

50376  
1996  
429  
420

**THESE**

présentée à

**l'Université des Sciences et Techniques  
de Lille Flandres Artois**

pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

**Spécialité : Electronique**

par

**Christophe BOULAS**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES  
ISOLANTES DE MONOCOUCHE  
D'ALKYLTRICHLOROSILANES  
AUTO-ASSEMBLEES SUR SUBSTRAT DE SILICIUM**

soutenue le 19 Décembre 1996 devant la commission d'examen:

**Président :** Mr E. Constant  
**Rapporteurs:** Mr A. Barraud  
Mr G. Sarrabayrousse  
**Directeur de thèse :** Mr. D. Vuillaume  
**Examineurs :** Mr. J. Gautier  
Mr. C. Legrand  
Mr. F. Rondelez



900 2000 3342

50376  
1996  
420

T

*A ma femme Bernadette  
pour son constant soutien*

*A mes enfants Marine et Quentin  
pour leur joie de vivre*



## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dominique Vuillaume, directeur de thèse, pour m'avoir proposé un sujet aussi passionnant. Ses compétences scientifiques dans le domaine m'ont été d'une aide constante.

Je remercie Michel Lannoo, responsable du département ISEN à l'IEMN, et Didier Stievenard, responsable du Département de Physique expérimental de l'ISEN, pour m'avoir accueilli dans leur équipe et, pour la curiosité et l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mes travaux.

Un grand merci à Francis Rondelez qui m'a ouvert son laboratoire à l'Institut Curie et qui a accepté d'être examinateur. Sa disponibilité et les nombreuses discussions que nous avons eu ont été d'un très grand enseignement.

Que Jérôme Davidovits de l'Institut Curie trouvent ici l'expression de mon amitié la plus sincère. Ce fut un plaisir de collaborer ensemble et d'échanger nos cultures scientifiques.

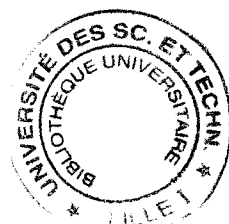
Je remercie Monsieur E. Constant, Directeur de l'IEMN, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Que Messieurs A. Barraud et G. Sarabayrouse soient assurés de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté le difficile rôle de rapporteur.

Je remercie également Messieurs J. Gautier et C. Legrand pour leur présence comme examinateurs.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire de la Physique du Solide pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce sujet et plus particulièrement Dominique Deresmes pour son aide précieuse dans les expériences et Christophe Delerue pour la modélisation théorique.

Je remercie l'équipe métallisation de l'IEMN sans laquelle nos résultats n'auraient pas été aussi étayés.



# SOMMAIRE

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION : MATERIAUX ET NANO-TECHNOLOGIES MOLECULAIRES

<b>1/ L'échelle moléculaire</b>	<b>1</b>
<b>1.1/ La diode moléculaire</b>	<b>1</b>
<b>1.2/ Magnétisme moléculaire</b>	<b>2</b>
<b>1.3/ Optique non linéaire</b>	<b>3</b>
<b>2/ Matériaux et composants moléculaires</b>	<b>4</b>
<b>2.1/ Diode électroluminescente</b>	<b>4</b>
<b>2.2/ Transistor à base de polymère</b>	<b>6</b>
<b>3/ Echelle mésoscopique</b>	<b>8</b>
<b>4/ Conclusion</b>	<b>13</b>

## CHAPITRE II

### AUTO-ASSEMBLAGE DE MOLECULES ORGANIQUES SUR UN SOLIDE

<b>1/ Procédé de silanisation</b>	<b>16</b>
<b>1.1/ Principe de la réaction</b>	<b>17</b>
<b>1.2/ Influence de l'eau et de la température</b>	<b>19</b>
<b>1.3/ Analogie avec les couches de Langmuir</b>	<b>20</b>
<b>1.4/ Mode opératoire</b>	<b>22</b>
<b>2/ Caractéristique physique de la monocouche</b>	<b>25</b>
<b>2.1/ Angle de contact</b>	<b>25</b>
<b>2.1.1/ Diagramme de Zisman</b>	<b>25</b>
<b>2.1.2/ Technique de mesure de l'angle de contact</b>	<b>26</b>
<b>2.1.3/ Angles de contact compris entre 1° et 35°</b>	<b>27</b>
<b>2.1.4/ Angle supérieur à 35°</b>	<b>30</b>
<b>2.1.5/ Résultats pour une couche d'octadécyltrichlorosilane</b>	<b>32</b>
<b>2.2/ Ellipsométrie</b>	<b>32</b>
<b>2.2.1/ Extraction des paramètres</b>	<b>33</b>
<b>2.2.2/ Résultats pour une couche d'octadécyltrichlorosilane</b>	<b>33</b>
<b>2.3/ Spectroscopie infrarouge</b>	<b>35</b>
<b>2.3.1/ Méthode ATR</b>	<b>35</b>
<b>2.3.2/ Méthode GA</b>	<b>36</b>
<b>2.3.3/ Résultats pour une couche d'octadécyltrichlorosilane</b>	<b>37</b>
<b>2.4/ Microscopie à force atomique</b>	<b>39</b>
<b>2.4.1/ Mesure de la topologie de surface</b>	<b>39</b>
<b>2.4.2/ Résultats pour une couche d'octadécyltrichlorosilane</b>	<b>40</b>

2.5/ Microbalance à quartz	40
2.5.1/ Technique de mesure	40
2.5.2/ Interprétation des mesures	42
2.5.3/ Résultats pour une couche d'octadécyltrichlorosilane	43
3/ Conclusion	44

### **CHAPITRE III**

#### **PHYSIQUE ET CARACTERISATION ELECTRIQUE DE LA STRUCTURE METAL-ISOLANT-SEMI-CONDUCTEUR**

1/ Introduction	47
2/ Physique de la capacité MIS	48
2.1/ Diagramme énergétique d'une structure MIS	49
2.2/ Polarisation de la capacité MIS	49
2.3/ Détermination de la capacité d'une structure MIS	50
2.3.1/ Accumulation	51
2.3.2/ Déplétion	51
2.3.3/ Inversion	52
3/ Méthode de caractérisation électrique	53
3.1/ Caractérisation par la méthode C-V	54
3.1.1/ Technique de mesure	54
3.1.1a/ Haute fréquence	
3.1.1b/ Basse fréquence	
3.1.2/ Extraction des paramètres	56
3.1.2a/ En régime d'accumulation	
3.1.2b/ En régime de déplétion	
3.1.2c/ Détermination des charges dans l'isolant $Q_i$ et charges d'états d'interface $Q_{it}$	
3.2/ Caractérisation par la méthode de photoconductivité	60
3.2.1/ Technique de mesure	61
3.2.2/ Extraction des paramètres	63
3.2.2a/ Rendement quantique	
3.2.2b/ Calcul du photocourant	
3.2.2c/ Détermination des hauteurs de barrière de la structure MIS	
3.2.2d/ Validité de la méthode	
3.3/ Caractérisation par la méthode I-V	69
3.3.1/ Technique de mesure	69
3.3.2/ Types de conduction	70
3.3.2a/ Conduction Schottky	
3.3.2b/ Courant tunnel	
4/ Conclusion	72

## CHAPITRE IV -

### ETUDE DU SYSTEME METAL-COUCHE ORGANIQUE AUTO ASSEMBLEE-SILICIUM

<b>1/ Principaux résultats bibliographiques sur les propriétés électriques de couches organiques ultraminces</b>	<b>75</b>
<b>1.1/ Capacité</b>	<b>75</b>
<b>1.2/ Densité de courant</b>	<b>76</b>
<b>2/ Réalisation des structures MIS</b>	<b>78</b>
<b>2.1/ Structures réalisées</b>	<b>78</b>
<b>2.2/ Technologie des électrodes de métal</b>	<b>79</b>
<b>3/ Monocouche ordonnée (C18, C16, C12 dont le <math>\gamma_c \approx 20,5</math> mN/m)</b>	<b>82</b>
<b>3.1/ Capacité</b>	<b>82</b>
<b>3.1.1/ Mesure en haute fréquence</b>	<b>82</b>
<b>3.1.2/ Mesure en basse fréquence</b>	<b>86</b>
<b>3.1.3/ Influence de la métallisation sur la capacité</b>	<b>87</b>
<b>3.1.4/ Discussion</b>	<b>87</b>
<b>3.2/ Densité de courant, mécanismes de conduction</b>	<b>88</b>
<b>3.2.1/ Densité de courant</b>	<b>88</b>
<b>3.2.2/ Conductivité</b>	<b>93</b>
<b>3.2.3/ Influence de la métallisation sur les densités de courant</b>	<b>95</b>
<b>3.2.4/ Conclusion</b>	<b>97</b>
<b>3.3/ Hauteur de barrière d'énergie</b>	<b>98</b>
<b>3.3.1/ Monocouche d'octadécyltrichlorosilane (C18)</b>	<b>98</b>
<b>3.3.2/ Monocouche d'héxadécyltrichlorosilane (C16)</b>	<b>102</b>
<b>3.3.3/ Monocouche de dodécyltrichlorosilane (C12)</b>	<b>103</b>
<b>3.3.4/ Influence de la métallisation sur les photocourants</b>	<b>105</b>
<b>3.4/ Discussion</b>	<b>107</b>
<b>3.4.1/ Echantillons de bonne qualité électrique</b>	<b>107</b>
<b>3.4.1a/ Modélisation des densités de courant</b>	
<b>3.4.1b/ Energie de barrière, bande interdite</b>	
<b>3.4.1c/ Conclusion</b>	
<b>3.4.2/ Echantillons de mauvaise qualité électrique</b>	<b>115</b>
<b>4/ Monocouche désordonnée C12 dont le <math>\gamma_c &gt; 20,5</math> mN/m</b>	<b>118</b>
<b>4.1/ Conductivité</b>	<b>118</b>
<b>4.2/ Hauteur de barrière</b>	<b>119</b>
<b>4.3/ Discussion</b>	<b>120</b>
<b>5/ Conclusion</b>	<b>123</b>

### CONCLUSION

### ANNEXE



# CHAPITRE I

## INTRODUCTION : MATERIAUX ET NANO-TECHNOLOGIES MOLECULAIRES

Depuis plusieurs années, les matériaux organiques prennent une part grandissante dans le domaine de l'électronique. Ils interviennent non seulement en tant que matériaux passifs (diélectriques polymères utilisés par exemple comme simples isolants dans les condensateurs, les câbles, les connecteurs) mais aussi de plus en plus en tant que matériaux actifs (diode électroluminescente, détecteur infrarouge).

Le traitement d'informations chimiques, électriques, optiques ou magnétiques à l'aide de dispositifs actifs ou passifs constitués de molécules définit l'électronique moléculaire<sup>[1]</sup>.

On distingue trois domaines:

- l'échelle macroscopique, celle des matériaux moléculaires, et composants (diode électroluminescente, transistor).
- l'échelle mésoscopique, constituée par les assemblages moléculaires,
- l'échelle moléculaire où un processus physique clé est prédéfini à l'échelle d'une molécule isolée: transfert d'électron, effet redresseur, diode moléculaire, stockage de l'information...

Dans un premier temps, nous allons présenter quelques exemples à l'échelle moléculaire et à l'échelle macroscopique, puis nous aborderons l'échelle mésoscopique à travers les films et monocouches organiques autoassemblées.

### 1/ L'échelle moléculaire

#### 1.1/ La diode moléculaire

Aviram et Ratner<sup>[2]</sup> ont proposé en 1974 le principe théorique d'une diode moléculaire ayant des propriétés équivalentes à celles d'une jonction p-n. La molécule est composée d'un site donneur d'électrons et d'un site accepteur d'électrons séparés par un espaceur (une chaîne moléculaire de longueur variable). Dans ce cas, le courant n'est censé ne passer que de la cathode vers le site accepteur, puis vers le site donneur, puis vers l'anode. La molécule d'hémiquinone montrée en figure I.1 peut être utilisée pour comprendre l'effet redresseur.



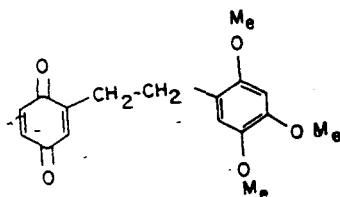


Figure I.1: Molécule d'hémiquinone<sup>[2]</sup>

Par analogie avec une jonction p-n en semiconducteurs, la partie gauche avec les radicaux (=0) constituerait le côté de type p, alors que la partie droite avec les radicaux (-OCH<sub>3</sub>) constituerait le côté de type n. La chaîne saturée CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> constitue alors l'espaceur. Ce n'est toutefois qu'en 1993 que la faisabilité de ce concept a été démontré<sup>[3]</sup> expérimentalement. Martin et al<sup>[3]</sup> ont fabriqué une structure métal-film organique-métal dans laquelle l'effet redresseur de courant est attribué selon les auteurs, à la fonctionnalité de la molécule et non aux interfaces molécules-métal.

## 1.2/ Magnétisme moléculaire

Certaines molécules magnétiques peuvent passer d'un état paramagnétique à un état diamagnétique pouvant alors entraîner un changement de couleur<sup>[4]</sup>. Ces propriétés ont permis la réalisation par le laboratoire d'électronique de Philips d'un dispositif d'affichage où le matériau actif est un film moléculaire (par exemple en utilisant un composé de type Fe(NCS)<sub>2</sub>(4-styrylpyridine)<sub>4</sub>). Ce film possède selon la température deux états de couleurs distinctes, l'un magnétique, l'autre non magnétique.

Un autre enjeu est de réaliser des aimants moléculaires. Un des premiers aimants moléculaires a été obtenu en 1986, aux U.S.A. par J.S. Miller<sup>[4]</sup>. A très basse température (inférieure à 4,8K) le composé [Fe(C<sub>5</sub>Mes)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[C<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> se conduit comme un véritable aimant. Il présente une boucle à l'hystérésis avec un champ coercitif et une aimantation rémanente. Actuellement, les recherches se poursuivent afin de synthétiser des édifices moléculaires qui conservent leur aimantation jusqu'à la température ambiante.

### 1.3/ Optique non linéaire

Les systèmes qui utilisent la lumière comme support d'information permettent de très grandes vitesses de traitement, de transmission et de stockage de données. Un bon nombre de systèmes photoniques nécessitent des performances optiques non linéaires (NLO en anglais)<sup>[5]</sup>. Or, ces dernières ne sont obtenues qu'à partir de molécules ou matériaux n'ayant pas de centre de symétrie. L'effet photoréfractif apparaît pour des matériaux ayant les propriétés suivantes: photoconductivité et effet électro-optique. Miliphardt<sup>[6]</sup> a identifié un polymère (fig. I.2) ayant des propriétés photoréfractives équivalentes à celles de cristaux actuellement connus.

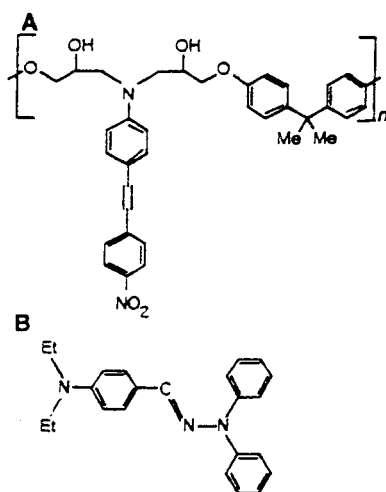


Figure I.2: (A) polymère électrooptique BISA-NAS et (B) l'agent de transport DEH.

Le polymère utilisé est un mélange d'un polymère électrooptique, le BISA-NAS, ainsi que d'un agent de transport, le DEH (benzaldehyde diphenyle-hydrozone). Le polymère BISA-NAS, est source de charge et quand il est aligné dans un champ électrique statique, il permet d'obtenir une réponse électrooptique. Le polymère DEH transporte les charges générées dans le matériau et complète ainsi le processus de photoconduction. Cette structure permet d'obtenir un coefficient de gain de  $56 \text{ cm}^{-1}$  à  $650 \text{ kV/am}$ .

T.L. Penner<sup>[7]</sup> a réalisé un guide d'onde doubleur de fréquence. Pour ce faire, il a utilisé la technique de Langmuir-Blodgett (fig. I.3). La partie active du guide a été obtenue en alternant une monocouche du polymère actif avec une monocouche d'un polymère inerte (appelé Spacer). La structure est alors non centrosymétrique et des effets de génération d'harmonique 2 sont possibles. Une intensité de  $1 \mu\text{W}$  à  $410 \text{ nm}$  a été obtenue en sortie du guide pour une puissance à l'entrée de celui-ci de  $50 \text{ mW}$  à  $819 \text{ nm}$ . Notons que le rendement est  $10^3$  fois inférieur si le polymère actif n'est pas alterné par un spacer.

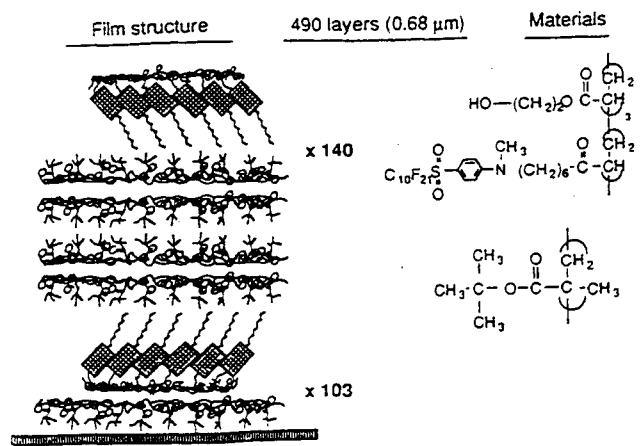


Figure I.3. Représentation schématique de la structure moléculaire du guide d'onde<sup>[7]</sup>.

## 2/ Matériaux et composants moléculaires

### 2.1/ Diode électroluminescente

L'un des avantages des diodes électroluminescentes à base de polymères conducteurs est leur facile réalisation. En effet, le polymère constituant la zone active est soluble et peut alors être déposé sur un substrat par une technique simple de « tournette » par exemple. Gustafsson et son équipe<sup>[8]</sup> ont réalisé une diode électroluminescente combinant des propriétés optiques, électriques et mécaniques tout à fait remarquables. La LED est composée (fig. I.4) d'un substrat de poly (éthylène terephthalate) (PET), d'une électrode injectant des trous en polyaniline (PANI), d'une couche électroluminescente en poly (1,4-phénylène-vinylène) (MEH-PPL) et d'une contre électrode en calcium (Ca) pour injecter les électrons.

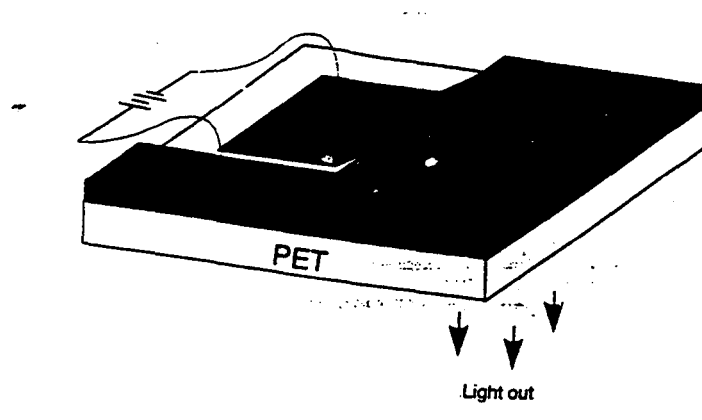
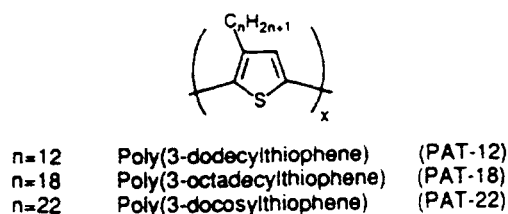
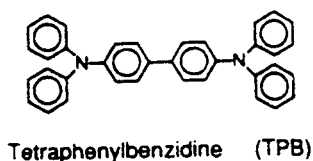


Figure I.4: Représentation schématique de la LED flexible.

La structure ainsi réalisée est mécaniquement robuste et peut être pliée sans rupture de la structure. Le rendement quantique est de l'ordre de 1%. Le courant dans la structure est de l'ordre de 5mA sous 4V pour obtenir la puissance lumineuse maximale. Y.Ohmari<sup>[9]</sup> a montré que la puissance lumineuse d'une LED réalisée avec le poly (3-alkylthiophène) (fig. I.5) est directement proportionnelle à la longueur de l'alkyl utilisé. La puissance lumineuse double quand le nombre d'atomes de carbone passe de 12 à 22.



(a)



(b)

Figure I.5: Structure moléculaire du poly (3- alkylthiophène) et du tétraphénylbenzidine.

L'ajout d'une couche de confinement en tétraphénylbenzidine entre le substrat et la couche active multiplie la puissance lumineuse par 3. D'autre part, K. Yoshino<sup>[10]</sup> a montré qu'il est possible de déplacer le spectre d'émission de la LED en faisant varier la température (50nm pour une variation de 125°C). En mélangeant des polymères ayant des structures électroniques différentes, il est également possible d'accorder la longueur d'onde d'émission en changeant la tension appliquée aux bornes de la LED<sup>[11]</sup>.

Notons également que les LED organiques actuelles permettent d'obtenir des brillances proches de  $1400 \text{ cd/m}^2$  (environ la moitié de celle d'un tube fluorescent) et des durées de vie d'environ 6000 heures<sup>[12]</sup>. Ces performances font que la pré-industrialisation est envisagée dès 1997. Au-delà, des premiers résultats<sup>[13,14]</sup> font état de l'utilisation potentielle des polymères conducteurs dans les lasers.

## 2.2/ Transistor à base de polymère

« Imaginez, par exemple, un écran plat de télévision de 10 pieds de large réalisé à partir de transistors plastiques » pouvait-on lire dans le numéro de « Science » de Mars 1994<sup>[15]</sup>. L'auteur ajoutait que « ce genre d'objet n'est pas encore là mais que les récents succès d'une équipe française dans la réalisation de transistors plastiques pourraient bien faire basculer ces idées bien fantaisistes dans la réalité ».

En effet, F. Garnier et son équipe ont réalisé un transistor à effet de champ à base de polymères semi-conducteurs et isolants<sup>[16,17]</sup>. Le schéma du transistor obtenu est présenté en figure I.6. Il est fabriqué selon la géométrie dite inverse dans laquelle on dépose en premier lieu la grille métallique, puis successivement l'isolant et le semi-conducteur et enfin les électrodes de source et de drain. La longueur de grille est de 25 ou 50  $\mu\text{m}$ .

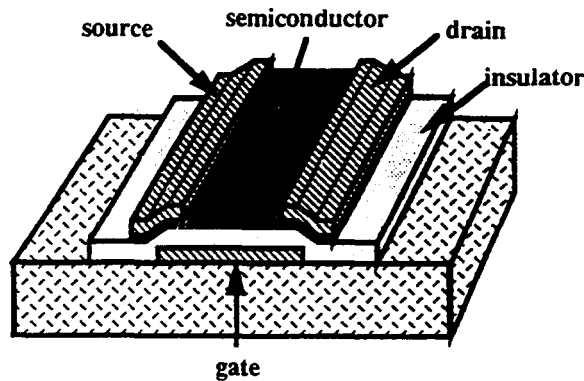


Figure I.6. Schéma d'un transistor à effet en couche mince

Le polymère semi-conducteur utilisé est le sexithiophène non substitué appelé encore '6T' (fig. I.7) et l'isolant de grille est le poly (méthyl méthacrylate) appelé encore 'PMMA' déposé par « tournette ».

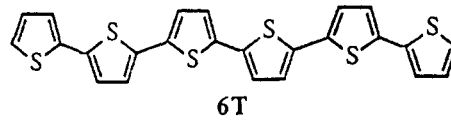


Figure I.7. Structure du sexithiophène non substitué

La figure I.8 montre clairement que cette structure se comporte comme un transistor à effet de champ avec une caractéristique électrique qui se divise en deux parties: un régime linéaire à faible  $V_d$  (où  $V_d$  est la tension de drain), puis un régime de saturation pour des  $V_d$  plus élevés.

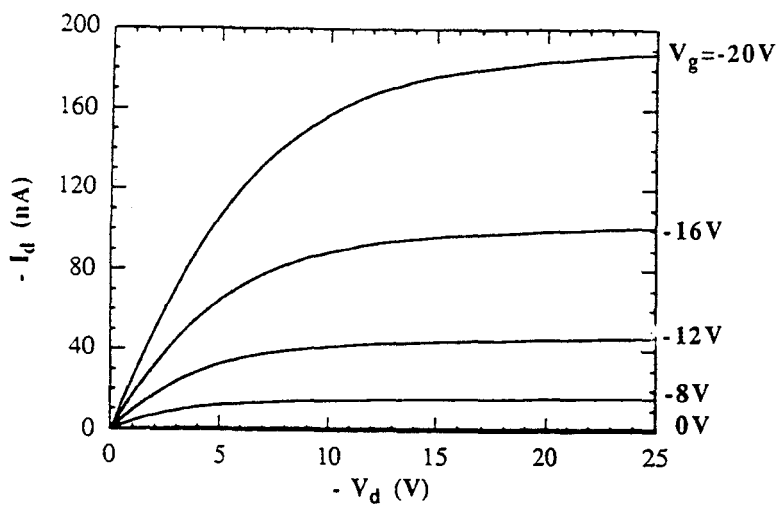


Figure I.8: Courant de drain en fonction de la tension de drain  $V_d$  pour différentes tensions de grille  $V_g$ <sup>[16]</sup>

La mobilité d'effet de champ effective atteint  $4 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$  avec le PMMA comme isolant de grille. Celle-ci atteint  $10^{-1} \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$  si on utilise le cyanoethylpullane comme isolant de grille.

J.Paloheimo et son équipe<sup>[18]</sup> ont réalisé un transistor moléculaire à effet de champ en utilisant des films de Langmuir Blodgett. L'épaisseur du film varie de 100Å à 1000Å selon le nombre de couches Langmuir Blodgett et permet d'étudier l'évolution de la mobilité d'effet de champ effective lorsque celle-ci passe de deux dimensions à trois dimensions. Elle varie de  $10^{-7} \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$  à  $10^{-4} \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$  quand l'épaisseur totale du film varie de 100Å à 1000Å.

Des travaux similaires sur les transistors à base de films de Langmuir-Blodgett ont été également réalisés à l'IEF (Orsay) et au CEA (Saclay)<sup>[19]</sup>. Les mobilités atteintes sont de l'ordre de  $10^{-3} \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Notons que la mobilité de champ effective est déduite de formules établies pour les transistors à semiconducteur alors que la conduction dans les polymères conducteurs et films de Langmuir-Blodgett n'obéit pas aux mêmes mécanismes. De ce fait la mobilité de champ effective (par exemple  $10^{-1} \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) pour les transistors à base de polymère est souvent surestimée par rapport à la mobilité d'effet de champ réelle.

L'amélioration des transistors à base de matériau moléculaire passe par l'augmentation de la mobilité d'effet de champ.

### **3/ Echelle mésoscopique**

Nous allons nous intéresser aux assemblages de molécules dits « auto-assemblés ». Ces quelques exemples ne sont pas exhaustifs mais sont choisis afin de montrer la puissance de la technique d'auto-assemblage.

Une bonne définition de l'auto-assemblage pourrait être donnée par Mallouk<sup>[20]</sup>: « L'auto-assemblage signifie que vous n'avez pas grand chose à faire pour obtenir quelque chose de bien ordonné et contrôlé ».

Dès 1983, Sagiv et ses collaborateurs<sup>[21]</sup> avaient réalisé des structures multicouches par les techniques d'auto-assemblage. A titre d'illustration, nous empruntons à Mallouk la description d'un procédé d'auto-assemblage permettant la fabrication de structures multicouches (fig. I.9). Le substrat utilisé est du silicium recouvert d'or. Celui-ci est plaqué dans une solution contenant des molécules formées d'un atome de soufre à un bout, d'une chaîne hydrocarbonée au milieu et d'un groupe phosphonate à l'autre extrémité. Les atomes de soufre s'attachent ainsi fortement à la surface d'or, laissant ainsi un plan de groupements phosphonates. Ce plan phosphonate est alors porteur d'une charge globale négative. Mallouk

place alors cette structure dans un bain contenant des ions zirconium, qui ont une charge positive. Le zirconium s'attache au phosphonate formant ainsi une monocouche métallique. Puis, cette nouvelle structure est alors plongée dans une solution contenant des molécules formées d'un groupe phosphonate à chaque extrémité séparé d'une chaîne hydrocarbonée. Une des terminaisons phosphonate peut facilement se lier aux atomes de zirconium laissant ainsi l'autre groupe phosphonate en surface. A partir de cette étape élémentaire, il est possible de la répéter pour obtenir une structure multicouche.

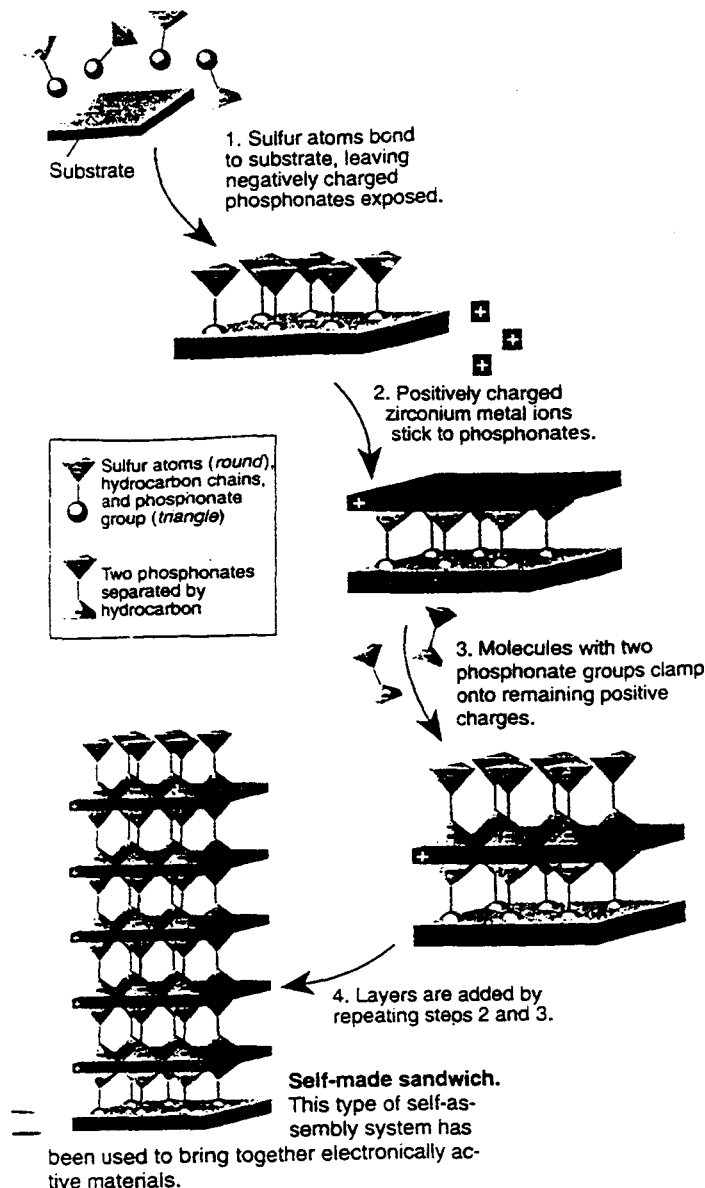


Figure I.9: empilement réalisé par auto-assemblage permettant d'assembler des matériaux actifs dans des dispositifs électroniques.

Cette technique a été utilisée par H. Katz<sup>[20]</sup> et son équipe dans les laboratoires d'ATT afin d'émuler une cellule solaire. Les molécules utilisées ont été la porphyrine pour capter la



lumière et générer des électrons et des trous, et la viologène pour recevoir les électrons générés par la porphyrine.

G. Whitesides et son équipe<sup>[22]</sup> ont développé la technique « d'impression de micro-contacts » permettant la réalisation de forme de dimensions micrométriques à l'aide de monocouches d'alkanethiol auto-assemblées. La technique utilisée est présentée en figure I.10. Le motif que l'on souhaite reproduire est fabriqué par photolithographie. Celui-ci est transféré sur un 'timbre' de PDMS qui est alors encré avec un alkanethiol,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ . Ce timbre de PDMS est mis en contact avec une surface d'or. L'alkanethiol est alors transféré sur l'or. Le motif de départ se retrouve alors sur la surface d'or. L'or non protégé par la couche d'alkanethiol est alors enlevé par une attaque chimique bien choisie. L'alkanethiol joue le rôle de masque protecteur par rapport au métal à graver.

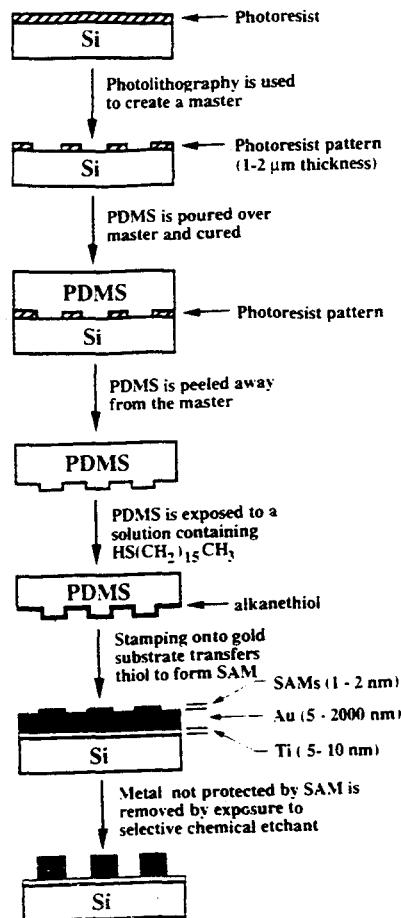


Figure I.10: Représentation schématique de la technique d'impression de micro-contacts.

La combinaison de la Microscopie à force atomique et des surfaces possédant des propriétés de surface différentes ( hydrophobe, hydrophyle) sont très prometteuses. D. Frisbie<sup>[23]</sup> et son équipe ont modifié les propriétés d'une surface modèle en la rendant hydrophobe ou hydrophile.

Les auteurs ont ensuite démontré que l'on peut imager les zones de différentes hydrophobicité par AFM. Pour cela, les propriétés de surface de la pointe d'AFM ont été modifiées afin de la rendre hydrophile (fig. I.12). Les interactions COOH- COOH, et COOH-CH<sub>3</sub> sont différentes et permettent d'avoir des déflexions différentes de la pointe de l'AFM pour imager la surface.

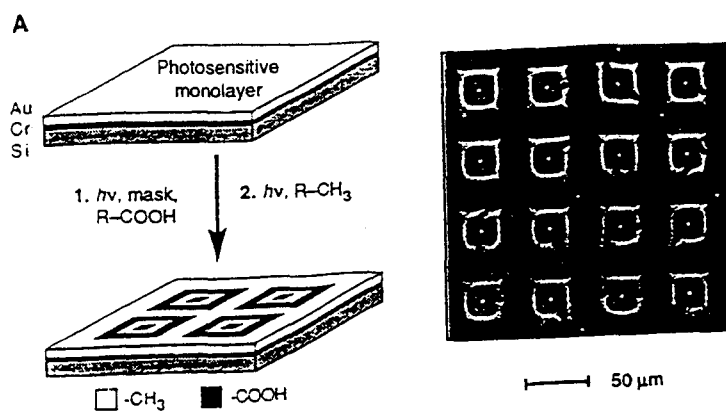


Figure I.11: Définition de zones hydrophobe et hydrophile par modification des propriétés de surface.

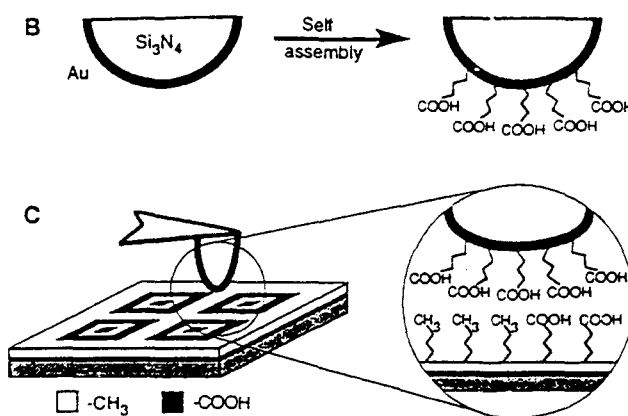


Figure I.12: Modification de la pointe d'AFM.

#### 4/ Conclusion:

Nous avons présenté dans ce chapitre quelques exemples de travaux et recherches dans le domaine de l'électronique moléculaire. Il a été suggéré dès 1971 d'utiliser des films organiques monomoléculaires comme isolants ultra-minces (moins de 3 nm d'épaisseur)<sup>[24]</sup> et de nombreux travaux ont été menés dans ce sens<sup>[25]</sup> jusque dans les années 1980-85. Toutefois, certaines limitations (courants de fuite, instabilités ...) n'ayant pu être dépassées, l'utilisation de ces films comme isolant de grille dans les transistors Métal-Isolant-Semiconducteur à effet de champ (MISFET) n'est restée qu'à l'état expérimental.

Dans ce travail, nous avons réexaminé ce sujet en nous appuyant sur les découvertes récentes faites à l'Institut Curie<sup>[26]</sup> et concernant le contrôle rigoureux de la structure moléculaire de films d'alkylsilanes greffés sur un substrat solide. En particulier, nous avons cherché à étudier les relations entre les propriétés électroniques de ces monocouches et leurs propriétés structurales.

Le chapitre II présente la technique d'auto-assemblage de molécules organiques sur un solide, ainsi que les principaux résultats sur les propriétés structurales de ces films monomoléculaires.

Le chapitre III présente les techniques de caractérisations électriques et électro-optiques qui ont été employées au cours de ce travail.

Le chapitre IV donne nos principaux résultats des propriétés électriques (conductivité à travers la monocouche, capacité, structure électronique des hétérostructures métal-monocouche organique-silicium) en les discutant selon le degré de perfection (ordre, absence de défauts ...) des monocouches réalisées selon différents critères thermodynamiques.

## REFERENCES DU CHAPITRE I

---

- [1] : L'électronique Moléculaire « perspectives en matière du traitement de l'information », Masson, 1988.  
« Molecular Electronics », G.J. Ashwell, Ed. Wiley and Sons, New-York, 1992.  
« Introduction to Molecular Electronics », M.C. Petty, M.R. Bryce, D.B.Loor, Ed. E. Arnold, London, 1995.
- [2] : A. Aviram et M.A. Ratner, Chemical Physics Letter **29**, 237 (1974).
- [3] : A.S. Martin, J.R. Sambleo, G.J. Ashwell, Phys. Rev. Lett. **70**, 218, (1993)
- [4] : O. Kahn, La Recherche **25**, 160 (1994)
- [5] : R. Marder et J.W. Perry, Science **223**, 1706 (1994)
- [6] : M. Liphardt, A. Goomese kera, B.E. Jones, S. Ducharme, J.M.Tackacs, L. Zhaz, Science **263**, 367 (1994)
- [7] : T.L. Penner, H.R. Motschmann, N.J. Armstrong, M.C. Ezengilimba et D.J. William, Nature **367**, 49 (1994).
- [8] : G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri et A.J. Heeger, Nature **357**, 477 (1992).
- [9] : Y. Ohmari, M. Vehida, K. Muro et K. Yoshino, Solid State communication **80**, 605 (1991)
- [10] : K. Yoshino, S.Nakajima, D.H. Park et R. Sugimoto, Japanese Journal of Appl. Phys. **27**, 2716 (1988).
- [11] : M. Berggren et al. Nature **372**, 444 (1994)  
J. Kalinowski et al. Appl. Phys. Lett. **68**, 2317 (1996)  
Y. Yang et Q. Pei, Appl. Phys. Lett. **68**, 2708 (1996)
- [12] : R.F. Service, Science **273**, 878 (1996)  
J.R. Sheats et al., Science **273**, **884** (1996)

- 
- [13] : N. Tessler, G.3. Denton, R.H. Friend, *Nature* **382**, 695 (1996)
- [14] : F. Hide et al., *Science* **273**, 1833 (1996)
- [15] : D. Clery, *Science* **263**, 1700 (1994).
- [16] : G. Horowitz, R. Hajlaoui, F Deloffre et F Garnier, *Macromolécules*, 323 (1993)
- [17] : F. Garnier, R. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yssar, P. Srivastava, *Science* **265**, 316, (1994).
- [18] : J. Paloheimo, P Kuivalainen, H. Stubb, E. Vierimaa et P. Yli-Lahti, *Appl. Phys. Lett.* **56** 12 (1990).
- [19] : L. Aguilhon, J.P. Bourgoïn, A. Barraud, P. Hesto, *Synth. Metals* **71**, 1971 (1995)  
P. Hesto et al. *Thin Solid Films* **242**, 7 (1994)
- [20] : R. Service, *Science* **265**, 316, (1994).
- [21] : L. Netzer, R. Iscovici, J. Sagiv, *Thin Solid Films*, **99**, 235 (1983)  
L. Netzer, R. Iscovici, J. Sagiv, *Thin Solid Films*, **100**, 67 (1983)  
L. Netzer, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 674 (1983)
- [22] : J.L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim, G.M. Whiteside, *Adv. Mater* **6**, 600, (1994).
- [23] : C.D. Frisbie, L.F. Rozsnyai, A. Noy, M.S. Wrighton et C.M. Lieber, *Science* **265**, 2071 (1994)
- [24] : B. Mann et H. Khun, *J. Appl. Phys.* **42**, 4398 (1971)  
J. Tanguy, *Thin Solid Films* **13**, 33 (1972)  
E.E. Polymeropoulos et J. Sagiv, *J. Chem. Phys.* **69**, 1836 (1978)  
A. Barraud, A. Rosilio, *Thin Solid Films* **31**, 243 (1976)
- [25] : « Langmuir Blodgett Films », G.G. Roberts, Ed. Plenum Press, New-York (1990)
- [26] : J.B. Brzoska, N. Shahidzadeh et F. Rondelez, *Nature* **360**, 719 (1992)

## CHAPITRE II

### AUTO-ASSEMBLAGE DE MOLECULES ORGANIKES SUR UN SOLIDE

La compréhension des systèmes moléculaires organisés à deux dimensions est essentielle pour utiliser la fonctionnalité de ces molécules à l'échelle d'un composant<sup>[1]</sup> (cf Diode moléculaire de Aviram et Ratner au chapitre I). Cette motivation est renforcée par la possibilité de marier ces molécules à des surfaces modèles au moyen de méthodes chimiques bien adaptées.

Une première méthode consiste à utiliser les films de Langmuir Blodgett<sup>[2]</sup>. Cette technique consiste à épandre des molécules amphiphiles à la surface de l'eau, puis à les compresser à l'aide d'un piston et à transférer la monocouche ainsi formée en retirant doucement de l'eau un substrat solide préalablement immergé. Cette technique présente certains inconvénients comme celui d'introduire des défauts structuraux<sup>[3]</sup>. Une seconde méthode utilise une technique d'auto-assemblage spontané des molécules en solution que nous appelons "silanisation" (nom provenant des molécules composants le film organique : les silanes).

Nous avons utilisé la technique de silanisation ou d'auto-assemblage bénéficiant en cela, et comme nous le verrons ci-après, des avancées récentes obtenues avec cette technique par le groupe de F. Rondelez à l'Institut Curie. Dans un premier temps, nous décrivons la méthode de silanisation puis nous détaillerons les différentes méthodes expérimentales utilisées pour caractériser la formation et la structure moléculaire des films.

#### 1/ Procédé de silanisation

Le processus de silanisation ne date pas d'aujourd'hui: le greffage ( qui est la formation d'une liaison covalente entre la molécule et le substrat) de chaînes organiques par silanisation a d'abord été mis au point par Zisman<sup>[4]</sup> il y a plus de 40 ans pour les besoins de la chromatographie. Les premières études systématiques de la réaction sont dues à Sagiv et al. à partir de 1983<sup>[5]</sup>. L'adhérence des monocouches greffées par ce procédé étant excellente<sup>[6,7]</sup>,

les débouchés technologiques attendus ont suscité une abondante bibliographie sur le sujet, surtout depuis les 10 dernières années<sup>[8,9,10,11]</sup>.

Les molécules que l'on greffe sont des organosilanes, encore appelées, pour simplifier, silanes. Ces molécules sont formées d'une longue chaîne aliphatique hydrogénée ou fluorée/hydrogénée notée *R*, terminée par un groupement fonctionnel du type trichlorosilane  $R-SiCl_3$ . C'est par l'intermédiaire de ce groupement polaire que les molécules vont pouvoir se greffer sur le substrat.

Les substrats que nous avons utilisés sont des plaquettes de silicium polies sur une seule face et conçues pour la micro-électronique. Elles sont recouvertes d'une couche d'oxyde natif (silice  $SiO_x$ ,  $1 < x < 2$ ), d'une épaisseur de l'ordre de  $10\text{Å}$ <sup>[12]</sup> qui se forme naturellement sur le substrat. Au contact de la vapeur d'eau contenue dans l'air, cette silice va s'hydrolyser et former des groupes hydroxyl  $-OH$  superficiels. Toutefois un atout important de la technique de silanisation est qu'elle fonctionne aussi avec un grand nombre de substrats: aluminium, or, GaAs moyennant dans certains cas l'adaptation de la tête réactive au substrat considéré<sup>[13]</sup>.

### 1.1/ Principe de la réaction

La réaction de silanisation a lieu dans un solvant organique, dans lequel les molécules à greffer sont dissoutes en faible concentration. Le schéma de réaction de silanisation d'un organosilane à la surface du substrat de silicium, indiqué en figure II-1, est repris des travaux de Sagiv et al<sup>[5]</sup>. Il prend en compte les résultats d'expérimentateurs plus récents<sup>[14]</sup> suggérant la présence d'une couche d'eau naturellement adsorbée à la surface du substrat. La réaction peut être décomposée en quatre étapes :

(1) : Physisorption : Au cours de leurs mouvements brownien dans la solution, les organosilanes approchent la surface de la silice. Les groupements trichlorosilanes  $-SiCl_3$ , têtes polaires des organosilanes, interagissent alors avec la surface de silice par des forces du type Van Der Waals et sont donc attirés par celle-ci.

(2) : Hydrolyse : le groupement réactif trichlorosilane  $-SiCl_3$  s'hydrolyse en trihydroxysilane  $-Si(OH)_3$  et passe de peu polaire à fortement polaire. La tête de la molécule présente alors nettement plus d'affinité pour une phase aqueuse que pour la phase hydrocarbonée dont elle est issue. Cette réaction s'accompagne d'un dégagement de Hcl.

(3) : Condensation intermoléculaire : les molécules d'organosilane se lient entre elles par un processus de condensation, libérant ainsi d'autres molécules d'eau. Ces liaisons formées sont du type siloxane et confèrent à la monocouche une grande stabilité.

(4) : Greffage covalent : le substrat présentant des groupes hydroxyles —OH, il pourra y avoir greffage des têtes —Si(OH)<sub>3</sub> par création de liaisons covalentes du type siloxane Si—O—Si, liant d'une façon ferme l'adsorbat au substrat. Ce greffage s'accompagne d'un dégagement de molécules d'eau.

La représentation de la troisième et quatrième étape de la figure II.1 est idéalisée. En réalité la réticulation dans le plan est la fabrication d'un film dans lequel les molécules sont liées entre elles. Il existe un certain nombre de points d'ancrage (et non pas une liaison par molécule comme le suggère la figure II.1).

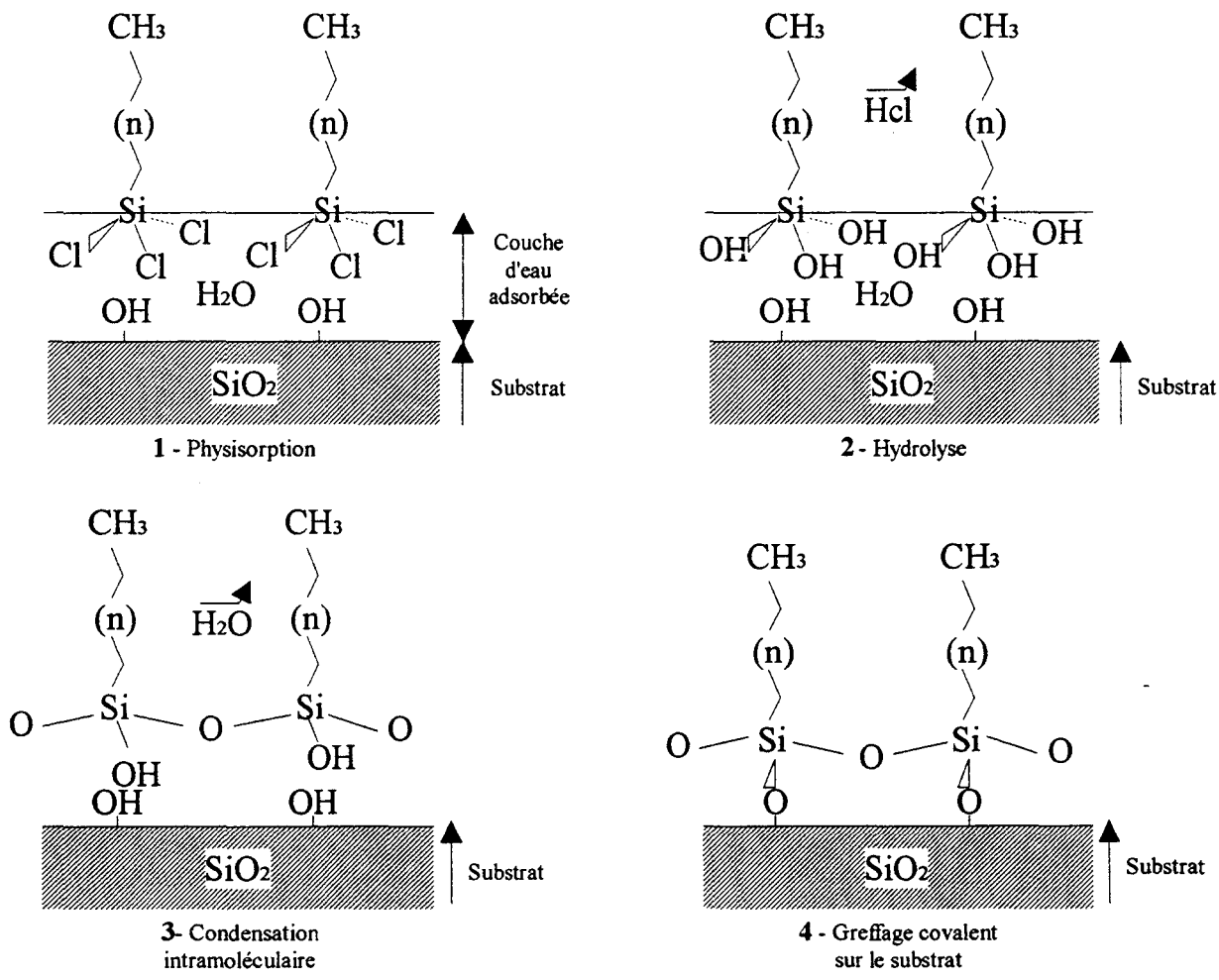


Figure II-1 : Schéma de la réaction de silanisation (d'après [16])



## 1.2/ Influence de l'eau et de la température

Nous avons vu précédemment que l'eau joue un rôle crucial dans la réaction de silanisation. Elle est d'abord susceptible d'agir sur le réactif avant même que le greffage ait commencé dans l'hypothèse où des traces d'eau seraient présentes dans les solvants. Cette eau va provoquer la réticulation des trihydroxysilanes ( $-\text{Si}(\text{OH})_3$ ) en solution et créer un gel tridimensionnel mal défini. Cette condensation des molécules peut perturber sérieusement la silanisation<sup>[15]</sup>. En effet, les agrégats de silanes polymérisés, fortement attirés par la surface, s'adsorbent sur celle-ci empêchant les silanes monomériques de s'y chimisorber. C'est pourquoi les solvants du bain de silanisation sont distillés de façon à éliminer toute trace d'eau et conservés sous argon sec à l'abri de l'humidité de l'air.

Par contre, nous avons vu que le schéma de la figure II-1 faisait intervenir de l'eau, ne serait-ce que pour hydrolyser les molécules de trichlorosilane. L'existence d'une couche d'eau adsorbée à la surface d'un substrat solide a été postulée par plusieurs auteurs<sup>[5,14]</sup>. Les expériences de Silberzan et al.<sup>[16]</sup> sur des substrats de silicium dégazés sous vide à 150°C (élimination de l'eau adsorbée sur une surface de silice) et utilisant une solution de silane soigneusement déshydratée ont montré que dans ces conditions le greffage n'avait pas lieu. Par ailleurs, l'eau assure une mobilité latérale des molécules lors des étapes 1 et 2 permettant d'atteindre une compacité moléculaire maximale.

Récemment, Brzoska et al.<sup>[17]</sup> ont découvert un seuil de température (Tableau II-1), dépendant de la taille de la molécule, pour obtenir une déposition optimale de la monocouche. Contrairement à ce que l'on peut s'attendre d'une cinétique chimique simple, une élévation de température diminue l'efficacité de la réaction de greffage. Cependant, il est difficile de comparer la cinétique pour  $T > T_c$  et pour  $T < T_c$ . En effet à  $T < T_c$ , on a une réaction du premier ordre  $G \rightarrow LC^A$ , à  $T > T_c$  une réaction plus compliquée  $G \rightarrow LE \rightarrow LC$ . Le procédé de silanisation doit être réalisé en dessous de la température critique  $T_c$ .

La régulation du bain de silanisation à des températures inférieures au point de rosée (vers 7°C dans des conditions d'humidité relative de 85%) de la pièce entraîne la condensation de la vapeur d'eau sur la paroi du cristalliseur contenant la solution de silanisation. Ceci favorise la polymérisation des silanes au dépens de la bonne marche de la réaction de silanisation. La réaction de silanisation doit se faire dans ce cas dans une boîte à gants sous azote ou argon sec.

---

<sup>A</sup> Les phases G, LE, LC représentent respectivement les phases Gaz, Liquide Expansée et Liquide Condensée.  
AUTO-ASSEMBLAGE DE MOLECULES ORGANIQUES SUR UN SOLIDE

Nombre d'atome de carbone	Tc(°C) ±1,5
10	-3
12	8
16	22
18	28
22	38

Tableau II-1 : Température de seuil pour un alkyltrichlorosilane (d'après [17])

La maîtrise des paramètres eau et température a permis à Allara et al.<sup>[18]</sup> de physisorber une monocouche d'octadecylsiloxane sur une surface d'or préalablement hydratée alors que la réaction de silanisation d'un octadecyltrichlorosilane sur l'or non hydraté est difficile. Les propriétés structurales (compacité, structure moléculaire) sont alors comparables au cas d'une physisorption sur un substrat de silicium, à ceci près qu'il n'y a pas greffage covalent de la monocouche sur la surface. Cette expérience permet de démontrer le rôle primordial joué par la couche d'eau. Elle permet de découpler la réaction de silanisation de la nature du substrat.

### 1.3/ Analogie avec les couches de Langmuir

L'analogie avec les couches de Langmuir-Blodgett a été proposée par Brzoska<sup>[17,19,20]</sup> a pour objectif de comprendre l'existence de la température critique  $T_c$  discutée précédemment.

Pour modifier chimiquement une surface, une méthode consiste à réaliser le transfert de monocouches de Langmuir<sup>[21]</sup> obtenues par étalement sur une surface horizontale d'eau d'un tensioactif insoluble (par exemple un acide gras à longue chaîne). Une fois que cette couche est formée à la surface de l'eau par une compression des molécules à l'aide d'un piston mobile, le substrat, préalablement immergé à la verticale dans une cuve, est tiré hors de l'eau très lentement et très régulièrement. Le film d'eau se retire alors progressivement du substrat par gravité, laissant finalement la monocouche en contact direct (adsorption) avec le substrat. La densité de la monocouche ainsi déposée est contrôlée par la pression de surface du film tensioactif. La figure II-2 représente schématiquement l'isotherme de pression d'une couche de Langmuir où on a représenté la pression de surface  $\pi$  en fonction de l'aire moyenne  $\mathcal{A}$  occupée par une molécule.

Le gaz (G), la phase la moins dense, est constitué de molécules pouvant se déformer et se déplacer librement sur la surface de l'eau. Le liquide expansé (LE) est un état intermédiaire où les molécules disposent juste de l'espace nécessaire pour se déformer autour de leur point de contact avec l'eau (la tête polaire) et prendre en particulier des configurations "cis", appelées parfois "gauches". La phase la plus dense est le liquide condensé (LC), où les molécules sont serrées les unes contre les autres au point de ne plus pouvoir se déformer par agitation thermique: toutes les chaînes adoptent la conformation "trans". A titre d'information, notons que pour certaines molécules comprimées très lentement, une phase dite solide 2-D (S) présentant un ordre cristallin à longue distance peut se former au lieu d'une phase LC [20]. La position des molécules à la surface de l'eau peut-être représentée différemment suivant que la phase est du type G, LE, LC (Figure II-3).

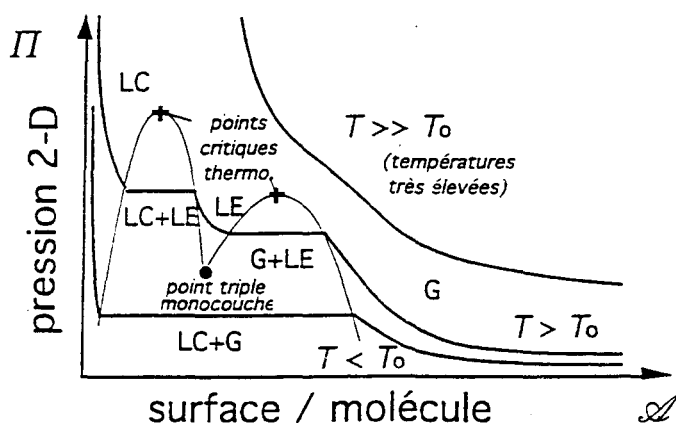


Figure II-2 : Diagramme de phase typique d'une couche de Langmuir (d'après [20])

La densité, pratiquement indépendante de la température, est alors la plus grande qu'une monocouche puisse atteindre. Cependant, les molécules ne présentent pas d'ordre à longue distance, d'où le nom liquide (condensé) donné à cette phase. La température  $T_0$ , dite de point triple de la monocouche, sépare deux régions bien distinctes du diagramme de phases. Au dessus de  $T_0$ , la couche passe par ordre de pression croissante du gaz à une coexistence LE+G, puis LE+LC (Croissance du domaine LC dans la phase LE), et enfin LC. Au dessous de  $T_0$ , on observe seulement la séquence G / LC+G / LC. Au cours de la compression de la monocouche, la seule phase condensée à apparaître est la phase LC, qui se trouve être la plus dense possible. Il est donc important de privilégier la transition du premier ordre G / LC, en baissant la température sous  $T_0$ , lorsque l'on souhaite favoriser l'obtention d'une monocouche dense et compacte [20].

Dans le cas contraire, on risque de se retrouver avec une monocouche plus désordonnée comportant une juxtaposition de domaines LC et LE.

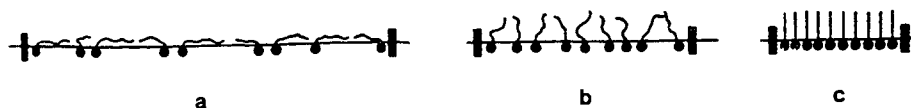


Figure II-3 : Représentation schématique d'une monocouche d'acide gras sur une surface d'eau : (a) : gaz, (b) : liquide expansé, (c) : liquide condensé (d'après [13])

Brzoska et al. <sup>[19]</sup> justifie l'analogie entre  $T_c$  et  $T_0$  par l'existence d'une fine couche d'eau adsorbée sur le substrat lors de la réaction de silanisation (voir § 1.2). Cette fine couche d'eau permettrait alors l'hydrolyse des têtes  $\text{SiCl}_3$  en  $\text{Si}(\text{OH})_3$ . Les molécules auraient alors une mobilité latérale suffisamment importante (transition de type C / LC) pour se réarranger avant le greffage sur le substrat. Ce mécanisme permettrait d'optimiser la compacité de la monocouche afin qu'elle soit maximale. Les mécanismes d'hydrolyse et de polymérisation dans la couche moléculaire ont été étudiés en détail par P. Fontaine ( thèse de l'université de Lille I, oct 95).

#### 1.4/ Mode opératoire

Une attention particulière est apportée sur la propreté des substrats de silicium pour éliminer tous les types d'impuretés susceptibles de nuire au bon fonctionnement de la réaction de silanisation. Nous utilisons la méthode de J.B. Brzoska<sup>[20]</sup> décrite en figure II-4.

(1) : La plaquette de silicium est tout d'abord dégraissée pendant deux à trois minutes dans un bain de chloroforme agité par ultrasons, afin d'éliminer sommairement les contaminants organiques.

(2) : Chacune des faces de la plaquette subit ensuite un prénettoyage photochimique<sup>[21]</sup> durant 15 minutes. La plaquette baigne dans un flux d'oxygène que l'on irradie par une source de rayonnement ultraviolet intense dont le spectre renferme en particulier les longueurs d'onde  $\lambda_1=185\text{nm}$  et  $\lambda_2=254\text{nm}$ . L'énergie  $h\nu_1$  (185nm) provoque la photodissociation de l'oxygène  $\text{O}_2$  et l'apparition d'ozone  $\text{O}_3$ . Cet ozone est simultanément photodissocié sous l'effet de l'énergie  $h\nu_2$  (254nm) en produisant de nouveau de l'oxygène et des atomes d'oxygène singulets extrêmement réactifs notés  $\text{O}^\bullet$ . Ce procédé de nettoyage photochimique a deux

résultats importants pour le bon fonctionnement de la réaction de silanisation. D'une part, il provoque la formation de groupement hydroxyle (OH) en surface et il provoque d'autre part la cassure des liaisons du carbone. On nettoie la surface d'une grande partie des contaminants organiques qui pourraient s'y trouver et l'on rend la surface très hydrophile. Les étapes (1) et (2) permettent d'optimiser la phase de nettoyage (3).

(3) Les plaquettes sont ensuite immergées pendant 10 minutes dans un mélange fraîchement préparé, composé d'acide sulfurique (70%) et de peroxyde d'hydrogène (30% en volume). Ce mélange a l'avantage de détruire les impuretés organiques. L'étalement de l'eau sur toute la surface indique que l'on a obtenu une surface hydrophile. Au cas où il resterait des régions non mouillantes pour l'eau, le nettoyage est repris dans sa totalité. Lorsque les plaquettes ont été manipulées avec précaution (pas de traces de doigt), un seul passage aux étapes (1,2,3) est suffisante.

(4) Après plusieurs rinçages avec de l'eau desionisée<sup>B</sup> (18MΩ), les plaquettes sont séchées soit dans une étuve à 100°C pendant une à deux minutes, soit sous flux d'azote<sup>C</sup>.

(5) La face de la plaquette devant recevoir le dépôt de la monocouche est de nouveau exposée pendant 45 minutes aux rayons ultraviolets sous flux d'oxygène pour un dernier nettoyage photochimique. Toute trace de molécules organiques aura disparu en un temps supérieur ou égal à 45 minutes<sup>[22,21]</sup>.

(6) Le bain de silanisation est préparé pendant que la plaquette subit le traitement de l'étape (5). Le silane est dissous dans un solvant composé de 70% de n-alcane et 30% de tétrachlorure de carbone. Le n-alcane est choisi de telle sorte que le nombre d'atomes de carbone qu'il comporte soit très proche de celui de la chaîne aliphatique du silane mis en solution de façon à optimiser la solubilité de ce dernier dans le bain. D'autre part, ce n-alcane doit avoir une température de solidification inférieure à la température du bain de la réaction. De par leur caractère amphiphile (tête polaire hydrophile associée à une chaîne aliphatique hydrophobe), les organosilanes ont tendance à s'agréger en micelles. La formation des silanes en agrégats dans la solution affecte la qualité de la réaction de silanisation. L'ajout de tétrachlorure de carbone (molécule hydrophile) évite la formation de micelles et abaisse la température de solidification du bain de réaction. L'ajout du silane ( $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  M) se fait au dernier moment lorsque la plaquette est prête à être introduite dans le bain de silanisation. L'ajout du silane est une opération délicate car ces molécules sont susceptibles de réagir spontanément dans la solution à cause de leur très grande sensibilité à la présence d'humidité.

---

<sup>B</sup> Nous utilisons de l'eau 18MΩ de qualité « microélectronique » obtenue classiquement par filtration sur des résines échangeuses d'ions et filtration des particules.

<sup>C</sup> L'azote est obtenu par évaporation à partir d'azote liquide, et filtration par des tamis de différents calibres.

(7) Le temps de silanisation varie de 10 à 90 minutes. Les plaquettes sont sorties du bain de réaction et rincées dans un bain de chloroforme agité par ultrasons. Dans des conditions d'hygrométrie défavorables ( $RH > 85\%$ , Température  $\cong 17^\circ\text{C}$ ), un voile blanc de silane polymérisé peut se former en surface du bain de réaction et se déposer sur la plaquette quand celle-ci est sortie du bain. Le dépôt de ce film sur la plaquette peut être catastrophique car aucun type de nettoyage connu n'en vient à bout<sup>[23]</sup>. Seul le frottement de la surface avec un tissu doux permet d'enlever ce voile.

(8) La plaquette peut alors être stockée sans protection particulière.

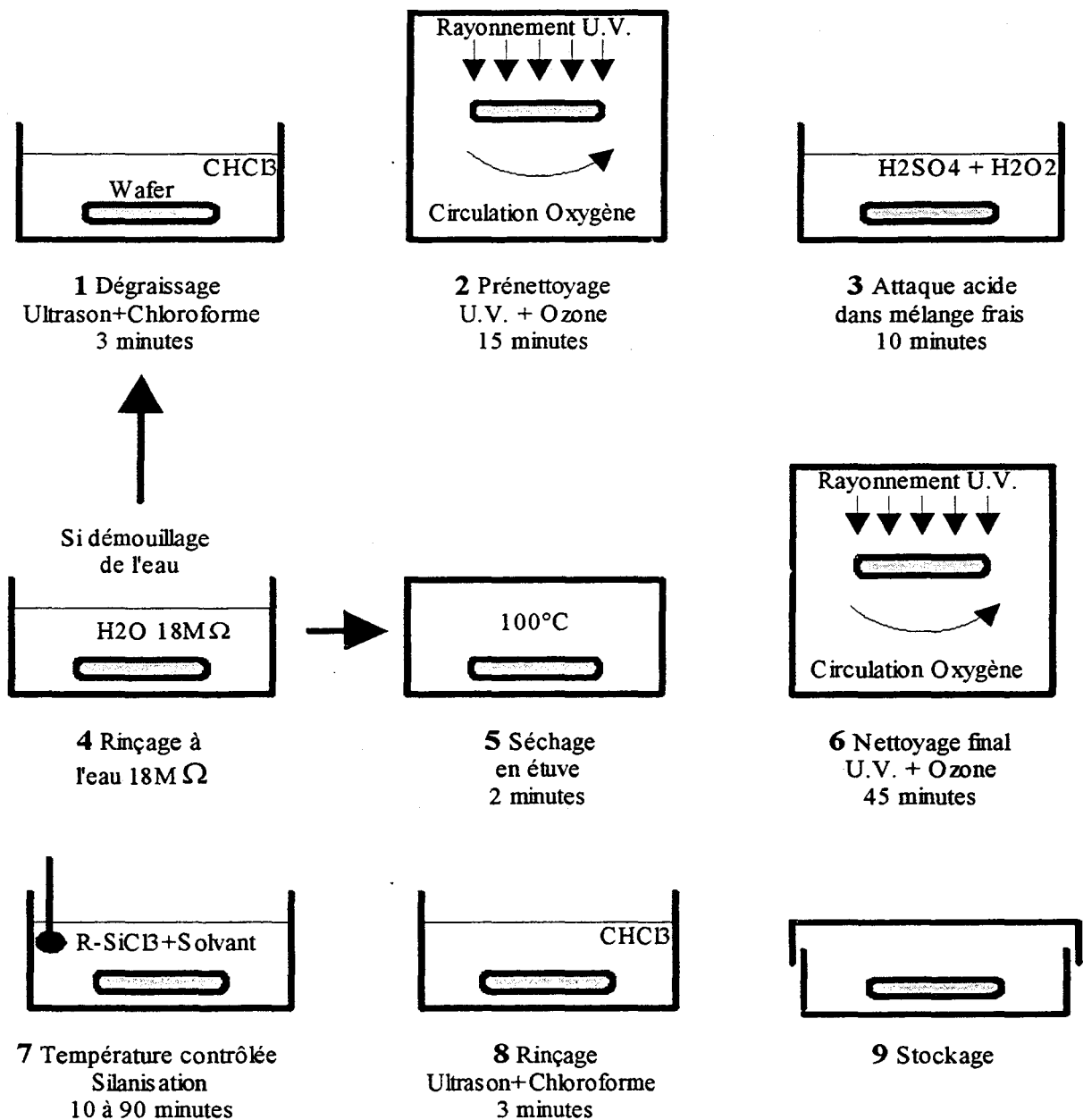


Figure II-4 : Mode opératoire de la technique de silanisation <sup>[7,20]</sup>

## **2/ Caractérisation physique de la monocouche**

Plusieurs moyens peuvent être utilisés pour caractériser la surface d'un solide à différentes échelles. Parmi ces techniques, on peut citer la réflectivité des rayons X<sup>[24]</sup>, la spectroscopie infrarouge<sup>[25]</sup>, la microscopie à force atomique<sup>[26]</sup>, la mesure d'angle de contact<sup>[27]</sup>. Dans la suite de cette partie, nous résumons des résultats obtenus par ces cinq techniques sur des couches préparées selon la procédure décrite ci-dessus. Certaines de ces techniques ont été utilisées pour une caractérisation des monocouches fabriquées au cours de ce travail. Il s'agit de la mesure des angles de contact, de l'ellipsométrie (collaboration ECL Lyon) et des mesures à l'aide d'une balance à quartz.

Dans ces cas là, la présentation des techniques est illustrée à partir de nos résultats, comme par ceux de la littérature.

Nous nous sommes limités à trois techniques, nos objectifs étant les suivants:

- i) Par la mesure des angles de contact ( $\gamma_c$ ) contrôler la qualité de la monocouche.
- ii) Par l'ellipsométrie, mesurer de l'épaisseur de la monocouche, celle-ci étant un paramètre nécessaire à l'interprétation de nos résultats électriques constituant le corps de notre travail.
- iii) Et enfin par la balance quartz (cinétique), vérifier que 90 minutes en général sont suffisantes pour atteindre la complète silanisation.

### **2.1/ Angle de contact**

A toute interface séparant deux milieux 1 et 2 est associée une énergie de surface, appelée aussi tension de surface. En particulier, l'interface séparant un solide S et un liquide L, présente une tension de surface  $\gamma_{SL}$  spécifique à ce couple solide-liquide. Cette méthode consiste à déposer une goutte d'un liquide test sur la surface solide, et à mesurer l'angle de contact qu'elle forme ( figure II.5).

#### **2.1.1/ Diagramme de Zisman**

La tension de surface critique, notée  $\gamma_c$ , est une grandeur physique caractéristique de la surface considérée. Elle représente la tension superficielle du liquide (fictif en général) qui serait exactement à la limite du mouillage total et du mouillage partiel de la plaquette, c'est à

dire une tension superficielle critique  $\gamma_c$  telle que l'interface solide-liquide dans l'air aurait un paramètre d'étalement<sup>D</sup> nul. Dans ce cas, l'angle  $\theta$  représenté figure II-5 est égal à zéro degrés. Or, au dessous de  $2^\circ$ , les angles de contact ne sont pratiquement plus mesurables à l'aide du dispositif décrit au paragraphe 2.1.4. La valeur de  $\gamma_c$  n'est donc pas directement accessible par la technique des angles de contact.

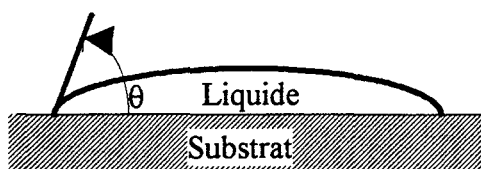


Figure II-5 : Angle d'équilibre d'une goutte sur un substrat

Zisman<sup>[28]</sup> a établi une méthode astucieuse pour connaître la tension interfaciale critique d'une manière indirecte. Elle consiste à déposer sur la surface à caractériser des gouttes, prises dans une série de liquides homologues (c'est à dire de même structure chimique), et à en mesurer les différents angles de contact. On peut alors interpoler les points ( $\gamma_{\text{liquide}}$ ;  $\cos(\theta)=f(\gamma_{\text{liquide}})$ ) par une droite dont l'extrapolation à  $\cos(\theta)=1$  donne justement la valeur de  $\gamma_c$  comme le montre la figure II-6.

Outre leur nature chimique commune, les liquides utilisés pour la mesure de  $\gamma_c$  doivent répondre à certaines exigences : (i) l'apolarité, afin d'éviter toute interaction chimique et physico-chimique autre que les interactions de Van der Waals avec le substrat, (ii) la non volatilité, pour faire des mesures à l'équilibre des angles de contact, (iii) des tensions de surface qui soient les plus voisines possible de la valeur  $\gamma_c$  du substrat afin de limiter l'imprécision sur l'extrapolation de la droite passant par les différents points et donc réduire l'incertitude sur la valeur de  $\gamma_c$ .

### 2.1.2/ Technique de mesure de l'angle de contact

Les mesures d'angle de contact montrent qu'en réalité l'angle de contact d'une goutte déposée sur une surface solide n'est unique et égal à l'angle de contact à l'équilibre  $\theta_c$  que dans le cas idéal où la surface est parfaitement homogène. En réalité, ceci n'est jamais le cas et on admet que l'angle de contact  $\theta$  d'une goutte déposée sur une surface solide est indéterminé car

D Le paramètre d'étalement est défini comme la différence d'énergie entre la surface solide sèche et celle recouverte du liquide.



il peut prendre toutes les valeurs comprises entre une valeur minimale  $\theta_r$ , atteinte lors de la reculée de la goutte et une valeur maximale  $\theta_a$  correspondant à son avancée. La différence  $\delta = \theta_a - \theta_r$ , appelée hystérésis de mouillage, est due à une hétérogénéité chimique de la surface solide (présence de contaminants) et/ou à une rugosité physique de celle-ci. La valeur de l'hystérésis  $\delta$  donne donc une idée significative sur le degré d'homogénéité (et donc sur le degré de compacité dans le cas d'une monocouche greffée). Ainsi, pour les silanes hydrogénés par exemple, on qualifie d'homogène une surface dont l'hystérésis de mouillage  $\delta$  est inférieure ou égale à 1°<sup>[29]</sup>.

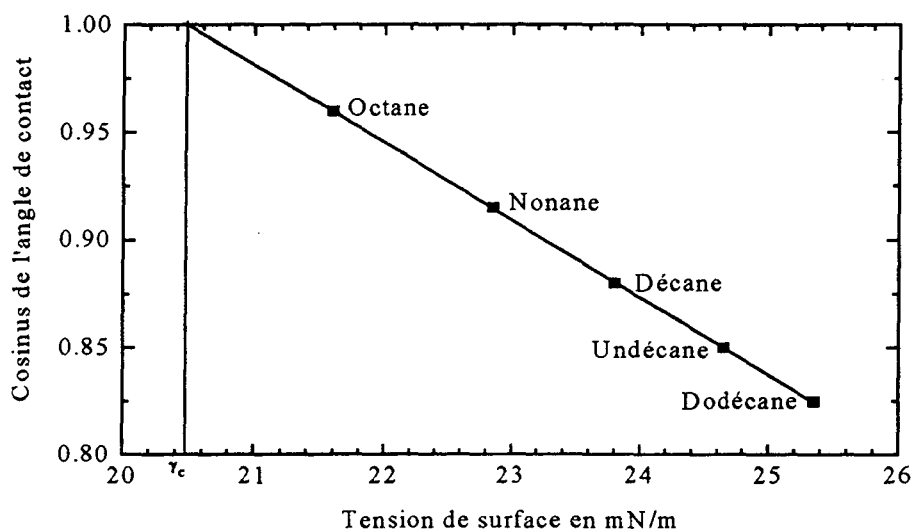


Figure II-6 : Principe de détermination de la tension de surface critique par le diagramme de Zisman

Selon la gamme de valeurs des angles de contact, nous avons utilisé deux méthodes optiques indirectes différentes pour les mesurer. Pour chacune des méthodes, la plaquette à caractériser est disposée sur un support horizontal pivotant. Ainsi, on peut mesurer un angle de contact à l'équilibre  $\theta_e$  en position horizontale du support, et ceux de reculée  $\theta_r$  et d'avancée  $\theta_a$  en inclinant ce dernier d'un certain angle  $\alpha$ .

### 2.1.3/ Angles de contact compris entre 1° et 35°

L'idée est de considérer la surface de la goutte que l'on dépose comme un miroir sphérique<sup>[30]</sup>. Un faisceau de lumière parallèle éclaire totalement la goutte posée sur un substrat horizontal. Le substrat réfléchit la lumière vers son point de départ, tandis que la

goutte, de diamètre ( $d$ ), la réfléchit dans un cône que l'on intercepte sur un écran horizontal placé à une distance ( $h$ ) du substrat. Cet écran doit être transparent en son centre pour laisser passer le faisceau incident. Le contour de la tache lumineuse correspond à l'enveloppe des rayons réfléchis par la goutte (Figures II-7 et II-8).

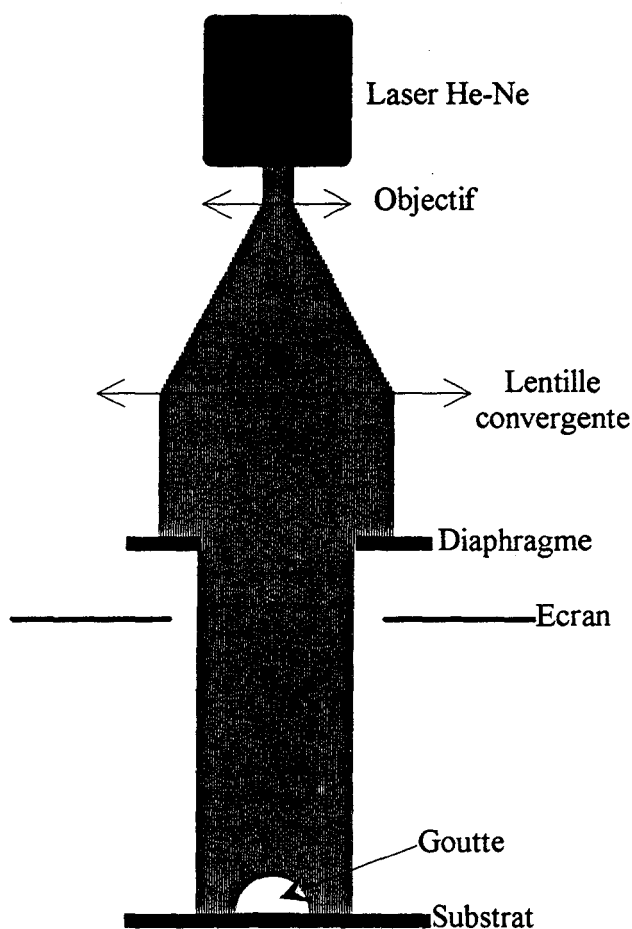


Figure II-7 : Montage optique pour la détermination de l'angle de contact

Pour une goutte peu déformée et ne présentant aucun changement de concavité sur sa surface, ce contour s'identifie à l'enveloppe des rayons issus du voisinage immédiat de la ligne de contact. Si la surface ne présente pas de défaut de mouillabilité, la goutte présente un contour circulaire dont l'image sur l'écran aura un diamètre ( $D$ ) (Figure II-8). Dans le cas des substrats réfléchissants, tels que les plaquettes de silicium, une autre tache beaucoup plus lumineuse apparaît près du centre. Elle correspond à l'enveloppe des rayons réfractés en pénétrant dans la goutte, puis réfléchis par le substrat, et de nouveaux réfractés en quittant le liquide. Pour une déduction simple de  $\theta$ , il ne faut pas la prendre en compte.

La géométrie des faisceaux lumineux au voisinage de l'échantillon (Figure II-8) permet de retrouver aisément l'expression II-1 de l'angle de contact  $\theta$ .

$$\tan 2\theta = \frac{D-d}{2h} \quad \text{soit} \quad \theta = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{D-d}{2h}\right) \quad (\text{II-1})$$

Plus  $\theta$  est petit, plus on éloigne l'écran du substrat. Pour un angle  $\theta$  donné, plus ( $h$ ) est grand et plus la mesure est précise. En contrepartie, cette méthode est limitée à la mesure d'angles inférieurs à  $45^\circ$ .

Pour les angles d'avancée et de reculée, la géométrie est légèrement plus complexe. Il faut tenir compte de l'inclinaison  $\alpha$  du substrat par rapport à l'horizontale. On mesure  $\alpha$  à posteriori en déterminant la distance ( $l$ ) qui sépare le faisceau incident du faisceau réfléchi par un miroir posé à la place du substrat. La figure II-9 montre la géométrie des faisceaux au voisinage de l'échantillon pour la détermination des angles d'avancée et de reculée. La déduction de  $\alpha$ , expression II-2, est assez aisée.

$$\tan 2\alpha = \frac{l}{h} \quad \text{soit} \quad \alpha = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{l}{h}\right) \quad (\text{II-2})$$

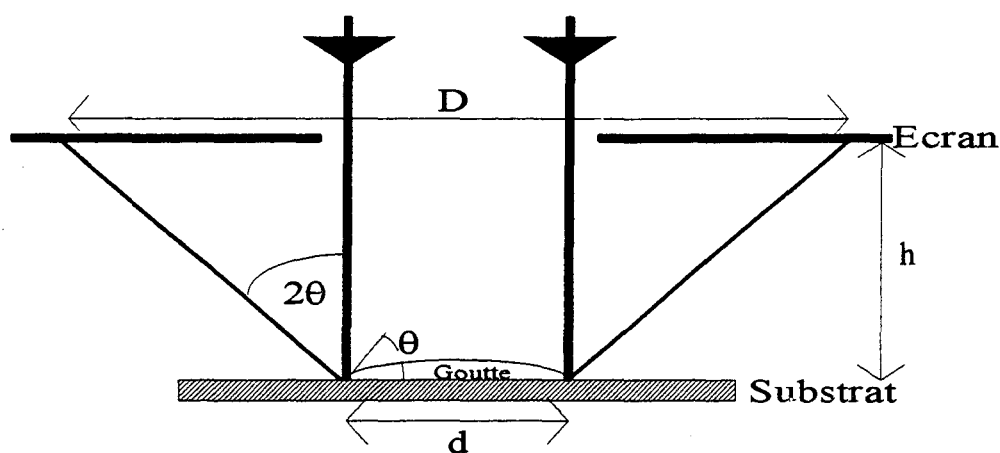


Figure II-8 : Détermination de l'angle de contact d'équilibre

La tache réfléchie n'est plus circulaire, mais résulte de la juxtaposition de deux demi-disques correspondant à la partie de la goutte qui avance et à la partie qui recule. Les rayons ( $r_a$ ) et ( $r_r$ ) que l'on mesure sont reliés aux angles d'avancée  $\theta_a$  et de reculée  $\theta_r$  par les équations (II-3) et (II-4) :

$$\tan 2(\theta_a + \alpha) = \frac{r_a}{h - \left(\frac{d}{2}\right) \sin \alpha} \quad \text{soit} \quad \theta_a = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{r_a}{h - \left(\frac{d}{2}\right) \sin \alpha}\right) - \alpha \quad (\text{II-3})$$

$$\tan 2(\theta_r - \alpha) = \frac{r_r}{h - (\frac{d}{2})\sin\alpha} \quad \text{soit} \quad \theta_r = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{r_r}{h - (\frac{d}{2})\sin\alpha}\right) + \alpha \quad (\text{II-4})$$

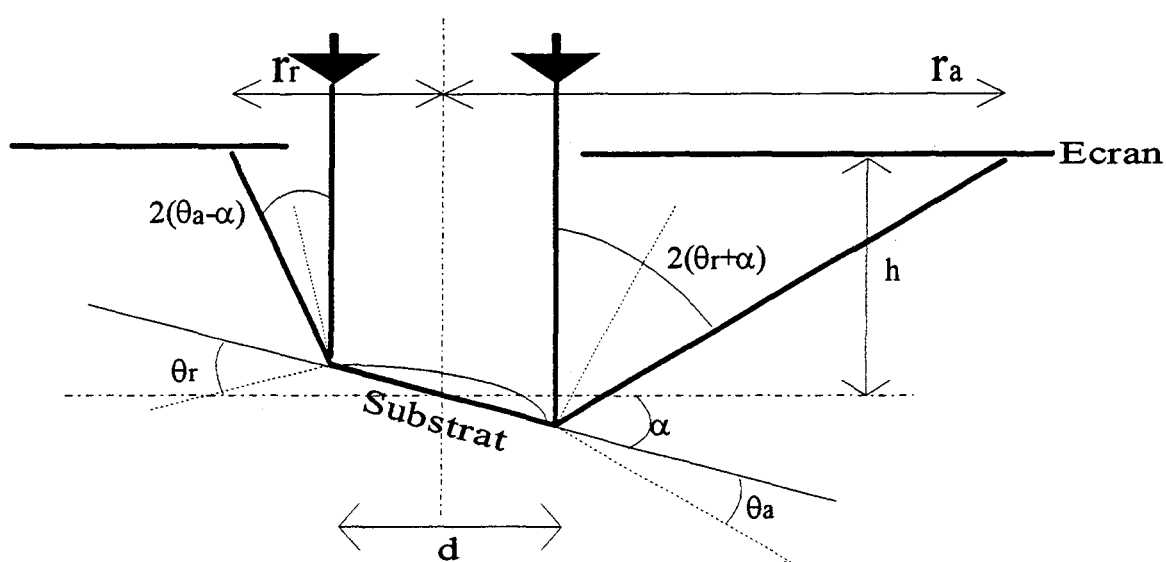


Figure II-9 : Détermination des angles d'avancée  $\theta_a$  et de recul  $\theta_r$ .

Une incertitude  $\Delta\theta$  sur  $\theta$  entraîne une erreur sur le cosinus. L'erreur se calcule aisément à partir de l'expression de  $\theta$  en considérant sa différentielle par rapport aux grandeurs mesurées. On obtient alors  $\Delta\theta$  sous la forme de l'équation (II-5), où (e) représente l'erreur absolue de mesures des longueurs (D), (d), (h).

$$\Delta\theta = e \frac{2h + (D - d)}{4h^2 + (D - d)^2} \quad (\text{II-5})$$

On remarque que plus (h) est grand (comme dans le cas où l'on utilise n-alcane à chaîne courte), plus l'erreur sur  $\theta$  est faible. Pour des angles de contact  $\theta$  variant de 15 à 35°, on obtient des erreurs absolues variant respectivement de 0,5° à 1° (d'après [20],[30]). L'erreur  $\Delta\gamma_c$  est de l'ordre de 0,5 à 1 mN/m<sup>[20]</sup>.

#### 2.1.4/ Angles supérieurs à 35°

Déposée sur le substrat maintenu horizontal, la goutte est maintenant éclairée sur le côté par une source étendue de lumière blanche et intense. Son ombre portée est ramenée à un

écran d'observation vertical à l'aide d'une lentille convergente (Figure II-10). Le rôle de celle-ci est d'assurer une mise au point rendant bien net le contour de l'ombre de la goutte qui la sépare de la partie éclairée de l'écran. Nous obtenons ainsi un grossissement du profil de la goutte suivant le plan méridien perpendiculaire à l'axe de la lentille. Il suffit alors de relever une trace de cette ombre et d'en mesurer directement l'angle de contact.

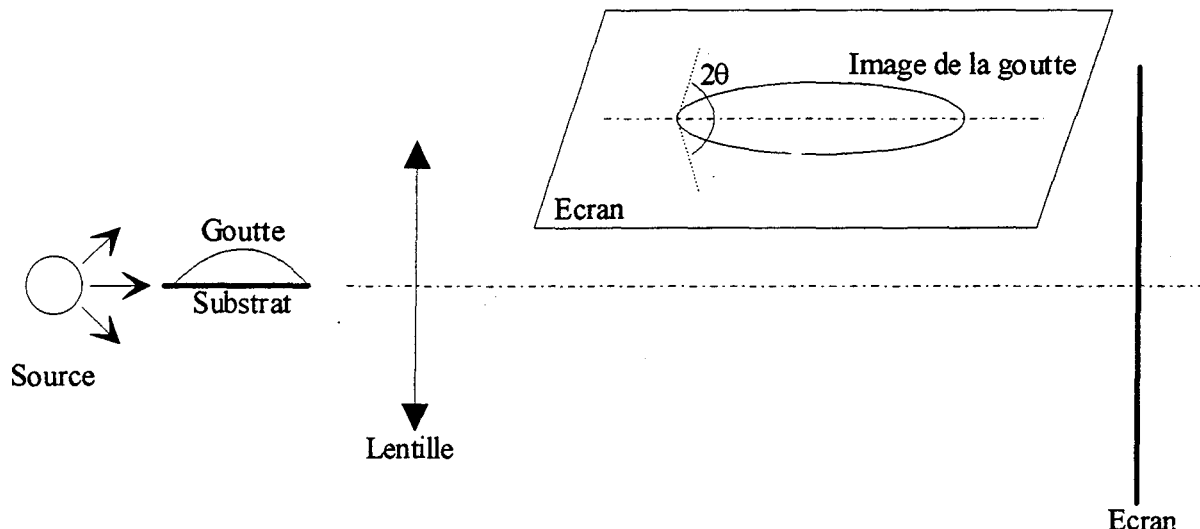


Figure II-10 : Schéma de principe de la mesure de l'angle de contact  $\theta$

En fait, comme la surface de silicium est réfléchissante, on obtient à l'écran deux ombres portées, symétriques par rapport à un axe horizontal matérialisant la surface de la plaquette. L'appréciation des imperfections du pourtour de la goutte est beaucoup moins évidente qu'avec la méthode précédente, car elle se fait en regardant simplement, à l'oeil nu, la forme et le contour de la goutte. Enfin, la détermination des angles de contact d'avancée  $\theta_a$  et  $\theta_r$  se fait en relevant la trace de l'ombre de la goutte, après avoir procédé à une inclinaison du support autour de l'axe de la lentille jusqu'à amorçage du mouvement de la goutte.

La mesure de  $\theta$ , se faisant par le tracé de la tangente à la goutte projetée sur l'écran. On obtient des erreurs absolues de l'ordre de  $3^\circ$  pour des angles de contact allant jusqu'à  $70^\circ$ . Notons qu'il existe des systèmes automatisés. Le profil de la goutte est enregistré par une caméra, et un logiciel de traitement d'image permet d'obtenir une valeur de l'angle avec une précision de  $\pm 1,5^\circ$  pour des angles de contact à partir de  $10^\circ$  et jusqu'à  $120^\circ$ .

### 2.1.5/ Résultats pour une couche d'octadécyltrichlorosilane (C18)<sup>E</sup>

La figure II-11 présente les résultats de Parikh et al.<sup>[25]</sup> de l'évolution de la tension de surface critique en fonction de la température de silanisation. En dessous de la température critique, la tension de surface est de  $20,5 \text{ mNm}^{-1}$ . Cette valeur est généralement admise comme une indication d'une surface constituée de groupements méthyles denses et compacts (c'est à dire qu'il n'y a pas de volume libre entre molécules). A des températures supérieures à  $T_c$ , ici de l'ordre de  $32-34^\circ\text{C}$ , l'augmentation de la tension critique de surface indique l'existence d'un mélange de groupements méthyles et méthylènes en surface, résultant de la formation d'une monocouche plus désordonnée<sup>[23]</sup>.

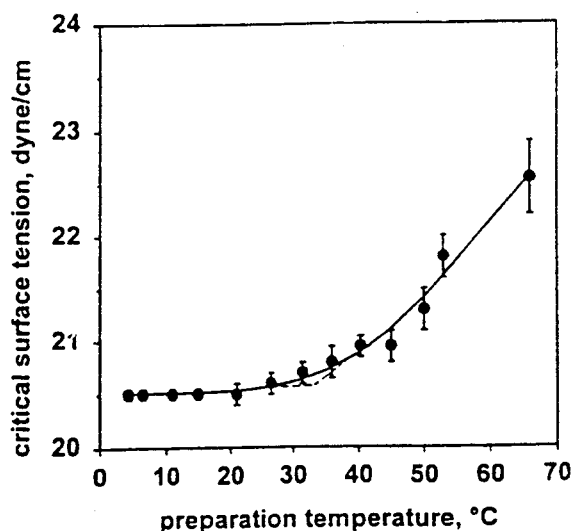


Figure II-11 : Evolution de la tension critique de surface en fonction de la température de silanisation pour une couche d'OTS (C18) (d'après Parikh et al.[25]).

### 2.2/ Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique qui permet la détermination de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de films minces homogènes. Quand une onde plane interagit avec une surface sous un certain angle d'incidence, elle se décompose en onde polarisée

E : Nous utiliserons régulièrement par la suite cette abréviation Cn, où n représente le nombre des carbonnes dans la chaîne.

perpendiculairement p- et parallèlement s-. Ces deux composantes sont réfléchies par la surface, c'est à dire que l'amplitude et la phase de chaque composante changent. Quand les ondes réfléchies p- et s- se recombinent, le résultat est une onde polarisée elliptiquement. L'ellipsométrie utilise ce phénomène pour estimer la région de transition entre la surface et l'air en mesurant le rapport  $r$  entre  $r_p$  et  $r_s$ , où  $r_p$  et  $r_s$  représentent respectivement les coefficients de réflexion des ondes p- et s-.

### 2.2.1/ Extraction des paramètres

Pour un type de molécule donnée, l'indice de réfraction donne une indication sur la densité de la monocouche : plus celui-ci est grand, plus la couche est compacte. Pour des films organiques, Ulman<sup>[13]</sup> estime qu'une bonne valeur de l'indice de réfraction se situe entre 1,45 et 1,55. Cet intervalle de valeur est tout à fait cohérent avec l'indice de réfraction d'un solide massif de polyéthylène. Une erreur de 0,05 sur l'indice de réfraction entraîne une erreur de 1Å sur l'épaisseur<sup>[13]</sup>. Avec un ellipsomètre mono longueur d'onde, seul le produit indice de réfraction par épaisseur de la couche est accessible à l'expérimentateur. En général, on suppose l'indice de réfraction connu (la valeur de 1,50 est généralement retenue dans le cas des monocouches de n-alkyles<sup>[23,25]</sup>) et on détermine l'épaisseur.

Dans notre cas, la silanisation est faite sur substrat silicium, c'est à dire sur une structure constituée d'une fine couche d'eau, estimée à une monocouche, un oxyde natif de 1 à 1,5nm et de silicium dopé<sup>[25]</sup>. Les paramètres de cette structure sont préalablement déterminés sans monocouche organique. Cependant, l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée peut varier d'un échantillon à l'autre ce qui entraîne alors une surestimation de l'épaisseur de la monocouche de 1,3Å<sup>[25]</sup>. A.Parikh et al.<sup>[25]</sup> utilise deux modèles différents pour calculer l'épaisseur de la monocouche : (i) modèle isotrope où l'indice de réfraction est un scalaire, (ii) modèle anisotropique où l'indice de réfraction est un tenseur.

### 2.2.2/ Résultats pour une couche d'octadécyltrichlorosilane (C18)

La figure II-12 présente les résultats de Parikh et al.<sup>[25]</sup> de l'évolution du taux de couverture des molécules en fonction de la température de silanisation pour une molécule C18. Le taux de couverture est dérivé de la mesure de l'épaisseur normalisée à la valeur théorique de 26,2Å (valeur pour une conformation "all-trans") dans le cas isotropique et anisotropique. Un taux de couverture de 100% correspond à une épaisseur mesurée égale à la valeur

théorique (cas de la compacité maximale dans la molécule où on suppose les molécules en conformation "all-trans" et orientées perpendiculairement à la surface du substrat). En dessous de la température critique, le taux de couverture est de l'ordre de  $98 \pm 4\%$  (modèle isotropique). Une molécule occupe alors une surface de  $19,8 \pm 0,8 \text{ \AA}^2$ . Au dessus de la température critique (à  $65^\circ\text{C}$  par exemple), le taux de couverture est de 75% et une molécule occupe alors un espace de  $24,2 \text{ \AA}^2$ .

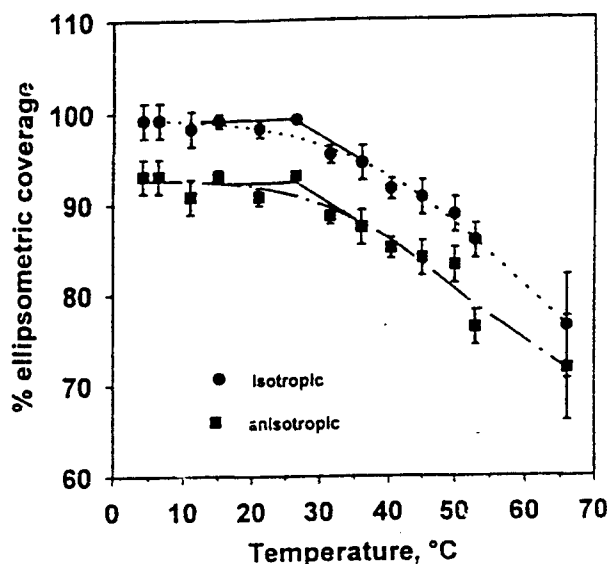


Figure II-12 : Evolution du taux de couverture en fonction de la température de silanisation pour une couche d'OTS (C18) (d'après Parikh et al. [25])

Ces valeurs d'épaisseur (dans le cas d'une silanisation en dessous de  $T_c$ ) sont en accord avec la loi II-6 décrite par Wasserman<sup>[23]</sup> où la longueur d'une chaîne hydrocarbonée terminée par un groupement méthyle contenant  $n$  groupes méthylènes est une droite de pente  $1,26 \text{ \AA}$ . Cette valeur correspond à la distance C-C projetée sur l'axe de la molécule en considérant un angle des liaisons C-C de  $110^\circ$ .

$$L (\text{Å}) = 1,26n + 4,78 \quad (\text{II-6})$$

Nous avons également mesuré nos échantillons par ellipsométrie (mesures d'ellipsométrie réalisées par A. Gagnaire à l'Ecole Centrale de Lyon). La figure II.13 montre que nos échantillons silanisés en dessous de  $T_c$  (voir § 2.2, chp 4) sont en bon accord avec cette loi (nous avons utilisé un indice de réfraction isotrope de valeur 1,50. Pour les monocouches de dodécyltrichlorosilane (C12) silanisées au-dessous de  $T_c$  (voir § 2.2, chp 4), les épaisseurs sont plus faibles que pour les monocouches C12 faites en dessous de  $T_c$ , en accord avec les



résultats de Parikh et al<sup>[25]</sup> obtenus, eux, pour l'octadécyltrichlorosilane (C18). Les taux de couverture, déduits des mesures d'épaisseur, sont indiqués entre parenthèses sur la figure II.13.

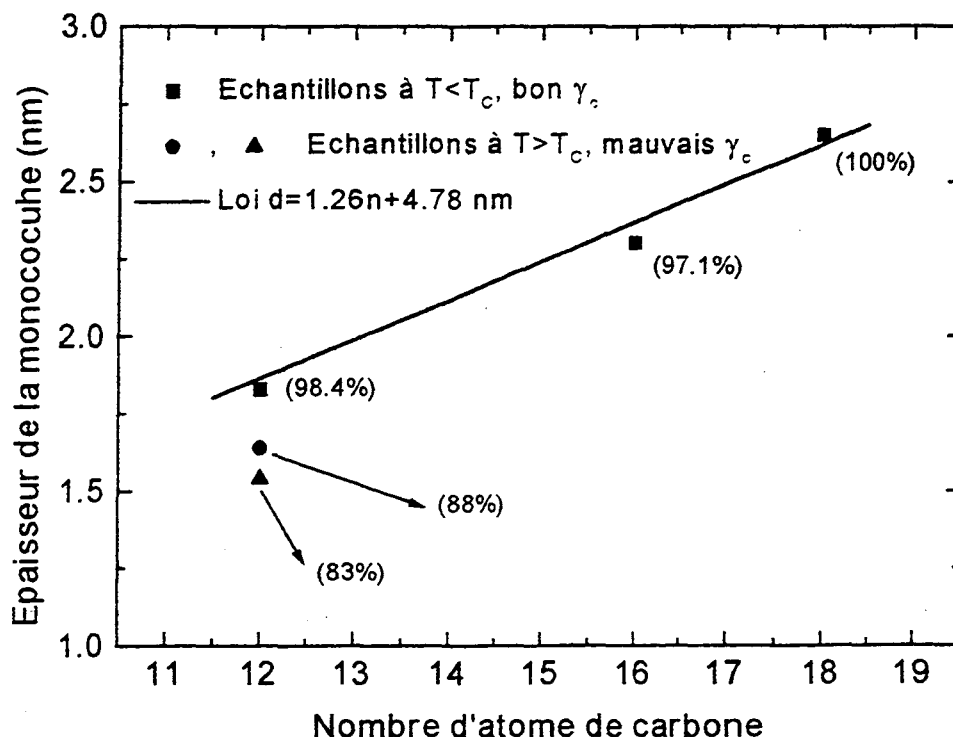


Figure II-13 : Epaisseurs pour les différentes monocouches étudiées au cours de ce travail (voir Chapitre IV pour les conditions de préparation)

### 2.3/ Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est un outil qui permet d'étudier la densité et l'orientation des molécules dans les films organiques ultra-minces. Le principe consiste à exciter des dipôles électriques associés aux différents modes de vibration de la molécule (mode de valence, mode de déformation). Il en résulte l'apparition de pics dans le spectre d'absorption IR, qui sont caractéristiques de la molécule mais aussi de son orientation dans le film lorsqu'on utilise un faisceau lumineux polarisé. La FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est principalement utilisée selon deux modes différents : ATR (Attenuated Total Reflection) et GA (Grazing Angle).

### 2.3.1/ Méthode ATR

La technique de mesure est décrite en figure II-14. La monocouche à étudier est déposée sur la face A du cristal dont l'indice est choisi pour permettre une réflexion totale (on utilise généralement du Germanium). Un polariseur est placé devant le rayon IR afin de séparer les polarisations s- et p- (respectivement polarisation parallèle et perpendiculaire). L'absorption ATR est mesurée pour chaque polarisation. On trace alors le rapport  $T/T_0$  où  $T$  est le coefficient de transmission d'une structure avec monocouche et  $T_0$  le coefficient de transmission sans monocouche. Cette technique s'utilise lorsque le substrat (i.e. le cristal d'ATR) est transparent à la longueur d'onde IR utilisée.

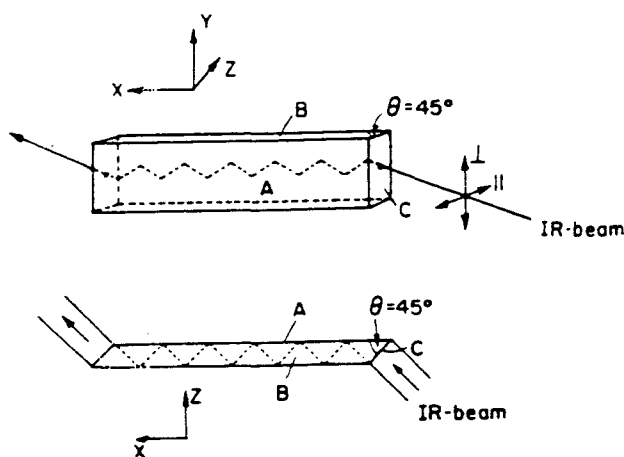


Figure II-14 : Représentation schématique du système optique employé lors d'une mesure ATR (d'après [13])

### 2.3.2/ Méthode GA

Des considérations théoriques sur la spectroscopie en réflexion<sup>[13]</sup> montrent que l'absorption se mesure plus facilement pour des angles d'incidence rasante par rapport au substrat (augmentation de la sensibilité dans le cas de film très mince) (Figure II-15).

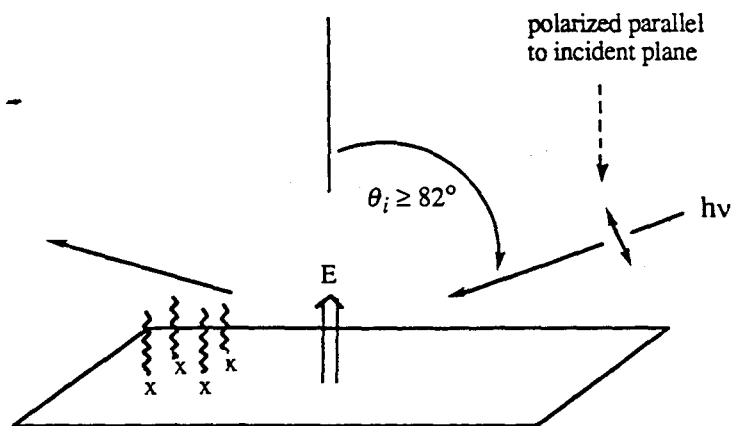


Figure II-15 : Représentation schématique de la technique d'incidence rasante lors d'une expérience de spectroscopie IR<sup>[13]</sup>

Si on considère les molécules de n-alkyles perpendiculaires au substrat, les vibrations symétriques et asymétriques ( $\nu_s$  et  $\nu_a$  respectivement) du groupe méthylène sont parallèles à la surface du substrat (Figure II-16). Par contre, les vibrations  $\nu_s$  et  $\nu_a$  du groupe méthyle possèdent des composantes non perpendiculaires à la surface. Dans ce cas, une polarisation de type p- ne sera pas sensible au groupement méthylène, le champ électrique de l'onde électromagnétique étant orienté perpendiculairement au substrat. Cependant, si la molécule est inclinée par rapport à la normale du substrat et les modes de vibrations des  $\text{CH}_2$  auront une composante perpendiculaire au substrat donc l'intensité des modes de vibration des  $(\text{CH}_2)$  est directement proportionnelle à l'inclinaison de la chaîne alkyle<sup>[13]</sup>. On trace alors le rapport  $R/R_0$  où  $R$  est le coefficient de réflexion d'une structure avec monocouche et  $R_0$  le coefficient de transmission sans monocouche. Cette technique s'utilise lorsque le substrat est réfléchissant à la longueur d'onde IR utilisée.

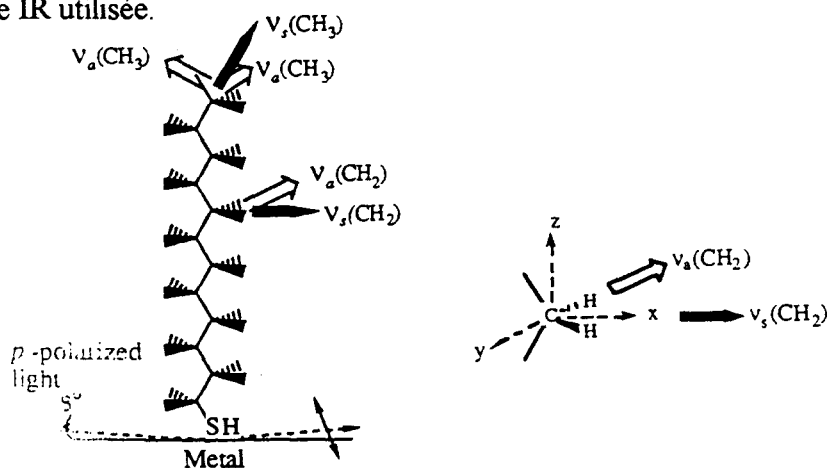


Figure II-16 : Un alkythiol sur une surface de métal lors d'une expérience en incidence rasante (à gauche), et un diagramme plan du groupement  $\text{CH}_2$  et de ses transitions dipolaires (à droite)(d'après [13])

Notons toutefois que la détermination de l'ordre moléculaire (par exemple l'angle que forme la chaîne d'alkyle avec la normale au substrat) à partir du dichroïsme linéaire (le rapport  $A_s/A_p$  où  $A_s$  est le coefficient d'absorption en lumière polarisée s et  $A_p$  celui en lumière polarisée p) est très difficile. A titre d'exemple, aucune variation significative du dichroïsme linéaire n'est détectable lorsque le taux de couverture d'octadécyltrichlorosilane sur  $SiO_2$  passe de 100% à 85% (monocouche partiellement formée et donc fortement désordonnée)<sup>[31]</sup>.

Finalement, mentionnons qu'une troisième méthode est parfois mise en oeuvre pour les mesures de FTIR. Si la monocouche est déposée sur un substrat de silicium non-dopé, on peut mesurer le spectre FTIR en transmission<sup>[25]</sup>.

### 2.3.3/ Résultats pour une couche d'octadécyltrichlorosilane (C18)

Ulman<sup>[13]</sup> donne la position des pics de vibration des  $(CH_2)$  pour une molécule  $CH_3-(CH_2)_n-SH$  adsorbée sur une surface d'or (tableau II-2). En comparant les valeurs pour les monocouches dialkylthiol avec celles d'une phase cristalline des mêmes molécules, on en conclut que l'on obtient une structure cristalline bidimensionnelle dans la monocouche.

		Position des pics ( $cm^{-1}$ )					
Groupe structural	Mode d'étirement	Phase cristalline	Phase liquide	n=21	n=15	n=9	n=5
	CH						
-CH-	$\nu_a$	2918	2924	2918	2918	2920	2921
	$\nu_s$	2851	2855	2850	2850	2851	2852

Tableau II-2 : Position des pics de vibration pour une molécule alkylthiol, n est le nombre de carbones (d'après [13])

Pour des C18 sur silicium oxydé, Parikh et al.<sup>[25]</sup> ont mesuré (méthode en transmission avec le faisceau incident perpendiculaire à l'échantillon) l'évolution de la position des pics de vibration des  $(CH_2)$  ( $\nu_a$  et  $\nu_s$ ) en fonction de la température de silanisation (Figure II-17). En dessous de  $T_c$ , il existe un plateau où  $\nu_a=2916,8\pm 0,2cm^{-1}$  et  $\nu_s=2848,8\pm 0,2cm^{-1}$ . Là également, ces valeurs correspondent à des molécules bien ordonnées et donc à une monocouche compacte. Pour une chaîne alkyle en conformation "all-trans", les valeurs de  $\nu_a$  et  $\nu_s$  se situent entre  $2915-2920 cm^{-1}$  et  $2846-2850 cm^{-1}$ <sup>[25]</sup>. Au dessus de  $T_c$ , les valeurs augmentent et elles tendent vers celles d'une phase liquide, donc désordonnée pour laquelle  $\nu_a$  et  $\nu_s$  sont

respectivement de l'ordre de 2928 et 2856  $\text{cm}^{-1}$ [25]. En comparant la position et l'intensité des pics mesurés et simulés, les auteurs montrent que les molécules sont inclinées de  $11^\circ$  par rapport à la normale à la surface dans le cas de monocouhes déposées à  $T < T_c$ .

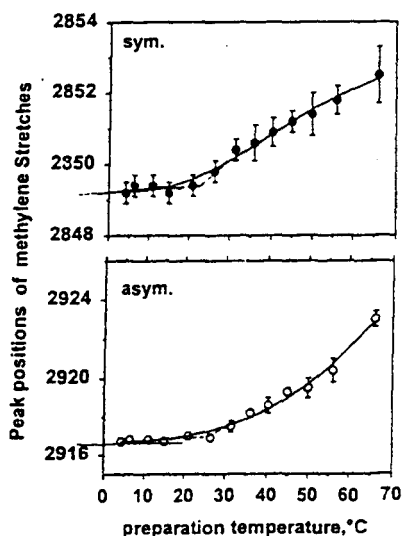


Figure II-17 : Position de l'intensité maximale du pic de vibration symétrique et asymétrique du groupement  $\text{CH}_2$  en fonction de la température de silanisation (d'après Parikh et al. [25])

Ces différentes techniques ( angle de contact, éllipsométrie, spectroscopie infrarouge ) mettent en évidence que pour une température de silanisation inférieure à la température critique  $T_c$ , la monocouche est dense, compacte et bien ordonnée. Dans le cas contraire, la densité moléculaire diminue et le désordre structural augmente.

#### 2.4/ Microscope à force atomique

Le microscope à force atomique permet d'imager une surface en utilisant les forces qui s'exercent entre une pointe et une surface lorsqu'elles sont très proches. Les interactions entre pointe et surface peuvent être de plusieurs types : répulsion de contact, attraction de Van der Waals, interaction coulombienne, interaction magnétique.

### 2.4.1/ Mesure de la topologie de surface

Le microscope à force atomique est asservi à force constante. La pointe est fixée à l'extrémité d'un bras de levier piézo-électrique déplaçant l'échantillon sur l'axe z afin de maintenir la force constante entre la pointe et le substrat (figure II.18). Pour cela, il est nécessaire de mesurer la déflexion de la pointe. La méthode consiste à mesurer à l'aide d'une photodiode sensible à la position, la déflexion d'un faisceau laser se réfléchissant sur la surface supérieure de la pointe. Cette technique permet une résolution verticale de 0,1Å. L'image est alors reconstituée à partir des déplacements horizontaux du piézo-électrique (Figure II-18)

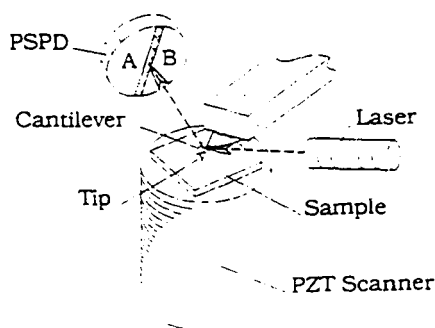


Figure II-18 : Schéma de principe d'un microscope AFM où la déflexion de la pointe est mesurée par un faisceau laser.

### 2.4.2/ Résultats pour une couche d'octadécyltrichlorosilane (C18)

La surface d'une pastille de silicium oxydée peut-être observée par AFM<sup>[32]</sup>. La rugosité, définie comme l'écart quadratique moyen des hauteurs, est de l'ordre de  $0,45 \pm 0,05 \text{ nm}$  pour des surfaces imagées de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . Bourdieu<sup>[32]</sup> a imagé une surface silanisée dans des conditions similaires à celles décrites en début de ce chapitre (excepté pour la concentration qui est ici de  $10^{-2} \text{ M}$ ). La couche greffée est à peine plus rugueuse que le substrat de silicium initial, de l'ordre de  $0,6 \text{ nm}$ . Il observe des domaines d'une taille de  $500 \text{ nm}$  environ après trois minutes de silanisation. Leur existence est le reflet d'un processus de croissance "par îlot". En effet, lorsqu'un domaine croît latéralement, il expulse une petite quantité d'impuretés qui se concentrent à ses bords. Au cours de la croissance, la concentration en contaminants augmente au bord des domaines et lorsque deux domaines viennent en contact, ceux-là les empêchent de coalescer. J. Davidovits<sup>[33]</sup>, lors d'une récente étude, observe aussi la formation d'îlots de taille variable pour des temps de silanisation de quelques minutes mais ne les voit plus pour des temps de silanisation supérieurs à 45 minutes.

Cette constatation semble en accord avec une étude de silanisation sur du mica où Schwatz et al.<sup>[34]</sup> observe des Tlots après 66 secondes de temps de silanisation qui disparaissent pratiquement après 304 secondes de temps de silanisation.

## 2.5/ Microbalance à quartz

Une microbalance à quartz (QCM) est un capteur de masse très sensible dans la gamme du nanogramme. Celle-ci est réalisée avec un cristal de quartz piézo-électrique sur lequel la masse que l'on souhaite mesurer est déposée. La fréquence de résonance du quartz est directement liée à la quantité de matière déposée sur la pastille de quartz<sup>[35,36]</sup>. La mesure de la dérive en fréquence permet ainsi de connaître les cinétiques d'adsorption de molécules in situ. Cette méthode a déjà été utilisée pour des alkanethiols déposés sur or<sup>[36]</sup> mais n'a jamais été appliquée aux alkyltrichlorosilanes sur SiO<sub>2</sub>. Nous avons développé, en collaboration avec J. Davidovits de l'institut Curie, notre propre microbalance.

### 2.5.1/ Technique de mesure

Nous avons développé le banc de mesure décrit en figure II-19a. Nous avons utilisé une pastille de quartz de coupe AT, de diamètre 16mm recouverte de deux électrodes (diamètre 15mm) en chrome-or, d'un dépôt plasma de 250Å de SiO<sub>2</sub>. La fréquence d'oscillation fondamentale est de 6MHz (Figure II-19b). Nous avons développé un circuit électronique (Figure II-20) capable de faire osciller la pastille de quartz à son fondamental. Les éléments discrets C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>variable</sub> sont calculés de façon à présenter au quartz une impédance négative à 6MHz. Le filtre L<sub>1</sub>C<sub>1</sub> est accordé sur le fondamental du quartz. L'ensemble est alimenté par une source de tension stabilisée et régulée en température (stabilité < 100µV). Le signal est extrait du montage par une sonde haute impédance. La fréquence est lue par un fréquencemètre HP53131A dont la référence est stabilisée en température (erreur < 0,01Hz à 6Mhz). Cette précision est nécessaire pour mesurer les très faibles quantités de matière déposées au cours de la silanisation.

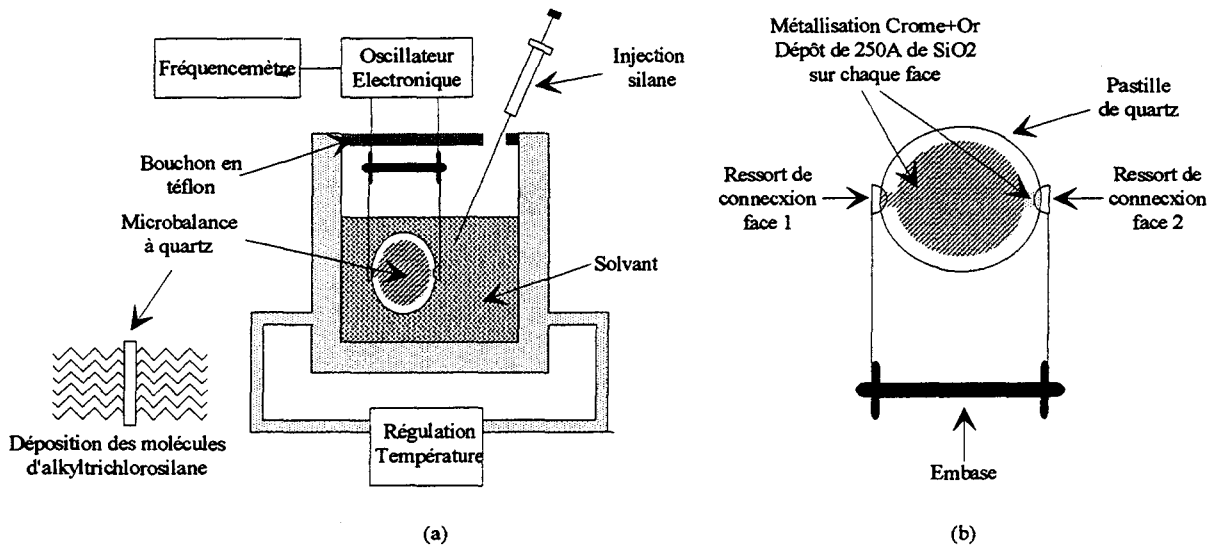


Figure II-19 : (a) : Montage de la balance à quartz réglée en température; (b) : Connexion de la pastille de quartz

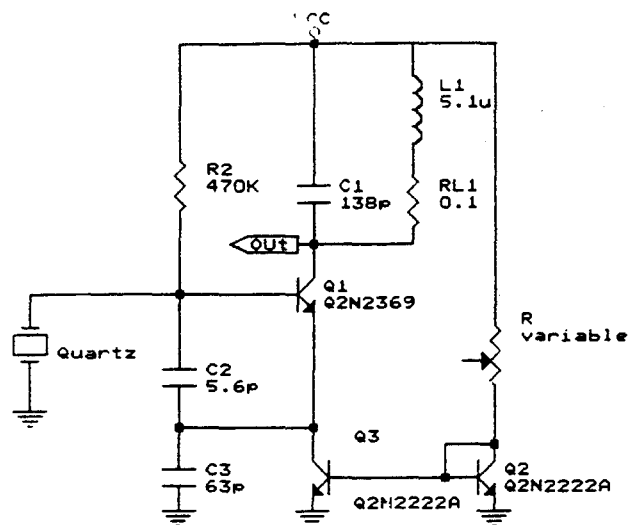


Figure II-20 : Montage électronique permettant l'oscillation du quartz

### 2.5.2/ Interprétation des mesures

La dérive en fréquence  $\Delta f_s$  d'un quartz en milieu liquide lors d'une expérience d'adsorption peut s'exprimer d'après Yang et Thompson<sup>[37]</sup> par

$$\Delta f_s = \Delta f_d + \Delta f_m + \Delta f_a + \Delta f_x \quad (\text{II-7})$$

où  $\Delta f_d$  est liée à la viscosité du liquide,  $\Delta f_m$  dépend de la masse adsorbée,  $\Delta f_a$  est liée aux contraintes appliquées sur la pastille (connexion) et  $\Delta f_x$  prend en compte les modes de cisaillement non couplés. Au cours d'une expérience, la viscosité du liquide ne change pas (si



l'injection de produit actif est en très faible quantité) et par conséquent,  $\Delta f_d$  ne varie pas. De même, la contrainte appliquée sur la pastille est constante au cours d'une expérience, soit  $\Delta f_a$  constante, mais peut varier d'une expérience à l'autre. Les propriétés interfaciales du quartz (hydrophobe ou hydrophile) résultant de l'adsorption de matière influent sur la dérive en fréquence de celui-ci. Si le dépôt de matière ne change pas les propriétés interfaciales du quartz, alors  $\Delta f_s$  est directement proportionnelle à  $\Delta f_m$ . Par contre, si les molécules déposées sur le quartz le font passer d'un état hydrophile à un état hydrophobe, alors  $\Delta f_x$  n'est plus constante. La variation de fréquence  $\Delta f_s$  n'est pas seulement représentative de la masse adsorbée mais traduit un phénomène complexe entre masse adsorbée et modification des propriétés de surface du quartz. Dans ce cas, l'extraction d'informations sur la densité de molécules par unité de surface est plus difficile. Il est par contre plus facile d'interpréter les cinétiques d'adsorption en fonction du temps.

La mesure de la masse adsorbée peut être exprimée par les équations de Sauerbrey<sup>[35]</sup>, dans l'hypothèse où le film déposé est rigide et d'épaisseur négligeable par rapport à l'épaisseur du quartz

$$\Delta f_m = -4 \frac{\Delta m}{A} \frac{F_0^2}{(\rho_q \mu_q)^{1/2}} \quad (\text{II-7})$$

Dans l'expression II-7,  $\Delta m/A$  représente le changement de masse par unité de surface,  $\rho_q$  la densité du quartz ( $2648 \text{ kg.m}^{-3}$ ),  $\mu_q$  le module de cisaillement du quartz ( $2,94710^{10} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$ ) et  $F_0$  la fréquence fondamentale du quartz. Pour apprécier la sensibilité du quartz, nous remarquons qu'une variation de 1Hz (ce qui est aisément détectable) correspond à  $6,1 \text{ ng}$  de matière adsorbé par  $\text{cm}^2$ . La masse déposée par unité d'aire peut se mettre sous une forme plus commode pour l'exploitation des résultats<sup>[38]</sup>

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{MW + \Phi}{\mathcal{A}} \quad (\text{II-8})$$

où  $\mathcal{A}$  est l'aire qu'occupe une molécule, MW son poids moléculaire en  $\text{g.mol}^{-1}$  et  $\phi$  le poids apparent des autres espèces chimiques étrangères (comme les ions ou l'eau) piégées dans la monocouche. En tenant compte des expressions II-7 et II-8,  $\Delta f_m$  s'écrit (où A est exprimé en  $\text{\AA}^2$ )

$$\Delta f_m = -2.7 \frac{MW + \phi}{\mathcal{A} [\text{\AA}^2]} \quad (\text{II-9})$$

En prenant comme première approximation  $\phi=0$ , l'adsorption de molécules d'octadécyltrichlorosilane occupant une surface de  $20 \text{ \AA}^2$  entraîne un  $\Delta f_m$  de 52 Hz. Cette

expression rend correctement compte de l'adsorption d'alkanethiol<sup>[39]</sup> ( $C_{18}H_{37}SH$ ,  $MW=286g.mol^{-1}$  et  $\bar{A}=25\text{\AA}^2$ ) où le décalage en fréquence mesuré est de l'ordre de 28Hz pour 30Hz théoriquement.

### 2.5.3/ Résultats pour une couche d'octadécyltrichlorosilane (C18)

Nous avons silanisé une pastille de quartz recouverte de  $SiO_2$  à une température de  $10^\circ C$  donc inférieure à  $T_c$  et choisi une concentration de  $10^{-3} M$  de C18. On s'assure que la microbalance à quartz est stable pendant plus d'une heure (dérive inférieure à 10Hz) et que le bruit se situe dans une bande de  $\pm 3Hz$  avant de commencer la silanisation. La cinétique est présentée en figure II-21. L'organo-silane est injecté à l'instant  $t=0$ . L'équilibre est atteint en 400 secondes. Cette ordre de grandeur est tout à fait cohérent avec les études faites par Brzoska<sup>[17]</sup> et Bourdieu<sup>[32]</sup>.

La masse adsorbée n'est pas responsable à elle seule de la dérive en fréquence. Le changement des propriétés de surface (hydrophile / hydrophobe) se manifeste par un décalage supplémentaire de 150Hz. Cependant, nous confirmons que le processus de silanisation est relativement rapide et se situe dans une gamme de 0 à 10 minutes. Cette étude préliminaire n'a pas pu être poursuivie faute de temps. Il serait intéressant de poursuivre plus systématiquement l'étude des cinétiques de silanisations sur  $SiO_2$  à l'aide de la microbalance et de les comparer avec des résultats obtenus par angle de contact (C18) et par AFM<sup>[33]</sup>.

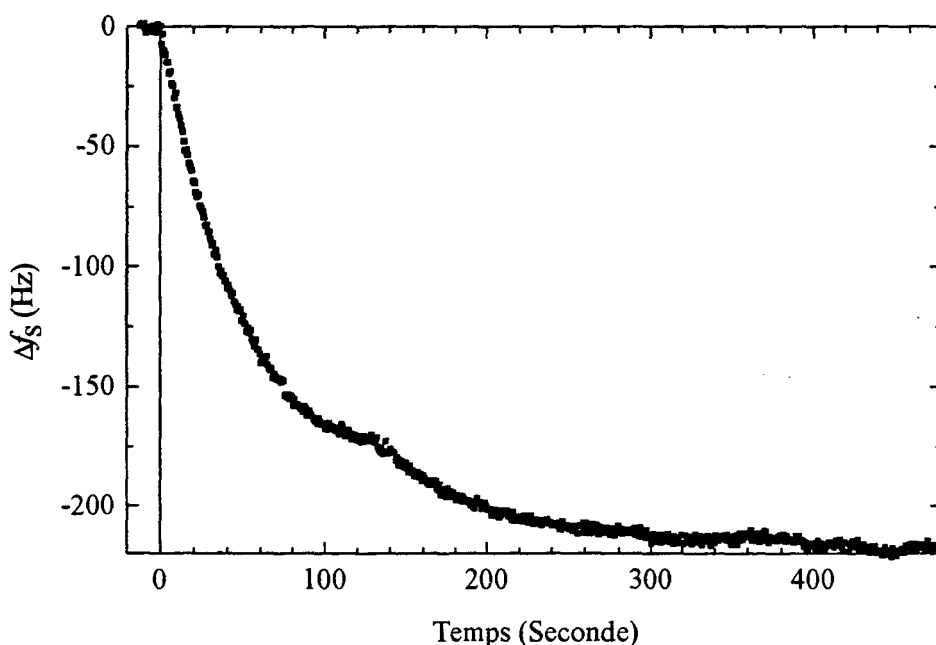


Figure II-21 : Dérive en fréquence du quartz après injection de silane

### **3/ Conclusion**

Nous avons décrit les principes physico-chimiques et technologiques nécessaires à la réalisation de monocouches auto-assemblées d'organosilane sur du silicium naturellement oxydé. Les différentes techniques de caractérisation structurale nous ont permis de connaître l'épaisseur des films, leur compacité et leurs défauts. Notre travail porte maintenant sur les propriétés électroniques de ces monocouches et sur plusieurs méthodes électriques de caractérisation. Toutes les liaisons chimiques des molécules n-alkyltrichlorosilanes étant saturées, on attend des monocouches ainsi formées un caractère isolant marqué. C'est ce que nous allons étudier en détail dans les chapitres suivants.

## RÉFÉRENCES DU CHAPITRE II

- 
- [1 ] : G. Whitesides, "The science of complex molecular systems", Nature's 3rd international conference in Europe, non publié.
- [2 ] : "Langmuir Blodgett Films", G. G Roberts, Ed. Plenum Press, New-York, (1990)
- [3 ] : I.R. Peterson, J. Chem. Phys. **85**,997, (1988)
- [4 ] : W.C. Bigelow, D.L. Pickett et W.A. Zisman, J. Colloid Sci. **1**, 513 (1946)
- [5 ] : R. Maoz et J. Sagiv, J. Colloid Interface Sci. **100**, 465 (1984)
- [6 ] : P. Fontaine, D. Gognenheim, D. Desesmes, D. Vuillaume, M. Garet F. Rondelez, Appl. Phys. Lett **62**, 2256, (1993)
- [7 ] : J.R Cohen, R. Naaman, J. Sagiv, J. Phys. Chem. **90**,3054 (1986)
- [8 ] : J.D. Swalen, D.L. Allara et al, Langmuir **3**, 932 (1987)
- [9 ] : Research News, Nature **265**, 316 (1994)
- [10 ] : N.L. Abbott, D.R. Rolison et G.M. Whitesides, Langmuir **10**, 2672, (1994)
- [11 ] : J.L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim et G.M. Whitesides, Advanced Materials **6**, 7/8, (1994)
- [12 ] : Mesuré par XPS et éllipsométrie par A. Gagnaire et G. Holliger, Communication privée
- [13 ] : A. Ulman, "An introduction to Ultrathin Organic Film : From Langmuir to Self-Assembly", Ed. Academic Press, San Diego, C.A. (1991)
- [14 ] : H.O. Finklea, L.R. Robinson, A. Blackburn, B. Richter, D. Allara et T. Bright, Langmuir **2**, 239 (1986)
- [15 ] : L. Netzer, R. Iscovici et J. Sagiv, Thin Solid Films **100**, 67 (1983)
- [16 ] : P. Silberzan, L. Léger, D. Ausséré et J.J. Benattar, Langmuir **7**, 1647 (1991)
- [17 ] : J.B. Brzoska, N. Shahidzadeh et F. Rondelez, Nature **360**, 719 (1992)
- [18 ] : D.L. Allara, A.N. Parikh, et F. Rondelez, Langmuir **11**, 2357 (1995)
- [19 ] : J.B. Brzoska et F. Rondelez, Langmuir **10**, 4367 (1994)
- [20 ] : J.B. Brzoska, " Effet des gradients thermiques sur le mouillage de surface modèles", Thèse de l'Université de Paris VI (1993)
- [21 ] : J.R. Vig et K.L Mittal, Ed. Plenum press, New-York (1987)

- 
- [22 ] : W. Birche, communication privée
- [23 ] : S.R. Wasserman, Y.T. Tao et G.M. Whitesides, *Langmuir* **5**, 1074 (1989)
- [24 ] : I.M. Tidswell, T.A. Rabedeau, P.S. Pershan, S.D. Kosowsky, J.P. Folkers et G.M. Whitesides, *J. Chem. Phys.* **95**, 2854 (1991)
- [25 ] : A.N. Parikh, D.L. Allara, I. Ben Azouz et F. Rondelez, *J. Phys. Chem.* **98**, 7577 (1994)
- [26 ] : A. Barrat, P. Silberzan, L. Bourdieu et D. Chatenay, *Europhys. Lett.*, **20**, 633 (1992)
- [27 ] : C. Redon, Thèse de l'université de Paris VI, (1991)
- [28 ] : W.A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 1 (1964)
- [29 ] : F. Rondelez, communication privée.
- [30 ] : C. Allain, D. Ausséré et F. Rodelez, *J. Colloid. Interface. Sci.* **107**, 5 (1985)
- [31 ] : R. Banga, J. Yarwood, A.M. Morgan, *Langmuir* **11**, 618 (1995)
- [32 ] : L. Bourdieu : "Structure et élasticité des films d'amphiphiles", Thèse de l'université de Paris VI (1993)
- [33 ] : J.V. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, M. Goldmann, *Surf. Sci.* **352-354**, 369 (1996)
- [34 ] : D.K. Schwatz, S. Steinberg, J. Israelachvili et A.V. Zasadzinski, *Phys. Rev. Letters* **69**, 23 (1992)
- [35 ] : G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **155**, 206 (1959)
- [36 ] : C. Lu et A.W. Czanderna "Applications of piezoelectric quartz crystal microbalance", Ed Elsevier, Amsterdam (1984)
- [37 ] : M. Yang et M. Thompson, *Langmuir* **9**, 802 (1993)
- [38 ] : C.M. Hanley, J.A. Quinn et T.K. Vanderlick, *Langmuir* **10**, 1524 (1994)
- [39 ] : D.S. Karpovich et G.J. Blanchard, *Langmuir* **10**, 3315 (1994)

## CHAPITRE III

### PHYSIQUE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION ELECTRIQUE DE LA STRUCTURE METAL-ISOLANT-SEMI-CONDUCTEUR

#### 1/ Introduction

L'intégration croissante en microélectronique nécessite une diminution des dimensions des composants. Pour les transistors MISFET (Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor) (Figure III-1), les composants aux dimensions fortement submicroniques sont actuellement les sujets de nombreuses recherches.

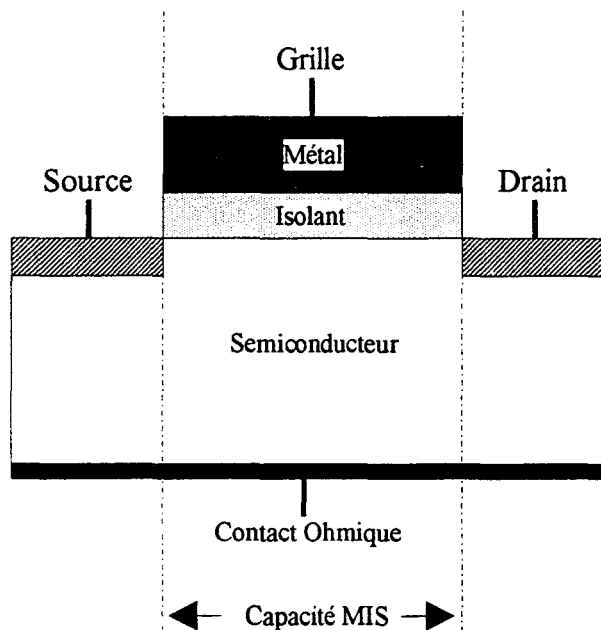


Figure III-1 : Transistor MISFET

En effet, la diminution d'un facteur (K) de la largeur de grille d'un transistor MOS<sup>[1]</sup> (Metal Oxide Semiconductor) entraîne la diminution de l'épaisseur de l'oxyde d'un facteur (K). Dans le cas d'un transistor MOS sur silicium avec une largeur de grille de  $0,1\mu\text{m}$ , une épaisseur d'oxyde de silicium de  $45\text{\AA}$  est nécessaire<sup>[2,3,4]</sup> pour assurer une commande efficace

du courant par la tension de grille. Des épaisseurs d'isolant inférieures à 40Å peuvent être nécessaires pour des transistors à largeur de grille inférieure à 100nm. Or les performances actuelles de la silice, principal isolant utilisé pour la réalisation de structures MOS sur silicium, se dégradent<sup>[5]</sup> en dessous de 45Å. Les polymères isolants, comme les chaînes de n-alcane, peuvent être une alternative intéressante dans une gamme d'épaisseur allant de 15 à 28Å. En effet, avec la silice comme isolant, le courant à travers le film isolant augmente quand l'épaisseur de la silice diminue à cause du courant de fuite tunnel. Or les n-alcane sont des matériaux avec des gaps plus grands que ceux de la silice. On peut donc espérer réduire le courant de fuite tunnel avec un film constitué par ces molécules.

Le coeur du transistor MISFET est toujours la capacité MIS (Fig III-1) qu'il convient de caractériser complètement afin d'en connaître les propriétés électriques. Nous commençons par décrire sur la base du système Si/SiO2 très bien connu, les propriétés électriques d'une capacité MIS idéale (c'est à dire sans charge d'oxyde et sans état d'interface), qui servira de base pour comprendre les caractéristiques d'une structure MIS réelle.

## 2/ Physique de la capacité MIS

### 2.1/ Diagramme énergétique d'une structure MIS

A l'équilibre thermodynamique et en l'absence de champ électrique dans le dispositif, il n'y a pas de flux de charges à travers l'isolant. On peut donc considérer un niveau de Fermi unique dans le semi-conducteur, aligné sur celui du métal (Figure III-2).

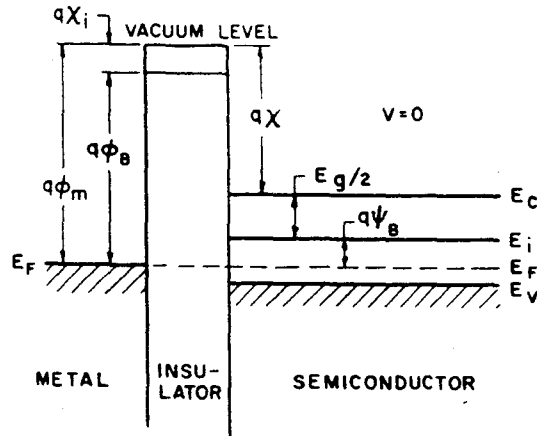


Figure III-2 : Diagramme énergétique de la structure MIS "idéale" non polarisée

Il existe une courbure de bande (non représentée sur la figure III-2) qui est due à la différence entre les potentiels de sortie du métal et du semi-conducteur. A partir des grandeurs définies en figure III-2, on écrit :

$$\Phi_{MS} = \Phi_M - \chi - \frac{E_g}{2} - \Psi_B \quad (\text{III-1})$$

Pour obtenir la condition de "bandes plates", on doit appliquer une tension  $V_{FB} = \Phi_{MS}$  sur la grille. Cette tension dépend donc de la nature de la grille (métal) et de la concentration  $N_A$  en impuretés dopantes du semi-conducteur ( $\psi_B$  dépend de la position du niveau de Fermi, qui est fixée par le dopage).

Connaître les potentiels  $\psi(x)$  et  $\psi_s$  (potentiel de surface à  $x=0$ ) est d'une importance capitale pour prévoir le comportement de la capacité MIS. Le potentiel  $\psi(x)$  est défini comme étant la différence entre le niveau de Fermi intrinsèque à l'infini et le niveau de Fermi intrinsèque à la distance ( $x$ ) de l'interface semi-conducteur-isolant (Figure III-3).

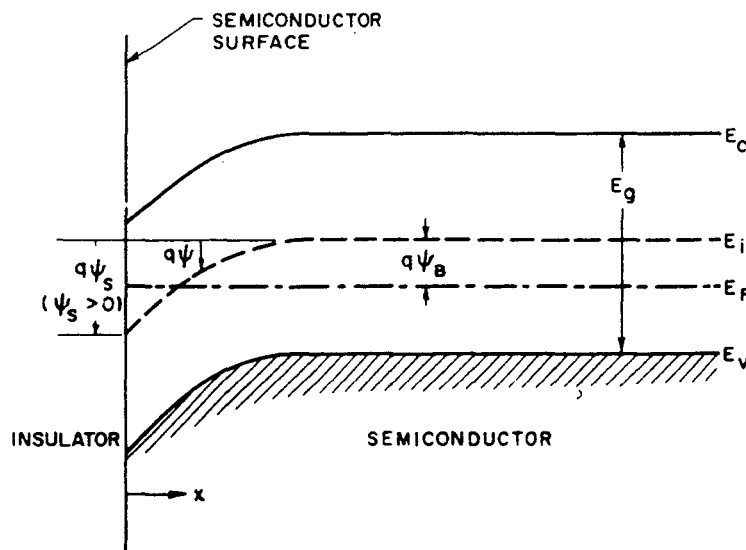


Figure III-3 : Diagramme énergétique à la surface d'un semi-conducteur de type P

## 2.2/ Polarisation de la capacité MIS

On distingue trois situations selon la tension appliquée sur la grille (Figure III-4) : l'accumulation, la déplétion et l'inversion.

En accumulation, on accumule des porteurs majoritaires près de l'interface semi-conducteur-isolant. Pour un Si-p, le potentiel de surface est négatif.

En déplétion,  $\psi_s$  est positif. Le potentiel positif repousse les trous. La concentration  $p_s$  devient faible, il y a création d'une zone vide de porteurs. Les accepteurs ionisés ne sont plus



compensés. Cette zone de charge d'espace s'étend sur une profondeur  $W_D$ , appelée largeur de déplétion, à partir de l'interface.

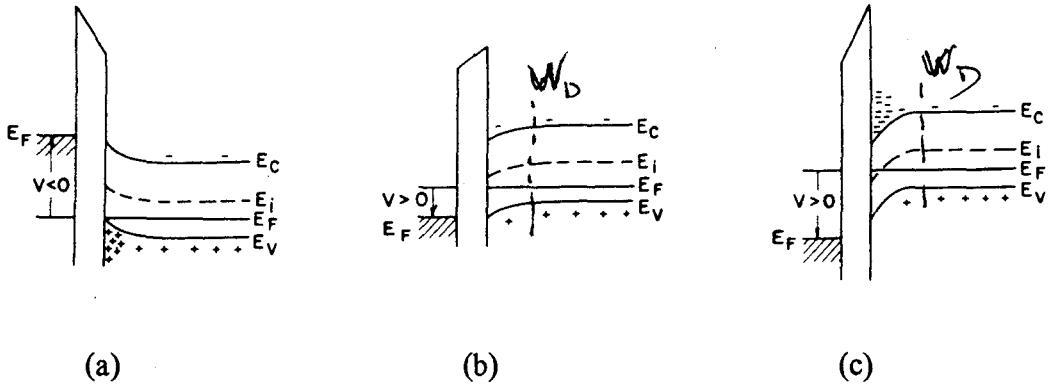


Figure III-4 : Possibilités de polarisation pour un semi-conducteur dopé P  
 (a) : accumulation; (b) : déplétion; (c) : inversion

### 2.3/ Détermination de la capacité d'une structure MIS

La charge totale dans le semi-conducteur est  $Q_T = Q_{it} + Q_{sc}$  (III-2) en tenant compte du terme  $Q_{it}$  qui représente la contribution des états d'interface. Ceux-ci seront abordés au chapitre IV. Par la suite, nous prendrons  $Q_{it} = 0$ .

La capacité totale par unité de surface de la structure MIS est alors

$$C = \frac{dQ_T}{dV_g} = \frac{dQ_{sc}}{d\psi_s} \cdot \frac{d\psi_s}{dV_g} = C_{sc} \cdot \frac{d\psi_s}{dV_g} \quad (III-3)$$

La tension de polarisation sur la grille s'exprime en fonction du potentiel de surface par

$$V_g = V_I + \psi_s \quad (III-4)$$

où  $V_I$  représentant la chute de potentiel aux bornes de l'isolant est donnée par

$$V_I = \frac{Q_{sc}}{C_I} \quad (III-5)$$

et la capacité d'isolant par unité de surface est

$$C_I = \frac{\epsilon_1}{d_1} \quad (III-6)$$

avec  $\epsilon_1$  la constante diélectrique et  $d_1$  l'épaisseur du film isolant.

En différentiant l'équation (III-4) par rapport à  $\psi_s$ , on obtient

$$\frac{dV_g}{d\psi_s} = \frac{1}{C_I} \cdot \frac{dQ_{sc}}{d\psi_s} + 1 = \frac{C_{sc}}{C_I} + 1 \quad (III-7)$$

On obtient alors l'expression de la capacité sous la forme

$$C = \frac{C_1 \cdot C_{SC}}{C_1 + C_{SC}} \quad (\text{III-8}).$$

### 2.3.1 Accumulation

En accumulation,  $C_{SC}$  est très supérieur à  $C_1$  et correspond à la charge importante des porteurs majoritaires accumulés à l'interface.

La capacité totale est donc égale à la capacité d'isolant  $C_1$ .

### 2.3.2/ Déplétion

Pour  $\psi_s$  nul, il n'y a pas de courbure des bandes. Cette valeur de potentiel de surface marque la frontière entre les zones d'accumulation et de déplétion. La capacité correspondante

$$C_{FB} = \frac{\epsilon_s}{L_D} \quad (\text{III-9})$$

est appelée capacité de bandes plates où  $L_D$  est la longueur de Debye et  $\epsilon_s$  la permittivité du semiconducteur. La largeur de la zone de déplétion  $W_D$  est définie par

$$W_D = \left( \frac{2\epsilon_s \Psi_s}{eN_A} \right)^{1/2} \quad (\text{III-10})$$

où  $N_A$  est la concentration en impuretés dopantes du semiconducteur.

On obtient alors la forme de la capacité de déplétion sous la forme

$$C_d = \frac{\epsilon_s}{W_D} \quad (\text{III-11})$$

La capacité de déplétion est plus faible que la capacité en accumulation. La capacité totale de la structure MIS va donc diminuer (Figure III-5).

### 2.3.3/ Inversion

#### 2.3.3a/ Faible inversion

Dés que  $\psi_s$  est supérieur à  $\psi_B$ , une zone d'inversion commence à se former. Toutefois, la charge des porteurs minoritaires reste faible, et la charge totale dans le semi-conducteur  $Q_{sc}=Q_d+Q_i$ , constituée de la charge de déplétion  $Q_d$  et de cette charge d'inversion  $Q_i$ , reste égale à  $Q_d$ . Le comportement du système est identique au cas de la déplétion.

Cette zone de faible inversion est valable jusqu'à ce que  $\psi_s=2\psi_B$ .

#### 2.3.3b/ Forte inversion

Les porteurs minoritaires, en concentration importante à l'interface, imposent la réponse de la structure MIS aux perturbations du potentiel de grille.

Le temps de réponse des porteurs minoritaires  $\tau_m$  est donné par Nicollian et Brews<sup>[6]</sup>. Ils modélisent les échanges de porteurs entre un centre de génération-recombinaison et la structure de bande par un schéma équivalent en admittance valable pour de faibles perturbations du potentiel de surface.

A faible fréquence ( $1/f \gg \tau_m$ ), les porteurs minoritaires peuvent suivre les variations de potentiel imposées par le signal alternatif de mesure. Cette valeur de  $C_{sc}$  est de nouveau importante, la capacité totale est égale à  $C_1$  (Figure III-5) comme en accumulation.

A haute fréquence, les porteurs minoritaires ne répondent pas aux variations rapides du potentiel ( $1/f \ll \tau_m$ ), et seule la charge de déplétion  $Q_d$  contribue à la mesure de la capacité.

Si la tension de polarisation évolue lentement vers une inversion plus forte, la concentration de porteurs minoritaires varie en exponentiel du potentiel de surface, tandis que  $Q_d$  suit en racine carrée. La forte augmentation de la charge d'inversion domine la charge de déplétion. Ainsi, la neutralité électrique globale dans la structure est entièrement satisfaite par la variation de la charge d'inversion et la zone de déplétion atteint le maximum de sa valeur (phénomène d'écrantage)  $W_M$  tel que

$$W_M = \left( \frac{4\epsilon_s \psi_B}{eN_A} \right)^{1/2} \quad \text{(III-12)}$$

La capacité mesurée présente un plateau de valeur  $C_{\min}$  (Figure III-5) tel que

$$\frac{1}{C_{\min}} = \frac{1}{C_1} + \frac{W_M}{\epsilon_s} \quad (\text{III-13})$$

Pour une rampe rapide de polarisation, la charge d'inversion ne varie pas. Seule la charge de déplétion satisfait la neutralité électrique par une forte augmentation de largeur  $W_D$ . On obtient sur la caractéristique  $C(V)$  la courbe dite de déplétion profonde ( Figure III-5).

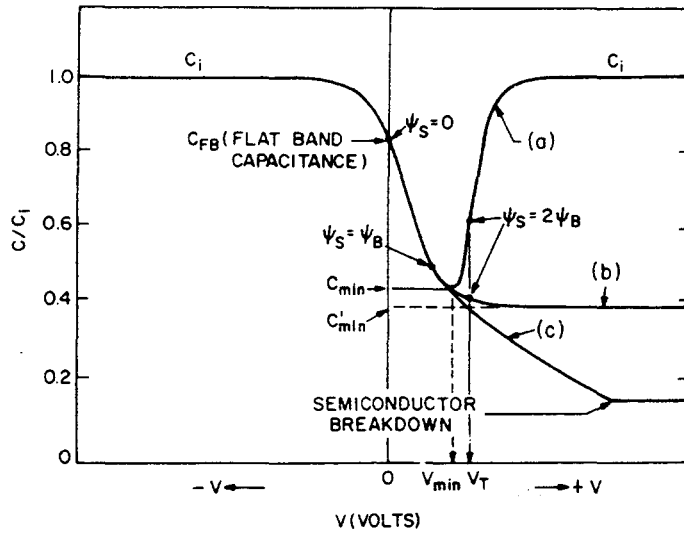


Figure III-5 : Caractéristiques  $C(V)$  de la capacité MIS

(a): Faible fréquence. (b): Haute fréquence. (c): Déplétion profonde

### 3/ Méthodes de caractérisation électrique

Nous allons présenter dans ce paragraphe les différentes méthodes de caractérisation électrique permettant de connaître les paramètres électriques caractéristiques d'une structure Métal-Isolant-Semi-conducteur -MIS- (capacité, interface, densité de courant, hauteur de barrière).

Nous avons utilisé les méthodes capacité-tension ( $C-V$ ) haute fréquence et basse fréquence, courant-tension ( $I-V$ ) existantes au laboratoire et développé une méthode de photoconductivité.

### 3.1/ Caractérisation par la méthode C-V

La capacité MIS constitue un dispositif essentiel pour la caractérisation des propriétés électroniques des isolants, aussi bien pour les propriétés en volume de l'isolant que pour celles de l'interface Semi-conducteur-Isolant. L'étude de la variation de la capacité en fonction de la tension appliquée à la grille d'une structure MIS permet de déterminer en particulier, l'épaisseur de la couche de l'isolant  $t_i$ , la tension de bandes plates  $V_{FB}$ , la tension de mid-gap  $V_{MG}$ , les charges présentes dans l'isolant et la distribution énergétique des états d'interface  $N_{it}(E)$ .

#### 3.1.1/ Technique de mesure

La caractéristique C-V donne la variation de la capacité en fonction de la tension appliquée à la grille d'une structure MIS. La grille est polarisée par une tension continue modulée par un signal sinusoïdal de fréquence variable (100Hz à 1MHz) et de faible amplitude ( $\sim 20mV$ ). Selon le mode de balayage, la rapidité du balayage, la fréquence du signal modulé, on obtient les trois types de courbes représentés figure III-5. Ces caractéristiques présentent trois régions distinctes qui correspondent aux trois régimes de polarisation de la structure MIS, à savoir le régime d'accumulation, le régime de désertion et le régime d'inversion (cf. §2).

Les deux bancs de mesure décrits ci-dessous sont pilotés par un calculateur (H.P. ou PC-486). Il est possible de mesurer indifféremment la capacité  $C_m$  et la conductance  $G_m$ . Les échantillons sont testés sous pointes dans un cryostat DL4960 de Biorad (Microscience Division) fonctionnant entre 100K et 500K.

#### 3.1.1a/ Haute fréquence

Nous avons utilisé un capacimètre 410 de Princeton Applied Research. L'excitation appliquée sur la grille comporte : (i) une composante continue générée par le convertisseur digital-analogique d'une détection synchrone 5210 de Princeton Applied Research (précision 1mV de -15V à +15V), (ii) une composante alternative générée par le capacimètre 410 d'amplitude 15mV eff. et de fréquence 1 MHz. La dynamique du capacimètre s'étend de 0,5pF à 2000pF (Figure III-8).

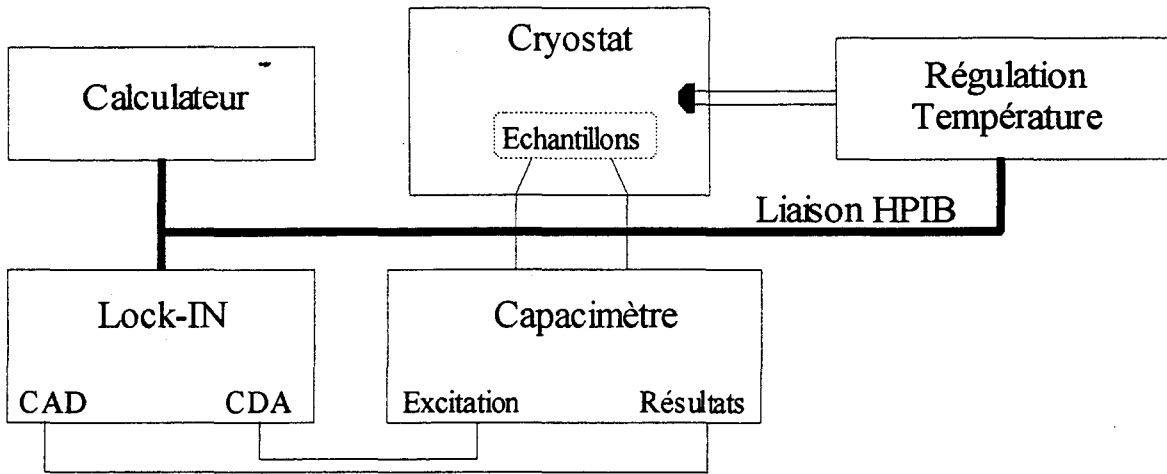


Figure III-8 : Synoptique de la mesure C-V haute fréquence

### 3.1.1b/ Basse fréquence

Nous avons utilisé un analyseur d'impédance LCR 4274A de Hewlett Packard. L'appareil génère lui-même la composante continue (résolution de 10mV de -10V à +10V) et la composante alternative d'amplitude 25mV rms et de fréquence allant de 100Hz à 100kHz. La dynamique du capacimètre s'étend de 1pF à 1000mF (Figure III-9).

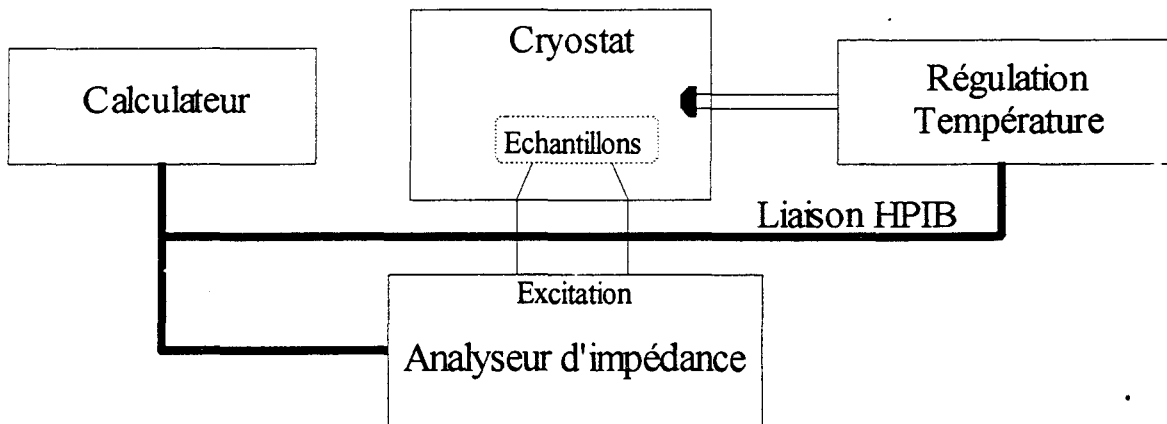


Figure III-9 : Synoptique de la mesure C-V basse fréquence

### 3.1.2/ Extraction de paramètre

#### 3.1.2a/ En régime d'accumulation

En accumulation et en haute fréquence, la capacité MIS peut être modélisée par une capacité (liée à l'isolant seul) et une résistance série  $R_s$  (résistivité du substrat, résistance des contacts) (Figure III-10). L'isolant que nous utilisons est constitué d'une couche de silice native, d'épaisseur  $t_{SiO_2}$  et de permittivité  $\epsilon_{SiO_2}$  et d'une couche de n-alkylsilane, d'épaisseur  $t_{SiL}$  et de permittivité  $\epsilon_{SiL}$ .

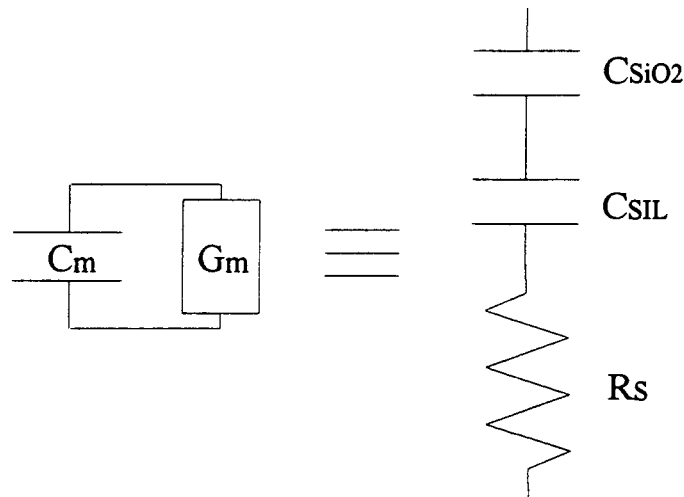


Figure III-10 : Schéma équivalent d'une capacité MIS en accumulation

La résistance série  $R_s$  modifie l'admittance de la structure, surtout à fréquence élevée. Aussi, il est nécessaire de tenir compte de cette résistance et de corriger les mesures effectuées. La détermination de cette résistance série se fait à l'aide de la mesure de la conductance pour une fréquence donnée<sup>[6]</sup>

$$R_s = \frac{G_m}{G_m^2 + (\omega C_m)^2} \quad (\text{III-14})$$

où  $G_m$  et  $C_m$  représentent respectivement la conductance et la capacité mesurées en régime d'accumulation. La capacité réelle de la couche isolante est donnée par :

$$C_I = C_m \left[ 1 + \left( \frac{G_m}{\omega C_m} \right)^2 \right] \quad (\text{III-15})$$

avec

$$\frac{1}{C_I} = \frac{1}{C_{\text{SiL}}} + \frac{1}{C_{\text{SiO}_2}} \quad (\text{III-16})$$

A partir de la caractéristique C-V HF, connaissant le dopage en surface du semi-conducteur  $N_A$ , la tension de bandes plates  $V_{\text{FB}}$  peut être déterminée, elle est mesurée au point où la capacité a pour valeur  $C_{\text{FB}}$  définie par<sup>[6]</sup> :

$$\frac{1}{C_{\text{FB}}} = \frac{1}{C_I} + \frac{L_D}{\epsilon_s} \quad (\text{III-17})$$

où  $\epsilon_s$  est la constante diélectrique du silicium et  $L_D$  la longueur de Debye extrinsèque.

Cette mesure de la tension de bandes plates est assez simple à effectuer. Mais, comme nous le verrons plus loin, la détermination de  $V_{\text{FB}}$  à partir d'une caractérisation C-V HF peut être effectuée avec une erreur, qui peut être importante lorsque la densité d'états d'interface est élevée.

### 3.1.2b/ En régime de déplétion

Lorsque la caractérisation est faite en basse fréquence, la structure MIS est équivalente (Figure III-11) à la mise en série de la capacité d'isolant  $C_I$  et celle de la zone désertée dans le silicium  $C_D$ , en parallèle avec la capacité  $C_{\text{it}}$  associée aux états d'interface.

La capacité de la structure MIS est donnée par :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_I} + \frac{1}{C_D + C_{\text{it}}} \quad (\text{III-18})$$

où  $C_D$  représente la capacité de la région désertée (Eq. III-11)



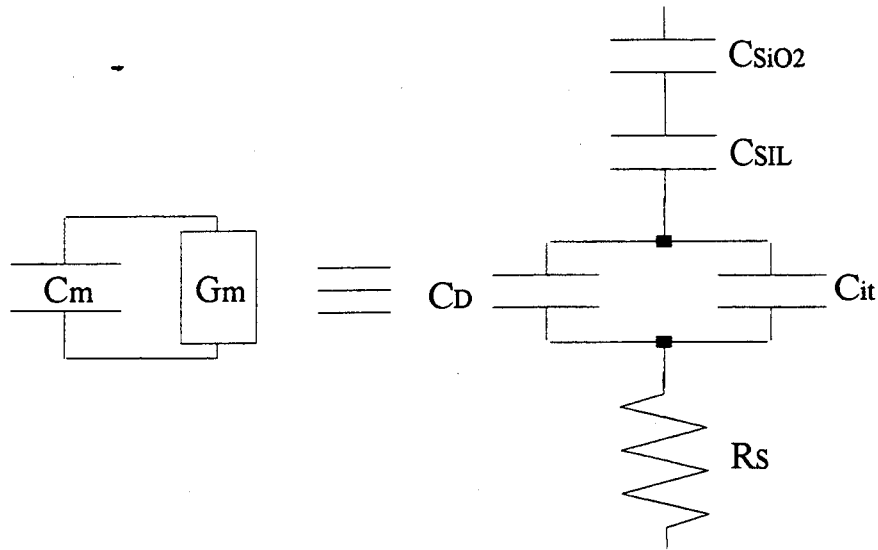


Figure III-11 : Schéma équivalent d'une capacité MIS en déplétion

La capacité supplémentaire associée aux états d'interface s'exprime par :

$$C_{it} = \frac{dQ_{it}}{d\psi_s} = qD_{it}(\psi_s) \quad (\text{III-19})$$

Les niveaux d'énergie associés à ces états d'interface sont distribués dans toute la bande interdite du semi-conducteur, constituant un continuum de niveaux d'énergie caractérisé par une densité  $D_{it}$  par unité de surface et par unité d'énergie.

Lorsque la mesure de la capacité est effectuée à haute fréquence (1MHz), et si la densité des états d'interface est relativement faible, la capacité  $C_{it}$  est négligeable parce que la charge des états d'interface ne varie pratiquement pas avec la modulation. Dans ce cas, la capacité de la structure MIS se réduit à la capacité de la couche isolante  $C_I$  en série avec la capacité de la région de déplétion  $C_D$ . Dans le régime de déplétion, une tension particulière  $V_{MG}$ , appelée tension de mid-gap, est définie lorsque, à l'interface, le niveau de Fermi extrinsèque  $E_F$  croise le niveau de Fermi intrinsèque du semi-conducteur. Dans le cas d'un dopage uniforme  $N_A$ , le potentiel de surface correspondant à la tension de mid-gap est égal à  $\psi_B$ , qui représente la différence des niveaux d'énergie  $E_i - E_F$  dans le volume du silicium définie par :

$$\Psi_B = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_A}{n_i} \quad (\text{III-20})$$

### 3.1.2c/ Détermination des charges dans l'isolant $Q_I$ et charges d'états d'interface $Q_{it}$ .

Les états d'interface et les charges présents dans l'isolant introduisent des déplacements des tensions de bande plate et de mid-gap par rapport à la situation idéale pour laquelle la charge dans l'isolant ou à l'interface est supposée nulle.

Selon la polarisation appliquée à la grille d'une capacité MIS, l'état de charge des états d'interface peut être positif ou négatif, ce qui a pour effet de déformer la caractéristique C-V d'une capacité MIS présentant une grande densité d'états d'interface. Connaissant le type des états d'interface, il est possible de déterminer à partir des déplacements des tensions  $V_{FB}$  et  $V_{MG}$ , le nombre de charges d'états d'interface et le nombre de charges fixes d'isolant. Les états d'interface sont en majorité de type accepteur lorsque leurs niveaux d'énergie se situent dans la moitié supérieure de la bande interdite du silicium, et sont de type donneur lorsque leurs niveaux d'énergie se situent dans la moitié inférieure. Les états de type accepteur sont neutres s'ils sont inoccupés, ou chargés négativement s'ils sont occupés par un électron, états qui se trouvent respectivement au-dessus et au-dessous du niveau de Fermi dans l'approximation à 0°K. De même les états de type donneur sont chargés positivement s'ils sont inoccupés, et neutres s'ils sont occupés par un électron. Les diagrammes de bandes au voisinage de l'interface indiquant le niveau de Fermi pour les deux conditions de polarisation sont représentés sur la Figure III-12 pour un semi-conducteur de type P.

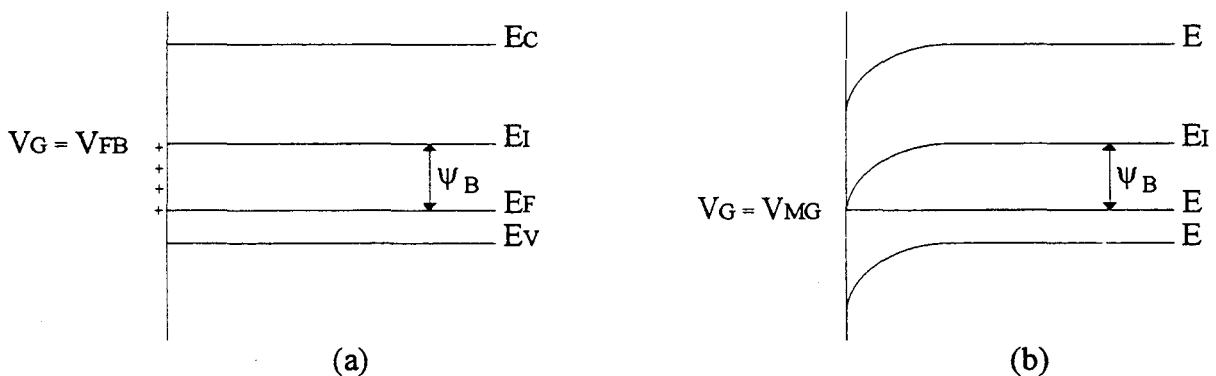


Figure III-12 : Charge induite par les états d'interface selon la polarisation appliquée à la grille d'une capacité MIS sur un substrat de type P.

(a) : Situation de bandes plates ( $V_G=V_{FB}$ ),  $Q_{it}>0$ .

(b) : Situation de mid-gap ( $V_G=V_{MG}$ ),  $Q_{it}=0$ .

Les déplacements  $\Delta V_{MG}$  et  $\Delta V_{FB}$  par rapport à la caractéristique idéale permettent de déterminer le nombre net et effectif de charges par unité de surface présentes dans l'isolant  $N_I$  et le nombre des états d'interface de type donneur  $N_{it}^D$  par unité de surface en utilisant :

$$\Delta V_{MG} = -\frac{1}{C_I} q N_I \quad (III-21)$$

$$\Delta V_{FB} = -\frac{1}{C_I} q (N_I + N_{it}^D) \quad (III-22)$$

où  $C_I$  est la valeur de la capacité de l'isolant de grille par unité de surface et  $N_{it}^D$  est définie à partir de la densité  $D_{it}(E)$  des états d'interface exprimée en  $eV^{-1}.cm^{-2}$  par la relation :

$$N_{it}^D = \int_{E_i - q\psi_s(V_{MG})}^{E_i} D_{it}(E) dE \quad (III-23)$$

Les déplacements de tensions de mid-gap  $V_{MG}$  et de bandes plates  $V_{FB}$  sont pris par rapport aux valeurs d'une capacité MIS sans état d'interface et sans charge dans l'isolant .

En combinant les équations (III-21 et III-22), les nombres d'états d'interface et le nombre net et effectif de charges dans l'isolant par unité de surface peuvent être déterminés pour un semi-conducteur de type P par :

$$N_I = -\frac{C_I}{q} \Delta V_{MG} \quad (III-24)$$

$$N_{it}^D = -\frac{C_I}{q} (\Delta V_{MG} - \Delta V_{FB}) \quad (III-25)$$

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, on obtient de manière équivalente la concentration  $N_{it}^a$  état d'interface accepteur dans le  $\frac{1}{2}$  gap supérieur. Cette méthode simple, largement employée, permet de mesurer la qualité électrique d'un isolant et de son interface avec le silicium. Actuellement pour le système Si/SiO<sub>2</sub>,  $D_{it}$  et  $N_I$  sont inférieurs à  $10^{10} cm^{-2}$ .

### 3.2/ Caractérisation par la méthode de photoconductivité

Les barrières d'énergie à l'interface d'un solide sont d'un intérêt considérable. Cet intérêt est stimulé par la réalisation de structures MIS où la position relative des bandes d'énergie est le paramètre physique le plus important pour la compréhension des phénomènes de conduction. En effet, la hauteur de barrière  $\Phi_B$  ( Figure III-2) gouverne le courant de fuite

tunnel (cf. § 3.4). La détermination des barrières d'énergie aux interfaces métal / isolant et isolant / semiconducteurs d'une structure MIS est donc nécessaire pour interpréter de façon correcte les caractéristiques des films isolants ultraminces.

Le principe consiste à exciter des électrons de l'électrode ( par exemple le métal) au moyen d'un photon d'énergie  $h\nu$ . Si l'énergie du photon incident est plus petite que la hauteur de barrière  $\Phi_B$  que l'électron doit franchir, aucun photocourant ne sera détectable. Par contre, si l'énergie du photon incident est plus grande que la hauteur de barrière  $\Phi_B$ , alors on détectera un photocourant. L'analyse du photocourant recueilli en fonction de l'énergie du photon incident permet de connaître  $\Phi_B$ .

### 3.2.1/ Technique de mesure

Les échantillons sont montés dans des boîtiers TO8 (Figure III-13) placés dans un cryostat dont l'enceinte à vide possède quatre fenêtres en silice fondue (bande passante 0,1 $\mu$ m-2,2 $\mu$ m) et possède un écran anti-radiation (modèle "Le Workhorse M22" de Cryophysics).

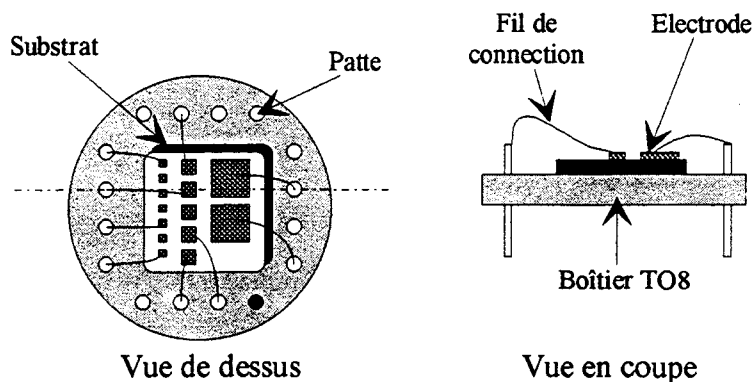


Figure III-13 : L'échantillon est fixé sur le boîtier TO8 avec de la laque à l'argent conductrice. Le fond du boîtier joue le rôle de masse. Chaque patte du boîtier est reliée à une électrode.

Nous avons utilisé une lampe à arc au Xénon ( alimentation de 150W modèle 68805 et lampe modèle UXL-150SP, tous deux de Oriel) qui donne un fort spectre continu dans l'ultraviolet. La source est focalisée sur l'entrée d'un monochromateur de longueur focale 125mm et d'ouverture F/3,7 (modèle 7240 de Oriel). Le synoptique du banc de mesure est présenté en figure III-14.

Nous avons utilisé un réseau à échelottes de 1200 traits/mm, blasé à 350nm, utilisable dans la bande 200-1000nm (Modèle 77298 de Oriel ). Nous avons utilisé à l'entrée et à la sortie du monochromateur un jeu de fentes fixes modèle 77269 de Oriel ayant huit fentes prédéfinies : 50, 120, 280, 600, 1240, 760, 1560, 3160  $\mu\text{m}$ . Nous avons inséré un chopper à la sortie du monochromateur pouvant fonctionner entre 1 et 200Hz. Une lentille plan convexe en silice fondue de focale 150mm (modèle 41775 de Oriel ) est placée à 150mm de la fente de sortie du monochromateur. Le faisceau issue de la lentille est parallèle.

Le flux de photons à la sortie du monochromateur est calibré de la façon suivante : une partie du faisceau est réfléchié par un petit miroir recouvert d'aluminium et de fluorure de magnésium, modèle 44110 de Oriel, possédant un pouvoir réflecteur compris entre 80 et 90% dans la bande 200nm-20 $\mu\text{m}$ . Ce faisceau est focalisé sur un détecteur pyroélectrique à l'aide d'un lentille plan convexe en silice fondue de focale 50mm. Le détecteur pyroélectrique (modèle PLT222-D de Oriel) est recouvert d'une fenêtre en fluorure de calcium (bande passante 0,1 $\mu\text{m}$ -10 $\mu\text{m}$ ) il possède une réponse de  $10^{-4} \text{ V.W}^{-1}$  à 10Hz (amplificateur JFET intégré). La sortie du détecteur est alors raccordée à une détection synchrone, modèle 5210 de Princeton Applied Research.

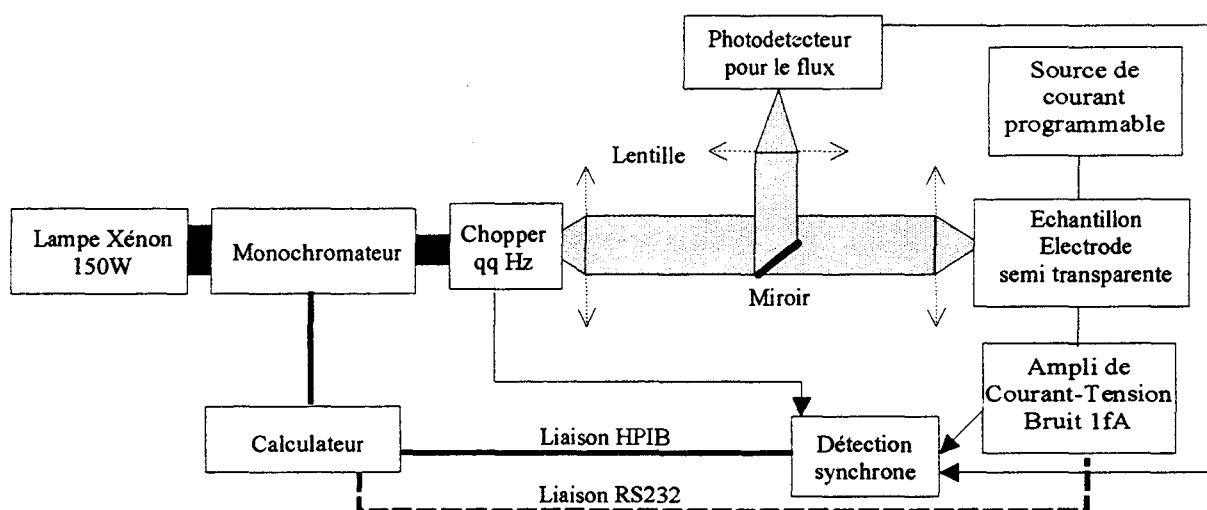


Figure III-14 : Synoptique du banc de photoémission développé au laboratoire

L'autre partie du faisceau est alors focalisée sur l'échantillon dont l'électrode est semi-transparente, au moyen d'une lentille plan convexe en silice fondue de focale 75mm. Le photocourant est mesuré par une technique de "light on - light off" permettant d'éliminer l'erreur due au courant d'obscurité (sans éclaircissement). Ce photocourant est converti en tension à l'aide d'un amplificateur modèle SR570 de Princeton Applied Research dont le courant de

bruit typique est de l'ordre du fA et le gain de  $10^{12}$  V/A entre 0 et 10Hz, puis injecté dans une détection synchrone (modèle 5210). Le point chaud de l'amplificateur de courant sera connecté sur la grille de la structure MIS afin de limiter le parasitage 50Hz. L'amplificateur de courant réalise trois autres fonctions : (i) polarisation de l'échantillon (-5V à 5V avec une résolution de 1,2mV), (ii) un filtrage du signal entrant pour éliminer le parasitage 50Hz, et (iii) une compensation du courant d'obscurité lorsque celui-ci est faible (<50pA). Lorsque le courant d'obscurité est compris entre 50pA et 500pA, nous ajoutons en parallèle sur l'échantillon mesuré un générateur de courant (Modèle 220 de Keithley) dont le pas est de 0,5pA dans la gamme 0-1nA. Les photocourants mesurés se situent dans une gamme de 5fA-5pA suivant l'échantillon étudié et le champ électrique appliqué.

### 3.2.2/ Extraction des paramètres

Pour déterminer la barrière d'énergie à partir des mesures de photocourants, nous utiliserons l'analyse initialement proposée par Powel<sup>[7]</sup>.

#### 3.2.2a/ Rendement quantique

Le rendement quantique de photoémission dépend de la distribution d'énergie des électrons excités à l'interface de deux matériaux,  $N_i(E, \hbar\omega)$ , et de la probabilité de transmission de la barrière d'énergie  $P(E)$ . Il prend alors la forme III-26 où  $E_b$  est la barrière d'énergie à franchir,  $\hbar\omega$  l'énergie des photons :

$$Y(\hbar\omega, E_b) = \int_{E_b}^{\hbar\omega} N_i(E, \hbar\omega) \cdot P(E) dE \quad \text{(III-26)}$$

La distribution des électrons à l'interface  $N_i(E, \hbar\omega)$  dépend des règles de sélection des transitions optiques. On distingue deux types de transitions optiques : directe et indirecte. Dans le cas d'une transition optique directe, l'énergie et le vecteur d'onde  $\bar{k}$  sont conservés<sup>[7]</sup>. Dans le cas d'une transition indirecte, l'énergie et  $\bar{k}$  sont conservés par émission ou annihilation d'un phonon.  $N_i(E, \hbar\omega)$  dépend alors de la densité d'électrons de l'état final et initial. Powel<sup>[7]</sup> choisit le modèle de transition indirect et il montre que  $N_i(E, \hbar\omega)$  est fonction de  $(E - \hbar\omega)$ , dans le cas de semi-conducteurs, et l'expression III-26 prend la forme suivante :

$$Y(\hbar\omega, E_b) = \int_{E_b}^{\hbar\omega} N_i(E - \hbar\omega) \cdot P(E) dE \quad (\text{III-27})$$

En effet, dans un modèle de transition indirecte,  $N_i(E, \hbar\omega)$  peut se mettre sous la forme

$$N_i(E, \hbar\omega) = A \cdot N_0(E - \hbar\omega) \cdot N_U(E) \cdot |M_{if}|^2 \cdot S(E, \hbar\omega) \quad (\text{III-28})$$

où  $A$  est une constante,  $N_0$  la densité des états occupés (initiaux),  $N_U$  la densité des états inoccupés (finaux),  $M_{if}$  la matrice de couplage entre les états initiaux et finaux et  $S(E, \hbar\omega)$  une fonction prenant en compte les effets de diffraction de l'électron. Ces différents termes peuvent être considérés comme constants sur une gamme d'énergie restreinte (de l'ordre<sup>[7]</sup> de 1eV).

La probabilité de transmission est calculée par le modèle de Fowler<sup>[8]</sup>. Ce modèle est basé sur la supposition que la condition nécessaire et suffisante pour qu'un électron s'échappe est que la composante de vitesse de groupe de l'électron normale à la surface soit plus grande qu'une certaine valeur critique. Dans ce cas, une bonne approximation de la probabilité de transmission est :

$$P(E) = C \cdot (E - E_b) \quad (\text{III-29})$$

où  $E_b$  est la barrière d'énergie à franchir et  $C$  une constante. Un changement de variable ( $E = \hbar\omega - E'$ ) permet de réécrire le rendement quantique sous la forme

$$Y(\hbar\omega, E_b) = C \cdot \int_0^{\hbar\omega - E_b} N_i(E') \cdot (\hbar\omega - E_b - E') dE' \quad (\text{III-30})$$

### 3.2.2b/ Calcul du photocourant

Le photocourant et le rendement quantique sont reliés par

$$I = \frac{P \cdot Y}{\hbar\omega} \quad (\text{III-31})$$

où  $I$  est le photocourant,  $P$  la puissance de lumière absorbée,  $\hbar\omega$  l'énergie du photon et  $Y$  le rendement quantique. En utilisant l'expression III-30 du rendement quantique, le photocourant s'écrit alors

$$I = A(\hbar\omega) \cdot \int_0^{\hbar\omega - E_b} N_i(E') \cdot (\hbar\omega - E_b - E') dE' \quad (\text{III-32})$$

où  $A(\hbar\omega)$  prend en compte les constantes et la variation de puissance  $P$  en fonction de l'énergie des photons. Dans le cas de fort champ électrique ( $F \geq 10^6 \text{V/cm}$ ), la hauteur de barrière  $E_b$  est fonction du potentiel appliqué : c'est l'effet de force image. La prise en compte de l'abaissement de barrière se met sous la forme

$$E_b = E_{b0} - KV^{1/2} \quad (\text{III-33})$$

où  $E_{b0}$  représente la hauteur de barrière sans champ électrique,  $K$  une constante dépendant de l'isolant ( $K = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon}}$   $K = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon}}$ ). Le photocourant prend alors la forme suivante :

$$I(\hbar\omega, V) = A(\hbar\omega) \cdot \int_0^{\hbar\omega - E_{b0} + KV^{1/2}} N_i(E') \cdot (\hbar\omega - E_{b0} + KV^{1/2} - E') dE' \quad (\text{III-34})$$

Le photocourant dépend alors de la distribution d'énergie des électrons. Powell<sup>[7]</sup> résume un certain nombre de situations couramment rencontrées (Tableau III-1). Un pic très fin (Cas 1) peut correspondre à la photoémission d'électrons d'une très fine bande ou d'un niveau atomique. Le cas 2 est une bonne approximation de la photoémission des électrons d'un métal avec une marche correspondant à la position du niveau de Fermi. La distribution en forme de rampe (Cas 3) peut être appliquée dans le cas de nombreux semi-conducteurs. D'une façon générale, le photocourant est une fonction de  $(\hbar\omega - E_{b0} + KV^{1/2})$  à la puissance ( $p$ ). Goodman<sup>[9]</sup> estime que l'on obtient un bon accord en utilisant une valeur de  $p$  comprise entre 3/2 et 5/2. Que l'on prenne  $p=5/2$  ou  $p=3/2$ , l'erreur commise sur la détermination de  $E_b$  est inférieure à 0,1eV.

Cas	$N_i(E')$		$I(\hbar\omega, V)$
1	Pulse	$\delta(E')$	$A(\hbar\omega) \cdot (\hbar\omega - E_{b0} + KV^{1/2})$
2	Marche	$U(E')$	$A(\hbar\omega) \cdot (\hbar\omega - E_{b0} + KV^{1/2})^2$
3	Rampe	$E'$	$A(\hbar\omega) \cdot (\hbar\omega - E_{b0} + KV^{1/2})^3$
4	Puissance	$E'^p$	$A(\hbar\omega) \cdot (\hbar\omega - E_{b0} + KV^{1/2})^{p+2}$

Tableau III-1 : Possibilités de distribution d'énergie pour les électrons



### 3.2.2c/ Détermination des hauteurs de barrière de la structure MIS

L'examen attentif de l'expression du photocourant montre que le terme  $A(\hbar\omega)$  est compliqué et dépend de nombreux paramètres. On déduit le rendement quantique du photocourant en mesurant la puissance absorbée par l'échantillon. Pour cela, une partie de la puissance incidente est prélevée et mesurée (voir § 3.2.1.). On a utilisé pour cela, les coefficients d'absorption tabulés. Il est aussi nécessaire de tenir compte du coefficient d'absorption de l'électrode métallique semi-transparente en fonction de l'énergie des photons. On a utilisé pour cela, les coefficients d'absorption tabulés<sup>[10]</sup>.

Le tracé du rendement quantique à la puissance  $1/p$  en fonction de l'énergie des photons incidents est une droite qui coupe l'axe des énergies en  $\hbar\omega = E_{b_0} - KV^{1/2}$ . Dans le cas de nos études sur les monocouches d'alkyl silanes, nous avons vérifié que le terme  $KV^{1/2}$  pouvait être négligé dans la gamme de tension utilisée ( $<500\text{mV}$ ). La valeur  $KF^{V/2}$  ( de l'ordre de  $0.3\text{eV}$ ) reste inférieure à la précision de la technique ( $\pm 0,15\text{eV}$ ).

Quand l'électrode métallique est polarisée positivement par rapport au semi-conducteur de type-n, le champ électrique dans l'isolant permet aux électrons injectés à partir du semi-conducteur d'être collectés par l'électrode métallique (Figure III-15a). Le tracé du photocourant / flux incident à la puissance  $1/p$  fait apparaître une droite dont l'intersection avec l'axe des énergies correspond à  $E_{b_0} = \Phi_{BC}$ , où  $\Phi_{BC}$  représente la barrière d'énergie à l'interface isolant / semi-conducteur. Les électrons étant injectés à partir du semi-conducteur, nous avons choisi  $p = 3$  (voir § 3.2.2b). La figure III-16 illustre la méthode dans le cas d'une structure aluminium-monocouche d'octadecyltrichlorosilane (C18)-silicium.

La valeur  $\Phi_{BC} \cong 4,3\text{eV}$  sera discutée au chapitre IV

Quand l'électrode métallique est polarisée négativement par rapport au semi-conducteur, le champ électrique dans l'isolant permet aux électrons injectés à partir du métal d'être collectés par l'électrode semi-conducteur et aux trous injectés du semi-conducteur d'être collectés par l'électrode métallique (Figure III-15b). L'injection de trous à partir d'un semi conducteur de type-n (le seul cas étudié ici) est possible sous certaines conditions. Pour un semi-conducteur n non dégénéré il faut générer la zone d'inversion pour avoir une densité suffisante de trous à l'interface. Cela requiert d'appliquer une tension de grille négative importante. Dans ce cas, le tracé du rendement quantique à la puissance  $1/p$  fait apparaître deux droites si  $\Phi_m$  et  $\Phi_{Bv}$  sont suffisamment espacées. Toutefois, la génération de la zone

d'inversion n'est pas toujours possible. En particulier, une forte densité d'état d'interface peut faciliter la recombinaison des paires électrons-trous, et donc conduire à la disparition de la zone d'inversion.

Dans le cas d'un semi-conducteur n dégénéré ( $N_D > 1,7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ), la génération d'une zone d'inversion est quasi impossible. En effet, les tensions appliquées à la structure ne permettent pas d'induire des courbures de bandes assez importantes pour atteindre un régime de fonctionnement en inversion (§ 2).

Dans ce cas, injecter un trou au dessus de la barrière d'énergie revient en fait à photo-exciter un électron de la bande de valence du semi-conducteur, et situé au minimum en face de la BV de l'isolant, directement dans la bande de conduction du semi-conducteur. Les seuils du photocourant mesurent alors  $\Phi_m$  et  $\Phi_{BV} + E_g$ .

Lorsque l'énergie des photons est inférieure à  $\Phi_m$  et  $\Phi_{BC}$  et supérieure à  $E_g$ , il existe un photocourant résiduel dû à l'injection d'électrons de la bande de valence en bande de conduction.

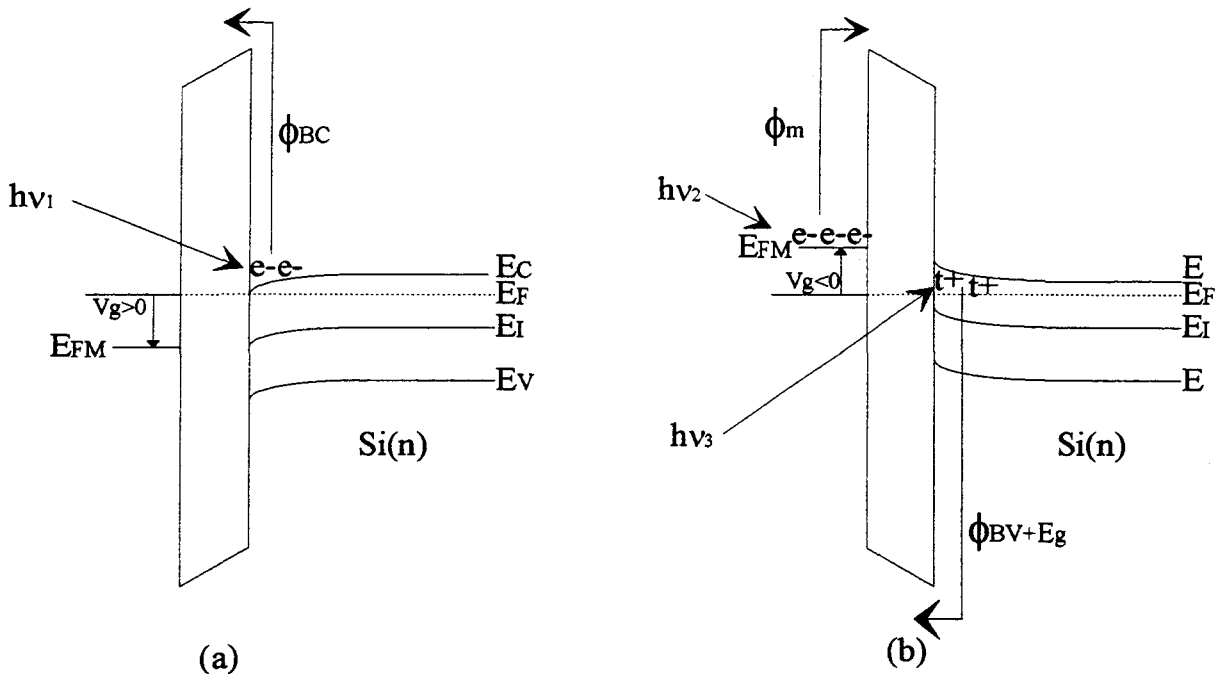


Figure III-15 : Détermination des hauteurs de barrières en fonction de la polarisation

(a) : Polarisation positive; (b) : Polarisation négative

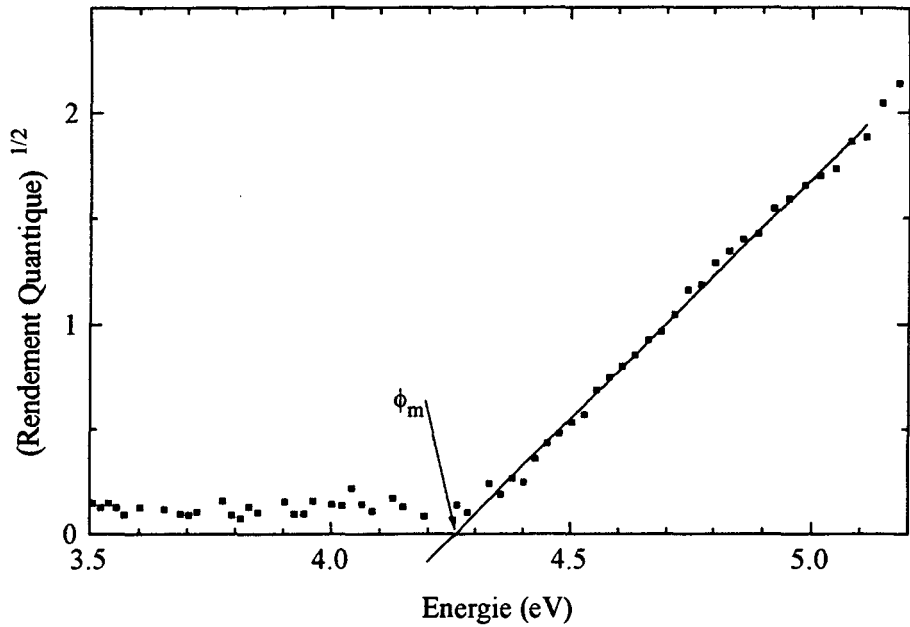


Figure III-16 : Détermination de  $\Phi_m$  pour une structure Aluminium-C18-Silicium(n)

### 3.2.2d/ Validité de la méthode

Un certain nombre d'études a été réalisé sur des structures Métal-Oxyde de silicium-Silicium afin de connaître les hauteurs de barrière Métal-SiO<sub>2</sub> et Silicium-SiO<sub>2</sub>. L'affinité électronique  $\chi_i$  de SiO<sub>2</sub> est estimée à 0,9eV. Le tableau III-2 présente une compilation des résultats issus de la littérature pour des films de SiO<sub>2</sub> épais (> 500nm).

	$\Phi_{BC}$ ou $\Phi_m$ Ref [11 ]	Deal&Snow Ref [12 ]	Mead&Snow Ref [13 ]	Powell Ref [7]	Goodman Ref [9]	Goodman Ref [14 ]
Al-SiO <sub>2</sub>	3,3	3,2	X	X	X	3,2
Au-SiO <sub>2</sub>	3,9	4,1	X	4,1	X	4
Mg-SiO <sub>2</sub>	2,7	2,2	X	X	X	2,4
Si(BC)-SiO <sub>2</sub>	3,1	X	3,2	3	3,3	X

Tableau III-2 : Compilation de résultats sur les interfaces Métal-SiO<sub>2</sub>-Silicium

### 3.3/ Caractérisation par la méthode I-V

Si les isolants étaient parfaits, ils bloqueraient le passage de tout courant. En fait, un certain nombre de processus physiques permet à des charges électriques (électrons, trous, ions) de passer ou bouger dans l'isolant, ce qui entraîne l'existence d'un courant. Pour la conduction dans les isolants, on distingue les électrons intrinsèques et extrinsèques<sup>[11]</sup>. Dans le cas intrinsèque, la densité de porteurs est faible et la conduction est de type ohmique avec une très grande résistance. Dans l'autre cas, la nature des électrodes qui injectent les porteurs extrinsèques jouent un rôle dans la conduction des porteurs. Les effets tunnel et Schottky sont deux mécanismes de conduction que nous allons présenter car ils sont dominants dans la conduction à travers les structures MIS quand l'isolant est mince (<5nm). La mesure de la caractéristique courant-tension I-V permet de déterminer le type de conduction.

#### 3.3.1/ Technique de mesure

La caractéristique I-V donne la variation de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes. Cette mesure est effectuée pour différentes températures. L'ensemble des études a été réalisé sur le banc de mesure de la figure III-17. Pour cela, nous avons utilisé un picoampèremètre modèle 4140 de Hewlett Packard. L'appareil génère lui-même une rampe de tension avec un pas de 10mV. La mesure est effectuée après une seconde d'attente.

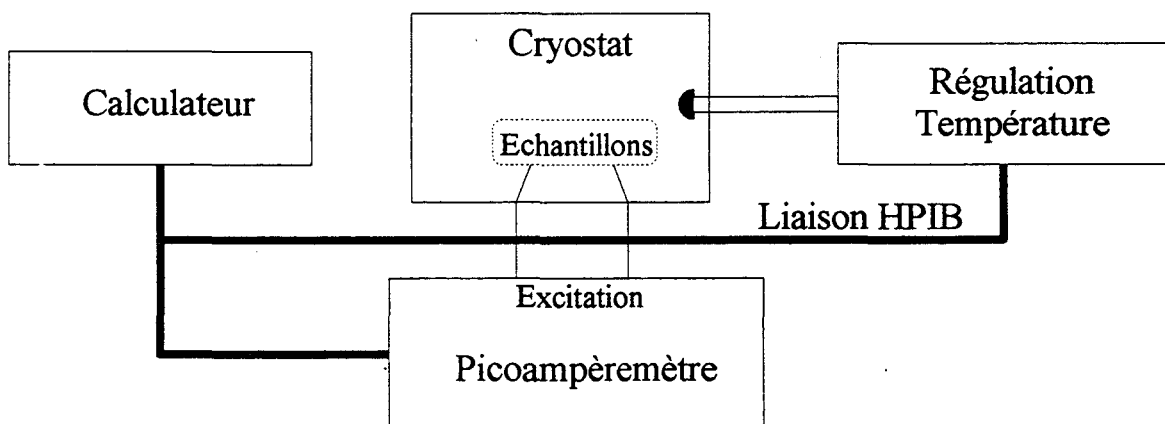


Figure III-17 : Synoptique du banc de mesure I-V

Les échantillons sont testés sous pointe dans un cryostat DL4960 de Biorad (Microscience division) fonctionnant entre 100K et 500K, ou montés en boîtier TO8 (comme décrit en figure

III-13) dans un cryostat "Le Workhorse M22" de Cryophysics fonctionnant entre 10K et 325K.

### 3.3.2/ Types de conduction

#### 3.3.2a/ Conduction Schottky

Le courant thermoionique (ou courant Schottky) est dû à des électrons qui transitent en passant au-dessus de la barrière de potentiel (ici  $E > \Phi_m$  pour  $V_g < 0$ ) comme illustré en figure III-18.

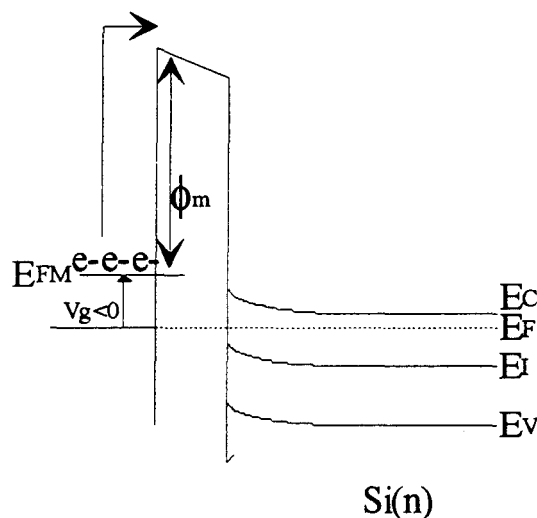


Figure III-18 : Émission Schottky au-dessus d'une barrière de potentiel

Le courant s'exprime alors par<sup>[11]</sup>

$$J = \frac{4\pi m^* e}{h^3} k^2 T^2 \exp\left(\frac{\beta_s F_i^{1/2} - \Phi_m}{kT}\right) \quad (\text{III-35})$$

$$\text{où } \beta_s = \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i}\right)^{1/2}$$

et  $m^*$  est la masse effective de l'électron,  $e$  la charge de l'électron,  $k$  la constante de Boltzman,  $F_i$  le champ électrique dans l'isolant et  $\epsilon_i$  la permittivité de l'isolant. Le tracé de  $\ln(J/T^2)$  en fonction de  $1/T$  permet d'obtenir une énergie d'activation caractéristique d'une conduction Schottky. Pour les champs faibles, cette énergie d'activation est proche de la barrière d'énergie  $\Phi_m$ . De manière générale, le courant thermoionique est dominant pour des barrières faibles, l'énergie pour surmonter la barrière étant due à l'agitation thermique des porteurs.

### 3.3.2b7 Courant Tunnel

Lorsqu'un film d'épaisseur réduite est pris en sandwich entre deux électrodes, le courant peut passer d'une électrode à l'autre par effet tunnel. Nous reprenons les travaux de J.G. Simmons<sup>[15]</sup> sur l'effet tunnel pour un film isolant ultramince. Ce formalisme généralisé permet de prendre en compte l'effet du champ électrique, le potentiel image et une forme de barrière quelconque.

La probabilité  $D(E_x)$  qu'un électron puisse pénétrer une barrière de potentiel de hauteur  $V(x)$  ( $V(x)$  est la hauteur de barrière en abscisse  $x$  avec  $0 < x < d$ ) (Fig. III.19) est donnée par l'approximation WBK

$$D(E_x) = \exp\left\{-\frac{4\pi}{h} \int_0^d [2m^*(V(x) - E(x))]^{1/2} dx\right\} \quad (\text{III-36})$$

où  $d$  représente l'épaisseur de l'isolant et  $E(x)$  l'énergie de l'électron,  $h$  la constante de Planck.

Nous prenons le cas d'un potentiel  $V(x)$  constant (barrière rectangulaire sans potentiel appliqué aux électrodes). Si le potentiel  $V(x)$  n'est plus constant lorsqu'on applique une polarisation telle que  $V < \frac{\phi_m}{e}$  appliquée sur l'une des électrodes (Figure III-19).

Le courant prend alors la forme<sup>[15]</sup>

$$J = \frac{e}{2\pi h d^2} \left\{ \left( \phi_m - \frac{eV}{2} \right) \exp\left[ -\frac{4\pi d m_0^{1/2}}{h} \left( \frac{2m^*}{m_0} \right)^{1/2} \left( \phi_m - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right] - \left( \phi_m + \frac{eV}{2} \right) \exp\left[ -\frac{4\pi d m_0^{1/2}}{h} \left( \frac{2m^*}{m_0} \right)^{1/2} \left( \phi_m + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (\text{III-37})$$

où  $m_0$  est la masse de l'électron dans le vide.

L'application numérique permet de réécrire l'expression III-37 sous la forme III-38 où  $J$  est exprimé en  $\text{A.cm}^{-2}$ ,  $\Phi_m$  en électron-volts et  $d$  en Å.

$$J = \frac{6.210^{10}}{d^2} \left\{ \begin{array}{l} \left( \phi_m - \frac{V}{2} \right) \exp \left[ -1.025d \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{1/2} \left( \phi_m - \frac{V}{2} \right)^{1/2} \right] \\ - \left( \phi_m + \frac{V}{2} \right) \exp \left[ -1.025d \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{1/2} \left( \phi_m + \frac{V}{2} \right)^{1/2} \right] \end{array} \right\} \quad (\text{III-38})$$

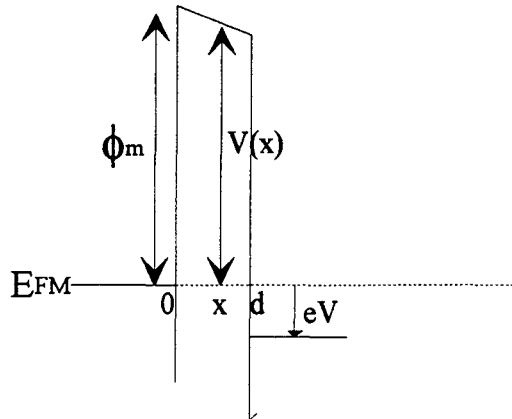


Figure III-19 : Polarisation d'une structure MIM telle que  $eV < \phi_m$

J.G Simmons considère également l'influence de la température sur les caractéristiques  $J$ - $V$ <sup>[16]</sup>. Le courant prend la forme suivante

$$J(V, T) = J(V, 0) \left[ 1 + \frac{3.10^{-9} d^2 T^2}{\left( \phi_m - \frac{V}{2} \right)} \right] \quad (\text{III-39})$$

#### 4/ Conclusion

L'ensemble des techniques présentées dans ce chapitre va nous permettre de caractériser électriquement tout nouveau matériau isolant utilisé dans une structure MIS et de connaître son épaisseur, (si sa constante diélectrique est connue, ou inversement), les barrières d'énergie aux interfaces et donc sa bande interdite si on sait déterminer ces valeurs pour les électrons et pour les trous, les mécanismes de conduction, la qualité électrique (présence de défauts dans l'isolant et aux interfaces). Nous allons par la suite appliquer l'ensemble de ces méthodes à la caractérisation de films organiques ultramincés (n-alkyl silanes) greffés sur un substrat de silicium.

### RÉFÉRENCES DU CHAPITRE III

- 
- [1 ] : S.M. Sze, Physics of semiconductors devices, 2nd Edition Wiley New York (1981)
- [2 ] : D. Bois et E. Rosencher, La Recherche **19**, 1176 (1988)
- [3 ] : G.A. Sai-Halasz et al., IEEE Electron Dev. Lett. **8**, 463 (1987)
- [4 ] : M. Ono et al., IEDM, technical digest, **119** (1993)
- [5 ] : M. Depas, R.L. Van Meirhaeghe, W.H. Laflere et F. Cardon, Solid-state Electronics **37**, 433 (1994)
- [6 ] : E.H. Nicollian et J.R. Brews, MOS physics et technology, WILEY (1982)
- [7 ] : R.J. Powell, J. Appl. Phys. **41**, 2424 (1970)
- [8 ] : R.H. Fowler, Phys. Rev **38**, 45 (1931)
- [9 ] : A.M Goodman, Phys. Rev **152**, 780 (1966); *ibid* 785 (1966)
- [10 ] : Handbook of Chemistry and Physics, Ed. D.R. Lide, CRC Press, Boca Raton, 74th edition (1993)
- [11 ] : G. Barbottin et A. Vapaille, "Instabilities in silicon devices", Vol.1, North-Holland (1986)
- [12 ] : B.E. Deal, E.H. Snow et C.A. Mead, J. Phys. Chem. **27**, 1873 (1966)
- [13 ] : C.A. Mead, E.H. Snow et B.E. Deal, Appl. Phys. Lett. **9**, 53 (1966)
- [14 ] : A.M. Goodman et J.J. O'Neill, J. Appl. Phys. **37**, 3580 (1966)
- [15 ] : J.G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963)
- [16 ] : J.G. Simmons, J. Appl. Phys. **35**, 2655 (1964)



## CHAPITRE IV

### ETUDE DU SYSTEME METAL-COUCHE ORGANIQUE AUTO ASSEMBLEE-SILICIUM

Nous présentons dans ce chapitre les propriétés des couches organiques auto-assemblées réalisées par la technique de silanisation et cela pour des molécules de n-alkylsilanes de différentes longueurs, chaînes de 18 à 8 carbones. Dans un premier temps, nous présenterons les principaux résultats sur les propriétés électriques des couches organiques ultraminces qui étaient disponibles dans la littérature au démarrage de cette étude. Ces résultats nous serviront de points de comparaison avec nos résultats. L'objectif principal de ce travail est de caractériser et de comprendre les relations entre les propriétés électroniques de monocouches d'alkylsilanes auto-assemblées et la structure moléculaire des monocouches (ordre/désordre). Nous avons vu au chapitre II comment la maîtrise du procédé de silanisation nous permet de contrôler le degré d'ordre ou de désordre dans les monocouches. Pour atteindre cet objectif, notre étude se décomposera en deux parties nous présenterons les résultats obtenus avec des couches organiques de bonne ( $\gamma_c=20,5$  mN/m) et de mauvaise ( $\gamma_c>20,5$  mN/m) qualité structurale. Nous aborderons également l'influence du métal utilisé pour la contre électrode et de la technique de réalisation de cette dernière.

## 1/ Principaux résultats bibliographiques sur les propriétés électriques de couches organiques ultraminces

La grande majorité des études électriques sur des films ultraminces organiques (<30Å) a été réalisée en utilisant des couches de Langmuir-Blodgett<sup>[1,2,3,4,5,6]</sup>. Les premiers résultats ont été faits par J.L. Miles en 1961<sup>[5]</sup> à travers des couches de Langmuir Blodgett. Les premiers résultats plus complets datent de Mann et Kuhn en 1971<sup>[6]</sup>. Les études sur l'utilisation de films organiques minces comme isolant dans les MIS s'arrêtent dans les années 80-85, après avoir été un domaine actif entre les années 70-80.

Les principales raisons de ce désengagement sont:

- l'existence de courants de fuite importants
- la présence d'effet d'hystérésis important (C-V)
- des problèmes de stabilité en température et dans le temps.

Dans ce paragraphe, nous rappellerons les principaux résultats utiles à la compréhension de notre étude.

A notre connaissance, la première étude électrique sur des couches greffées (Octadecyltrichlorosilane ou OTS) sur substrat d'aluminium a été réalisée par Polymeropoulos et Sagiv<sup>[2]</sup> et plus récemment sur des substrats de silicium par Haran et al.<sup>[7]</sup> et Fontaine et al<sup>[8]</sup>.

### 1.1/ Capacité

La capacité est composée de deux isolants superposés: l'oxyde de silicium ou d'aluminium et la monocouche ou multicouche organique. L'inverse de la capacité totale s'exprime alors par

$$\frac{1}{C} = (\epsilon_0 A)^{-1} \left( \frac{d_{ox}}{\epsilon_{ox}} + \frac{Nd}{\epsilon} \right) \quad (IV-1)$$

où A est l'aire de la capacité, N le nombre de monocouches,  $\epsilon_{ox}$  et  $\epsilon$  les constantes diélectriques de l'oxyde et du matériau organique,  $d_{ox}$  et d l'épaisseur de l'oxyde et de la couche organique<sup>[6]</sup>. Selon Mann et Kuhn<sup>[6]</sup>, la constante diélectrique d'une chaîne  $CH_3(CH_2)_n-2COOH$  croît de 2,38 pour n=22 à 2,71 pour n=18 lorsque la longueur de la chaîne diminue. La valeur moyenne admise est de 2,5<sup>[2]</sup> pour des acides gras hydrogénés. En traçant 1/C en

fonction de  $d$ , Polymeropoulos<sup>[2]</sup> estime l'épaisseur d'oxyde d'aluminium entre 10 et 20Å. La pente donne une valeur moyenne de  $\epsilon$ . Une variation typique (voir chap. III) d'une structure MIS de la caractéristique capacité-tension est obtenue avec ces isolants organiques en utilisant un substrat de silicium peu dopé<sup>[3,8]</sup>. Toutefois cette caractéristique capacité-tension n'est pas idéale. On note généralement

- un décalage vers les tensions négatives
- un cycle d'hystérésis important selon le sens de balayage en tension
- un aplatissement de la caractéristique en zone de désertion.

L'ensemble de ces observations, a été attribué à la mauvaise qualité de l'oxyde natif de silicium qui est utilisé comme couche tampon pour permettre la réaction de silanisation.

Toutefois, la bonne stabilité thermique (450°C en atmosphère inerte ou sous vide) obtenue par Fontaine et al.<sup>[8]</sup> pour une monocouche d'OTS permet de supprimer ces inconvénients par un recuit thermique approprié qui guérit les défauts de l'oxyde natif (moins de  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup> charge et moins de  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup>ev<sup>-1</sup> à l'interface Si-SiO<sub>2</sub>).

La valeur de la capacité en zone d'accumulation permet de vérifier l'épaisseur de la monocouche. Fontaine<sup>[8]</sup> remarque un écart entre la capacité théorique (expression IV-1) et la capacité en accumulation qui n'est pas attribuable à la présence d'une résistance série (résistance de contact et de bulk).

## 1.2/ Densité de courant

Selon Mann et kuhn<sup>[6]</sup>, la conductivité à faible champ à travers une monocouche d'acide gras peut se décomposer en une composante tunnel  $\sigma_t$  et une composante intrinsèque  $\sigma_i$  dépendant du matériaux et des impuretés piégées dans la couche organique. La conductivité intrinsèque varie de  $5,5 \times 10^{-16}$  à  $5 \times 10^{-15}$  S.cm<sup>-1</sup> pour une chaîne contenant 18 à 22 carbones. La conductivité tunnel est estimée à  $2 \times 10^{-13}$  S.cm<sup>-1</sup> pour un acide gras de 18 atomes de carbone et elle diminue exponentiellement quand on augmente l'épaisseur de la monocouche pour atteindre  $\approx 10^{-15}$  s/cm pour un acide gras de 21 carbones. Cette variation correspond pour une conduction par effet tunnel, à une hauteur de barrière de 2,1eV entre l'aluminium et la couche organique en supposant une masse effective réduite ( $m^*/m_0$ ) prise égale à 1. La même structure analysée par la technique de photoconductivité donne une valeur de 2,3eV<sup>[6]</sup>. Dans un modèle tunnel, l'étude de la densité de courant pour des potentiels autour de  $\Phi_m \pm 0,5V$  en fonction de

la température permet d'estimer la hauteur de barrière  $\Phi_m$ . Par cette technique, E.E. Polymeropoulos<sup>[2]</sup> évalue la hauteur de barrière: (i) d'un acide gras pris entre deux électrodes d'aluminium à 2,8 eV et (ii) d'une monocouche d'octadecyltrichlorosilane (OTS) prise entre deux électrodes d'aluminium à 3,1 eV. Une fois encore, l'auteur a pris une masse effective de 1.

Les densités de courant sont de  $1,5 \times 10^{-7}$ ,  $4 \times 10^{-7}$ ,  $1,7 \times 10^{-6}$  A.cm<sup>-2</sup> pour un acide gras comportant 18, 16, 14 atomes de carbone respectivement. La densité de courant est généralement peu sensible à la température<sup>[2,6]</sup>. Le modèle de conduction retenu est le modèle tunnel dans la plupart des cas. Tanguy<sup>[3]</sup> observe un décalage des caractéristiques I-V vers les tensions négatives qu'il attribue à une force électromotrice présente dans la monocouche sans potentiel appliqué.

Différentes lois de dépendance de J en fonction de la tension appliquée, V, ont été rapportées<sup>[10,11]</sup>. Pour des conductions par effet tunnel, on observe  $\ln(J) \sim V^{1/2}$ . Le tracé de  $\ln J \sim V^{1/2}$  permet de mettre en évidence la conduction Schottky<sup>[10]</sup> (chapitre II). Une loi inhabituelle en  $\ln(J) \sim V^{1/4}$  a également été observée pour des monocouches et multicouches de Langmuir Blodgett<sup>[10,11]</sup>.

Il est également fait mention d'instabilité dans le temps, c'est à dire que I décroît en fonction du temps sur plusieurs jours (environ 30) après la fabrication<sup>[11]</sup>. Une explication est qu'à  $t=0$ , il existe des défauts qui guérissent dans le temps et sont alors responsables de la décroissance du courant. Une possibilité est la présence d'eau piégée dans le film de Langmuir qui s'évapore au cours du temps. Tredgold et Winter<sup>[11]</sup> montre qu'un recuit postmétallisation (ici de l'or) durant 4 heures à 400K dans de l'hélium réduit le courant d'un facteur 500. L'hypothèse alors émise est la conduction est due à des microfilaments<sup>[12]</sup> qui sont cassés par l'agitation thermique des électrons sous l'effet de l'élévation de température.

## 2/ Réalisation des structures MIS

### 2.1/ Structures réalisées

Nous avons utilisé des plaquettes de silicium de 2, 3 ou 4 pouces fournis par les sociétés ACM ou Siltronix, orientés  $\langle 100 \rangle$ , ayant une face polie. Nous avons mis en oeuvre la technique de silanisation décrite au chapitre II et analysé les propriétés structurales par la mesure des angles de contact. La température du bain de silanisation est stable à  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Les solvants ont été distillés avant utilisation et stockés sous argon sec. De même, les n-alkyl silanes sont distillés avant utilisation.

Le tableau IV-1 présente les abréviations des différentes molécules que nous avons utilisées.

Nom	Formule	Abréviation
Octadécyltrichlorosilane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{SiCl}_3$	C18
Hexadécyltrichlorosilane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{SiCl}_3$	C16
Dodécyltrichlorosilane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SiCl}_3$	C12
Octyltrichlorosilane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{SiCl}_3$	C8

Tableau IV-1 : Molécules utilisées dans notre étude

L'ensemble des structures réalisées et étudiées est présenté dans le tableau IV-2. Pour chaque structure, nous précisons la chaîne organique utilisée, le dopage du substrat, le type de dopage, la tension de surface critique, la température de silanisation (et entre parenthèse la température critique quand elle est connue, i.e. à  $10^{-3}$  M), la concentration de silane et le temps de silanisation.

Comme attendu, les monocouches fabriquées à une température inférieure à la température critique ( $T < T_c$ ) présentent une faible valeur de  $\gamma_c$  (20,5mN/m), indice d'une compacité maximale et d'un ordre important dans la monocouche (voir chapitre II). Inversement, pour les températures de silanisation supérieures à  $T_c$ ,  $\gamma_c$  augmente significativement, indice d'une faible densité moléculaire et d'un grand désordre. Dans la suite de ce document et par souci de simplicité, nous faisons référence à ces monocouches par les termes « monocouche ordonnée » et « monocouche désordonnée » respectivement.

Un point intéressant, si on compare les lots 7D et 7E, est de constater qu'une augmentation de la concentration molaire de n-alkyl silanes dans la solution de silanisation, à température de silanisation constante, permet de retrouver une bonne qualité structurale de la

monocouche. Bien que l'influence de la concentration molaire n'ait pas été étudiée par Brzoska et al<sup>[13]</sup>, on peut supposer que l'augmentation de la concentration moléculaire change la cinétique de la réaction. Toutefois, cette augmentation n'a pas été suffisante pour obtenir des monocouches C8 de bonne qualité structurale à une température de silanisation de 1,5°C (lot 7A).

Lot	Chaîne	Dopage (at/cm <sup>3</sup> )	Type	Tension (mN/m)	Température (°C)	Concentration (M)	Temps (mn)
6	C18	10 <sup>19</sup>	N	20,5	14 (28)	10 <sup>-3</sup>	90
6	C16	10 <sup>19</sup>	N	20,5	10 (22)	10 <sup>-3</sup>	90
7B	C12	10 <sup>19</sup>	N	22,7	3 (8)	10 <sup>-3</sup>	160
7D	C12	10 <sup>19</sup>	N	21,8	9 (8)	10 <sup>-3</sup>	135
7E	C12	10 <sup>19</sup>	N	20,5	9	10 <sup>-2</sup>	135
7A	C8	10 <sup>19</sup>	N	23	7,5	10 <sup>-2</sup>	90
11A	C18	10 <sup>16</sup>	N	20,5	12 (28)	10 <sup>-3</sup>	60
11B	C18	10 <sup>16</sup>	N	20,5	12 (28)	10 <sup>-3</sup>	60
SCH1	Rien	10 <sup>19</sup>	N	—	—	—	—
SCH2	Rien	10 <sup>20</sup>	N	—	—	—	—

Tableau IV-2 : Structures étudiées

Les lots SCH1 et SCH2 correspondent à des échantillons témoins sans la monocouche organique (contact Schottky métal/oxyde natif/semi-conducteur).

## 2.2 Technologie des électrodes de métal

Les contre-électrodes sont réalisées dans un bâti de métallisation. Les échantillons sont passés dans un bain de chloroforme sous ultrasons pendant cinq minutes avant introduction dans le bâti. Nous avons utilisé deux bâtis de métallisation :

(i): Bâti d'évaporation (Noté B1 dans la suite de l'exposé) par canon à électrons ayant un creuset en aluminium. Le vide est réalisé avec une pompe primaire à huile et une pompe secondaire à diffusion. Le vide atteint est de l'ordre de 10<sup>-6</sup> Torr et monte à 10<sup>-5</sup> Torr pendant l'évaporation. Les contre-électrodes sont réalisées à travers un masque mécanique décrit en figure IV-1a

(ii) : Bâti d'évaporation récent (Noté B2 dans la suite de l'exposé) par canon à électron ayant quatre creusets (Or, Titane, Platine, Aluminium). Le vide est réalisé par une pompe turbomoléculaire et une pompe cryogénique. Le bâti est équipé d'un sas d'introduction qui offre l'avantage de laisser sous vide l'enceinte principale. Le vide atteint est de  $10^{-8}$  Torr et reste stable pendant l'évaporation.

Les contre-électrodes sont réalisées à travers le masque mécanique décrit en figure IV-1b.

Nous réalisons des électrodes d'une épaisseur de 500nm pour les mesures de capacité et de densité de courant et des électrodes semi-transparentes de 10nm pour les mesures de photoconductivité.

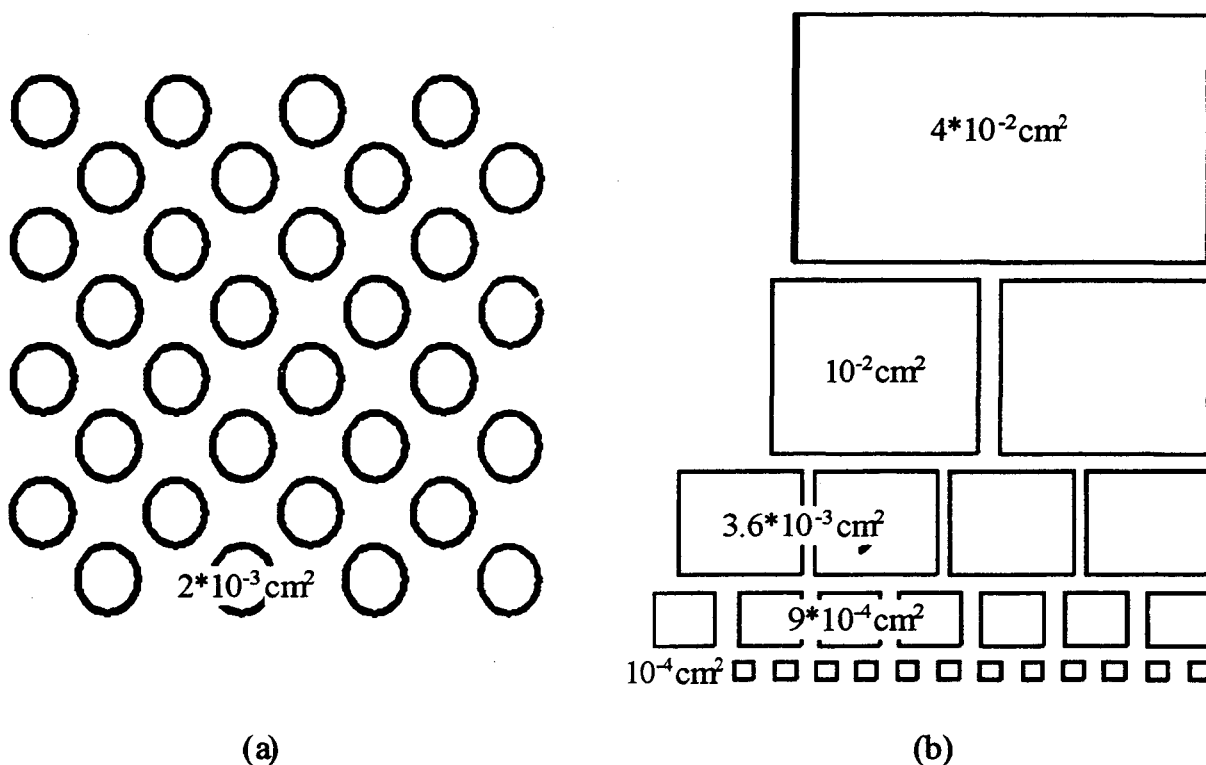


Figure IV-1 : Masques de métallisation

Jung et Czanderna<sup>[14]</sup> ont synthétisé un ensemble de résultats sur les interactions entre des couches organiques auto-assemblées et un métal. Le tableau IV-3 résume ces différentes réactions selon la nature du groupe fonctionnel à l'extrémité de la molécule. Jung et Czanderna estiment que la pénétration du métal n'est pas proportionnelle à la densité de défaut dans la

monocouche. Par contre, le dépôt de métal peut induire, dans certains cas, un désordre dans la monocouche, qui augmente quand l'épaisseur du métal augmente.

Réactivité	Métal	Groupe fonctionnel	Type de liaison	Pénétration
Importante	Ti	COOH, CH <sub>3</sub>	Carboxyde	Faible
Aucune	Al, Ag	CH <sub>3</sub>	Aucune	Importante

Tableau IV-3 : Interaction entre un groupe fonctionnel et un métal

Czanderna ne donne pas de résultat pour la pénétration dans le cas Al/CH<sub>3</sub>. La raison est que le dépôt d'Al sur ODT (octadecylthiol) n'a jamais été possible de façon satisfaisante.

Remarque: Czanderna a toujours étudié le dépôt de métal sur le système ODT sur Au. Il n'est pas évident que ces résultats s'extrapolent à notre cas.



### 3/ Monocouche ordonnée (C18, C16, C12 dont le $\gamma_c \approx 20,5$ mN/m)

#### 3.1/ Capacité

##### 3.1.1/ Mesure en haute fréquence

Les valeurs de capacité en accumulation permettent de déduire soit l'épaisseur, soit la constante diélectrique de la monocouche organique. Le tableau IV-4 présente les différentes valeurs de capacité attendues en accumulation pour une surface de  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup> en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde native.

Chaîne	C18	C16	C12	C8
Longueur (nm)	2,74	2,49	1,99	1,48
SiO <sub>2</sub> (nm)	CAPACITE THEORIQUE (pF) $\epsilon_{ox}=3,9$ , $\epsilon=2,5$			
1,0	65,4	70,6	84,1	104
1,1	64,2	69,2	82,1	101
1,2	63,0	67,8	80,2	98,4
1,3	61,9	66,5	78,4	95,6
1,4	60,8	65,2	76,6	93,1
1,5	59,8	64,0	75,0	90,6

Tableau IV-4 : Capacité théorique en accumulation pour des longueurs de chaînes différentes et une épaisseur d'oxyde natif variable

Nous avons étudié la capacité en accumulation en haute fréquence (Figure IV-3) pour différentes longueurs de chaîne avec un substrat fortement dopé (Lot6-C18-B2, Lot6-C16-B2, Lot7E-C12-B2 où la contre-électrode est en aluminium). Par rapport aux valeurs théoriques, nous constatons que les résultats expérimentaux correspondent à une valeur d'oxyde natif de 1,5nm, ce qui est en contradiction avec les mesures faites par Bergignat et Hollinger<sup>[15]</sup> sur des lots précédents : il estimait alors cette épaisseur entre 1 et 1,1nm. Le tracé de  $1/C$  en fonction de la longueur de la chaîne est une droite (Figure IV-3) et permet d'extraire  $\epsilon$  (pente de la droite dans l'expression IV-1). Nous trouvons alors une valeur pour  $\epsilon$  de 1,9, ce qui est bien inférieur à la valeur communément admise de 2,5 pour un acide gras.

Cet écart entre valeur théorique et valeur expérimental peut être dû à un bocage (« pinning ») du niveau de Fermi causé par des états d'interface en trop grand nombre. En

effet, pour passer de la zone d'inversion à la zone d'accumulation (voir chapitre III), il faut inverser le sens de la courbure des bandes d'énergie. Pour un semi-conducteur de type n, cela revient à déplacer le niveau de Fermi ( $E_F$ ) de la bande de valence ( $E_v$ ) et la bande de conduction ( $E_c$ ). En principe, sans charges d'interface, un  $\Delta E_F$  vers  $E_c$  va diminuer la zone de charge d'espace et va faire augmenter la capacité totale  $C$  vers la capacité de l'isolant. Par contre, s'il y a des charges à l'interface (Figure IV-2), une augmentation  $\Delta E_F$  vers  $E_c$  va entraîner une charge négative  $\delta e^-$  (état d'interface acceptant dans la demi-bande interdite supérieure) à l'interface. Pour conserver la neutralité électrique, on aura alors une contribution  $\delta e^+$  de la zone de charge d'espace et donc une augmentation de la longueur de la zone de déplétion de  $\delta W_d$ . Cet effet sera d'autant plus marqué que l'on s'approche de  $E_c$  puisqu'il est admis<sup>[16]</sup> que la densité d'état d'interface augmente fortement en bord des bandes de conduction et de valence. Ces effets de blocage du niveau de Fermi s'observent pour des densités supérieures à  $10^{13} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ . Autre source possible pour ces écarts à l'idéalité  $\epsilon_{ox} \neq 3,9$  pour un oxyde natif de mauvaise qualité.

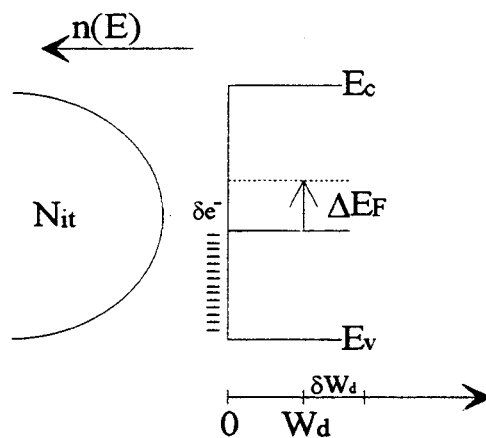


Figure IV-2 : Blocage du Niveau de Fermi

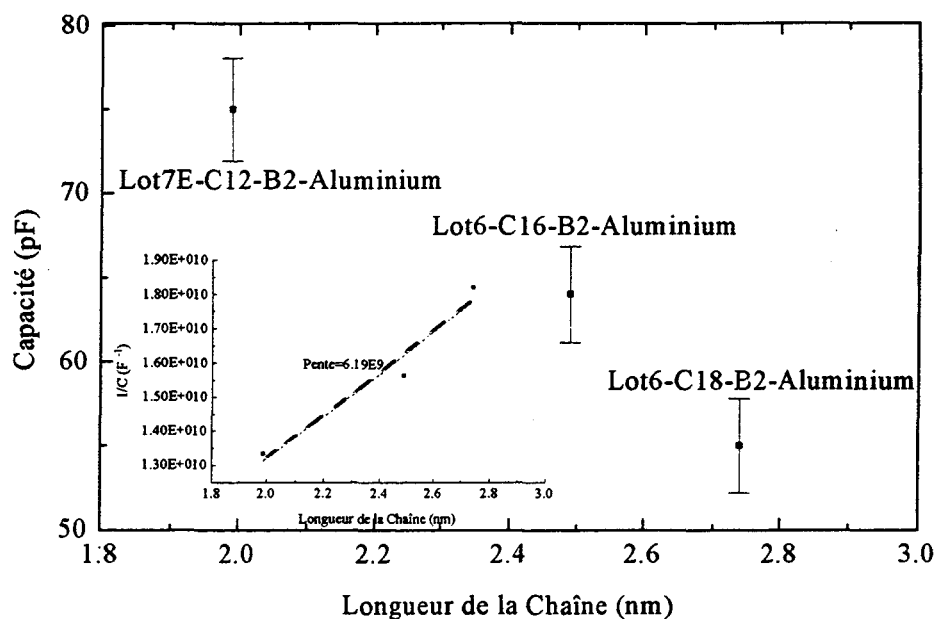


Figure IV-3 : Capacité en accumulation pour différentes longueurs de chaîne  
 Mesure en haute fréquence (1MHz); Surface active  $10^{-4} \text{ cm}^2$ .

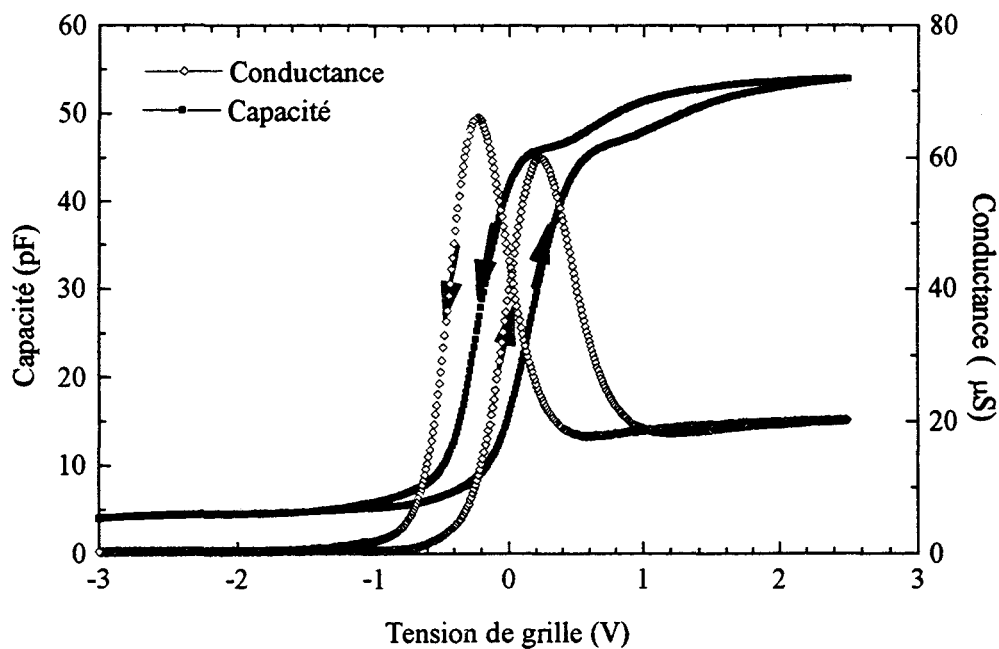


Figure IV-4a : Capacité et conductance Lot 11A-C18-B2-Aluminium  
 Mesure en haute fréquence (1MHz); Surface active  $10^{-4} \text{ cm}^2$ .

Afin d'évaluer le nombre de charges d'interface, nous avons utilisé un substrat dont le dopage est relativement faible ( $qq. 10^{16} \text{at. cm}^{-3}$ ). La capacité et la conductance sont largement modulées en fonction du potentiel de grille appliqué. Nous présentons en Figure IV-4a ces caractéristiques pour la structure Lot 11A-C18-B2 où la contre électrode est en aluminium.

Pour des tensions négatives, nous observons la formation de la zone de déplétion, puis la capacité augmente significativement vers zéro volt et atteint son maximum de 55pF à 2,5V. Autour de  $V_g=0,5V$  ( $V_g$  représente la tension appliquée sur la grille de la structure MIS), la capacité est déformée. Afin d'estimer la quantité de pièges d'interface, il est nécessaire de calculer le potentiel de surface (Figure IV-4b).

Pour  $\psi_s=0$ , nous avons  $V_g=V_{FB}$  et pour  $\psi_s=\psi_b=-0,38V$ ,  $V_g=V_{MG}$ . La valeur idéale (pas de défaut) de la tension de bande plate  $V_{FB0}$  est de  $-0,3V$  ( $\Phi_{MS}$ ) et la valeur théorique de "mid gap"  $V_{MG0}$  est de  $-0,68V$  (cf. chapitre III). Nous remarquons que la caractéristique C-V est très peu décalée par rapport à ces valeurs idéales, c'est à dire que la structure comporte très peu de charges fixes. Notons que, quand on balaye des tensions négatives vers les tensions positives, on suppose que tous les ions mobiles sont du côté du métal et si le C-V est fait assez vite ils ne bougent pas. Lors du balayage des tensions positives vers les tensions négatives comme nous sommes restés un assez long moment en accumulation les charges positives mobiles sont à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>. Elles compensent alors les états d'interface accepteurs.

Pour calculer la densité d'états d'interface et le nombre de charges mobiles d'isolant, nous déterminons l'écart entre la tension de bande plate mesurée et la tension de milieu de bande interdite théorique à l'endroit où cet écart est maximal soit  $\Delta V_{MG}=-0,42V$ . De même nous trouvons que  $\Delta V_{FB}=0,4V$ . Ainsi, nous déterminons le nombre de charges mobiles d'isolant  $N_I$  et le nombre d'états d'interface  $N_{it}^A$  tels que  $N_I=1,6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  et  $N_{it}^A=3,210^{12} \text{cm}^{-2}$ .

Une concentration de l'ordre de  $10^{12} \text{cm}^{-2}$  est en principe insuffisante pour provoquer un blocage du niveau de Fermi. Il faut toutefois noter que cette méthode ne donne accès qu'à une valeur moyenne autour du milieu de la bande interdite. A cause de la forme en U de la densité d'états, des valeurs proches ou supérieures à  $10^{13} \text{cm}^{-2}$  sont possibles en bord de bande de conduction.

On peut aussi exploiter le pic de la conductance. Ce pic est dû aux états d'interface<sup>[16]</sup>. D'après la figure IV-4a, on mesure  $G_m \approx 60 \mu\text{s}$  pour  $C_m \approx 40 \text{pF}$  correspondant au pic de  $G_m$  et  $C_{ox} \approx 65 \text{pF}$  où  $\omega$  est la pulsation. L'admittance due aux états d'interface est définie par

$$\frac{-G_p}{\omega} = \frac{\omega \cdot C_{ox}^2 \cdot G_m}{G_m^2 + \omega^2 \cdot (C_{ox} - C_m)^2} = e \cdot A \cdot f_D \cdot N_{it} \quad (IV-2)$$

où A est la surface de l'électrode, e la charge de l'électron et  $f_D$  une constante comprise entre 0,2 et 0,3. L'application numérique donne  $D_{it}=1.7 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ . On admet en général que la méthode de l'admittance est plus précise que la méthode C-V<sup>[16]</sup>.

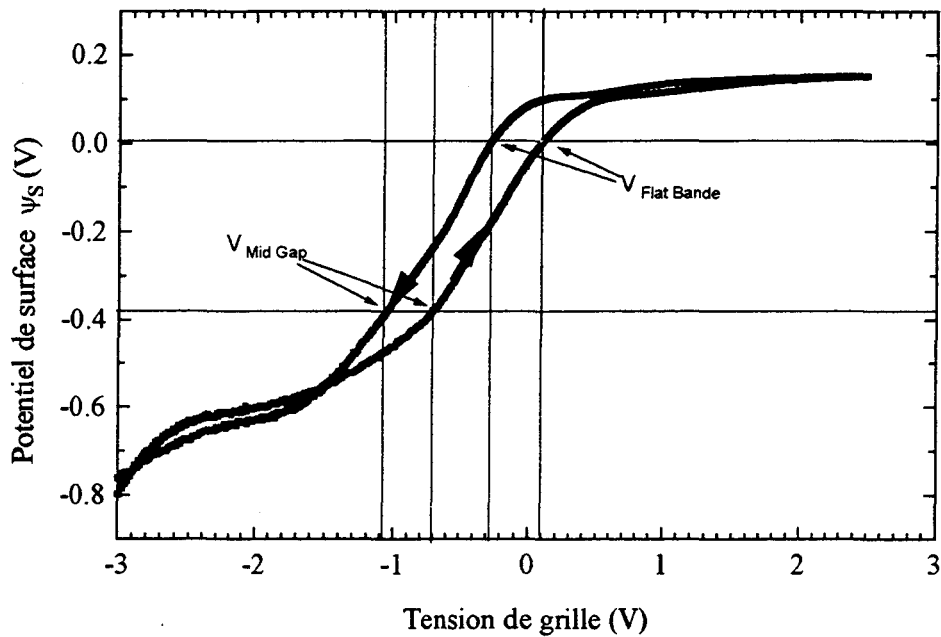


Figure IV-4b : Potentiel de surface de la capacité de la figure IV-4a  
Lot 11A-C18-B2-Aluminium

### 3.1.2/ Mesure en basse fréquence

La mesure de la capacité en basse fréquence permet d'observer la formation de la zone d'inversion (ici pour  $V_g < 0$ ) et la remontée de la capacité vers une valeur similaire à celle en accumulation (voir chapitre III). Nous observons (Figure IV-5) sur la structure Lot 11A-C18-B2-Aluminium que la zone d'inversion ne se forme pas à 1kHz. Par contre, nous observons un début de formation de zone d'inversion lorsque la capacité est illuminée par un faisceau lumineux (lumière blanche). En effet, sans l'aide de  $h\nu$ , la génération des paires électron-trou est largement compensée par une recombinaison via une forte densité de défauts

à l'interface oxyde natif-silicium. Donc cette non formation de la zone d'inversion (dans le noir) confirme les résultats obtenus par C-V haute fréquence.

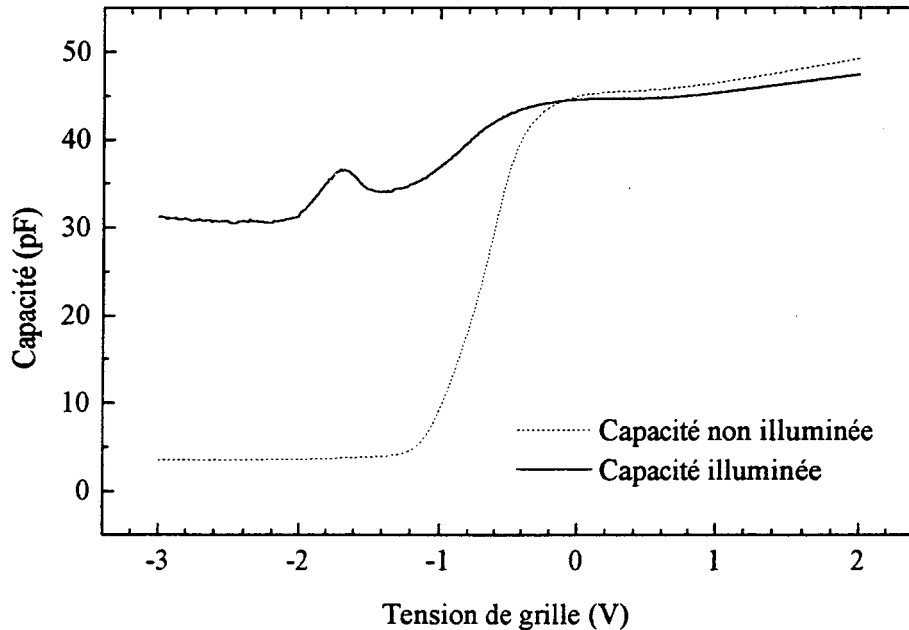


Figure IV-5 : Capacité mesurée avec et sans flux lumineux. Lot 11A-C18-B2-Aluminium  
Mesure en basse fréquence (1kHz); Surface active  $10^{-4} \text{ cm}^2$ .

### 3.1.3/ Influence de la métallisation sur la capacité

Les métallisations ont été réalisées indifféremment avec les bâtis de métallisation B1 ou B2. Malgré une grande différence de la qualité du vide, aucune différence n'a été relevée sur les caractéristiques C-V.

### 3.1.4/ Discussion

Comme nous venons de le montrer, le nombre de pièges d'interface est très élevé dans notre structure MIS ( $>10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Ceci s'explique facilement dans le sens où aucun traitement particulier n'est appliqué à l'oxyde natif. Sur du silicium de type P, Fontaine et al<sup>[8]</sup> ont montré qu'un recuit postmétallisation de 30 minutes à 350°C en ambiance inerte (hélium) permettait de réduire l'hystérésis (charges mobiles) et le nombre de pièges à l'interface ( $<10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ).

Dans notre étude, nous avons utilisé un silicium de type N. Le recuit postmétallisation ne nous a pas permis d'améliorer les caractéristiques C-V. Nous avons alors essayé un recuit de 30 minutes sous flux d'azote hydrogéné à 350°C de la plaquette de silicium avant silanisation (l'hydrogène est bien connu pour passiver les défauts du système Si/SiO<sub>2</sub><sup>[16]</sup>. Aucune amélioration n'a été obtenue. Il est donc nécessaire d'utiliser un traitement plus performant sachant qu'un recuit à très haute température (>800°C) est déconseillé car les hydroxyles de surface Si-OH (nécessaires au greffage de la molécule) se transformeraient deux à deux en siloxane Si-O-Si très stable. Une passivation sous plasma d'hydrogène serait alors plus conseillée.

### **3.2/ Densité de courant, mécanismes de conduction**

#### **3.2.1/ Densité de courant**

Pour chaque monocouche, nous avons mesuré systématiquement plus de 10 échantillons. Nous avons constaté qu'il existait un transitoire de courant qui nécessitait un temps d'attente entre deux potentiels de grille différents d'au moins une seconde. Nous présentons en Figure IV-6 les meilleures densités de courant obtenues avec des molécules C18, C16, C12. Nous avons aussi réalisé des échantillons sans monocouche auto-assemblées (échantillons SCH1 et SCH2). Afin de pouvoir correctement évaluer l'influence de la monocouche organique, nous avons utilisé la même procédure de nettoyage de la surface de silicium que lors d'une déposition de monocouche organique. De ce fait, nous avons la même épaisseur d'oxyde natif. Une preuve est que si on enlève la monocouche déposée sur une plaquette de silicium, on obtient des densités de courant proches de l'échantillon SCH1.

Pour des structures avec monocouches auto-assemblées, nous obtenons des densités de courant inférieures à 10<sup>-6</sup> A.cm<sup>-2</sup> pour des champs électriques dans la monocouche supérieurs à 9MV.cm<sup>-1</sup>. La densité de courant à l'origine est proche de 10<sup>-9</sup> A.cm<sup>-2</sup>. Par contre, pour les structures sans monocouche auto-assemblées, la densité de courant à l'origine est proche de 10<sup>-2</sup> A.cm<sup>-2</sup>. L'épaisseur d'oxyde natif de 1nm ne permet pas d'expliquer les faibles densités de courant dans la bicouche oxyde natif + monocouche auto-assemblées.

Nous pouvons conclure que la monocouche auto-assemblée permet de gagner 7 à 8 décades sur la densité de courant.

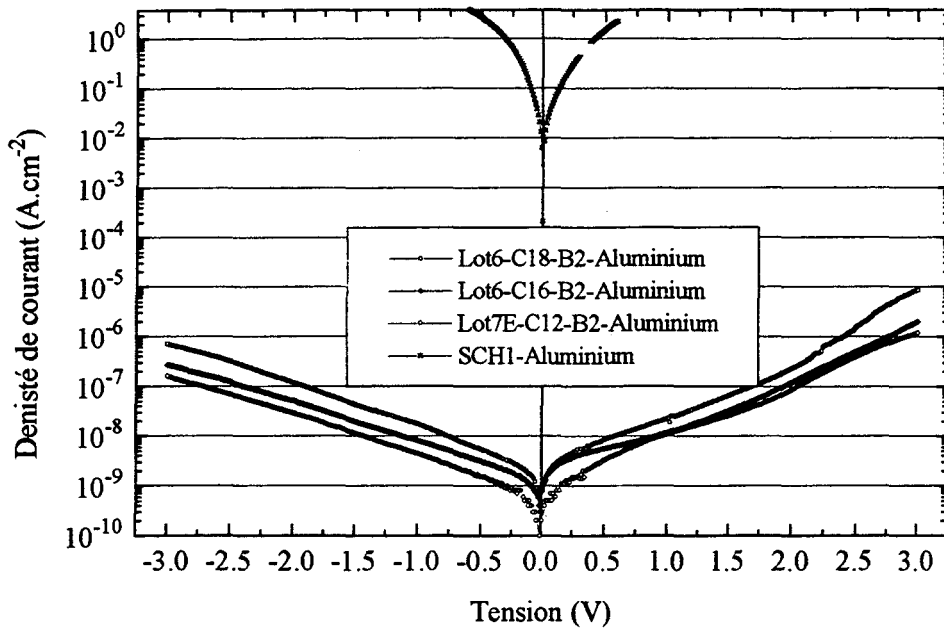


Figure IV-6 : Meilleures densités de courant obtenues sur les structures Lot 6-C18-B2-Aluminium, Lot 6-C16-B2-Aluminium, Lot 7E-C12-B2-Aluminium avec une surface active d'électrode de  $10^{-4} \text{cm}^2$

Nous n'avons pas étudié de façon systématique la tension de claquage dans les différentes monocouches. Deux méthodes permettent de calculer la tension de claquage de la structure. La première méthode consiste à négliger l'épaisseur d'oxyde. On obtient alors directement le champ électrique dans la monocouche en faisant le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de la monocouche étudiée. La deuxième méthode ne néglige pas l'épaisseur d'oxyde natif. On a alors :

$$\xi_{\text{TOTAL}} = \frac{V}{d + d_{\text{ox}}} \quad (\text{IV-3})$$

où  $\xi_{\text{TOTAL}}$  est le champ électrique total dans la structure.

Or 
$$\xi \cdot \epsilon = \xi_{\text{ox}} \cdot \epsilon_{\text{ox}} \quad (\text{IV-4})$$

Le champ électrique dans la monocouche s'exprime alors par

$$\xi = \frac{\xi_{\text{TOTAL}}}{1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{ox}}}} \quad (\text{IV-5})$$

Dans notre étude, le potentiel de claquage correspond au moment où la densité de courant change de deux à trois décades avec un  $\Delta V_g < 50 \text{mV}$ . Pour des tensions de grille négative, nous



constatons que la tension de claquage est toujours supérieure à 3 volts soit un champ de claquage supérieur à  $10\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour les monocouches C12, C16, C18. Par contre, pour des tensions de grille positives (Figure IV-7), le champ de claquage dans la monocouche augmente quand la longueur de la chaîne et la surface active diminuent. Plus la chaîne organique est longue, plus les électrons ont de chance d'interagir avec celle-ci. Notons que des résultats similaires ont été obtenus pour des oxydes minces: augmentation de la tension de claquage quand l'épaisseur de la silice diminue<sup>[17]</sup> et asymétrie de claquage entre  $V_g^+$  et  $V_g^-$  pour des oxydes de  $4\text{nm}$ <sup>[18]</sup>. Ces valeurs de champ de claquage sont en accord avec celles observées pour des films de Langmuir Blodgett d'acides gras<sup>[19]</sup>.

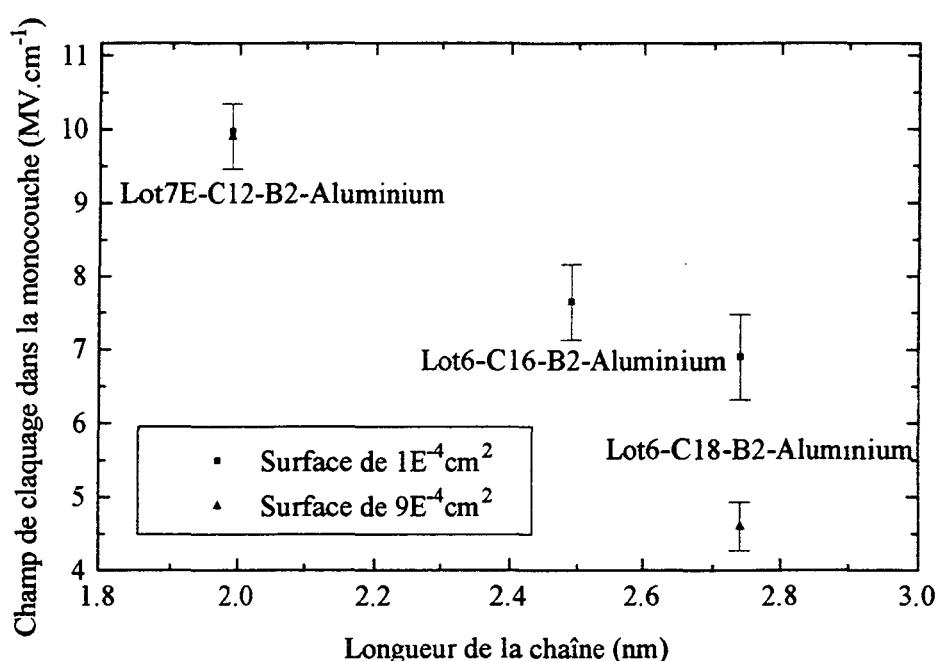


Figure IV-7 : Tension de claquage pour une polarisation de grille positive en fonction de la longueur de la chaîne et de la surface active

On observe que pour chaque lot, il existe une distribution des caractéristiques J-V. Nous nous sommes alors intéressés à la répartition des échantillons selon ce critère électrique. La figure IV-8 présente les densités de courant de la structure Lot 6-C16-B2-Aluminium. Nous distinguons deux classes de courbes: (i) celles dont les densités sont comprises entre  $10^{-11}$  et  $10^{-8}$  A.cm<sup>-2</sup> à  $\pm 1$  volt de potentiel de grille et (ii) les autres dont la densité est supérieure à  $10^{-7}$  A.cm<sup>-2</sup> à  $\pm 1$  volt. A partir de ces deux classes de courbes, nous estimons que 50-60% des échantillons testés ont de bonnes caractéristiques électriques i.e.  $J < 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>. Le décalage des

caractéristiques par rapport au potentiel nul est dû au fait que le balayage en tension se fait de -1 volt vers 1 volt. Un balayage de 0 vers 1 volt, puis de 0 vers -1 volt écrante ce type de décalage. Quand on démarre le balayage à  $V_g = -1V$ , si on suppose des ions dans  $SiO_2$  et des dipôles (dus à des impuretés) dans la couche auto-assemblée, il est alors possible de créer une f.e.m. interne en sens opposé à la tension  $V_g$  externe. Une f.e.m. de 0.6V (cf. Fig IV-8) permet d'annuler le courant dans la structure. Comme la charge est donc donnée par  $Q = C \times V_{fem}$ , avec une f.e.m. = 0,6eV et  $C \cong 60pF$ , on obtient une charge de l'ordre de  $1,8 \times 10^{12} cm^{-2}$ . Ce qui est tout à fait possible.

Dans le cas d'une métallisation avec le bâti B1, la statistique évolue vers 70-80% des échantillons de bonne qualité électrique.

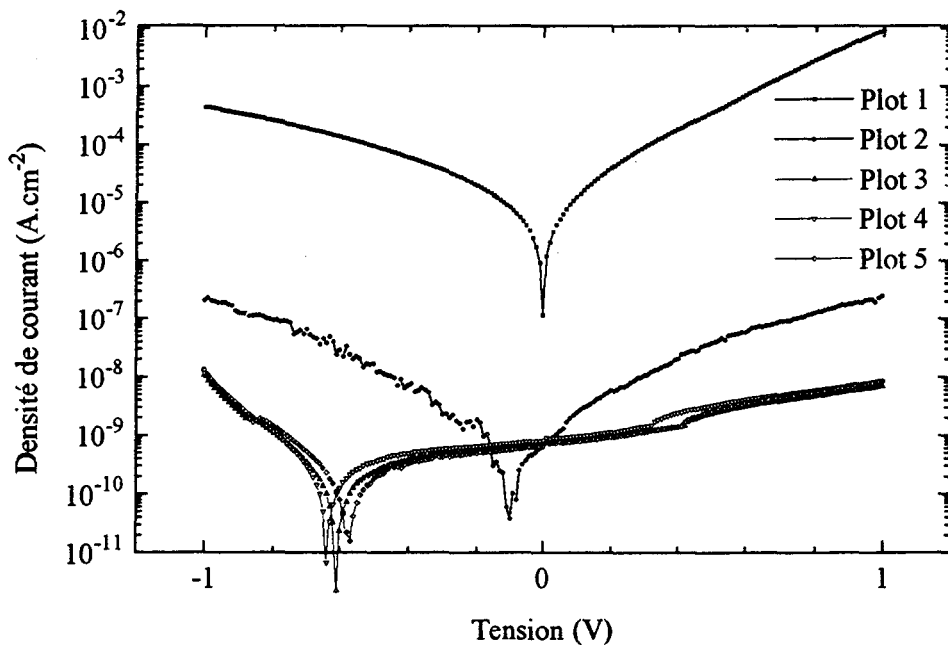


Figure IV-8 : Densité de courant Lot 6-C16-B2-Aluminium; Surface active  $9 \times 10^{-4} cm^2$

Dans le but de comprendre les mécanismes de conduction mis en jeu, nous avons étudié l'influence de la température sur la densité de courant pour les deux classes de courbes définies auparavant (Figure IV-9 et IV-10a). Dans le cas d'un échantillon de bonne qualité électrique (Figure IV-7), la densité de courant varie de moins d'une décade pour des potentiels appliqués supérieurs à 0,3V. Cette évolution est caractéristique d'un courant de type tunnel. Par contre, dans le cas d'un échantillon de mauvaise qualité électrique, le courant varie de plus d'une décade et il est possible d'en déduire une énergie d'activation de l'ordre de 0,1eV comparée à

quelques meV dans le cas précédent si on y applique le formalisme de la conduction de type Schottky (Figure IV-10b). Ce comportement est significatif d'un modèle de type Schottcky.

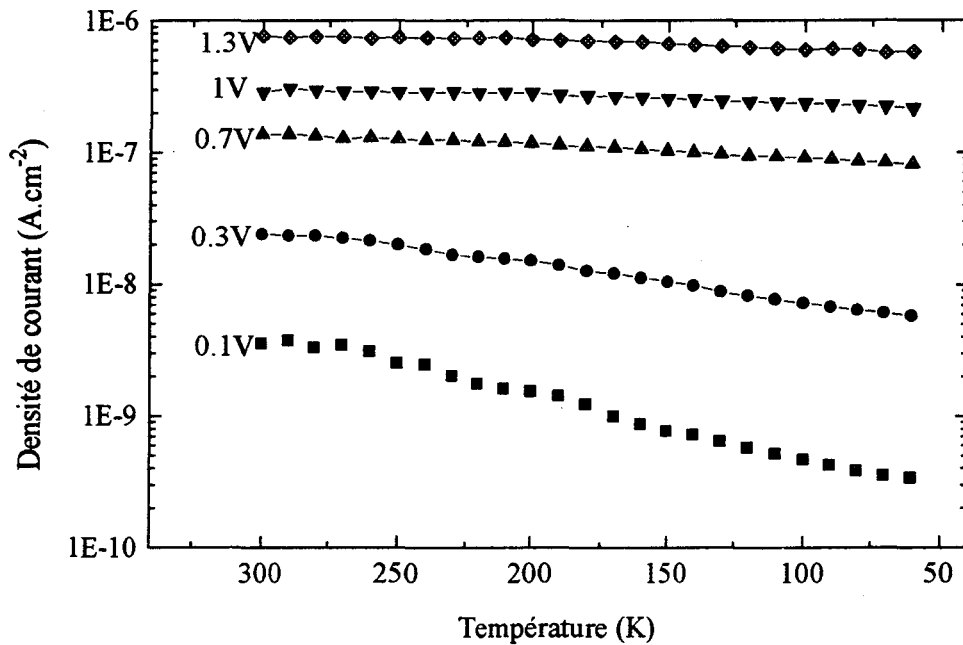


Figure IV-9 : Evolution de la densité de courant en fonction de la température pour un échantillon classé parmi les bonnes caractéristiques électriques. Lot 6-C16-B1-Aluminium

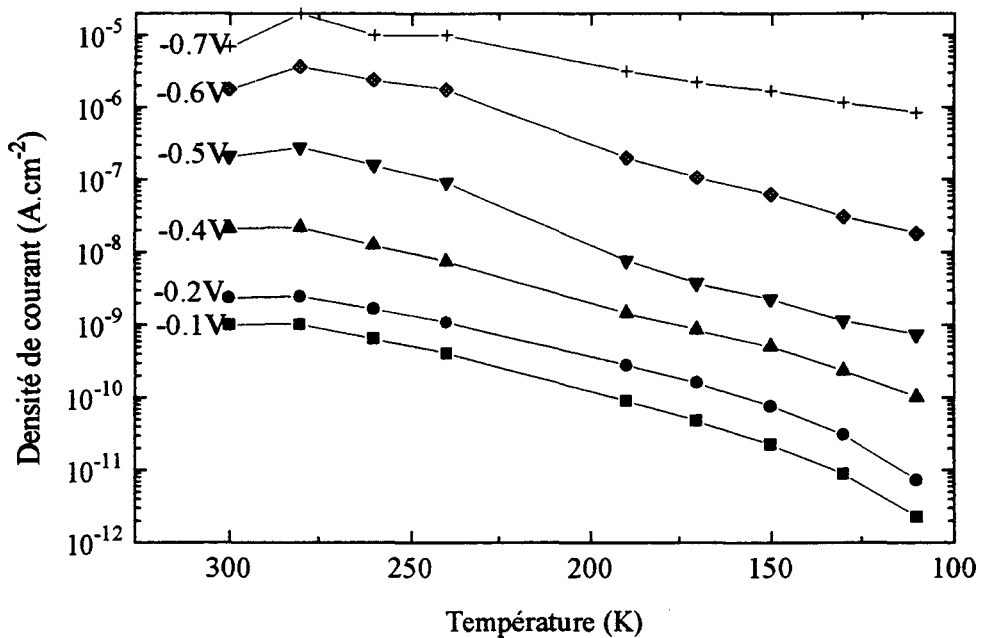


Figure IV-10 : Evolution de la densité de courant en fonction de la température pour un échantillon classé parmi les mauvaises caractéristiques électriques. Lot 6-C18-B1-Aluminium

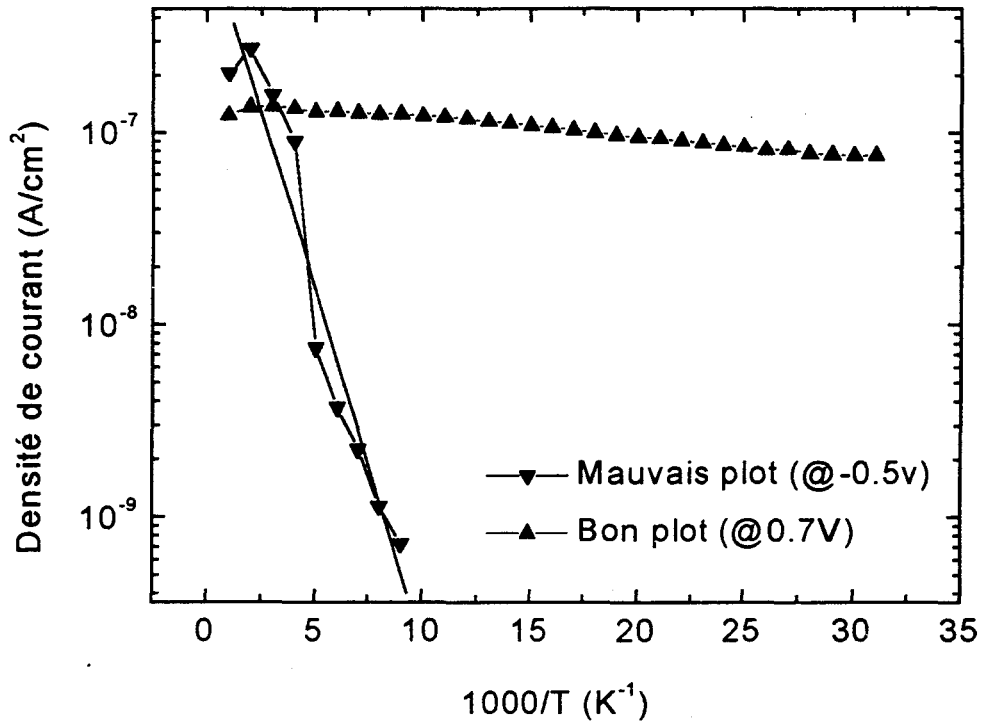


Figure IV-10b : Evolution de la densité de courant en fonction de  $1000/T$  pour des bons et mauvais plots

### 3.2.2/ Conductivité

La conductivité à l'origine est définie par  $\sigma$

$$\sigma = d \left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V \rightarrow 0} \quad (\text{IV-2})$$

où  $J$  est la densité de courant,  $V$  le potentiel appliqué,  $d$  l'épaisseur de l'isolant. Nous avons étudié la conductivité à l'origine (Figure IV-11a et IV-11b) en étudiant les structures Lot 6-C18-B1, Lot 6-C16-B1, Lot 6-C12-B1 où le métal déposé est l'aluminium. Nous constatons que la conductivité à l'origine ( $\pm 0,2V$ ) est quasi-linéaire. Pour calculer  $\sigma$ , nous avons sélectionné volontairement 70% des échantillons testés, les 30% restants ( $\sigma=10^{-10}$ - $10^{-11}$  S.cm<sup>-1</sup>) ne sont pas représentatifs des caractéristiques électriques de la monocouche. Nous les discuterons au paragraphe 3.4.

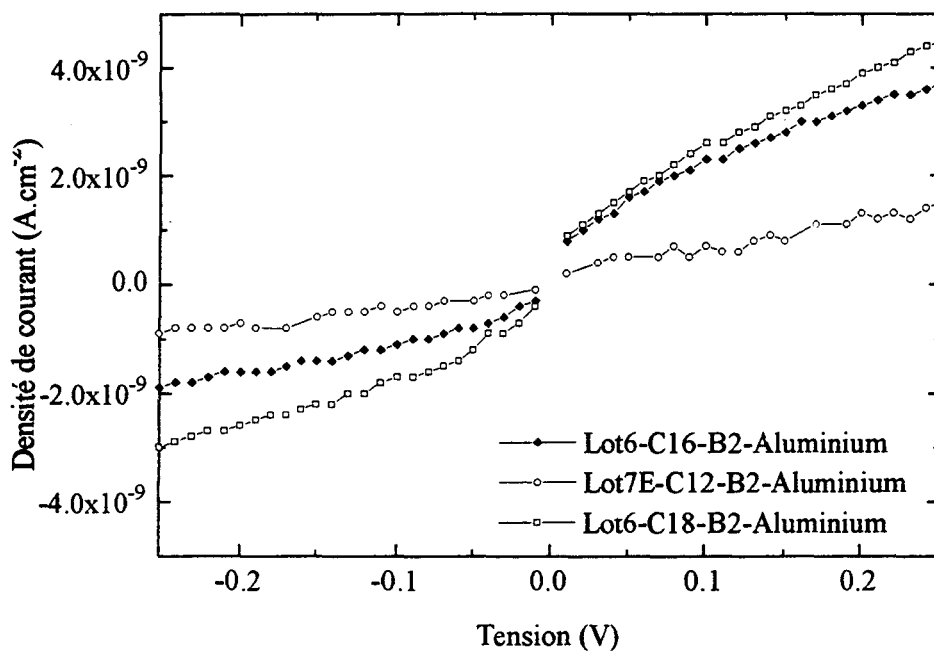


Figure IV-11a : Mise en évidence de la linéarité de la densité de courant à l'origine pour les meilleurs échantillons étudiés

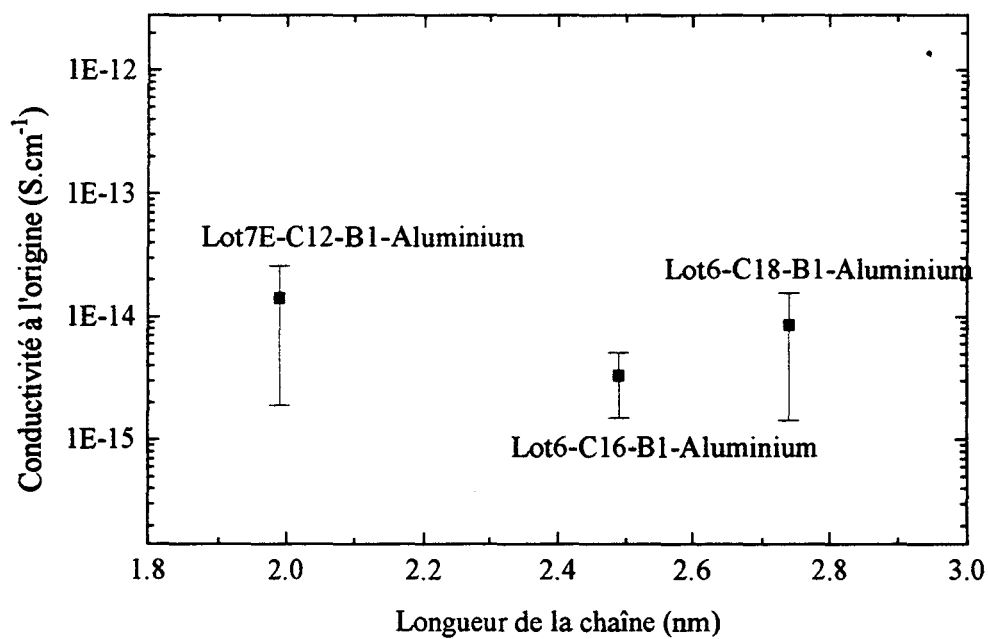


Figure IV-11b : Conductivité à l'origine pour différentes longueurs de chaîne  
Surface active  $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$

Le fait saillant (Figure IV-11b) est que la conductivité à l'origine est indépendante de la longueur de la chaîne et est proche de  $10^{-15}$  S.cm<sup>-1</sup>. Cette conclusion est en contradiction avec les résultats antérieurs décrits au paragraphe 1,2 où la conductivité à l'origine d'une seule monocouche est de type tunnel ( $10^{-13}$  S.cm<sup>-1</sup> pour une monocouche C18) et donc dépendante de la longueur de la chaîne (figure IV-11c). L'ordre de grandeur de  $10^{-15}$  S.cm<sup>-1</sup> obtenu semble correspondre à la conductivité intrinsèque  $\sigma_i$  décrite par Mann et Kuhn<sup>[6]</sup>.

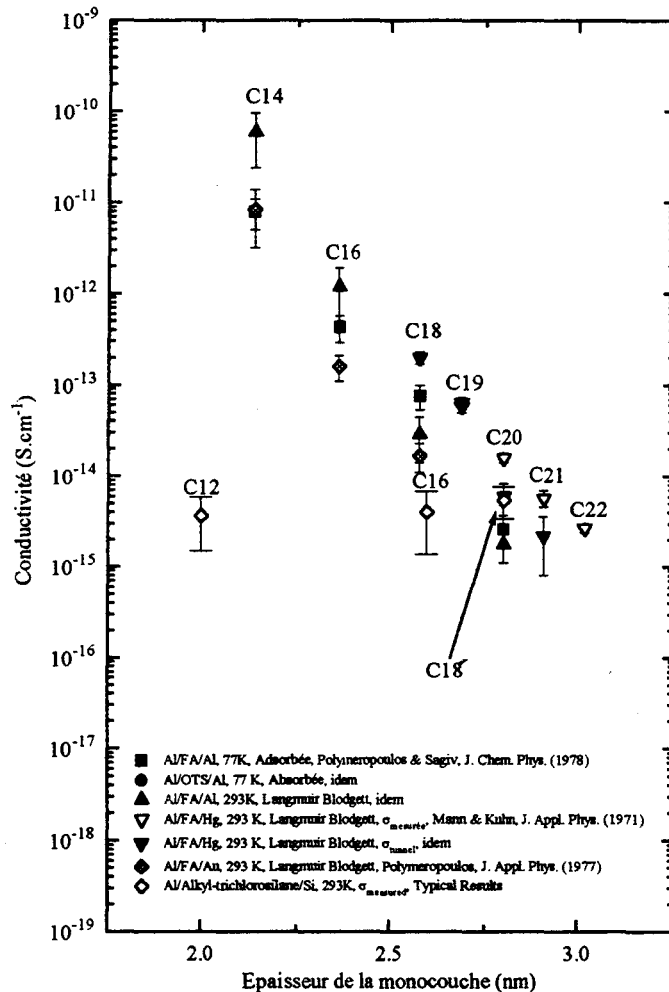


Figure IV-11c : Comparaison de la conductivité des couches C12, C16, C18 par rapport aux autres couches organiques réalisées dans la littérature

### 3.2.3/ Influence de la métallisation sur les densités de courant

Nous avons constaté que la qualité du dépôt métallique influait sur la distribution statistique des échantillons ayant de bonnes ( $J < 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>) ou mauvaises caractéristiques électriques ( $J > 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>). Avec un vide de 10<sup>-8</sup> (bâti 2), seulement 50%-

60% des échantillons réalisés ont de bonnes caractéristiques électriques alors que cette proportion monte à 70%-80% avec la métallisation de type B1. La métallisation de type B1 est toutefois critiquable dans le sens où le vide est réalisé par pompe à diffusion. Nous avons constaté que des petites quantités d'huile sont dispersées dans le bâti, huile qui peut alors se mettre entre la couche organique et le métal.

Lorsque les couches sont structurellement parfaites (c'est à dire quasiment sans micro-trou dans la monocouche), la taille de ces micro-trous est très probablement inférieure au micron<sup>[12]</sup> car ils n'influencent pas la valeur de la tension de surface  $\gamma_c$ - les métallisations B1 et B2 permettent d'obtenir environ 50% de bons échantillons. Puis, il existe un pourcentage de l'ordre de 20% où les échantillons sont moins parfaits (quelques micro-trous dans la monocouche). L'huile bouche ces trous et empêche le métal d'y pénétrer et nous détectons 20% d'échantillons supplémentaires de bonne qualité. Enfin, les 30% restants sont structurellement trop défectueux et les projections d'huile ne peuvent plus rien compensées du tout.

Dans le cas du bâti 2, nous avons ensuite étudié différents paramètres du dépôt. Les résultats présentés jusqu'à présent ont été réalisés avec l'aluminium comme contre-électrode. Nous avons essayé d'utiliser d'autres métaux comme le titane, le platine et l'or. Pour des épaisseurs de 5000Å déposées à une vitesse 5Å/s, 5Å/s et 8Å/s respectivement, nous obtenons des caractéristiques électriques très mauvaises avec des densités de courant de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> à  $\pm 1$  volt de potentiel de grille (Figure IV-12).

Pour une contre-électrode en Or de 10nm, les densités de courant sont comparables au meilleur cas que nous avons rencontré pour une contre-électrode en aluminium de 500nm.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous avons pris en compte la température de fusion de différents métaux utilisés (Tableau IV-5).

METAL	Aluminium	Or	Titane	Platine
POINT de FUSION (°C)	660	1064	1660	1772

Tableau IV-5 : Point de fusion des différents métaux utilisés comme contre-électrode

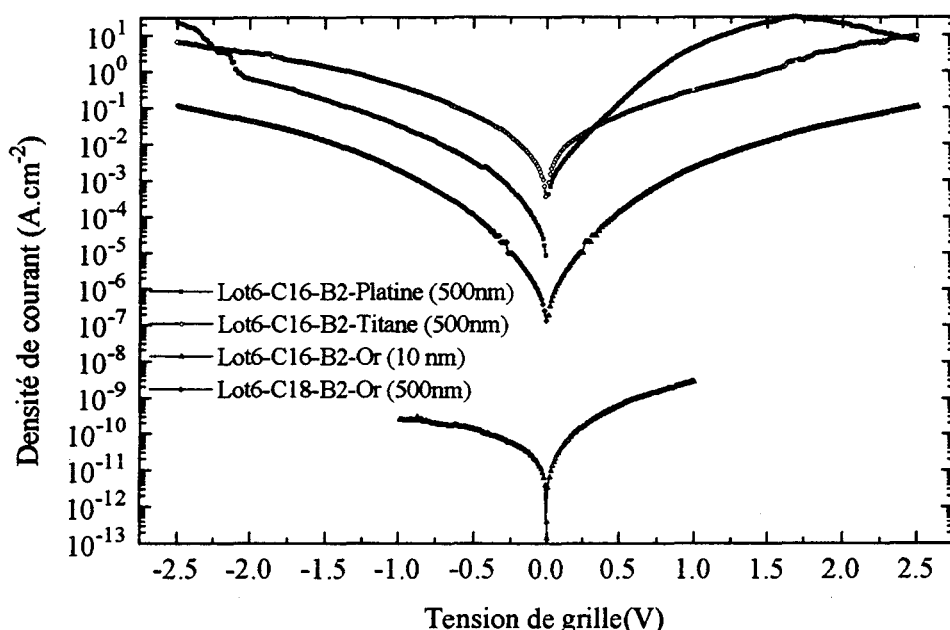


Figure IV-12 : Densité de courant pour différents métaux comme contre électrode: Platine(500nm), Titane(500nm), Or(10 et 500nm); Surface active de  $1E^{-4}cm^2$ .

Nous constatons que plus le point de fusion est faible, meilleurs sont les résultats électriques. Il existe probablement un seuil de fusion qui induit un certain désordre dans la couche organique. Comme l'indique Jung et Czanderna<sup>[14]</sup>, le nombre de défauts augmente quand l'épaisseur augmente. Pour l'aluminium, les résultats électriques sont identiques avec une contre-électrode de 10nm ou 500nm. Par contre, pour une contre-électrode en or, 10 nm n'introduisent pas de désordre dans la monocouche, mais 500nm en introduisent suffisamment. Dans le cas du titane, des contre-électrodes de 10nm ou 500nm donnent les mêmes résultats.

D'après ces différents essais, nous faisons l'hypothèse que le point de fusion maximal du métal d'une contre-électrode dans le cas d'une terminaison  $CH_3$  ne doit pas dépasser  $1000^\circ C$  pour des faibles épaisseurs ( $<10nm$ ).

### 3.2.4/ Conclusion

En résumé de ces résultats sur les caractéristiques J-V, nous avons constaté que pour les échantillons de bonne qualité ( $J < 10^{-7} A/cm^2$ ) : (i) la densité de courant est indépendante de la longueur de la chaîne et (ii) la densité de courant ne varie pas avec la température. Le premier point semble indiquer que la conduction n'est pas de type tunnel, car



dans ce cas on s'attend à observer une conductivité à bas champ augmentant exponentiellement quand l'épaisseur de la monocouche diminue. Le point (ii) est par contre en accord avec une conduction par effet tunnel.

Un paramètre important, qui contrôle la conductivité tunnel, est la hauteur des barrières d'énergie aux interfaces métal-couche organique et couche organique-silicium. Pour analyser plus finement ces premiers résultats, nous les avons mesurés par la technique de photoconductivité (§ 3.3).

En ce qui concerne le rôle des défauts dans la monocouche (échantillons avec  $J > 10^{-7} \text{A/cm}^2$ ) nous y reviendrons plus en détail lors de la discussion (§3.4) et lors d'une étude spécifique sur des monocouches délibérément fabriquées avec un taux de défauts important (§4).

### **3.3/ Hauteurs de barrières d'énergie**

Dans ce paragraphe, nous ne présentons que des résultats obtenus sur des échantillons sélectionnés pour leur bonne qualité électrique (i.e.  $J < 10^{-7} \text{A/cm}^2$  @  $\pm \text{IV}$ ).

#### **3.3.1/ Monocouche d'octadecyltrichlorosilane (C18)**

La figure IV-14 présente le photocourant d'une structure MIS (Lot 6-C18-B2-Aluminium semi-transparent-10nm) éclairée par un rayonnement monochromatique. La puissance lumineuse décroît quand l'énergie augmente, alors que dans le même temps le photocourant croît.

Lorsque la polarisation de grille est positive (Figure IV-13), les électrons sont photoinjectés de la bande de conduction du silicium vers le métal (fig. III.5 chapitre III). Une bonne approximation consiste alors à tracer le photocourant normalisé à la puissance  $1/3$ . La valeur de  $\Phi_{BC}$  est de  $4,1 \pm 0,15 \text{eV}$ . On néglige l'oxyde natif ou la hauteur de barrière d'un film mince de Si/SiO<sub>2</sub> est de l'ordre de  $1 \text{eV}$  à  $2 \text{eV}$ <sup>[20]</sup>.

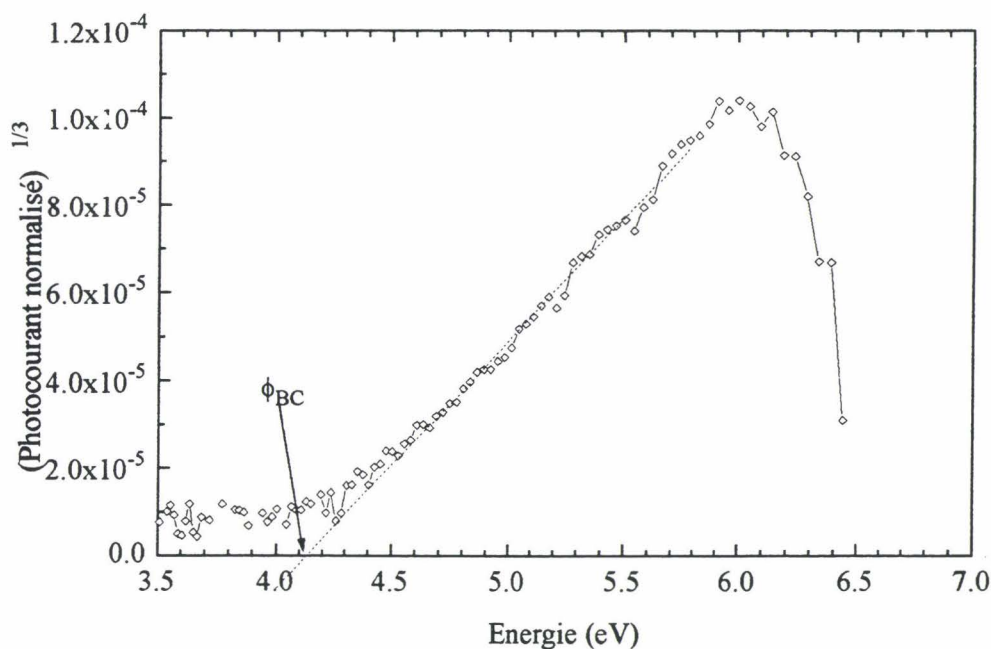


Figure IV-13 : Tracé du photocourant normalisé à la puissance  $1/3$  et détermination de la hauteur de barrière  $\Phi_{BC}$  (Lot 6-C18-B2-Aluminium)

Avec une tension négative sur la grille, les électrons sont photoinjectés à partir du métal. On trace donc le photocourant normalisé (i.e. divisé par le flux) à la puissance  $1/2$  (voir chapitre III) (Figure IV-15) pour extraire les différentes énergies de barrière aux interfaces (fig. III; chapitre III). Puisque la grille est polarisée négativement, les électrons sont photoinjectés de la grille vers le substrat. Une première contribution du photocourant est due aux électrons du métal transitant au-dessus de la barrière de potentiel vers le semi-conducteur. Une deuxième contribution est due aux trous de la bande de valence qui transitent du semi-conducteur vers le métal. Comme on utilise du silicium  $n^{++}$ , on mesure  $\Phi_{BV}+E_g$  (chapitre III). Pour déterminer lequel des deux seuils (4,3eV et 5,2eV, Figure IV-15) correspond à  $\Phi_m$ , il suffit de savoir que connaissant le travail de sortie de l'aluminium (4,3eV) et l'affinité électronique du silicium (4,0(eV)), on doit vérifier  $\Phi_m - \Phi_{BC} \approx 0,25\text{eV}$ . Ayant déterminé  $\Phi_{BC}$  4,1eV, alors le premier seuil correspond à  $\Phi_m = 4,3 \pm 0,15\text{eV}$  et le deuxième à  $\Phi_{BV} = 4,1 \pm 0,1\text{eV}$ . La valeur de  $\Phi_m$  est proche du travail de sortie de l'aluminium, ce qui laisse présumé une affinité électronique presque nulle pour la couche organique C18.

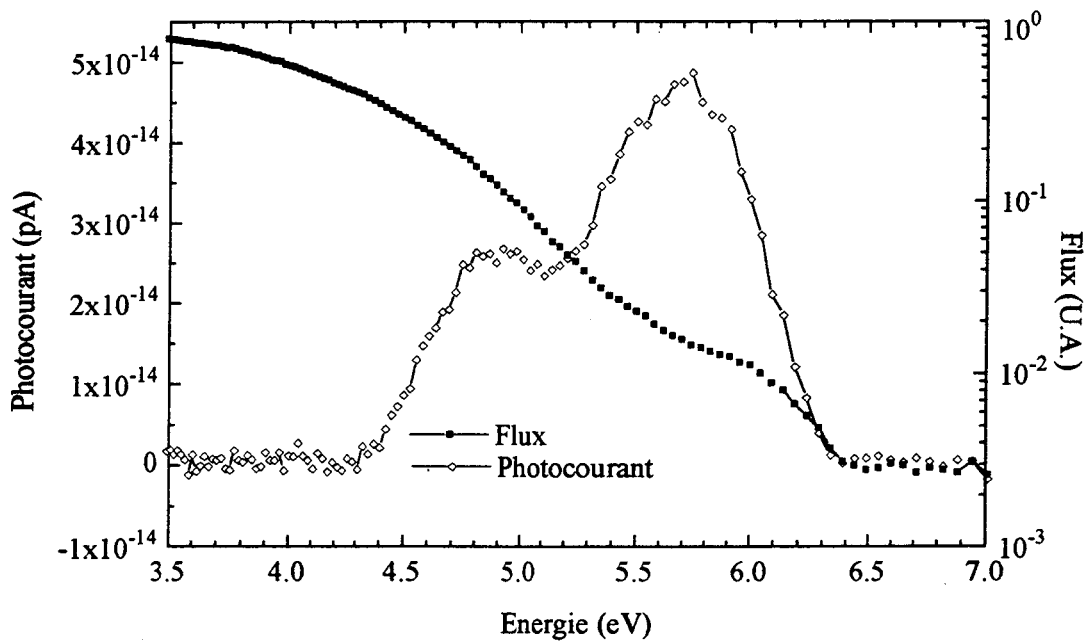


Figure IV-14 : Photocourant d'une structure Lot 6-C18-B2-Aluminium ( $V_g < 0$ )

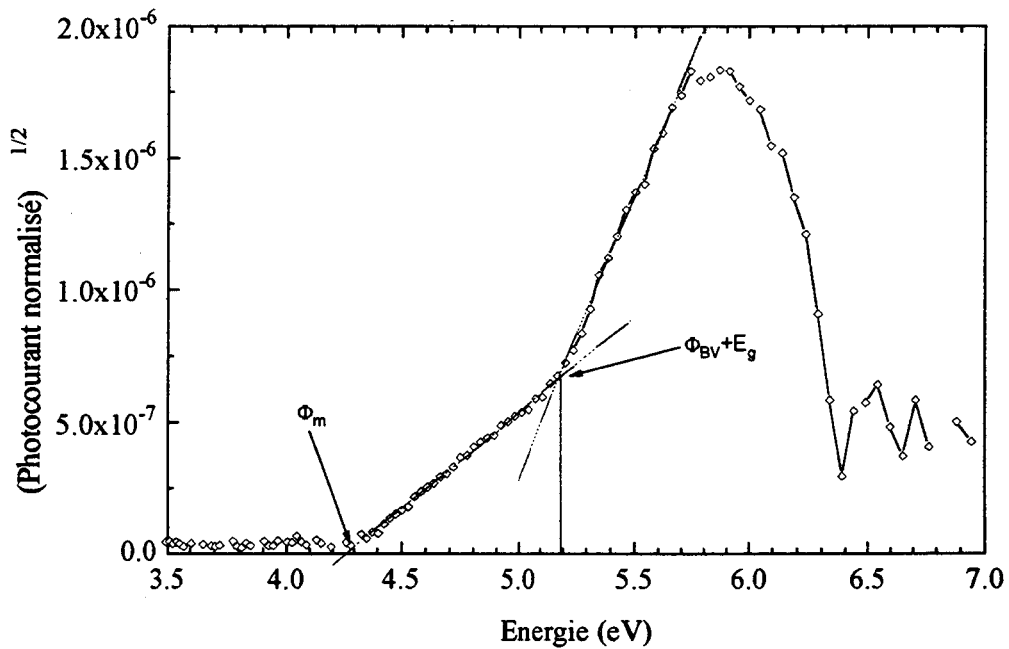


Figure IV-15 : Tracé du photocourant normalisé à la puissance  $\frac{1}{2}$  et détermination des hauteurs de barrière  $\Phi_m$  et  $\Phi_{BV}+E_g$  (Lot 6-C18-B2-Aluminium)

L'ensemble de ces valeurs permet d'estimer la valeur du gap<sup>[A]</sup> de la molécule où celui-ci s'exprime par

$$E_{\text{Gmol}} = \Phi_{\text{BC}} + \Phi_{\text{B}^*} + E_g \quad (\text{IV-2})$$

Le gap d'une monocouche d'octadécyltrichlorosilane (C18) prise en sandwich entre une électrode d'aluminium et une électrode de silicium est de  $9,3 \pm 0,3 \text{ eV}$ .

Nous remarquons que le photocourant augmente lorsque le potentiel de grille augmente en valeur absolue (Figure IV-16). La deuxième bosse, située autour 5,5eV, est plus sensible à la polarisation. Ce phénomène s'explique assez facilement dans le sens où plus le potentiel de grille est négatif, plus il y a de trous accumulés à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> susceptibles d'être photoémis. La détermination des hauteurs de barrière est très peu affectée par la valeur du potentiel appliqué (variation inférieure à 0,1eV pour V<sub>g</sub> variant de -1000mV à -100mV).

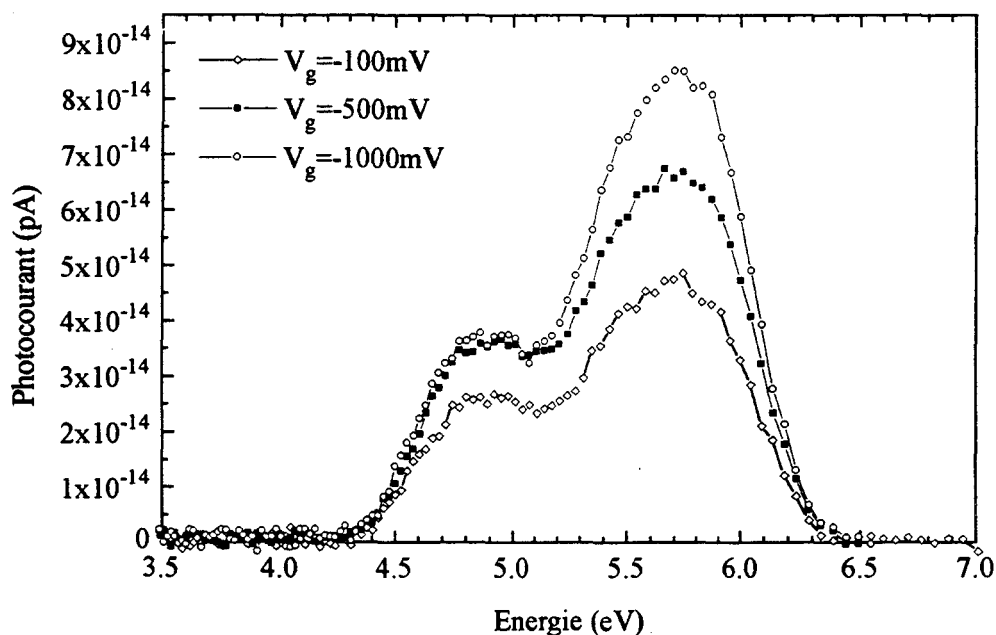


Figure IV-16 : Tracé du photocourant en fonction du potentiel de grille pour la même puissance lumineuse reçue (Lot 6-C18-B2-Aluminium)

A : On obtient ici le gap d'un film d'épaisseur monomoléculaire constitué d'un grand nombre de molécules. On parle alors de gap de la monocouche organique. Si on suppose ensuite qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules, alors le Gap de N<sub>molécule</sub> est égal au Gap HOMO-LUMO d'une molécule isolé.

### 3.3.2/ Monocouche d'hexadecyltrichlorosilane (C16)

La figure IV-17 présente le photocourant traversant une structure MIS (Lot 6-C16-B2-Aluminium) polarisée négativement par rapport au substrat. On distingue une première montée du photocourant vers 4,5eV-4.6V, suivie d'une décroissance puis une nouvelle remontée vers 5,5eV alors que la puissance lumineuse est décroissante.

Le tracé du photocourant normalisé à la puissance  $\frac{1}{2}$  (Figure IV-18) ne fait apparaître que la hauteur de barrière  $\Phi_m=4,5\pm 0,15\text{eV}$ . Nous pouvons remarquer que la détermination de  $\Phi_M$  à partir du photocourant ou du photocourant normalisé donne des valeurs similaires. En conséquence, nous supposons que la deuxième bosse dans le photocourant est due aux trous photoémis et déduisons directement une valeur de  $\Phi_{BV}$  estimée à  $4,5\pm 0,2\text{eV}$ . Pour  $V_G > 0$  nous n'avons pas de mesure de  $\Phi_{BC}$ . Nous faisons l'approximation que  $\Phi_{BC} = \Phi_M - 0,25\text{eV}$  pour le calcul de  $E_{Gmol}$ .

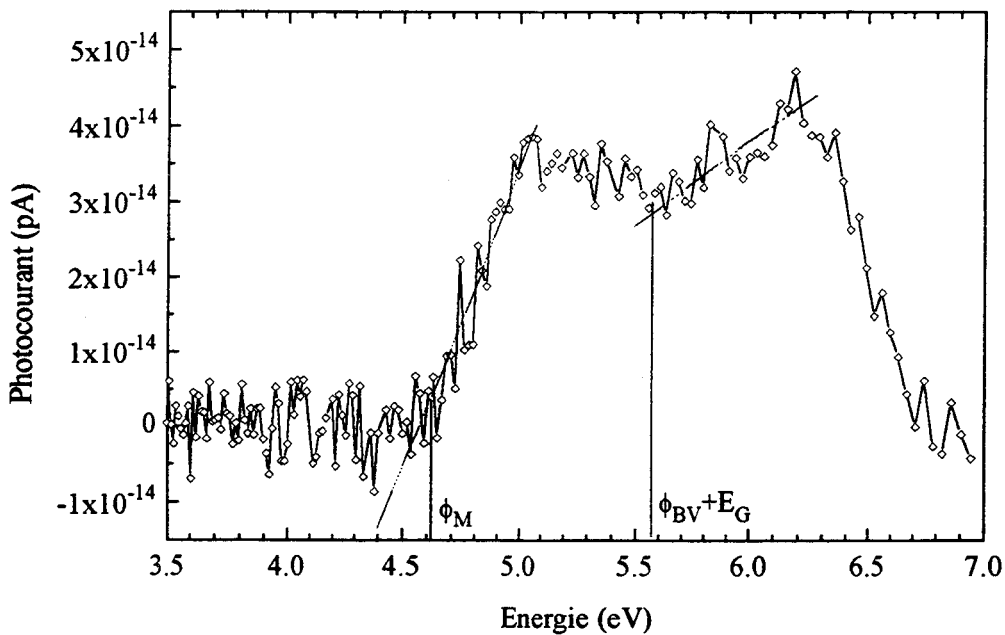


Figure IV-17 : Photocourant d'une structure Lot 6-C16-B2-Aluminium ( $V_G < 0$ )

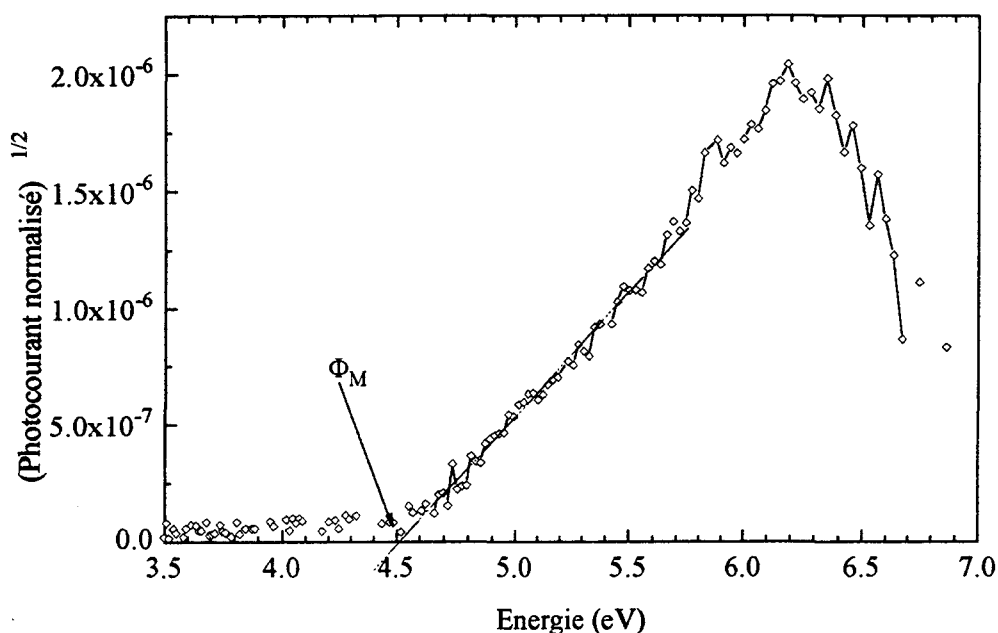


Figure IV-18 : Tracé du photocourant normalisé à la puissance  $\frac{1}{2}$  (Lot 6-C16-B2-Aluminium)

La bande interdite d'une monocouche d'hexadécyltrichlorosilane (C16) prise en sandwich entre une électrode d'aluminium et une électrode de silicium est de  $9,8 \pm 0,4 \text{ eV}$ .

### 3.3.3/ Monocouche de dodécyltrichlorosilane(C12)

La figure IV-19 présente le photocourant traversant une structure MIS (Lot 7E-C12B2-Aluminium) polarisée négativement par rapport au substrat. On distingue une première montée du photocourant vers 4,5eV, suivie comme pour le cas précédent d'une décroissance puis une nouvelle remontée vers 5,5eV alors que la puissance lumineuse est décroissante. La deuxième pointe de photocourant augmente lorsque le potentiel appliqué augmente ce qui indique une nouvelle fois que cette bosse autour de 6eV est due à la photoémission de trous. Le tracé du photocourant à la puissance  $\frac{1}{2}$  (Figure IV-20) fait apparaître simplement la hauteur de barrière  $\Phi_m = 4,5 \pm 0,15 \text{ eV}$ . De même que précédemment, nous assumons à partir du spectre

de photocourant le fait que  $\Phi_{BV}=(5,5-1,1)\pm 0,2\text{eV}$ . Avec la même hypothèse entre  $\Phi_m$  et  $\Phi_{BC}$  que précédemment, nous en concluons:

La bande interdite d'une monocouche de dodécyltrichlorosilane (C12)  
prise en sandwich entre une électrode  
d'aluminium et une électrode de silicium est de  $9,7\pm 0,4\text{eV}$ .

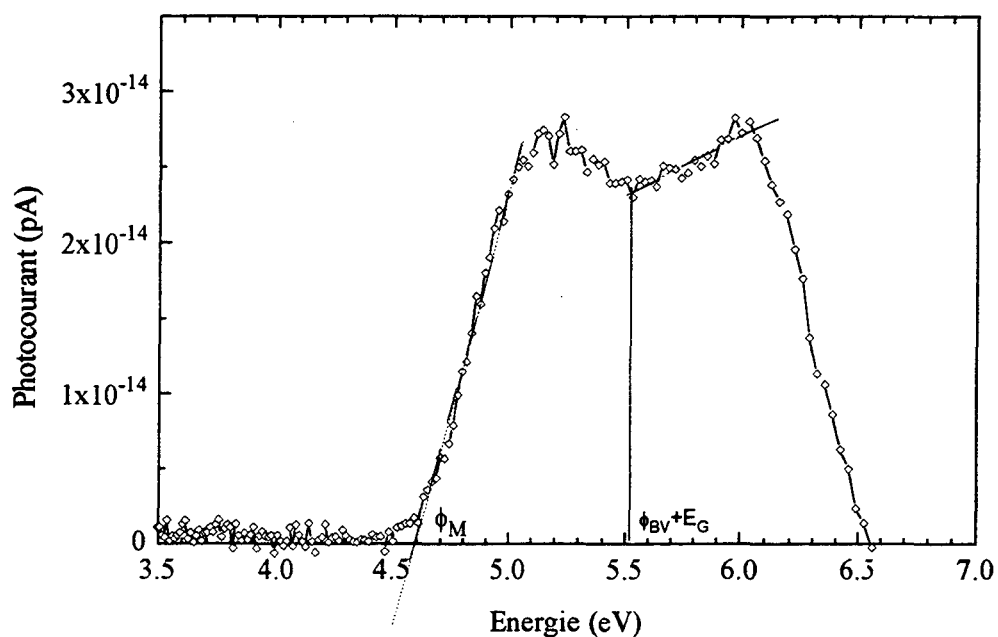


Figure IV-19 : Photocourant d'une structure Lot 7E-C12-B2-Aluminium

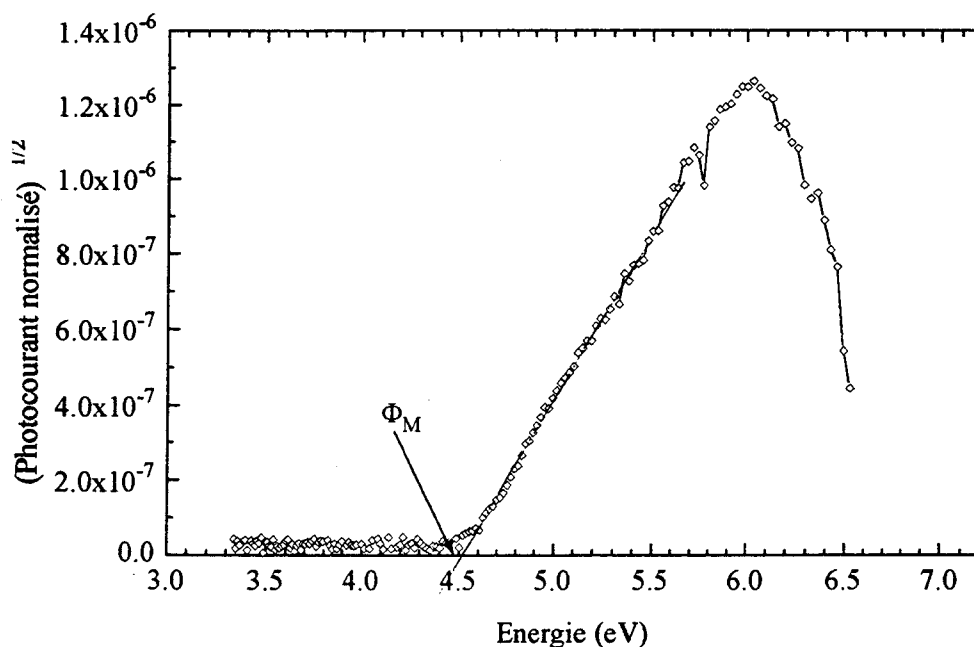


Figure IV-20 : Tracé du photocourant normalisé à la puissance  $\frac{1}{2}$  (Lot 7E-C12-B2-Aluminium)

### 3.3.4/ Influence de la métallisation sur les photocourants

Nous avons étudié l'influence du type de métallisation sur la détermination de la hauteur de barrière. Dans le cas d'une métallisation aluminium avec le bâti B1 (Lot 6-C18-B1-Aluminium), le tracé du photocourant normalisé (Figure IV-21a) fait apparaître deux droites de pentes différentes ( $V_G < 0$ ). Nous déterminons  $\Phi_m = 3,2 \pm 0,15 \text{ eV}$ . Nous avons donc un abaissement de la barrière de 1,1 eV par rapport à la même monocouche ayant subi un dépôt d'aluminium avec le bâti 2 (voir fig. IV-15). Cet effet pourrait être dû à des charges négatives à l'interface Métal-couche organique. La barrière de potentiel est alors déformée localement et permet d'observer un photocourant qui ne rend pas compte de la hauteur de barrière de la monocouche sans charge d'interface. Nous avons réalisé d'autres essais sur les couches organiques C16 et C12 et nous avons obtenu des hauteurs de barrières  $\Phi_n$  se situant entre 3,2 et 3,4 eV avec des métallisations dans le bâti 1. La technique de photoémission est donc très sensible aux impuretés d'interfaces capables de déformer la barrière de potentiel.

Pour tester la validité de ces mesures de hauteur de barrière, nous avons étudié l'interface Or-Couche organique avec une métallisation de type B2 (structures Lot 6-C16-B2-



Or et Lot 7E-C12-B2-Or). Nous avons déterminé une hauteur de barrière  $\Phi_m$  pour C16 et C12 telle que  $\Phi_m=4,7\pm 0,15\text{eV}$  et  $\Phi_m=4,75\pm 0,15\text{eV}$  respectivement (Figure IV-21b). Ces valeurs sont inférieures de 0,1eV au travail de sortie de l'or (4.8eV de travail de sortie<sup>[9]</sup>) et permettent d'évaluer l'affinité électronique de la couche organique à 0,1eV. Dans les deux cas, nous n'avons pas pu déterminer la hauteur de barrière  $\Phi_{BV}$ . Nous constatons toutefois que la hauteur de barrière  $\phi_M$  suit les variations du travail de sortie du métal.

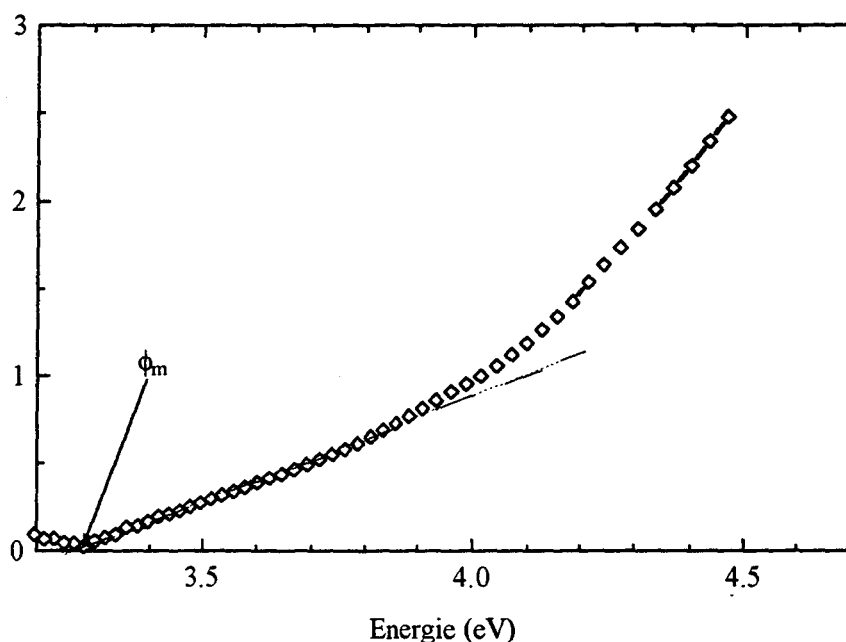


Figure IV-21a : Tracé du photocourant normalisé à la puissance  $\frac{1}{2}$  (Lot 6-C18-B1-Aluminium)

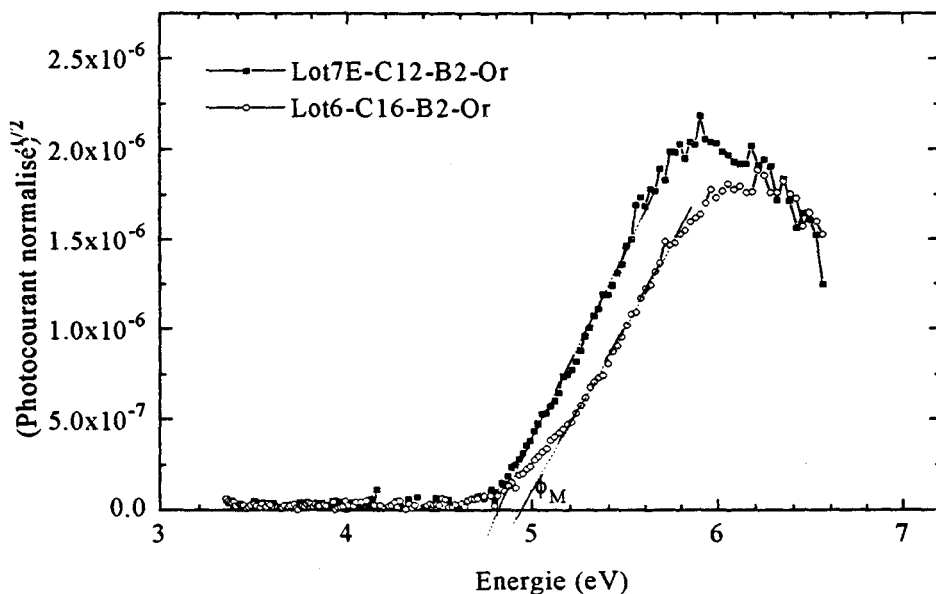


Figure IV-21b : Tracé du photocourant normalisé à la puissance  $\frac{1}{2}$

### 3.4/ Discussion

L'ensemble de ces résultats sur les caractéristiques électriques nous permet de formuler un certain nombre d'hypothèses quant aux mécanismes de conduction à travers des monocouches organiques d'alkyltrichlorosilanes. Nous distinguons l'analyse pour les bonnes ( $J < 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>) et mauvaises ( $J > 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>) caractéristiques électriques.

#### 3.4.1/ Echantillons de bonne qualité électrique

##### 3.4.1a/ Modélisation des densités de courant

Nous faisons l'hypothèse que le courant qui traverse les structures de bonne qualité électrique est de deux types : (i) ohmique à l'origine - en effet, les caractéristiques J-V (Figure IV-11a) à l'origine sont linéaires -, (ii) tunnel - en effet, la densité de courant est indépendante de la température (Figure IV-9). Notons qu'une loi de variation linéaire entre  $\ln(J)$  et  $V^{1/4}$  a été plusieurs fois observée aussi bien pour des monocouches et multicouches de Langmuir<sup>[11,21]</sup>. Nos résultats, au moins pour les tensions les plus faibles (<0,2V pour une monocouche C12), peuvent effectivement s'ajuster par une loi de ce type (Figure IV-22a). Toutefois, cette loi ne correspond à aucun mécanisme physique connu, et nous pensons que le modèle que nous utilisons (Conduction ohmique puis tunnel) est parfaitement apte à rendre compte des observations expérimentales. De plus, les résultats obtenus s'ajustent aussi bien par  $\ln(J)$  en fonction de  $V^{1/2}$  (Figure IV-22b). Nous préférons donc ce modèle (conduction ohmique puis tunnel) qui est étayé par l'ensemble de nos résultats.

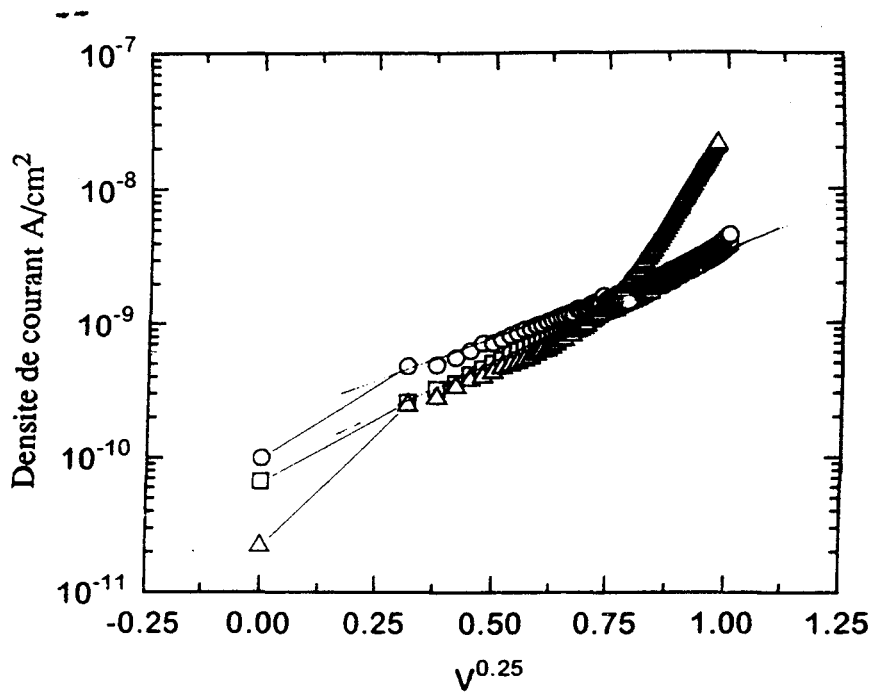


Figure IV-22a :  $\text{Ln}(J)$  en fonction de  $V^{1/4}$  pour les monocouches C12, C16, C18

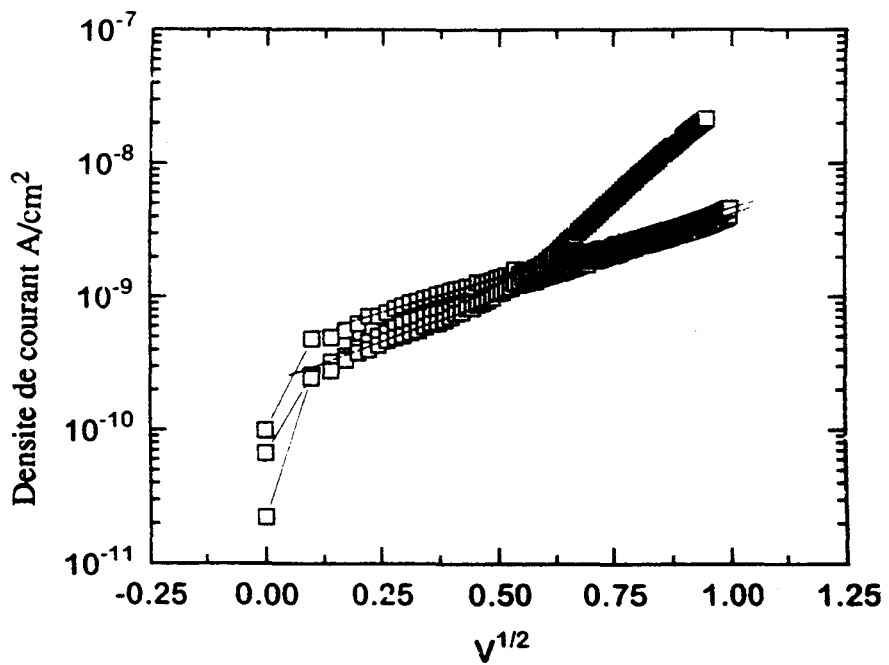


Figure IV-22b :  $\text{Ln}(J)$  en fonction de  $V^{1/2}$  pour les monocouches C12, C16, C18

Nous utilisons les caractéristiques électriques de la figure IV-7 sachant que les densités de courant des échantillons de bonne qualité (50% sur le total) se trouve dans moins d'une demi décade autour de ces caractéristiques.

Pour des tensions comprises entre -0,2 et 0,2 Volt, la caractéristique J-V est ohmique. Dans ce régime, le courant tunnel est négligeable. En effet, nous avons montré que la conductivité  $\sigma$  ne dépend pas de l'épaisseur de la monocouche (Figure IV-11b). Or pour un effet tunnel, nous avons une conductivité tunnel  $\sigma_{\text{tunnel}}$  qui est donnée par

$$\sigma_{\text{tunnel}} = \sigma_0 \cdot \exp(-\alpha\sqrt{\Delta}d) \quad (\text{IV-6})$$

où  $\sigma_0$  et  $\alpha$  sont des constantes<sup>[22]</sup>,  $\Delta$  la hauteur de barrière et  $d$  l'épaisseur de la monocouche étudiée. Si on simule avec une valeur de  $\Delta = \phi_m = 4.5\text{eV}$ , on s'aperçoit (Figure IV-23) que la conductivité tunnel est toujours inférieure à celle que nous mesurons pour les monocouches C12, C16, C18.

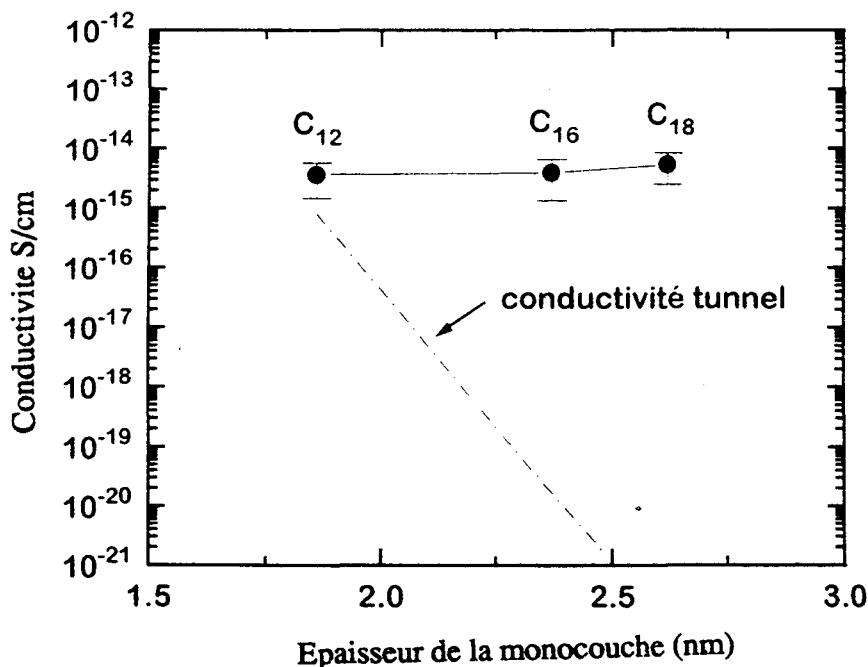


Figure IV-23 : Comparaison de la conductivité à faible champ mesurée pour les monocouches C12, C16, C18 avec la simulation de la conductivité tunnel pure pour ces mêmes monocouches pour une hauteur de barrière de 4.5eV.

Pour des tensions supérieures à 0,5 Volt, le courant de type tunnel devient prédominant. En effet, la théorie de Simmons (cf Chapitre III) prévoit un abaissement de la barrière de ( $\Delta$ ) à

( $\Delta$ -eV/2). Nous avons donc ajusté un modèle théorique du type  $J=J_{ohmique}+J_{tunnel}$  sur les caractéristiques J-V expérimentales. Pour la zone ohmique, nous en déduisons une résistance intrinsèque (dépendant du matériau et des impuretés piégées dans la monocouche) de l'échantillon pour les couches C18, C16, C12 estimée respectivement à 115, 198, 370  $M\Omega.cm^2$ . Ces valeurs doivent être calculées pour chaque échantillon sachant que la quantité d'impuretés piégées peut varier d'un échantillon à l'autre.

Pour des tensions négatives, les électrons vont de l'électrode métallique vers le semi-conducteur. Nous choisissons donc  $\Phi_m$  comme hauteur de barrière. Par contre pour des tensions positives, les électrons vont de l'électrode semi-conducteur vers le métal et nous prenons  $\phi_{BC}$  comme hauteur de barrière. Le seul paramètre ajustable dans la simulation est la masse effective  $m^*$ .

Nous présentons en Figure IV-24, IV-25, IV-26 le résultat des simulations pour les couches C18, C16, C12. Pour les simulations, nous avons utilisé une valeur de l'épaisseur en prenant comme longueur de la molécule une moyenne entre le résultat d'un modèle moléculaire<sup>[23]</sup> -où la longueur d'une liaison C—C est de 1,59Å, la longueur d'une liaison C—H est de 1,09Å et la longueur d'une liaison Si—CH<sub>2</sub> est de 1,87 Å - et les résultats de G. Whitesides<sup>[24]</sup> où la longueur de la monocouche est donnée par  $(1,26n+4,78)$  Å avec n représentant le nombre de groupe méthylène. Lors des simulations,  $\phi_m$  et  $\phi_{BC}$  sont en eV, d est en Å, G est en  $S/cm^2$ .

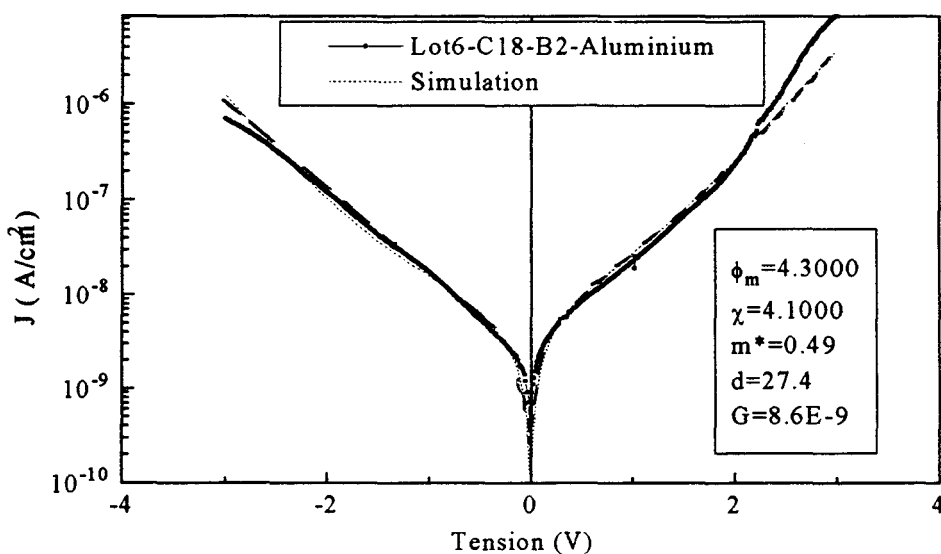


Figure IV-24 : Simulation de la densité de courant (Modèle Tunnel + Ohmique) pour la structure Lot 6-C18-B2-Aluminium

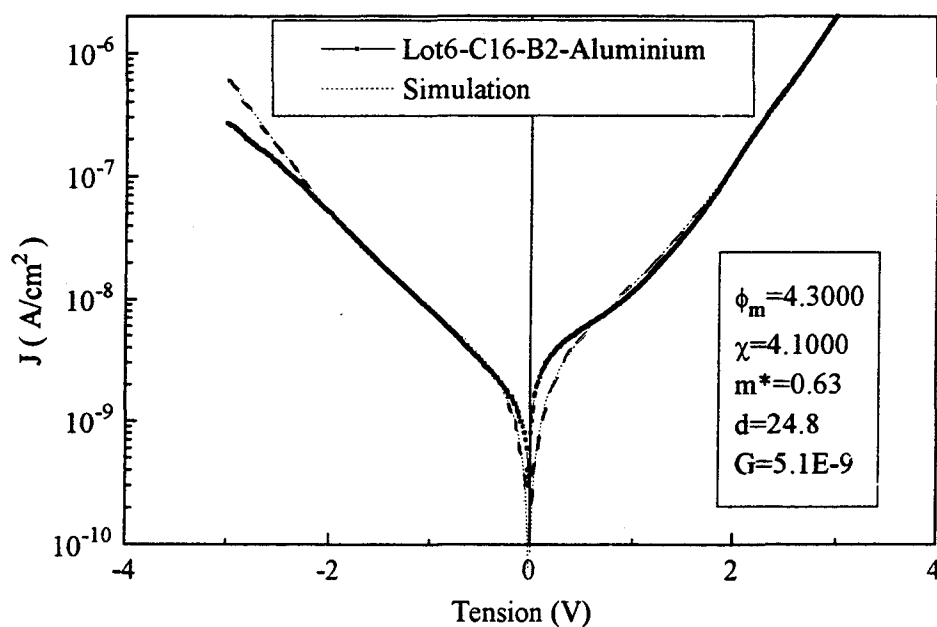


Figure IV-25 : Simulation de la densité de courant (Modèle Tunnel + Ohmique) pour la structure Lot 6-C16-B2-Aluminium

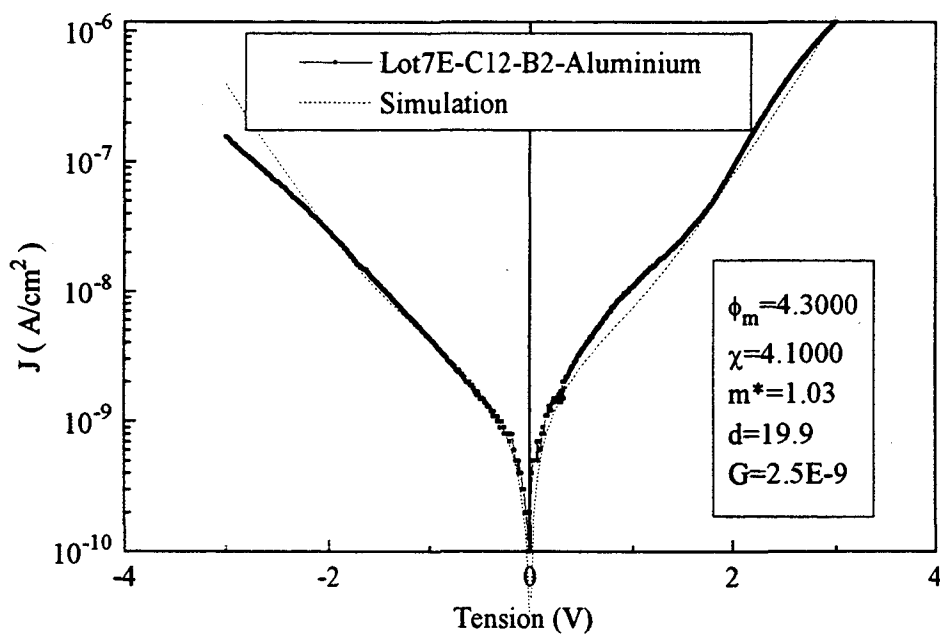


Figure IV-26 : Simulation de la densité de courant (Modèle Tunnel + Ohmique) pour la structure Lot 7E-C12-B2-Aluminium

Nous constatons au travers de ces simulations que la masse effective évolue en fonction de la longueur de la chaîne. Pour une longueur de chaîne de 27,4 Å, la masse effective est proche de  $\frac{1}{2}$ , ce qui est une valeur couramment rencontrée pour un film de silice. Elle vaut 1 pour une chaîne C12.

### 3.4.1b/ Energies de barrières, bande interdite

Si l'on considère une chaîne infinie de  $\text{CH}_2$ , on se trouve alors dans le cas bulk et la densité d'état en bande de conduction a pour enveloppe  $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot k^2$ . La théorie de la masse effective est correcte et l'on trouve en moyenne  $m^*=0,5m_0$ . Nous proposons maintenant de raisonner sur un modèle moléculaire linéaire du type  $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$  pour modéliser une structure semiconducteur-isolant-semiconducteur. Dans ce cas, les niveaux d'énergies sont discrets. Le calcul du coefficient de transmission T pour aller du silicium de gauche vers le silicium de droite montre que c'est  $m_0$  qui intervient dans l'expression de T (ici  $m^*=m_0$ )<sup>[25]</sup>.

Dans le cas de C18 et C12, nous sommes bien sûr entre ces deux limites. Trouver  $m^*=0,5m_0$  pour C18 signifierait que les niveaux d'énergies sont assez proches les uns des autres. Trouver  $m^*=m_0$  pour C12 signifierait que les écarts entre deux niveaux consécutifs sont beaucoup plus importants que pour C18 pour se rapprocher du cas moléculaire.

Nous avons comparé nos mesures des énergies de barrière  $\phi_{BC}$  et  $\phi_{BV}$  et les bandes interdites des monocouches d'alkyltrichlorosilane avec un calcul théorique<sup>[25]</sup>. L'interface est modélisée très schématiquement par un "slab" de silicium (15 plans de silicium) et un "slab" de carbone raccordés l'un et l'autre par une liaison covalente. La méthode de calcul utilisée est la méthode des liaisons fortes. Le choix du jeu de paramètres pour décrire les interactions est très important. Les paramètres choisis sont ceux de Roberston<sup>[26]</sup>. Les énergies de barrières sont obtenues en calculant la densité d'états dans le silicium (Figure IV-27) et dans la couche de chaîne carbonée (Figure IV-28). Les résultats du calcul en fonction du nombre de carbones dans la chaîne sont présentés dans le tableau IV-6.

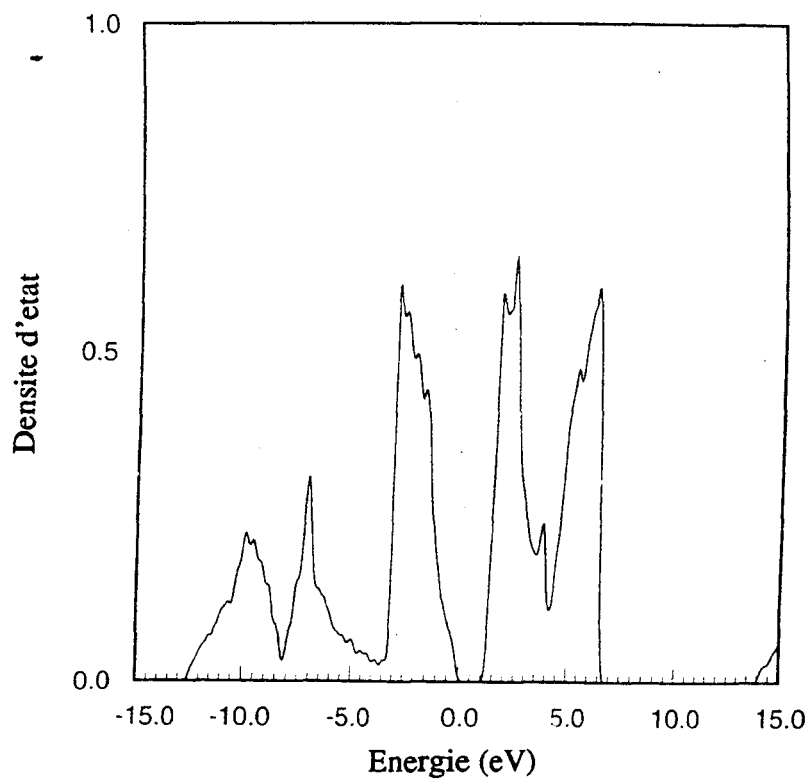


Figure IV-27 : Calcul de la densité d'états dans le silicium en fonction de l'énergie<sup>[25]</sup>

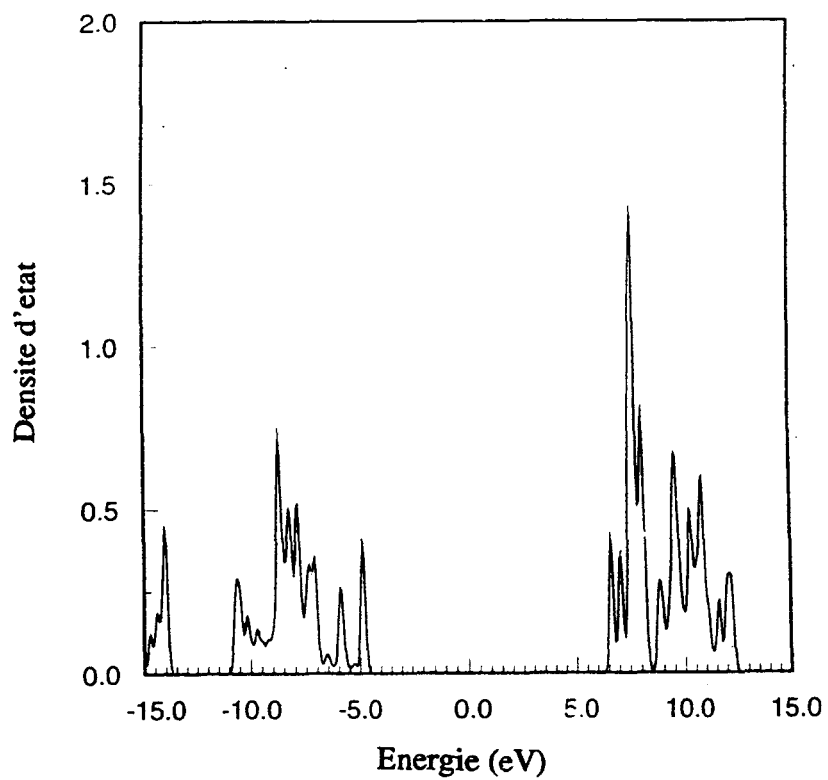


Figure IV-28 : Calcul de la densité d'états dans la chaîne carbonée en fonction de l'énergie<sup>[25]</sup>



Nombre de carbone	6	10	18
Bande interdite	12,6	11,8	11,3
<b>HOMO-LUMO (eV)</b>			
$\Delta_{BC}$ (eV)	5,8	5,5	5,4
$\Delta_{BV}$ (eV)	5,7	5,2	4,8

Tableau IV-6 : Simulations des différences entre bande de conduction et de valence entre silicium et chaîne carbonée en fonction du nombre de carbone.

Entre 10 et 18 atomes de carbone,  $\Delta_{BC}$  ne varie pratiquement pas ( $<0,1\text{eV}$ ) mais  $\Delta_{BV}$  varie de  $0,4\text{eV}$ . Le gap augmente quand la longueur de la chaîne diminue. Ces tendances sont en accord avec celles observées pour les résultats expérimentaux. La valeur du gap théorique pour 18 et 10 carbones est estimée à  $11,3\pm 1\text{eV}$  et  $11,8\pm 1\text{eV}$  respectivement, à comparer aux valeurs expérimentales de  $9,3\pm 0,3\text{eV}$  et  $9,7\pm 0,4\text{eV}$  respectivement. Compte tenu des marges d'erreur, nous obtenons un bon accord sur la valeur du gap de la molécule en fonction du nombre de carbones. Signalons également que le gap mesuré par photoconductivité sur du polyéthylène massif est  $8.8\text{eV}^{[27]}$ , qui est en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Par contre, dans l'absolu, la valeur de  $\Delta_{BC}$  est supérieure de plus de  $1\text{eV}$  à la valeur expérimentale  $\Phi_{BC}$  qui est de  $4,1\pm 0,15\text{eV}$ . Il est alors nécessaire de revenir sur les approximations faites lors de la simulation. Nous avons omis la couche d'oxygène qui existe entre le silicium et la monocouche. L'oxygène est plus électronégatif que le silicium et le carbone, ce qui permet un transfert de charges entre l'oxygène et le silicium d'une part, et entre l'oxygène et le carbone d'autre part. Nous avons aussi deux dipôles à l'interface qui sont Si—O et O—C. La prise en compte de ces dipôles dans le calcul aura pour effet de translater vers les énergies négatives les niveaux d'énergies de la chaîne carbonée. Dans ce cas,  $\Delta_{BC}$  diminue et  $\Delta_{BV}$  augmente.

Ce qu'il faut retenir de cette simulation est que les tendances observées, les gaps mesurés expérimentalement sont en bon accord avec la théorie. Les valeurs absolues théoriques des hauteurs de barrière nécessitent un modèle plus complet.

### 3.4.1/ Conclusion

Le modèle que nous avons présenté ici rend bien compte des caractéristiques expérimentales obtenues. D'autres effets peuvent intervenir également pour modifier la conductivité à travers les monocouches comme la polarisabilité des molécules dans le champ électrique, la formation de polaron, l'effet tunnel résonant par des impuretés<sup>[28]</sup>.

### 3.4.2/ Echantillons de mauvaise qualité électrique

Nous savons, d'après des études en microscopie à champ proche (AFM cf. chapitre II), que la croissance de la monocouche se fait par îlots. Il se pose alors le problème du raccordement de ces îlots. Si un îlot croît avec des molécules inclinées de  $+10^\circ$  et l'autre de  $-10^\circ$  par rapport à la normale au substrat<sup>B</sup>, il y aura un trou en forme de "V" au raccordement des deux domaines. Lorsque le métal s'introduit dans ce micro-trou, il forme un micro-contact Métal-Silicium (contact Schottky) de surface  $S_1^*$ . D'autre part, il existe à la surface de la plaquette de silicium un certain nombre d'impuretés qui peuvent gêner le processus de silanisation. Autour de ces impuretés, le film organique est de mauvaise qualité ou inexistant (en effet, une impureté a tendance à chasser l'eau autour d'elle et à empêcher une bonne silanisation). Lorsque le métal recouvre ces impuretés, il y a formation d'un contact Schottky de surface  $S_2^*$ .

Nous faisons l'hypothèse<sup>[12]</sup> que les densités de courant importantes sont dues à des micro-contacts Schottky de surface  $S^*$  où  $S^*$  est la somme de  $S_1^*$  et de  $S_2^*$  (Figure IV-29).

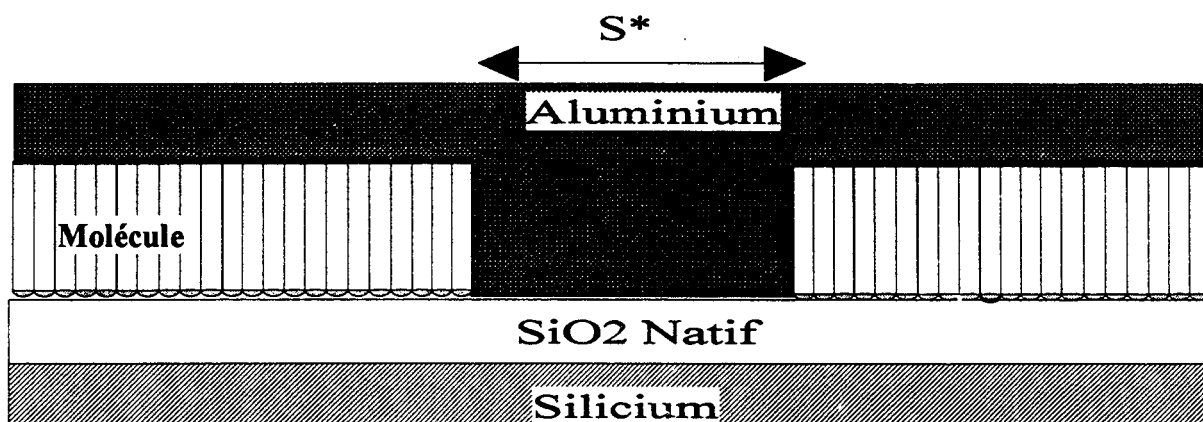


Figure IV-29 : Micro-contact Schottky de surface  $S^*$  dans une monocouche

<sup>B</sup> Une étude détaillée par spectroscopie infrarouge de couche de n-alkylsilanes sur silicium oxydé montre que les molécules sont très légèrement inclinées ( $10^\circ$ ) par rapport à la normale [ref 13 du chapitre III].

Pour déterminer cette valeur  $S^*$ , nous mesurons la caractéristique densité de courant-tension  $J_{\text{schottky}}$  d'un échantillon sans monocouche (Echantillon SCH1). Le rapport de la densité de courant avec la monocouche  $J_{\text{monocouche}}$  sur la densité de courant sans monocouche  $J_{\text{schottky}}$  donne  $S^*$  sur  $S$  où  $S$  est la surface unitaire ( $1 \text{ cm}^2$ ). Nous avons choisi la structure Lot 6-C16-B2-Aluminium et sélectionné dans les mauvaises courbes ( $J > 10^{-7} \text{ A/cm}^2 @ 1\text{V}$ ) la pire et la meilleure (Figure IV-30). Nous trouvons une valeur de  $S^*/S$  comprise entre  $5 \times 10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-7}$ .

Lorsque les caractéristiques sont de bonne qualité ( $J < 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ), nous avons donc une densité de micro-trous inférieure au dixième de million ( $S^*/S < 5 \times 10^{-7}$ ). Cela revient à dire qu'il manque moins de 25000 molécules sur 50 milliards sur une surface de  $10^{-4} \text{ cm}^2$ . Cette faible quantité de défauts explique alors les très bonnes propriétés isolantes des monocouches.

Dans le pire cas,  $S^*/S \approx 5 \times 10^{-3}$  représenterait 100 trous de dimension  $70\text{nm} \times 70\text{nm}$  pour une surface échantillon de  $10^{-4} \text{ cm}^2$ . Cette densité ( $10^4$  micro-trous/ $\text{mm}^2$ ) est similaire à celle observée dans des films de Langmuir d'acide gras arachidique (C20)<sup>[27,29]</sup>.

Cette méthode donne un ordre de grandeur des trous dans une monocouche greffée. Il est raisonnable d'être prudent sur la valeur absolue de  $S^*$ , sachant qu'un contact Schottky est très sensible aux impuretés présentes à l'interface (en particulier, la forme de la caractéristique J-V sera modifiée<sup>[30]</sup>). Nous pensons qu'à l'interface des domaines, il y a beaucoup plus d'impuretés que sur une plaquette de silicium vierge car, lors de la croissance, les îlots ont tendance à repousser les petites impuretés vers les bords. C'est sans doute pourquoi il existe une différence dans la forme des caractéristiques J-V entre la simulation et la réponse expérimentale.

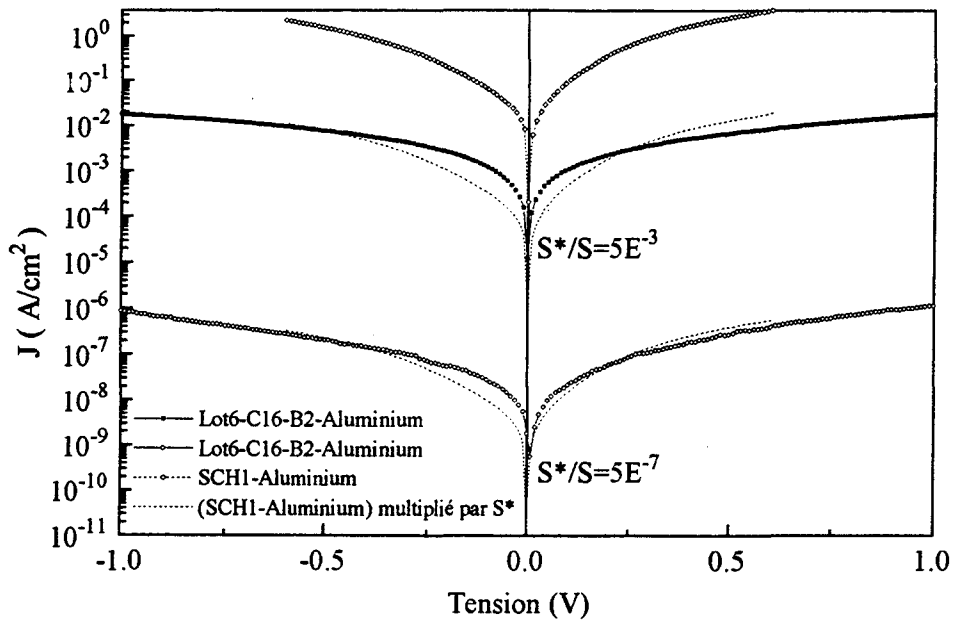


Figure IV-30 : Simulation de micro contacts Schottky de surface  $S^*$

#### **4/ Monocouche désordonnée C12 dont le $\gamma_c > 20,5$ mN/m**

Au cours de ce travail, nous avons plusieurs fois mentionné la relation entre la structure moléculaire dans la monocouche (ordre et désordre) et les propriétés électriques (influence du dépôt de métal, présence de micro-trous). Afin de mettre en évidence cette relation, nous avons volontairement réalisé des films organiques désordonnés dont la tension de surface est supérieure à 20,5 mN/m. Nous avons réalisé cette étude sur la chaîne C12 avec trois tensions de surface différentes : 22,7 (Lot 7B), 21,8 (Lot 7D), 20,5 (Lot 7E).

##### **4.1/ Conductivité**

La figure IV-31 présente la répartition des conductivités à l'origine mesurées sur des échantillons présentant différentes tensions de surface. Nous constatons que pour une tension de surface de l'ordre de 22,7 mN/m (ce qui correspond du point de vue structural à une couche désordonnée dont les molécules sont fortement inclinées par rapport à la normale au substrat), la conductivité à l'origine a une distribution très large ( $10^{-9}$  à  $10^{-14}$  S/cm) et n'atteint jamais  $10^{-15}$  S/cm.

Par contre, la réduction de la tension de surface ( 21,8 mN/m ) a pour effet de réduire la distribution de la conductivité mais ne permet pas à cette dernière de franchir significativement le seuil des  $10^{-15}$  S/cm. Une tension de surface proche de 20,5 mN/m permet d'obtenir plus de 60% d'échantillons avec une conductivité à l'origine inférieure à  $10^{-15}$  S/cm.

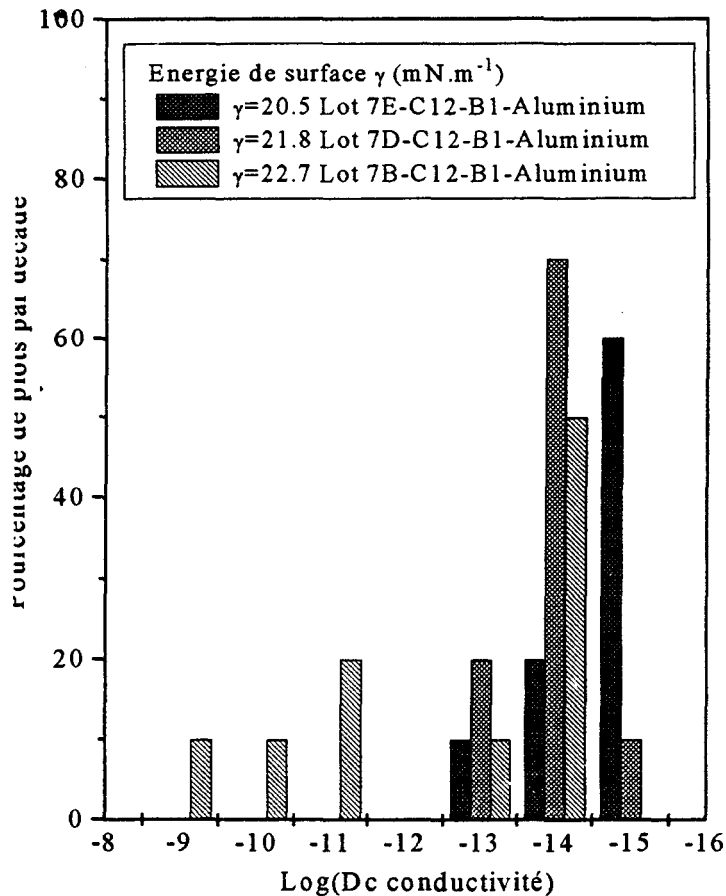


Figure IV-31 Conductivité à l'origine pour différentes tension de surface du film organique

#### 4.2/ Hauteur de barrière

Les courbes de photocourant sont déplacées vers les basses énergies quand la tension de surface de la monocouche augmente. La figure IV-32 illustre ce phénomène et permet d'en déduire les hauteurs de barrière  $\Phi_m$  et  $\Phi_{BV}$ . Pour une monocouche présentant une tension de surface de 22,7 mN/m,  $\Phi_m=3,1\pm0,15\text{eV}$  et  $\Phi_{BV}=2,8\pm0,15\text{eV}$ . Lorsque la tension de surface diminue (21,8mN/m),  $\Phi_m$  évolue très peu ( $\Phi_m=3,4\pm0,15\text{eV}$ ) alors que  $\Phi_{BV}$  augmente significativement de 0,6eV. Pour une tension de surface de 20,5mN/m, nous retrouvons les mêmes valeurs que précédemment, soit  $\Phi_m=4,5\pm0,15\text{eV}$  et  $\Phi_{BV}=4,5\pm0,15\text{eV}$ . Nous montrons ainsi qu'il existe une corrélation très claire entre la qualité structurale de la monocouche et la bande interdite de la monocouche prise en sandwich entre le silicium et le métal. Elle décroît

quand la tension de surface augmente (7eV @ 22,7mN/m - 7,9eV @ 21,8mN/m - 10.1eV @ 20,5 mN/m) , soit quand le désordre dans la monocouche croît.

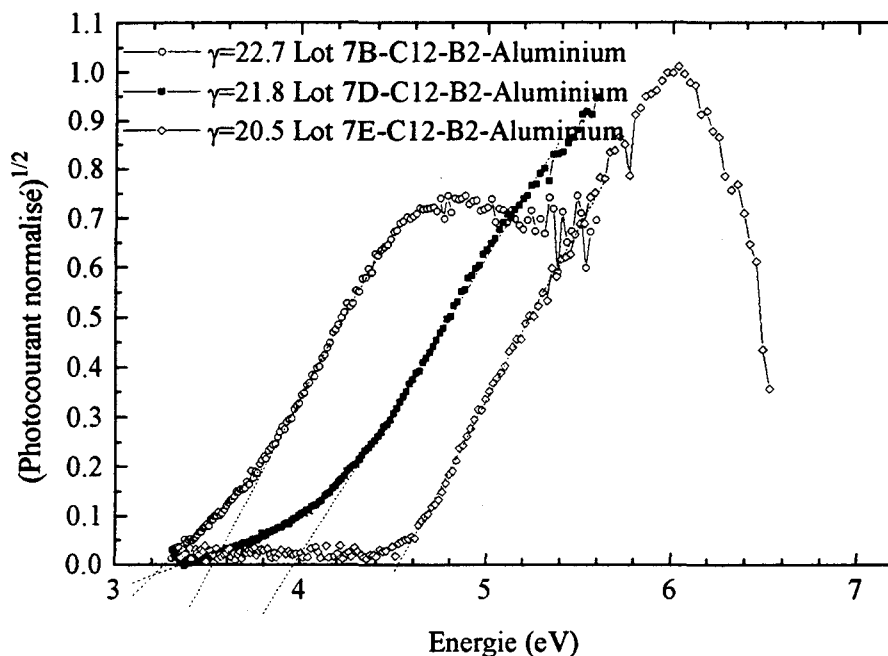


Figure IV-32 Photocourant normalisé pour différentes tension de surface du film organique C12.

L'hypothèse que nous formulons est que le désordre rend les monocouches moins denses et donc augmente le volume libre entre les molécules. De ce fait, la pénétration du métal est plus importante, ce qui augmente la densité des micro-filaments métalliques provoquant alors un abaissement de la hauteur de barrière effective et augmente ainsi les courants de fuite.

#### 4.3/ Discussion

L'ensemble des résultats (ceux de cette étude + ceux de la littérature) sur la conductivité à l'origine est présenté en Figure IV-33. Nous obtenons des valeurs similaires à la littérature pour des monocouches C18 avec un bon  $\gamma_c$  et il faut dégrader la valeur de  $\gamma_c$  pour les monocouches C12 afin d'obtenir des conductivités équivalentes à la littérature. Pourquoi?

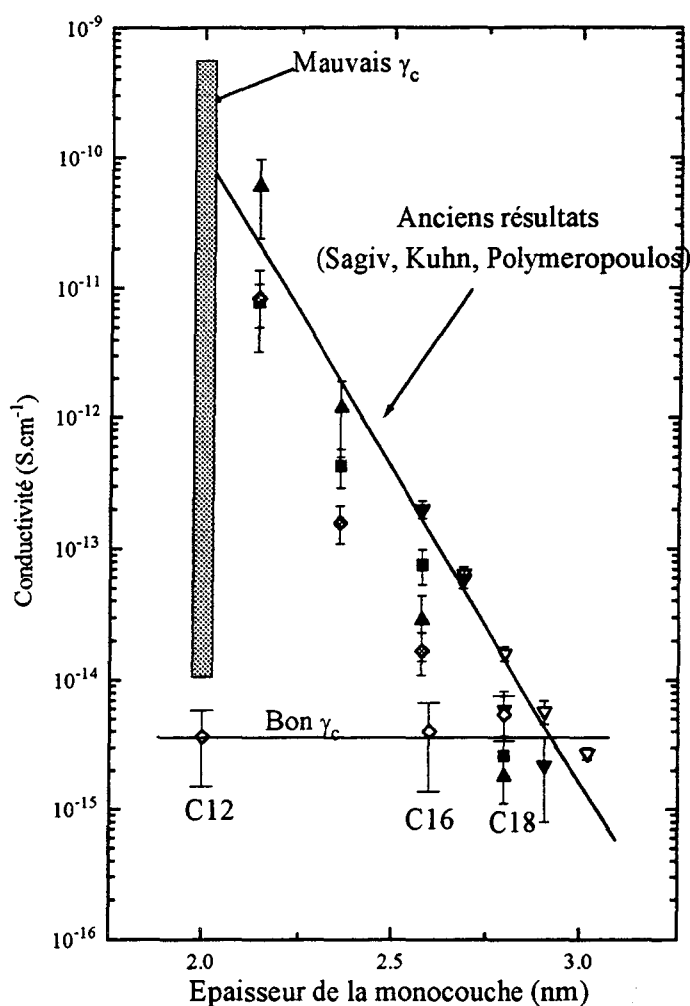


Figure IV-33 : Compilation des résultats sur les conductivités à l'origine à partir des résultats de notre étude et de la littérature<sup>[1,2,6]</sup>.

En regardant les conditions de préparation des monocouches (Figure IV-34), on s'aperçoit que la température ne bouge pas dans les expériences de Sagiv, Kuhn ou Polymeropoulos (réalisation à température ambiante). Pour des chaînes longues (C18 et plus), les expériences faites dans cette étude et dans les anciens travaux sont réalisées à  $T < T_c$ . Dans ce cas, la monocouche est bien ordonnée et les propriétés isolantes sont bonnes. Par contre, pour des chaînes courtes (C16 et moins), les expériences faites par le passé ont été réalisées au-dessus de  $T_c$ . Comme nous l'avons montré dans le paragraphe 4.2, les structures réalisées au-dessus du seuil de la température critique définie par Brzoska (Cf Chapitre III) sont désordonnées.



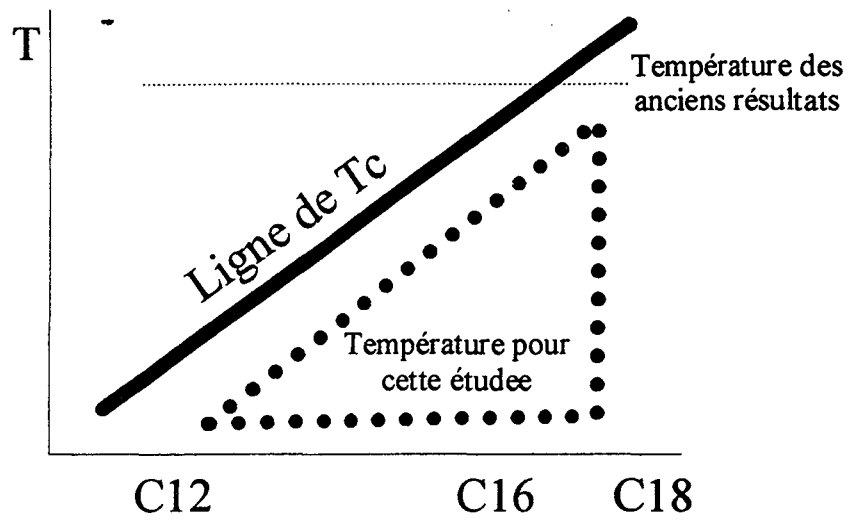


Figure IV-34 : Condition de réalisation des monocouches en fonction de la température

Le contrôle de la température de silanisation nous a permis, contrairement aux travaux antérieurs où celle-ci était constante, de réaliser des structures à chaînes courtes (C12) avec d'excellentes propriétés isolantes.

## **5/ Conclusion**

En nous basant sur une technique de silanisation bien contrôlée, nous avons montré que:

i) Les monocouches organiques auto-assemblées présentent des énergies de barrière, des bandes interdites très élevées, proches de la limite théorique.

ii) A bas champ électrique, la conductivité tunnel à travers les monocouches organiques auto-assemblées est complètement supprimée, et est constante en fonction de l'épaisseur de la monocouche organique.

iii) La conductivité tunnel n'apparaît que pour des champs électriques plus importants. La conduction a été correctement modélisée par un régime ohmique (à faible champ électrique) + un régime tunnel direct (à plus fort champ).

iv) Il existe clairement une corrélation entre qualité structurale de la monocouche organique auto-assemblée et les propriétés électriques (plus de désordre implique des conductivités, des densités de courant plus importantes et des hauteurs de barrière plus faibles).

v) Ces résultats améliorent de 4-5 décades les propriétés isolantes d'une monocouche organique dans le cas des chaînes les plus courtes (C12).

Toutefois certains points restent à améliorer et à étudier:

i) Améliorer le rendement pour les bons  $\gamma_c$  (actuellement 30% des échantillons sont mauvais. Améliorer le procédé d'évaporation du métal afin qu'il soit plus « doux » (par exemple, assurer une très faible vitesse de dépôt en intercalant un « shopper » rotatif entre le creuset et l'échantillon).

ii) Théorie et modélisation plus détaillées de l'évolution de  $m^*$  en fonction de la longueur de la monocouche organique (influence du dipôle Si—O ou O—C). Mesure de  $m^*$  par la méthode des oscillations quantiques (méthode mise au point pour les films de silice très minces inférieurs à 5nm<sup>[31]</sup>).

## RÉFÉRENCES DU CHAPITRE IV

- [1] : E.E. Polymeropoulos, *J. Appl. Phys.* **48**, 2404 (1977)
- [2] : E.E. Polymeropoulos et J. Sagiv, *J. Chem. Phys.* **69**, 1836 (1978)
- [3] : J. Tanguy, *Thin Solid Films* **13**, 33 (1972)
- [4] : G.G. Roberts, *Langmuir-Blodgett films*, Plenum, New-York (1990)
- [5] : J.L. Miles, H.O. Mc Mahon, *J. Appl. Phys.* **32**, 1176 (1961)
- [6] : B. Mann et H.Khun, *J. Appl. Phys.* **42**, 4398 (1971)
- [7] : A. Haran, D.H. Woldeck, R. Naaman, E. Moons et D. Cahan, *Science* **263**, 948 (1994)
- [8] : P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, M. Garet, et F. Rondelez, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2256 (1993)
- [9] : *Instability in Silicon Devices*, Vol.1 & 2, Ed. G. Barbottin et A. Vapaille, North-Holland, Amsterdam (1986)
- [10] : E.P. Honig, *Thin Solid Films.* **33**, 231 (1978)  
M.A. Carlem et R.M. Hill, *Thin Solid Films* **51**, 363 (1978)  
G.G. Roberts, P.S. Vincett, W.A. Barlow, *J. Phys. Chem.* **11**, 2077 (1978)
- [11] : R.H. Tredgold et C.S. Winter, *J. Phys. D* **15**, L55 (1982)  
R.H. Tredgold et C.S. Winter, *J. Phys. D* **14**, L185 (1981)
- [12] : N.R. Couch, C.M. Montgomery et R. Jones, *Thin Solid Films* **135**, 173 (1986)  
N.S. Geddes, J.R. Sambles, D.J. Jarvis, N.R. Couch in « *Molecular Electronic Devices* », Ed. R.E. Siatkowski, M. Wohltjan, F.L. Carter Elsevier (1988)  
N.Gemma, K. Mizushima, A.Miara et M. Azuma, *Synth. Metals* **18**, 809 (1987)
- [13] : J.B. Brzoska, N. Shahidzadeh et F.Rondelez, *Nature* **360**, 719 (1995)
- [14] : D.R. Jung et A.W. Czanderna, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **19**, 1 (1994)
- [15] : E. Bergignat, A. Gagnaire, G. Hollinger, résultats non publiés

- 
- [16 ] : E.H. Nicollian et J.R. Brews, MOS Physics and Technology, Wiley (1982)
- [17 ] : D.J. Di Maria, E. Lartier, D. Arnold, J. Appl. Phys. **73**, 3367 (1993)
- [18 ] : D.J. Di Maria, J. Appl. Phys. **68**, 3004 (1996)
- [19 ] : A. Barraud et A. Rosilio, Thin Solid Films **31**, 243 (1976)
- [20 ] : S. Horigucki, H. Yoshino, J. Appl. Phys. **58**, 1597 (1985)
- [21 ] : N.J. Geddes, J.R. Sambles, W.G. Parker, N.R. Couch, D.J. Jarvis, J. Phys. D **23**, 95 (1995)
- T.M. Ginnai, D.P. Oxley, R.G. Pritchard, Thin Solid Films **68**, 241 (1980)
- [22 ] :  $\alpha = 2 \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar} = 1,018 \text{Å}^{-1} \text{eV}^{-1/2}$  en prenant  $m^*=m_0$  et  $\sigma_0$  estimé à 92S/cm à partir des lois de variation Ln( $\sigma$ )-d données dans la littérature (Ref 2,6).
- [23 ] : Handbook of Chemistry and Physics 74th edition, D.R. Line Ed, CRC Press Boca-Raton (1993)
- [24 ] : S.R. Wasserman, Y.T. Tao et G.M. Whitesides, Langmuir **5**, 1074 (1989)
- [25 ] : G. Allan et C. Delerue, Communication privée
- [26 ] : J. Roberston, Philosophical Magazine B **66**, 615 (1992)
- [27 ] : K.J. Less et E.G. Wilson, J. Phys. C **6**, 3110 (1973)
- [28 ] : K.H. Gundlach, J. Kadlec, Chem. Phys. Lett. **25**, 293 (1974)
- [29 ] : H. Matsuda, K. Sakai, H. Kawada, K. Egudri, T. Nakagioni, J. Mol. Electronics **5**, 107 (1989)
- [30 ] : E.H. Rhoderick, Metal-Semiconductor contacts, Clarendon Press, Oxford (1978)
- [31 ] : G.P. Petersson, C.M. Svensson, J. Maserjian, Solid State Electron. **18**, 996 (1974)
- S. Zafar, K.A. Conrad, Q. Liu, E.A. Irene, G. Hames, R. Kuehn, J.J. Wortman, Appl. Phys. Lett. **67**, 1031 (1995)

## CONCLUSION

Le but de ce travail était d'étudier les propriétés isolantes de monocouches d'alkyltrichlorosilanes auto-assemblées sur un substrat de silicium.

Nous avons tout d'abord réalisé des structures silicium-monocouches d'alkyltrichlorosilanes-métal en utilisant la méthode de silanisation décrite au chapitre III où l'élément clé est que la température de silanisation ne doit pas dépasser une température critique appelée  $T_c$ . Nous avons ensuite étudié les propriétés électriques de cette structure en mesurant les caractéristiques courant-tension, capacité-tension et en déterminant les hauteurs de barrière. Nous avons proposé un modèle de conduction du type ohmique à faible champs électrique puis tunnel à fort champs électrique qui rend bien compte des résultats expérimentaux. Nous avons établi une corrélation évidente entre la qualité structurale des monocouches et leurs propriétés isolantes. Enfin nous avons déterminé de façon expérimentale la bande interdite des molécules C12, C16 et C18 que nous avons validée par un modèle théorique.

Ces résultats sont la première justification quantitative de l'intuition des travaux antérieurs (Tanguy, Barraud, Mann et Kuhn, Sagiv et Polymeropoulos) qu'une monocouche organique même extrêmement mince (de l'ordre de 2nm) peut constituer un film isolant de très bonne qualité, pourvu que l'on parvienne à contrôler son architecture à l'échelle moléculaire.

Au niveau des applications potentielles comme isolant très mince, ces monocouches d'alkyltrichlorosilanes auto-assemblées pourraient remplacer la silice en dessous de 4 nm d'épaisseur, valeur pour laquelle la silice présente des qualités isolantes insuffisantes pour la réalisations de transistors MOS submicroniques.

## ANNEXE

### **Publications associées à ces travaux :**

C.Boulas, J.V. Davidovits, F. Rondelez et D. Vuillaume, *Microelectron. Eng.* **28**, 217 (1995)

C.Boulas, J.V. Davidovits, F. Rondelez et D. Vuillaume, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4797 (1996)

C.Boulas, J.V. Davidovits, J. Collet, F. Rondelez et D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1646 (1996)



ELSEVIER

Microelectronic Engineering 28 (1995) 217-220

---

---

MICROELECTRONIC  
ENGINEERING

---

---

## Ultra-low conductivity through insulating self-assembled organic monolayers

*C. Boulas<sup>(1)</sup>, J.V. Davidovits<sup>(2)</sup>, F. Rondelez<sup>(2)</sup> & D. Vuillaume<sup>(1)\*</sup>*

(1) Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord (IEMN), (UMR du CNRS), ISEN, Department of Physics, Domaine Universitaire et Scientifique, BP 69, F-59652 cedex, Villeneuve d'Ascq, France.

(2) Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces et Interfaces, Institut Curie, URA 1379 du CNRS, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 cedex 5, Paris, France.

We demonstrate that monolayers made of organic molecules (long chain hydrocarbons) as thin as to 1.9 nm form high performance electrically insulating barriers. Leakage current densities of the order of  $10^{-8}$  to  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> have been obtained. The energy barrier height to electron is so high (3.6 eV) that the tunnelling current through these monolayers is negligible. These properties put such ultra-thin organic monolayers on a par with 4 to 5 nm thick silicon dioxide, and enable us to envision possible applications in sub-0.1  $\mu$ m channel length MISFET devices.

### 1. INTRODUCTION

It is well accepted that a 3 nm thick SiO<sub>2</sub> film is the ultimate thickness limit for use in sub-0.1  $\mu$ m MOSFET's. Below this limit, tunnelling current can no longer be neglected. For instance, typical current densities of  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> are measured through a 3 nm thick oxide at a gate voltage as low as 1 V [1]. Pushing this limit towards thinnest insulating films is an important challenge. Extending our preliminary work [2], we report on electrical behavior of organic insulating films of thickness down to 1.9 nm which have leakage currents of  $\sim 10^{-8}$  to  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> for a gate voltage of 1 V [3,4]. We also demonstrate [3,4] that this reduced leakage current is due to an energy barrier height to electron of  $\Delta = 3.6 \pm 0.1$  eV which is much larger than the 0.5-3 eV generally reported for SiO<sub>2</sub> films in the same thickness range. When compared with previous attempts to use organic monolayers (OML's) as insulating films at a nanometer scale, the present films are also better by 4 decades [4]. These results are due to two key improvements in the fabrication process [5,6].

---

\* To whom the correspondence should be addressed. This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) under the ULTIMATECH research program.

## 2. SAMPLE PREPARATION

The films have been fabricated by a self-assembly technique [7]. The self-assembled monolayers (SAM's) consists of a close packed arrangement of long chain hydrocarbon molecules deposited from an organic solution onto a silicon substrate [5]. We have used degenerated n-type silicon wafers, heavily doped ( $>10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). They are naturally covered with a 1 nm thick layer of silicon oxide (measured by X-ray photoemission spectroscopy and ellipsometry) [8]. This provides a dense array ( $\sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) of reactive hydroxyl groups (OH) which are natural grafting sites for trichlorosilane molecules ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SiCl}_3$ , with  $n=12$  to 18) dissolved at low concentrations ( $10^{-2}$ - $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) in an inert organic solvent. Extensive wet cleaning with organic and aqueous chemicals and dry cleaning by combining ultraviolet irradiation and ozone atmosphere is performed before starting the silanization process (i.e. the chemical grafting of trichlorosilane molecules). These carefully cleaned silicon substrates are then dipped into the solution which has been freshly prepared. Typical reaction times are 60-90 minutes. This silanization process leads to well-ordered SAM's with the molecules in their all-trans conformation and their long chain axis oriented roughly perpendicular to the solid substrate [5]. Two important parameters control the reaction to insure good deposition. First, the temperature of the reactive bath has to be maintained below a critical temperature [5]. Second, the substrate to be covered has to be pre-hydrated with a molecularly thin layer of water [6]. The respect of these two criteria have allowed us to obtain the reported results [3,4]. Grazing incidence X-ray diffraction measurements [9] show that such SAM's are highly compact, with a surface density of about  $4\text{-}5 \times 10^{14} \text{ molecules/cm}^2$ . It corresponds to full monolayer coverage since each molecule has a cross-section of  $20 \text{ \AA}$  at close packing. Ellipsometric measurements [10] show that these SAM's have a thickness corresponding to the extended chain length of the molecule. Depending on the number of carbons atom from 12 to 18 in the hydrocarbon chains, the thickness ranges from 1.9 to 2.6 nm ( $\pm 0.2 \text{ nm}$ ), respectively. Finally, atomic force microscope measurements show that these films are free of pinholes [11].

Aluminium dots ( $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ) have been evaporated through a shadow mask on these alkyl-trichlorosilane modified silicon substrates, using an ultra-high vacuum evaporating system. The heating of the sample during the evaporation was less than about  $50^\circ\text{C}$  so it did not create damage to the silane molecules. A thermal stability up to  $450^\circ\text{C}$  has been reported for these SAM's [2].

## 3. ELECTRICAL PROPERTIES

Figure 1 shows that the leakage current in the OML's is independent of the monolayer thickness and stays at an ultra-low level (here  $10^{-7}$  to  $10^{-8} \text{ A/cm}^2$  for an average field of  $4 \text{ MV/cm}$  across the insulator) even for monolayers as thin as 1.9 nm. By contrast, when the OML is not present (i.e. when Al dots are evaporated on the bare native oxide), Schottky contacts are measured on the degenerated Si substrate and the current rises up to  $\sim 1 \text{ A/cm}^2$ . Since for a 1 nm thick  $\text{SiO}_2$ , the energy barrier height is low ( $< 1 \text{ eV}$ ) [3], it leads to a very efficient conductivity through this  $\text{SiO}_2$  layer. Thus the reported ultra-low leakage current densities are entirely due to the OML's. In Fig. 2, we compare these results with those of  $\text{SiO}_2$  films at equivalent total insulator thickness, i.e. between an OML of thickness  $d_{\text{OML}}$  and an



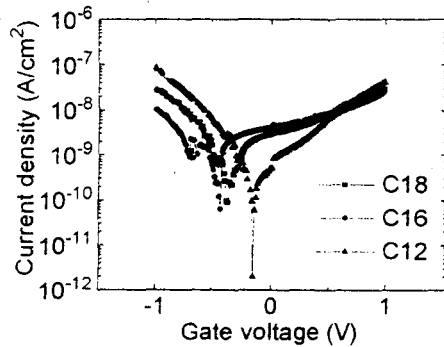


Figure 1. Typical current density versus gate voltage for 3 thicknesses of the OML's prepared according to the procedure described in Ref. 5.

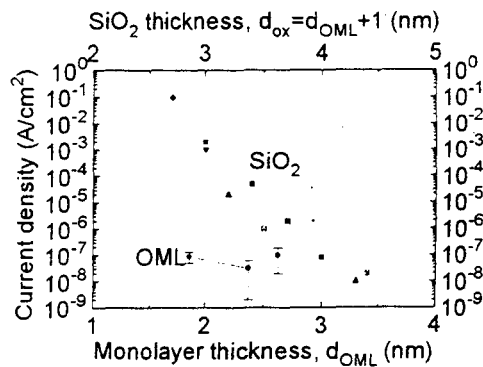


Figure 2. Comparison of the current densities measured at 4 MV/cm across the insulating films. The comparison between the OML's and SiO<sub>2</sub> (data from literature, see [3] and references therein) is made at an equivalent total thickness.

oxide film of an equivalent thickness  $d_{ox}$  taking into account the 1 nm thick native oxide in our structures, thus  $d_{ox} = d_{OML} + 1$  nm. The comparison has also been made [3] at equivalent insulator capacitance  $C_i$  i.e.  $d_{ox} = (\epsilon_{ox}/\epsilon_{OML})d_{OML}$ , since  $\epsilon_{OML}$  is about 2.5 [5]. This latter criterion is useful since the MOS transistor performances (e.g. transconductance, drain current) are directly related to  $C_i$ . In both cases, we observe an improvement in the leakage current level by almost 4 decades in favour of the 1.9 nm thick OML insulator. These results put the insulating properties of such 1.9 nm thick OML's on a par with those generally measured for a 4-5 nm thick silicon oxide layer. We have measured the energy barrier height to electron  $\Delta$  of the OML's by photocurrent experiments [4]. Irrespective of the OML thickness, we have obtained  $\Delta = 3.6 \pm 0.1$  eV (Fig. 3). This value is much larger than the 0.5 to 2 eV range generally reported for SiO<sub>2</sub> films in the 2 to 3 nm thickness range (Fig. 3) [3]. Thus, we can ascribe the improved insulating properties of OML's to this drastic increase of  $\Delta$ . This high value of  $\Delta$  puts the tunnelling current through the OML's at a non measurable level (lower than a current density of  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>) [4]. As a result, the thickness-independent leakage current which we have measured must be ascribed to the intrinsic conductivity of the organic material (alkyl chains) [4]. From the J-V curves, corresponding conductivity at low field ( $V \rightarrow 0$ ) through the OML's have been established to be  $\sim 3 \times 10^{-15}$  S.cm<sup>-1</sup> (Fig. 4), a value close to the one of bulk polyethylene [4]. It should be pointed out that this bulk value is now obtained at a monolayer nanometric scale. We have also to mention that the insulating properties of our OML's are  $10^4$  order of magnitude better than those obtained previously on OML's (Fig. 4) [4]. In these earlier attempts, the conductivity of a 2.1 nm thick OML was in the range  $10^{-11}$  to  $10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup>, the barrier height was typically in the range 1.8 to 2.8 eV and the measured current was due for the most part to tunnelling through the OML's. A detailed explanation of this discrepancy has been given elsewhere [4].

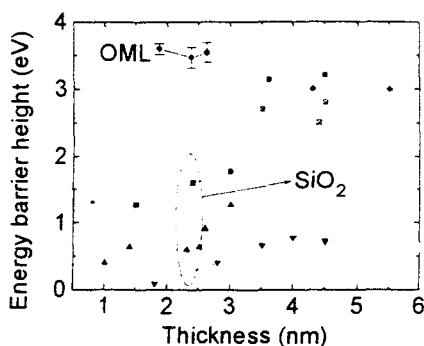


Figure 3. Energy barrier heights for the OML's (●) and for SiO<sub>2</sub> films in the same thickness range ([3] and references therein).

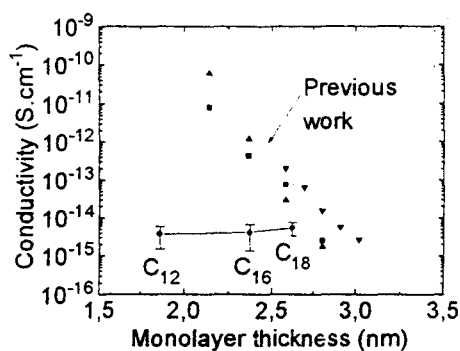


Figure 4. Low field conductivities for the OML's (●). A comparison is made with data from previous attempts to use OML's as insulating films ([4] and references therein).

#### 4. CONCLUSION

In conclusion, we have provided evidence for the high insulating performances of organic monolayers deposited on silicon substrate by the self-assembly technique. Current densities in the OML's are decreased by about 4 decades, compared to silicon dioxide films at equivalent thicknesses. This puts a 1.9 nm organic film on a part with a 4 to 5 nm thick silicon dioxide film. As we have reported elsewhere [2], these organic monolayers can also sustain electric fields as high as 9-12 MV/cm before breakdown, and they are thermally stable up to 450°C. Such organic monolayers appear therefore as excellent candidates for high performance insulators at nanometer scales.

#### REFERENCES

1. M. Depas, R.L. Van Meirhaeghe, W.H. Laflère & F. Cardon, *Solid State Electron.* **37**, 433 (1994).
2. P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, M. Garet & F. Rondelez, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2256 (1993).
3. C. Boulas, J.V. Davidovits, F. Rondelez & D. Vuillaume, *Electron Dev. Lett.*, submitted.
4. C. Boulas; J.V. Davidovits, F. Rondelez & D. Vuillaume, *Nature*, submitted.
5. J.-B. Brzoska, N. Shahidzadeh & F. Rondelez, *Nature* **360**, 719 (1992).
6. A.N. Parikh, D.L. Allara & F. Rondelez, *Langmuir*, submitted.
7. A. Ulman in *An introduction to ultrathin organic films. From Langmuir-Blodgett to self-assembly* (Academic Press, San Diego, 1991).
8. E. Bergignat, A. Gagnaire & G. Hollinger, unpublished results.
9. I.M. Tidswell, T.A. Rabedeau, P.S. Pershan, S.D. Kosowsky, J.P. Folkers & G.M. Whitesides, *J. Chem. Phys.* **95**, 2854 (1991). M. Goldmann, private communication.
10. S.R. Wasserman, Y.-T. Tao & G.M. Whitesides, *Langmuir* **5**, 1074 (1989).
11. A. Barrat, P. Silberzan, L. Bourdieu & D. Chatenay, *Europhys. Lett.* **20**, 633 (1992).

## Suppression of Charge Carrier Tunneling through Organic Self-Assembled Monolayers

C. Boulas,<sup>1</sup> J. V. Davidovits,<sup>2</sup> F. Rondelez,<sup>2</sup> and D. Vuillaume<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord (IEMN), and Physics Department at Institut Supérieur d'Electronique du Nord, BP 69, F-59652 Cedex, Villeneuve d'Ascq, France*

<sup>2</sup>*Physico-chimie des Surfaces et Interfaces, Institut Curie, F-75231 Cedex, Paris, France*

(Received 16 February 1996)

Self-assembled monolayers of long chain alkanes deposited on silicon wafers using an optimally designed procedure exhibit very large energy barriers ( $\sim 4.5$  eV) to carrier tunneling. The dc conductivity is found to be  $\sim 4.6 \times 10^{-15}$  S/cm, close to that of bulk polyethylene, and independent of monolayer thickness. This demonstrates that the tunneling contribution to the overall conductivity can be made negligible when the organic structure is densely packed and highly ordered. Distinctly higher conductivity values are observed with disordered monolayers. [S0031-9007(96)00387-0]

PACS numbers: 73.40.Gk, 72.20.-i, 73.40.Qv

The design of nanoscale devices requires the well-controlled fabrication of very thin layers (less than few nm) of various materials with well-controlled architecture. In this downsizing approach, inorganic materials are most popular; however, they have limitations. For instance, when the thickness of a silicon dioxide insulating barrier is reduced below 3–4 nm, high tunneling currents start to appear, which preclude their use in reliable devices. It has been suggested long ago that organic materials could be useful substitutes in this domain, because of their low intrinsic electrical conductivity, and their possibility of forming monolayers and multilayers of nanometer thickness [1]. The pioneering measurements on monolayers of long chain fatty acids [2] have shown that their charge transfer characteristic was dominated by carrier tunneling. Charge transport in organic molecules is also a key feature to the development of molecular electronics. In this Letter, we demonstrate that tunneling can be avoided by controlling the layer organization and packing density within the organic layer. We show the amazing, and spectacular, result that the low electric field dc conductivity of optimally prepared self-assembled organic monolayers (SAMs) is independent of film thickness, and comparable to the conductivity of bulk material counterparts, even though our films are only 1.9–2.6 nm thick. We demonstrate that the interfacial tunneling energy barrier heights are indeed large enough to justify a negligible contribution of tunneling. The determination of the HOMO-LUMO gap between the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital of our SAMs of alkyl chains agrees with tight-binding calculations for all trans hydrocarbon chains, and we thus demonstrate that we have achieved nearly perfect, defect free, insulating monolayers. On the contrary, we measure much lower values of the tunneling barrier heights and much higher dc conductivities when the experiments are repeated on deliberately disordered monolayers.

SAMs of *n*-alkyltrichlorosilane molecules [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SiCl}_3$ ] with various chain lengths,  $n = 12,$

16, and 18 (and referenced as  $C_{12}$ ,  $C_{16}$ , and  $C_{18}$ ), have been deposited on naturally oxidized silicon wafers using the Zisman-Sagiv method of retraction from solution [3]. Two key points must be followed in order to obtain a densely packed monolayer with highly ordered aliphatic chains [4]. First, the temperature of the deposition should be maintained below a critical value  $T_c$  which depends on the chain length. Second, the solid substrate should be prehydrated with a nanometer-thin layer of water. The rest of the procedure is standard: The cleaned substrates (by combining dry ultraviolet/ozone and wet  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  processes [4]) were dipped in a freshly prepared mixture of hexadecane/ $\text{CCl}_4$  (70:30) and  $10^{-3}M$  of *n*-alkyltrichlorosilane for 90 min. The critical surface tension  $\gamma_c$  of the silane-treated surface was found to be  $\gamma_c = 20.5 \pm 0.5$  mN/m, consistent with a top layer of methyl groups, as it should be if the silane molecules are densely packed. Ellipsometry shows that the films were composed of a single monolayer with thickness [5]  $d = 2.65, 2.1,$  and  $1.83 (\pm 0.25)$  nm for the  $C_{18}, C_{16},$  and  $C_{12}$  chains, respectively, in good agreement with the formula  $d(C_n) = 0.126(n - 1) + 0.478$  nm valid for hydrocarbon chains oriented perpendicularly to the solid substrate and extended in their all-trans conformation [6]. The high chain packing order within the monolayer is best revealed by the infrared peak positions corresponding to symmetric  $d^+$  and antisymmetric  $d^-$  stretching of the methylene groups. They are at 2849–2850 and 2916–2917  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, close to the values measured on alkane crystals but far below the positions for liquid alkanes which are at 2856 and 2928  $\text{cm}^{-1}$ , respectively [4]. Electrical measurements (current density–voltage,  $J$ - $V$ , characteristics) were performed on metal/insulator/silicon (MIS) structures obtained by evaporating aluminum ( $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ , 10 to 100 nm thick) counterelectrodes directly onto the SAMs under ultrahigh vacuum ( $10^{-8}$  Torr). To cause the least damage to the organic layers, a low deposition rate (8 Å/s) was selected. The silicon wafer was  $n$  type

highly doped (degenerated,  $\rho \sim 3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ). The native oxide thickness was found to be  $1.0 \pm 0.2 \text{ nm}$ , as measured by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), taking a value of  $3.8 \pm 0.4 \text{ nm}$  for the electron escape depth in  $\text{SiO}_2$  and comparing the  $\text{Si}_{2p}$  peak intensities for  $\text{SiO}_2$  and pure silicon [7]. It was also checked by XPS that the cleaning process does not affect the oxide layer, which is therefore always present, with the same thickness, as a sublayer below the SAM. Photoconductivity experiments [8] were also performed by illuminating the structure through an optically transparent, 10 nm thick, aluminum electrode with monochromatic light (using a 150 W Xe lamp and a monochromator working in the 0.2–0.8  $\mu\text{m}$  wavelength range,  $\sim 1.5\text{--}6 \text{ eV}$ ).

Extremely low  $J$  values of  $10^{-11}$  to  $10^{-8} \text{ A/cm}^2$  are obtained for  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{16}$ , and  $\text{C}_{12}$  samples (Fig. 1, curves A). Measurements performed over a period of a few days to one year after the device fabrication showed no significant long term instabilities (Fig. 1), in contrast to earlier experiments on Langmuir-Blodgett monolayers [9]. Also indicated are the  $J$  values measured in the absence of the SAM: In curve B, the top electrode has been directly evaporated on the native oxide layer, whereas in curve C, the SAM has been first deposited as usual, then voluntarily removed by extensive UV-ozone photochemical cleaning before evaporating the aluminum electrode. In both cases,  $J$  takes values as large as  $10^{-1}\text{--}10^2 \text{ A/cm}^2$ , establishing that the data of curves A are controlled by the SAM itself and not by the native oxide sublayer. Usual tunneling theory in the MIS device predicts a lin-

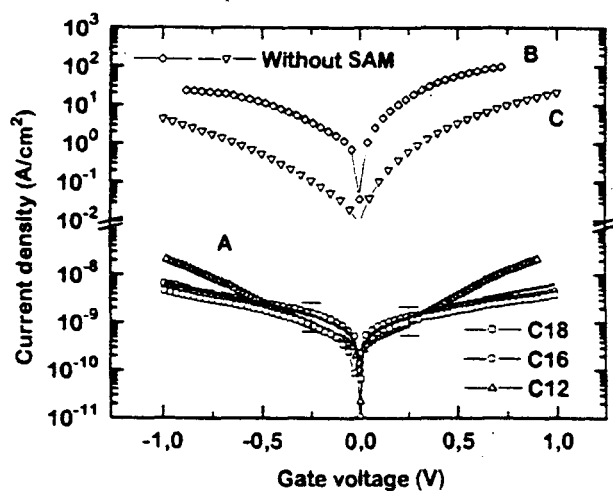


FIG. 1. Curve A: current density (absolute value) versus voltage characteristics for  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{16}$ , and  $\text{C}_{12}$  SAMs prepared according to the procedure described in Ref. [4] and measured after a few days. Solid curve is for a  $\text{C}_{16}$  SAM measured one year after fabrication (stored in ambient air). Curves B: same as A but for a structure where the aluminum has been directly deposited on the native oxide of the silicon substrate. Curve C: same as A but after deliberately removing the SAMs from the substrate by UV-ozone irradiation. All measurements at 295 K. Typical error bars (including data dispersion over more than 50 samples) are indicated for the  $\text{C}_{16}$  (similar for  $\text{C}_{18}$  and  $\text{C}_{12}$ ).

ear  $J$ - $V$  dependence in a low electric field limit (here observed for  $|V| < 100\text{--}150 \text{ mV}$ ) [10] allowing the determination of a conductivity,  $\sigma = d(\delta J/\delta V)_{V \rightarrow 0}$ , which is expected to be exponentially dependent on the film thickness [11]. Thus,  $\sigma$  values have been plotted in Fig. 2 as a function of the SAM thicknesses. The fact that they all fall on a horizontal line, with an average conductivity value  $\sigma \sim 4.6 \times 10^{-15} \pm 3 \times 10^{-15} \text{ S/cm}$ , is particularly striking. First, it disproves the possibility of direct electron tunneling through these ultrathin SAMs. Second, our  $\sigma$  value for a  $\sim 2 \text{ nm}$  thick SAM is four decades lower than that previously reported for hydrocarbon-based monolayers of similar thickness deposited on aluminum substrate instead of silicon [2]. Our  $\sigma$  values are on the low side of those published for much thicker multilayers of similar alkyl chains ( $2 \times 10^{-15}\text{--}10^{-14} \text{ S/cm}$ ) [2]; they are also only 10 times larger than the bulk polyethylene value  $2 \times 10^{-16} \text{ S/cm}$  [12]. Therefore, the conduction in a  $\sim 2 \text{ nm}$  thick monolayer appears to be on a par with that of bulk organic materials.

Photoconductivity experiments at variable excitation wavelengths allow measurements of the tunneling energy barrier heights at both interfaces with metal and silicon [8]. Typical curves are shown in Fig. 3(a) [Fig. 3(b)] for  $\text{C}_{18}$  SAMs with positive (negative) bias applied on the aluminum electrode. In the first case [Fig. 3(a)], the photocurrent is due to electrons injected from the conduction band (CB) of the silicon into the LUMO of the organic SAM over the energy barrier height  $\Delta_e$ . Above the photoinjection threshold, linear variations are expected when plotting the cube root of the photoresponse (the

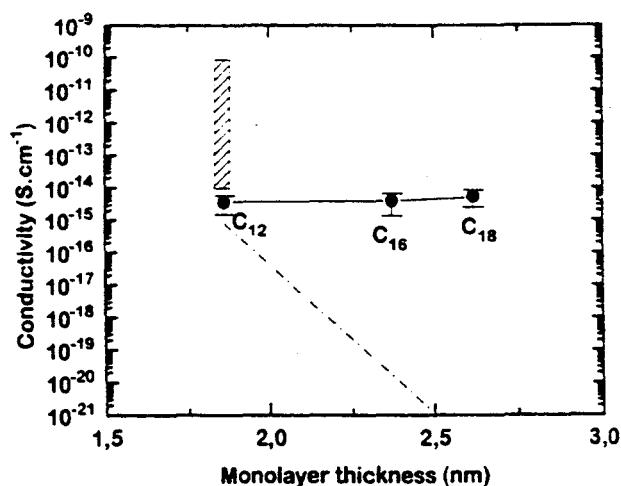


FIG. 2. Low field dc conductivity ( $\sigma = d\delta J/\delta V$  at  $V \rightarrow 0$ ) versus calculated monolayer thickness (see [6])  $d$  for  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{16}$ , and  $\text{C}_{18}$  SAMs. The hatched area contains the data measured on deliberately disordered SAMs. The dot-dashed line indicates the calculated tunnel conductivity, using an energy barrier of  $\Delta = 4.3 \text{ eV}$  (from photoconductivity data of Fig. 3).  $\sigma_0 = 92 \text{ S/cm}$ , and  $\beta = 1.018 \text{ eV}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$  as derived from Ref. [2]. The  $\sigma_0$  value is an average obtained by fitting the thickness dependence of all the conductivity data in Ref. [2].

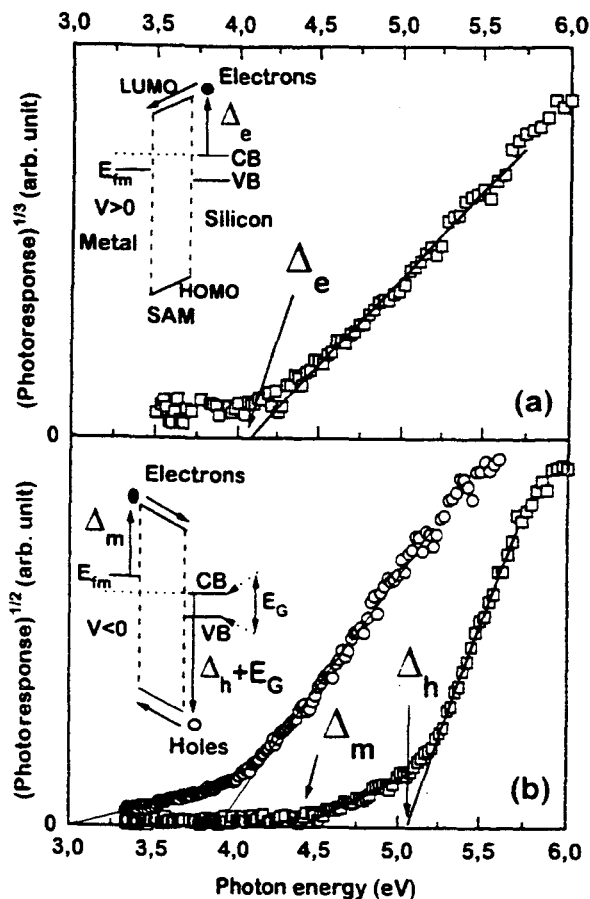


FIG. 3. Photocurrent response versus incident photon energy for the  $C_{18}$  SAMs (Al gate) in the positive (a) and negative (b) bias mode (range  $\pm 100$ – $500$  mV). The squares correspond to a highly ordered SAM prepared below the critical temperature  $T_C$ , while the circles are for a disordered SAM prepared above  $T_C$ . The energy band diagrams for the metal/SAM/silicon structure are also represented (see text for more details). All measurements at 295 K.

photocurrent normalized to the incident photon flux) [8]. In the second case [Fig. 3(b)], the photocurrent is due either to electrons injected from the Fermi level ( $E_{fm}$ ) of the metal, provided the photon energy is higher than  $\Delta_m$ , or to holes injected from the degenerated silicon, provided the photon energy is higher than  $\Delta_h + E_G$ ,  $E_G$  being the silicon band gap. In that case, above threshold, a linear variation is expected when plotting the square root of the photo response [8]. The values of these different thresholds can be derived from the intercepts of the extrapolated photoresponse with the photon energy  $x$  axis. In Fig. 3(a), we obtain  $\Delta_e = 4.1 \pm 0.15$  eV. Similarly, in Fig. 3(b), two successive kinds are observed at  $4.3 \pm 0.15$  and  $5.1 \pm 0.15$  eV. From the known electron affinities of the Al ( $\Phi_m = 4.3$  eV) and Si electrodes (4.05 eV) [13], we know that  $\Delta_m$  and  $\Delta_e$  must differ by about 0.25 eV, and thus the lowest threshold of 4.3 eV can be unambiguously

attributed to  $\Delta_m$  and the 5.1 eV threshold to  $\Delta_h + E_G$ , and then  $\Delta_h$  is  $4 \pm 0.15$  eV. The measured values for the  $C_{16}$  and  $C_{12}$  SAMs fall in the same range, within the error bars. These values readily explain our observation of a dc conductivity independent of the hydrocarbon chain length. The tunneling conductivity  $\sigma_t = \sigma_0 \exp(-\beta\sqrt{\Delta}d)$ , calculated using the above  $\Delta$  values and taking the same parameters  $\sigma_0$  and  $\beta$  as in Ref. [2], is always smaller than the conductivity experimentally measured here (see Fig. 2, dot-dashed line).

The HOMO-LUMO gap of the SAM of alkyl chains is equal to  $\Delta_e + \Delta_h + E_G$ . Using the above results, one obtains a value in the range of 9.2 to 9.9 eV ( $\pm 0.3$  eV) for all  $C_{12}$ ,  $C_{16}$ , and  $C_{18}$  SAMs. For all-trans alkane chains, semiempirical calculations in the tight-binding approximation predict (at  $\pm 1$  eV)  $\sim 11$  and  $\sim 12$  eV for  $C_{18}$  and  $C_{10}$ , respectively [14]. The agreement with our experimental results is rather good. That leads to the important conclusion that we have experimentally achieved a highly insulating character for these SAMs as theoretically predicted. Moreover, our values measured on SAMs are also in good agreement with those measured by photoconduction in bulk polyethylene ( $\sim 8.8$  eV) [15]. We have carefully checked that this result is independent of the nature of the metal electrode. For gold,  $\Phi_m = 5.1$  eV, and we have indeed observed that  $\Delta_m$  is shifted accordingly to 4.7–4.9 ( $\pm 0.15$ ) eV, while  $\Delta_e$  and  $\Delta_h$  are not affected. Similarly, since the SAM is deposited on top of a  $\sim 1$  nm thick  $SiO_2$  oxide layer, it is legitimate to ask to which extent our electrical measurements are affected by this inorganic layer. Literature quotes the Al/ $SiO_2$  interface barrier to be quite low, around 3.2 eV for thicknesses above 3 nm [13], and even smaller for thinner layers [16]. Such values are negligible when compared to the tunneling barrier heights measured in the present experiments. Similarly, the resistivity of the  $SiO_2$  layer ( $10^9$  to  $10^{11}$   $\Omega$  cm for 2.9 to 3.5 nm thick state-of-the-art oxides [17], and even smaller for a 1 nm thick oxide) introduced in series with the organic layer is 5 to 6 orders of magnitude smaller than the resistivity of the present SAMs.

Finally, we have investigated the influence of molecular disorder on the insulating properties of the SAM by repeating the experiments on  $C_{12}$  monolayers voluntarily prepared at temperatures higher than the critical temperature (at  $10^\circ$  C while  $T_C$  is  $\sim 7.5^\circ$  C) of optimum deposition. In such samples, the surface coverage is only 90% to 95% of the close packing state and the hydrocarbon chains no longer are in their extended all-trans conformation, but rather exhibit gauche defects [4]. Figure 2 (hatched area) shows the measured conductivities for such liquidlike alkane monolayers. The data points are scattered over a wide range between  $10^{-14}$  to  $10^{-10}$  S/cm, with a large number of samples exhibiting conductivity

up to 4 orders of magnitude higher than the conductivity for the corresponding "high quality"  $C_{12}$  SAMs. The photocurrent curves are shifted towards smaller values of the energy barrier heights;  $\Delta_m$  and  $\Delta_h$  have dropped to  $\sim 3$  and  $\sim 3.8$  eV, respectively [Fig. 3(b), circles]. Therefore, there is a clear correlation between the structural quality of the deposited monolayer and its electrical transport properties. At this stage, it is difficult to quantify the amount of disorder induced by the temperature increase during the self-assembly of the monolayer. In particular, we cannot clearly relate our results to a specific type of defect among those investigated so far [18]. We surmise that the extra free volume between the chains in disordered SAMs allows the incorporation of metal atoms in the monolayers during the counterelectrode evaporation, resulting in a smaller effective barrier height and thus in larger leakage currents [19].

On the whole, we have shown that organic monolayers prepared by the self-assembly method have tunneling barrier heights which are close to the theoretical limit. As a consequence, the conductivity by direct electron tunneling is totally suppressed even though the self-assembled monolayers are only  $\sim 2$  nm thick. We believe that the present experiments offer the first quantitative justification of the old intuition that organic monolayers can constitute exceptional insulators at a nanometer scale, once a good control of their molecular architecture has been achieved. These insulating performances can presently be matched only with inorganic oxide layers which are at least 2 times thicker [17]. This enables us to foresee their widespread application in future nanoscale inorganic and organic devices.

IEMN and Institut Curie are associated with the CNRS. We acknowledge financial support from CNRS-Ultimatech, FURL, IFPCAR (No. 907-2/94/2036), and "Conseil Régional Nord-Pas de Calais." We are greatly indebted to the IEMN metallization team, and to E. Bergignat, A. Gagnaire, G. Hollinger, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo for their valuable help and contributions.

\*To whom correspondence should be addressed.  
Electronic address: vuillaume@isen.iemn.univ-lille.fr

- [1] A. Ulman, *Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic Press, San Diego, 1991).
- [2] B. Mann and H. Kuhn, *J. Appl. Phys.* **42**, 4398 (1971); E. E. Polymeropoulos and J. Sagiv, *J. Chem. Phys.* **69**, 1836 (1978); E. E. Polymeropoulos, *J. Appl. Phys.* **48**, 2404 (1977).
- [3] W. Zisman, *Adv. Chem. Ser.* **43**, 1 (1964); R. Maoz and J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **100**, 465 (1984).
- [4] J.-B. Brzoska, N. Shahidzadeh, and F. Rondelez, *Nature* (London) **360**, 719 (1992); A. N. Parikh, D. L. Allara, I. B. Azouz, and F. Rondelez, *J. Phys. Chem.* **98**, 7577 (1994); J.-B. Brzoska, I. Ben Azouz, and F. Rondelez, *Langmuir* **10**, 4367 (1994); D. L. Allara, A. N. Parikh, and F. Rondelez, *Langmuir* **11**, 2357 (1995).
- [5] In the calculation of the SAM thickness, we have used a value of 1.50 for the SAM refractive index at 633 nm for the close packed SAMs (see Refs. [1,4]). The optical functions of the oxidized substrate have been independently determined by measuring a bare wafer cleaned rigorously by the same surface cleaning process.
- [6] S. R. Wasserman, Y. T. Tao, and G. M. Whitesides, *Langmuir* **5**, 1074 (1989).
- [7] R. Saoudi, G. Hollinger, A. Gagnaire, P. Ferret, and M. Pitival, *J. Phys. III (France)* **3**, 1479 (1993).
- [8] R. J. Powell, *J. Appl. Phys.* **41**, 2424 (1970).
- [9] R. H. Tredgold and C. S. Winter, *J. Phys. D* **14**, L185 (1981).
- [10] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1964).
- [11] The crossover of the curves at higher field may be due to the onset of the field-assisted transport mechanism in the thinnest SAMs ( $C_{12}$ ), resulting in more complicated voltage dependence:  $\ln(J)$  versus  $V$ ,  $\ln(J/V^2)$  versus  $1/V$  relationships in case of tunneling (medium and high field regimes, respectively). Note that a  $\ln(J)$  versus  $V^{1/4}$  relationship has been frequently reported in organic monolayers and multilayers: G. G. Roberts, P. S. Vincett, and W. A. Barlow, *J. Phys. C* **11**, 2077 (1978); R. H. Tredgold, A. J. Vickers, and R. A. Allen, *J. Phys. D* **17**, L5 (1984). A detailed discussion of the exact  $J$ - $V$  relationship is beyond the scope of this Letter.
- [12] *Polymer Handbook* edited by J. Brandrup and E. H. Immergut (Wiley, New York, 1975).
- [13] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981); E. R. Nicollian and J. R. Brews, *MOS Physics and Technology* (Wiley, New York, 1982).
- [14] C. Delerue and G. Allan (private communication). In these calculations, the tight-binding parameters of Robertson were chosen for the C-C and C-H interactions: J. Robertson, *Philos. Mag. B* **66**, 615 (1992).
- [15] K. J. Less and E. G. Wilson, *J. Phys. C* **6**, 3110 (1973).
- [16] S. Horiguchi and H. Yoshino, *J. Appl. Phys.* **58**, 1597 (1985).
- [17] C. Boulas, J. V. Davidovits, F. Rondelez, and D. Vuillaume, *Microelectron. Eng.* **28**, 217 (1995).
- [18] I. R. Peterson, *J. Chim. Phys.* **85**, 997 (1988).
- [19] Our results contradict those by Haran *et al.* [A. Haran, D. H. Waldeck, R. Naaman, E. Moons, and D. Cahen, *Science* **263**, 948 (1994)], who showed that the current decreased in disordered SAMs. They induced the disorder by heating the SAMs. In our case, after heating our below  $T_C$  SAMs (in the same condition as Haran *et al.*: 495 K in vacuum for 15 min), we did not observe any change in the measured conductivity. However, the experiments were not performed strictly in the same way, in Haran's work an electrolyte is used as the counterelectrode. We suspect that the conductivity decrease in Haran's work may be due to removal of water from the organic layer.

# Organic insulating films of nanometer thicknesses

D. Vuillaume,<sup>a)</sup> C. Boulas, and J. Collet

*Institut d'Electronique et de Microelectronique du Nord (IEMN), (UMR du CNRS), and Physics Department at ISEN, Domaine Universitaire et Scientifique, BP 69, F-59652 cedex, Villeneuve d'Ascq, France*

J. V. Davidovits and F. Rondelez

*Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces et Interfaces, Institut Curie, URA 1379 du CNRS, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 cedex 5, Paris, France*

(Received 17 May 1996; accepted for publication 15 July 1996)

It is demonstrated that monolayers of organic molecules (long chain hydrocarbons) as thin as 1.9 nm, deposited by the self-assembly technique on silicon, form high performance electrically insulating barriers. Their properties are compared with those of silicon dioxide. Leakage current densities through the organic monolayers of the order of  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> have been obtained. These values are 4–5 decades lower than those for silicon dioxide of equivalent thickness. Larger tunneling barriers for organic monolayers than for silicon dioxide explain these results. © 1996 American Institute of Physics. [S0003-6951(96)02337-6]

Ultrathin silicon dioxide films below 5 nm exhibit increases in leakage currents due to direct or defect-assisted tunneling effects. For instance, typical current densities of  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> are measured through a 3 nm thick oxide at a gate voltage as low as 1 V.<sup>1,2</sup> In this letter, we provide evidence that organic monolayers exhibit higher insulating properties in a thickness range down to 3 nm. The SiO<sub>2</sub> and oxynitride layers grown by various processes [conventional thermal oxidation rapid thermal oxidation (RTO)], low pressure chemical vapor deposition (LPCVD), anodic oxidation, oxynitride grown in NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, and NO) are used as references for the sake of the demonstration.<sup>1–9</sup> We report on the electrical behavior of organic insulating films of thickness down to 1.9 nm that have leakage currents of  $\sim 10^{-8}$ – $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> for a gate voltage of 1 V. Photocurrent measurements<sup>10</sup> demonstrate that this reduced leakage current is due to an energy barrier height to electron transport of  $\Delta = 4.3$ – $4.5 \pm 0.15$  eV, which is much larger than the value of 0.5–3 eV generally reported for SiO<sub>2</sub> films in the same thickness range.<sup>11–16</sup>

The insulating film consists of a close packed arrangement of long chain hydrocarbon molecules deposited from an organic solution onto a silicon substrate.<sup>17</sup> We have used (100) degenerated *n*-type silicon wafers, heavily doped by phosphorous atoms ( $> 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>). They are naturally covered with a  $\sim 1$  nm thick layer of silicon oxide [measured by x-ray photoemission spectroscopy (XPS) and ellipsometry].<sup>18</sup> This provides a dense array ( $\sim 5 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>) of reactive hydroxyl groups (OH), which are natural grafting sites for trichlorosilane molecules [CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>*n*–1</sub>–SiCl<sub>3</sub>, with *n*=12–18] dissolved at low concentrations ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  M) in an inert organic solvent. Extensive wet cleaning with organic and aqueous chemicals and dry cleaning by combining ultraviolet irradiation and ozone atmosphere is performed before starting the silanization process (i.e. the chemical grafting of trichlorosilane molecules.<sup>17</sup> These carefully cleaned silicon substrates are then dipped into the solution that has been freshly prepared and the chemical reaction is allowed to proceed to completion. Typi-

cal reaction times are 60–90 min. This silanization process leads to well-ordered self-assembled monolayers (SAMs) with the molecules in their all-*trans* conformation and their long chain axis oriented roughly perpendicular to the solid substrate.<sup>19,20</sup> There are two important controlling parameters to insure good deposition. First, the temperature of the reactive bath has to be maintained below a critical temperature.<sup>17,20</sup> Second, the substrate to be covered has to be prehydrated with a molecularly thin layer of water.<sup>19</sup> The role of this surface wafer is twofold: (i) it allows the transformation of chlorosilane head groups (*R*–SiCl<sub>3</sub>) into [*R*–Si(OH)<sub>3</sub>] by hydrolysis, (ii) it provides a fluid substrate for the molecules that gradually adsorb on the silicon wafer and allows them to rearrange laterally in the plane of the monolayer. This last step is necessary to form a dense, homogeneous, adsorbed layer of molecules. Once this dense layer is formed, the molecules can subsequently react to form in-plane cross links by condensation of neighboring SiOH groups into siloxane Si–O–Si linkages, and with the hydroxyl groups of the solid substrate to form covalent bonds of the type *R*–Si–O–Si. The final state of the SAMs is a dense plane of extended hydrocarbon chains chemically linked into a two-dimensional network and grafted to the solid substrate at a certain number of hydroxyl sites (which has yet to be determined). Structural studies have been independently performed on SAMs made according to the same procedure. Ellipsometry and infrared spectroscopy measurements<sup>20</sup> show that such SAMs are highly compact, with a surface density of about  $4$ – $5 \times 10^{14}$  molecules/cm<sup>2</sup>. It corresponds to full monolayer coverage since each molecule has a cross-section of  $20 \text{ \AA}^2$  at close packing.<sup>20</sup> These SAMs have a thickness corresponding to the extended chain length of the molecule<sup>20</sup> and, depending on the number of carbons atom from 12 to 18 in the chains, the measured thickness ranges from 1.9 to 2.6 nm ( $\pm 0.2$  nm), respectively. These results are in good agreement with data recently published by other groups on SAMs fabricated by roughly similar procedures,<sup>21,22</sup> but for which electrical data were not available. Atomic force microscope measurements show that these films are free of pinholes.<sup>23</sup> Finally, we have carefully checked by XPS and ellipsometry<sup>18</sup> that the cleaning process did not increase the oxide thickness underneath the SAM.

<sup>a)</sup>To whom all correspondence should be addressed. Electronic mail: vuillaume@isen.iemn.univ-lille.fr

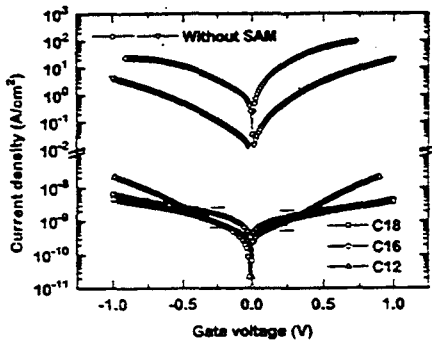


FIG. 1. Current density (absolute value) vs voltage characteristics for monolayers of different thicknesses: with 18 carbon atoms ( $C_{18}$ )—2.6 nm thick, 16 carbon atoms ( $C_{16}$ )—2.4 nm thick, and 12 carbon atoms ( $C_{12}$ )—1.9 nm thick. Measurements have been performed at room temperature (295 K) by applying voltage steps of 10 mV at a sweep of 10 mV/s between  $-1$  and  $1$  V. Typical error bars are shown at  $\pm 0.25$  V for the  $C_{16}$  SAM. Similar measurements have been repeated for a structure without the SAM, i.e., in which the aluminum is directly deposited on the naturally oxidized silicon substrate ( $\diamond$ ), and in which the SAM is first deposited and then removed by an extensive uv-zone cleaning before evaporating aluminum ( $\nabla$ ).

The measurements made on our SAM coated substrates show roughly the same thickness as for the free surface. Only a slight increase from  $\sim 0.8$  to  $\sim 1.2$  nm has been observed. In order to form the metal/insulator/semiconductor (MIS) heterostructures, aluminum dots ( $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  to  $10^{-2} \text{cm}^2$ ) have been evaporated through a shadow mask on these alkyl-trichlorosilane modified silicon substrates. An ultrahigh vacuum evaporating system has been used since we have checked that this SAM sustained this vacuum without damage. The heating of the sample during the evaporation was also moderate enough (less than about  $50^\circ\text{C}$ ) so it did not create damage to the silane molecules. A thermal stability up to  $450^\circ\text{C}$  (under inert ambient or vacuum) has been reported for these organic films.<sup>24</sup> As we have reported elsewhere,<sup>24</sup> reasonably good capacitance-voltage characteristics have been obtained for such MIS structures with interface states density of the order of  $10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$  and insulator charges lower than  $10^{10} \text{cm}^{-2}$ , despite the use of a native oxide to graft the organic molecules onto the substrate. These organic monolayers can also sustain electric fields as high as 9–12 MV/cm before breakdown.<sup>24</sup> The electrical measurements have been made with a micromanipulator probe station. Current-voltage characteristics have been taken with a HP4140B (sensitivity 0.1 pA which enable the measurement of low leakage currents on small area devices).

Figure 1 shows that the leakage current in the SAMs is independent of the monolayer thickness and stays at an ultralow level (here  $10^{-7}$ – $10^{-8} \text{A/cm}^2$  for an average field of 4 MV/cm across the insulator) even for monolayers as thin as 1.9 nm. These current densities are independent of the gate area in the range  $10^{-4}$ – $10^{-2} \text{cm}^2$  used throughout this work, showing the good homogeneity of the monolayers. By contrast, a blank experiment has been performed on the same substrate, prepared using the same surface cleaning, but without the SAM, i.e., the top electrode has been evaporated directly on the very thin oxide layer (according to XPS and ellipsometry<sup>18</sup> the oxide thickness is repeatedly  $1.0 \pm 0.2$  nm). In this case, the current rises up to  $\sim 10 \text{A/cm}^2$  for the same applied voltage range (Fig. 1). A second experiment

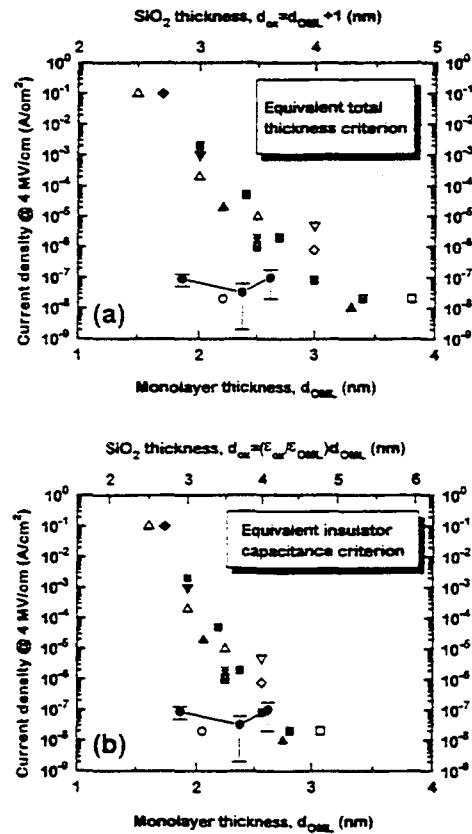


FIG. 2. Comparison of the current densities measured at a field of 4 MV/cm across the insulating films. This value of 4 MV/cm has been chosen because it represents a typical order of magnitude of the field in the gate insulator (3–5 nm thick) for sub- $0.1 \mu\text{m}$  channel length MOSFETs working at a nominal supply voltage of 1–2 V. The comparison between the organic monolayers of thickness  $d_{\text{SAM}}$  ( $\bullet$ ), the  $\text{SiO}_2$  films ( $\Delta$  from Ref. 1,  $\blacksquare$  from Ref. 2,  $\boxtimes$  from Ref. 15,  $\blacktriangle$  from Ref. 5,  $\blacklozenge$  from Ref. 6,  $\otimes$  from Ref. 4, and  $\nabla$  from Ref. 7), and the oxynitride films ( $\square$   $\text{N}_2\text{O}$  from Ref. 7,  $\circ$   $\text{NO}$  from Ref. 7,  $\star$   $\text{NH}_3$  from Ref. 8, and  $\diamond$   $\text{NH}_3$  from Ref. 9) is made at equivalent total thickness of the gate insulator, i.e., for oxide films with a thickness  $d_{\text{ox}} = d_{\text{SAM}} + 1$  nm (native oxide). (a) and at equivalent insulator capacitance  $C_i$ , i.e., for oxide films with a thickness  $d_{\text{ox}} = (\epsilon_{\text{ox}} / \epsilon_{\text{SAM}}) d_{\text{SAM}}$  with  $\epsilon_{\text{ox}} = 3.9$  and  $\epsilon_{\text{SAM}} = 2.5$ . (b). For simplicity, we assume the same permittivity for pure oxide and oxynitride. This latter criterion is useful since the MOS transistor performances (e.g., transconductance, drain current) are directly related to  $C_i$ .

was to deposit the SAM as previously, then to remove it by an extensive uv-ozone cleaning (2 h) before evaporating the top electrode. This experiment aimed at controlling that the SAM deposition did not modify the properties of the underneath native silicon dioxide. Again, a high level of leakage current has been obtained (Fig. 1). Since, for a 1 nm thick  $\text{SiO}_2$ , the energy barrier height is low ( $< 2 \text{eV}$ ),<sup>12,14,15</sup> it leads to a very efficient conductivity through this  $\text{SiO}_2$  layer. Thus, the reported ultralow leakage current densities are entirely due to the SAMs. We have compared these results with those of  $\text{SiO}_2$  and oxynitride of similar thickness and made by various technological processes (thermal oxide, RTO, LPCVD, nitridation in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , and  $\text{NO}$ ).<sup>1–9</sup> In Fig. 2(a), the comparison is made at equivalent total insulator thickness, i.e., between a SAM of thickness  $d_{\text{SAM}}$  and an oxide film of an equivalent thickness  $d_{\text{ox}}$  taking into account the 1 nm thick native oxide in our structures, thus,  $d_{\text{ox}} = d_{\text{SAM}} + 1$  nm. The comparison is also made at equivalent insulator capacitance  $C_i$  [Fig. 2(b)] because this parameter plays a key role in metal-insulator-semiconductor field-effect transistor



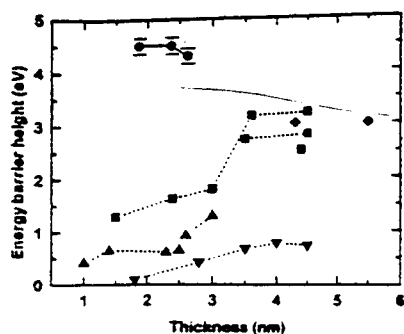


FIG. 3. Comparison of the energy barrier heights for the organic monolayers (●) and for the oxide films (■ from Ref. 11, ♦ from Ref. 12, △ from Ref. 13, ▼ from Ref. 14, ◻ from Ref. 15, and ◻ from Ref. 16).

(MISFET) parameters (e.g., transconductance, drain current). Since the relative permittivity of the SAMs ( $\epsilon_{\text{SAM}}$ ) is about 2.5,<sup>25</sup> equivalent  $C_i$  between SAMs and oxide films is achieved with an oxide thickness  $d_{\text{ox}} = (\epsilon_{\text{ox}}/\epsilon_{\text{SAM}})d_{\text{SAM}}$ . In both cases, we observe an improvement in the leakage current level by almost four decades in favor of the 1.9 nm thick SAM insulator. These results put the insulating properties of such 1.9 nm thick SAMs on a par with those generally measured for a 4–5 nm thick silicon oxide layer. A noticeable exception is the case of oxynitride prepared in NO, for which leakage currents compete with those of SAMs.<sup>7</sup> However, the reason for this latter result was not clearly given. In order to explain these ultralow leakage currents in our SAMs, we have measured the energy barrier height to electron transport  $\Delta$  of the SAMs by photocurrent experiments.<sup>10</sup> Irrespective of the SAM thickness, we have obtained<sup>10</sup>  $\Delta = 4.3\text{--}4.5$  eV ( $\pm 0.15$  eV) for the energy barrier at the aluminum/SAM interface and 4.1 eV ( $\pm 0.15$  eV) at the SAM/silicon interface. These values are much larger than the 0.5–3 eV range generally reported data for SiO<sub>2</sub> films in the 2–3 nm thickness range (Fig. 3).<sup>11–16</sup> Thus, we can ascribe the improved insulating properties of SAMs to this drastic increase of  $\Delta$ . This high value of the energy barrier height puts the tunneling current through the SAMs at a nonmeasurable level (lower than a current density of  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>).<sup>10</sup> From the  $J$ - $V$  curves, corresponding conductivity at low field ( $V \rightarrow 0$ ) through the SAMs have been established to be  $\sim 3 \times 10^{-15}$  S cm<sup>-1</sup>, a value close to that of the corresponding bulk material (polyethylene), which is  $2 \times 10^{-16}$  S cm<sup>-1</sup>.<sup>10</sup> This suggests that the reported conductivity in our SAMs is an intrinsic property of the long chain alkane, an assumption which is further supported by the observation that the leakage current is thickness independent. It should be pointed out that this bulk value is now obtained at a monolayer scale. Finally, we have also to mention that the insulating properties of our SAMs have been greatly improved when compared with previous attempts to use monolayers of hydrocarbon chains (fatty acids deposited by the Langmuir–Blodgett technique or chemisorbed on the substrate) as insulating films.<sup>26–28</sup> In these previous works, tunneling conductivity dominates electrical transport through the organic monolayers. For instance, in the work by Mann and Kuhn<sup>26</sup> the conductivity of a 2.6 nm thick monolayer is  $2 \times 10^{-13}$  S cm<sup>-1</sup>, and in the work by Polymeropoulos and Sagiv,<sup>27,28</sup> the conductivity of a 2.1 nm thick monolayer is

about  $8 \times 10^{-12}$  S cm<sup>-1</sup>, much higher values than our conductivity of  $3 \times 10^{-15}$  S cm<sup>-1</sup>. Also tunneling barriers of the order of 2.1–2.8 eV were reported in these works.<sup>26–28</sup> A detailed explanation of this feature, as well as its relationship with the improvements in the monolayer preparation and structural quality, is beyond the scope of this letter and is given elsewhere.<sup>10</sup>

In conclusion, we have provided evidence for the high insulating performances of organic monolayers as thin as 1.9 nm deposited on silicon substrate by the self-assembly technique. Their leakage currents are 4–5 decades lower than those of silicon dioxide and oxynitride of equivalent thickness. Such organic monolayers appear, therefore, as excellent candidates for device applications as high performance insulators at nanometer scales.

This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) under the ULTIMATECH research program and partly by the Fédération Universitaire et Polytechnique de Lille. The authors are also indebted to the IEMN Semiconductor Facility for the metallization process, and to E. Bergignat, A. Gagnaire, and G. Hollinger for XPS and ellipsometry measurements.

- <sup>1</sup> K. Schuegraf, C. King, and C. Hu, Symposium on VLSI Technology Technical Digest (1992), p. 18.
- <sup>2</sup> M. Depas, R. L. Van Meirhaegue, W. H. Laflère, and F. Cardon, *Solid-State Electron.* **37**, 433 (1994).
- <sup>3</sup> S. Nagano, *J. Appl. Phys.* **75**, 3530 (1994).
- <sup>4</sup> Y. Taur, *et al.* *IEEE Electron Device Lett.* **14**, 304 (1993).
- <sup>5</sup> J. Vuillod and G. Pananakakis, *Rev. Phys. Appl.* **20**, 37 (1985).
- <sup>6</sup> V. Kumar and W. C. Dahlke, *Solid-State Electron.* **20**, 143 (1977).
- <sup>7</sup> Z. Q. Yao, H. B. Harrison, S. Dimitrijevic, and Y. T. Yeow, *IEEE Electron Device Lett.* **15**, 516 (1994).
- <sup>8</sup> T. Nguyen, D. A. Carl, S. V. Nguyen, and D. M. Dobuzinski, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1972 (1993).
- <sup>9</sup> K. Ando, A. Ishitani, and K. Hamano, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1081 (1991).
- <sup>10</sup> C. Boulas, J. V. Davidovits, F. Rondelez, and D. Guillaume, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4797 (1996).
- <sup>11</sup> S. Horiguchi and H. Yoshino, *J. Appl. Phys.* **58**, 1597 (1985).
- <sup>12</sup> P. V. Dressendorfer and R. C. Baker, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 933 (1980).
- <sup>13</sup> L. A. Kasprzak, R. B. Laibowitz, and M. Ohring, *J. Appl. Phys.* **48**, 4281 (1977).
- <sup>14</sup> H. C. Card, *Solid-State Electron.* **14**, 1011 (1974).
- <sup>15</sup> F. Gaspard, A. Halimaoui, and G. Sarabayrouse, *Rev. Phys. Appl.* **22**, 65 (1987).
- <sup>16</sup> G. Sarabayrouse (private communication).
- <sup>17</sup> J.-B. Brzoska, N. Shadhidzadeh, and F. Rondelez, *Nature (London)* **360**, 719 (1992); J.-B. Brzoska, I. Ben Azouz, and F. Rondelez, *Langmuir* **10**, 4367 (1994).
- <sup>18</sup> E. Bergignat, A. Gagnaire, and G. Hollinger (private communication).
- <sup>19</sup> A. N. Parikh, D. L. Allara, and F. Rondelez, *Langmuir* **11**, 2357 (1995).
- <sup>20</sup> A. N. Parikh, D. L. Allara, I. B. Azouz, and F. Rondelez, *J. Phys. Chem.* **98**, 7577 (1994).
- <sup>21</sup> I. M. Tidswell, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan, S. D. Kosowsky, J. P. Folkers, and G. M. Whitesides, *J. Chem. Phys.* **95**, 2854 (1991).
- <sup>22</sup> S. R. Wasserman, Y.-T. Tao, and G. M. Whitesides, *Langmuir* **5**, 1074 (1989).
- <sup>23</sup> J. V. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, and M. Goldmann, *Surf. Sci.* **352–354**, 369 (1996).
- <sup>24</sup> P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, M. Garet, and F. Rondelez, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2256 (1993).
- <sup>25</sup> A. Ulman, in *An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic, San Diego, 1991).
- <sup>26</sup> B. Mann and H. Kuhn, *J. Appl. Phys.* **42**, 4398 (1971).
- <sup>27</sup> E. E. Polymeropoulos, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 2404 (1977).
- <sup>28</sup> E. E. Polymeropoulos and J. Sagiv, *J. Chem. Phys.* **69**, 1836 (1978).

