONS REDUITES

Les propriétés électroniques des matériaux dépendent de leur composition chimique, mais également de leurs tailles. Si les objets fabriqués deviennent suffisamment petits, les électrons sont alors confinés et la densité d'états du matériau est modifiée. En considérant des objets aux géométries très simples, il est possible de calculer facilement les variations de la densité d'états et d'en déduire les propriétés électroniques et optiques du matériau. Cependant dans la réalité les structures semi-conductrices réalisées par diverses techniques de fabrication, telles que la synthèse colloïdale ou la croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE), donnent rarement des objets avec des géométries idéales. Par conséquent, il est nécessaire de caractériser individuellement ces objets pour mieux comprendre leurs propriétés et voir quels paramètres donnent lieu à des variations notables de ces propriétés par rapport à celles obtenues pour des objets idéaux.

Grâce à sa grande résolution, le microscope à effet tunnel offre la possibilité d'observer des objets de taille nanométrique. Les chapitres précédents ont montré qu'il donne également une mesure des variations de la densité d'états localement. Par conséquent son utilisation devrait permettre de relier les propriétés géométriques de nanostructures à leurs propriétés électroniques. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à deux types de nanostructures : d'une part des nanocristaux de PbSe qui permettent d'obtenir un fort confinement des électrons et des trous, et d'autre part, des îlots d'InAs enterrés dans du GaAs, qui sont observés dans un plan (110) après clivage du semi-conducteur. Le mode spectroscopique sert à caractériser la structure électronique des nanocristaux. Il permet également d'obtenir des cartographies dans le plan (110) du courant en fonction de la polarisation et d'accéder par conséquent aux fonctions d'onde des états électroniques de bande de conduction d'un îlot.

3.1 Densité d'états électroniques de nanocristaux de PbSe

Les nanocristaux possédant des tailles très petites et un très grand degré de symétries sont généralement comparés à des atomes artificiels, leurs structures spectrales en énergie étant similaires. A l'instar des atomes, il est alors intéressant de définir un rayon de Bohr pour ces nanocristaux, celui-ci correspondant à l'extension spatiale de l'état lié entre un électron et un trou, c'est-à-dire un exciton. Ces paires électron-trou interagissent avec la lumière et des transitions optiques importantes sont généralement obtenues pour des nanocristaux de petites tailles en raison de la discrétisation de la densité d'états dans ces objets aux dimensions réduites.

Les propriétés d'un matériau ne dépendent pas de la lumière lorsque celui-ci est peu éclairé, mais sous forte intensité lumineuse le matériau peut devenir non-linéaire. En outre, lorsque l'énergie des photons est en résonance avec les transitions optiques des

nanocristaux, un accroissement des non-linéarités est observé et donne à ces nanocristaux un grand intérêt pour des applications telles que des interrupteurs optiques. L'accroissement des effets optiques non-linéaires dépend du rapport entre le rayon de nanocristal R et le rayon de Bohr de l'exciton a_B pour le matériau avec lequel est réalisé le nanocristal. Plus ce rapport R/a_B est petit devant 1, plus l'effet est important. Ce régime est appelé régime de fort confinement et peut être obtenu avec des matériaux semi-conducteurs à faibles bandes interdites tels que PbSe et InSb. Les nanocristaux de PbSe présentent donc un intérêt important et une étude de la structure électronique de nanocristaux individuels est nécessaire pour bien comprendre l'influence de leur taille et de leur géométrie sur leur spectre électronique.

3.1.1 Synthèse et propriétés géométriques des nanocristaux

Généralement l'électrodéposition de PbSe sur une surface d'or (111), en utilisant une solution de $Pb(CH_3COO)_2$ et H_2SeO_3 , conduit à la formation de films minces,³⁵ mais lorsque la charge utilisée lors du dépôt est contrôlée, la croissance donne des nanocristaux dont la largeur est plus importante que l'épaisseur. La figure 3.1 montre une image STM de nanocristaux synthétisés par électrodéposition sur la surface d'or (111). Différents nanocristaux sont visibles et présentent une épaisseur très petite par rapport à leurs dimensions latérales.

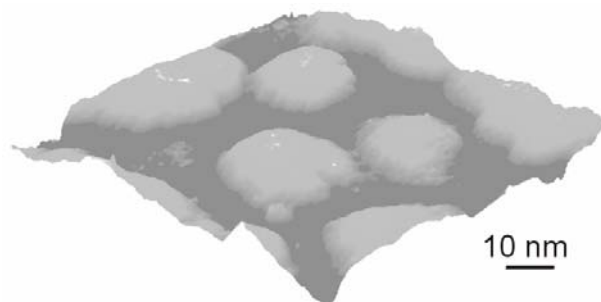


Fig. 3.1 : Image STM 3D de nanocristaux de PbSe déposés sur une surface d'or (111). L'échelle en gris s'étend de 0 (gris foncé) à 4 nm (blanc).

Lorsque la charge déposée est inférieure à 3.0 mC.cm^{-2} , la hauteur des nanocristaux varie entre 4 et 8 plans atomiques de PbSe, alors que les dimensions latérales s'étendent de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Les variations topographiques à la surface des nanocristaux sont généralement inférieures au paramètre de maille (6.1 \AA) et par conséquent les nanocristaux peuvent être considérés comme plats, comme l'illustre la figure 3.2. Dans le cas d'observations menées avec des pointes très fines, les bords des nanocristaux sont abrupts et les nanocristaux présentent la forme d'un parallélépipède aplati, en conformité avec la structure cristalline du NaCl.

³⁵ A.N. Molin, A. I. Dikumar, *Thin Solid Films* **265**, 3 (1995).

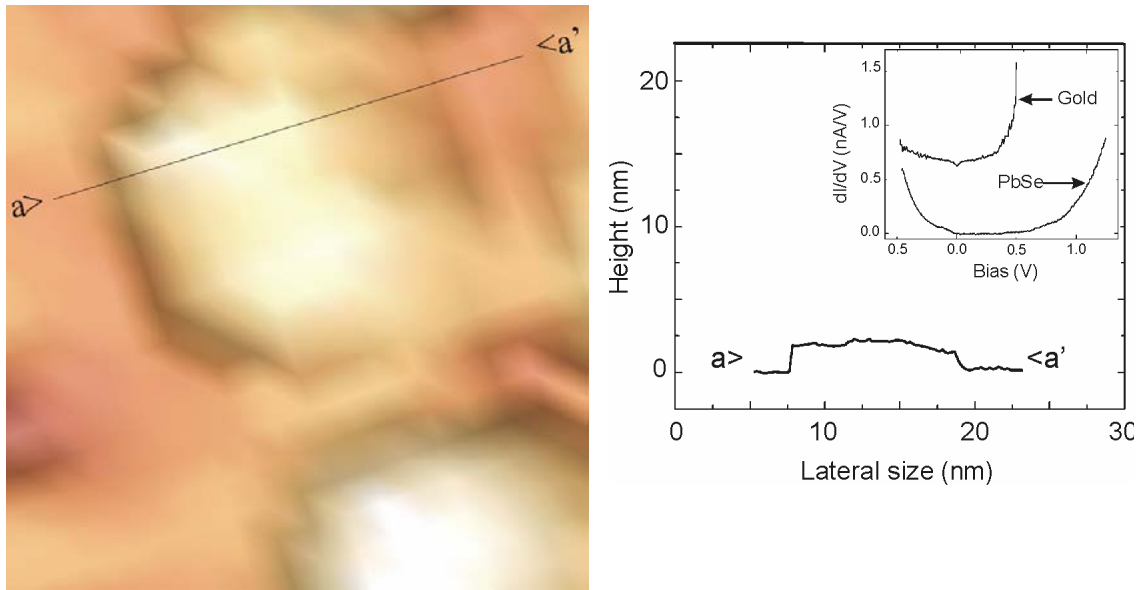


Fig. 3.2 : a) Image STM 3D de nanocristaux de PbSe déposés sur une surface d'or. Le nanocristal au centre de l'image a la forme d'un parallélépipède aplati et a pour côté 9 nm. L'image est obtenue à une température de 4.7 K, pour une polarisation de la surface de 800 mV et un courant tunnel de 180 pA. b) Profil du nanocristal obtenu à partir de l'image STM, qui montre la faible épaisseur du nanocristal par rapport à ses dimensions latérales. Des mesures spectroscopiques de la conductance obtenues autour du nanocristal et sur le nanocristal permettent de vérifier que le substrat correspond bien à l'or et donc de déterminer correctement la hauteur du nanocristal.

Comme les mesures STM permettent de déterminer précisément les hauteurs des nanocristaux, il est possible de sélectionner des nanocristaux avec des hauteurs h identiques et des tailles latérales L différentes. En considérant des nanocristaux avec des tailles latérales très proches de la hauteur, une densité d'états électroniques constituée d'états discrets devrait être observée, alors que pour des tailles latérales très grandes, un spectre composé d'une succession de marches est attendu. Aux tailles latérales intermédiaires, le calcul de la densité d'états pour un électron, de masse effective la moitié de la masse de l'électron, enfermé dans une boîte dont les parois correspondent à des barrières de potentiel infini, donne une fonction constituée par la superposition de marches d'escalier et de pics.³⁶

3.1.2 Structure électronique en fonction de la taille des nanocristaux

En positionnant la pointe STM au centre de nanocristaux isolés, les variations du courant I et de la conductance dI/dV sont enregistrées en fonction de la tension. A partir de ces mesures, la quantité $d\ln(I)/d\ln(V)$ est calculée et permet de remonter aux variations de la densité d'états en fonction des dimensions des nanocristaux sondés. Au cours de ces mesures, la conductance est obtenue en appliquant sur l'échantillon une modulation

³⁶ Z. Hens, B. Grandidier, G. Allan, C. Delerue, D. Stiévenard, D. Vanmaekelbergh, *Europhys. Lett.* **65**, 809 (2004).

d'amplitude 6 mV RMS et de fréquence 1kHz superposée à la rampe en tension. Dans le cas des nanocristaux les plus petits, la distance pointe-surface est maintenue constante pendant la mesure des spectres, car l'approche de la pointe engendre un déplacement plus ou moins important du nanocristal sous la pointe. Pour des nanocristaux plus grands, les spectres sont d'abord mesurés à distance pointe-surface constante, puis à distance pointe-surface variable, la pointe étant approchée de manière linéaire en fonction de la tension, lorsque celle-ci diminue en valeur absolue, puis rétractée lorsque celle-ci augmente. Une telle précaution permet ainsi de bien déterminer l'amplitude de la conductance dans la bande interdite et les variations des bords de bandes.

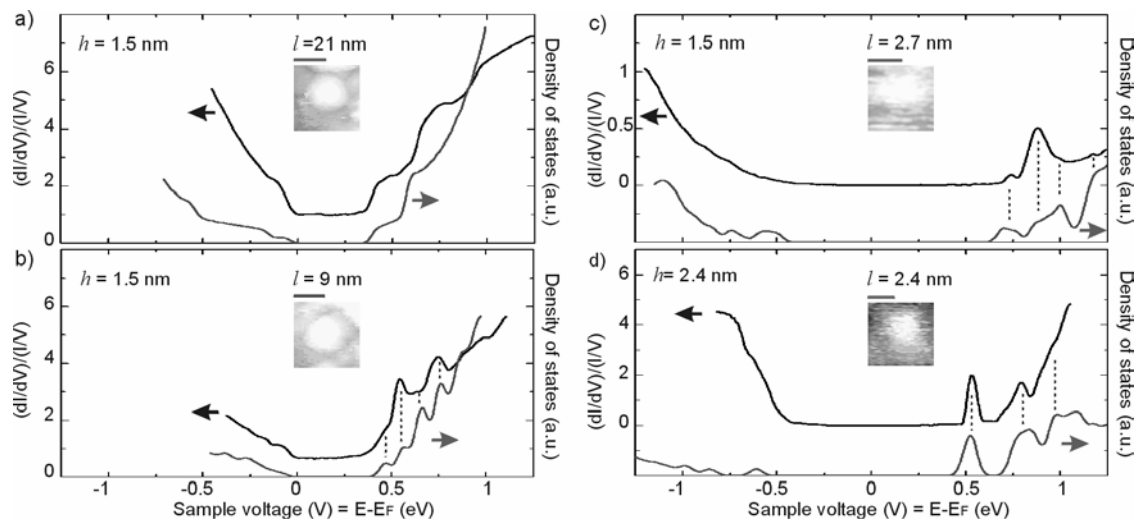


Fig. 3.3 : Variations expérimentales et théoriques de la densité d'états dans des nanocristaux de PbSe. Les courbes expérimentales sont mesurées à 4.7 K et sont tracées en noir, alors que les courbes théoriques apparaissent en gris. Pour chaque spectre, les dimensions des nanocristaux sont données et correspondent à des rapports largeur/hauteur respectivement a) 14, b) 6, c) 2 et d) 1. Pour une meilleure comparaison de la position des pics, des lignes pointillées verticales ont été tracées entre les pics mesurés et les pics calculés.

La figure 3.3 montre les quantités $d\ln(I)/d\ln(V)$ obtenues pour 4 nanocristaux différents. Parmi ces quatre nanocristaux, 3 possèdent la même hauteur, 1.5 nm, mais des dimensions latérales différentes comprises entre 21 nm et 2.7 nm. Le quatrième nanocristal est un peu plus haut, soit 2.4 nm, et a des dimensions latérales identiques à sa hauteur. Chaque spectre est obtenu en moyennant les courbes de la conductance et du courant. Cette moyenne correspond à l'acquisition de moins de 10 courbes pour certains spectres, mais elle peut cependant atteindre 150 courbes (exemple du spectre 3.3b), suivant le niveau de bruit de la jonction tunnel. Comme dans les paragraphes précédents, la position du niveau de Fermi est donnée par la position du zéro volt. A polarisation négative, le spectre montre les états de la bande de valence alors qu'à polarisation positive, ce sont les états de la bande de conduction qui sont visibles.

Dans le cas d'un nanocristal possédant des dimensions latérales beaucoup plus grandes que sa hauteur (rapport de 14 entre L et h), le spectre 3.3(a) montre que la bande de conduction est constituée d'une succession de 3 marches. Ces marches résultent du

confinement électronique suivant une direction, qui correspond ici à la hauteur du nanocristal, puisque cette dimension est 14 fois plus petite que les dimensions latérales. La largeur de la bande interdite, soit 0.45 eV, est également plus grande que la largeur théorique de la bande interdite du cristal, soit 0.15 eV à 4.2 K. Par conséquent, la densité électronique du nanocristal possède les propriétés électroniques d'un puits quantique. Lorsque la dimension du nanocristal est réduite, la largeur de la bande interdite augmente, passant de 0.5 à 1.10 eV pour des rapports L/h de 6 et 2 respectivement. Des pics apparaissent en bande de conduction et rendent la structure de la densité d'états plus complexe (Fig. 3.3(b) et (c)). Enfin, l'examen du nanocristal à la forme cubique révèle que le signal entre les deux premiers pics en bande de conduction est nul, démontrant que ce nanocristal a une densité électronique très proche de celle d'une boîte quantique, l'apparition d'états discrets résultant d'un confinement électronique dans les trois directions de l'espace. La comparaison des spectres 3.3(c) et (d) montre que la structure électronique de boîte quantique ne s'obtient pas uniquement par une réduction des dimensions de l'objet, mais dépend fortement de sa symétrie. Ainsi le nanocristal du spectre 3.3(d) possède une structure électronique plus proche de celle d'une boîte quantique que le nanocristal de la figure 3.3(c) alors qu'il est 1.26 fois plus volumineux.

La variation de la position du niveau de Fermi par rapport au haut de la bande de valence en fonction des dimensions des nanocristaux suggère en outre un transfert de charge du substrat métallique vers les nanocristaux de plus grandes tailles, en accord avec des mesures spectroscopiques effectuées sur des nanotubes de carbone déposés sur la même surface.³⁷ A polarisation positive, en raison de la courbure de bande induite par la pointe, des états vides de la bande de valence du nanocristal participe au courant tunnel et leur contribution donne ainsi un rapport $d\ln(I)/d\ln(V)$ de 1 pour le plus grand nanocristal et de 0.65 pour le nanocristal de hauteur 9 nm. L'élargissement de la bande interdite, lorsque les nanocristaux deviennent plus petits, conduit à une diminution de l'écrantage électrostatique, s'accompagnant d'un décalage de la position du niveau de Fermi vers le milieu de la bande interdite.

En conclusion, la sélection de nanocristaux avec des tailles précises permet de sonder les variations de la densité d'états d'un système semi-conducteur à 2 dimensions jusqu'au système semi-conducteur à 0 dimension sans passer par le système à 1 dimension. L'étude d'un large éventail de nanocristaux montre que la densité d'états en bande de conduction possède une structure bien plus complexe que celle des systèmes généralement traités en mécanique quantique. Pour pouvoir remonter théoriquement à ces structures des calculs en liaisons fortes peuvent être mis en œuvre.³⁸ Les résultats sont présentés figure 3.3 et correspondent aux courbes grises. Cependant, un désaccord existe en ce qui concerne les variations de la bande de valence, où les courbes expérimentales ne résolvent pas de pics pour les plus petits nanocristaux. Ce désaccord peut provenir de la décroissance importante de la probabilité de transmission en fonction de l'énergie, ce qui diminue fortement la sensibilité des mesures plus les états à sonder sont éloignés de l'énergie du vide du semi-conducteur.

³⁷ J.W.G. Wildoer, *et al.*, *Nature* **391**, 59 (1998).

³⁸ Y.M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **62**, 5109 (2000).

3.2 Fonction d'onde électronique dans des îlots d'InAs dans GaAs

La croissance de semi-conducteurs III-V qui possèdent un désaccord de maille important conduit généralement à la formation d'îlots. Lorsque le matériau semi-conducteur dans lequel est enterré l'îlot possède une bande interdite plus large que celle de l'îlot, les petites dimensions de l'îlot conduisent à un confinement dans les trois dimensions des porteurs et donne à l'îlot une structure électronique similaire à celles des atomes. C'est le cas de l'arséniure d'indium (InAs), lorsqu'il est déposé sur de l'arséniure de gallium (GaAs) puis recouvert avec ce matériau. L'obtention du spectre d'émission d'îlots individuels par des techniques de spectroscopies optiques montre bien le caractère 0D des îlots.^{39,40} A partir des transitions optiques, il est cependant difficile de remonter au spectre électronique. En outre les îlots souffrent d'une certaine dispersion en taille et en composition chimique, ce qui complique l'interprétation des mesures optiques.

De nombreux travaux théoriques ont montré l'importance de la contrainte et des fluctuations chimiques sur les densités de probabilité des porteurs dans l'îlot.^{41,42,43} L'observation simultanée des densités de probabilité et des propriétés structurales d'un îlot s'avère donc primordiale pour mieux comprendre leurs propriétés optiques et pour pouvoir utiliser à l'avenir ces îlots dans des applications telles que le transfert d'informations sécurisées. L'étude de faces clivées de structures semi-conductrices III-V par microscopie à effet tunnel apporte certains éléments de réponse sur les propriétés de ces îlots.

3.2.1 Origine du contraste observé par STM sur des îlots clivés

InAs possède un désaccord de maille de 7% avec GaAs et lorsque ce matériau est déposé sur une surface GaAs (100), la croissance d'InAs donne naissance à des îlots dès que l'épaisseur de la couche d'InAs dépasse 1.7 monocouche. La croissance de couches d'InAs séparées par des couches de GaAs de quelques dizaines de nanomètres conduit à un empilement des îlots dans la direction de croissance en raison de la contrainte générée par les îlots des couches inférieures. Cet empilement est parfaitement visible lors de l'observation d'une face clivée (110) comme le montre la figure 3.4. Sur cette image STM, les îlots apparaissent sous la forme de pyramides tronquées. La base de ces pyramides a pour longueur moyenne 20 nm et repose sur une couche de mouillage d'InGaAs. Les îlots sont séparés par des couches de GaAs et l'épaisseur de GaAs entre les couches de mouillage est d'environ 15 nm. Les îlots ont pour hauteur moyenne 4 nm.

Sur cette figure, les îlots présentent un contraste plus clair que les couches de GaAs. Comme cela a été montré au premier chapitre, des couches contraintes dans un matériau ont tendance à relaxer en surface suite au clivage du matériau. Par conséquent le clivage d'un échantillon de GaAs comprenant des îlots d'InAs en compression doit également

³⁹ J.Y. Marzin, J.-M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716 (1994).

⁴⁰ L. Landin, M.S. Miller, M.-E. Pistol, C.E. Pryor, L. Samuelson, *Science*, **280**, 262 (1998).

⁴¹ D. Bimberg et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1311 (1996).

⁴² J. Kim, L.-W. Wang, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, R9408 (1998).

⁴³ O. Stier, M. Grundmann, D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **59**, 5688 (1999).

conduire à une relaxation des îlots. Cette relaxation se traduit par une déformation convexe des îlots et donc un retrait de la pointe pour maintenir le courant tunnel constant.

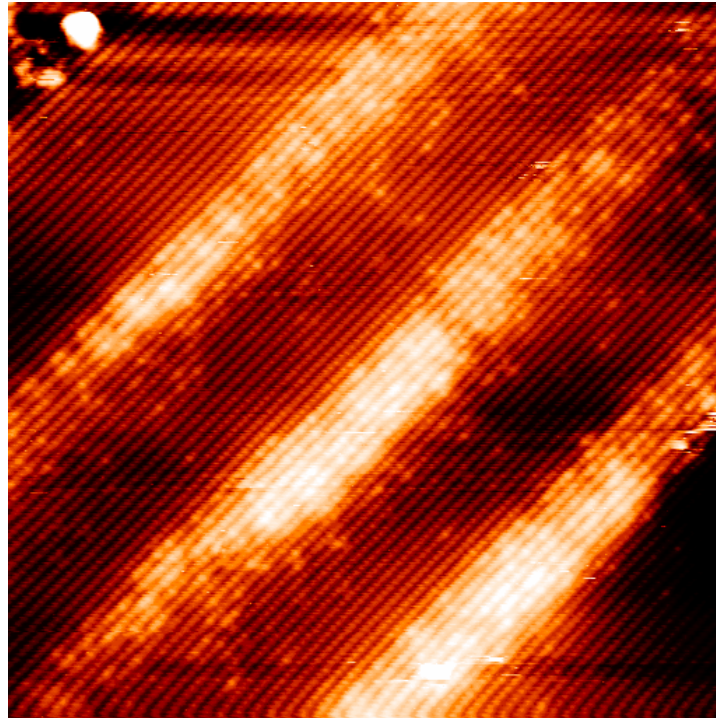


Fig. 3.4 : Image STM d'un échantillon, clivé selon la direction [110], qui comprend un empilement d'îlots d'InAs dans GaAs. Dimension de l'image : 35 nm x 35 nm. Polarisation de l'échantillon +1.86V, courant tunnel : 100 pA. Température du substrat : 300 K

Cependant InAs est un matériau à faible bande interdite : $E_g = 0.35$ eV. Bien que la bande interdite augmente sensiblement avec le confinement, la densité d'états qui participe au courant tunnel est supérieure à celle de GaAs pour des tensions correspondant au transfert d'électrons provenant d'états situés au bas de la bande de conduction de GaAs. Une densité d'états beaucoup plus importante pour InAs conduit dans ce cas à un courant tunnel plus important lorsque la pointe balaye les îlots et donc à un retrait de la pointe par rapport à la surface. Ce retrait de la pointe donne un contraste brillant sur l'image topographique. Ainsi le contraste brillant observé sur les îlots peut avoir deux origines : une origine structurale et une origine électronique. Pour bien comprendre la contribution de chaque effet en fonction de la polarisation de l'échantillon, il est nécessaire de développer des calculs théoriques dans le but de déterminer la relaxation de la contrainte dans les îlots lors du clivage de l'échantillon.

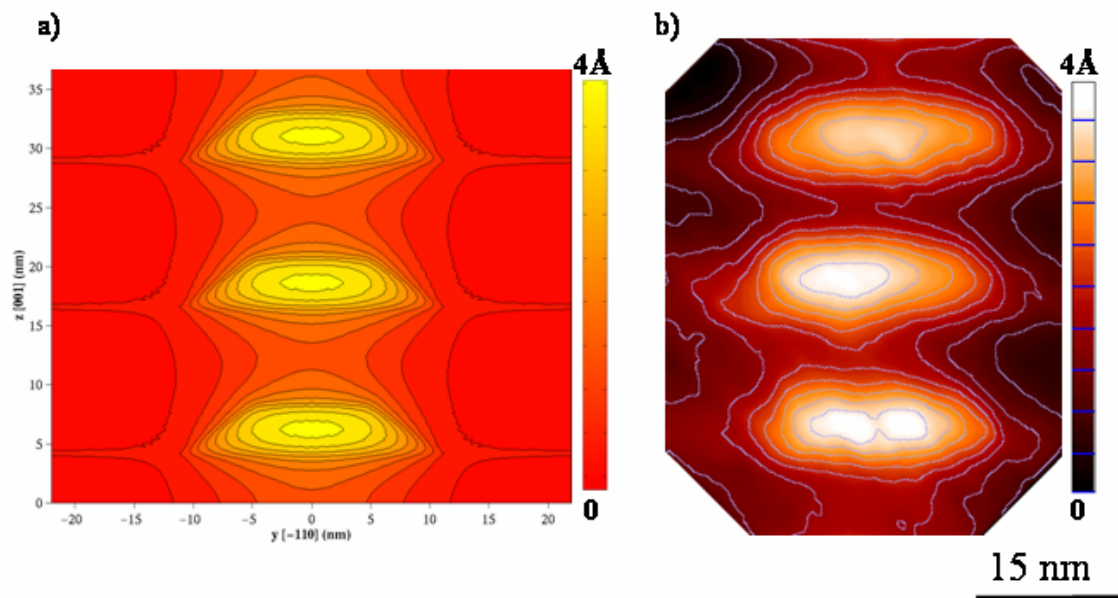


Fig. 3.5 : Relaxation de la contrainte de la surface (110) après clivage d'une structure contenant des îlots d'InAs auto-alignés dans GaAs : a) simulation théorique, b) image topographique obtenue par STM pour une tension d'échantillon de +1.86 V. L'échelle des couleurs est donnée à côté de chacune des images.

L'observation des îlots Fig. 3.4 montre que les îlots ont un sommet plat. Les îlots ont donc été modélisés comme des pyramides avec un sommet tronqué, par une méthode d'éléments finis. Ces pyramides ont pour hauteur 4 nm. Leurs bases ont pour côtés 20 nm et ces cotés sont parallèles aux directions cristallographiques [100] et [010]. Les flancs des pyramides sont des flancs {110}. Les pyramides reposent en outre sur une couche de mouillage d'épaisseur 0.4 nm. Leur clivage est réalisé le long de leur diagonale principale perpendiculairement à la direction [110]. La figure 3.5 montre la relaxation de l'îlot en dehors du plan de clivage. La variation de hauteur entre le centre d'un îlot et les couches de GaAs est égale à 4Å. Cette différence de hauteur est en accord avec la différence de hauteur trouvée expérimentalement lorsque des tensions supérieures à +1.86 volt sont utilisées. Par conséquent, pour de telles tensions, le contraste de l'image STM provient principalement de la relaxation de la contrainte et les effets électroniques peuvent être négligés.

Une preuve de la compression des îlots dans GaAs apparaît directement sur les images à forte résolution, telle que celle de la figure 3.4. En effet, il est possible de déterminer les distances inter-atomiques d dans la direction (001) et de comparer ces distances aux distances atomiques des deux matériaux ($d_{GaAs}=5.65 \text{ \AA}$ et $d_{InAs}=5.86 \text{ \AA}$). Les variations de la contrainte dans la direction de croissance, $\epsilon_{zz}=(d- d_{GaAs})/ d_{GaAs}$, sont présentées figure 3.6. Ces variations montrent clairement que l'îlot est en compression et que cette compression atteint 7%, avec une valeur moyenne proche de 5%.⁴⁴ Une telle contrainte est en accord avec un cœur d'îlot constitué d'InAs.

⁴⁴ B. Legrand, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 96 (1998).

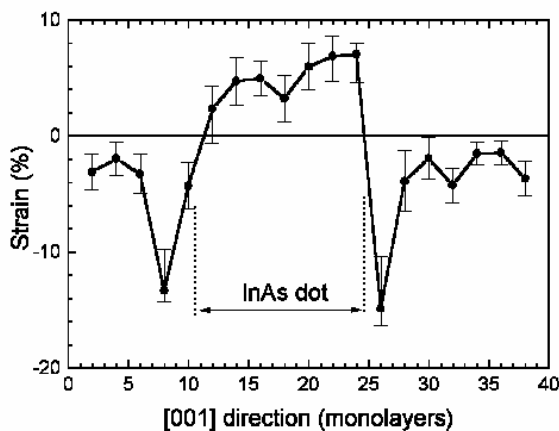


Fig. 3.6 : Déformation résultant de la relaxation de la contrainte à la surface d'un îlot clivé, le long de la direction [001], qui correspond à la direction de croissance des îlots. Les limites de l'îlot sont indiquées par les 2 lignes en pointillé.

3.2.2 Densité de probabilité électronique dans un îlot

Les mesures de la relaxation montrent que la pointe suit exactement les variations topographiques de la surface à polarisations positives élevées. La distance pointe surface reste donc la même quel que soit l'endroit où est positionnée la pointe, que ce soit au-dessus d'un îlot, de la couche de mouillage ou des couches de GaAs. Par conséquent, la probabilité de transmission ne varie pratiquement pas en fonction de la position de la pointe sur la surface et des mesures $I(V)$ réalisées au-dessus des îlots et sur le GaAs peuvent être comparées. Par suite, les variations observées sur le courant en boucle ouverte proviennent des variations de la densité d'états qui diffère fortement entre celle d'un îlot et celle de GaAs. En prenant de grandes précautions pour minimiser la dérive du scanner par rapport à la surface à température ambiante, il est possible d'acquérir des courbes $I(V)$ en chaque point d'une image contenant un îlot clivé et de former des images en courant pour chaque tension du spectre $I(V)$. Les variations spatiales du courant à une tension donnée reflètent alors les variations de la densité locale d'états en fonction de l'énergie.

De par leur taille, les îlots de la figure 3.4 possèdent plus de deux états liés dans la bande de conduction. En outre, l'état fondamental est séparé d'à peu près 100 meV du premier état excité. Par conséquent à température ambiante, la résolution spectrale correspondant à $4k_B T$ est suffisante pour observer des variations de la densité d'états en fonction de l'énergie à polarisation positive de l'échantillon. La figure 3.7 montre les résultats de mesures spectroscopiques obtenues dans GaAs et en plusieurs points d'un îlot le long de son axe principal. Ces mesures donnent une bande interdite de 1.44 eV pour GaAs, en accord avec la bande interdite de GaAs à température ambiante, et une séparation en énergie comprise entre 1.17 eV et 1.25 eV en fonction de l'îlot sondé, cette séparation étant mesurée au centre de l'îlot. Cette séparation est proche de la transition observée en photoluminescence, puisque une énergie de 1.12 eV a été trouvée, énergie plus basse, qui s'explique par le fait que les îlots observés par STM sont clivés, donc plus petits ce qui implique un confinement un peu supérieur.

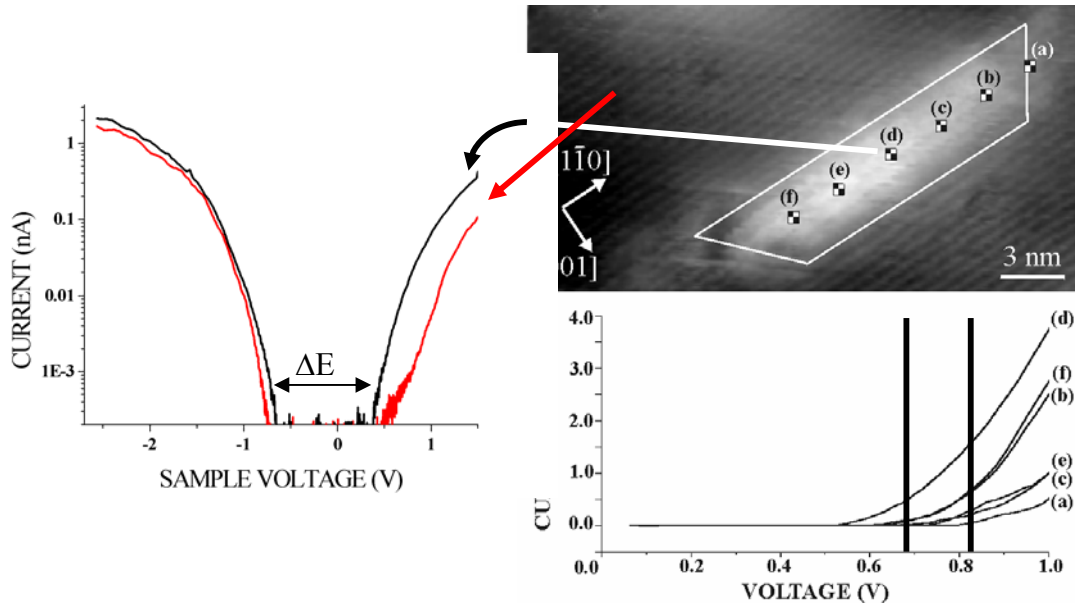


Fig. 3.7 : Mesure de caractéristiques I(V) acquises sur une face clivée contenant un îlot d'InAs entouré de GaAs. Le niveau de Fermi est donné par la position du zéro volt, les états de la bande de conduction s'observent à polarisation positive et ceux de la bande de valence à polarisation négative. La courbe en rouge correspond à un spectre obtenu sur GaAs, les courbes en noir à des spectres obtenus en différents points d'un îlot clivé d'InAs. L'image STM de l'îlot a été obtenue pour une tension de +2.15 V, tension suffisante pour pouvoir négliger les effets électroniques sur les variations de contraste observées. Les deux barres verticales correspondent aux deux tensions auxquelles ont été formées les images en courant de la figure 3.8.

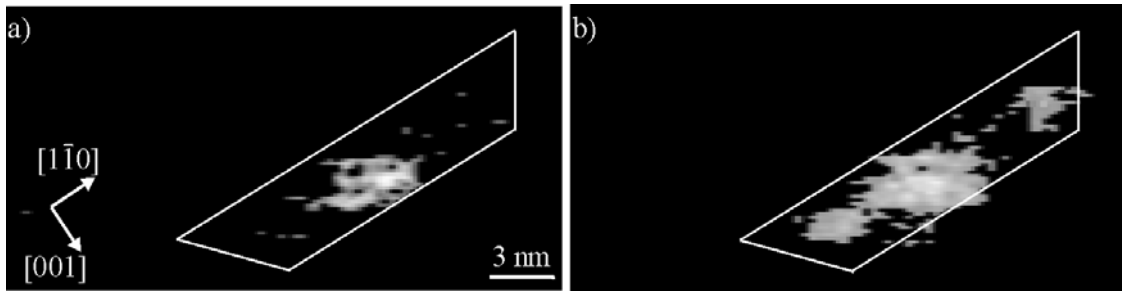


Fig. 3.8 : Images en courant obtenues sur l'îlot clivé de la figure 3.7 pour des tensions respectives de (a) +0.69 V et (b) +0.82. L'échelle du courant correspond à un courant inférieur à 0.01 pA pour la couleur noire et à des courants maxima de 0.8 pA (a) et 1.5 pA (b) pour la couleur blanche.

Les mesures effectuées le long de l'axe principal de l'îlot montrent des variations importantes de l'amplitude du courant pour une tension positive donnée. Ces variations semblent toutefois symétriques par rapport au centre de l'îlot. En enregistrant des courbes I(V) en chaque point de l'image et en affichant la valeur du courant spatialement pour une tension, il est possible de réaliser des images en courant de l'îlot, telles que celles présentées figure 3.8. Ainsi, dans le cas de l'îlot étudié Fig. 3.7, les images en courant à tension inférieure à + 0.63 V sont complètement sombres, alors qu'une tache claire

apparaît au centre de l'îlot pour une tension de +0.69 V (Fig. 3.8(a)). L'intensité de cette tache augmente avec la tension, jusqu'à ce que la tension atteigne +0.74 eV. A +0.82 V (Fig. 3.8(b)), deux nouvelles taches sont visibles de part et d'autre de la tache centrale. Leur intensité croît jusqu'à +0.9 V, tension à laquelle, le contraste dans l'îlot devient clair de manière uniforme.

Pour une tension donnée, seuls les états de la bande de conduction de l'îlot situés à des énergies comprises entre le niveau de Fermi de l'échantillon (échantillon non dopé) et celui de la pointe participent au courant tunnel. Les taches observées correspondent donc à l'amplitude des ondes stationnaires électroniques des états liés dans la bande de conduction de l'îlot. A une tension de +0.69 V, seul l'état fondamental contribue au courant tunnel et la tache est centrée sur l'îlot, en accord avec la symétrie d'une orbitale de type s. A +0.82 V, le niveau fondamental et le premier état excité participent au courant tunnel. Le premier est toujours à l'origine de la tache centrale, alors que le second donne naissance aux deux taches supplémentaires, en accord avec une orbitale de type p, dont les deux lobes se trouvent de part et d'autre du centre de l'îlot. A plus haute tension, la séparation des états devient trop faible pour résoudre la probabilité de présence des électrons des niveaux supérieurs. En outre, le clivage induit un puits de potentiel triangulaire en surface qui éloigne de la surface le maximum de la probabilité de présence du second état excité, car il favorise les maxima de probabilité de présence de deux premiers états à proximité de la surface. La décroissance exponentielle du courant en fonction de la distance rend donc la détection du second état excité plus difficile.

Cette technique pour imager la probabilité de présence électronique d'un état lié d'une structure semi-conductrice à dimension réduite, ouvre des perspectives intéressantes dans le cas par exemple d'îlots auto-alignés, séparés par une couche de GaAs très mince. En effet, l'intérêt est grand d'utiliser des îlots quantiques dans des composants laser, à la condition qu'ils puissent émettre à la longueur d'onde de 1.3 μm . Cette diminution de la longueur d'onde peut s'obtenir en couplant deux îlots d'InAs, pour réduire le confinement. Ce couplage électronique doit alors pouvoir s'observer par spectroscopie, la fonction d'onde du niveau fondamental étant délocalisée sur les deux îlots. Des premiers essais ont été réalisés sur des biplans d'îlots dont la croissance a été optimisée pour obtenir des îlots aux tailles similaires dans les deux plans, conditions nécessaires au couplage électronique. La figure 3.9 montre un biplan contenant deux couples d'îlots. La séparation entre les îlots correspond à 3 plans atomiques. Des images en courant de telles structures sont présentées figure 3.10 et rendent compte de l'apparition de deux taches claires dans chaque îlot, à la place d'une seule tache allongée, centrée sur la structure, signature d'un couplage électronique.⁴⁵ Ce résultat a été observé pour plusieurs couples d'îlots étudiés et reflète la grande difficulté à obtenir des îlots de taille identique. L'utilisation d'une variation du champ électrique dans la direction de croissance semble donc essentielle pour aligner les niveaux entre les deux îlots et ainsi coupler électroniquement ces îlots.

⁴⁵ A. Vasanelli, *Thèse de l'université de Paris VI : Transitions optiques interbandes et intrabandes dans les boîtes quantiques simples et couplées verticalement* (2002).

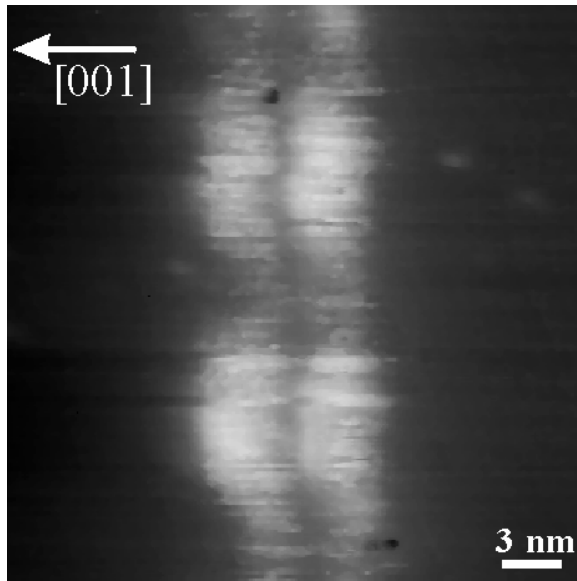


Fig. 3.9 : Image STM d'un biplan d'InAs clivé dans GaAs, contenant deux couples d'îlots. Le premier plan est obtenu pour un dépôt d'InAs de 2.3 monocouches, alors que le second correspond à un dépôt de 1.9 monocouche.

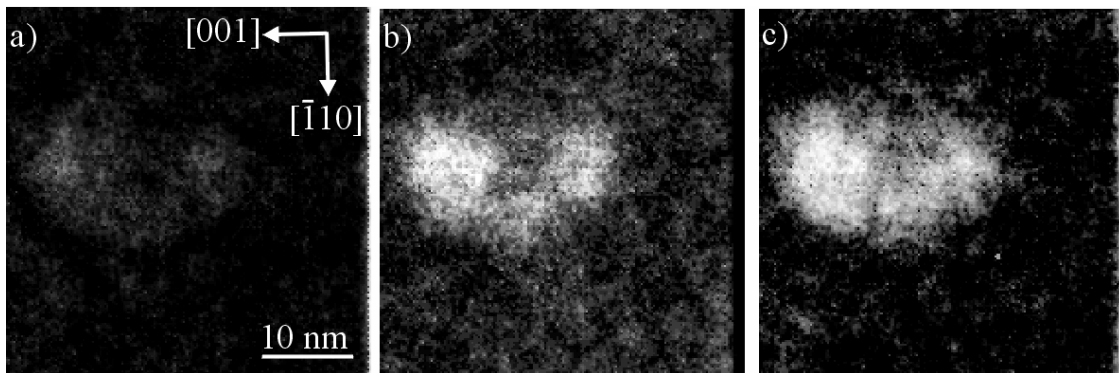


Fig. 3.10 : Images en courant obtenues sur un couple d'îlots clivé, tels que ceux montrés Fig. 3.9, pour des tensions respectives de (a) +0.28 V, (b) +0.32 et (c) +0.35 V. L'échelle du courant correspond à un courant inférieur à 0.01 pA pour la couleur noire et à des courants maxima de 0.4 pA (a), 2.0 pA (b) et 5.1 pA (c) pour la couleur blanche.

Chapitre 4

MOLECULES ORGANIQUES CONJUGUEES SUR SILICIUM

La réduction considérable des composants de circuits électroniques permet de fabriquer actuellement des éléments actifs ayant des tailles très proches des dimensions de molécules organiques complexes. Comme la structure électronique des molécules possède de grandes similarités avec la structure électronique d'un certain nombre d'éléments actifs, tels que les boîtes quantiques semi-conductrices, il semble aujourd'hui envisageable de remplacer certains éléments actifs par des molécules organiques. Le faible coût que représente la production de ces molécules et la reproductibilité quasi parfaite des molécules lors de leur synthèse tendent à favoriser l'émergence d'une électronique hybride basée en partie sur l'utilisation de molécules organiques, telle qu'elle existe déjà pour certaines diodes électroluminescentes.⁴⁶ La mise en œuvre d'un tel concept nécessite cependant de résoudre plusieurs problèmes, tels que le dépôt contrôlé des molécules sur une surface, leur interaction avec la surface, leur interaction avec les molécules voisines et leur connexion aux électrodes. A l'instar de la fabrication des composants électroniques semi-conducteurs où la compréhension des phénomènes de surface a joué un rôle clé dans la miniaturisation de ces composants, notre compréhension du rôle de la surface sur l'adsorption de molécules individuelles est primordiale pour concevoir des composants constitués en partie de molécules organiques.

En raison de la taille des molécules, le microscope à effet tunnel s'est révélé être l'outil idéal pour observer des molécules individuelles adsorbées sur une surface. De nombreuses études ont été menées sur des molécules adsorbées sur des surfaces métalliques pour comprendre l'interaction molécule-substrat⁴⁷ et les interactions intermoléculaires, basées sur la formation de liaisons hydrogène, par exemple.⁴⁸ Cependant, les surfaces métalliques étant peu réactives et l'énergie engagée dans ces interactions beaucoup plus faible que 25 meV, les molécules ont tendance à diffuser à température ambiante. Les observations par STM ont principalement été accomplies à des températures inférieures à l'azote liquide, donc dans des conditions de mesure assez éloignées des conditions normales de fonctionnement des composants électroniques. D'autre part, la microélectronique étant basée sur l'utilisation massive du silicium, il semble plus naturel d'étudier l'adsorption de molécules organiques sur ce substrat. Ce chapitre est donc consacré à l'étude de l'adsorption de molécules organiques complexes sur la surface silicium(100), qui est la surface de base utilisée par l'industrie microélectronique.

⁴⁶ S.R. Forrest, *Chem. Rev.* **97**, 1793 (1997).

⁴⁷ S.J. Stranick, M.M. Kamma, P.S. Weiss, *Science* **266**, 99 (1994); T.A. Jung, R.R. Schlittler, J.K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, *Science* **271**, 181 (1996).

⁴⁸ J.V. Barth, J. Weckeser, C. Cai, P. Günter, L. Bürgi, O. Jeandupeux, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 1230 (2000).

La reconstruction des surfaces de silicium lors de leur préparation leur confère une certaine réactivité, qui à l'air libre se traduit par leur oxydation rapide. Lors du dépôt des molécules sur la surface, cette réactivité ne conduit-elle pas à la réaction de certaines parties de la molécule avec la surface et par conséquent à la modification de sa structure électronique ? Quels types de liaisons chimiques sont envisageables entre les atomes de silicium et certains éléments des molécules ? Est-il possible de contrôler le mode d'adsorption des molécules à température ambiante de manière reproductible ? Pour tenter de répondre à ces interrogations, la microscopie à effet tunnel, qui est sensible aux variations de la densité électronique du système molécule-surface, est utilisée pour sonder l'interaction molécule-substrat silicium. La comparaison des résultats expérimentaux avec des calculs préliminaires et des mesures obtenues en spectroscopie de photoélectrons permet de poser les premiers jalons à l'ébauche de la fabrication de structures moléculaires sur silicium à grande échelle.

4.1 Structure et réactivité de la surface Si(100)

La réactivité de la surface Si(100) est profondément liée à sa géométrie et à sa structure électronique. Préparée sous ultraviolet en chauffant le substrat à haute température (1260°C) puis en le refroidissant lentement lorsque la température est comprise entre 900°C et 750°C,⁴⁹ la surface Si(100) se présente sous forme de terrasses constituées de rangées de paires d'atomes, ces rangées étant perpendiculaires d'une terrasse à l'autre. Les paires d'atomes sont liées en surface par une liaison σ et une liaison π , ce qui leur donne la configuration d'un dimère. Cependant la faiblesse de la liaison π est telle qu'elle permet aux atomes d'un dimère d'être inclinés l'un par rapport à l'autre. Cette dissymétrie est observable à température inférieure à 200 K (Fig. 4.1(a)), alors qu'à température ambiante, les fluctuations thermiques induisent une variation rapide de la position verticale des atomes du dimère et conduisent à l'observation d'une configuration symétrique en microscopie à effet tunnel (Fig. 4.1(b)), conférant à cette surface une reconstruction (2x1). La présence de liaisons π et leur orientation par rapport au substrat sont à l'origine de la réactivité de cette surface.

Pour mieux comprendre la nature des liaisons atomiques en surface, il est important de travailler à basses températures. La surface silicium (100) d'un substrat de type p, contenant une densité de défauts supérieure à quelques pour cents et imagée à 5K, montre la présence de trois reconstructions différentes, présentées figure 4.2 avec les modèles cristallographiques associés. Des calculs théoriques et les images STM de la surface dopée de type n ont montré que la phase la plus stable correspond à la reconstruction c(4x2), observée figure 4.2 (a) et (b).^{50,51} Les reconstructions p(2x2) (Fig. 4(c) et (d)) et p(2x1) asymétrique (Fig. 4(e) et (f)) sont moins stables, mais existent si les dimères sont manipulés en modifiant des conditions de contre-réaction ou dès que la surface contient des défauts, notamment des lacunes de silicium.^{51,52}

⁴⁹ K. Hata, T. Kimura, S. Ozawa, H. Shigekawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 1933 (2000).

⁵⁰ A. Ramstad, G. Brocks, and P.J. Kelly, *Phys. Rev. B* **51**, 14504 (1995).

⁵¹ K. Sagisaka, D. Fujita, G. Kido, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146103 (2003).

⁵² L. Perdigo, D. Deresmes, B. Grandidier, M. Dubois, C. Delerue, G. Allan D. Stiévenard, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216102 (2004).

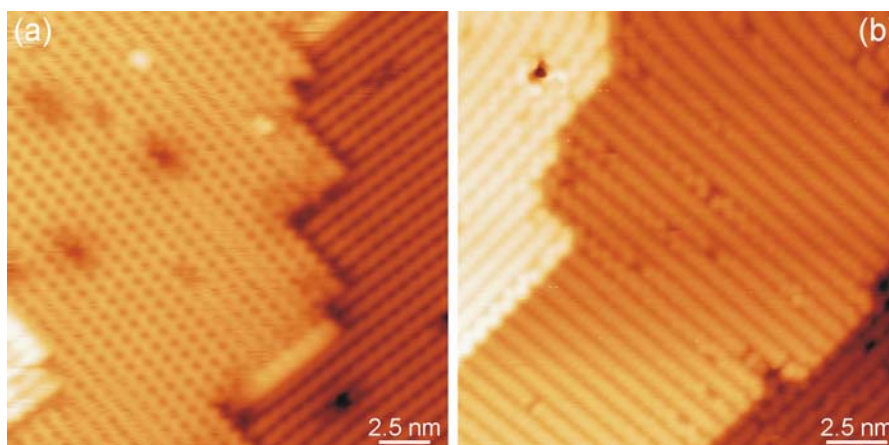


Fig. 4.1 : Images STM d'une surface Si(100) obtenues à 77 K (a) et à 300 K (b), acquises respectivement pour des tensions de +1.3 V et -2.0 V et un courant tunnel de 50 pA.

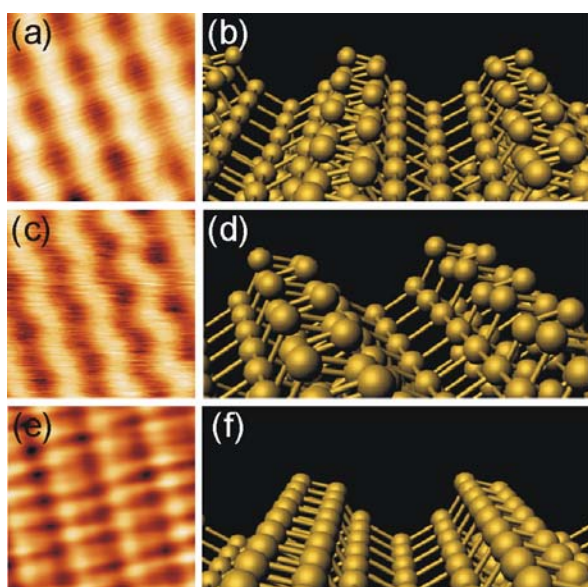


Fig. 4.2 : Reconstructions de la surface silicium (100) observées par STM à 5K et les structures cristallographiques associées. Les réarrangements atomiques en surface correspondent respectivement aux reconstructions c(4x2) en (a) et (b), p(2x2) en (c) et (d) et p(2x1) asymétrique en (e) et (f). Les images STM ont toutes pour dimension 3nm x 3nm et ont été acquises avec une tension et un courant respectifs de (a) +1.2 V, 0.8 nA; (c) +1.3 V, 1.0 nA; (e) +0.94 V, 0.5 nA.

La surface est par conséquent constituée de dimères inclinés et cette inclinaison confère à la surface d'être semi-conductrice. Ce résultat est confirmé par les mesures spectroscopiques. Quelle que soit la phase où sont mesurés les spectres, une bande interdite est apparente autour de zéro volt, figure 4.3. A polarisation négative, en haut de la bande de valence, un pic est visible et provient principalement des états occupés (π) du dimère. A polarisation positive, plusieurs pics sont observés jusqu'à une polarisation comprise entre +1V et +1.2 V. Ces pics sont d'une part associés aux états de surface vides (π^*) du dimère, mais également aux états induits par la pointe dans la zone d'accumulation formée par les états de la bande de valence situés au-dessus du niveau de Fermi.⁵² Les calculs théoriques de structure de bande indiquent que les états de surface

occupés (π) sont en résonance avec la bande de valence, alors que les états de surface vides (π^*) sont situés principalement dans la bande interdite, sous le bas de la bande de conduction.^{52,53} En outre, les premiers sont localisés sur l'atome le plus haut du dimère, alors que les seconds sont plutôt localisés sur l'atome le plus bas du dimère, à l'exception de la reconstruction $p(2\times 1)$ asymétrique, où les états de surface vides (π^*) sont pratiquement dégénérés et s'étendent sur la totalité du dimère. A température ambiante, cette asymétrie de la densité d'états persiste, malgré les fluctuations thermiques des dimères, et son existence est cruciale pour expliquer la réactivité de la surface Si(100).

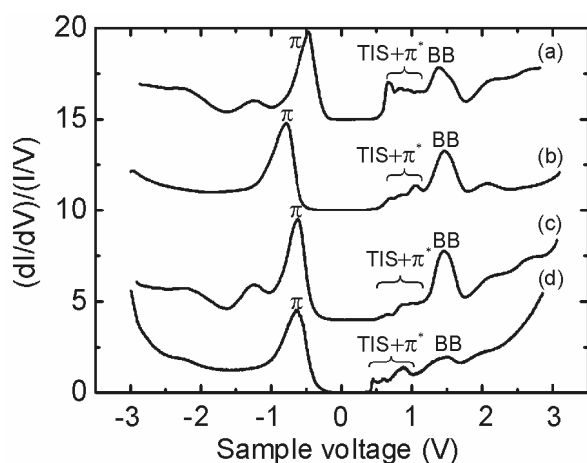


Fig. 4.3 : Spectre de la conductivité normalisée obtenue sur les phases $c(4\times 2)$ (a), $p(2\times 2)$ (b) et $p(2\times 1)$ (c),(d). Une pointe différente a été utilisée pour enregistrer le spectre (b). Les conditions de contre-réaction avant la mesure sont respectivement $-3.0\text{V} / 0.8\text{nA}$ (a), $-3.0\text{V} / 0.6\text{nA}$ (b), $-3.0\text{V} / 0.6\text{nA}$ (c), $-3.0\text{V} / 1\text{nA}$ (d). La position des pics associés aux états de surface occupés, inoccupés, et aux états provenant des liaisons atomiques avec les atomes du plan inférieur sont notés π , π^* , BB (Back Bond states). Les états de la zone d'accumulation en bande de valence, induits par la pointe sont notés TIS (Tip Induced States).

En chimie organique, il existe une classe de réactions chimiques connues sous le nom de réactions d'addition qui permettent de lier des molécules organiques insaturées entre elles et conduisent ainsi à la formation de nouvelles liaisons σ entre des atomes. Le fait que les atomes de silicium possèdent, comme le carbone, quatre électrons de valence, suggère que les dimères de silicium puissent également réagir avec des molécules organiques insaturées par réaction d'addition. Par exemple, en introduisant une certaine quantité d'éthylène sous ultraviolette en présence d'une surface Si(100) (2×1), il a été montré que des molécules d'éthylène réagissent de cette manière avec les dimères de silicium.⁵⁴ Ce type de réaction a depuis été vérifié par un nombre important d'autres molécules organiques⁵⁵ telles que le benzène,⁵⁶ le cyclopentène,⁵⁷ et également des molécules

⁵³ J. Northrup, *Phys. Rev. B* **47**, R10032 (1993).

⁵⁴ L. Li, C. Tindall, O. Takaoka, Y. Hasegawa, T. Sakurai, *Phys. Rev. B* **56**, 4648 (1997); H. Liu, R.J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7593 (1997); F. Matsui, H.W. Yeom, A. Imanishi, K. Isawa, I. Matsuda, T. Ohta, *Surf. Sci.* **401**, L413 (1998).

⁵⁵ R.J. Hamers, J.S. Hovis, C.M. Greenlief, D. Padowitz, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3879 (1999).

⁵⁶ B. Borovsky, M. Krueger, E. Ganz, *Phys. Rev. B* **57**, R4269 (1998); S. Gokhale, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **108**, 5554 (1998); G.P. Lopinski, T.M. Fortier, D.J. Moffatt, R.A. Wolkow, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 1037 (1998); G.P. Lopinski, D.J. Moffatt, R.A. Wolkow, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 305 (1998); G.P. Lopinski, R.A. Wolkow, D.J. Moffatt, *Surf. Sci.* **416**, L1107 (1998); M.J. Kong, A.V. Teplyakov, J.G. Lyubovitsky, S.F. Bent, *Surf. Sci.* **411**, 286 (1998); W.A. Hofer, A.J. Fisher, G.P. Lopinski, R.A. Wolkow, *Phys. Rev. B* **63**, 085314 (2001).

⁵⁷ R.J. Hamers, J. Hovis, S. Lee, H. Liu, J. Shan, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1489 (1997).

comportant des doubles liaisons N=N.⁵⁸ La réaction d'addition conduit à la création de deux nouvelles liaisons Si-C de type σ à partir des deux liaisons π . La molécule se chimisorbe alors parallèlement à la paire d'atomes Si, donnant au produit de la réaction la forme d'un pont (Fig. 4.4).

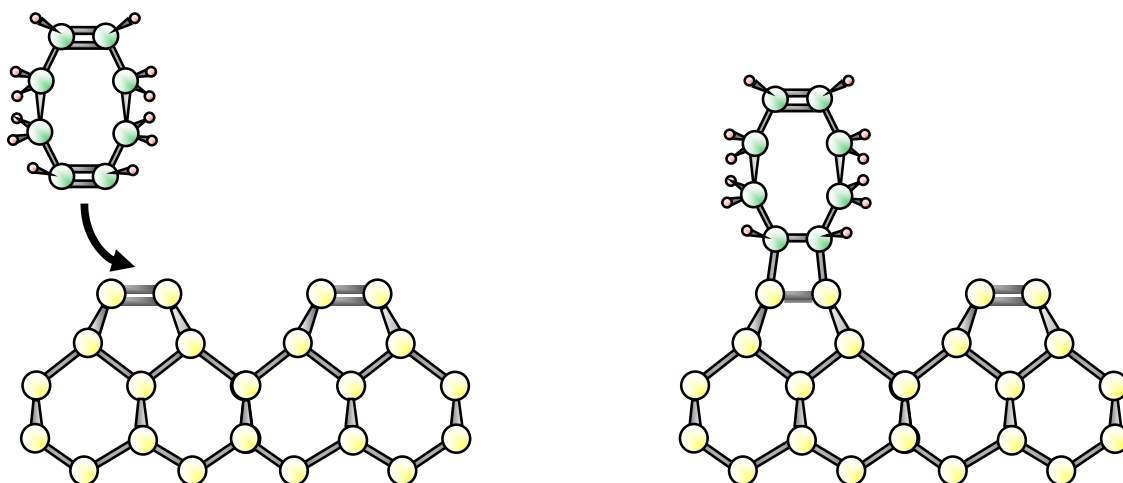


Fig. 4.4 : Réaction de cyclo-addition entre un dimère de la surface Si(100) (2x1) et une molécule organique insaturée, 1,5-cyclooctadiène. Le produit de la réaction a la structure d'un pont où deux atomes de carbone se retrouvent liés aux dimères par des liaisons covalentes Si-C.

Cependant, certaines molécules organiques insaturées ne réagissent pas par réaction de cyclo-addition [2+2], mais se chimisorbent entre deux rangées de dimères en se liant à deux atomes de silicium de deux dimères adjacents.^{59,60} Le produit de la réaction mis en jeu suggère que la réaction d'addition est de type [1+2+1], respectant ainsi les règles de Woodward-Hoffmann, qui stipulent qu'une réaction d'addition [2+2] entre une molécule d'éthylène et un dimère silicium est interdite en chimie organique, si le dimère est symétrique. La réaction entre les molécules organiques et la surface de silicium se déroule par conséquent en deux temps, en formant tout d'abord un intermédiaire diradicalaire, en raison de l'inhomogénéité de la densité de charge sur le dimère.

Jusqu'à présent les molécules étudiées sont généralement des molécules comportant peu d'atomes, introduites facilement sous forme gazeuse en ultravide. Leur taille est très réduite et leur structure chimique est trop simple pour qu'elles puissent avoir des fonctions intéressantes dans la fabrication d'un composant électronique, outre le rôle de passiver la surface semi-conductrice. Il semble donc important de caractériser l'adsorption de molécules plus complexes qui, grâce à une synthèse chimique précise, offrent l'avantage d'avoir des propriétés électroniques ou optiques intéressantes, telles qu'une délocalisation électronique importante ou un changement de conformation sous excitation optique.

⁵⁸ M. Ellison, J.S. Hovis, H. Liu, R.J. Hamers, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8510 (1998).

⁵⁹ T. Bitzer, T. Rada, N.V. Richardson, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4535 (2001).

⁶⁰ A. Bilić, J.R. Reimers, W.A. Hofer, N.S. Hush, *Chem. Phys. Lett.* **385**, 341 (2004).

4.2 Caractérisation des états d'adsorption de molécules organiques complexes

Pour étudier l'adsorption de molécules organiques complexes sur la surface Si(100) (2x1), le choix des molécules s'est porté sur des oligomères conjugués, la conjugaison ayant pour origine un système d'électrons π délocalisés sur un nombre plus ou moins important d'unités récurrentes au sein de la molécule. Ce type de structure confère à la molécule un spectre électronique dont la séparation entre les orbitales moléculaires occupées et les orbitales moléculaires vides les plus proches est de l'ordre de grandeur de la bande interdite des semi-conducteurs (entre 1 et 3 eV).

Trois systèmes conjugués ont été principalement étudiés :

- le premier fait partie de la famille des oligothiénylvinylènes (nTV), qui sont des chaînes conjuguées linéaires constituées par une alternance de noyaux de thiophène et de double liaisons C=C.⁶¹ En raison de la difficulté à synthétiser des chaînes comprenant plusieurs cycles, les noyaux de thiophène sont substitués aux positions β par des chaînes hexyles. Vu la masse de ces molécules, ces oligomères sont déposés sur la surface silicium par sublimation. Pour des molécules comprenant plus de quatre noyaux de thiophène, il semble que la sublimation conduise à la rupture de certaines parties de la chaîne et les études en ultravide se sont limitées à la molécule 4TV, dont la structure chimique est représentée figure 4.5(a). Cette molécule est constituée de quatre noyaux de thiophène séparés par trois doubles liaisons C=C. Sa sublimation en ultravide est réalisée à une température de 150°C. D'une extrémité à l'autre de la chaîne principale, la molécule mesure 2.2 nm;
- la seconde molécule est une molécule dérivée des oligothiénylvinylènes et possède une symétrie ternaire.⁶² Elle est constituée d'un noyau central de benzène et de trois chaînes dithiénylvinylènes (DTE), comme l'illustre la figure 4.5(b). Contrairement à la molécule 4TV, les noyaux de thiophènes ne sont pas substitués dans ce cas par des chaînes hexyles. La molécule C_{3h}-DTE se sublime pour une température de 305°C et les trois chaînes linéaires mesurent chacune 1.08 nm;
- la troisième molécule est la molécule PTCDA (3,4,9,10-pérylène-tetracarboxylic-dianhydride), connue pour sa grande stabilité thermique et sa capacité à former des films minces cristallins en épitaxie par jets moléculaires de molécules organiques.⁴⁶ Elle est constituée d'un noyau pérylène et de deux groupements anhydrides. La distance entre les atomes d'oxygène est égale à 1.41 nm dans le sens de la longueur de la molécule (Fig. 4.5(c)).

⁶¹ Ces molécules sont fabriquées à l'université d'Angers, au Laboratoire d'Ingénierie et Matériaux Organiques ; J. Roncali, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 147 (2000).

⁶² C. Martineau, *Nanostructures conjuguées dérivées du thiophène et du fullerène C60*, Thèse de doctorat, oct. 2001, Université d'Angers.

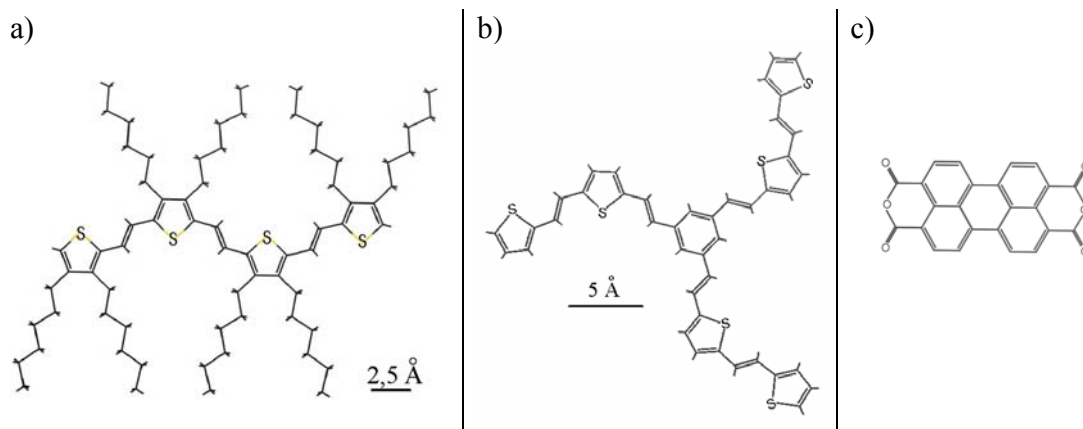


Fig. 4.5 : Structure chimique des molécules 4TV (a), C_{3h}-DTE (b), PTCDA (c).

Ces molécules sont sublimées sous ultravide et déposées sur la surface Si(100)-2x1, maintenue à température ambiante. Pour étudier les états d'adsorption des molécules, le taux de couverture est généralement faible, inférieure à 0.1 monocouche. Après la phase de sublimation les surfaces sont directement transférées de la chambre de préparation à la chambre STM pour être imagées. Comme cela a été montré aux chapitres précédents, le courant tunnel, mesuré au-dessus d'une surface de silicium, est déterminé en intégrant par rapport à l'énergie le produit de convolution entre la densité d'états de la surface et la probabilité de transmission de la barrière de potentiel pour tous les états compris entre le niveau de Fermi de la pointe et le niveau de Fermi de la surface. Lorsqu'une molécule se trouve adsorbée sur la surface, la densité d'états et la probabilité de transmission se trouvent modifiées. Par conséquent l'asservissement du courant tunnel pendant le balayage de la pointe au-dessus d'une surface sur laquelle sont adsorbées des molécules conduit à des variations du contraste et donc à la possibilité d'observer des molécules de manière individuelle. A titre d'exemple, la figure 4.6(a) montre une surface Si(100)-(2x1) après sublimation des molécules 4TV. Les rangées de dimères silicium sont visibles et sont parallèles à une des diagonales de l'image. Sur la surface, de nombreuses taches blanches sont clairement visibles. Ces taches ont une forme allongée et mesurent 2.5 ± 3 nm suivant l'axe principal de la tache. Cette dimension est proche de la longueur théorique de la molécule 4TV et comme les chaînes hexyles sont bien plus petites (0.9 nm), nous attribuons ces taches à l'enchaînement des thiophènes et des doubles liaisons C=C.⁶³

⁶³ B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, C. Krzeminski, C. Delerue, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali, Surf. Sci. **473**, 1 (2000).

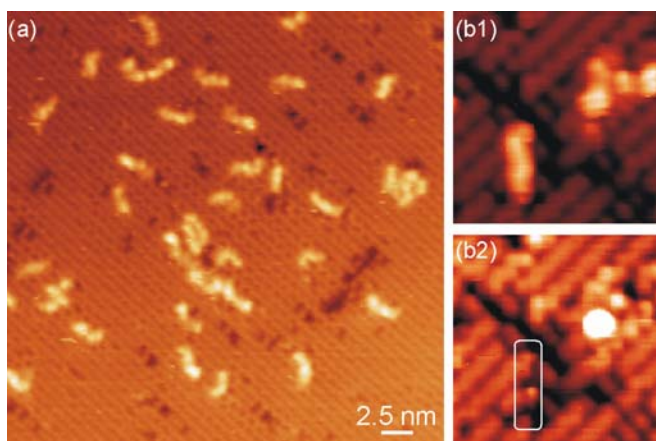


Fig. 4.6 : a) Image STM d'une surface Si(100)-2x1 sur laquelle sont adsorbées des molécules 4TV. L'apparence de la molécule change en fonction de la tension d'échantillon comme le montrent les images STM b1) et b2) acquises simultanément pour deux tensions de -2.1 V et -1.0 V respectivement.

En imageant la surface à différentes tensions, le contraste clair de certaines molécules change et peut même disparaître, comme le montre la figure 4.6b. En effet, lorsque la tension diminue, les états électroniques de la molécule ne font plus partie de la fenêtre en énergie comprise entre les niveaux de Fermi de la pointe et de la surface, et par conséquent leur contribution au courant tunnel est réduite. A une polarisation de -1.0V, seuls les états de surface occupés participent au courant tunnel. La molécule est invisible et l'image reflète la surface sous la molécule. Quoique cet exemple illustre la capacité du STM à imager l'interface entre un substrat et une molécule organique, cette technique ne permet pas de déterminer si la molécule est réellement liée à la surface. Il est donc important d'allier au STM d'autres outils pour avoir une connaissance plus globale des propriétés de l'interface silicium/molécule organique.

4.2.1 Couplage STM/Simulations théoriques

Pour comprendre les variations de contraste des images STM, il est nécessaire de déterminer tout d'abord la structure électronique de la molécule. Même si le couplage entre les états du substrat et ceux de la molécule ne permet pas d'imager les états électroniques de la molécule de manière individuelle, la détermination de la densité électronique de ces états permet de se faire une idée grossière des variations du contraste attendues. En raison de l'alternance des composés aromatiques et des doubles liaisons, les orbitales occupées de plus hautes énergies (OMO) et celles vides de plus basses énergies (UMO) des molécules conjuguées sont généralement délocalisées sur toute la molécule. Dans le cas de la molécule C_{3h} -DTE, possédant une symétrie ternaire, la dégénérescence des niveaux HOMO et LUMO est d'ordre 2 et ces orbitales sont bien délocalisées sur toute la molécule (figure 4.7). La séparation HOMO-LUMO est égale à 1.5 eV. Les états HOMO-1 et LUMO+1 sont également délocalisés, avec une densité électronique plus faible au niveau du noyau benzénique par rapport à la densité des trois chaînes DTE.

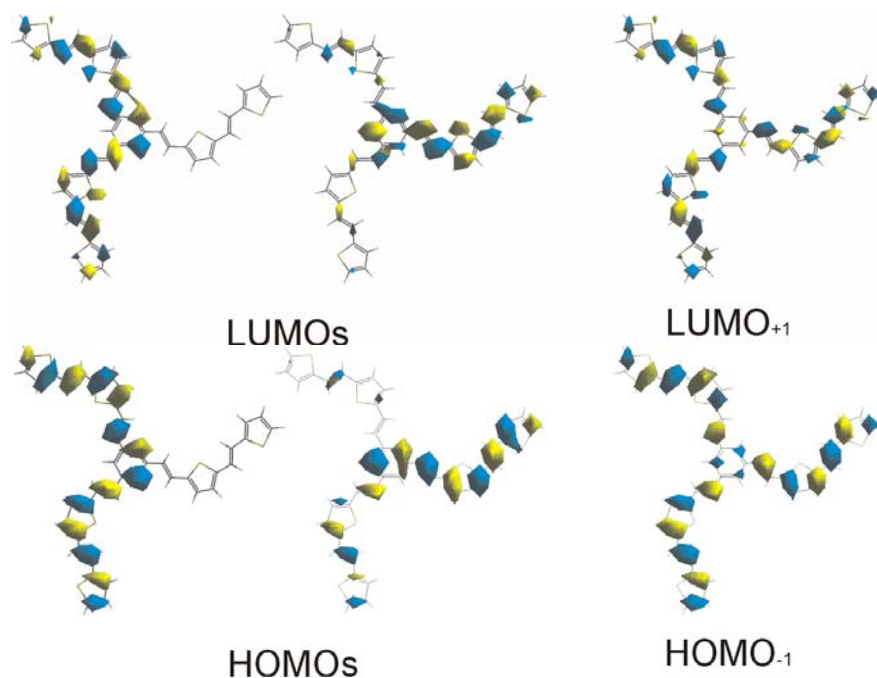


Fig. 4.7 : Structure électronique de la molécule C_{3h} -DTE. Les calculs des orbitales moléculaires sont réalisés en se plaçant dans l'approximation de la densité locale (LDA).⁶⁴ L'optimisation de la géométrie de la molécule donne une molécule plane.

Cette molécule étant formée de composés aromatiques et de doubles liaisons C=C, un ou plusieurs de leurs constituants peuvent réagir avec la surface silicium, comme cela a été énoncé au premier paragraphe de ce chapitre. La rupture de liaisons chimiques au sein des molécules et la formation de nouvelles liaisons avec les atomes Si de la surface modifient par conséquent la structure électronique des molécules. Un exemple de la modification du HOMO de la molécule C_{3h} -DTE est donné figure 4.8, où le noyau benzénique a réagi par réaction de cyclo-addition [4+4]. Dans cette configuration, deux dimères de silicium voisins ont réagi avec 4 atomes de carbone. Parmi les trois branches DTE, une seule est à présent connectée à un des 2 atomes de carbone du noyau benzénique, qui n'ont pas réagi avec les dimères. Cet atome conserve des orbitales sp_2 et son orbitale p_z est couplée à l'orbitale p_z de l'atome de carbone du noyau benzénique qui lui fait face par rapport à l'axe central de la rangée de dimères de Si. Ce couplage, qui correspond à une liaison π faible, et le couplage entre cette orbitale et les orbitales π de la chaîne DTE contribuent de manière prépondérante au HOMO de la molécule. La symétrie du niveau HOMO est par conséquent détruite suite à la réaction. Le HOMO₋₁ est quant à lui localisé sur les deux autres branches qui sont attachées à présent à des atomes de carbone ayant des orbitales de type sp_3 , les états HOMO et HOMO₋₁ étant séparés de 0.67 eV. Si une telle réaction se produit, une différence de contraste devrait se voir au niveau du noyau benzénique entre des molécules physisorbées et des molécules chimisorbées dans cette configuration.

⁶⁴ G. Mahieu, B. Grandier, J.P. Nys, D. Stiévenard, C. Krzeminski, C. Delerue, C. Martineau, J. Roncali, *Langmuir* **19**, 3350 (2003).

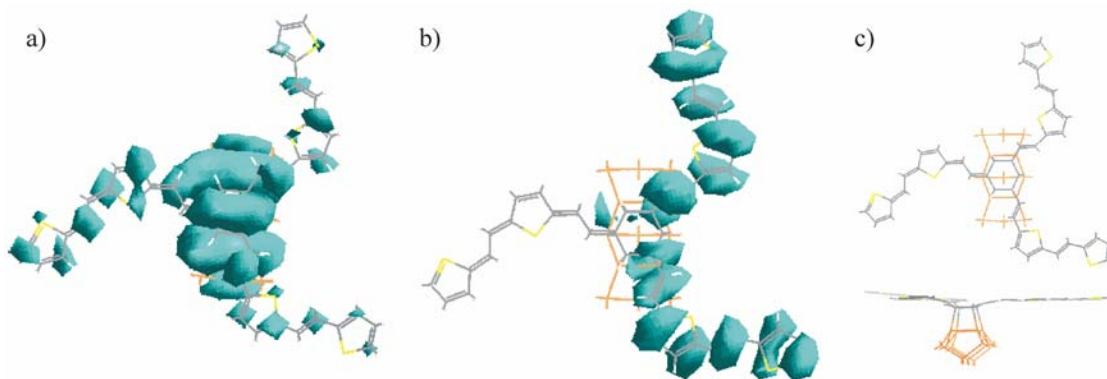


Fig. 4.8 : Structure électronique de la molécule C_{3h} -DTE chimisorbée par réaction de cyclo-addition [4+4] à deux dimères de Si. Les calculs du HOMO (a) et du HOMO₋₁ (b) sont réalisés en se plaçant dans l'approximation de la densité locale (LDA).⁶⁴ L'optimisation de la géométrie se fait par optimisation de la géométrie d'une molécule de benzène et de trois groupes vinyl connectés en position méta (c).

La figure 4.9(a) montre une image STM obtenue après sublimation des molécules C_{3h} -DTE sur la surface Si(100)-(2x1). Des taches sont visibles sur la surface et sont associées à des adsorbats moléculaires. La plupart des adsorbats sont constitués de trois branches dont les positions spatiales diffèrent en fonction des adsorbats. Ces adsorbats correspondent par conséquent à la molécule C_{3h} -DTE, qui a conservé son intégrité, mais qui se trouve sur la surface dans différentes conformations. En examinant les conformations planaires, dans lesquelles les trois branches sont séparées par un angle de 120°, nous pouvons distinguer deux types d'adsorbats : des adsorbats dont le centre est plus clair que les branches DTE et des adsorbats dont le centre est plus sombre que les branches DTE. Ces deux types d'adsorbats sont représentés respectivement figure 4.9(b) et 4.9(c) et une coupe de la hauteur apparente des adsorbats indique clairement une différence de contraste entre les centres des molécules. La comparaison de la densité électronique des molécules chimisorbée et physisorbée avec les images STM suggère que la molécule figure 4.9(b) a réagi avec les dimères de la surface, alors que la seconde (figure 4.9(c) est simplement physisorbée. Une plus grande rigueur demanderait un calcul du courant du tunnel pour former l'image STM, mais ces calculs sont très lourds, notamment pour des molécules organiques complexes. Il est par conséquent plus judicieux de travailler avec d'autres outils pour comprendre les états d'adsorption des molécules, avant de s'intéresser à interpréter les images STM par des simulations.

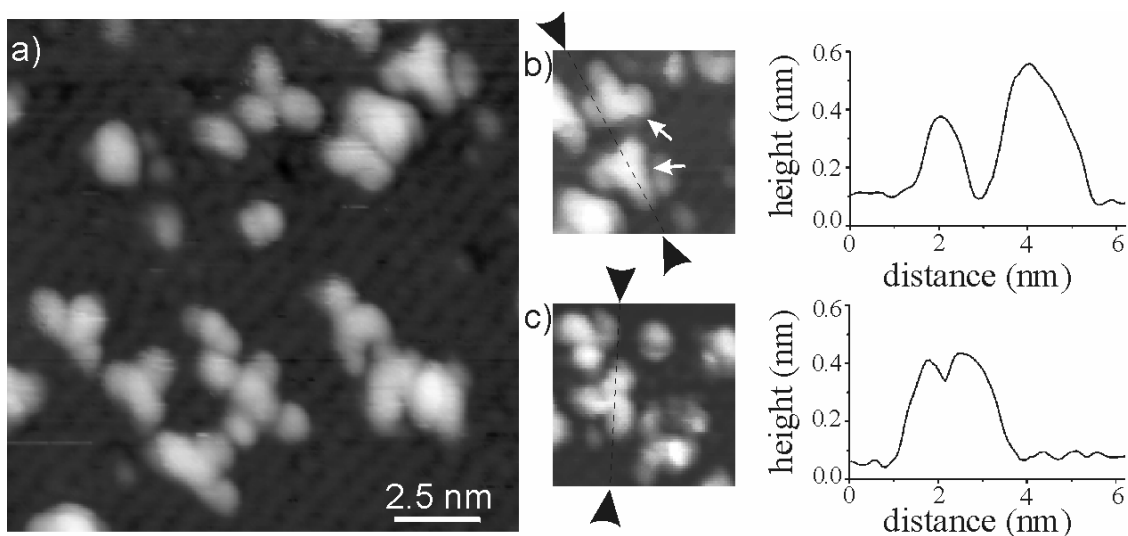


Fig. 4.9 : a) Image STM d'une surface Si(100)-(2x1) sur laquelle sont adsorbées des molécules C_{3h} -DTE dans plusieurs conformations. b) et c) Comparaison du contraste au niveau du noyau benzénique par rapport aux branches DTE en fonction de la conformation. Les profils de la hauteur apparente sont tracés le long des axes pointés par les flèches sur les images STM. Les images ont été obtenues pour une tension de -2.9V et un courant de 60 pA.

4.2.2 Couplage STM/XPS

La spectroscopie de photoélectrons fait partie des outils d'analyse de surface. Dans le cas de photons dont la longueur d'onde appartient au domaine des rayons X, ces photons sont suffisamment énergétiques pour exciter les électrons des niveaux de cœur des atomes en surface ou situés quelques plans atomiques sous la surface. L'énergie des électrons émis hors de l'échantillon comporte deux composantes : leur énergie de liaison et une énergie cinétique. L'énergie de liaison est directement reliée aux éléments atomiques de la surface de l'échantillon et permet en outre de déterminer la configuration atomique de l'atome à partir duquel ils ont été émis. Par conséquent cette technique renseigne sur la nature des liaisons chimiques mises en jeu entre les molécules et la surface et donc sur l'état d'adsorption des molécules.

La figure 4.10 présente les spectres XPS des niveaux de cœur 1s des atomes d'oxygène et de carbone mesurés après l'adsorption d'une monocouche (1ML) de PTCDA sur la surface Si(100)-(2x1). La décomposition spectrale des signaux obtenus pour ces deux éléments donne deux pics pour l'oxygène. Le plus intense des pics se trouve à une énergie de 532.4 eV (pic α) et est attribué aux quatre atomes O des groupes carbonyles de la molécule, alors que le second pic (pic β), positionné à 533.8 eV, est associé aux deux atomes d'oxygène restant des groupes anhydrides. Ces valeurs des énergies de liaisons et leurs séparations sont en accord avec les valeurs généralement obtenues pour un film multicouche de PTCDA⁶⁵ ou d'autres molécules comportant des groupes carbonyles intacts.^{66,67} Cependant la rupture d'une double liaison C=O pour lier

⁶⁵ P.J. Unwin, D. Onoufriou, C.P.A. Mulcahy, T.S. Jones, *Surf. Sci.* **482-485**, 1210 (2001).

⁶⁶ A. Patnaik, C.O. Li, *J. Appl. Phys.* **83**, 3049 (1998).

le groupe C-O à un atome Si ne modifie pratiquement pas l'environnement électronique de l'oxygène en raison de la grande similarité entre les atomes de carbone et les atomes de silicium. Par conséquent, les électrons émis à partir d'un atome O lié à un atome C et un atome Si possèdent une énergie de liaison autour de 532.4 eV, et il est impossible de conclure à la liaison covalente des molécules PTCDA par les groupes carbonyles à partir du spectres XPS O(1s).

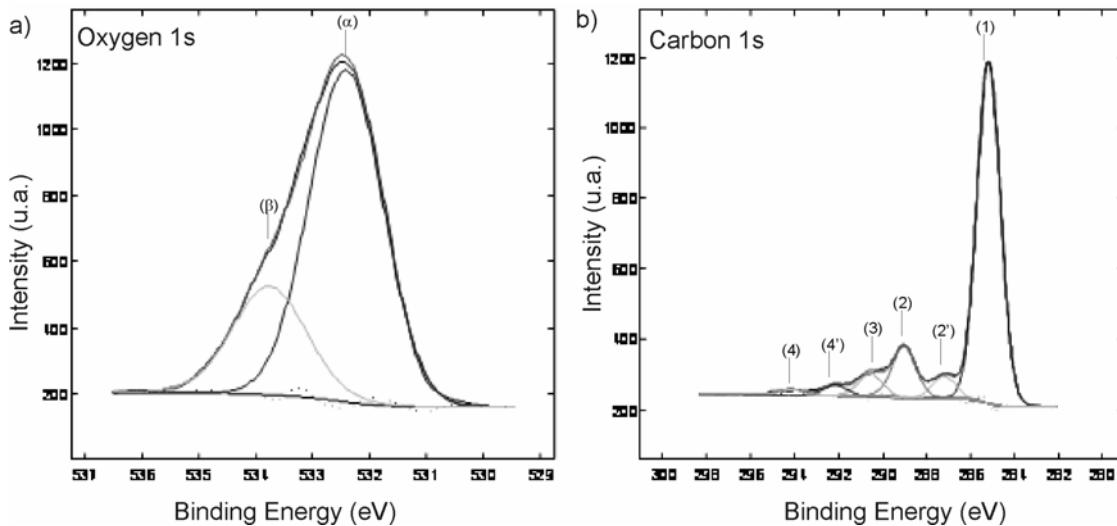


Fig. 4.10 : Spectres XPS pour l'oxygène a) et le carbone b) obtenus sur une surface Si(100)-(2x1), après dépôt d'une monocouche de PTCDA. La décomposition des pics donne deux états (α) et (β) pour l'oxygène et six états notés (1), (2), (2'), (3), (4), (4') pour le carbone dont l'origine est donnée dans le texte.

La région C(1s) est constituée de six pics. Le pic le plus intense (1), positionné à 285.1 eV est associé aux atomes C du noyau pérylène. Le pic noté (2) à une énergie de 289.0 eV correspond aux atomes C des groupes anhydrides. La séparation en énergie des pics (1) et (2) est en accord avec d'autres mesures effectuées avec des films multi-couches de PTCDA.^{65,68} Un troisième pic (2') est visible à une énergie de 287.2 eV et ce pic n'est pas observé dans le cas de film multi-couches de PTCDA. Un tel pic a été observé à 287.5 eV pour la molécule NTCDA (1,4,5,8-naphtalène-tetracarboxylic-dianhydride) adsorbée à un taux de couverture de 1ML sur Cu(100),⁶⁹ la structure chimique de cette molécule étant très proche de celle de PTCDA, puisque le pérylène est remplacé par un naphtalène. De même, la molécule 9,10-phénanthrènequinone, qui possède deux groupes carbonyles, présente un pic à une énergie de 287.2 eV suite à son adsorption sur Si et à la liaison des groupes carbonyles aux atomes Si par l'oxygène.⁷⁰ Par conséquent, nous attribuons ce pic à une diminution du transfert de charge électronique des atomes C vers les atomes O

⁶⁷ H. Bubert, J. Lambert, P. Burba, *J. Anal. Chem.* **368**, 274 (2000).

⁶⁸ R. Schlaf, et al., *J. Appl. Phys.* **86**, 1499- 1509 (1999).

⁶⁹ D. Gador, C. Buchberger, R. Fink, E. Umbach, *J. Electron Spec. and Related Phenomena* **96**, 11 (1998).

⁷⁰ L. Fang, J. Liu, S. S. Coulter, X. Cao, M.P. Schwartz, C. Hacker, R.J. Hamers, *Surf. Sci.* **514**, 362 (2002).

des groupes C=O en raison de la formation d'une liaison covalente entre un atome O et un atome Si du dimère de silicium. Les pics situés à plus hautes énergies correspondent à l'excitation d'électrons ayant interagi avec les orbitales de valence des molécules.⁷¹ Trois pics (3), (4) et (4') sont à nouveau obtenus en accord avec les trois environnements électroniques des atomes de C de la molécule de PTCDA. La réaction chimique des groupes carbonyles avec les atomes Si est également confirmée par le rapport des surfaces des pics. En effet, la surface du pic le plus intense, qui correspond aux C du noyau pérylène, représente 81% des atomes de la molécule. Cette valeur est très proche de la valeur théorique de 5/6 et montre que les atomes C du noyau pérylène ne réagissent pas. L'analyse des surfaces des pics associés aux C des groupes anhydrides indique finalement que 28% des atomes des groupes carbonyles sont liés à des atomes Si.

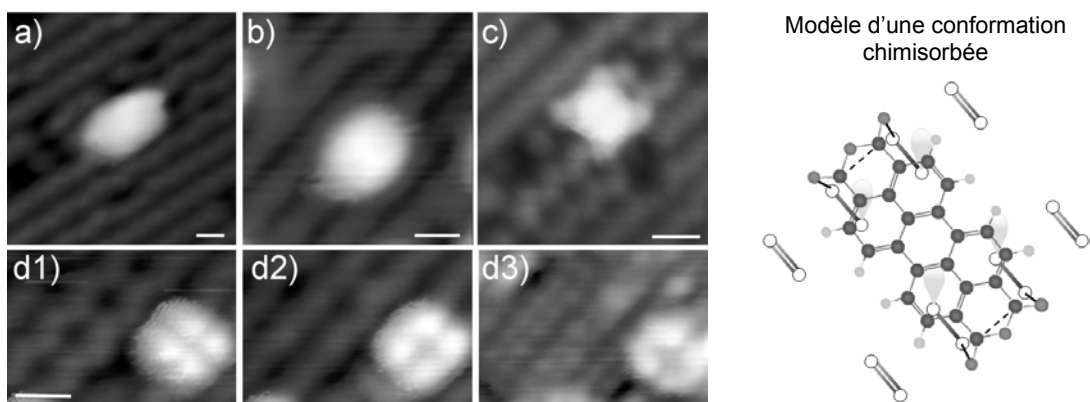


Fig. 4.11 : Image STM de molécules de PTCDA adsorbées dans quatre conformations différentes a), b), c) et d). Les images d1), d2), d3) correspondent au même adsorbant observé à trois polarisations différentes : A droite, structure chimique de l'adsorbant attribuée à la conformation d) dans laquelle la molécule est chimisorbée par les quatre atomes d'oxygène des groupes carbonyles, laissant quatre liaisons pendantes silicium sous la molécule. Les liaisons pendantes sont représentées par des lobes grisâtres. Les images ont été obtenues pour (a) -2.3V, 54pA; (b) +2.7V, 85pA; (c) -1.8V, 43pA; (d1) -3.5V, 0.1nA; (d2) -2.0V, 0.1nA; (d3) +2.0V, 0.1nA. La barre d'échelle correspond à une longueur de 8Å.

Pour mieux comprendre comment se lient les groupes carbonyles à la surface silicium, les adsorbats sont observés par microscopie à effet tunnel. La figure 4.11 montre plusieurs types d'adsorbats pour un dépôt inférieur à 0.1 ML de PTCDA sur la surface. Les adsorbats peuvent être classés en deux catégories : les adsorbats A qui présentent un contraste clair en leur centre (figures 4.11(a), (b), (c)) et les adsorbats B qui présentent un contraste sombre dans leur partie centrale (figure 4.11(d)). Le décompte des deux types d'adsorbats montre que les adsorbats A comptent pour 79% des adsorbats, alors que le second type B compte pour 21% des adsorbats. Une analyse plus fine des adsorbats A révèle que la longueur des adsorbats est égale à 14 ± 2 Å, en accord avec la longueur théorique de la molécule PTCDA (14.1Å). D'autre part, des profils des hauteurs apparentes indiquent que les variations de contraste observées sur les adsorbats correspondent à la corrugation de la surface de silicium située sous les molécules. Un tel résultat suggère que les molécules A ont pour effet de réduire la hauteur de barrière

⁷¹ E. Umbach, *Prog. Surf. Sci.* **35**, 113 (1991).

tunnel et d'augmenter la probabilité de transmission de la jonction tunnel. Les molécules A sont donc transparentes, de manière similaire aux résultats obtenus pour des molécules physisorbées sur des surfaces métalliques.^{72,73}

Les adsorbats B diffèrent sensiblement des adsorbats A. Ils sont constitués de quatre lobes brillants séparés par une distance de $4.0 \pm 0.4 \text{ \AA}$ dans la direction parallèle aux rangées de dimères et de $5.3 \pm 0.4 \text{ \AA}$ dans la direction perpendiculaire aux rangées. De telles distances sont plus petites que la longueur de la molécule. Le contraste de ces adsorbats, qui ne varie pratiquement pas en fonction de la polarisation de l'échantillon, diffère également de la densité électronique obtenue pour les orbitales de la molécule de PTCDA.⁷⁴ Par conséquent, nous attribuons ce contraste à des liaisons pendantes de silicium, plutôt qu'à la molécule elle-même. En effet, de telles taches claires sont visibles sur les images STM d'une surface Si(100)-(2x1), dont un des deux atomes des dimères a réagi avec des atomes d'hydrogène⁷⁵ ou des molécules 1,3-cyclohexadiène.⁷⁶ Comme les états associés aux liaisons pendantes se trouvent dans la bande interdite de part et d'autre du niveau de Fermi de l'échantillon, leur contribution au courant tunnel est majoritaire par rapport à la contribution des états des dimères et des molécules, quelle que soit la polarisation de l'échantillon. En outre, la séparation des taches est en accord avec la séparation des atomes de silicium possédant une liaison pendante, dans la configuration schématisée sur la figure 4.11(e).

Ces liaisons pendantes résultent de la réaction de la molécule avec les dimères de la surface, par les quatre atomes O des groupes carbonyles. La réactivité se fait par rupture des doubles liaisons C=O au profit de liaisons σ Si-O et de liaisons faibles de type π entre les deux atomes C des groupes anhydrides. Ces résultats montrent que la réaction entre les dimères silicium et la molécule correspond à une addition [1+2+1], en accord avec les expériences récentes de greffage de molécules organiques sur cette surface.^{59,60} Le taux des molécules chimisorbées donné par les mesures XPS et les mesures STM est très proche et la petite différence trouvée peut être attribuée à la différence de taux de couverture pour lequel les mesures ont été effectuées. Des images STM à taux de couverture plus élevés montrent que l'encombrement stérique des molécules favorise l'adsorption de molécules inclinées, qui auront tendance à réagir plus facilement avec la surface par leur groupes carbonyles et donc à augmenter légèrement le taux de molécules chimisorbées.

4.3 Conclusion

L'analyse combinée par STM et par d'autres techniques, quelles soient théoriques ou expérimentales, met en évidence un changement de la structure chimique de certaines des molécules suite à leur adsorption. Alors que la surface possède une structure bien ordonnée qui pourrait permettre une organisation des molécules, il semble que l'adsorption de molécules organiques complexes ne puisse pas être contrôlée

⁷² M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* **56**, 4722 (1997).

⁷³ M. Eremtchenko, J.A. Schaefer, F.S. Tautz, *Nature* **425**, 602 (2003).

⁷⁴ A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata, T. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **76**, 4113 (1994).

⁷⁵ J.J. Boland, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 2458 (1992).

⁷⁶ L.C. Teague, J.J. Boland, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3820 (2003).

correctement. Quelle que soit la molécule étudiée, différents états d'adsorption sont observés. L'encombrement stérique et/ou une interaction trop forte entre la molécule et la surface sont à l'origine des différentes conformations adoptées par les molécules. Le chauffage de la surface pour permettre un certain réarrangement des molécules a toujours conduit à une détérioration de la structure chimique des molécules, celles-ci réagissant avec les dimères de silicium pour former finalement un film Si-C. Pour déposer sur silicium des molécules complexes capables de conserver des propriétés électroniques intéressantes, il est donc nécessaire de concevoir de nouvelles molécules moins aptes à réagir avec les dimères de silicium, mais cela ne pourra se faire qu'en augmentant la masse des molécules et la question demeure de savoir s'il sera possible de les sublimer. Une autre voie est toutefois possible : pourquoi ne pas déposer des molécules organiques sur une surface de silicium (100) hydrogénée ? L'hydrogénation consiste à saturer les liaisons pendantes de silicium en surface par des atomes d'hydrogène et donc à rendre cette surface inerte. L'interaction entre la surface et les molécules se trouve fortement réduite et l'interaction intermoléculaire peut alors devenir prépondérante et favoriser la formation de structures auto-assemblées. D'autre part, il est également possible de briser des liaisons Si-H, soit directement sous l'influence du champ électrique entre la pointe et la surface, soit en employant des courants tunnel plus importants que ceux habituellement utilisés pour imager la surface,⁷⁷ soit en utilisant une excitation optique.⁷⁸ Dans ce cas un atome de silicium insaturé peut initier une réaction chimique en chaîne avec un composé organique insaturé et cliver la liaison Si-H voisine, qui elle-même peut à son tour réagir et favoriser le clivage de la liaison suivante Si-H, conduisant à la formation d'un arrangement moléculaire unidirectionnel.⁷⁹

⁷⁷ T.C. Shen, C. Wang, G.C. Abeln, J.R. Tucker, J.W. Lyding, Ph. Avouris, R.E. Walkup, *Science* **268**, 1590 (1995).

⁷⁸ M. Dürr, A. Biedermann, Z. Hu, U. Höfer, T.F. Heinz, *Science* **296**, 1838 (2002).

⁷⁹ G.P. Lopinski, D.D.M. Wayner, R.A. Wolkow, *Nature* **406**, 48 (2000).

Chapitre 5

SURFACES DE SILICIUM FONCTIONNALISEES POUR L'IMMOBILISATION DE BIOMOLECULES

En raison de la réactivité particulière de la surface du silicium, des molécules organiques peuvent être greffées directement au silicium par liaison covalente, comme l'a montré le chapitre précédent. Dans le cas de molécules de petites tailles, ce greffage peut conduire à la formation d'un film organique ordonné.⁸⁰ Si ces molécules sont fonctionnalisées, de tels films s'avèrent utiles pour permettre le greffage sélectif de biomolécules. Cette chimie s'effectuant directement entre les atomes de silicium de la surface et des molécules organiques présente plusieurs avantages par rapport au greffage de molécules organiques sur d'autres matériaux, tels que l'oxyde de silicium, le verre, l'or, le polystyrène, En effet, les surfaces silicium sont ordonnées, les liaisons Si-C sont solides et ne risquent pas de se dissocier au cours des nombreux traitements chimiques supplémentaires caractéristiques de l'élaboration d'un composant. D'autre part, si le groupe fonctionnel des molécules est correctement protégé, le greffage du film organique est réalisé en une seule étape, d'où un gain de reproductibilité accru.

De telles interfaces silicium/film organique sont utiles dans la mise au point d'outils d'analyse d'interactions biologiques, qui souffrent généralement d'une mauvaise maîtrise de la chimie organique/inorganique d'interface mise en jeu pour fixer les sondes au support. En développant des méthodes de ligations chimiosélectives, les surfaces de silicium fonctionnalisées peuvent en effet servir à l'immobilisation de sondes biologiques et conduire à la réalisation de systèmes de détection de l'expression de gènes ou d'interactions antigènes/anticorps. La mise au point de ces systèmes de détection sur silicium est en outre un atout pour leur miniaturisation, à l'instar de la réduction de tailles qu'ont connue les composants électroniques ces dernières décennies.

En utilisant le savoir-faire acquis dans la préparation et la caractérisation, à l'échelle atomique, des surfaces de silicium nues ou modifiées par la chimisorption de molécules organiques, nous nous proposons dans ce dernier chapitre de montrer l'intérêt du substrat silicium pour greffer des films organiques fonctionnalisés, ayant la propriété, par la suite, d'immobiliser des sondes peptidiques via une méthode de ligation chimiosélective originale (réaction entre un groupement α -oxoaldéhyde et une fonction semi-carbamide). La fonctionnalisation du silicium consiste en l'attachement covalent de la molécule tert-butyl 2-[(allylamino)carbonyl]hydrazinocarboxylate au silicium.⁸¹ Comme cela a été évoqué au chapitre précédent, la microscopie à effet tunnel permet d'observer les molécules sur une surface, mais ne rend pas compte de la nature chimique de l'interaction entre cette molécule et la surface. Par conséquent, outre des expériences menées en microscopies à effet tunnel et à force atomique, ce chapitre présente également des résultats obtenus par spectroscopie et notamment la spectroscopie par photoémission, qui

⁸⁰ J.S. Hovis, H. Iiu, R.J. Hamers, *Appl. Phys.* **A66**, S553 (1998).

⁸¹ Cette molécule a été synthétisée par le laboratoire Chimie Moléculaire et Organisation du Solide de l'UMR 5637 à Montpellier.

renseigne quant à la nature des liaisons formées. La complémentarité de toutes ces techniques expérimentales rend compte de la formation d'un film terminé semi-carbazide, qui est connu pour réagir avec des peptides modifiés par une fonction glyoxylyl. Sa fixation à la surface de silicium confère donc à cette surface d'être bioréactive.

5.1 Réaction entre un allyl et la surface Si(100) en ultravide

La structure chimique du composé (1) tert-butyl 2-[(allylamino)carbonyl]hydrazinecarboxylate est présentée figure 5.1(a). Cette molécule présente une double liaison C=C à l'une de ses extrémités, alors que l'autre extrémité est protégée par un groupe ter-butyloxy-carbonyl. Par conséquent, cette molécule est susceptible de réagir avec un dimère silicium de la surface Si(100) par réaction d'addition, comme cela a été décrit au chapitre précédent. Une telle réaction est illustrée figure 5.1(b).



Fig. 5.1: a) Structure chimique de la molécule (1) tert-butyl 2-[(allylamino)carbonyl]hydrazinecarboxylate ; b) structure chimique de la molécule (1) après réaction du groupe alkène avec un dimère de silicium.

La synthèse chimique de la molécule (1) conduit à la formation d'une poudre à l'ambiante. En ultravide la molécule se sublime autour de 75°C. Son dépôt est donc possible sur une surface Si(100) propre et ordonnée, préparée en ultravide dans les conditions données au chapitre précédent. La figure 5.2 présente une image STM obtenue pour une concentration de 0.003 ML. La reconstruction caractéristique de la surface Si(100), sous forme de rangées parallèles de dimères, est clairement reconnaissable. Sur le réseau formé par les rangées, des taches claires sont visibles. Ces taches possèdent une forme particulière que nous pouvons associer à une hélice à 3 branches. Cet objet a la symétrie attendue pour le groupement tertbutyl. Son centre est légèrement décalé par rapport au centre des dimères, en accord avec une molécule positionnée perpendiculairement à la surface, telle que celle représentée figure 5.1(b). Nous associons par conséquent les taches claires de la figure 5.2(a) au composé (1). Bien que le STM ne renseigne pas directement sur la chimie entre la molécule et un dimère Si, l'acquisition successive d'images STM montre que la molécule n'est pas déplacée par la

pointe, laissant supposer une interaction forte entre la molécule et la surface. L'observation du groupement *terbutyl* et son décalage par rapport au centre du dimère supportent donc une réaction d'addition entre la double liaison terminale de la molécule et la liaison π du dimère silicium.

A concentration plus élevée, mais inférieure à la monocouche, les molécules ne sont plus résolues de manière individuelle, comme le montre la figure 5.2(b). Sur cette image STM obtenue sur une terrasse, des rangées, dont l'orientation correspond à celle attendue, apparaissent de manière éparse. Entre ces zones ordonnées, l'image STM montre des régions au contraste flou, laissant apparaître des défauts au contour mal défini. Une telle texture de l'image ressemble à certaines images STM obtenues dans le cas de films minces auto-assemblés sur des surfaces d'or par exemple.⁸² Il semble donc que la concentration déposée sur la surface soit suffisante pour permettre une interaction des molécules entre elles, mais que cette interaction est trop faible pour conduire à un ordre stable lorsque la surface est balayée par la pointe.

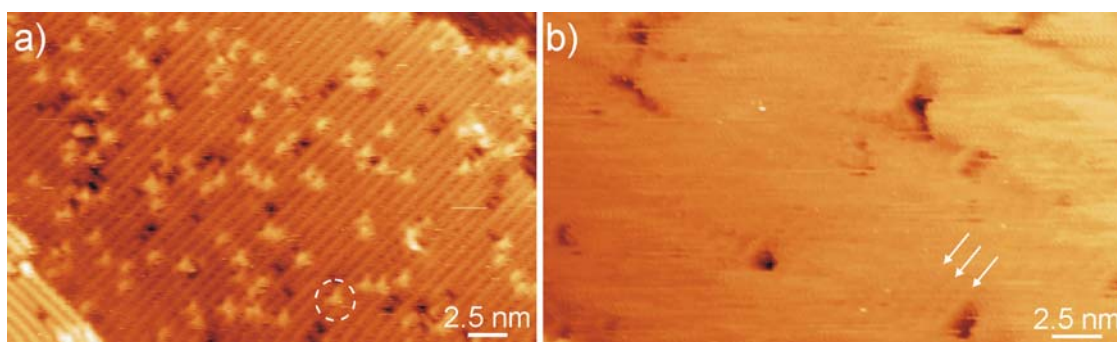


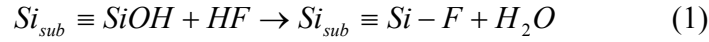
Fig. 5.2 : Images STM d'une surface de silicium Si(100)-(2x1), sur laquelle sont adsorbées les molécules (1) pour deux concentrations inférieures à 1ML. a) A très faible concentration (0.003 ML), les molécules sont résolues de manière individuelle et apparaissent sous forme d'étoile à trois branches, dont l'une d'entre elle est entourée par un cercle. b) A plus forte concentration, la surface présente un contraste flou. Seules quelques rangées dont la direction et la séparation correspondent aux rangées de dimères, peuvent être distinguées dans certaines régions. Certaines de ces rangées sont indiquées par des flèches blanches. Les images STM ont été acquises avec une tension et un courant respectifs de (a) -1.8 V, 33 pA et (b) -2.8 V, 36 pA.

5.2 Chimisorption d'un allyl à la surface Si(111)

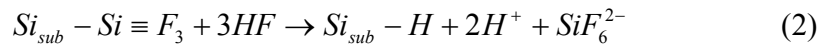
Pour être ordonnée, la surface Si(100) nécessite d'être reconstruite en ultravide, en utilisant des conditions de chauffage élevé, qui peuvent endommager l'échantillon. En outre, de telles conditions occasionnent un coût important de préparation des substrats silicium (100). La préparation de cette surface nécessite donc un environnement incompatible avec la mise au point de systèmes de détection d'interactions biologiques. A l'inverse, la surface Si(111) peut se préparer de manière ordonnée en phase liquide, à la condition de passiver les atomes Si en surface par des atomes d'hydrogène. De nombreuses méthodes ont été développées pour terminer la surface Si(111) par des

⁸² M. Sprik, E. Delamarque, B. Michel, U. Röthlisberger, M.L. Klein, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Langmuir* **10**, 4116 (1994).

liaisons Si-H.^{83,84} En général, la surface Si(111) oxydée est plongée dans une solution d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium, qui dissout tout d'abord la couche oxydée du silicium puis attaque le silicium lui-même.⁸⁵ Cette dernière attaque passe par la formation préliminaire de liaisons Si-F :



L'instabilité des liaisons entre le silicium en surface et les 3 atomes Si du plan dessous, en raison de la forte polarisabilité de la liaison Si-F, conduit à l'élimination du silicium en surface sous forme de SiF₄, qui se trouve dans la solution de HF complexé en SiF₆²⁻, et à la passivation monohydrure des 3 atomes de silicium :



En raison de la force de la liaison chimique qui existe entre les atomes de silicium en surface et les atomes d'hydrogène, la surface Si(111) hydrogénée n'est pas reconstruite et possède la maille (1x1). En outre, le nombre très réduit de défauts en surface, qu'il est possible d'atteindre (inférieur à 1%),⁸⁶ donne à cette surface une certaine résistance lorsqu'elle est remise à l'air ambiant. Cette surface peut par conséquent être étudiée à l'air, par microscopie à force atomique pour observer sa rugosité et par spectroscopie infra-rouge pour vérifier la formation de la liaison Si-H.

L'utilisation de plusieurs techniques complémentaires de caractérisation de surface permet de montrer la passivation univoque des substrats Si(111) par l'hydrogène, comme le résume la figure 5.3. Alors que la surface du substrat, après un nettoyage poussé, ne possède pas de structures particulières, en accord avec une couche amorphe de SiO₂ (image du haut de la figure 5.3), la surface hydrogénée développe une succession de terrasses, d'une hauteur égale à un plan atomique. La présence de ces terrasses et de triangles équilatéraux, avec des flancs suivant les directions $[211]$, $[1\bar{2}1]$ et $[\bar{1}\bar{1}2]$, est le signe de la suppression de la couche d'oxyde et de l'attaque du silicium par NH₄F. En effet l'attaque du silicium $[111]$ se fait de manière préférentielle suivant ces trois directions.⁸⁷ Des analyses chimiques de la surface par spectroscopie Auger montrent l'absence d'oxygène et la très faible présence de carbone, lorsque la surface est rapidement introduite en ultravide après sa préparation. Des mesures réalisées en spectroscopie infra-rouge révèlent la présence d'un pic pour un nombre d'onde de 2084 cm⁻¹, nombre d'onde qui correspond au mode d'élongation de la liaison Si-H. Enfin, la microscopie à effet tunnel résout les atomes de la surface, en accord avec une surface cristalline, dont l'arrangement atomique est similaire à celui du plan (111).

⁸³ M. Weldon, K.T. Queeney, J. Eng, K. Raghavachari, Y.C. Chabal, *Surf. Sci.* **500**, 859 (2002).

⁸⁴ P. Allongue, V. Kieling, H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1018 (1993).

⁸⁵ G.W. Trucks, K. Raghavachari, G.S. Higashi, Y.C. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 504 (1990).

⁸⁶ J.M. Buriak, *Chem. Rev.* **102**, 1271 (2002).

⁸⁷ J. Flidr, Y.-C. Huang, T.A. Newton, M.A. Hines, *J. Chem. Phys.* **108**, 5542 (1998).

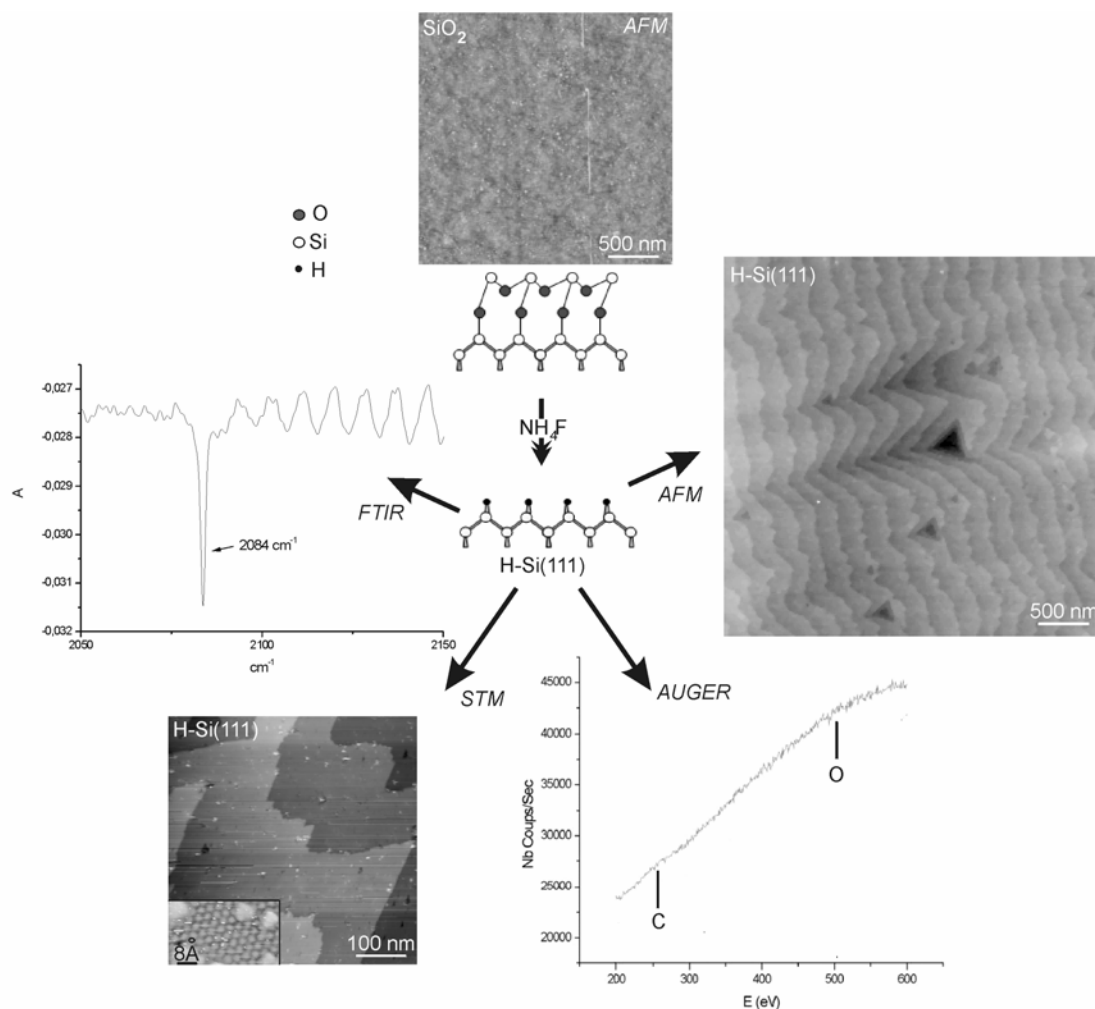


Fig. 5.3 : Caractérisation, par différentes techniques d'analyse, de la surface Si(111) après nettoyage du substrat dans une solution Piranha (surface oxydée SiO₂) et après attaque chimique au NH₄F (surface passivée à l'hydrogène H-Si(111)). Le spectre infrarouge, réalisé à l'angle de Brewster, montre un pic à une fréquence de 2084 cm⁻¹, qui correspond à une excitation de la liaison Si-H. L'image STM contient un zoom à la résolution atomique obtenu sur une des terrasses de la surface. Le spectre AUGER montre la faible quantité de carbone et d'oxygène sur la surface, les énergies associées à ces éléments étant indiquées. Dans l'image AFM de la surface H-Si(111), la hauteur entre deux terrasses est égale à 0.32 ± 0.02 nm. L'échelle de gris de la surface oxydée, observée par AFM, correspond à 2 nm.

Les surface H-Si(111) sont connues pour réagir en présence d'alcène par différentes méthodes,^{88,89} dont la réaction photochimique sous irradiation UV. En effet, l'irradiation UV est suffisamment énergétique pour provoquer la rupture de liaisons Si-H et créer ainsi des liaisons pendantes sur le silicium. Celles-ci réagissent avec l'alcène terminal de la molécule pour former une liaison covalente Si-C et un radical libre. L'hydrogène d'un atome Si voisin est alors attiré par ce radical libre. Cette attraction conduit à la saturation

⁸⁸ Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12631 (1993).

⁸⁹ Terry, J.; Linford, M.R.; Wigren, C.; Cao, R.; Pianetta, P.; Chidsey, C.E.D. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 8 (1997).

du composé organique et à la création d'une nouvelle liaison pendante Si. Le mécanisme se propage ainsi tant que des atomes silicium sont hydrogénés. Le composé (1) possède un groupe terminal alcène et par conséquent peut réagir avec la surface H-Si(111), sous irradiation UV, suivant le schéma indiqué figure 5.4.

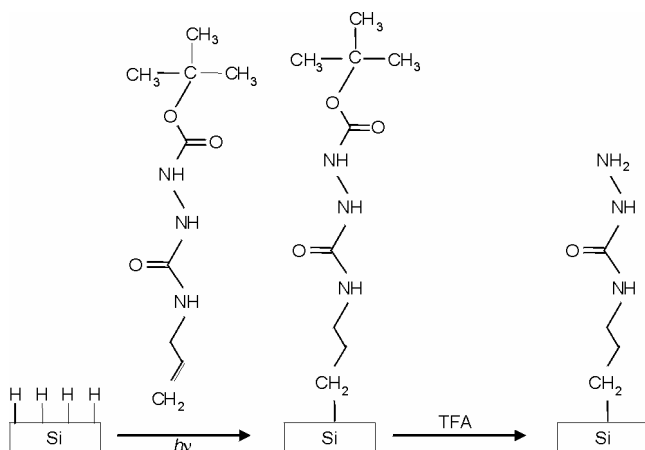


Fig. 5.4 : Réactions chimiques pour greffer la molécule (1) au substrat silicium (111) et déprotéger la molécule du groupe t-Boc.

La caractérisation de la surface après chaque étape chimique est suivie par XPS et les résultats sont donnés figure 5.5 et 5.6. Le spectre Si(2p) montre les deux pics caractéristiques du silicium et très peu de signal dans la région 102-104 eV. Comme cette région correspond à celle d'atomes liés à des atomes d'oxygène, la modification de la surface par le composé (1) se fait pratiquement sans oxyder la surface de silicium. L'interprétation du spectre O(1s) est donc valable et la déconvolution du spectre donne deux pics en accord avec les deux types d'atomes O de la molécule (1). Le pic à 532.5 eV correspond aux atomes O du groupe carbonyle (cf. chapitre précédent) et celui à 533.2 eV aux atomes O des groupements éther-oxydes, généralement observé dans la région 533.2-534.0 eV.⁹⁰ Le rapport des surfaces des pics est conforme au rapport attendu, puisque le pic à 532.5 eV représente 66.6% de la surface totale, alors que le second pic représente 33.4%.

Le spectre C(1s) indique la présence de six environnements distincts, alors que la molécule ne possède que 5 atomes C différents. La comparaison avec d'autres travaux montre que les pics aux énergies 285.5, 286.3, 287.5, 289.1 et 290.1 eV correspondent respectivement aux carbones liés à d'autres carbones, liés à des atomes N,⁹³ aux carbones des groupements éther-oxydes, carbonyles et oxycarbonyles.⁹² Le sixième pic, observé à plus basse énergie (284.3 eV) est la signature d'atomes C liés de manière covalente à des atomes Si.⁹¹ Le rapport des surfaces des pics révèle que la molécule est intacte, puisque le pic principal représente 46.9% de la surface totale (valeur théorique 44%) et les autres pics contribuent entre 7 et 17 % à la surface totale en fonction des pics (valeur théorique 11%). Par conséquent, la molécule se greffe principalement par le groupe alcène terminal à la surface de silicium, laissant le reste de la molécule inchangé. Ce résultat est confirmé par le spectre N(1s), qui, bien qu'il soit difficile à déconvoluer, ne présente pas de composantes à une énergie inférieure à 400 eV. En effet, l'énergie de liaison d'électrons

⁹⁰ A. Patnaik, C.O. Li, *J. Appl. Phys* **83**, 3049 (1998).

⁹¹ J. Terry, M.R. Lindford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C.E.D. Chidsey, *J. Appl. Phys.* **85**, 213 (1999).

émis par un azote lié au silicium se produit à une énergie inférieure à 400 eV.^{93,92} La grande majorité des atomes N de la molécule (1) restent donc intacts et l'élargissement du pic est en accord avec des composantes situées entre 400 et 401 eV associées au groupement O=C-N-C et N-N-C=O.⁹³

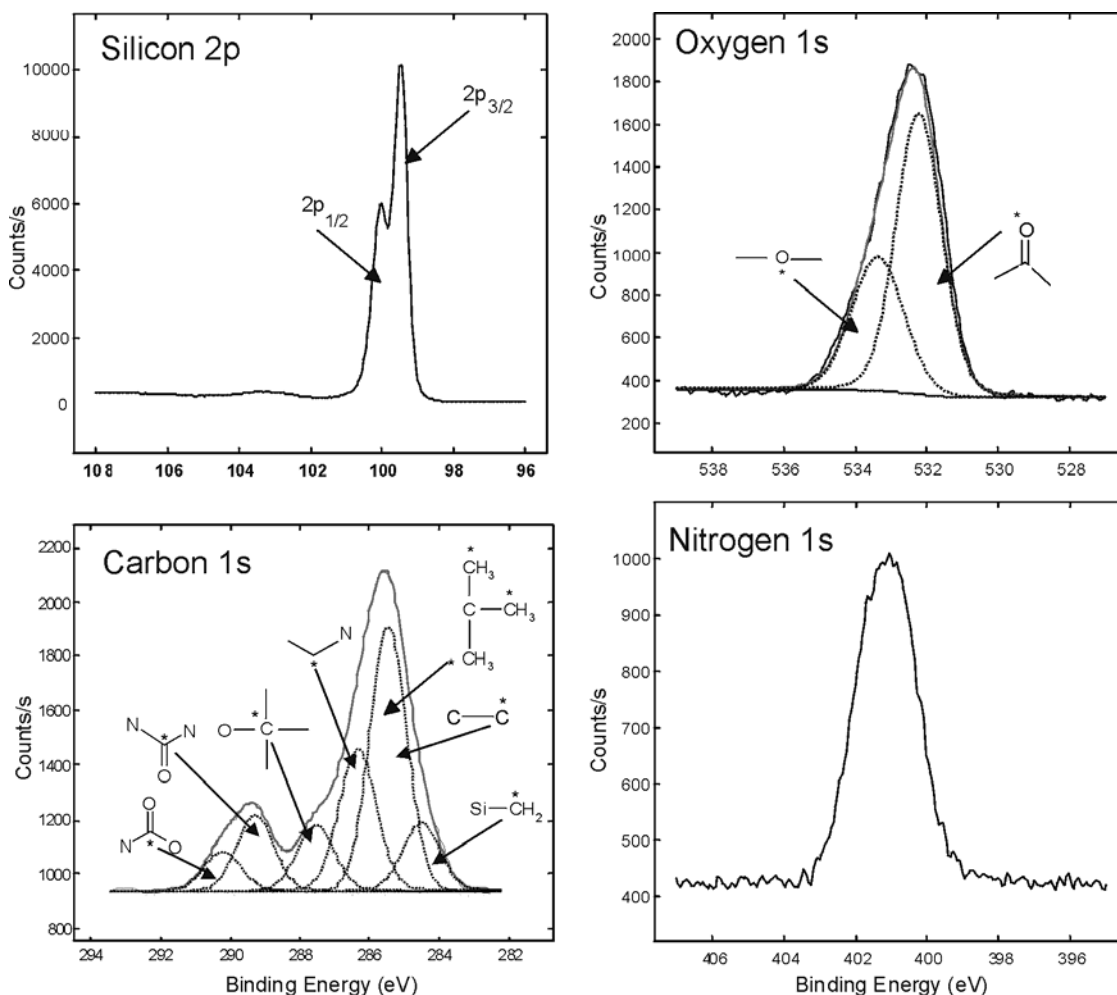


Fig. 5.5 : Spectres XPS obtenus après dépôt du composé (1), à sa température de fusion, sur une surface H-Si(111) et son irradiation UV à 254 nm pendant 2 heures.

Pour rendre la surface bioréactive, il est nécessaire de libérer la fonction semicarbazide et donc d'enlever le groupe t-Boc. Cette réaction se fait en plongeant l'échantillon dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ (acide trifluoro acétique) pendant 4 heures. Bien que cette réaction entraîne une oxydation partielle de la surface, la déprotection conduit à la suppression des atomes O du groupement éther-oxyde, puisqu'un seul pic est à présent visible sur le spectre O(1s). Le spectre C(1s) montre également la suppression de deux espèces de carbone, ceux des groupements éther-oxyde et oxycarbonyle. Ces résultats

⁹² Z. Lin, T. Strother, W. Cai, X. Cao, L.M. Smith, R.J. Hamers, R. J. *Langmuir* **18**, 788 (2002).

⁹³ M.D. Ellison, J.S. Hovis, H. Liu, R.J. Hamers, *J. Chem. Phys B* **102**, 8510 (1998).

sont donc en accord avec le clivage du groupe t-Boc. Le pic de l'azote reste pratiquement inchangé. Seul un petit épaulement apparaît à plus haute énergie et est attribué à l'ion NH_3^+ , présent sur la surface suite à l'hydrolyse du groupe protecteur par un acide.⁹² Suite à cette modification, la surface de silicium est constituée d'un film organique, terminé par le groupement fonctionnel semicarbazide et peut par conséquent permettre l'accrochage spécifique d'autres molécules à la surface.

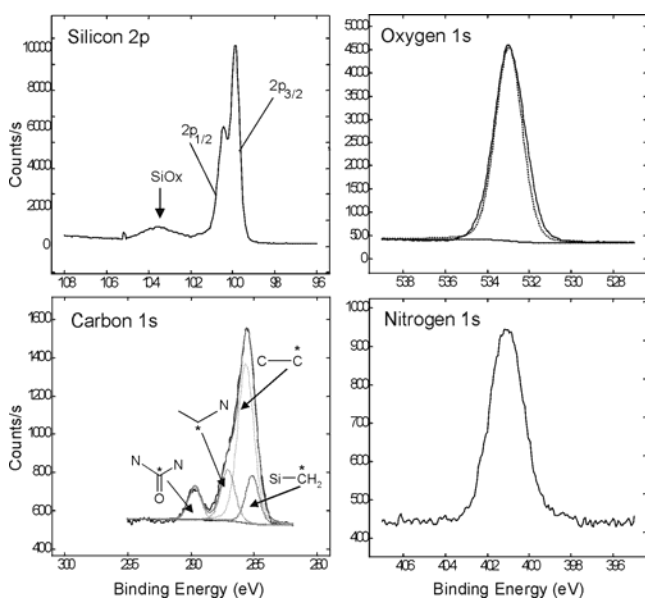


Fig. 5.6 : Spectres XPS obtenus après déprotection du groupe t-Boc du composé (1) greffé au silicium.

5.3 Perspectives

Les chimistes de l'Institut de Biologie de Lille maîtrisent la ligation hydrazone,⁹⁴ qui permet de fixer des peptides et des brins d'ADN, après fonctionnalisation de ces biomolécules par une fonction α -oxo-aldéhyde. Cette fonction est très réactive vis-à-vis des semicarbazides, tout en étant défavorable à la formation d'imines avec des amines aliphatiques. En plus de cet avantage, la semicarbazone résultant de la réaction d'un α -oxo-aldéhyde avec les fonctions hydrazides des supports est connue pour être très stable. Par conséquent, la fixation d'une fonction semicarbazide au substrat silicium peut servir à immobiliser des sondes peptidiques sur cette surface. A titre d'exemple, la figure 5.7 montre trois images obtenues par microscopie à force atomique pour observer le greffage spécifique de sondes peptidiques au substrat silicium.

⁹⁴ O. Olivier, D. Hot, L. Huot, N. Ollivier, O. El-Mahdi, C. Gouyette, T. Huynh-Dinh, H. Gras-Masse, Y. Lemoine, O. Melnyk, *Bioconjugate Chem.* **14**, 430 (2003).

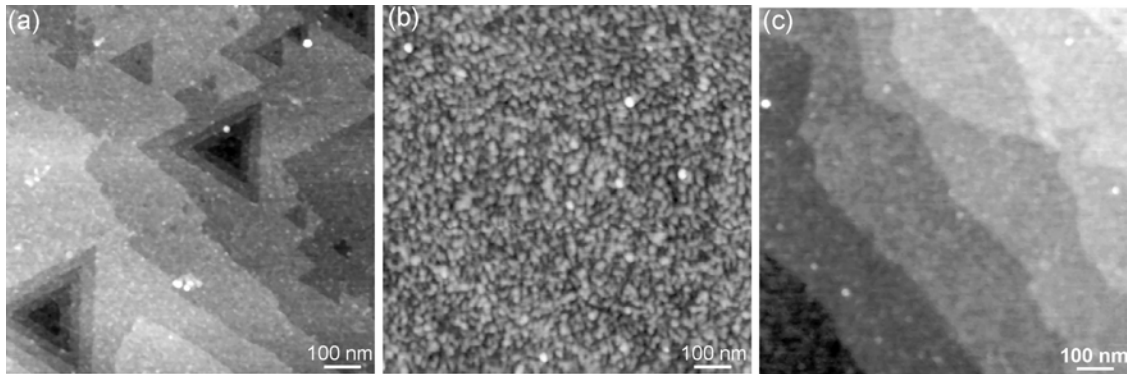


Fig. 5.7 : Images AFM d'une surface Si(111) obtenue (a) après fonctionnalisation par le composé déprotégé, (b) après immobilisation de peptides par ligation hydrazone et rinçage de la surface, (c) après dépôt de peptides sur la surface terminée t-Boc et rinçage de la surface.

La figure 5.7(a) correspond à la surface de silicium modifiée par la fonction semicarbazide, suite à la déprotection du groupement t-Boc. La morphologie de cette surface observée par AFM est très similaire à celle des surfaces H-Si(111), puisqu'elle se caractérise par une succession de terrasses planes séparées par des marches monoatomiques et qu'elle contient un certain nombre de trous triangulaires. Seule la rugosité est plus importante (la hauteur entre 2 terrasses est 0.32 ± 0.15 nm au lieu de 0.32 ± 0.02 nm dans le cas de la surface hydrogénée). La surface modifiée a été ensuite incubée dans une solution contenant des peptides fonctionnalisés par un groupe glyoxylyl (Fig. 5.7(b)). Après rinçage de la surface, il est évident que la morphologie de la surface a changé. Les terrasses ne sont plus visibles, mais semblent recouvertes de structure granuleuses, que nous associons à des agrégats peptidiques. Lorsque le groupement t-Boc n'a pas été retiré et que la surface est incubée dans la même solution et rincée, on peut observer que les terrasses sont toujours visibles et la morphologie de la surface reste inchangée (Fig. 5.7(c)). Par conséquent, ces expériences illustrent l'immobilisation par liaison covalente de peptides au substrat silicium. Le succès du greffage permet d'envisager l'extension de ce procédé chimique à d'autres biomolécules.

Pour apporter la preuve des applications potentielles des surfaces de silicium sur lesquelles sont immobilisées de manière sélective des peptides, des peptides biotinylés ont été immobilisés sur des surfaces silicium fonctionnalisées semi-carbazide. En incubant ces surfaces en présence de streptavidine ou d'anticorps anti-biotine, marqués par la rhodamine, les interactions biologiques sont clairement mises en évidence, comme le montre la figure 5.8. De tels résultats ouvrent la perspective de fabriquer, à moyen terme, des biopuces à peptides pour le séro-diagnostic.

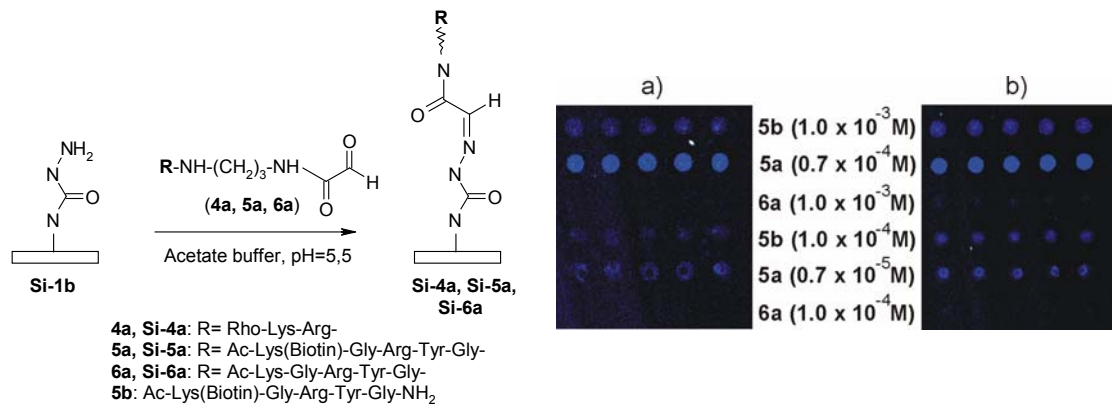


Fig. 5.8 : Détection par fluorescence d'interactions biologiques sur un microarray peptidique fabriqué à partir d'une surface Si(111) modifiée semi-carbazide. 3 types de peptides sont immobilisés à 5 reprises sur une même surface et pour deux concentrations différentes. Les surfaces sont ensuite incubées en présence de streptavidine en a) et d'anticorps anti-biotine de chèvre en b). Le maximum de fluorescence est obtenu pour le peptide 5a, puisque ce peptide se lie de manière covalente à la surface Si(111) fonctionnalisée semi-carbazide et est modifié avec de la biotine que reconnaissent la streptavidine et l'anticorps anti-biotine. Dans le cas du peptide 5b, celui-ci ne comporte pas la fonction glyoxylyl et s'adsorbe uniquement à la surface, d'où une plus faible concentration attendue, puisque la surface est rincée suite au dépôt des peptides. Enfin, pour le peptide 6a, celui-ci est bien modifié par un groupement glyoxylyl, mais il n'est pas modifié par la biotine. Il peut donc être immobilisé sur la surface de manière covalente, mais ne peut pas ensuite réagir avec la streptavidine ou les anticorps anti-biotine.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les propriétés des matériaux à l'échelle atomique sont généralement plus complexes que celles enseignées dans les livres de base de mécanique quantique ou de physique du solide, car l'agencement des atomes dans les matériaux est rarement idéal et ceux-ci contiennent toujours une faible densité de défauts. Bien que cet écart par rapport au matériau idéal soit réduit peu à peu, la taille des composants diminuant continuellement, il est nécessaire de mieux comprendre l'effet de ces variations sur les propriétés électroniques, optiques, élastiques des matériaux. La microscopie à effet tunnel se prête bien à ces études. Grâce à sa grande résolution, cette technique renseigne, outre sur l'arrangement cristallin des atomes à la surface de matériaux semi-conducteurs, sur leur composition chimique et leurs propriétés élastique et électronique. C'est ainsi, qu'en combinant des études sur la variation topographique de contraste et sur la structure électronique d'hétérostructures III-V, nous avons déduit, au chapitre premier, la contrainte dans une hétérostructure et sa composition chimique réelle. De même, la résolution de cette technique a montré qu'il est possible d'observer des objets uniques, que ce soit des défauts ponctuels et des impuretés qui ont la taille d'un atome (chapitre 2), des nanocristaux, des îlots quantiques (chapitre 3) ou bien des molécules (chapitre 4). La structure électronique des objets, considérés individuellement, a alors été caractérisée et dans certains cas, des comparaisons simples avec des modèles théoriques en mécanique quantique ont pu être établies. Les résultats obtenus soulignent toutefois l'importance du milieu sur la structure électronique de l'objet.

La démarche de commencer par comprendre les arrangements atomiques d'une surface semi-conductrice, puis la structure électronique de cette surface et enfin sa réactivité, grâce à l'utilisation de plusieurs techniques complémentaires de caractérisation de surface, a conduit à la fonctionnalisation des surfaces de silicium avec des molécules organiques (chapitre 5). Une fois que la modification chimique des surfaces est comprise, le couplage des semi-conducteurs avec d'autres matériaux, notamment organiques, peut être réalisé dans d'autres environnements que l'ultravide, tels que dans un milieu liquide, environnement beaucoup moins contraignant, et de plus, propice au développement de la matière vivante.

Cependant, malgré la mise au point d'une méthode efficace d'immobilisation de biomolécules sur substrat silicium, des progrès restent à accomplir dans l'assemblage des matériaux. C'est notamment vrai dans le cas de l'interface entre des matériaux inorganiques tel que le silicium et des molécules organiques (chapitre 4). Des expériences dans la caractérisation des interactions biomoléculaires montrent en outre qu'un certain nombre de points sont à améliorer :

- Tout d'abord, d'un point de vue technologique, la détection des interactions biologiques sur la surface de silicium reste difficile, car l'intensité du signal de fluorescence des marqueurs biologiques est faible. Ceci résulte de la trop grande proximité de ces marqueurs par rapport à la surface de silicium, qui empêche d'avoir une excitation optique suffisamment intense. Tout en conservant la même chimie d'immobilisation, la géométrie du substrat doit donc être modifiée en utilisant par exemple une approche top down par structuration des substrats, ou une approche d'auto-

assemblage, qui comprend la fabrication de nanofils de silicium, suivie de leur fonctionnalisation. D'autre part, les marqueurs, qui sont des molécules organiques, se dégradent rapidement dans le temps. Or il est possible aujourd'hui d'utiliser des nanocristaux semi-conducteurs en tant que marqueurs, qui présentent une plus large gamme de couleurs, une plus forte intensité lumineuse, des spectres d'émission beaucoup plus étroits et une stabilité dans le temps plus grande. La chimie de ligation des nanocristaux doit être mise au point avant de détecter des réactions biomoléculaires sur une surface.

- D'un point de vue fondamental, il est important de mieux comprendre les interactions biomoléculaires en conservant au maximum les conformations originelles des molécules. Ceci peut être réalisé en réduisant l'influence du substrat pour rendre les sondes biomoléculaires plus accessibles. En effet, l'adsorption d'une biomolécule sur un substrat modifie fortement la conformation de la molécule, empêchant les molécules cibles de réagir avec autant d'efficacité qu'en milieu aqueux. Il est par conséquent important de libérer les sondes biomoléculaires des surfaces et ceci peut se faire à nouveau par structuration des surfaces. Il sera alors nécessaire de caractériser, de manière approfondie, l'adsorption des biomolécules sur ces nouveaux supports.

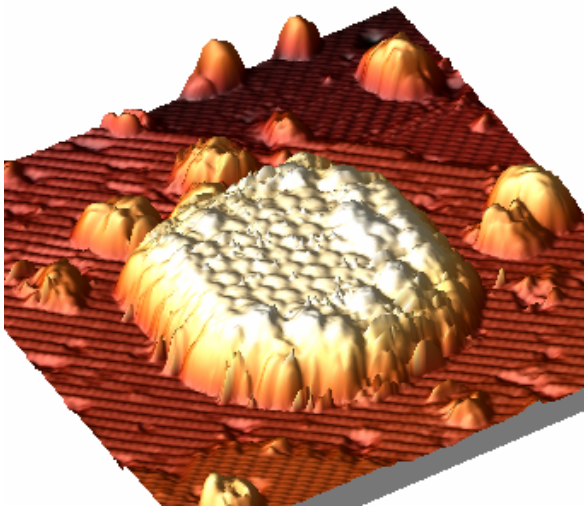


Fig. 6a) Image STM d'un nanocrystal de PTCDA, formé sur une surface H-Si(100). Les dimères de la surface de silicium et les molécules à la surface du nanocrystal sont résolus de manière individuelle.

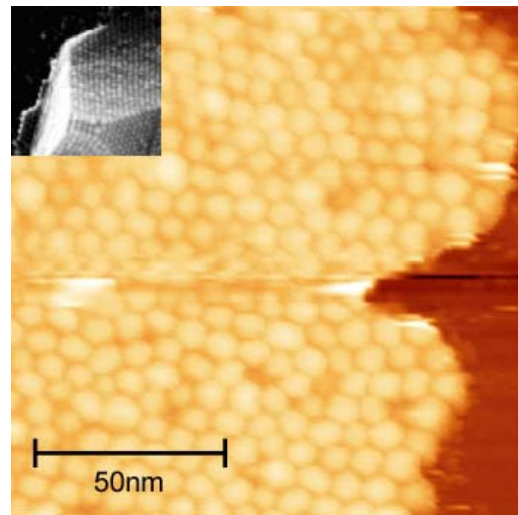


Fig. 6b) Image STM d'un arrangement de nanocristaux de PbSe sur une surface de graphite. En médaillon, image obtenue en microscopie électronique à transmission d'une superstructure de nanocristaux de PbS (Uni. Hambourg)

Pour mener à bien ces améliorations, de nouveaux projets viennent d'être lancés par des actions incitatives régionales (Puces « nano-3D ») ou nationales (Interaction polypeptide3D). Le besoin d'avoir des supports nanostructurés et des nanocristaux semi-conducteurs a conduit également au démarrage de la synthèse de nanofils de silicium en étroite collaboration avec les chercheurs de l'Institut de Recherches Interdisciplinaires

(IRI) et au renforcement de nos liens avec des laboratoires étrangers compétents dans le domaine de la synthèse de nanocristaux (réseau européen RTN). Ces projets donnent une place prépondérante à l'auto-assemblage. Les travaux de ce mémoire qui avaient pour enjeu principal la caractérisation d'objets individuels doivent à présent se poursuivre par l'étude des propriétés d'ensemble d'objets. Les prémices de telles études ont été mises en œuvre dans le cas de paires d'îlots quantiques (chapitre 3). Mais d'autres études doivent suivre pour essayer de trouver de nouvelles propriétés électroniques, optiques, mécaniques à l'assemblage d'objets inorganiques, organiques ou hybrides. C'est l'enjeu des nanotechnologies aujourd'hui. A titre d'exemple, des travaux sur la passivation des surfaces de silicium pour contrôler l'adsorption des molécules nous ont conduits à maîtriser l'assemblage de molécules organiques sur une surface pour former des nanocristaux organiques, tels que des nanocristaux de PTCDA (figure 6(a)). De même, en passivant la surface de nanocristaux semi-conducteurs par des ligands organiques et en déposant ces nanocristaux sur des surfaces métalliques, nous pouvons former des arrangements planaires, tels que celui présenté figure 6(b). Ces arrangements sont à la base de la formation de superstructures, telles que celle montrée dans le médaillon de la figure 6(b). Il est à présent important de déterminer les propriétés électroniques et optiques de ces structures auto-assemblées, qui donneront certainement naissance à de nouvelles applications en électronique, opto-électronique et dans le domaine de la bio-détection.

ANNEXE : PUBLICATIONS LES PLUS RECENTES

Phys. Rev. Lett. 85, 1068 (2000):

Imaging the wave function amplitudes in semiconductor quantum boxes.

Surface Science 473, 1 (2001):

Effect of alkyl substituents on the adsorption of thienylenevinylene oligomers on the Si (100) surface.

Appl. Phys. Lett. 79, 3278 (2001):

H-Si doping profile in GaAs by scanning tunneling microscopy.

Appl. Phys. Lett. 82, 712 (2003):

Compensation mechanisms in LT-Ga_{1-x}Mn_xAs investigated by scanning tunneling spectroscopy.

Langmuir 19, 3350 (2003):

Adsorption behaviour of conjugated {C}3-oligomer on the Si(100) and HOPG surfaces.

Europhys. Lett. 65, 809 (2004):

Peak-like function density of states in two dimensional semiconductor crystals.

Bioconjugate Chem. 15, 317 (2004):

Polypeptide semicarbazide glass slide microarrays : characterization and comparison with amine slides in serodetection studies.

Phys. Rev. Lett. 92, 216102 (2004):

Semiconducting surface reconstructions of p-type Si(100) substrates at 5 K.

Imaging the Wave-Function Amplitudes in Cleaved Semiconductor Quantum Boxes

B. Grandidier,* Y.M. Niquet, B. Legrand, J.P. Nys, C. Priester, and D. Stiévenard

*Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, IEMN, (CNRS, UMR 8520), Département ISEN,
41 boulevard Vauban, 59046 Lille Cédex, France*

J.M. Gérard and V. Thierry-Mieg

Groupement Scientifique CNET-CNRS, 196 avenue H. Ravera, 92220 Bagneux, France

(Received 30 December 1999)

We have investigated the electronic structure of the conduction band states in InAs quantum boxes embedded in GaAs. Using cross-sectional scanning tunneling microscopy and spectroscopy, we report the direct observation of standing wave patterns in the boxes at room temperature. Electronic structure calculation of similar cleaved boxes allows the identification of the standing waves pattern as the probability density of the ground and first excited states. Their spatial distribution in the (001) plane is significantly affected by the strain relaxation due to the cleavage of the boxes.

PACS numbers: 73.20.-r, 61.16.Ch, 71.24.+q

Semiconductor zero-dimensional (0D) quantum structures, or quantum boxes (QB), exhibit a three dimensional confinement with a δ -function-like electronic density of states. In the past years, self-assembled QB have shown very rich spectroscopic signatures [1]. As their optical properties depend on the wave functions of the electron and hole confined in the box, the knowledge of the shape, the extent, and the overlapping of the different wave functions is therefore of prime interest. So far, to glean details of the wave functions in such 0D structures, a growing number of theoretical works have been achieved. The electronic structure of semiconductor boxes with different sizes and facet orientations, embedded or not in an overlayer, have been calculated [2]. But the charge densities associated with the confined wave functions have not yet been resolved experimentally. Even though some experimental results, in electroluminescence and magnetophotoluminescence, have been obtained on the average spatial extent or symmetry of the hole or electron wave functions for an array of boxes [3,4], a detailed analysis of the wave functions in a single box is still missing.

In recent years, scanning tunneling microscopy (STM) and spectroscopy have provided unique means to characterize low dimensional structures. These techniques have allowed the determination of the energy level structure and the observation of the charge densities in artificial structures like the quantum corral [5] or on natural scattering centers like surface steps [6] and nanoscale islands [7]. Since the temperature imposes a limit of the spectroscopic resolution of the STM, most of the experiments were achieved at low temperatures. Indeed, at room temperature, the energy separation between electron levels must be in the range of a few kT, to resolve each of them individually. In the case of 0D semiconductor nanostructures, this requirement is fulfilled.

Such nanostructures can be formed by the controlled growth of InAs on a GaAs substrate in the Stransky-

Krastanow growth mode. Recently, cross-sectional STM studies of InAs QB buried in GaAs have been achieved on the (110) face of cleaved samples to determine the shape and size of individual boxes at an atomic resolution [8]. Here, we investigate the conduction band (CB) states of InAs quantum boxes embedded in GaAs with the spectroscopic ability of the STM. We observe at room temperature, for the first time, standing wave patterns in the InAs boxes associated with the lowest CB states. For comparison, within the single band effective mass approximation, we calculate the electronic structure of the box according to its shape given by the STM image. This calculation enables us to determine unambiguously the spatial distribution of the states in the (110) plane of a truncated box.

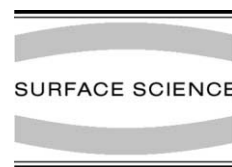
The InAs quantum boxes were grown by molecular beam epitaxy on a (001) oriented GaAs substrate, with a residual *p*-type concentration. The active part of the samples consists of 15 arrays of InAs boxes separated by 15 nm GaAs barriers. The whole structure is covered by a 140 nm GaAs overlayer. In order to build each box array, 2.3 monolayers of InAs were deposited on the GaAs layer within 20 s at a temperature of 520 °C. They were immediately buried with GaAs. Samples cut from the wafer were cleaved *in situ* at a pressure below 5×10^{-11} Torr. Polycrystalline tungsten tips were prepared by electrochemical etching. The tips were then cleaned by heating and sharpened by a self-sputtering process in UHV. Topographic STM images were acquired with a 120 pA current and positive sample biases.

In Fig. 1, we display a cross-sectional topographic STM image of a stack of self-aligned QB along the [001] growth direction. The QB appear bright and the GaAs layers dark. The four boxes are lying on bright layers which correspond to the wetting layers. We may expect the boxes that show the largest sizes and the highest contrast to be cleaved near the dot center, leaving one-half of the boxes underneath the cleavage plane. We will now focus on such



ELSEVIER

Surface Science 473 (2001) 1–7



www.elsevier.nl/locate/susc

Effect of alkyl substituents on the adsorption of thienylenevinylene oligomers on the Si(1 0 0) surface

B. Grandidier ^{a,*}, J.P. Nys ^a, D. Stiévenard ^a, C. Krzeminski ^a, C. Delerue ^a,
P. Frère ^b, P. Blanchard ^b, J. Roncali ^b

^a *Département ISEN, Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, IEMN, CNRS, UMR 8520, 41 Bd Vauban, F-59046 Lille Cédex, France*

^b *Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques, CNRS UMR 6501, Université d'Angers, 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers, France*

Received 13 April 2000; accepted for publication 7 November 2000

Abstract

The adsorption of thienylenevinylene oligomers on the Si(100) surface has been investigated using scanning tunneling microscopy. The mode of substitution of the thiophene ring exerts a strong influence on the adsorption configurations and the images of the oligomer based on 3,4-dihexyl thiophene are highly voltage dependent. We discuss the influence of the alkyl chains on the adsorption process and on the appearance of the molecules in the scanning tunneling microscopy images. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Molecule–solid reactions; Surface chemical reaction; Scanning tunneling microscopy; Silicon

1. Introduction

π -Conjugated oligomers are subject to intense research activity due among others to their potential use as molecular wires in future molecular electronic devices [1]. For example, the characterization of the electron transfer through short chain oligothiophenes connected to metallic electrodes has been reported [2]. As microelectronics technology is based on the use of silicon substrates, there is an increasing need to link organic molecules to the existing silicon technology.

The optimization of the electronic transfer between the molecules and the silicon surface implies a detailed understanding of the nature of the interface between the molecules and the silicon surface.

In recent years, adsorption of unsaturated organic molecules on the Si(100) surface in ultra high vacuum (UHV) has been studied and has revealed the possibility to attach molecules to the surface in a controlled manner [3,4]. Indeed, the silicon (100) surface is made up of silicon dimer rows. The bonding between the two adjacent Si atoms of a dimer can be described in terms of a strong σ and a weak π bonds. Due to the ease of the π bond cleavage, unsaturated organic molecules can chemisorb to the silicon surface by reactions similar to the reactions of cycloaddition, involving purely organic molecules in organic

* Corresponding author. Tel.: +33-3-2030-4054; fax: +33-3-2030-4051.

E-mail address: grandidier@isen.iemn.univ-lille1.fr (B. Grandidier).

H–Si doping profile in GaAs by scanning tunneling microscopy

B. Grandidier,^{a)} S. Silvestre, J. P. Nys, T. Mélin, D. Bernard, D. Stiévenard, and E. Constant

Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, IEMN, UMR CNRS 8520, Av. Poincaré, B.P.69, 59652 Villeneuve d'Ascq, France

J. Chevallier

Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogénèse, UMR CNRS 8635, 1 place A. Briand, 92195 Meudon Cédex, France

(Received 5 March 2001; accepted for publication 5 September 2001)

Hydrogen incorporation in *n*-type Si-doped GaAs layers results in the neutralization of the active dopants and a change of the conductivity along the growth direction. To characterize the active dopant concentration of doped GaAs layers containing hydrogen, we have used secondary ion mass spectroscopy and cross-sectional scanning tunneling microscopy. Spectroscopic measurements are performed as well as conductance images to visualize the variation of the conduction band-edge position. Such a variation, which is related to the concentration of Si–H complexes, allows the determination of the doping profile. © 2001 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.1418457]

Atomic hydrogen is known to be extremely effective in neutralizing deep level centers or shallow level impurities in semiconductors. Its incorporation in these materials can be therefore used to tailor their electrical conductivity. For example, the hydrogenation of silicon-doped GaAs layers results in the neutralization of the Si donors with the formation of Si–H complexes.^{1,2} To produce H-passivated GaAs layers with a reduced carrier concentration, hydrogen is generally introduced by a plasma exposure. During the plasma exposure, hydrogen migrates into the layer and depending on different parameters such as the exposure duration, the sample temperature, the rf power and the doping concentration of the layer, the conductivity profile of the GaAs layer greatly varies along the growth direction. As a result, a good knowledge of the active dopant depth profile is required to understand the variation in the conductivity of GaAs layers containing hydrogen.

Techniques such as secondary ion mass spectrometry (SIMS) and capacitance voltage (*C–V*) measurements can provide information on the dopant distribution in semiconductor layers. More recently, the use of scanning tunneling microscopy on a cross-sectional surface (XSTM), such as the (110) face of several III–V semiconductors, has opened up a new opportunity to determine the distribution of electrically active dopants throughout semiconductor layers.³ XSTM technique has shown to give the highest degree of profiling in comparison with the SIMS and *C–V* techniques. This technique also gives the possibility to image the variation of the conductivity in structures containing different doping and compositional concentration.⁴ As the dopant activity of H-passivated semiconductor layers depends on the hydrogen diffusion profile, this letter reports on the ability of the XSTM to map out H–Si doping profile in GaAs layers.

The experiments have been achieved on two different structures, A and B, grown on *n*-type GaAs substrates. Struc-

ture A consisted of a 200 nm *n*-type (Si, $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) GaAs buffer layer, a 100 nm *n*-type (Si, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) GaAs marker and an *n*-type (Si, $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) GaAs capped layer, with a nominal thickness of 1 μm . Structure B is made up of a 300 nm *n*-type (Si, $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) GaAs buffer layer, a lattice of three GaAs markers separated by 100 nm *n*-type (Si, $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) GaAs layers and a 800 nm *n*-type (Si, $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) GaAs capped layer. The markers have three different Si concentrations, increasing towards the capped layer: 1×10^{16} , 7×10^{16} , and $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. The polished front surface of both wafers was hydrogenated in a 13.56 MHz capacitively coupled hydrogen plasma. The plasma exposure was performed at 190 °C at a H₂ pressure of 1 mbar and a rf power of 6 W. The exposure duration was, respectively, 1 and 4 h for structures A and B. To perform XSTM measurements, samples were cut from the wafer and cleaved *in situ* at a pressure less than 5×10^{-11} Torr to yield a (110) face. Tungsten tips were prepared by an electrochemical etching and then cleaned by heating in UHV. The topographic STM images were taken with a tunneling current of 0.1 nA. The conductance spectra and images were acquired with a lock-in amplifier. The onset energies for band extrema are determined by the procedure given in Ref. 5.

Figure 1 shows the hydrogen and silicon depth profiles obtained on sample A by a SIMS equipment (Cameca IMS 4f) using a primary ion beam of cesium. The SIMS analysis reveals the structure of sample A with the expected Si concentration in the capped layer. The marker layer is also observed and found 1 μm below the polished front surface. Although the hydrogen background level of the SIMS equipment is 10^{18} cm^{-3} , the hydrogen diffusion profile can be obtained for most of the structure. Quite similar results have been obtained by using deuterium instead of hydrogen. This profile shows a 300 nm plateau followed by a decrease of the hydrogen concentration. It is close to the ones already observed in similar systems and modeled by a complementary

^{a)}Electronic mail: grandidier@isen.iemn.univ-lille1.fr

Compensation mechanisms in low-temperature-grown $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ investigated by scanning tunneling spectroscopy

G. Mahieu, P. Condet, B. Grandidier, J. P. Nys, G. Allan, and D. Stiévenard

Institut d'Electronique et de Microelectronique du Nord, IEMN, (CNRS, UMR 8520) Département ISEN, 41 bd Vauban, 59046 Lille Cédex, France

Ph. Ebert

Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

H. Shimizu and M. Tanaka

Department of Electronic Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku Tokyo 113-8656, Japan

(Received 23 July 2002; accepted 25 September 2002)

$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers with Mn composition of up to 6.2% are investigated by cross-sectional scanning tunneling microscopy and spectroscopy. We identify in the tunneling spectra contributions from Mn_{Ga}^- acceptor states, compensating $\text{As}_{\text{Ga}}^{2+}$ donor states, and additional compensating donor states, which we suggest to be Mn_i^{2+} interstitials. On basis of the observed Fermi level shift and a charge carrier compensation analysis, we deduce the concentration of Mn_i^{2+} interstitials. Furthermore, scanning tunneling microscopy images suggest an inhomogeneous distribution of Mn dopant atoms. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1522821]

The use of the spin of electrons in future electronic devices gained considerable interest with the discovery of diluted magnetic semiconductors, such as highly Mn-doped GaAs.^{1,2} $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ becomes ferromagnetic even for low Mn concentrations³ and is perfectly compatible with the III-V semiconductor epitaxy. In order to achieve high diluted Mn concentrations without MnAs precipitates, the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ is commonly grown by molecular beam epitaxy (MBE) at low temperatures around 250 °C. However, at such low growth temperatures, a very high density of arsenic antisite defects (As_{Ga}) is incorporated due to an excess of anions. This leads to heavy compensation effects of the Mn dopants acting as shallow acceptors on Ga lattice sites in GaAs.⁴ Nevertheless, with increasing Mn concentration one should expect that the material is increasingly becoming *p*-type, once the Mn concentration is larger than the antisite concentration (i.e., $>1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).⁵ However, for Mn concentrations above about $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ loses its *p*-type character.³ Therefore there must be another compensation mechanism.

In order to identify this additional compensation mechanism, we investigate $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers with the Mn concentration x ranging from 0% to 6.2% by cross-sectional scanning tunneling microscopy (STM) and spectroscopy. We identify in the tunneling spectra contributions from Mn_{Ga}^- acceptor states, $\text{As}_{\text{Ga}}^{2+}$ donor states, and additional donor states. Moreover, we observe a Fermi level shift toward *p*-type material with increasing Mn concentration up to about 5% Mn. Above 5% Mn, the Fermi level shifts back toward midgap. This behavior is explained by the presence of the additional donor states, which we suggest to be Mn_i^{2+} interstitials. Finally, STM images show that the electronic structure fluctuates on the scale of 5 nm in the highly Mn containing material, suggesting an inhomogeneous distribution of Mn dopant atoms.

The $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers investigated here were grown

by MBE on a (001) *p*⁺-GaAs substrate, which was covered by a 300-nm-thick Be doped and 20-nm-thick undoped GaAs buffer layer grown both at 600 °C. The substrate temperature was then cooled down to 255 °C and a 60-nm-thick $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layer was deposited. Different samples were grown with Mn composition x ranging from 0% to 6.2%. Finally, a 100-nm-thick GaAs cap layer was grown at 255 °C. The samples were cleaved *in situ* in ultrahigh vacuum with a base pressure $<7 \times 10^{-9}$ Pa to expose a (110) cross-sectional surface for STM analysis. The electrochemically etched W tips were prepared in ultrahigh vacuum by annealing and self-sputtering. The spectroscopic measurements were acquired at room temperature with variable tip-sample separations as proposed by Martensson and Feenstra.⁶

Figure 1 shows typical constant-current STM images of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers. The fine vertical lines are the As atomic rows in [1-10] direction. Compared to the GaAs buffer lay-

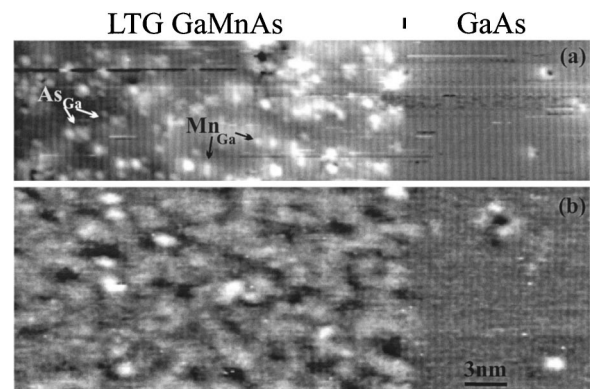


FIG. 1. STM images showing $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers with Mn compositions of (a) $x=0.5\%$ and (b) $x=6.2\%$ and the underlying buffer layer. The tunneling conditions were (a) -2.00 V and 80 pA and (b) -1.75 V and 40 pA. The gray scale ranges from 0 (black) to 2.5 Å (white).

Adsorption Behavior of Conjugated {C}₃-Oligomers on Si(100) and Highly Oriented Pyrolytic Graphite Surfaces

G. Mahieu, B. Grandidier,* D. Stiévenard, C. Krzeminski, and C. Delerue

*Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, IEMN (CNRS, UMR 8520), and
Département ISEN, 41 bd Vauban, 59046 Lille Cédex, France*

C. Martineau and J. Roncali

*Groupe Systèmes Conjugués Linéaires, IMMO, CNRS UMR 6501, Université d'Angers,
2 bd Lavoisier, 49045 Angers, France*

Received November 26, 2002. In Final Form: January 16, 2003

A π -conjugated {C}_{3h}-oligomer involving three dithienylethylene branches bridged at the meta positions of a central benzenic core has been synthesized and deposited either on the Si(100) surface or on the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surface. On the silicon surface, scanning tunneling microscopy allows the observation of isolated molecules. Conversely, when the thiophene rings of the oligomers are substituted with alkyl chains, a spontaneous ordered film is observed on the HOPG surface. As the interaction of the oligomers is different with both surfaces, the utility of the Si(100) surface to characterize individual oligomers prior to their use into a two-dimensional layer is discussed.

Introduction

Two-dimensional (2D) molecular arrangements of conjugated oligomers can lead to the formation of novel nanostructures, which could take benefit of the oligomer electronic properties. Different techniques exist to form such monolayers, such as the vacuum deposition, Langmuir–Blodgett, or self-assembly techniques. Among all those techniques, the easiest one consists of depositing a drop of solution containing oligomers on a substrate.^{1,2} On atomically flat substrates, which interact weakly with the molecules, via van der Waals forces for example, the oligomers can form two-dimensional layers at the solid–liquid interface. Using this simple deposition technique, most of the 2D molecular layer studies based on oligomers have been achieved with simple one-dimensional oligomeric chains. Only recently, arrangements of more complex oligomers have been investigated.³

A large number of 2D molecular layers has been formed on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), as such a system is well suited to scanning tunneling microscopic (STM) experiments in air. Although this technique has the potential to provide the arrangement of 2D layers, the resolution of the molecular features is generally poor. Indeed, the STM images suffer from the drift of the microscope and the instability of the tunneling junction due to the experimental conditions. As the oligomers deposited on HOPG become more and more complex, a good understanding of their arrangement requires the observation of isolated oligomers and the recognition of their subcomponents prior to the formation of a molecular layer. Such a condition can be difficult to obtain with metallic surfaces, since their interaction with the molecules is generally weak and the molecules easily diffuse

at room temperature.^{4–6} An alternative could be the use of semiconductor surfaces.

Here we report on the synthesis of an oligomer possessing a ternary symmetry. Prior to the deposition of the oligomer on HOPG to form a film, the oligomers are vapor-deposited onto a silicon surface in ultrahigh vacuum (UHV). We show that such a surface allows the identification of the oligomer molecular structure at room temperature. By attaching alkyl chains to the oligomer backbone, the deposition of a drop containing those molecules leads to the formation of a 2D layer on HOPG. The knowledge of the molecular structures observed on the Si(100) surface gives strong support for an arrangement with a honeycomb structure on HOPG. While the Si(100) surface provides a good mean to characterize individual oligomers, the comparison of molecular features between both surfaces requires however some cautions, which are discussed.

Experimental Section

Oligomer Synthesis. As shown in Figure 1, the target molecule **1** consists of three dithienylethylene conjugated branches attached at the meta positions of a central benzenic core through an ethylene linkage. As shown in previous works, oligothiophenylenevinylene oligomers present the smallest highest occupied molecular orbital (HOMO)–lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) gap among known conjugated oligomers.⁷ This property results from the presence of ethylene linkages, which prevent rotational disorder and contribute to decrease the overall aromatic character thus allowing optimal π -electron delocalization along the branches. Tris-1,3,5-bromomethylbenzene **4** was

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: grandidier@isen.iemn.univ-lille1.fr.

(1) Rabe, J. P.; Buchholz, S. *Science* **1991**, *253*, 424.

(2) McGonigal, G. C.; Bernhardt, R. H.; Thomson, D. J. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 28.

(3) Krömer, J.; Rios-Carreras, I.; Furhmann, G.; Musch, C.; Wunderlin, M.; Debaerdemaeker, T.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481.

(4) Böhringer, M.; Schneider, W.-D.; Berndt, R. *Surf. Sci.* **1998**, *408*, 72.

(5) Böhringer, M.; Morgenstern, K.; Schneider, W.-D.; Wühn, M.; Wöll, C.; Berndt, R. *Surf. Sci.* **2000**, *444*, 199.

(6) Furukawa, M.; Tanaka, H.; Kawai, T. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3419.

(7) Elandaloussi, H.; Frère, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774.

Evolution of the density of states on going from a two- to a zero-dimensional semiconductor

Z. HENS¹, B. GRANDIDIER², D. DERESMES², G. ALLAN², C. DELERUE²,
D. STIÉVENARD² and D. VANMAEKELBERGH³

¹ *Physical Chemistry Laboratory, Ghent University
Krijgslaan 281-S12, B-9000 Gent, Belgium*

² *IEMN (CNRS, UMR 8520), Département ISEN
41 bd Vauban, 59046, Lille Cédex, France*

³ *Debye Institute, Utrecht University
P.O. Box 80000, 3508 TA Utrecht, The Netherlands*

(received 13 October 2003; accepted in final form 22 January 2004)

PACS. 73.22.-f – Electronic structure of nanoscale materials: clusters, nanoparticles, nanotubes, and nanocrystals.

PACS. 73.63.Hs – Quantum wells.

PACS. 73.63.Kv – Quantum dots.

Abstract. – Lead selenide nanocrystals have been electrodeposited on gold(111) with a high degree of control over their dimensions, giving rise to isolated nanocrystals with different edge-to-height aspect ratio. The electron density of states (DOS) of individual nanocrystals as a function of their aspect ratio is studied in the regime of strong quantum confinement by electron tunnelling spectroscopy. We find a broad transition regime, spanning the two- and zero-dimensional geometry, where the DOS function has a rich and variable structure, featuring steps and peaks. The experimental results are supported by electronic-structure calculations.

Introduction. – The variation of the density of electron states (DOS) with energy determines the electrical, optical, thermal and magnetical properties of a semiconductor. For bulk semiconductor crystals, the DOS can be tuned by variations in the chemical composition. On the other hand, strong changes of the DOS are achieved when conduction electrons (valence holes) are spatially confined by reducing the size of the crystal to a few nanometers in one, two or three dimensions [1–3]. Tailoring of the optical and electrical properties of low-dimensional semiconductors by size-quantization offers a vast number of new possibilities in nanodevice technology. The staircase-like DOS of two-dimensional semiconductors (quantum wells) has been studied extensively and is being exploited in opto-electrical devices. Research is focussing on zero-dimensional semiconductors (quantum dots), which show a size-dependent energy gap and a peak-like DOS [4–6]. Surprisingly, the DOS in the transition range between two- and zero-dimensional structures has never been investigated. Here, we report on the DOS function of PbSe semiconductor nanocrystals which show strong quantum confinement due to the low effective mass of electrons and holes [7]. The nanocrystals could be prepared

Polypeptide Semicarbazide Glass Slide Microarrays: Characterization and Comparison with Amine Slides in Serodetection Studies

Xavier Duburcq,^{†,‡} Christophe Olivier,[‡] Rémi Desmet,[§] Matej Halasa,[§] Olivier Carion,[§] Bruno Grandidier,[#] Thomas Heim,[#] Didier Stiévenard,[#] Claude Auriault,[‡] and Oleg Melnyk^{*,§}

UMR CNRS 8527, Biological Institute of Lille, 1 Rue du Pr Calmette 59021 Lille, France, Sedac-Therapeutics, Le Galénis, Bât. B, 85 Rue Nelson Mandela 59120 Loos, France, UMR CNRS 8525, Biological Institute of Lille, 1 Rue du Pr Calmette 59021 Lille, France, and IEMN, Cité Scientifique, Avenue Poincaré, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. Received July 10, 2003; Revised Manuscript Received December 12, 2003

We have described in the accompanying article the preparation of peptide–protein semicarbazide microarrays and their use for the simultaneous serodetection of antibodies directed against different pathogens. Here, we present a comparative study between semicarbazide and amine glass slides in an immunofluorescent serodetection assay using HIV (Gp120, Gp41), HCV (mix-HCV, core, NS3, and NS4), and HBV (HBs) recombinant antigens. Amine and semicarbazide surfaces displayed the same sensitivity for antibodies detection just after printing. However, the reactivity of protein antigens changed rapidly upon aging on amine slides but not on semicarbazide slides. Peptide or protein semicarbazide microarrays were found to be remarkably stable for months. Additional data concerning the characterization of the semicarbazide surface (homogeneity of the slides, chemical stability, contact angle measurements, atomic force microscopy studies, reproducibility of serodetection results) are also presented and discussed.

INTRODUCTION

The parallel detection of antibodies in complex biological samples have a wide range of potential applications in the diagnosis of allergies, autoimmune, and infectious diseases as well as in epitope mapping studies and vaccines development. The need for high-throughput screening systems have stimulated the development of microfabricated analytical devices.

In the preceding paper, we have described the preparation of novel peptide–protein microarrays based on the utilization of glass slides functionalized by a semicarbazide layer. This surface can be used for the site-specific immobilization of glyoxylyl-peptidic antigens through α -oxo semicarbazone ligation or for the immobilization of recombinant proteins through physisorption. These peptide–protein arrays could be used for the capture of antibodies in the sera of infected individuals using an immunofluorescent assay. Owing to the miniaturization, very small quantities of antigens, of sera (1 μ L), and of tetramethylrhodamine labeled secondary antibodies (1 μ g) could be used. The microarrays displayed high levels of sensitivity and specificity for the detection of HIV, HCV, HBV, EBV, and syphilis antibodies as revealed by the screening of a collection of sera referenced against these pathogens.

We disclose in this article a comparative study between semicarbazide and amine microarray glass slides, the later surface being often used for the preparation of

protein microarrays (1, 2). In particular, we have examined the performance of the two surfaces in the serodetection of HBV, HIV, and HCV infections and the evolution of the serodetection results during an accelerated aging of the arrays. The reproducibility of antibody detection with semicarbazide microarrays was documented. We have also carried out contact angle measurements with reference liquids to determine the sensitivity of both surfaces to air pollution. Finally, the semicarbazide glass slides were analyzed by atomic force microscopy to give a picture of the surface topography and to measure the height of the silane layer.

MATERIALS AND METHODS

Peptide Synthesis. HCV core p21 15–45, HCV NS4 1925–1947, and EBV VCA p18 153–176 glyoxylyl peptides were synthesized in an automated peptide synthesizer (Pioneer, Perseptive Biosystems Inc., MA) using the Fmoc/*tert*-butyl strategy (3) and an isopropylidene tartrate based linker (4–6) as described elsewhere (7).

Proteins. HCV core (1.5 mg/mL), HCV NS3 (0.5 mg/mL), HCV NS4 (0.4 mg/mL), HCV mixture of core, NS3, NS4, and NS5 antigens (1/1/1/1 by weight, 2 mg/mL overall), HIV-I Gp120 (0.5 mg/mL), and HIV-I Gp41 (2 mg/mL) were purchased from Beijing Hepatitis Research Institute or from Henan Lily Bio-Products Company (Beijing, China). All these proteins were supplied in a pH 9.6 0.05 M carbonate/bicarbonate buffer. HBs antigen (1 mg/mL) was purchased from Advanced ImmunoChemical (Long Beach, CA) and was supplied in a 0.01 M pH 7.2 PBS solution. All these proteins were diluted before printing in the buffer used for their storage.

Protein A (51 mg/mL) was purchased from Sigma-Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France) and was supplied in water. Protein A was diluted with a 0.1 M pH 5.5 sodium acetate buffer before printing.

* To whom correspondence should be addressed. Phone: 33-(0)3 20 87 12 14. Fax: 33(0)3 20 87 12 35. E-mail: oleg.melnyk@ibl.fr.

[†] UMR CNRS 8527, Biological Institute of Lille.

[‡] Sedac-Therapeutics.

[§] UMR CNRS 8525, Biological Institute of Lille.

[#] IEMN.

Semiconducting Surface Reconstructions of *p*-Type Si(100) Substrates at 5 K

L. Perdigão, D. Deresmes, B. Grandidier,* M. Dubois, C. Delerue, G. Allan, and D. Stiévenard

*Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, IEMN (CNRS, UMR 8520), Département ISEN,
41 bd Vauban, 59046 Lille Cedex, France*

(Received 6 October 2003; published 27 May 2004)

We report scanning tunneling microscopy (STM) studies of the technologically important Si(100) surface that reveal at 5 K the coexistence of stable surface domains consisting of the $p(2 \times 1)$ reconstruction along with the $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ reconstructions. Using highly resolved tunneling spectroscopic measurements and tight binding calculations, we prove that the $p(2 \times 1)$ reconstruction is asymmetric and determine the mechanism that enables the contrast variation observed in the formation of the bias-dependent STM images for this reconstruction.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.216101

PACS numbers: 68.35.Bs, 68.37.Ef

At the surface of a crystal, atoms readjust to minimize the total free energy of the system and this energy minimization can lead to different surface reconstructions. In the case of the Si(100) surface, the reconstruction consists of the formation of rows of dimers. However, due to the weakness of the dimer bonds, several reconstructions can be expected. Two groups of rearrangements have been predicted: a set of rearrangements with buckled dimers made up of three reconstructions, the $c(4 \times 2)$, $p(2 \times 2)$, and $p(2 \times 1)$ asymmetric reconstructions, and a rearrangement with symmetric dimers, the $p(2 \times 1)$ symmetric reconstruction [1,2]. Some controversies exist for the ground state of the Si(100) surface, and the experimental studies carried out below 20 K have not yet been able to solve this issue.

Indeed, at low temperatures, buckled dimers with the $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ phases have been repeatedly observed by scanning probe microscopy experiments [3–5]. Conversely, the $p(2 \times 1)$ reconstruction has been much less reported [5,6] and it has yet to be proved whether this reconstruction is asymmetric or symmetric, making conclusions for the ground state configuration elusive. As the symmetric and asymmetric reconstructions differ readily by their electronic properties [1,7], probing the electronic structure by scanning tunneling spectroscopic measurements should allow the discrimination between a metallic and a semiconductor surface.

In this Letter we report the coexistence of three reconstructions on the *p*-type Si(100) surface at 5 K with scanning tunnelling microscopy (STM). We unambiguously observe surface domains with the $p(2 \times 1)$ reconstruction and, using high resolved tunneling spectra measurements, we prove for the first time that this reconstruction along with the $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ reconstructions are all asymmetric, whatever the tunneling conditions. Similar to what has been observed for the $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ reconstructions [3,8], the STM images of the $p(2 \times 1)$ are found to be voltage dependent. But the simulation of STM images by tight binding calculations reveals that a different mechanism explains the bias-dependent contrast variation observed for the

$p(2 \times 1)$ reconstruction, due to the fact that the π^* empty surface state bands are almost degenerate.

Experiments were performed in an ultrahigh vacuum system with base pressure less than 10^{-10} Torr. The Si(100) surfaces, doped with Be in the range 0.007–0.009 Ω cm, were prepared by standard procedures [9]. After the Si samples were completely cooled, the samples were transferred into a low temperature scanning tunneling microscope. The method to obtain spectroscopic measurements at fixed and variable tip-surface distances have been described elsewhere [10]. Either the dynamic conductance or the normalized conductivity $(dI/dV)/(I/V)$ is shown, which is known to be independent of the transmission factor [11].

To simulate the STM images of the surfaces, we calculate in tight binding the electronic structure of a supercell containing a slab of 20 silicon layers. We work with a $sp^3d^5s^*$ basis of atomic orbitals using the tight binding parameters of Ref. [12], which gives a very good band structure of bulk Si and allows the relaxation of the atoms from their bulk lattice positions. The lowest layer is passivated by hydrogen atoms. The upper layer is reconstructed according to the displacements calculated in Ref. [1]. In the case of the $c(4 \times 2)$ reconstruction, the surface band structure is in excellent agreement with the results of Ref. [7] obtained in the *GW* approximation. The STM current is calculated using the Landauer formula in which the transmission coefficient $T(E)$ is expressed at each energy E in a Green's function formalism [13]. The coupling parameters between the atomic orbitals of the tip (i) and of the surface (j) were expressed as $V_{ij} = \exp[-k(d - d_0)]V_{ij}^H(d_0)$, where d is the interatomic distance, d_0 is the sum of the covalent radii of the two atoms, and $V_{ij}^H(d_0)$ is the hopping integral calculated from Harrison's rules [14] at distance d_0 . The coefficient k is energy dependent and calculated using the Wentzel-Kramers-Brillouin approximation. Details about the calculation will be given in a forthcoming publication.

As shown in the STM image of Fig. 1(a), at positive voltages ranging generally between +1.2 and +1.6 V, domains of dimers with either a buckled or a symmetric

RESUME

Les progrès accomplis dans la fabrication d'objets semi-conducteurs ou organiques avec des dimensions réduites, dont les tailles avoisinent l'échelle du nanomètre, n'auraient pu se faire sans l'apparition de techniques de caractérisation, qui autorisent leur observation à cette échelle. La microscopie à effet tunnel fait partie de ces techniques et outre sa capacité à rendre compte de la géométrie des objets avec une résolution atomique, elle donne en plus accès aux propriétés électroniques de ces objets. A travers ce mémoire, différents types de structures sont analysées par cette technique : des hétérostructures semi-conductrices (chapitre 1), des impuretés et des défauts ponctuels dans de l'arséniure de gallium (chapitre 2), des nanocristaux et des boîtes quantiques semi-conducteurs (chapitre 3), des molécules organiques adsorbées sur un substrat silicium (chapitre 4). La reconnaissance individuelle des objets s'accompagnent généralement de la caractérisation de leur structure électronique. Dans certains cas, des comparaisons simples des résultats expérimentaux avec des modèles théoriques en mécanique quantique et en physique du solide ont pu être établies.

Néanmoins, à l'instar de toutes les techniques de mesure, la microscopie à effet tunnel doit être associée à d'autres techniques pour mieux comprendre l'influence du milieu dans lequel se trouve l'objet étudié. C'est notamment le cas, des molécules organiques adsorbées sur un substrat silicium où la complémentarité de simulations théoriques et des analyses par microscopie à effet tunnel et spectroscopie de photoélectrons renseignent sur la formation de l'interface entre un matériau inorganique et des matériaux organiques (chapitre 4). Un tel couplage présente un intérêt grandissant en biologie, puisque des fonctions chimiques bien spécifiques peuvent être greffées aux surfaces semi-conductrices pour rendre le matériau bioréactif. Le chapitre 5 illustre la chimie de fonctionnalisation d'une surface silicium dans le but d'y immobiliser de manière covalente des peptides, étape préliminaire à la détection de réactions biologiques telles que la reconnaissance par ces peptides d'anticorps spécifiques.

MOTS-CLES

Science des surfaces, Hétérostructures de semi-conducteurs III-V, Adsorption de molécules, Fonctionnalisation de surfaces de silicium

Microscopie à effet tunnel à températures variables