

gen 2000 7372

50376
1998
407

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

THESE



présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Laurent MARKEY

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU GREFFAGE SUR SILICIUM

DE MOLECULES DE TYPE CRYPTAND AROMATIQUE

A L'AIDE DE TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES (FT-IR et XPS).

OBSERVATIONS ET NANO-INDENTATION PAR MICROSCOPIE A CHAMP PROCHE.

Soutenance prévue le 24 Novembre 1998 devant la commission d'examen :

Président : E.CONSTANT
Rapporteurs : J.RONCALI
P.ALLONGUE
Examineurs : F.OZANAM
X.WALLART
M.DE BACKER
D.STIEVENARD

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, dans le département ISEN, alors dirigé par Monsieur M.LANNOO. Je remercie vivement Monsieur D.STIEVENARD pour son accueil et pour m'avoir donné toute sa confiance au long de ce travail. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman / Ecole des Hautes Etudes Industrielles, dans l'équipe de Chimie Physique dirigée par Monsieur M.DE BACKER auquel j'exprime ma plus profonde gratitude pour son accueil chaleureux et son aide inestimable.

Je remercie Monsieur le Professeur E.CONSTANT de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Je suis très reconnaissant à Messieurs J.RONCALI et P.ALLONGUE pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail en acceptant, dans le peu de temps qui leur a été imparti, la difficile tâche de rapporteur.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur F.OZANAM pour avoir consenti à examiner cette thèse et pour m'avoir fait profiter de ses précieux conseils expérimentaux.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur X.WALLART de participer à ce jury. Je le remercie pour le temps passé aux mesures de spectroscopie XPS et pour ses compétences qui me furent indispensables.

J'exprime ma profonde gratitude à D.DERESMES à qui l'on doit les mesures électriques et leur interprétation, ainsi que pour son aide constante sur tous les problèmes techniques rencontrés tout au long de la thèse. Merci également à F.X.SAUVAGE qui n'a jamais hésité à me consacrer de son temps pour m'aider.

Je souhaite remercier A.DEVOS pour les calculs théoriques de conformations de molécules, C.MARCHAND pour ses talents d'organicien et ses multiples synthèses, J.COLLET pour les nombreuses discussions intéressantes et sa disponibilité, ainsi que tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à faire progresser mon travail : A.LORRIAUX, D.VUILLAUME, J.P.NYS, P.A.FONTAINE, B.GRANDIDIER, O.DEHAESE, F.DEMOL, E.POTTEAU, B.RIGO, E.LEVILLAIN, J.P.LELIEUR et A.DEMORTIER.

Je tiens enfin à remercier les personnes des deux laboratoires dans lesquels j'ai travaillé qui ont contribué à faciliter le bon déroulement de cette thèse, en particulier

Florence, Noëlle, Bénédicte, Pascal, Corinne, Laurent, Maxime, Bernard, Stéphane en plus de ceux que j'ai déjà cités. (PAF, Joël, Dominique, Jean-Philippe, Olivier, Elisabeth, Frank...).

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I : LE GREFFAGE COVALENT DE MOLÉCULES ORGANIQUES SUR SILICIUM : UNE ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
--	----------

INTRODUCTION.....	3
A. <i>Greffage sur SiOH</i>	6
1. Création de la liaison siloxane $\text{Si}_s\text{-OH} \rightarrow \text{Si}_s\text{-O-Si}$	6
1.a. Un bref aperçu de la silanisation (trichlorosilanes et trialkoxysilanes RSiX_3).....	6
1.b. Réaction avec le tétrachlorosilane SiCl_4	11
1.c. Réaction avec les silazanes (amines silylées).....	12
2. Alcoxylation $\text{Si}_s\text{-OH} \rightarrow \text{Si}_s\text{-O-C--}$	13
3. Estérifications $\text{Si}_s\text{-OH} \rightarrow \text{Si}_s\text{-O-CO--}$	14
3.a. Estérification avec les acides carboxyliques.....	14
3.b. Réaction avec les isocyanates.....	15
B. <i>Greffage sur SiH</i>	15
1. Alcoxylation $\text{Si}_s\text{-H} \rightarrow \text{Si}_s\text{-O-C--}$	16
1.a. Alcoxylation directe avec les alcools.....	16
1.b. Alcoxylation avec des alcools en présence de catalyseurs.....	17
1.c. Alcoxylation électrochimique : Anodisation avec le méthanol.....	18
2. Estérifications $\text{Si}_s\text{-H} \rightarrow \text{Si}_s\text{-O-CO--}$	18
2.a. Estérification photo-électrochimique anodique avec des acides carboxyliques.....	18
2.b. Estérification radicalaire par pyrolyse de peroxydes de diacycle.....	20
3. Alkylations (et phénylations) $\text{Si}_s\text{-H} \rightarrow \text{Si}_s\text{-C--}$	21
3.a. Réaction d'alkylation avec des oléfines catalysée par le platine.....	22
3.b. Alkylation radicalaire avec des alcènes (oléfines) ou des alcynes par amorçage par pyrolyse de peroxydes.....	23
3.c. Alkylation radicalaire photochimique (hydrosilation des alcènes (oléfines)).....	25
3.d. Alkylation électrochimique anodique avec des organométalliques.....	25
3.e. Phénylation électrochimique cathodique avec des sels de diazonium.....	26
C. <i>Greffage sur d'autres types de surfaces de silicium</i>	28
1. Greffage à partir de Si-Cl	29
1.a. Alkylation avec des organométalliques R-Li ou R-Mg-X	29
1.b. Réaction avec des amines.....	30
2. Greffage sur $\text{-Si}_s\text{-N--}$	30
Réaction avec des molécules à hydrogène mobile: alcools, thiols, acides carboxyliques et alcynes.....	30
D. <i>Greffage de couches multiples</i>	32
E. <i>Remarques finales et commentaires</i>	33
CONCLUSION.....	36
BIBLIOGRAPHIE.....	39

CHAPITRE II : INSTRUMENTATION – TECHNIQUES D'ANALYSE.....	42
--	-----------

A. <i>Microscopies à champ proche (AFM et STM)</i>	42
1. Le microscope à force atomique (AFM).....	43
1.a. AFM mode contact.....	43
1.b. AFM mode « tapping ».....	45
2. La microscopie à effet tunnel (STM).....	46
3. Les pointes et les artefacts dus aux pointes.....	49
3.a. Les « cantilever » AFM.....	49
3.b. Les pointes STM.....	49
3.c. Les artefacts.....	50
B. <i>La Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)</i>	51
1. Présentation.....	51
2. Mode ATR (Réflexion Totale Atténuée).....	54
3. Mode de transmission à l'angle de Brewster.....	56

4. Mode de transmission simple.....	56
C. <i>La Spectroscopie de Photoélectrons excités par rayons X. (XPS)</i>	57
1. Présentation.....	57
2. Analyse spectrale.....	58
3. Analyse quantitative.....	60
D. <i>La Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)</i>	64
1. Présentation.....	65
2. Exploitation pratique des spectres:.....	67
E. <i>La mesure d'angles de contact</i>	70
BIBLIOGRAPHIE.....	71

**CHAPITRE III : LES MOLÉCULES IHIC, IHIC-OH ET IHIC-OXYDE : DESCRIPTION ;
SYNTHÈSES..... 73**

INTRODUCTION.....	73
A <i>Présentation des molécules étudiées</i>	75
1. La molécule d'Iso Hexa Imino Cryptand (IHIC).....	75
2. La molécule d'IHIC-OH.....	77
B <i>Synthèse de l'IHIC et essai de fonctionnalisation directe de l'IHIC</i>	78
1. Synthèse de l'IHIC.....	78
2. Modification directe de la molécule d'IHIC.....	81
C <i>Synthèses de l'IHIC-OH et de l'IHIC-oxyde</i>	83
1. Essai de synthèse ab initio à partir de la diméthylanisole.....	83
2. Synthèse ab initio à partir du diméthylphénol.....	85
3. Passage de l'IHIC-OH à l'IHIC-oxyde.....	89
BIBLIOGRAPHIE.....	92

CHAPITRE IV : FABRICATION ET ÉTUDE DES COUCHES GREFFÉES..... 94

INTRODUCTION.....	94
A <i>Choix des méthodes de greffage</i>	95
B <i>Préparation des surfaces SiH et SiOH</i>	99
1. Préparation des surfaces SiH.....	100
2. Préparation des surfaces SiOH.....	104
C <i>Préliminaire sur l'Analyse quantitative en FT-IR et en XPS</i>	105
1. Analyse quantitative en FT-IR.....	105
2. Analyse XPS.....	107
D <i>Greffage sur SiH</i>	109
1. Méthode expérimentale.....	109
2. Un exemple de greffage SiH/alcool : SiH/Bromophénol.....	110
2.a. Résultats XPS.....	110
2.b. Résultats FT-IR.....	112
2.c. Conclusions.....	114
3. Greffage SiH/IHIC-OH.....	114
3.a. Résultats XPS.....	114
3.b. Résultats FTIR.....	119
3.c. Résultats AFM.....	121
3.d. Conclusions.....	122
E <i>Greffage d'IHIC-oxyde en 2 étapes à partir de SiOH</i>	123
1. Principe et méthode expérimentale de greffage de IHIC-oxyde.....	123
1.a. Première étape : Silanisation CMPETS.....	123
1.b. Deuxième étape : Greffage d'IHIC-oxyde.....	126
2. Résultats de la première étape : Greffage SiOH/CMPETS.....	127
2.a. Résultats XPS.....	127
2.b. Résultats FT-IR.....	131
2.c. Résultats AFM.....	134
2.d. Conclusions.....	134
3. Résultats de la deuxième étape : Greffage SiOH/PETS + IHIC-oxyde.....	134
3.a. Résultats XPS.....	134
3.b. Résultats FTIR.....	145

3.c. Résultats AFM.....	147
3.d Commentaires et conclusions.....	148
CONCLUSION.....	152
BIBLIOGRAPHIE.....	153
CHAPITRE V : NANOSTRUCTURES MOLÉCULAIRES.....	155
INTRODUCTION.....	155
A. <i>Observations par STM de nano-dépôts d'IHIC obtenus par évaporation du solvant.....</i>	<i>156</i>
1. Observations par STM de nano-dépôts d'IHIC sur HOPG.....	157
1.a. Observations n°1.....	158
1.b. Observations n°2.....	159
1.c. Observations n°3.....	160
1.d. Observations d'artefacts : Phénomène de Moiré.....	160
1.e. Calculs théoriques et discussion.....	163
2. Observations par AFM de microcristallites d'IHIC sur HOPG et Silicium.....	165
3. Conclusions.....	166
B. <i>Greffage sur des nano-traits d'oxyde de silicium.....</i>	<i>167</i>
1. Réalisation de nano-traits d'oxyde sur silicium hydrogéné SiH.....	167
2. Greffage du CMPETS sur les nano-traits par silanisation.....	168
3. Conclusions.....	169
C. <i>Nano-indentation par AFM de couches greffées.....</i>	<i>170</i>
1. Mise au point de la gravure.....	170
2. Mesures d'épaisseurs de couches organiques.....	174
CONCLUSION.....	176
BIBLIOGRAPHIE.....	178
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	179
ANNEXE I : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX DÉTAILLÉS DES SYNTHÈSES.....	182
ANNEXE II : SPECTRES RMN ¹H.....	191
ANNEXE III : SPECTRES FT-IR DES MOLÉCULES EN SOLUTION.....	196
ANNEXE IV : FABRICATION ET CARACTÉRISATION DE COUCHES SUBLIMÉES D'IHIC ET D'IHIC DOPÉ RUBIDIUM.....	198
A. <i>Fabrication des couches d'IHIC et d'IHIC dopé au rubidium.....</i>	<i>198</i>
B. <i>Caractérisations électriques des couches sublimées d'IHIC.....</i>	<i>202</i>
CONCLUSION.....	211
REFERENCES.....	211

INTRODUCTION

Depuis plusieurs dizaines d'années les technologies utilisées en micro-électronique n'ont cessé de progresser à un rythme constant vers la miniaturisation des dispositifs intégrés sur silicium, silicium qui est par ailleurs le matériau semi-conducteur de base ayant traversé toutes ces évolutions. Une demande pour une miniaturisation toujours plus poussée a mené au développement de l'exploration du thème des nanotechnologies ainsi que de celui des matériaux hybrides minéral/organique (en particulier silicium/organique). Ces deux thèmes ont connu ces dernières années un développement important en recherche et ils peuvent se mêler étroitement quand il s'agit d'exploiter à la fois les propriétés électriques et la petite taille des molécules organiques. Pour les matériaux hybrides minéral/organique, la recherche ouvre des voies d'application dans les domaines de l'électronique, des capteurs, de l'optique ou de la micro-mécatronique (nano-robots)... avec déjà des applications ayant atteint depuis plus ou moins de temps le stade du développement, tels que les afficheurs à cristaux liquides ou les capteurs chimiques de gaz. Les nanotechnologies sont quant à elles plus récentes et les applications en voie de développement.

Les avantages des molécules organiques sont nombreux : faible coût de fabrication, techniques de mise en œuvre moins lourdes, grande variété des propriétés potentielles, couvrant toute la gamme des propriétés électriques (conductrices, semi-conductrices, supraconductrices ou bien sûr isolantes), possibilité de fabrication « à façon » grâce à la synthèse organique, permettant d'obtenir les propriétés désirées. Ce côté versatile permet d'envisager le remplacement partiel du « tout minéral » par de l'organique et d'espérer à long terme le développement d'une ingénierie de l'électronique moléculaire située à la frontière entre la chimie, la physique et l'électronique.

Les films organiques greffés sur silicium (molécules attachées de façon covalente) constituent l'un des thèmes importants de l'électronique moléculaire. Le caractère de solidité de ces couches les rend intéressantes en vue de l'intégration dans un processus technologique. A ce jour, seules quelques méthodes de greffage sur silicium ont été étudiées de façon approfondie, et principalement la technique d'auto-assemblage par silanisation. Ce type de greffage utilise des molécules ayant une structure et des fonctions chimiques spécifiques, ce qui

limite le choix de molécule. Or, au cours de ce travail, nous nous sommes penchés sur une famille de molécules bien particulière qui sont les cryptand macro-bicycliques aromatiques (« IHIC » et dérivés). La recherche d'une bonne méthode de greffage de ces molécules nous a donc amené à nous intéresser aux différentes méthodes chimiques de greffage possibles, autres que la silanisation. Une étude bibliographique sur ce sujet est présentée dans la chapitre I.

De nombreuses techniques d'analyse de surface permettent d'étudier les couches greffées. Dans le chapitre II nous exposons les techniques instrumentales que nous avons utilisées : d'une part spectroscopiques (FT-IR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier et Spectroscopie de Photoélectrons excités par rayons X : XPS), et d'autre part la microscopie à champ proche utilisée à l'air libre (AFM : Microscopie à force atomique et STM : Microscopie à effet tunnel). La technique de Résonance Magnétique Nucléaire RMN utilisée pour analyser les molécules en solution est aussi exposée.

Les molécules de type cryptands bi-cycliques aromatiques que nous avons synthétisées s'inscrivent dans le thème des matériaux organiques à propriétés supraconductrices potentielles (étude déjà développé à l'I.E.M.N. dans le travail de thèse théorique de A.Devos). Différentes molécules dérivées ont dû être synthétisées afin de satisfaire aux nécessités du greffage sur silicium. Le chapitre III regroupe une description de ces molécules et une étude de leur synthèse (complétée par les annexes I, II et III).

Le chapitre IV présente l'étude du greffage de nos cryptands, comprenant la mise au point des méthodes de greffage, ainsi que des études quantitatives et cinétiques de ces méthodes grâce aux techniques d'analyse citées ci-dessus. Enfin le chapitre V aborde le thème de la fabrication et de l'observation de nanostructures moléculaires assistées par microscopie à champ proche, en particulier la nano-indentation par AFM.

En annexe de ce travail, la voie du dépôt non-covalent fut aussi envisagé par la réalisation par dépôt en phase vapeur de films moléculaires dopés, suivie de la mesure de leurs propriétés électriques. Cette pré-étude fait l'objet de l'annexe IV.

CHAPITRE I

Le greffage covalent de molécules organiques sur silicium : Une étude bibliographique

INTRODUCTION

Ce chapitre bibliographique porte sur tous les aspects chimiques du greffage covalent de molécules organiques sur substrat de silicium. La liaison covalente étant due à l'établissement d'un doublet électronique entre deux atomes (recouvrement d'orbitales), cela lui confère une assez grande stabilité à la fois thermique mais aussi face aux solvants et aux attaques chimiques, d'où l'intérêt du greffage covalent en vue d'une intégration dans un processus technologique comprenant des gravures humides ou des recuits. L'énergie d'une liaison covalente est de l'ordre de quelques centaines de kJ/mol. Le terme de greffage covalent sous-entend ainsi qu'une véritable réaction chimique doit se produire entre le substrat et la molécule. Ceci exclue donc de ce chapitre tout dépôt résultant en une simple physisorption régie par les forces de Van der Waals dont l'ordre de grandeur en énergie est de quelques kJ/mol, c'est à dire 100 fois moins que la liaison covalente ou par des liaisons hydrogène (quelques dizaines de kJ/mol, environ 10 fois moins que la liaison covalente). Nous nous attachons ici à répertorier les différentes méthodes de greffage existantes principalement sur substrats SiOH et SiH (les surfaces de silicium reconstruites, 2x1 par exemple préparées sous ultravide n'ont pas été considérées) et à dégager les mécanismes chimiques mis en jeu dans chacune de ces méthodes.

En ce qui concerne le substrat, nous nous limitons également au silicium, bien qu'une partie des méthodes de greffage décrites ci-après sur SiOH a pour origine le greffage sur de la silice colloïdale. Le silicium étant recouvert par une mince couche d'oxyde natif (chimiquement équivalente à la silice SiO₂), toutes ces méthodes peuvent a priori se transposer naturellement de la silice au silicium et inversement. C'est dans le domaine des colonnes de chromatographie, principalement l'HPLC (High Performance Liquid Chromatography) que le greffage de molécules organiques sur de la silice est apparu dans les années 30, trouvant ainsi progressivement des applications importantes dans les domaines de la biologie, de la pharmacie et de la chimie, telles que la séparation d'énantiomères, la préparation de protéines ou encore la

synthèse peptidique [1,2]. C'est plus récemment que le greffage a trouvé des applications sur des substrats plats de verre pour obtenir des surfaces hydrophobes et sur silicium en électronique pour remplacer par exemple l'oxyde de grille des transistors [3]. Le greffage sert également à améliorer l'adhésion polymère/silice dans les plastiques ou caoutchoucs renforcés à la silice (application dans les pneumatiques pour une meilleure résistance à l'abrasion).

Dans le tableau 1 sont présentées les différentes méthodes de greffage sur silicium obtenues à partir des surfaces SiOH, SiH, ainsi que de Si-Cl et Si-N--- (cette notation signifie que l'azote est lié à un ou plusieurs autres éléments non-précisés et ce sera celle adoptée tout au long de ce manuscrit). Toutes ces méthodes ont été classées suivant la classe de réaction chimique. Le plan de ce chapitre suit ce classement et s'organise en 4 parties. La partie A porte sur le greffage sur SiOH et la partie B sur SiH. La partie C regroupe le greffage sur d'autres surfaces de silicium fonctionnalisées et en particulier Si-Cl. Les transformations Si-OH \rightarrow Si-Cl et Si-H \rightarrow Si-Cl n'étant pas à proprement parler des greffages de molécules organiques, elles sont traitées dans le préliminaire sur la formation de Si-Cl au début de la partie C. La partie D évoque les possibilités de greffage de multicouches. Dans toute la suite l'indice s sur le silicium indique que c'est un atome de silicium appartenant au substrat et l'indice m signifie qu'il appartient à une molécule organosilylée.

Surface de départ → Produit Réaction (Réactifs)	SiOH	SiH	SiCl	SiN--- (obtenu à partir de SiCl)
→ Si _s -O-Si _m --- Silanisations (molécules silylées diverses)	- Silanisation classique avec RSiCl ₃ ; RSi(OR) ₃ - Tétrachlorosilane SiCl ₄ - Monochlorosilanes - Silazanes	X	X	X
→ Si _s -O-C--- Alcoylations (alcools ROH)	- Alcoylation	- Alcoylation - Alcoylation avec catalyseur - Alcoylation électrochimique anodique	X	- Alcoylation
→ Si _s -O-C(O)--- Estérifications (réactifs divers)	- Estérification avec les acides carboxyliques - Réaction avec les isocyanates	- Estérification photoélectrochimique avec acides carboxyliques - Estérification radicalaire avec peroxydes de diacycle	X	- Estérification avec acides carboxyliques
→ Si _s -C--- Alkylations ou phénylations (réactifs divers)	X	- Alkylation catalysée par Pt (oléfines) - Alkylation radicalaire (oléfines/péroxydes; alcynes/péroxydes ; oléfines/hv) - Alkylation électrochimique anodique (organométalliques) - Phénylation électrochimique cathodique (sels de diazonium)	- Alkylation avec des organométalliques	- Réaction avec les alcynes RC≡CH
→ Si _s -N--- (amines)	X	X	- Réaction avec la diéthylamine	X
→ Si _s -S--- (thiols RSH)	X	X	X	- Réaction avec des thiols RSH

Tableau 1

A. Greffage sur SiOH

Préliminaire sur la préparation d'une surface SiOH.

Une surface SiOH est généralement préparée par action sur l'oxyde natif à chaud (80-100°C) d'une solution H_2SO_4 / H_2O_2 généralement dans les proportions 2:1 ou 3:1, solution parfois nommée « Piranha » (avec une durée d'attaque plus ou moins longue suivant les auteurs, typiquement quelques dizaines de minutes) [4-8]. Cette attaque a pour effet de casser les ponts siloxane Si-O-Si. Le but est d'arriver à un nombre maximum de sites SiOH par unité de surface. Sur du Si(111), on peut arriver à une concentration surfacique de $5 \cdot 10^{14}$ SiOH par cm^2 [7,9-11], ce qui correspond à 5 sites SiOH par nm^2 et représente près de 100% des sites possibles (car un SiOH occupe une surface de 0.2 nm^2). La surface SiOH est particulièrement hydrophile. Elle est d'ailleurs recouverte d'une mince pellicule d'eau.

1. Création de la liaison siloxane $Si_s-OH \rightarrow Si_s-O-Si$

1.a. Un bref aperçu de la silanisation (trichlorosilanes et trialcoxysilanes $RSiX_3$)

La technique de silanisation est la technique de greffage sur silicium la plus répandue et la plus étudiée. Etant donné la quantité de travaux existant sur ce sujet, cette partie est plus une synthèse des divers aspects de la silanisation plutôt qu'une étude bibliographique. La raison de cet engouement est non seulement la facilité de mise en œuvre (la réaction est rapide et se fait à température ambiante pour les trichlorosilanes) mais aussi la qualité structurale de la monocouche obtenue. Cette technique a pour origine le travail de Zisman et al. [12] en 1946 qui s'étaient alors inspirés de la technique de Langmuir Blodgett pour déposer des films d'épaisseur moléculaire directement sur support solide (silice) par greffage de molécules amphiphiles solubilisées dans un solvant organique (le terme de molécule amphiphile est explicité ci-dessous). Le but était d'améliorer les colonnes de chromatographie faites de silice colloïdale et le développement de la technique a permis de greffer diverses molécules pour

obtenir des colonnes de différentes affinités chimiques [13] La technique a été améliorée par Maoz et Sagiv [14]. Le principe de base de la silanisation est l'auto-organisation des molécules à la surface (comme dans un film de Langmuir Blodgett) et c'est elle qui est à l'origine de la qualité structurale des monocouches silanisées. Cette auto-organisation n'est possible qu'en utilisant des molécules ayant une structure bien précise : ce sont des molécules dites amphiphiles, c'est à dire possédant une partie hydrophile qui va faire le lien avec la surface, et une partie hydrophobe souvent constituée de chaînes alkyl linéaires éventuellement terminées par une autre fonction organique. Tandis que les chaînes participent à l'organisation de la monocouche, du point de vue chimique le greffage proprement dit consiste à réaliser des liaisons siloxanes entre les silanols de surface et les têtes hydrophiles hydrolysables. La silanisation est possible avec les mono-, di-, ou tri-halogéno-silanes, ou les mono-, di-, ou tri-alcoxy silanes, avec des longueurs de chaînes supérieures à deux carbones [11] ; cependant ce sont surtout les trichloro- ou les trialcoxy-silanes qui donnent des monocouches denses et rigides. Les descriptions mécanistiques qui vont suivre concerneront ces dernières molécules qui sont majoritairement utilisées. En voici des exemples:

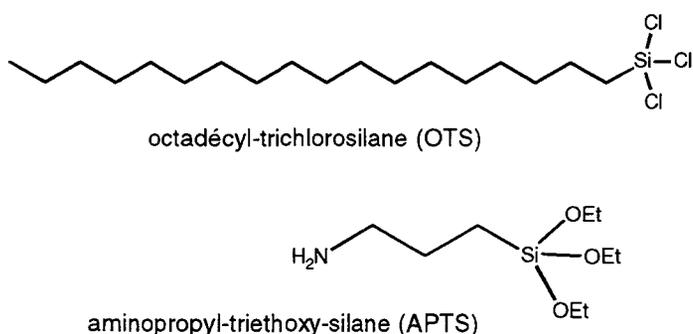


Figure 1 : Deux exemples répandus de molécules pour silanisation.

Le mécanisme chimique couramment admis de la silanisation des alkyl-trichlorosilanes est schématisé sur la figure 2.

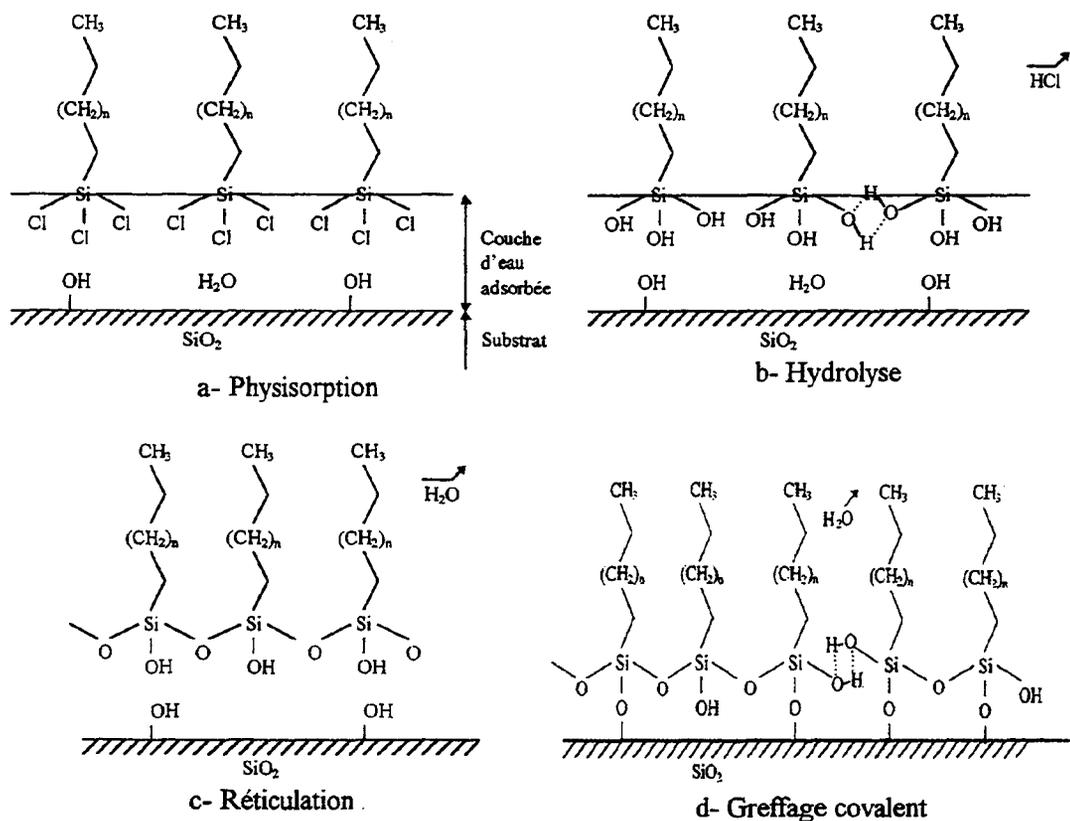


Figure 2 : Mécanisme chimique d'une silanisation (d'après [15,16]).

Les molécules s'adsorbent d'abord sur la surface puis sont hydrolysées en silanols SiOH grâce à la mince pellicule d'eau dont le silicium est toujours recouvert à température ambiante. Cette couche d'eau (quelques monocouches) s'avère indispensable à la silanisation mais ne doit pas être trop épaisse non plus. L'hydrolyse des têtes trichlorosilanes libère ainsi trois HCl par molécule ($---\text{Si-Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow ---\text{Si-OH} + \text{HCl}$). A ce moment, les molécules gardent une grande mobilité latérale et glissent très rapidement sur la couche d'eau, ce qui augmente les possibilités d'interaction entre molécules. Cette mobilité conjuguée aux interactions entre chaînes vont leur permettre de toutes s'aligner et de former un réseau ordonné et dense. En effet, grâce aux interactions de Van der Waals entre les chaînes alkyles, dès qu'elles sont assez proches les unes des autres, celles-ci s'ordonnent spontanément parallèlement les unes aux autres en conformation étendue « all-trans » et perpendiculairement à la surface. La constitution de liaisons hydrogène entre les silanols des têtes participe au rapprochement de ces chaînes les unes des autres, d'où l'importance d'utiliser des trichlorosilanes plutôt que des di- ou mono-silanes afin de multiplier le nombre de liaisons

hydrogène et de densifier le réseau. L'auto-organisation résulte donc de l'ensemble des interactions faibles à la fois au niveau des chaînes et au niveau des têtes. Il reste cependant difficile dans l'état actuel des connaissances de dire à quel moment cet auto-assemblage des chaînes intervient exactement. A ce stade les molécules sont encore non-liées et peuvent facilement être désorbées par un changement de température ou un nettoyage.

L'auto-assemblage ne peut se produire qu'en dessous d'une certaine température critique [15-17]. Au dessus de cette température l'agitation thermique des chaînes l'emporte sur les interactions de Van der Waals et la couche perd son organisation. Cette température critique dépend naturellement de la longueur de la chaîne alkyle et cette dépendance est linéaire. On comprend en effet que plus la chaîne est courte, moins il y a de points d'interactions entre les chaînes, plus l'agitation thermique l'emporte, et donc plus la température critique est faible. Ce comportement s'explique partiellement par analogie avec le modèle des transitions de phase dans les couches de Langmuir grâce à l'interprétation des isothermes du même nom [15-17].

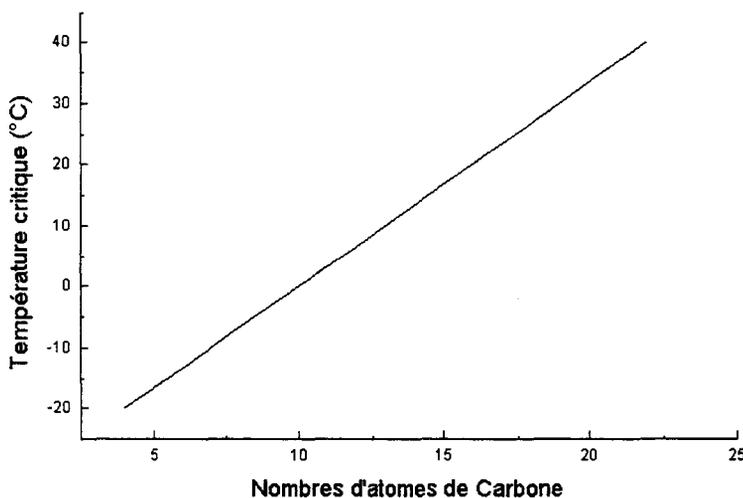


Figure 3 : Relation entre T_c de silanisation et nombre de carbones de la chaîne (d'après [15])

Lors de la troisième étape, les silanols SiOH formés réagissent ensemble en produisant des molécules d'eau et forment des ponts siloxanes covalents entre les molécules ($---Si_m-OH + HO-Si_m--- \rightarrow ---Si_m-O-Si_m--- + H_2O$). Cette étape dite de réticulation consiste donc à réaliser un polymère bidimensionnel dense et rigide (bien que non complètement polymérisé). La dernière étape permet enfin au film formé de s'ancrer sur la surface par le même processus chimique ($Si_s-OH + HO-Si_m--- \rightarrow Si_s-O-Si_m--- + H_2O$) [14]. La littérature indique que la

quantité de points d'ancrage est faible comparée à la quantité de siloxanes intramoléculaires [18]. De ce point de vue, la densité surfacique d'hydroxyls est un paramètre déterminant. On remarque également que la réaction d'une molécule trichlorosilane avec 3 sites SiOH est très peu probable en raison de limitations stériques. Ces réactions de condensation sont exothermiques, ce qui favorise l'auto-entretien de la réaction d'hydrolyse. D'un point de vue cinétique, une réaction élémentaire de condensation est d'ordre 1, mais dès que l'on considère des molécules bi ou tri-fonctionnelles, l'ordre augmente.

En plus d'un très bon attachement (covalent) avec le substrat et entre les molécules par les têtes hydrophiles, les couches obtenues avec certaines molécules, notamment l'OTS présentent une compacité excellente due à la longueur de leurs chaînes alkyles, et résultant des interactions entre chaînes de type Van der Waals. Elles sont ordonnées : toutes les chaînes sont parallèles entre elles dans la conformation all-trans, et sont perpendiculaires au substrat. Elles présentent cependant des défauts de conformation (conformation gauche). Elles forment un réseau hexagonal compact et chaque chaîne occupe une surface de $\sim 0.21 \text{ nm}^2$ [19]. Il a été montré par des études AFM que la couche était constituée de domaines à l'intérieur desquels l'ordre cristallin était respecté. Pourtant, les couches présentent un désaccord de maille avec les sites du substrat avec une longueur de cohérence estimée à $\sim 7 \text{ nm}$ et en réponse à cela, il a été proposé l'existence d'un équilibre dynamique où les défauts dûs à ce désaccord bougent en permanence, s'accompagnant de la rupture et de la reformation continue des siloxanes [19]. Cela expliquerait ainsi la bonne qualité structurale des couches malgré le désaccord de maille et les apparenterait un peu à une phase cristal liquide smectique [19]. Ces couches possèdent les avantages d'une grande stabilité thermique et d'une grande résistance au greffage face aux attaques chimiques. Elles résistent aux solvants protiques ou non-protiques à chaud et aux acides sur des durées de quelques minutes, même le HF qui ne peut agir tant qu'il n'atteint pas le silicium sous la couche pour le dissoudre [20]. Par contre, elles résistent moins bien aux bases. Cette bonne résistance globale est autant due à la compacité de la couche qui forme un rempart devant le silicium qu'à la bonne résistance des liaisons Si-O-Si-C- face aux attaques nucléophiles.

Typiquement, les conditions de silanisation des trichlorosilanes sont les suivantes : la molécule organo-silane manipulée à l'abri de l'humidité est solubilisée (à des concentrations de l'ordre de quelques 10^{-3} mol/l dans un solvant anhydre ou un mélange de solvants anhydres : le

bicyclohexane, le toluène, le benzène ou des alcanes linéaires tels que l'hexane ou l'hexadecane sont utilisés pour leur facilité à solubiliser la partie alkyle de la molécule. On ajoute bien souvent en proportion moindre du tétrachlorure de carbone (CCl₄) ou du chloroforme afin d'améliorer la solubilisation des têtes SiCl₃ et d'empêcher la formation de micelles. La température de la solution est inférieure ou égale à la température ambiante et on procède généralement sous atmosphère inerte pour éviter la condensation d'humidité. Le silicium qui a été séché sous courant d'azote après le traitement acide de type piranha est silanisé pendant une durée comprise entre quelques minutes et quelques heures. On nettoie finalement aux ultrasons avec du chloroforme et/ou d'autres solvants. De nombreux autres protocoles existent aussi. La silanisation avec des tri-iodosilanes (R-SiI₃) est semblable à la silanisation avec les trichlorosilanes mais est peu courante. Ils peuvent être synthétisés in-situ dans le bain de silanisation à partir du trichlorosilane par la simple présence d'iodure I⁻ (du sel NaI) qui se substitue très rapidement au chlorure [10,21].

Dans le cas des *trialcoxysilanes* (ce sont surtout des triméthoxysilanes ou des triéthoxysilanes), les différences sont les suivantes : on élimine 3 molécules d'alcool lors de l'étape d'hydrolyse ($---\text{Si-OR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow ---\text{Si-OH} + \text{ROH}$) mais cette hydrolyse a une cinétique plus lente que celle des trichlorosilanes. C'est pourquoi certains auteurs préconisent de chauffer pour pouvoir réaliser la silanisation sur des durées raisonnables : pour l'APTS déjà cité, 2 à 3 heures à reflux dans le toluène [22,23], ou en phase gazeuse. [24]. Les trialcoxysilanes sont tout de même utilisés et en particulier les triméthoxy-aminosilanes afin d'obtenir des couches alkyl terminées amino qui sont immédiatement fonctionnalisables [25].

Quelques travaux [26] font état de silanisations en phase vapeur (sous vide avec une pression partielle du silane de quelques torrs). Cette méthode présente l'avantage de travailler sans solvant.

1.b. Réaction avec le tétrachlorosilane SiCl₄

Yam et Kakkar proposent la réaction suivante [5,6] :

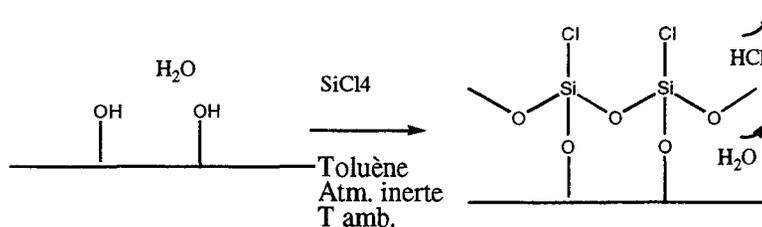


Figure 3 : Greffage du tétrachlorosilane.

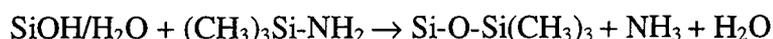
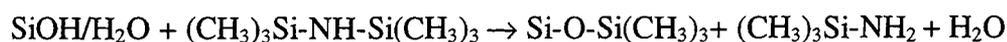
Cette réaction est décrite avec SiCl_4 ou SnCl_4 de façon identique.

Bien qu'aucun mécanisme chimique ne soit proposé, ce greffage semble naturellement s'apparenter à une silanisation malgré le fait que ce ne soit pas une molécule amphiphile par l'absence de chaîne alkyle. Les molécules polymérisent bi-dimensionnellement mais aucune information n'est donnée quant à la densité et à l'ordre obtenus. Il est essentiel ici de remarquer que l'épaisseur de la couche d'eau est cruciale. En effet, si la taille de la molécule SiCl_4 est du même ordre de grandeur que cette épaisseur, la molécule doit donc se retrouver noyée dans l'eau lorsqu'elle est adsorbée. Ceci aurait pour effet d'hydrolyser complètement la molécule en $\text{Si}(\text{OH})_4$ et la réaction aurait donc simplement consisté à augmenter l'épaisseur d'oxyde SiO_2 . Cette réaction demande donc une préparation plus minutieuse de la surface de manière à laisser un minimum d'eau, sans la faire complètement disparaître car elle est nécessaire pour l'étape d'hydrolyse. Cette préparation apparaît donc très délicate. En ce qui concerne la préparation de la surface les auteurs ne parlent que d'un classique séchage sous flux d'azote et de l'utilisation d'une boîte à gants. Lors de nos tentatives pour reproduire cette expérience, nous n'avons pu constater par XPS la présence du chlore mais nous avons par contre observé une augmentation du signal de l'oxyde de silicium qui confirme donc l'hypothèse d'une hydrolyse complète de SiCl_4 dans la couche d'eau.

1.c. Réaction avec les silazanes (amines silylées)

Le greffage des silazanes (sil pour silicium, az pour azote) n'est pas à proprement parler une silanisation car son mécanisme est différent : il n'y a pas polymérisation entre les molécules, le greffage se fait directement molécule par molécule, ce qui a priori doit donner un rendement de greffage plus faible par rapport à une silanisation où toutes les molécules attachées n'ont pas forcément de liaison avec le substrat. Par contre la couche d'eau est ici encore nécessaire à l'hydrolyse du silazane adsorbé en silanol. C'est le silanol qui va réagir

avec SiOH en une réaction de condensation habituelle. L'hexaméthylsilazane (HMDS) réagit sur SiOH de la façon suivante et cette réaction peut se faire à partir de SiH hydrolysé [27,28].



Tout autre silazane ou di-silazane peut être utilisé a priori, qu'il soit primaire, secondaire ou tertiaire au niveau de l'azote. Les mono-silazanes de type $R_3\text{Si-NH}_2$ ou les di-silazanes de type $R_3\text{Si-NH-SiR}'_3$ vont donner une élimination d'ammoniac, les mono-silazanes de type $R\text{-NH-SiR}'_3$ ou les di-silazanes de type $R'_3\text{Si-NR-SiR}''_3$ donneront une élimination d'amine RNH_2 , et les mono-silazanes de type $R_3\text{Si-NRR}'$ donneront une élimination d'amine HNRR' [29]. La littérature contient des molécules substituées méthyl sur le silicium, ce qui conduit au même résultat de greffage que l'HMDS, ainsi que des $R(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)_3$ [13].

2. Alcoylations $\text{Si}_s\text{-OH} \rightarrow \text{Si}_s\text{-O-C---}$.

Ballard et al. [30] ont réalisé le greffage de la silice avec du méthanol et de l'héxadécanol. La réaction se fait en autoclave pendant 2 heures sous agitation à une température de 200°C et donne de l'eau comme sous-produit de la réaction ($\text{Si-OH} + \text{ROH} \rightarrow \text{Si-OR} + \text{H}_2\text{O}$) [31]. Glass et al. rapportent eux aussi que le méthanol se greffe de cette façon sur du Si poreux (oxydé) à température ambiante [32].

Malgré l'attrait des alcools qui sont plus faciles à obtenir ou à synthétiser qu'un trichlorosilane par exemple, cette estérification ne présente que peu d'intérêt comparativement aux silanisations pour plusieurs raisons. D'abord les conditions de réactions sont dures : autoclave à haute température (pression élevée), ensuite la liaison $\text{Si}_s\text{-O-C}$ apparaît plus sensible à l'attaque de nucléophiles puissants ce qui donne à la surface une moins grande résistance aux attaques chimiques, et enfin elle conduit beaucoup plus difficilement à une couche dense et ordonnée malgré les conditions drastiques de réaction. Les auteurs ayant utilisé le greffage non pas comme une fin mais comme un moyen pour pouvoir remonter à la densité surfacique de silanols, leur démarche était de choisir les conditions les plus extrêmes

pour obtenir l'estérification de tous les silanols. Suivant la silice utilisée, ils rapportent un taux de greffage compris entre 2.9 et 8.4 molécules par nm² pour le méthanol et entre 1.3 et 2 molécules par nm² pour l'héxadécanol, c'est à dire, pour le méthanol un pourcentage d'occupation quasi optimal ou même supérieur à 100%, ce qui est expliqué par la réaction de l'alcool sur les ponts siloxanes. Pour l'héxadécanol par contre, ce pourcentage est beaucoup plus faible (30-70%), ce qui est interprété comme le résultat de la gêne stérique des premières molécules greffées empêchant d'autres molécules de diffuser jusque la surface pour se greffer à leur tour.

3. Estérifications Si_s-OH → Si_s-O-CO-...

3.a. Estérification avec les acides carboxyliques.

Une réaction d'estérification (SiOH + RCOOH → RCOOSi + H₂O) a été employée pour greffer sur SiOH des chaînes de polystyrène fonctionnalisées carboxy PS(COOH) [33]. Il s'agit de chaînes polymères de plusieurs milliers de carbones, ce qui rend le greffage de polymères bien particulier comparé au greffage de molécules plus petites qui nous intéresse dans ce travail : le polymère est déposé tout d'abord sur la surface à la tournette et le solvant évaporé. Le greffage est ensuite effectué par recuit sous vide pendant 36 heures à une température comprise entre 100 et 250°C, c'est à dire à une température supérieure à la température de transition vitreuse, température où le polymère est fondu.

L'étude structurale montre que la couche est désordonnée, le polymère conserve sa structure en pelote. On comprend que de manière générale, plus on greffe des chaînes longues, plus on obtient des couches désordonnées. L'étude thermodynamique montre que l'estérification sur SiOH est une réaction endothermique équilibrée d'enthalpie $\Delta H=7,4$ kcal/mol et que l'évacuation de l'eau produite par la réaction améliore son rendement. Cela signifie qu'il n'y a aucune étape d'adsorption sur la surface (il est rappelé que la physisorption constitue la première étape lors d'une silanisation).

3.b. Réaction avec les isocyanates.

Les isocyanates $R-N=C=O$ réagissent facilement sur $SiOH$ par la réaction suivante : $SiOH + R-N=C=O \rightarrow Si-O-(CO)-(NH)-R$ [34]. Encore une fois la mince pellicule d'eau qui recouvre le silicium est ici nécessaire afin de transformer l'isocyanate en $R-NH-COOH$, molécule qui va estérifier le $SiOH$. Le TDI (Toluène-Di-Isocyanate) est l'isocyanate le plus répandu. Il est produit en quantités industrielle pour la fabrication des polyuréthanes et il sert au greffage de silice colloïdale pour certains matériaux composites. La bi-fonctionnalité du TDI permet de l'associer avec de nombreuses molécules comportant des hydroxyles. Au cours d'un processus de polymérisation, le TDI se greffe sur la silice grâce à sa première fonction isocyanate et en même temps réagit avec la molécule hydroxylée grâce à sa deuxième fonction isocyanate. Ce procédé paraît facilement transposable sur silicium.

B. Greffage sur SiH .

Préliminaire succinct sur la préparation d'une surface SiH .

Une surface SiH est généralement préparée par attaque avec une solution à base d'acide fluorhydrique HF pendant quelques minutes. On peut également utiliser des solutions alcalines telles que $NaOH$ ou KOH . Le HF dissout la couche d'oxyde à une vitesse de 50 angströms par minute, puis attaque le silicium plus lentement en le laissant passivé par des liaisons SiH majoritairement, avec quelques sites SiF et quelques sites $SiOH$. Pour le $Si(100)$, on fait l'attaque pendant une minute avec du HF titrant entre quelques % et 49% (solution commerciale). Pour le $Si(111)$, l'attaque se fait pendant quelques minutes avec une solution NH_4F à 40% (HF tamponnée à un pH de 8 avec NH_3) solution commerciale parfois appelée BOE (Buffered Oxide Etchant) [35]. On procède ensuite bien souvent à une étape de rinçage avec de l'eau dé-ionisée (DI) d'une résistivité de 18 $M\Omega.cm$. Le rinçage a pour effet de transformer les quelques sites SiF en $SiOH$ et de solubiliser les espèces N_xH_y adsorbées produites lors du traitement au NH_4F . Ce sont les sites $SiOH$ qui vont servir de germes à la

réoxydation du silicium. La préparation du SiH n'étant pas le propos de ce chapitre, nous prions le lecteur de se rapporter au chapitre IV (partie B).

Remarques préliminaires.

La liaison Si-H est quasiment apolaire avec une légère polarisation δ^- sur l'hydrogène, et c'est une liaison peu réactive. Ainsi, pour casser cette liaison il sera généralement nécessaire d'activer la surface (électrochimiquement par exemple), ou d'utiliser des espèces fortement réactives telles que les radicaux, ou encore de se placer dans des conditions très dures avec un réactif fortement polaire. Le greffage peut également se faire en cassant une liaison Si_s-Si_s, mais cette liaison est également apolaire et peu réactive, sa rupture nécessitera donc elle aussi une assistance (photoélectrochimique ou autre).

1. Alcoylations Si_s-H → Si_s-O-C---

1.a. Alcoylation directe avec les alcools.

Le greffage sur SiH (111) de méthanol en phase vapeur (pression de quelques dizaines de mbar sous vide d'air à température ambiante) est exposé par Chazalviel [27]. Par contre ce greffage n'a pas été constaté sur *SiH poreux* dans les conditions suivantes : 24 heures de réaction à température ambiante [27,36]. Le même résultat négatif a été obtenu par Glass et al. jusqu'à des températures de 600 K [32].

Horrocks et al. [37,38] ont proposé en 1995 une méthode très simple consistant à faire directement réagir à chaud le Si-H (111) dans un alcool liquide ou un alcool en solution (SiH + ROH → Si-O-R + H₂). Ils préconisent bien sûr l'utilisation d'un solvant anhydre (l'acétonitrile) dans le second cas pour éviter la réoxydation du SiH. Un taux de couverture est estimé pour le ferrocène-méthanol (FcCH₂OH) sur SiH (111) à 4.10⁻¹⁰ mol/cm², c'est à dire 2,4 molécules par nm², ce qui correspondrait à un pourcentage d'occupation des sites d'environ 50%. Une couche greffée avec du méthanol pendant 3 jours ne mène à aucune réoxydation après 3 heures d'immersion dans l'eau. Malgré la possibilité d'un mécanisme en 2 étapes avec oxydation du SiH par de l'eau résiduelle suivie d'une « estérification » du SiOH avec l'alcool telle qu'elle est décrite au paragraphe 1.2., les auteurs avancent un mécanisme de réaction directe. On peut

souppçonner que la lumière soit un élément nécessaire qui permettrait d'activer la surface en aidant à casser la liaison SiH.

La littérature donne des résultats variés et contradictoires quant à la possibilité du greffage de méthanol sur SiH. Il est rapporté que l'action du méthanol liquide pur bouillant ne mène qu'à un greffage très partiel du *Si poreux* [36]. Il en est de même pour le greffage en phase vapeur sur *Si poreux* [27,32,36]. Ces constatations semblent contradictoires avec les travaux exposés ci-dessus mais il faut souligner que la réactivité du SiH poreux n'est pas forcément semblable à celle du SiH plat. Néanmoins, il est proposé que la méthylation du SiH ne serait rendue possible que par la présence en petite quantité d'un catalyseur (cf. paragraphe suivant). D'autres auteurs affirment que le même traitement au méthanol bouillant mène principalement à une forte réoxydation [39].

1.b. Alcoxylation avec des alcools en présence de catalyseurs.

Suite à ce qui a été rapporté ci-dessus, il s'avère donc possible de greffer du méthanol sur SiH poreux en présence d'un catalyseur. L'emploi d'un catalyseur tel que H_2PtCl_6 a malheureusement l'inconvénient de polluer la surface avec le platine, ce qui est prouvé par la disparition de la photoluminescence du Si poreux. L'utilisation du méthylate de sodium (MeONa) est également possible mais mène à une attaque du silicium. En effet, il semble que l'ion MeO^- soit responsable de la dissolution du silicium, de la même façon que l'ion OH^- sert à dissoudre le silicium lors de l'utilisation de KOH.

Remarque : Certaines molécules de silanes, les polyméthylhydrosiloxanes peuvent réagir avec des molécules possédant des hydroxyls (alcools et silanols) en présence de catalyseur tels que l'octoate d'étain ou de zinc, ainsi que d'autres sels de la façon suivante : $Si_mH + ROH \rightarrow Si_mOR + H_2$. Il reste à savoir si cette réaction catalysée est transposable sur une surface Si_sH .

1.c. Alcoxylation électrochimique : Anodisation avec le méthanol.

Chazalviel et al. [36] ont étudié la méthyoxylation du SiH poreux par anodisation. ($\text{SiH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Si-O-CH}_3 + \text{H}_2$). Du Si (100) de type p est d'abord rendu poreux par anodisation dans du HF puis le SiH poreux est placé dans une cellule électrochimique contenant du méthanol anhydre et du perchlorate de lithium LiClO_4 bien sec à 0,1M (l'électrolyte). Un courant anodique de 10 mA/cm^2 est appliqué pendant 15 secondes.

Ce greffage n'est pas optimal, une certaine proportion de SiH n'est pas modifiée. On constate également que la protection vis à vis de la réoxydation n'est pas bonne [38]. Les auteurs suggèrent qu'à cause de la porosité du silicium certains sites SiH ne peuvent pas être méthyoxylés et expliquent la réoxydation par la présence de ces défauts. L'utilisation d'une molécule moins grosse permettrait peut-être l'occupation de tous les sites.

Du point de vue mécanistique, il s'agit d'un greffage s'accompagnant d'une dissolution du silicium qui présente une grande similitude avec la dissolution du silicium dans le HF. En effet, le greffage successif de quatre groupements méthoxy sur un atome de silicium finit par donner une espèce soluble dans le méthanol, le tétraméthoxysilane $\text{Si}(\text{OMe})_3$, de la même manière que le HF dissout le silicium dans l'eau sous forme d'ions hexafluorosilicate. Le mécanisme proposé part d'une abstraction de l'hydrogène du SiH assistée par l'apport de trous h^+ sur le silicium. Il se poursuit par la réaction du méthanol sur ce radical silicium. Réussir le greffage sans dissolution du silicium nécessiterait l'utilisation d'une molécule moins polaire.

D'une manière assez similaire, Allongue et al. ont greffé sur SiH(111) de l'isopropanol par anodisation dans un mélange NaOH/isopropanol [40].

2. Estérifications $\text{Si}_s\text{-H} \rightarrow \text{Si}_s\text{-O-CO---}$

2.a. Estérification photo-électrochimique anodique avec des acides carboxyliques

Sailor et al. ont proposé une méthode d'estérification à partir de SiH (sur silicium poreux ou sur cristaux Si (100) de type n, $\rho = 1 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$) qui conduit, en utilisant des acides carboxyliques RCOOH (formique, acétique et trifluoroacétique) à la formation d'un ester

silylé. Cette méthode consiste en une activation photoélectrochimique de la surface suivie d'une attaque nucléophile de l'acide carboxylique [41,42].

Le greffage se fait dans une cellule électrochimique contenant une solution électrolytique bien anhydre et dégazée d'acide carboxylique (RCOONa dissout dans RCOOH). La mise à un potentiel légèrement positif du silicium par rapport à une contre-électrode de platine a pour effet de courber les bandes de conduction et de valence. Sous illumination cela permet aux trous positifs de se concentrer en surface, rendant ainsi les atomes de silicium surfaciques plus positifs et la liaison Si_i-Si_s plus sensible à une attaque nucléophile par l'acide carboxylique. Cette liaison se casse alors facilement pour faire place à la liaison RCOO-Si. Les conditions précises (concentration de la solution, différence de potentiel, durée de la photoélectrolyse, nettoyage final) varient suivant le type de substrat. Dans le cas de l'acide acétique sur cristaux de Si (100) les conditions sont les suivantes : CH₃COOH / 0.3M CH₃COONa et photoélectrolyse de 2 minutes à +1V [42]. Le greffage de l'acide trifluoroacétique sur Si (100) a aussi été réalisé mais ne semble pas nécessiter de photoélectrolyse. Enfin, l'acide formique a été greffé seulement sur silicium poreux.

Le mécanisme proposé par les auteurs est le suivant (cas de l'acide formique sur silicium poreux) :

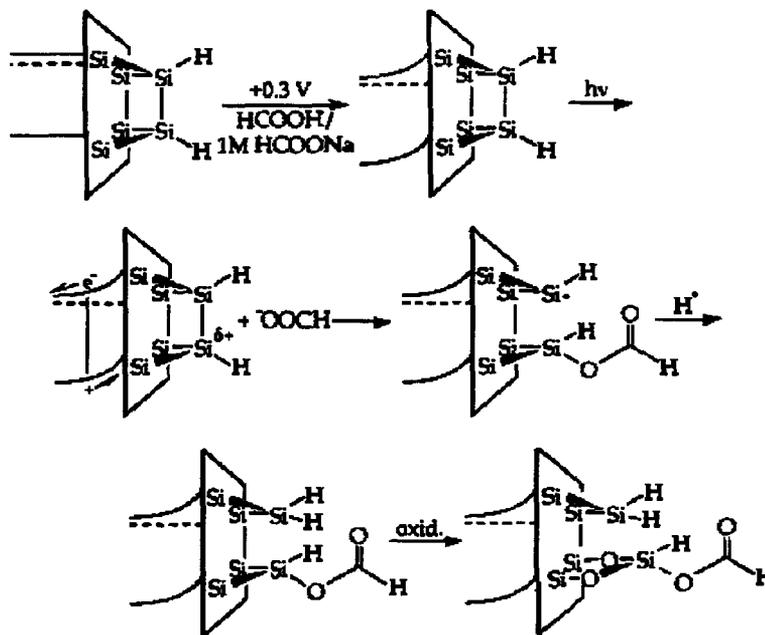


Figure 4 : Mécanisme de l'estérification photoélectrochimique

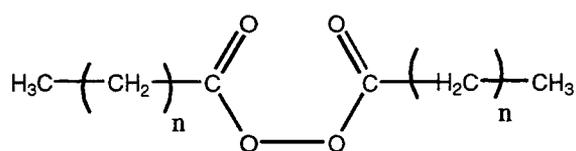
La dernière étape est l'oxydation du silicium sous la couche greffée. On aura pu remarquer au cours des différents paragraphes que le greffage par création d'une liaison Si-O-C conduit toujours à une réoxydation plus ou moins rapide du silicium sous la couche organique. Ici les auteurs indiquent que l'oxydation est plus lente que le greffage mais qu'elle l'emporte sur des longues durées d'électrolyse (30 min.) et que les surfaces de cristaux Si (100) sont beaucoup plus sensible à la présence d'humidité que le Si poreux. Enfin, la simple action de l'eau acide permet d'hydrolyser l'ester et d'oxyder le silicium pour obtenir SiO₂.

Il est également possible de faire le greffage sans appliquer de différence de potentiel mais la cinétique est alors beaucoup plus lente. L'illumination est par contre indispensable, ce qui rend possible la photo-lithographie permettant de faire le greffage localement sur la surface de SiH.

Enfin, les auteurs constatent que parmi les espèces suivantes : eau, alcools, acides sulfuriques et acides carboxyliques seuls ces derniers se greffent par cette méthode.

2.b. Estérification radicalaire par pyrolyse de peroxydes de diacycle.

Linford et Chidsey ont étudié le greffage sur SiH (111) et (100) de peroxydes de diacycle à longue chaîne (n=10 ou 16) par pyrolyse (chauffage) [43].



La surface SiH est introduite dans une cellule contenant le peroxyde préalablement fondu. Après avoir mis sous argon, on chauffe à environ 100°C pendant une heure afin de pyrolyser. Après divers rinçages avec des solvants organiques, on obtient une couche greffée de qualité structurale semblable aux couches alkyls silanisées. En effet, la valeur de la fréquence du mode d'élongation asymétrique des CH₂ est excellente pour n=16 (2917,5 cm⁻¹) ce qui indique que cette couche est bien ordonnée et compacte, mais moins bonne pour n=10 (2921 cm⁻¹ sur Si(111) et 2922,9 cm⁻¹ sur Si(100)), dénotant d'un certain désordre. L'étude montre que 70% des chaînes sont greffées par une liaison Si-CH₂ et que les 30% restants sont

greffées par une liaison de type ester Si-O-CO-CH₂- hydrolysable. En effet l'action du chloroforme et de l'eau bouillante désorbe les 30% de chaînes CH₃-(CH₂)_n-CO-O- en ne laissant greffées que les chaînes alkyles dont la liaison Si-C d'ancrage est plus résistante aux attaques chimiques.

Le mécanisme proposé, de type radicalaire avec amorçage par pyrolyse des peroxydes, est le suivant :

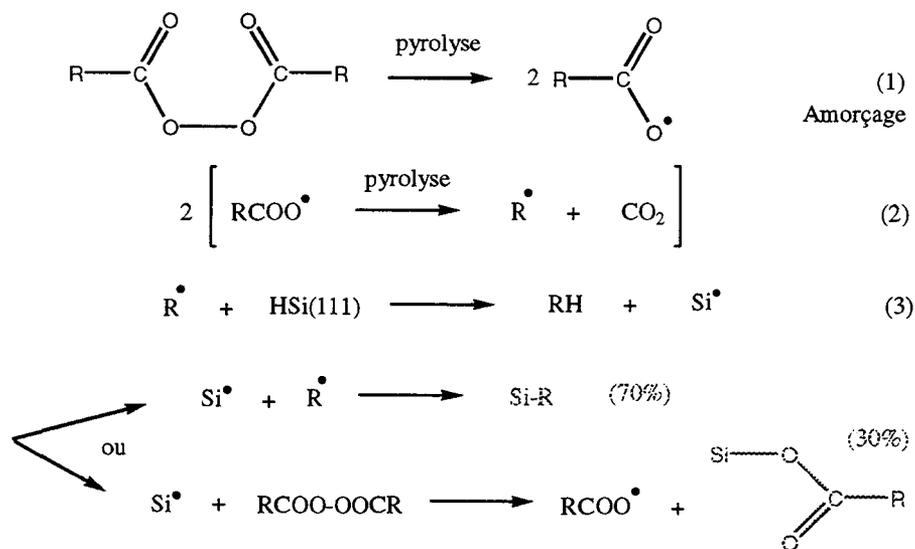


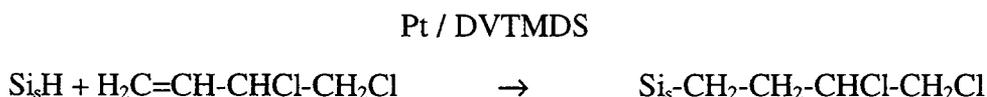
Figure 5 : Mécanisme de l'estérification radicalaire par pyrolyse.

3. Alkylations (et phénylations) Si_s-H → Si_s-C---

La liaison Si_s-C est très intéressante pour le greffage mais c'est aussi sans doute la liaison la plus difficile à fabriquer. Par les méthodes de greffage exposées précédemment pour aboutir à une liaison Si_s-O-C, les surfaces obtenues présentent la propriété fort intéressante de se réoxyder moins vite que le silicium hydrogéné, mais la qualité de la passivation ainsi réalisée semble dépendre de la géométrie de la molécule greffée. La réalisation d'une liaison Si-C, qui il faut le remarquer est apparemment impossible à partir de SiOH, fait apparaître la possibilité d'une passivation beaucoup plus efficace car Si-C qui est beaucoup moins polarisable que Si-O donc moins sensible aux attaques nucléophiles et à l'oxydation. De plus, la réoxydation sera d'autant plus lente que le silicium est protégé par une couche moléculaire dense, telle qu'une chaîne alkyl C₁₈ qui forment un réseau ordonné.

3.a. Réaction d'alkylation avec des oléfines catalysée par le platine.

Selon que l'on se place du point de vue du silicium ou de celui de la molécule carbonée, cette réaction est appelée alkylation [du silicium par la molécule d'oléfine] ou hydrosilation [de la molécule d'oléfine par le silicium]. Ce greffage s'inspire en effet de la réaction connue d'hydrosilation catalysée par les métaux de transition, consistant à faire réagir des molécules de silanes (contenant une liaison Si-H) sur des fonctions oléfines (alcènes), acétylènes (alcyne), aldéhydes, hydroxyls (alcools) ou cétones. Dans les travaux de Zazzera et al. [44], le catalyseur est préparé par complexation des atomes de platine avec du divinyltétraméthylsiloxane (DVTMDS) à raison de 15% w/v. Il s'agit d'un complexe où 3 double-liaisons entourent le platine. Une solution à 0,1% v/v de Pt/DVTMDS dans le 3,4-dichlorobutène est préparée et mise en présence du SiH (silicium de type p) à une température de 100°C pendant 20 minutes. Le résultat est l'attachement de la chaîne 3,4-dichlorobutane directement sur le silicium via une liaison Si-C. La surface est finalement rincée par CCl₄ pour éliminer le dichlorobutène simplement adsorbé.



Cependant il est absolument nécessaire de travailler dans un système bien anhydre car on constate que le Pt-DVTMDS (Pt²⁺) catalyse également la ré-oxydation du silicium par hydrolyse des SiH et conduit à l'adsorption du platine sur les sites SiOH, par formation d'un complexe adsorbé, ce qui nuit gravement à la qualité du greffage.

Le mécanisme de la réaction est celui de l'hydrosilation de Chalk et Harrod [45]. Dans un premier temps le platine complexe le 3,4-dichlorobutène (étape non-représenté sur le schéma) Il y a addition oxydante (O.A.) du Pt sur SiH, le degré d'oxydation du Pt augmente alors de 2, puis insertion migratoire (M.I.) de l'hydrure et élimination réductrice (R.E.) de l'hydrure, le degré d'oxydation du platine diminue alors de 2. Le mécanisme compétitif d'hydrolyse n'est pas représenté.

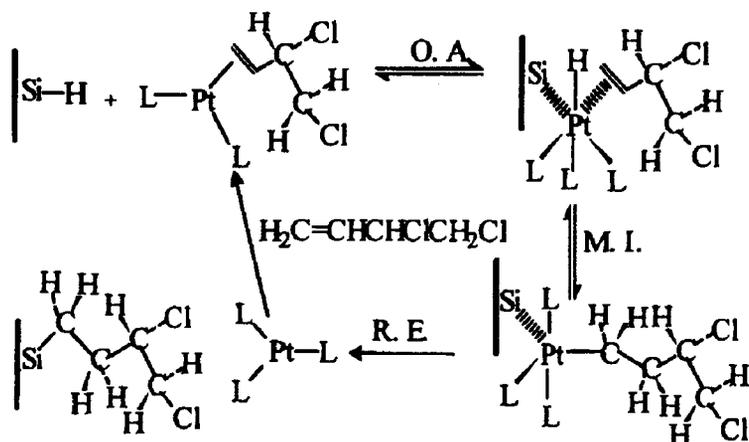


Figure 6 : Hydrosilylation de Chalk et Harrod.

La réaction a un meilleur rendement à haute température (100°C). A plus basse température, le cycle de catalyse ne parvient pas à son terme et une plus grande quantité de platine reste adsorbée sur la surface. A 100°C, la quantité résiduelle surfacique de platine atteint 0,1%-atomique.

La présence de chlore en bout de la chaîne greffée permet l'application de la photolithographie conventionnelle par désorption locale d'ions Cl⁻.

3.b. Alkylation radicalaire avec des alcènes (oléfines) ou des alcynes par amorçage par pyrolyse de peroxydes.

A la suite de l'étude du greffage par pyrolyse de peroxydes de diacycle sur SiH exposée au paragraphe 2.b. (Estérifications), les mêmes auteurs ont perfectionné la méthode en utilisant un mélange en diverses proportions de peroxyde de diacycle / oléfine ou peroxyde de diacycle / alcyne (avec des longueurs de chaînes constantes pour les 2 molécules combinées) afin de greffer majoritairement sur le SiH des chaînes alkyles par une liaison Si-C [43,46]. On peut faire une analogie de cette réaction avec l'hydrosilylation par voie radicalaire des oléfines par des silanes, (petites molécules contenant un atome de silicium) ou des polysilanes.

En utilisant un mélange à 10% de peroxyde (n=16) et 90% de 1-octadécène (CH₂=CH-(CH₂)₁₅-CH₃) et en procédant de la même manière que précédemment, à savoir SiH mis dans le bain fondu mis sous argon puis chauffé à 100°C pendant une heure, on obtient une

monocouche d'excellente qualité structurale composée à 90% de chaînes dérivées de l'oléfine. Par contre, en prenant l'oléfine pure et en chauffant à 100, 150 ou 200°C pendant une heure, on obtient une couche peu dense et peu ordonnée, ce qui montre la nécessité de l'amorçage ou initiation radicalaire de la réaction par les peroxydes. Des variantes sont proposées : en utilisant un mélange 50% peroxyde / 50% oléfine, on obtient la même couche composée à 90% de chaînes dérivées de l'oléfine; l'adjonction d'un chlore en bout de chaîne (CH₂=CH-(CH₂)₉-CH₂Cl) ou le remplacement de l'oléfine par un alcyne (HC≡C-(CH₂)₁₃-CH₃) donnent un greffage d'aussi bonne qualité, bien qu'un peu moins dense pour les alcynes. Au contraire, la méthode ne fonctionne pas aussi bien avec un nitrile (N≡C-(CH₂)₁₀-CH₃). En ce qui concerne leur stabilité, les couches s'avèrent beaucoup plus résistantes après l'action du chloroforme bouillant et de l'eau bouillante que les couches greffées aux peroxydes seuls, ce qui s'explique par la quasi-disparition des liaisons Si-O-CO-CH₂- hydrolysables. Ces dernières ne doivent plus représenter que quelques % des chaînes greffées. Elles présentent également une meilleure résistance face à des attaques acides (H₂SO₄/dioxanne bouillant, et HF) et basiques (NH₄OH/dioxanne bouillant) que les couches alkyles obtenues par silanisation sur SiOH pourtant réputées les plus résistantes. La meilleure résistance face au HF doit s'expliquer par la présence de liaison Si-C, car ce sont les liaisons Si-O qui sont attaquées. Enfin aucune réoxydation du silicium sous-jacent n'a été signalée ce qui confirme la remarque introductive de ce paragraphe 2.3. sur la qualité de la passivation de type Si-C.

Le mécanisme radicalaire proposé de cette réaction de greffage a été construit par analogie directe avec l'hydrosilylation des oléfines déjà connue et commence par les 3 réactions (1,2 et 3) déjà citées au paragraphe 2.b., menant à l'arrachement de l'hydrogène du SiH. Il se poursuit par une réaction en chaîne radicalaire décrite ci-dessous, nous montrant qu'une fois la réaction amorcée par les peroxydes, la réaction s'auto-entretient grâce aux oléfines elles-mêmes:

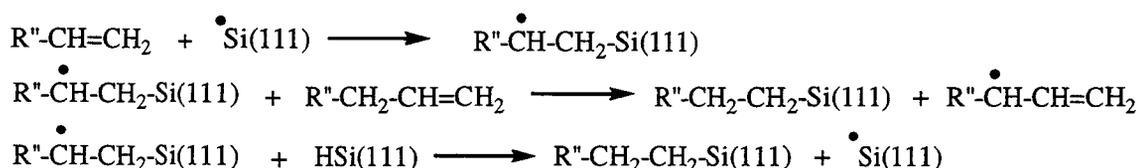


Figure 7 : Mécanisme de l'alkylation radicalaire avec les oléfines

3.c. Alkylation radicalaire photochimique (hydrosilation des alcènes (oléfines)).

Chidsey et al. [47] montrent également la possibilité du greffage d'oléfines par réaction radicalaire mais amorcée cette fois-ci par la lumière. Le SiH est placé dans le 1-pentène pur sous atmosphère inerte et illuminé pendant 2 heures avec une lampe à vapeur de mercure. Il est montré qu'on obtient bien la liaison Si-C mais les investigations n'ont pas été poussées plus loin.

3.d. Alkylation électrochimique anodique avec des organométalliques.

La méthylation du SiH poreux (silicium de type p) a été réalisée par Ozanam et al. [48] par une méthode électrochimique d'anodisation en utilisant les organométalliques suivants : CH_3MgCl , CH_3MgBr , CH_3MgI ou CH_3Li . Les meilleurs résultats sont obtenus avec les dérivés iodés. Le SiH poreux frais est séché et placé dans une solution de CH_3MgI ou ($\text{CH}_3\text{Li/LiI/tétrabutylammonium-tétraphénylborate}$) dans l'éther di-éthylique anhydre. Seul l'organomagnésien qui est un bon électrolyte ne nécessite pas l'ajout d'un sel électrolytique support. Le greffage est réalisé par anodisation à des courants de 0.1 à 10 mA/cm^2 pendant 10 minutes. Après neutralisation de l'organométallique par du bromobutane, le silicium est rincé dans l'éther et séché. Tout ce travail est réalisé en boîte à gants sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation du silicium. Un taux de couverture de 80% est rapporté par spectroscopie FTIR, et aucune oxydation n'est détectée. La couche formée inhibe fortement la réoxydation. Ce silicium greffé s'oxyde beaucoup plus lentement que du SiH. Encore une fois la passivation du silicium est améliorée.

Deux mécanismes sont envisageables. Le premier s'apparente à celui de l'estérification photoélectrochimique (cf. 2.a.) : activation électrochimique du SiH dans un premier temps puis attaque nucléophile de l'organométallique ; dans le second l'électrolyse du réactif conduirait à la formation d'iode radical qui se substituerait à l'hydrogène du SiH et le SiI ainsi formé serait rapidement attaqué par l'organométallique. De toute façon, il s'agit de faire une substitution nucléophile. Le choix du réactif et du solvant est fait de manière à obtenir la constante diélectrique la plus élevée possible car plus celle-ci est élevée, plus le réactif est apte à polariser le silicium. C'est pourquoi les réactifs iodés sont préférables.

3.e. Phénylation électrochimique cathodique avec des sels de diazonium.

Allongue et al. [49] décrivent le greffage sur SiH de radicaux aryl créés in situ par réduction électrochimique (cathodique) de sels de diazonium d'aryl en solution aqueuse. La surface utilisée est du SiH (111) plat de type n ($\rho = 1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) et deux radicaux aryl substitués (-Ar-X) différents ont été greffés : le 4-bromo-aryl (-Ar-Br) et le 4-nitro-aryl (-Ar-NO₂). Les conditions sont les suivantes : le sel de diazonium X-Ar-N₂⁺/BF₄⁻ (Nota : le contre-ion BF₄⁻ est un anion spectateur et sera omis par la suite) est dissous à une concentration de 2mM dans une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ à 0,1 M et fluorhydrique HF à 2% dégazée par un flux d'azote; une électrode de référence au sulfate de mercure permet de travailler dans des conditions potentiostatiques par rapport à celle-ci ; enfin, la réaction se fait à un potentiel de -1V sur le SiH pendant 2 minutes. La surface obtenue est rincée avec eau DI, acétone, méthanol et eau DI de nouveau.

En voltampérométrie cyclique, le greffage est représenté par une vague de réduction non-réversible à -0,95V pour (-Ar-Br) et -1,05V pour (-Ar-NO₂). Ainsi, l'étude du greffage par voltampérométrie cyclique, renforcée par des expériences en Rutherford Back Scattering (RBS) et XPS montre que c'est bien un greffage covalent irréversible qui s'est produit, avec création d'une liaison Si-C robuste. Elle montre également une densité quasi optimale de la couche avec une épaisseur de 7 Angstroms. Ces résultats sont interprétés facilement en terme de structure : les cycles benzéniques sont perpendiculaires au substrat et parallèles entre eux. Les tests de stabilité montrent la résistance de ce greffage à divers solvants et au HF, avec une restriction pour le HF qui, au bout d'un certain temps finit par détruire partiellement la couche, ce qui s'explique par la présence de défauts au sein de celle-ci. La présence de la liaison Si-C et l'absence de liaison Si-O empêche la ré-oxydation du silicium. Le greffage renforce donc la passivation. Il a été aussi constaté que des molécules insolubles dans l'eau sont produites en cours de réaction et s'adsorbent sur la surface. Ce sont les H-Ar-X (bromo-benzène et nitro-benzène) que l'on trouve dans le mécanisme décrit ci-dessous. Cela montre la nécessité du rinçage avec des solvants organiques après greffage.

Le mécanisme électrochimique radicalaire proposé s'appuie sur le mécanisme de la réaction des sels de diazonium sur graphite déjà connue. Il commence par la production du radical aryl puis par l'abstraction par ce radical de l'hydrogène de la surface. L'eau réagit

également mais n'a pour résultat que de produire du di-hydrogène gazeux, contrepartie de toute réaction cathodique en solution aqueuse. Le mécanisme s'arrête automatiquement quand il n'y a plus de SiH disponible.

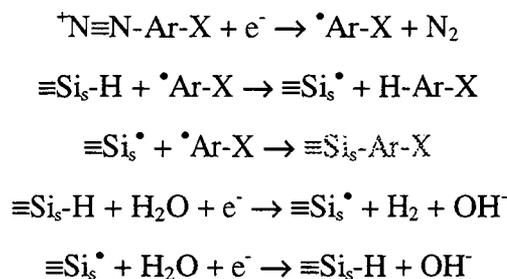


Figure 8 : Mécanisme de la phénylation électrochimique cathodique avec les sels de diazonium

Conclusions sur la partie B:

Contrairement au greffage classique sur SiOH, le SiH permet lui de réaliser un greffage par la liaison Si-C. Celle-ci étant moins sensible aux attaques nucléophiles, elle permet d'une part d'empêcher la réoxydation du silicium et d'autre part de protéger efficacement la couche face à de nombreux réactifs. Malheureusement, la rupture de la liaison Si-H est difficile. Elle nécessite des conditions assez dures. Les méthodes les plus fiables et les plus contrôlables sont les méthodes électrochimiques (ou photoélectrochimiques si l'on travaille sur du silicium de type n).

C. Greffage sur d'autres types de surfaces de silicium.

Préliminaire sur l'obtention de surfaces Si-Cl.

La littérature contient peu d'information sur le sujet de l'obtention d'une surface SiCl par des méthodes autres que la gravure sèche (plasma).

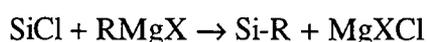
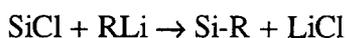
A partir d'un substrat oxydé : Une première façon d'obtenir une surface couverte par Si-Cl a été décrite au paragraphe 1.b. de la partie A par l'utilisation du tétrachlorosilane. La surface chlorée obtenue est supportée par du SiO₂ « synthétique ». L'enchaînement des liaisons en surface est (SiO)₃Si-Cl. Toutes les autres méthodes d'obtention de surfaces Si-Cl sont notablement différentes puisqu'elles consistent non pas à faire croître une couche mais plutôt à l'attaquer. La chloration d'un substrat SiO₂ par le dichlore gazeux à chaud (400°C) conduit à une surface SiCl [50]. Cependant son action est très corrosive et rugosifie la surface. La chloration par le chlorure de thionyle $\text{Si-OH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{Si-Cl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ et par le chlorure de sulphuryl ont également été réalisées, mais les composés soufrés produits par la réaction sont difficiles à enlever de la surface [51]. Pour ces deux dernières chloration aucune information ne permet d'affirmer que la couche d'oxyde est détruite et donc de savoir si les liaisons Si-Cl sont supportées par du silicium massif ou par du SiO₂.

A partir de SiH : Deux méthodes ont été relevées. La première est une chloration radicalaire par PCl₅ en solution dans le chlorobenzène initiée par pyrolyse du peroxyde de benzoyle [52]. La température est de 80-100°C et la durée de 20-60 minutes. Aucune oxydation du silicium n'a été détectée. La seconde est une chloration photochimique dans laquelle le SiH est exposé à une pression de 0,2 torr de Cl₂ et illuminé pendant 15 secondes par une lampe type tube fluorescent.

1. Greffage à partir de Si-Cl

1.a. Alkylation avec des organométalliques R-Li ou R-Mg-X.

Bansal et al. [52] ont réalisé le greffage de chaînes alkyles sur SiCl menant à la liaison Si-C par réaction avec des organolithiens $C_nH_{2n+1}Li$ ou avec des organomagnésiens $C_nH_{2n+1}MgCl$ ou $C_nH_{2n+1}MgBr$. (n varie de 1 à 18). La méthode de chloration utilisée est la dernière exposée dans le préliminaire (chloration photochimique du SiH par Cl_2).



La réaction s'effectue à 80°C avec une durée de 30 minutes à 8 jours suivant la longueur de la chaîne (le solvant n'est pas indiqué). La surface est ensuite rincée avec du THF anhydre puis du méthanol anhydre puis aux ultrasons pendant 5 minutes dans du méthanol et du chlorure de méthylène. L'étude montre qu'aucune oxydation du silicium n'est détectée, et que la surface est mieux passivée vis à vis de la réoxydation que le SiH, d'autant mieux que la chaîne greffée est longue (à l'air libre demi-réoxydation atteinte après 2 jours). De plus, la couche reste stable après un traitement chloroforme bouillant 15 min., eau DI 15 min. Une étude FTIR montre des pics de vibration d'élongation asymétrique des CH_2 à 2917 cm^{-1} pour $n=18$ et 2914 cm^{-1} pour $n=12$, ce qui tend à prouver que la couche est très ordonnée, autant qu'une couche d'alkylthiol sur l'or.

Chidsey et al. ont également réalisé une méthylation en faisant réagir du méthyllithium en solution dans du diéthyl éther pendant une durée de 5 minutes à quelques heures. La surface est rincée par un mélange THF /HCl [47].

La phénylation de SiCl a été réalisée par la même réaction avec le phényllithium (C_6H_6Li) mais sur un substrat de silice chloré. La réaction a lieu en solution dans un mélange benzène/éther et le substrat est rincé dans l'éther puis le méthanol anhydre [53].

1.b. Réaction avec des amines.

Kakkar et al. décrivent la réaction de greffage de la diéthylamine sur une surface de Si-Cl. [5,6] (surface de départ obtenue par réaction de SiCl_4 sur SiOH , cf. §1.1)

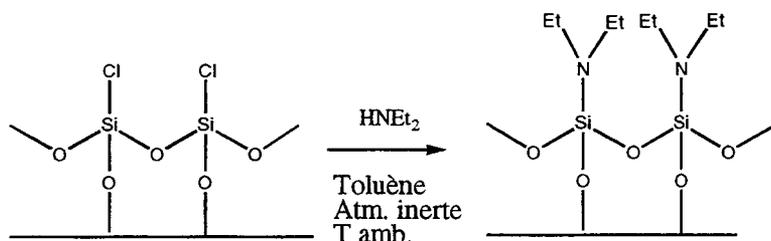


Figure 9 : Greffage de la diéthylamine sur SiCl.

Il est également possible de greffer sur SiCl de l'ammoniac NH_3 et obtenir Si-NH_2 . [51]

2. Greffage sur -Si_s-N---.

Réaction avec des molécules à hydrogène mobile: alcools, thiols, acides carboxyliques et alcynes

Toujours d'après Kakkar et al. [5,6], la couche Si-NEt_2 obtenue au paragraphe précédent réagit promptement avec des molécules à hydrogène mobile. La différence d'électronégativité entre Si et N est importante (elle vaut 1,2), ce qui confère à cette liaison une polarité importante et donc une grande sensibilité à une attaque nucléophile sur le silicium chargé positivement. Ainsi la simple intervention de molécules telles qu'un alcool, un thiol, un acide carboxylique ou un alcyne casse la liaison $\text{Si}_s\text{-N}$ pour former respectivement $\text{Si}_s\text{-OR}$, $\text{Si}_s\text{-SR}$, $\text{Si}_s\text{-OCOR}$, $\text{Si}_s\text{-C}\equiv\text{CR}$, s'accompagnant de la reformation de la diéthylamine. Cette réaction peut être considérée comme une réaction acide/base surfacique. La méthode de greffage de ces auteurs est résumée sur la figure suivante :

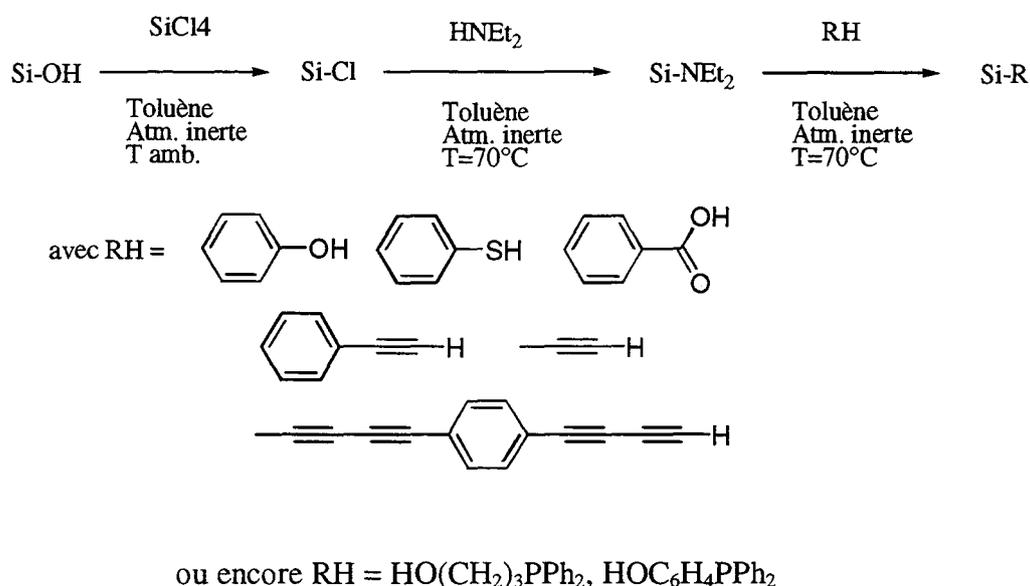


Figure 10 : Méthode de greffage en 3 étapes (SiCl, SiNEt₂, et greffage de RH).

Un taux de couverture de 2.10^9 mol/cm² est reporté pour le greffage de la dernière molécule d'alcyne, c'est à dire 12 molécules/nm². Cette valeur est à comparer à la densité surfacique de silanols à la surface d'une silice activée par traitement acide qui a été estimée à 5 silanols/nm² par Whitesides et al [35], et 12 par Paulson et al. [7]. En prenant cette borne supérieure comme taux de silanols de départ, cela signifierait que le taux de couverture obtenu est plus qu'optimal avec un pourcentage d'occupation des sites qui vaudrait 100%, valeur qui n'a jamais été atteinte même avec des bonnes silanisations. Peut-être cette valeur élevée pourrait-elle être expliquée par l'apport de molécules simplement adsorbées s'ajoutant aux molécules vraiment greffées. Cette méthode de greffage a ceci d'original qu'elle est la seule à pouvoir réaliser une alcoxylation ou une estérification ou une transformation en Si-C ou en Si-S, suivant le réactif choisi.

D. Greffage de couches multiples.

Dans cette partie, nous considérons qu'une première couche moléculaire a été greffée sur le silicium et examinons les diverses possibilités que nous offrent la chimie organique classique afin de greffer une seconde molécule. La seule différence théorique existant entre le greffage de la seconde couche et une réaction organique en solution réside dans le fait qu'une des 2 molécules est immobilisée sur une surface et que cette molécule n'est pas à l'état "libre" au sein d'un solvant mais qu'elle se trouve dans un état immobilisé et au sein d'une couche de molécules, voire même dans le cas de certaines couches, se trouve dans l'état proche du cristal 2D. Ceci induit une gêne géométrique (stérique) beaucoup plus importante qu'en solution pour l'attaque de la molécule amenée pour faire la deuxième couche. La molécule libre « attaquante » voit son angle d'attaque fortement restreint. Cette seule différence pourtant en amène d'autres puisque de nombreuses interactions molécules immobilisée/solvant (interactions de solvation) se trouvent restreintes par rapport à la réaction organique en solution. Or l'on sait l'importance que peuvent avoir ces interactions sur l'orientation et la vitesse d'une réaction. On peut également prévoir que ces données chimiques essentielles vont fortement dépendre du taux de greffage de la première couche. En effet une surface de taux de greffage faible aura une faible compacité et favorisera ainsi plus les interactions avec le solvant qu'à un taux plus élevé et de plus la disponibilité stérique de la molécule sera plus grande.

Si l'on arrive à greffer des molécules avec différentes fonctionnalités terminales, les possibilités de greffage de 2^{ème} couche sont innombrables [54-59] et n'ont de limites que dans l'imagination du chimiste. C'est ainsi que les terminaisons oléfines (alcènes) peuvent être oxydées en acides carboxyliques ou être halogénées ; les terminaisons halogénées réagir avec les amines, les pyridines, les alcoolates, les organolithiens ou être hydrolysées en alcools ; les alcools réagir avec les acides carboxyliques, les anhydrides carboxyliques ou les chlorures d'acide ou encore être oxydés en acides carboxyliques ; les acides carboxyliques réagir par exemple avec les carbonyl di-imidazoles ; les fonctions nitro être réduites en amino ; les fonctions amino réagir avec l'ester succinimide ou l'acide glutamique, ou être transformées en

fonction diazo, etc... A cette liste non-exhaustive de réactions organiques s'ajoutent aussi les réactions organométalliques et les interactions avec les cryptands et les ligands.

La construction de multicouches découle facilement de la présence d'une fonction organique en bout de chaîne. Par exemple, Maoz et Sagiv réalisent des multicouches avec une molécule alkyl-trichlorosilane terminée par une double liaison. Une première couche est réalisée par silanisation, puis la fonction alcène terminale est oxydée en acide carboxylique et une couche supplémentaire est déposée par un mécanisme dans lequel la tête trichlorosilane s'hydrolyse en tri-silanols et les tri-silanols font des liaisons hydrogène avec les acides carboxyliques. Le processus oxydation/déposition est alors répété n fois pour obtenir une multicouche [19,60].

E. Remarques finales et commentaires.

- Nous pouvons constater que beaucoup de voies de greffage s'inspirent de réactions de chimie organique des silanes déjà connues. Il est donc possible de retrouver ou même de prédire les réactions de greffage correspondant aux réactions de la chimie des silanes. La littérature nous apprend que les polyméthylhydrosiloxanes, qui contiennent des SiH peuvent subir 3 types de réactions chimiques. Premièrement, ils peuvent réagir avec des molécules possédant des hydroxyls (alcools et silanols) en présence de catalyseur. Ceci trouve son application dans l'alcoxylation de Si_mH en présence de catalyseur (cf. B, 1.b.). La réaction $\text{Si}_m\text{-H} \rightarrow \text{Si}_m\text{-O-Si}_m\text{---}$ étant possible en présence de catalyseurs tels que l'octoate d'étain ou de zinc, une silanisation sur SiH catalysée de cette manière devient envisageable. Deuxièmement, ces silanes peuvent hydrosilyler les oléfines en présence de catalyseur à base de métal précieux. Ceci a été réalisé sur SiH avec le platine comme catalyseur (cf. B, 3.a.). Enfin, troisièmement, ce sont des agents réducteurs doux en présence de catalyseur des molécules d'aldéhydes, de cétones, d'oléfines, de nitrophényles ou de chlorure d'acide. Cela peut tout au plus servir à créer in-situ par réduction une molécule greffable ensuite par une autre réaction.

- Comme indiqué ci-dessus, la réaction $\text{Si}_s\text{-H} \rightarrow \text{Si}_s\text{-O-Si---}$ n'est pas envisageable sans action de catalyseur car l'hydrogène de SiH n'est pas un hydrogène mobile et est donc difficilement hydrolysable en silanol. Pourtant, une silanisation sur SiH devient possible si l'hydrolyse est réalisée en présence de réactifs appropriés au cours du greffage. Ce qui est intéressant ici est que la couche d'oxyde de silicium située entre le silicium massif et la couche organique est alors moins épaisse qu'un oxyde natif [61], ce qui permettrait d'améliorer les propriétés électriques de l'interface. Le problème est que la couche obtenue a un taux de greffage plus faible que sur SiOH.

- La réaction $\text{Si}_s\text{-OH} \rightarrow \text{Si}_s\text{-C---}$ n'est pas rapportée. La liaison Si-O est en effet une liaison très forte, très difficile à rompre. C'est pourquoi toutes les méthodes de greffage sur SiOH rapportées ici consistent à créer une liaison entre l'oxygène de $\text{Si}_s\text{-O}$ et la molécule.

- Il est généralement intéressant de faire un greffage sans solvant. Pour ce faire, il y a 2 possibilités : travailler avec un réactif liquide en le faisant fondre au besoin ou travailler en phase vapeur. C'est ainsi que des greffages par silanisation en phase gazeuse ont été réalisés. Il n'est cependant pas possible de faire ceci avec les méthodes électrochimiques, qui ont besoin de solvant pour dissoudre l'électrolyte.

- Aucun élément ne permet d'affirmer que le phénomène de température critique maximale des silanisations est un phénomène commun à toutes les méthodes de greffage de chaînes alkyles autres que la silanisation classique, qui sont fort nombreuses. Il est par contre probable que toutes ces méthodes qui ont en commun l'utilisation de molécules capables de s'auto-organiser sont celles qui mènent aux taux de greffage les plus élevés et aux couches les mieux ordonnées. De plus, le fait qu'une molécule doit avoir une certaine structure (comportant des chaînes alkyles linéaires) pour s'auto-organiser restreint le choix des molécules.

- Enfin une remarque importante concerne les méthodes électrochimiques anodiques. L'anodisation du silicium consiste à lui appliquer un potentiel positif pour parvenir à créer une zone de déplétion d'électrons en surface. Tandis que du silicium de type p permet de parvenir facilement à ce but, dans le cas du silicium de type n, la simple application du potentiel ne suffit pas : il est aussi nécessaire d'illuminer la surface. C'est pourquoi parmi les 3 méthodes de greffage électrochimique anodique rapportées dans la partie B, seule la méthode d'estérification avec les

acides carboxyliques (Sailor et al.) est présentée comme nécessitant une illumination, car ces auteurs ont utilisés du silicium de type n. La méthylation du silicium poreux (Chazalviel et al.) et l'alkylation avec des organomagnésien (Ozanam et al.) ont elles été étudiées avec du silicium de type p et aucune illumination n'est nécessaire. Il est donc probable que ces 2 dernières méthodes nécessiteraient une illumination avec du silicium type n, et qu'inversement la première pourrait l'éviter en travaillant sur du type p. Quant aux méthodes cathodiques dont le seul exemple est la phénylation avec des sels de diazonium (Allongue et al.), le problème est différent puisque on applique un potentiel négatif à la surface qui s'enrichit alors en électrons.

CONCLUSION

La liaison Si-C est solide et stable mais moins facile à former qu'une liaison Si-O. La création de cette liaison se fait à partir de SiH et dans des conditions chimiquement assez dures (réactions électrochimique, radicalaire ou catalysée). Quelques méthodes de greffage de ce type ont été proposées ces dernières années et présentent des alternatives fort intéressantes de la silanisation classique avec des avantages certains : la création de la liaison Si-C permet d'obtenir une jonction semi-conducteur /molécule « propre », sans couche intermédiaire d'oxyde ; cette liaison empêche également la réoxydation ultérieure du silicium ainsi que de nombreuses attaques chimiques car Si-C est beaucoup moins polaire que Si-O, c'est donc aussi un moyen d'améliorer la passivation du silicium par rapport à un simple SiH. Le greffage de type Si-O-C à partir de SiH ne met par contre pas le silicium à l'abri d'une réoxydation. La facilité avec laquelle cette oxydation se produit dépend de l'encombrement stérique de la molécule greffée. En effet l'oxydation a pour origine l'attaque par infiltration d'oxygène O₂ dans le réseau du silicium. Le méthanol par exemple ne semble pas être assez gros pour l'empêcher. La réaction d'oxydation du silicium est bien entendu la contrepartie néfaste de toutes les méthodes de greffage sur SiH, et elle est inévitable si on ne prend pas les précautions nécessaires : solvants et réactifs anhydres et dégazés pour éliminer l'oxygène, voire atmosphère inerte pendant la totalité du processus. Dans le cas des couches Si-C, la protection contre la réoxydation n'est bien obtenue qu'une fois la couche formée.

Du point de vue de la stabilité, de la résistance face aux attaques chimiques et à l'oxydation, les greffages donnant la liaison Si-C sont les meilleurs. Du point de vue de la qualité structurale, force est de constater que les couches les plus denses et ordonnées sont obtenues avec des molécules linéaires capables de s'auto-organiser, c'est à dire dans la plupart des cas des chaînes alkyles. Longtemps, la seule méthode de greffage sur silicium permettant d'obtenir ces monocouches denses et ordonnées, appelées monocouches auto-assemblées ou SAM, a été la silanisation, mais de nouvelles voies sont donc apparues à partir de SiH, parmi lesquelles figurent certaines particulièrement intéressantes menant à la formation de liaisons Si_s-C. Tandis que la silanisation produit une couche résistante grâce à sa qualité structurale, ces nouvelles méthodes peuvent produire des couches certes moins denses et ordonnées mais d'une très bonne résistance grâce à la liaison Si_s-C. L'étude de ces nouvelles voies de greffage n'est

cependant pas encore assez avancée. Ces dernières méthodes d'alkylation de SiH, exposées au paragraphe 3 de la partie B sont : le greffage radicalaire d'oléfines ou d'alcynes initié par pyrolyse de peroxydes ou par la lumière, le greffage d'oléfines catalysée par le platine, et les deux méthodes électrochimiques de greffage d'organométalliques et de sels de diazonium. Il existe une autre méthode d'alkylation avec des organométalliques mais elle se déroule en 2 étapes (passage par Si-Cl). D'autres méthodes partant de SiH mènent à des SAM mais pas à la formation de liaisons Si-C, elles aboutissent donc en principe à des couches moins résistantes. Ce sont les alcoxylation (simple ou électrochimique), et les estérifications (radicalaires avec peroxydes de diacyles ou photoélectrochimique avec des acides carboxyliques). La méthode en 3 étapes consistant à greffer premièrement le tétrachlorosilane, deuxièmement la diéthylamine et troisièmement des molécules à hydrogène mobile se classe à part. En effet permet d'aboutir (grâce à l'action des alcynes) à une liaison Si-C supportée par du SiO₂. Cette réaction ne peut pas vraiment être classée avec les autres alkylations car on obtient le squelette suivant en surface : Si-O-Si-C-, ce qui est tout à fait équivalent au résultat d'une silanisation. Tandis que la silanisation à l'avantage de ne procéder qu'en une seule étape mais à partir d'une molécule fonctionnalisée en trichlorosilane, cette méthode originale est certes plus complexe avec trois étapes relativement délicates mais a l'avantage d'obtenir le même résultat à partir d'une molécule non fonctionnalisée en trichlorosilane. Or cela peut se révéler intéressant pour certaines molécules difficilement transformables voire impossible à transformer en trichlorosilane.

Pour terminer, les différentes méthodes de greffage sur silicium ont été regroupées selon le type de procédé employé dans le schéma suivant où l'on peut constater la richesse prometteuse des greffages sur SiH ainsi que des méthodes électrochimiques.

Greffage par voie non-électrochimique...

... mettant en jeu des réactions chimiques non-radicalaires...

... à partir de :

SiOH



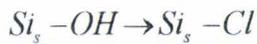
RSiCl₃, RSi(OR)₃ (silanisation)
Tétrachlorosilane
Silazanes



Alcools



Acides carboxyliques
Isocyanates



Réactifs chlorés

SiH



Alcools
Alcools (catalysée)



Oléfines (catalysée Pt)

Autres surfaces



Organométalliques



Amines



Molécules
à hydrogène mobile

... ou mettant en jeu des réactions radicalaires...

SiH

... à amorçage pyrolytique.

... à amorçage photochimique.



peroxydes de diacycle



oléfines / peroxydes
alcynes / peroxydes

oléfines



pentachlorure de phosphore

dichlore

[en rouge: alkylations]

Greffage par voie électrochimique...

SiH

... anodique.

... cathodique.



alcools



acides carboxyliques
(Estérification photoélectrochimique)



organométalliques

sels de diazonium

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. Grushka, R. P. W. Scott, *Analytical Chemistry*, vol.45, No. 9, août 1973
- 2 W. Parr, K. Grohmann, *Tetrahedron Letters* No. 28, 2633-2636, 1971
- 3 P.Fontaine, D.Goggenheim, D.Deresmes, D.Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* 62, 2256 (1993)
- 4 S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, A. K. Kakkar, D. S. Allan, T. J. Marks, Z. Xu, T. Zhang, W. Lin, G. K. Wong, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 6958-6960
- 5 C. Ming Yam, A. K. Kakkar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 907-909
- 6 M. G. L. Petrucci, A. K. Kakkar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1577-1578
- 7 S. Paulson, K. Moris, B. P. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1615-1617
- 8 A.N.Parikh, D.Allara, I.Ben Azouz, F.Rondelez, *J.Phys.Chem*, 1994, 98, 7577-7590
- 9 J.Gun, R.Iscovici, R.Sagiv, *J.Colloid Interf. Sci.* 1984, 101, 201
- 10 D. Li, B. I. Swanson, J. M. Robinson, M. A. Hoffbauer, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6975-6980
- 11 S.R.Wasserman, Y.-T. Tao, G.M.Whitesides, *Langmuir* 1989, 5, 1074-1087
- 12 W.C.Bigelow, D.L.Pickett, W.A.Zisman, *J.Colloid. Sci.* 1, 513 (1946)
- 13 D. Morel, K. Tabar, J. Serpinet, *Analisis* (1996) 24, 49-54
- 14 R.Maoz, J.Sagiv, *J. Colloid Inter. Sci.* 100, 465 (1984)
- 15 J.B.Brzoska, I.Ben Azouz, F.Rondelez, *Langmuir* 10, 4367 (1994)
- 16 J.B.Brzoska, Thèse de l'Université de Paris VI (1993)
- 17 J.Collet, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1997)
- 18 X.Zhao, R.Kopelman, *J.Phys.Chem.*, 100 (26)
- 19 R.Maoz, J.Sagiv, D.Degenhardt, H.Mohwald, P.Quint, *Supramolecular Science*, 1 (1994)
- 20 R.Maoz, J.Sagiv, *Langmuir*, 3, 1045, (1987)
- 21 D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, C.H.Zhang, G.K.Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7389-7390
- 22 K. C. Vrancken, L. De Coster, P. Van Der Voort, P. J. Grobet, E.F. Vansant, *J of Colloid and Interface Science* 170, 71-77 (1995)
- 23 G. Boven et al. *Polymer*, 1990, Vol. 31, December, 2378

- 24 G. Boven, R. Folkersma, G. Challa, A. J. Schouten, *Polymer Communications*, 1991, Vol. 32, No. 2, 50-53
- 25 F.K.Perkins, E.A.Dobisz, C.R.K.Marrian, S.L.Brandow, *J.Vac.Sci.Technol. B* 13 (6) 1995
- 26 P.W.Hoffmann, M.Stelzle, J.F.Rabolt., *Langmuir*, 1997, 13, 1877-1880
- 27 J.-N. Chazalviel, *J. Electroanal. Chem.*, 233 (1987) 37-48
- 28 V.M.Dubin, C.Vieillard, F.Ozanam, J.-N.Chazalviel, *Phys. Stat. Sol. (b)* 190, 47 (1995)
- 29 R. Pétiaud, *J. Chim. Phys.* (1994) 91, 895-900
- 30 C.C.Ballard, E.C.Broge, R.K.Iler, D.S.St John, J.R.Whorter, *J.Phys.Chem.* 65, 20 (1961)
- 31 M. Zaborski, A. Vidal, G. Ligner, H. Balard, E. Papirer, A. Burneau, *Langmuir*, 1989, 5, 447-451
- 32 J.A.Glass Jr., E.A.Wovchko, J.T.Yates Jr., *Surface Science* 338 (1995) 125-137
- 33 X.Zhao, W.Zhao, X.Zheng, et al, *Physical Review Letters*, Volume 69, Number 5, 1992, p776
- 34 A. Eranian, C. Roux, *Informations Chimie* No 371, septembre 1995, 85-88
- 35 G.S.Higashi, R.S.Becker, Y.J.Chabal, A.J.Becker, *Applied Physics Letters* 58 (15), 1991, 1656-1658
- 36 M. Warntjes, C. Vieillard, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 12, decembre 1995, 4138-4142
- 37 G. C. Cleland, B. R. Horrocks, A. Houlton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91 (21), 4001-4003
- 38 J.E.Bateman, B.R.Horrocks, A.Houlton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1997, 93(14), 2427-2431
- 39 M.A.Hory, R.Hérino, et al., *Thin solid films* 255 (1995) p200-203
- 40 P.Allongue, *Physical Review Letters*, Volume 77, Number 10, 1996, p1986
- 41 E.J.Lee, J.S.Ha, M.J.Sailor, *J.Am.Chem.Soc.* 1995, 117, 8295-8296
- 42 E.J.Lee, T.W.Bitner, J.S.Ha, M.J.Shane, M.J.Sailor, *J.Am.Chem.Soc.* 1996, 118, 5375-5382
- 43 M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 12631-12632
- 44 L.A.Zazzera, J.F.Evans, M.Deruelle, M.Tirrell, C.R.Kessel, P.Mckeown, *J.Electrochem.Soc.*, Vol.144, No 6, june 1997
- 45 A.J.Chalk, J.F.Harrood, *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 16, (1965)

- 46 M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger; C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 3145-3155
- 47 J.Terry, M.R.Linford, C.Wigren, R.Cao, P.Pianetta, E.D.Chidsey, *Appl.Phys.Lett.* 71 (8), 1997, p1056-1058
- 48 T.Dubois, F.Ozanam, J.-N.Chazalviel, Communication, Third European Workshop on Electrochemical Processing of Semiconductors, Nov 6-8, 1996
- 49 C.Henry de Villeneuve, J.Pinson, M.C.Bernard, P.Allongue, *J.Phys.Chem.B* 1997, 101, 2415-2420
- 50 N. Fery, R. Hoene, K. Hamann, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, Vol. 11 (1972), No. 4, 337
- 51 *Angew. Chem. Interna. Edit.*, Vol. 5 (1966), No. 6, 538-539
- 52 A.Bansal, X.Li, I.Lauermann, N.S.Lewis, *J.Am.Chem.Soc.* 1996, 118, 7225-7226
- 53 G. C. Eastmond, C. Nguyen-Huu, W. H. Piret, *Polymer*, 1980, Vol. 21, juin, 598-603
- 54 P. M. Lundquist, S. Yitzchaik, T. Zhang, D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, G. K. Wong, *Appl. Phys. Lett.* 64 (17), 25 avril 1994
- 55 P. Sutra, D. Brunel, *Chem. Commun.*, 1996, 2485-2486
- 56 G. U. Lee, L. A. Chrisey, C. E. O'Ferrall, D. E. Pilloff, N. H. Turner, R. J. Colton, *Israel Journal of Chemistry* Vol. 36, 1996, 81-87
- 57 A. Heise, H. Menzel, H. Yim, M. D. Foster, R. H. Wieringa, A. J. Schouten, V.Erb, M. Stamm, *Langmuir* 1997, 13, 723-728
- 58 Y. Duvault-Herrera, N. Jaffrezic-Renault, D. Morel, J. Serpinet, J.-L. Duvault, G. Hollinger, *Colloids and Surfaces*, 53 (1991) 169-182
- 59 Wagner et al., *J.Vac.Sci.Technol.B*, Vol 14, No 2, mar /apr 1996
- 60 L.Netzer, J.Sagiv, *J.Am.Chem.Soc.* 105, 674-676 (1983)
- 61 F.K.Perkins, E.A.Dobisz, S.L.Brandow, J.M.Calvert, J.E.Kosakowski, C.R.K.Marrian, *Appl.Phys.Lett.*, 68, (4), 1996

CHAPITRE II

Instrumentation – Techniques d'analyse

Au cours de ce travail nous avons utilisé de nombreuses techniques d'analyse de surfaces comprenant d'une part les microscopies à champ proche (AFM et STM) et d'autre part des techniques spectroscopiques (FT-IR, XPS). AFM et STM font l'objet de la partie A, le FT-IR de la partie B et l'XPS de la partie C. Des mesures d'ellipsométrie, permettant d'obtenir l'épaisseur de couches organiques ont aussi été obtenues d'un laboratoire extérieur (Institut Curie). Cette technique, qui est une spectroscopie en fonction de l'angle de polarisation ne sera pas abordée ici. La spectroscopie de RMN, qui n'est pas une technique d'analyse de surface, a été utilisée pour analyser les molécules synthétisées (partie D). La technique de mesure d'angles de contact a aussi été utilisée dans une moindre mesure pour vérifier le caractère hydrophobe des couches organiques greffées. Ce chapitre présente un bref aperçu du principe et de l'utilisation de chacune de ces techniques.

A. *Microscopies à champ proche (AFM et STM)*

Les techniques AFM (Microscopie à Force Atomique) et STM (Microscopie à effet tunnel) sont des techniques de microscopie à champ proche toutes les deux fondées sur l'interaction contrôlée d'une pointe venant au contact ou presque au contact d'une surface. Le STM a été inventé en 1982 par Binnig et Rohrer [1] et l'AFM en 1986 par Binnig, Quate et Gerber [2]. Ces techniques ont vu le jour grâce à l'avènement des céramiques piézo-électriques permettant des déplacements continus très précis [9]. En balayant la pointe sur la surface suivant X et Y et en faisant suivre à la pointe le profil de l'échantillon suivant Z grâce à ces piézo-électriques on réalise une image de la surface. Ces techniques permettent d'atteindre des résolutions jamais atteintes auparavant avec les microscopies électroniques et en particulier lorsque le microscope opère en ultravide on obtient la résolution atomique. Au cours de ce travail nous avons utilisé l'AFM et le STM à l'air libre qui sont plus faciles d'utilisation mais qui ne permettent que rarement d'atteindre la résolution atomique. En plus de l'observation qui

renseigne sur l'état de surface : la structure et la rugosité de l'échantillon, ces instruments ont aussi été utilisés pour modifier localement la surface, c'est à dire réaliser des traits ou autres motifs de dimensions nanométriques. La nano-indentation par AFM permet en plus de mesurer l'épaisseur de couches organiques (cf. chapitre V).

L'appareil utilisé au cours de ce travail est un microscope Nanoscope III de Digital Instruments. Il permet par un simple changement d'accessoire (la tête servant au support de la pointe) de passer du STM à l'AFM.

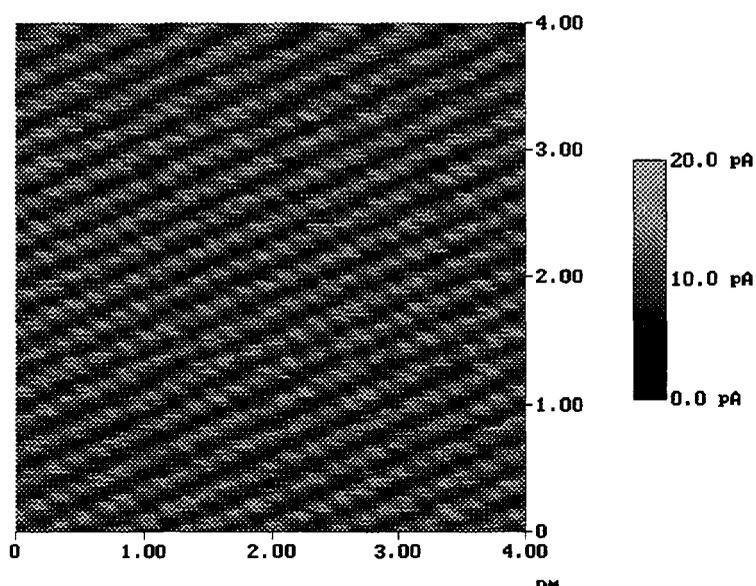


Figure 1 : Exemple d'image STM d'une surface de graphite (résolution atomique)

1. Le microscope à force atomique (AFM)

L'AFM peut fonctionner suivant différents modes parmi lesquels le mode contact qui est le mode de fonctionnement originel de la technique et le mode dit « tapping » que nous avons plus utilisé.

1.a. AFM mode contact

En mode contact la pointe fixée au bout d'un levier élastique de très faible constante d'élasticité vient interagir mécaniquement avec la surface avec une force de l'ordre de 10^{-9} N qui est égale à la force de rappel du levier $F = -k.z$. Cette ordre de grandeur correspond aux forces de Van der Waals ainsi qu'aux forces électrostatiques. La pointe vient donc "palper" la

surface sans l'endommager si l'on reste à des forces faibles et sur des matériaux assez durs. La flexion du levier est enregistrée grâce au dispositif optique décrit ci-dessous dans lequel un faisceau laser est réfléchi sur le levier puis détecté par un groupe de photodiodes (cf. figure 2).

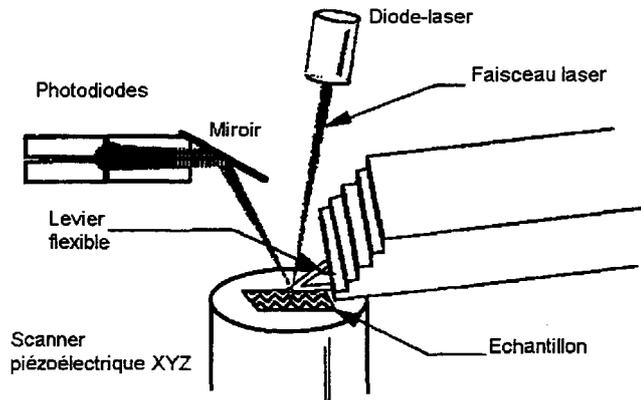


Figure 2 : Schéma d'un AFM (d'après Digital Instruments Santa Barbara, Californie)

Lors du balayage effectué par le scanner (tube piézo-électrique situé sous l'échantillon) pour acquérir une image, la déflexion du levier est asservie à une valeur constante, appelée setpoint, ce qui a pour effet de rendre constante la force d'appui, la contre-réaction s'effectuant en permanence sur le déplacement en z du scanner. En AFM on obtient donc une image topographique de la surface, avec une précision limitée bien sûr par le problème de convolution pointe/surface à cause du diamètre du bout de la pointe.

Lorsqu'on approche la pointe d'une surface on obtient généralement la courbe de force représentée sur la figure 3. Quand elle est à une distance suffisamment faible de la surface elle commence à subir une attraction due aux forces de Van der Waals (point A). Puis elle entre en contact avec la couche d'eau superficielle qui recouvre de nombreux matériaux et subit une force attractive encore plus grande due aux forces de capillarité (point B). Puis, la courbe entre dans une zone linéaire où plus on rapproche la pointe plus elle subit une force répulsive élevée (point C). Quand on retire la pointe, la courbe de force n'est pas identique, un phénomène d'hystérésis se produit, car la couche d'eau se déforme fortement pour rester en contact avec la pointe à cause des forces de capillarité (point D). Enfin le contact avec la couche d'eau cède brutalement. Pour imaginer correctement on se place dans la zone linéaire à une force légèrement répulsive. La pente de la droite mesurée quand le levier est au contact de la surface (position C) est une mesure de la dureté de la surface. Plus elle est dure, plus cette pente se rapproche

de -1. Sur une couche organique, cette pente est faible en valeur absolue. Plus le matériau est viscoélastique, plus cette pente varie avec la vitesse d'approche et de retrait du levier.

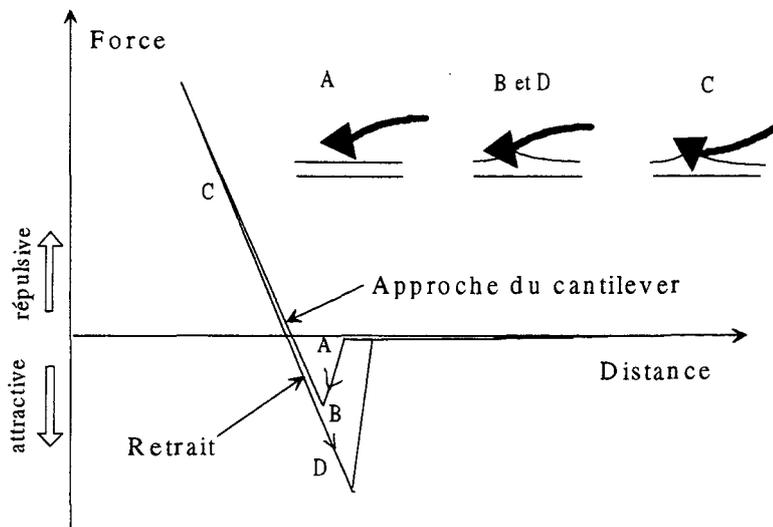


Figure 3. Diagramme force/distance d'un levier d'AFM.

Dans ce mode AFM contact le mouvement de déplacement de la pointe crée des forces de cisaillement assez importantes pour endommager certains matériaux.

1.b. AFM mode « tapping »

En mode "tapping" l'instrument est le même qu'en mode contact. On fait vibrer le levier supportant la pointe de manière à ce que la pointe ne touche la surface que par intermittence. Par rapport au mode contact, le type de levier utilisé est différent, ainsi que le traitement du signal. Un élément piézo-électrique collé sur le substrat du levier fait vibrer celui-ci à sa fréquence de résonance qui est d'environ 300 kHz. L'amplitude d'oscillation du levier est mesurée grâce aux photodiodes. Quand la pointe n'est pas en contact, l'amplitude est ajustée à une valeur convenable pour l'imagerie grâce au paramètre Drive Amplitude (DrA) qui détermine la tension appliquée sur le piézo responsable de la vibration du levier. La valeur de DrA n'a pas d'importance en valeur absolue car elle peut varier d'un levier à l'autre en fonction de son facteur de qualité. Plus un levier vibre facilement, plus il a une valeur de DrA faible. En mode d'imagerie, ce paramètre DrA est généralement réglé avant chaque engagement de la pointe de façon à avoir une amplitude A_0 d'environ 50 nm. Lorsqu'on approche la pointe de la surface, la pointe commence à venir frapper la surface et son

amplitude d'oscillation s'atténue. Le microscope arrête la progression de la pointe quand l'amplitude a atteint le setpoint, paramètre qui détermine l'amplitude de travail A_t . Le setpoint est réglé de manière à ce que A_t ait une valeur d'environ 70% de A_0 (cf. figure 4). On réalise ensuite l'image en balayant suivant x et y en asservissant le setpoint sur cette valeur ; cela donne une force moyenne d'appui constante lors du balayage.

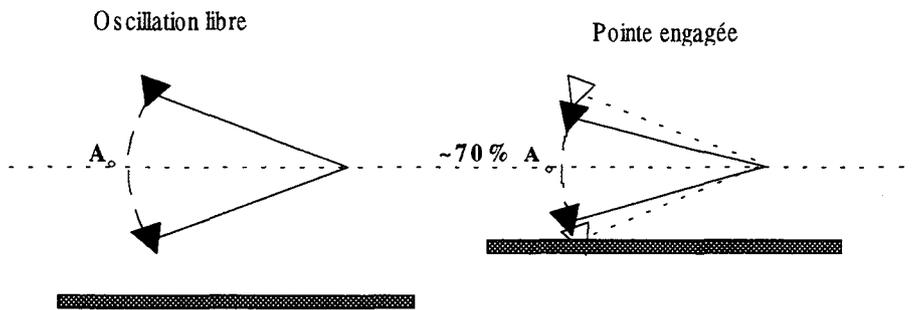


Figure 4 : Schéma de l'oscillation d'un levier d'AFM tapping.

Le mode tapping présente l'avantage par rapport au mode contact d'obtenir une meilleure qualité d'image. Il est en effet moins beaucoup sensible aux forces de capillarité et il endommage moins la surface (rayures dans la direction de balayage, arrachage de matière).

2. La microscopie à effet tunnel (STM)

Inventé par Binnig et Rohrer (prix Nobel de physique 1987 pour cette découverte), le STM est à l'origine du formidable développement des microscopies à champ proche [1,2]. Tandis que l'AFM utilise une interaction mécanique pointe souple/surface, le STM utilise le courant produit par effet tunnel entre une pointe conductrice et un échantillon conducteur ou semi-conducteur distants de quelques Angströms et soumis à une différence de potentiel.

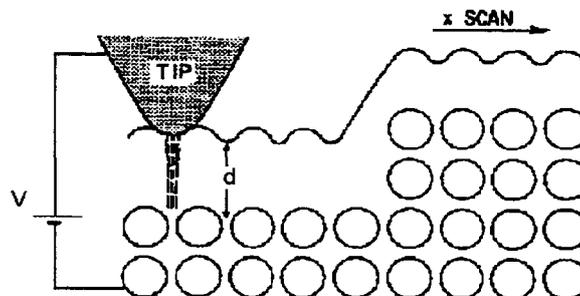


Figure 5 : Principe du STM, (d'après [9]).

La théorie de Tersoff et Hamann nous apprend que le courant tunnel I_t varie en exponentielle de la distance pointe/échantillon : $I_t \sim \exp(-2kd)$ [8]. En prenant une valeur de 1 \AA^{-1} pour k , hypothèse valable pour un matériau qui aurait un travail de sortie de 5 eV, cela nous indique qu'une diminution de 1 Angström de d diminue I_t approximativement de l'ordre d'une décade. En imagerie STM, on balaye la pointe sur la surface de la même façon qu'en AFM mais en asservissant le courant à une valeur constante, ce qui rend la distance pointe/échantillon constante au cours de l'acquisition de l'image.

L'image STM rend bien sûr compte de la topographie de la surface mais aussi de son caractère électronique. Quand une différence de potentiel $U = V_{\text{échantillon}} - V_{\text{pointe}}$ est appliquée les niveaux d'énergie de l'échantillon et de la pointe sont décalés dans un sens ou dans l'autre en fonction de la polarité de U , en accord avec la figure 6. Si U est positif, la barrière d'énergie va être franchie par les électrons des états occupés de la pointe pour aboutir sur les états inoccupés de l'échantillon. A tension négative, c'est bien sûr l'inverse, les électrons vont passer par effet tunnel des états occupés de l'échantillon vers les états inoccupés de la pointe. En termes moléculaires, à tension positive on sonde approximativement la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de l'échantillon et à tension négative l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Dans les semiconducteurs il s'agit respectivement de la bande de conduction et de la bande de valence.

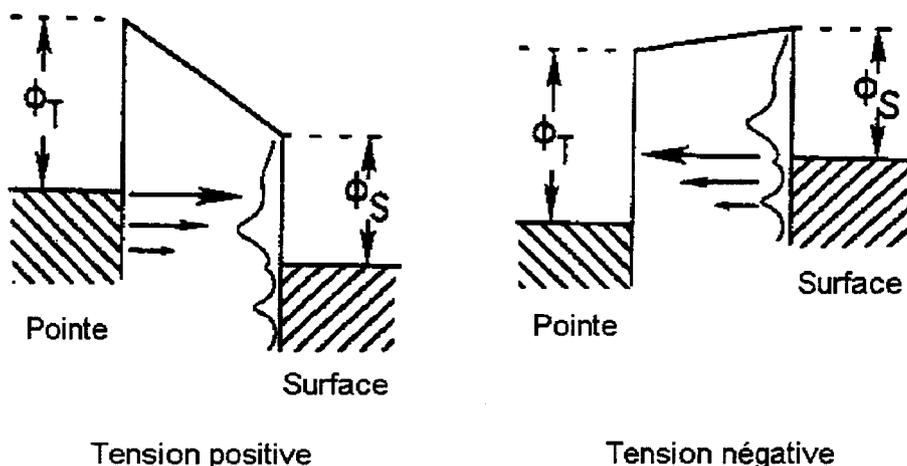


Figure 6 : Diagramme d'énergie de la pointe et de l'échantillon suivant la polarité de la tension appliquée (d'après [17]).

Pour un matériau homogène, l'image reflète la densité d'état locale (LDOS) [8]. Prenons le cas du graphite, matériau qui nous a servi de support lors de nos expériences en STM. La figure 7 nous montre une partie de sa maille cristallographique. En surface, un atome sur deux possède un atome directement dessous lui (atomes A), les autres non (atomes B). Les atomes A ont une LDOS plus importante que les atomes B, à un tel point que seuls les atomes A sont visibles sur une image STM. L'échelle des gris des différents atomes de la figure reflète cette densité électronique. On obtient donc une image STM qui ne reflète pas la réalité topographique. Notons que grâce à l'intensité de ce phénomène électronique le graphite est l'un des rares matériaux permettant d'atteindre la résolution atomique latérale à l'air libre. Ce n'est pas le seul effet électronique que l'on peut trouver sur le graphite, nous avons aussi rencontré le phénomène de moiré (cf. chapitre V). Ces désaccords image STM/topographie se produisent sur de nombreux matériaux [8].

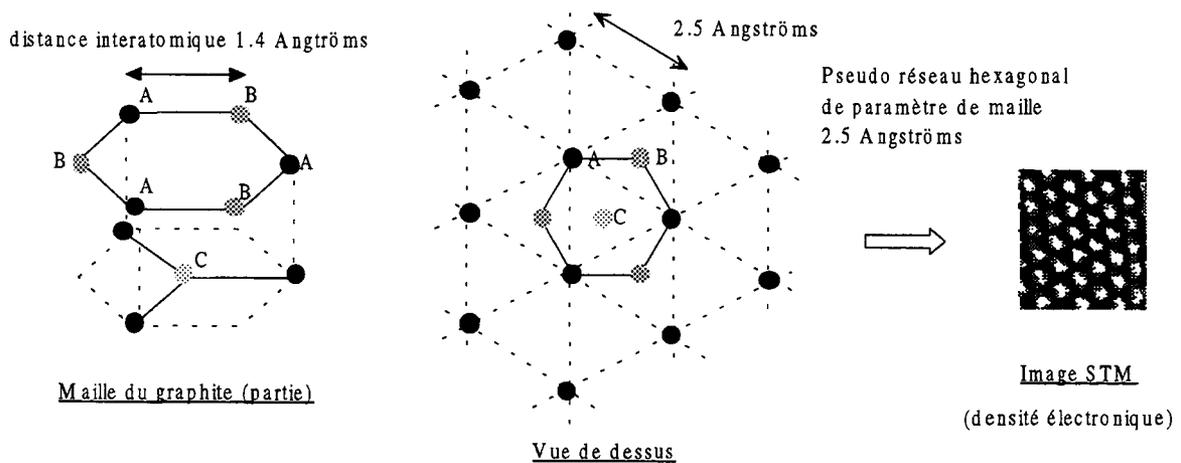


Figure 7 : L'imagerie STM d'une surface de graphite HOPG.

Imager des couches organiques isolantes a pour effet d'amener la pointe plus près de la surface afin de faire passer le courant nécessaire pour imager. Il convient dans ce cas de travailler avec un courant tunnel très faible, de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de pA pour que la pointe soit à une distance telle qu'elle ne pourra endommager la surface ou être elle-même endommagée. Nous avons utilisé une tête de marque Digital Instruments (type molecular imaging) spécialement conçue pour ce type d'observations et permettant de travailler à des courants tunnel très faibles de l'ordre de quelques picoampères. L'observation

de la structure de monocouches organiques est devenue chose assez courante surtout en ultravide mais aussi à l'air libre où l'on parvient par exemple à observer l'arrangement des molécules suivant des domaines. Certaines molécules déposées en monocouche ont pu être observées en ultravide avec une précision suffisante pour distinguer les détails internes des molécules [11-16]. Certaines portions de molécules telles que les cycles benzéniques ou les double-liaisons sont bien visibles, car les orbitales π et π^* sont bien souvent les HOMO et LUMO des molécules et elles ont une grande densité électronique ce qui augmente le courant tunnel.

3. Les pointes et les artefacts dus aux pointes.

3.a. Les « cantilever » AFM.

Les pointes ou - suivant le terme habituellement employé - les « cantilevers » AFM de marque Nanoprobes et Nanotips que nous avons utilisés nous sont livrés avec les caractéristiques nominales suivantes :

	Contact	Tapping
Matériau	Si ₃ N ₄	Si
Rayon de courbure (nm)	30	5
Constante de raideur(N/m)	0.06-0.58	20-100
Fréquence de résonance (kHz)	-	300

Les pointes des cantilevers sont pyramidales, formant un angle aigu de 30°.

3.b. Les pointes STM.

Les pointes STM sont réalisées dans des fils de tungstène ou de platine de fin diamètre (0.25 mm). D'autres métaux peuvent être utilisés mais c'est généralement le tungstène qui est utilisé en ultravide et le platine à l'air libre [10]. Le platine présente en effet l'avantage de ne pas s'oxyder à l'air libre, d'être malléable et facile à couper. Les pointes peuvent se préparer par 2 méthodes très différentes : par découpe ou par électrochimie [10,24]. Dans la première méthode, le fil (de platine) est tout simplement coupé avec des ciseaux ou une pince coupante. En STM à l'air libre nous avons constaté que la qualité de ces pointes étaient généralement

suffisantes et permettaient même (pour un bon pourcentage de pointes) de parvenir à la résolution atomique sur le graphite. On s'expose par contre à subir souvent des artefacts car on peut obtenir des pointes doubles ou multiples. Dans la seconde méthode, différents protocoles électrochimiques existent pour parvenir à des pointes de meilleure qualité morphologique que celles réalisées par découpe, avec des rayons de courbure pouvant aller jusqu'à 3 nm [22-25]. La technique consiste à faire passer un courant par le fil plongé dans une solution électrolytique. Les paramètres électriques (courant, tension, alternatif, continu, ou pulses de durée plus ou moins longue), les paramètres géométriques (diamètre, longueur de fil plongeant dans la solution, forme et position de la contre-électrode) et les paramètres chimiques (matériau du fil et de la contre-électrode, nature de l'électrolyte, concentration, ajout de solvant) jouent. Au cours de ce travail, une méthode électrochimique a été testée sur du fil de platine [22], mais elle a été écartée au profit de la découpe qui permet d'obtenir très rapidement des pointes de qualité moyenne et en grande quantité.

3.c Les artefacts

De nombreux artefacts peuvent venir fausser l'image : d'abord les dérives mécaniques et thermiques, dérives qu'on ne peut jamais éliminer totalement. Puis il y a les artefacts dus à la pointe proprement dite, les plus inévitables étant dus à la courbure du bout de la pointe [10] : il y a convolution de la topographie réelle avec cette courbure de la pointe. D'autres sont dus à une mauvaise qualité de la pointe (pointes multiples, matériau oxydé relâchant des morceaux de pointes) [10].

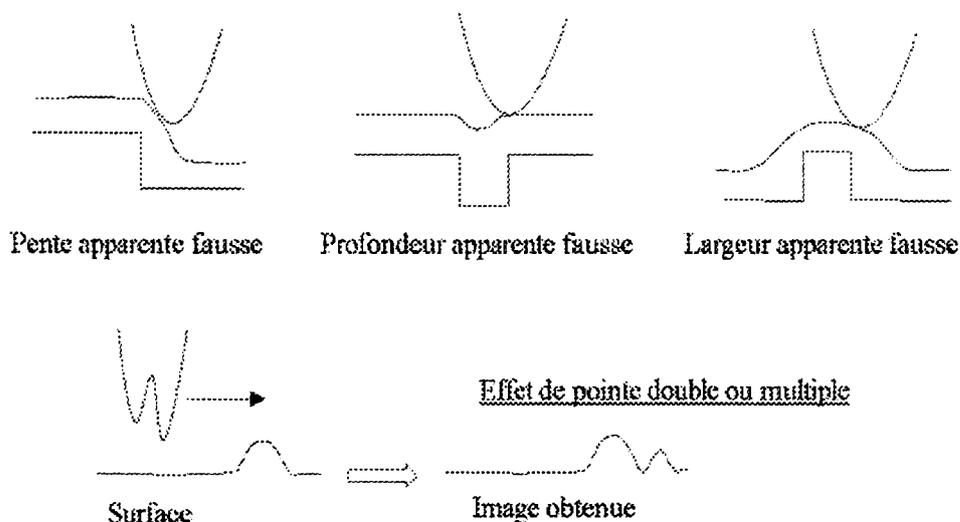


Figure 8 : Artefacts dus aux pointes.

Il convient donc de rester très prudent dans l'interprétation des images et particulièrement pour des motifs périodiques.

B. La Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

1. Présentation

Le principe de la spectroscopie infrarouge est de mesurer l'absorption de radiations électromagnétiques de la gamme de l'infrarouge par un échantillon en fonction de la fréquence de ces radiations. C'est une technique non-destructive très utilisée pour faire de l'analyse chimique. Dans le domaine spectral généralement utilisé, le moyen infrarouge ($400 < \nu < 4000 \text{ cm}^{-1}$), elle fournit un spectre vibrationnel des molécules renseignant donc sur les liaisons chimiques présentes. En effet chaque liaison chimique possède des modes de vibration de fréquences bien spécifiques.

Il existe une grande variété d'instruments optiques adaptables sur un spectromètre IR, ce qui permet d'étudier les échantillons sous toutes leurs formes (liquide, gaz, poudres cristaux, films minces) ainsi que dans des modes variés (transmission, réflexion, réflexion diffuse, réflexion totale atténuée (ATR)...). La spectroscopie IR a l'avantage de ne pas être soumise aux contraintes de l'ultraviolet mais elle s'avère moins sensible que des techniques telles que l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), l'HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy). Elle a connu un regain d'intérêt en science des surfaces par rapport à ces techniques grâce à l'avènement des spectromètres à transformée de Fourier qui ont amené gains de sensibilité, de stabilité et de temps [26]. Au cours de ce travail, nous avons utilisé un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR) de marque Perkin Elmer modèle Spectrum 2000 avec un détecteur type DTGS (Deuterated TriGlyceride Sulfate).

Le principe du FTIR est de générer un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson [26] (cf. figure 9). Il est enregistré par le détecteur au fur et à mesure du déplacement d'un miroir mobile et l'ordinateur en fait automatiquement la transformée de Fourier afin d'obtenir le spectre fréquentiel $I=f(\nu)$ où ν est le nombre d'onde en cm^{-1} défini par $\nu=1/\lambda$.

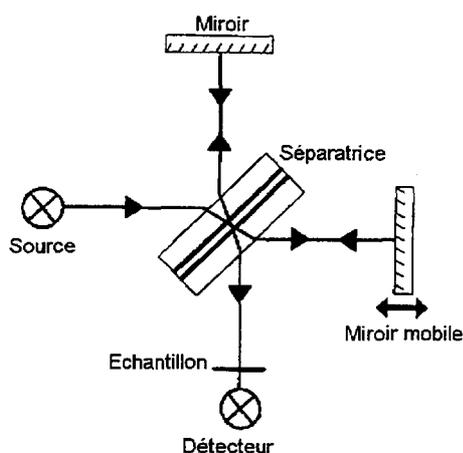


Figure 9 : Principe de l'interféromètre de Michelson en FTIR.

Plus précisément, la lumière émise par une source de grande étendue spectrale est d'abord séparée en 2 chemins perpendiculaires grâce à une lame séparatrice semi-réfléchissante généralement en KBr recouvert de germanium pour le moyen infrarouge. Cette lumière est ensuite réfléchi par 2 miroirs vers la séparatrice où les 2 faisceaux se recombinaient. La différence de phase entre les 2 faisceaux produit alors des interférences constructives et destructives variant suivant la longueur d'onde. Ces interférences dépendent de la position du miroir mobile pouvant se déplacer suivant l'axe de propagation de la lumière. Après l'interféromètre, le faisceau va vers l'échantillon où il est transmis (ou réfléchi) en direction du détecteur. On enregistre l'intensité détectée après absorption par le matériau en fonction de la position du miroir : c'est l'interférogramme.

Dans le moyen IR, l'absorption est due à l'interaction du champ \mathbf{E} de l'onde électromagnétique incidente avec les dipôles électriques des molécules, ce qui transforme l'énergie absorbée en vibrations des dipôles. C'est pourquoi les spectres nous informent sur les modes de vibrations des molécules. Pour une molécule non linéaire possédant n atomes, ces modes sont au nombre de $3n-6$ (n fois 3 degrés de liberté par atome – 3 degrés de liberté de rotation de la molécule – 3 degrés de liberté de translation). Pour être actif en IR un mode doit

correspondre avec une variation du moment dipolaire de la molécule, ce qui n'est pas le cas de certains modes très symétriques. Pour la molécule d'IHIC par exemple (cf. chapitre III), on part d'une borne supérieure de 252 modes ($n=86$), ce qui rend l'interprétation du spectre très délicate. L'analyse fine d'un spectre « à l'œil nu » est donc plus un art qu'une technique systématique. La technique « dure » qui consiste à simuler le spectre grâce au calcul par ordinateur par des méthodes de chimie quantique (méthodes AM1, MNDO...), ne donne pour de grosses molécules comme IHIC que très approximativement la position des raies et leurs intensités relatives. Plus communément, les spectres s'interprètent par comparaison avec les spectres de référence de molécules connues et surtout à partir de tables de corrélation donnant les plages de nombre d'onde habituelles pour chaque mode de vibration. Les principaux modes de vibrations sont les élongations symétriques ou antisymétriques notées ν_{ss} et ν_{as} . Il y a de nombreux autres type de modes de déformation tels que le « scissoring » ou le « bending » souvent notés δ . La partie 4000-1300 cm^{-1} regroupe les vibrations d'élongation de beaucoup de groupes fonctionnels tels que OH, CH, C=O, NH, CN, C=N. La partie 1300-900 cm^{-1} est souvent appelée empreinte digitale, la forme des bandes y étant très caractéristiques de chaque molécule et souvent complexes. La fréquence précise dépend de l'environnement moléculaire et de l'état physique de la molécule. On s'aperçoit ainsi dans le cas exemplaire des chaînes alkyles greffées sur silicium que plus la couche est ordonnée plus $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ diminue et tend vers une valeur de 2917 cm^{-1} [28]. La position de ce pic est donc ici un bon indice de la qualité structurale de la couche.

Le spectromètre et le compartiment dans lequel se trouve l'échantillon sont purgés en permanence par de l'azote sec pour protéger d'une part les parties optiques sensibles à l'atmosphère ambiante et pour éliminer d'autre part la contribution au spectre des gaz atmosphériques absorbant fortement dans l'IR tels que CO_2 et H_2O . Ces pics sont en effet d'une intensité supérieure aux pics de monocouches organiques en ATR, même après 1 à 2 heures de purge et se situent dans des zones spectrales gênantes [26]. Le spectromètre FTIR étant à simple faisceau il est alors nécessaire de collecter d'abord un spectre de référence du substrat avant greffage puis le spectre de l'échantillon greffé et enfin de faire le rapport des 2, ce qui définit la transmittance T. Ce spectre rapport est exprimé en % de T. On réalise le spectre de ratio en direct au cours de l'enregistrement et on l'arrête au moment exact de la disparition des pics dus à l'eau. Cette méthode est un peu contraignante puisqu'elle réclame

une surveillance et une intervention de l'expérimentateur pour le choix de l'arrêt des accumulations mais c'est la seule qui permet de parvenir vraiment à éliminer les pics des gaz atmosphériques. Une fois le spectre obtenu, on peut également passer en échelle d'absorbance $A = \log_{10}(1/T)$ qui est une échelle linéaire en fonction de la concentration. En analyse quantitative, on calcule les aires des pics en absorbance.

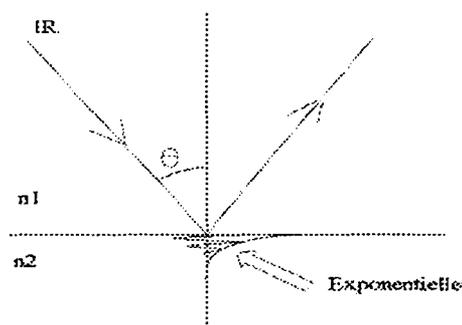
2. Mode ATR (Réflexion Totale Atténuée)

L'ATR est parfois appelée IRS (Internal Reflectance Spectroscopy). Les lois de la réfraction de Descartes nous montrent qu'une onde électromagnétique se propageant dans un milieu d'indice n_1 vers l'interface avec un milieu d'indice n_2 avec $n_2 < n_1$ est totalement réfléchi pour un angle d'incidence supérieur à $\theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$. L'énergie absorbée par le milieu 2 est négligeable et il se crée une onde évanescente dont l'amplitude décroît exponentiellement en fonction de z .

$$E = E_0 * \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right)$$

où δ est la profondeur de pénétration :

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}}$$



En ATR on utilise donc un élément de réflexion interne (IRE) d'indice élevé au sein duquel les multiples réflexions internes n'entraînent pas de perte d'énergie notable (cf. figure 10). Il est absolument primordial d'avoir un bon contact optique entre les 2 milieux. En effet il s'avère qu'en réalisant des spectres de morceaux de silicium greffés posés sur un cristal ATR de type classique KRS-5 (en bromure de thallium), on n'a pas une sensibilité suffisante pour détecter une monocouche organique. Ceci est dû au mauvais contact optique entre les 2 surfaces solides. C'est pourquoi il a été nécessaire de réaliser le greffage des molécules directement sur des cristaux d'ATR en silicium découpés et polis par nos soins à la taille voulue (1 cm x 0.5 cm x 1.5 mm avec biseaux à 45°). Il y a environ 6 réflexions dans ces cristaux. Nous avons choisi du silicium très peu dopé afin qu'il soit assez transparent dans l'infrarouge. Notons que la profondeur de pénétration vaut dans ces conditions 18 μm à 4000 cm^{-1} et 48 μm à 1500 cm^{-1} ($n=3.42$ pour Si). Outre les problèmes de fabrication des cristaux, il

devient alors nécessaire de réaliser *sur l'échantillon avant greffage* le spectre de référence, ce qui augmente beaucoup la durée des expériences.

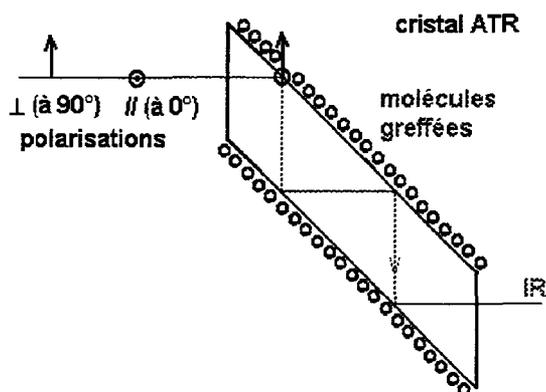


Figure 10 : Trajet du faisceau dans un cristal ATR et polarisations du champ électrique.

La figure 11 suivante donne un exemple de spectre obtenu en ATR sur silicium greffé. Ce spectre a été rapporté au spectre obtenu sur le cristal (SiH) avant greffage. Les pics positifs (vers le bas) représentent l'apparition de certaines liaisons, les pics négatifs une disparition des pics présents avant greffage (ici en particulier ceux des liaisons SiH).

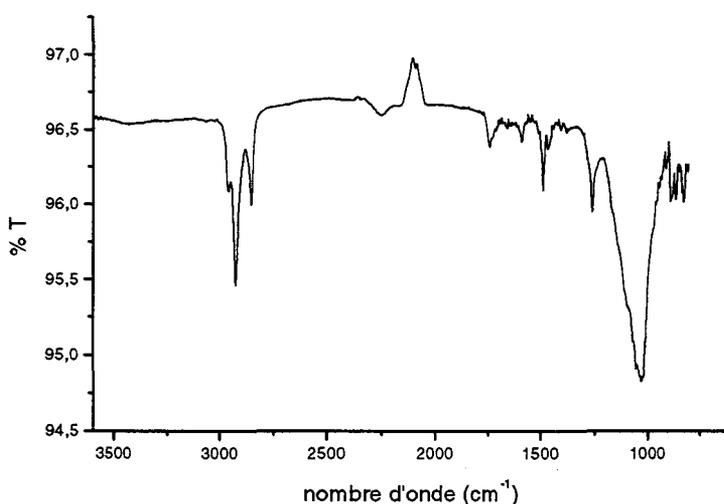


Figure 11 : Exemple de spectre sur cristal ATR de silicium greffé par le bromophénol. (spectre rapport en % de transmission par rapport à SiH).

En utilisant une lumière polarisée on peut mettre en évidence les directions des moments dipolaires et donc celles des liaisons. En mettant le polariseur à 0° et 90° , on obtient respectivement le spectre en polarisation transverse électrique ou « parallèle » et le spectre en polarisation transverse magnétique ou « perpendiculaire ». Le rapport dichroïque D d'un mode de vibration est défini par le rapport de l'aire du pic considéré en polarisation parallèle à l'aire de ce pic en polarisation perpendiculaire. Le calcul de D permet d'estimer l'angle moyen que fait la liaison chimique considérée avec la surface. Dans le cas de chaînes alkyles greffées par exemple, le calcul sur les modes $\nu(\text{CH}_2)$ permet de déterminer l'angle d'orientation des chaînes [21]. D se rapproche de la valeur maximale de 1.09 pouvant être atteinte en ATR, indiquant que les chaînes sont perpendiculaires au substrat et en conformation étendue (« all trans »).

3. Mode de transmission à l'angle de Brewster.

La réflectivité d'une surface, définie par le rapport des intensités des faisceaux réfléchis et incidents, varie en fonction de l'angle d'incidence et présente un minimum à un angle appelé angle de Brewster défini par $\tan \theta_B = n_2/n_1(\text{air})$. Pour le silicium d'indice $n_2=3.42$, θ_B vaut $73,7^\circ$ (cf. figure 12). Ainsi, le mode de transmission à l'angle de Brewster permet de minimiser les franges d'interférence dues aux réflexions multiples sur les 2 faces polies de silicium, ainsi que de mieux détecter les modes de vibrations perpendiculaires à la surface [18,20]. Les interférences rendent inexploitable les spectres réalisés en transmission à incidence normale. Plus simple d'emploi que l'ATR, ce mode nécessite juste l'emploi de substrats polis sur les 2 faces et comme en ATR interne de silicium très peu dopé. Néanmoins il présente une moins grande sensibilité que l'ATR.

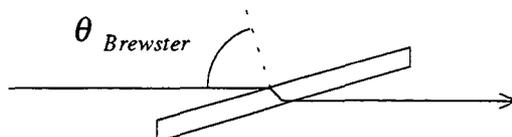


Figure 12 : Transmission à l'angle de Brewster sur silicium.

4. Mode de transmission simple

Le mode transmission simple a été uniquement utilisé pour obtenir des spectres de références des molécules en solution dans le chloroforme, grâce à une cellule étanche en NaCl.

C. La Spectroscopie de Photoélectrons excités par rayons X. (XPS)

1. Présentation

Cette technique aussi appelée ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis) consiste à mesurer la distribution en énergie cinétique des photoélectrons émis par un échantillon soumis à des rayons X. Elle permet de détecter les divers éléments chimiques présents sur une surface et chaque élément donne éventuellement un signal complexe pouvant indiquer la présence de différentes liaisons chimiques. Elle permet donc de faire une analyse chimique qualitative ainsi qu'une analyse quantitative relative de l'abondance des divers éléments chimiques présents.

L'instrument comprend une chambre ultravide avec une source de rayons X qui utilise les bandes $K\alpha$ du magnésium et de l'aluminium, un porte-échantillon pouvant tourner notamment d'un angle θ par rapport à l'axe du rayon incident, un analyseur électrostatique hémisphérique qui « trie » les électrons suivant leur énergie et un détecteur d'électrons qui comptabilise le nombre d'électrons détectés. Un schéma simplifié est présenté sur la figure 13. L'appareillage utilisé est de type Physical Electronics PHI 5600.

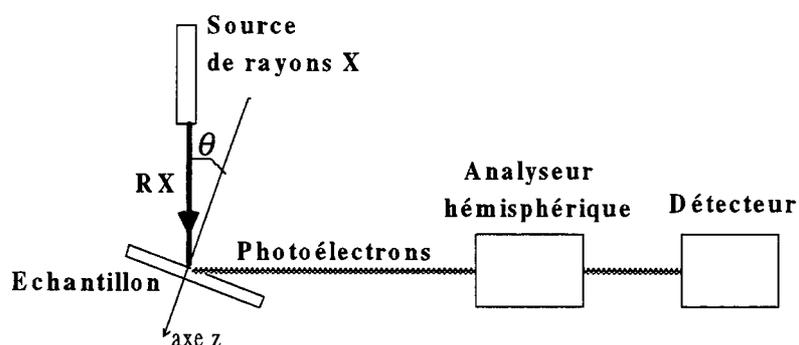


Figure 13 : Schéma d'un spectromètre XPS.

Lorsqu'on irradie un échantillon avec une source de rayons X monochromatiques, les photons entrent en collision avec les électrons de l'échantillon et les éjectent des atomes. Les électrons émis appelés photoélectrons acquièrent une énergie cinétique (E_c) égale à la différence entre l'énergie du photon incident ($h\nu$) et l'énergie de liaison de l'électron à l'atome (BE pour Binding Energy). C'est la loi d'Einstein de la photoélectricité:

$$E_c = h\nu - BE$$

Si les photoélectrons ont une énergie cinétique suffisante pour franchir la barrière du travail de sortie du matériau, ils entrent dans l'analyseur. Ainsi, en connaissant $h\nu$ et en mesurant E_c , l'analyse XPS permet de déterminer l'énergie de liaison BE. Un spectre XPS pourra être tracé en portant le nombre d'électrons détectés en fonction de BE (cf. figure 14). Comme les rayons X sont capables de pénétrer le matériau relativement profondément, les photoélectrons peuvent être émis à une profondeur variable sous la surface de l'échantillon. Or les photoélectrons sont caractérisés par un libre parcours moyen inélastique λ donc seuls les photoélectrons générés le plus près de la surface ont une bonne probabilité de sortir de l'échantillon sans entrer en collision avec d'autres atomes et participent effectivement au signal XPS, les autres dont l'énergie est atténuée au fil des collisions constituent la partie dite inélastique du spectre diluée sur une grande étendue spectrale.

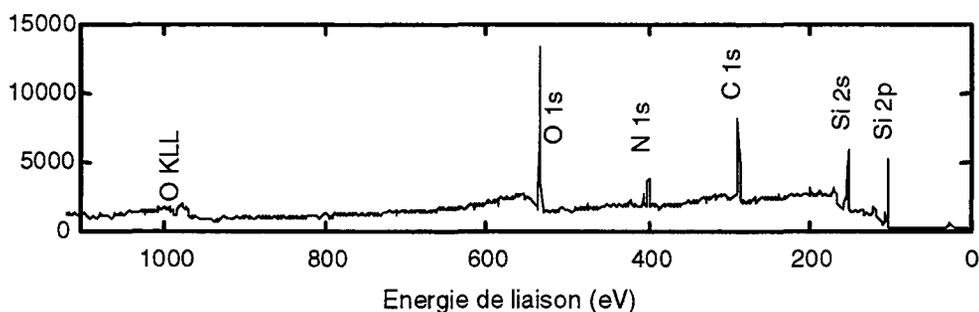


Figure 14 : Exemple de spectre XPS.

2. Analyse spectrale.

Les électrons de cœur qui ont les énergies de liaison les plus grandes donnent les signaux XPS les plus intenses. Pour les éléments qui nous intéressent ici, les niveaux électroniques couramment analysés en XPS dans la bande d'énergie allant de 100 à 1500 eV

sont les niveaux 1s des atomes C,N,O,F,Na, les niveaux 2p 1/2 et 3/2 de Si et Cl, les niveaux 3p 1/2 et 3/2 de Br et les niveaux 3d 3/2 et 5/2 de Br et I. Les niveaux multiples tels que les précédents résultent du couplage spin-orbite qui provoque une levée de dégénérescence. Tous les électrons cités sont moins sensibles à l'état chimique de l'atome que les électrons de valence mais pour un niveau électronique donné d'un élément donné, ils donnent un léger décalage en énergie en fonction de l'environnement chimique de l'atome. Ainsi, plus l'atome est lié à un élément électronégatif, plus il est positif et plus son pic sera décalé vers les énergies de liaison plus faibles (vers la gauche). Nous obtenons donc un massif plus ou moins resserré et complexe suivant le niveau considéré. Nous effectuerons des décompositions (communément appelées fits) sur les signaux des divers éléments de nos couches organiques par ajustement de Lorentziennes/Gaussiennes au moindre χ^2 .

Le signal de Si 2p donne toujours 2 composantes chimiques bien distinctes, une première vers 100 eV représentant le silicium massif (Si neutre), l'autre vers 104 eV représentant SiO₂ et englobant le silicium à divers degrés d'oxydation.

En ce qui concerne les composés organiques, et les électrons 1s du carbone en particulier, les décalages les plus grands (jusque 8 eV de décalage) sont obtenus avec le fluor qui a la plus forte électronégativité. Le tableau 15 suivant résume les valeurs d'énergie du niveau 1s du carbone de certaines liaisons trouvées dans la littérature [4] :

BE (eV)	Décalage (eV)	Liaison attribuée
~285	0	C-C; C-H
~285.2	0.2	C-N-(CH ₃) ₂
~286	~1	C-Br
286-286.5?	1-1.5	C-Cl
~286.5	~1.5	C-O
~287	~2	C-OH phénolique
~288	~3	C=O
~289.5	~4.5	O=C-O (acide carboxylique)
~293	~8	CF ₃

Table 15 : Analyse chimique de C 1s.

Pour le niveau 1s de l'azote (N 1s), tout se situe dans une étroite bande de 399 à 401 eV. Pour le niveau 1s de l'oxygène (O 1s), on a également une bande étroite entre 532 et 534 eV.

Quelque soit le niveau électronique, les décalages chimiques sont malheureusement faibles par rapport à la largeur des pics, ce qui mélange - pour un niveau électronique donné d'un élément donné - les contributions des différents environnements et rend souvent difficile la déconvolution du signal en différentes composantes. De plus, chaque valeur de décalage attribuée à une liaison peut varier beaucoup suivant l'environnement chimique. Tout ceci rend ambiguë l'interprétation des raies XPS dans des matériaux complexes tels que les matériaux organiques.

Des pics satellites dits de shake-up apparaissent également sur les spectres. Ils ont pour origine des processus à 2 électrons dans lesquels en plus de l'émission d'un électron de cœur, simultanément un électron de valence saute dans un état excité. Les shake-up sont beaucoup moins intenses car ces processus sont moins probables. Les électrons π des noyaux benzéniques sont l'exemple qui nous intéresse particulièrement. Leur shake-up apparaît sous la forme d'une composante large et peu intense (quelques % de l'intensité totale) et décalée de 5 à 6 eV par rapport à la composante principale dans le signal du carbone 1s [4].

Les raies Auger sont également présentes dans les spectres XPS. Lors d'une recombinaison Auger, un électron dans un état excité redescend vers un niveau de cœur en libérant assez d'énergie pour éjecter un autre électron situé sur un niveau plus haut que le niveau de cœur. Sur la figure 4 nous voyons la raie de transition KLL de l'oxygène.

3. Analyse quantitative

En prenant comme hypothèse un échantillon homogène suivant les axes x et y du plan de la surface et de rugosité négligeable, l'intensité du signal d'un niveau de cœur i d'un élément donné dépend de la répartition de cet élément suivant l'axe z et de l'angle θ (cf. figure 12) par l'expression suivante qui est obtenue après de nombreuses simplifications par rapport aux paramètres instrumentaux (simplifications non-décrites ici) [4,5].

$$I_i = K_i \cdot \sigma_i \cdot \int_0^{\infty} N_i(z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{matériau}(E_i) \cdot \cos\theta}\right) dz \quad (\text{formule 1})$$

expression où $N_i(z)$ est la densité d'atomes par unité de volume ; K_i est une constante indépendante de la composition du matériau, rendant compte de facteurs instrumentaux et géométriques ; σ_i est la section efficace de photo-ionisation ; $\lambda_{\text{matériau}}(E_i)$ est le libre parcours moyen d'un électron dans le matériau considéré et E_i est l'énergie cinétique du photoélectron considéré.

Les photoélectrons sont donc caractérisés par un libre parcours moyen inélastique λ dépendant du matériau traversé et dépendant de l'énergie cinétique c'est à dire de l'élément chimique considéré. Il varie en $\sqrt{E_c}$ quand $E_c > 100$ eV. Il est généralement compris entre 0.5 et 4 nm ce qui se traduit par une profondeur d'observation comprise entre 1 et 12 nm environ (3λ pour 95% des photoélectrons). D'après les formules de Seah-Dench [4] et des mesures expérimentales concernant le SiO_2 [29], nous avons $\lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Si}2p}) = 3.5$ nm, $\lambda_{\text{org}}(E_{\text{Si}2p}) = 2.7$ nm et $\lambda_{\text{org}}(E_{\text{C}1s}) \equiv \lambda_{\text{org}}(E_{\text{N}1s}) = 2.5$ nm (en prenant une densité de 1.5 g/cm^3 pour la matière organique).

La formule 1 peut être considérablement simplifiée si on désire seulement comparer les quantités des divers éléments *au sein d'une même couche*. Il suffit alors de travailler sur des rapports d'intensités et en prenant soin de corriger chaque intensité I_i d'une constante S_i appelée facteur de sensibilité (on a $N_i \propto \frac{I_i}{S_i}$). Les valeurs de S_i relevées pour chaque élément et chaque niveau électronique de cœur dans la configuration expérimentale utilisée sont trouvées dans la littérature [27]. Lors de l'étude d'une couche organique, cela va nous permettre d'estimer facilement les proportions des divers éléments (C,N,Cl,Br...) au sein de la couche organique. Bien que l'XPS soit considérée par beaucoup d'auteurs comme une technique non-destructive, il apparaît nettement que des changements chimiques se produisent sur les matériaux organiques sous irradiation X ou sous l'effet du flux de photoélectrons. L'effet le plus connu est la perte d'halogène [19]. Ceci fausse malheureusement quelque peu les estimations quantitatives portant sur les halogènes.

L'intégration de la formule 1 sur des échantillons à plusieurs couches va nous permettre d'obtenir une estimation des épaisseurs de ces couches. Plaçons nous d'abord dans le cas d'un échantillon de silicium recouvert d'une couche d'oxyde de silicium SiO_2 d'épaisseur d . La

mesure des intensités des pics du silicium neutre et de l'oxyde SiO₂ du signal Si2p permet d'aboutir à une estimation de d par le raisonnement suivant :

$$I_{SiO_2} \propto \sigma_{Si2p} \cdot N_{Si}(SiO_2) \cdot \int_0^d \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{SiO_2}(E_{Si2p}) \cdot \cos\theta}\right) dz$$

$$d'où \quad I_{SiO_2} \propto \sigma_{Si2p} \cdot N_{Si}(SiO_2) \cdot \lambda_{SiO_2}(E_{Si2p}) \cdot \cos\theta \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{SiO_2}(E_{Si2p}) \cdot \cos\theta}\right)\right]$$

$$\text{De même } I_{Si} \propto \sigma_{Si2p} \cdot N_{Si}(\text{silicium}) \cdot \lambda_{SiO_2}(E_{Si2p}) \cdot \cos\theta \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{SiO_2}(E_{Si2p}) \cdot \cos\theta}\right)$$

$$\text{Donc } \frac{I_{SiO_2}}{I_{Si}} = \frac{N_{Si}(SiO_2)}{N_{Si}(\text{Silicium})} \cdot \frac{1 - \exp(-d / \lambda_{SiO_2}(E_{Si2p}) \cdot \cos\theta)}{\exp(-d / \lambda_{SiO_2}(E_{Si2p}) \cdot \cos\theta)}$$

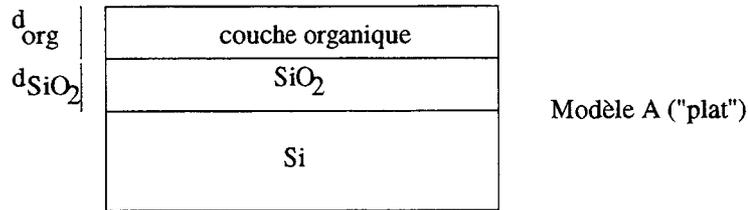
Sachant que $\frac{N_{Si}(SiO_2)}{N_{Si}(\text{Silicium})}$ vaut 0.45, on en déduit la relation suivante donnant d :

$$d_{SiO_2} = \lambda_{SiO_2} \cos\theta \cdot \ln\left[1 + \frac{I_{SiO_2}/I_{Si}}{0.45}\right] \quad (\text{formule 2})$$

Cette formule est également valable pour un échantillon recouvert par une couche organique greffée.

De façon générale, on remarquera que quand il est recouvert d'une couche d'épaisseur d d'un matériau A, l'intensité du silicium est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{d}{\lambda_A(E_{Si2p}) \cdot \cos\theta}\right)$.

Nous considérons maintenant le modèle suivant (modèle A) dont nous allons nous servir dans la plupart des cas des couches greffées au chapitre IV. Ce modèle est un peu simpliste car en réalité il y a toujours une certaine rugosité de surface. Nous prendrons les notations simplifiées suivantes pour les λ : $\lambda_1 = \lambda_{Si2p}(SiO_2)$; $\lambda_2 = \lambda_{Si2p}(\text{org.})$ et $\lambda_{\text{org}} = \lambda_{C1s}(\text{org.}) \equiv \lambda_{N1s}(\text{org.})$.



Le signal I_{Si} mesuré est atténué par une couche d'épaisseur $d_{SiO_2} + d_{org}$. Soit I_{Si}^∞ l'intensité moyenne « absolue » du pic Si 2p (non-oxydé) sur un substrat de silicium pur, exempt d'oxyde et de pollutions. A conditions expérimentales équivalentes, I_{Si}^∞ est une constante quelque soit l'échantillon. L'usure de l'anode utilisée pour émettre les rayons X provoque cependant une lente diminution de I_{Si}^∞ en fonction du temps. Pour chaque expérience nous avons donc tenu compte d'un facteur correctif Φ fonction de la date de l'expérience calculé à partir du signal de l'argent d'un échantillon de référence. En supposant que la couche organique n'a aucune rugosité, I_{Si}^∞ s'écrit :

$$I_{Si}^\infty = \frac{I_{Si}^{(mesuré)}}{\exp\left(-\frac{d_{org}}{\lambda_2 \cos\theta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{d_{SiO_2}}{\lambda_1 \cos\theta}\right)} \cdot \phi \quad (\text{formule 3})$$

La valeur de I_{Si}^∞ a été estimée grâce à une moyenne effectuée sur plusieurs échantillons de type SiH. Maintenant la connaissance de I_{Si}^∞ va nous permettre de calculer d_{org} sur des échantillons greffés car la relation 2 s'écrit en fonction de I_{Si}^∞ de la sorte :

$$d_{org} = -\lambda_2 \cos\theta \cdot \ln\left[\frac{I_{Si} \cdot \phi}{I_{Si}^\infty \cdot \exp\left(-d_{SiO_2}/\lambda_1 \cos\theta\right)}\right] \quad (\text{formule 4})$$

A partir des données XPS nous pouvons aussi obtenir une estimation de la densité des couches organiques (nombre d'atomes C ou N par cm³) N_C et N_N .

Différents modèles géométriques ont été envisagés pour chaque type de couche greffée mais nous avons surtout utilisé le modèle A. Dans ce cas les rapports N_C/N_{Si} et N_N/N_{Si} ont pour expression :

$$N_{Si} \propto \frac{I_{Si}}{S_{Si} \cdot \gamma_{Si}} \quad \text{avec} \quad \gamma_{Si} = \exp\left(-\left(\frac{d_{org}}{\lambda_2 \cos\theta} + \frac{d_{SiO_2}}{\lambda_1 \cos\theta}\right)\right)$$

$$N_C \propto \frac{I_C}{S_C \cdot \gamma_C} \quad \text{avec} \quad \gamma_C = 1 - \exp\left(-\frac{d_{org}}{\lambda_{org} \cos\theta}\right)$$

$$\text{et} \quad N_N \propto \frac{I_N}{S_N \cdot \gamma_N} \quad \text{avec} \quad \gamma_N \approx \gamma_C$$

$$\text{Donc} \quad \frac{N_C}{N_{Si}} = \frac{I_C \gamma_{Si} S_{Si}}{I_{Si} \gamma_C S_C}; \quad \frac{N_N}{N_{Si}} = \frac{I_N \gamma_{Si} S_{Si}}{I_{Si} \gamma_N S_N} \quad \text{et} \quad \frac{N_N}{N_C} = \frac{I_N S_C}{I_C S_N} \quad (\text{formules 6})$$

Les valeurs de N_C/N_{Si} et N_N/N_{Si} pourront être comparées aux rapports des densités obtenus à partir des valeurs connues pour le substrat de silicium et des couches organiques.

D. La Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

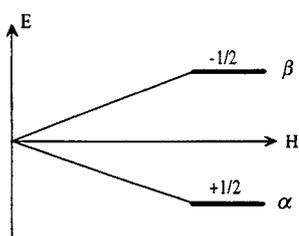
La RMN est probablement la technique spectroscopique d'analyse la plus répandue en chimie organique. Le principe de la RMN se fonde sur les propriétés magnétiques des noyaux des atomes. Dans des conditions bien précises, certains noyaux absorbent des radiations électromagnétiques de la gamme des radiofréquences. Les noyaux entrent alors en résonance avec ce champ électromagnétique, d'où l'appellation Résonance Magnétique Nucléaire. Ce phénomène est très sensible à l'environnement chimique des noyaux d'où son application à la chimie organique.

Dans ce travail la RMN a été utilisée d'une façon tout à fait classique et routinière surtout sur le proton ^1H et également sur le ^{13}C , pour analyser les différentes molécules obtenues lors des synthèses. La RMN est une technique très complexe tant du point

de vue de l'instrumentation que de celui de la théorie. Il ne s'agira dans la suite que de donner un bref aperçu théorique avant d'énoncer les quelques règles principales nécessaires au dépouillement des spectres.

1. Présentation

La rotation de la charge d'un noyau génère un dipôle magnétique μ . Le moment cinétique angulaire de cette charge tournante est appelé le spin. Chaque noyau possède un spin représenté par le nombre quantique de spin I , résultant des spins des protons et des neutrons. I est quantifié et peut prendre des valeurs entières ou demi-entières. Des noyaux tels que ^{12}C ont un spin nul et ne donnent pas de signal RMN. Par contre les noyaux ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{29}Si par exemple ont un spin $1/2$, ce qui les rend détectables en RMN. La projection du moment angulaire sur l'axe de rotation du noyau vaut $m_I \cdot h/2\pi$ où m_I prend $2I+1$ valeurs avec $-I < m_I < +I$. Par la suite nous ne parlerons plus que du proton mais le même raisonnement s'applique aux autres noyaux. Sous l'effet d'un champ magnétique, le proton ($I=1/2$) donne donc 2 niveaux d'énergie : $m_I = 1/2$ et $-1/2$, respectivement état α , de plus basse énergie et état β , de plus haute énergie.



Si on applique un fort champ magnétique uniforme \mathbf{H}_0 à l'échantillon, les spins s'alignent avec \mathbf{H}_0 soit parallèlement (état α , choix énergétique favorable) soit anti-parallèlement (état β , de plus haute énergie). On définit le rapport gyromagnétique γ par :

$$\gamma = \frac{2\pi \cdot \mu}{h \cdot I}$$

L'énergie étant définie par $E = -\mu \cdot H_0$, on en déduit que la différence d'énergie ΔE entre les 2 états, $E_\beta - E_\alpha$ vaut $h\nu_L$ où ν_L est la fréquence de Larmor définie par la relation suivante:

$$\nu_L = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi}$$

L'envoi sur l'échantillon d'une radiation électromagnétique de fréquence ν_L produit la résonance du noyau [6]. Ce sont les transitions $\alpha \rightarrow \beta$ qui expliquent la forte absorption du rayonnement par les noyaux. En pratique, la technique initiale consiste donc à placer l'échantillon en rotation dans un champ magnétique fixe et intense H_0 et à appliquer la radiation de fréquence ν_L qui se situe dans la gamme des radiofréquences; ce qui est réalisé grâce à la bobine 1 (cf. figure 16) placée de telle façon que son champ H_1 fasse un angle droit par rapport à H_0 . En réalité, mais sans entrer dans les détails de leur fonctionnement, les appareils de RMN modernes envoient des pulses de radiofréquence, puis enregistrent après chaque pulse la décroissance du champ émis par les noyaux lors de leur relaxation grâce à une troisième bobine placée autour de l'échantillon. Le résultat est ensuite traité par transformée de Fourier. On obtient alors un spectre où chaque pic est caractéristique d'un environnement chimique.

L'appareillage comprend un aimant permanent supraconducteur refroidi à l'hélium qui délivre un champ magnétique homogène dont on peut faire varier l'intensité continûment grâce à un générateur de balayage, un émetteur de radiofréquence (200MHz), un récepteur de radiofréquence, un porte-échantillon tournant sur lui même afin d'augmenter l'homogénéité apparente du champ magnétique et réglable à la température souhaitée. L'appareil utilisé au cours de ce travail est un VARIAN NMR Gemini 200MHz.

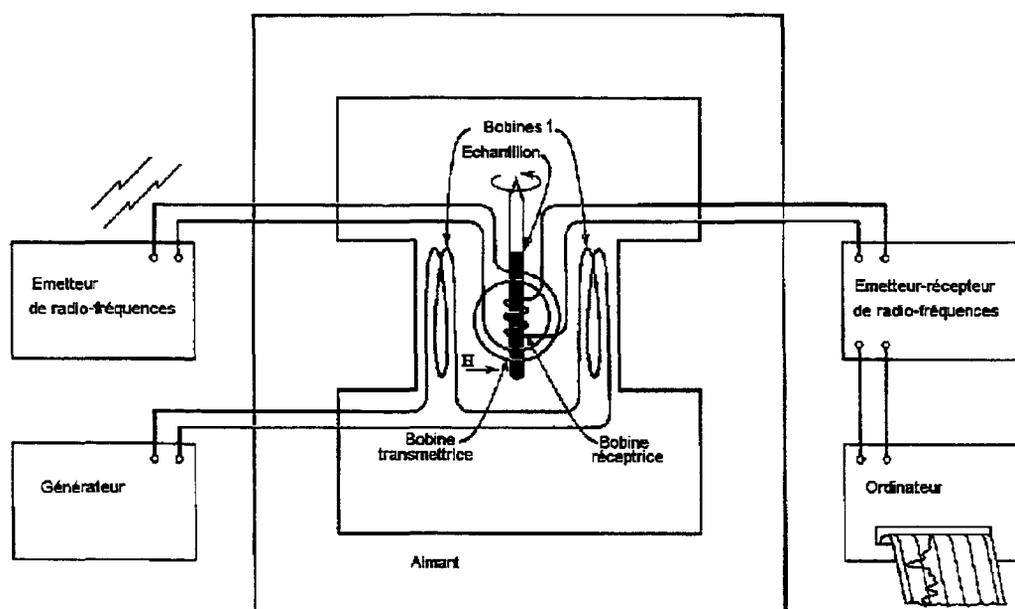


Figure 16 : Schéma d'un appareil de RMN (d'après [7]).

2. Exploitation pratique des spectres:

L'accès à la structure de la molécule analysée est possible parce que la fréquence de résonance magnétique d'un noyau est affectée par son environnement électronique et par la présence d'autres noyaux magnétiques dans son voisinage. Ces variations sont quantifiées par le déplacement chimique δ défini comme suit:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ (exprimé en ppm)}$$

où ν_0 est la fréquence de résonance d'une espèce de référence. Le tétraméthylsilane (TMS) est la substance de référence habituellement utilisée en RMN de ^1H et ^{13}C . Des tables telles que la suivante donnent les déplacements chimiques typiques des protons de nombreuses fonctions organiques:

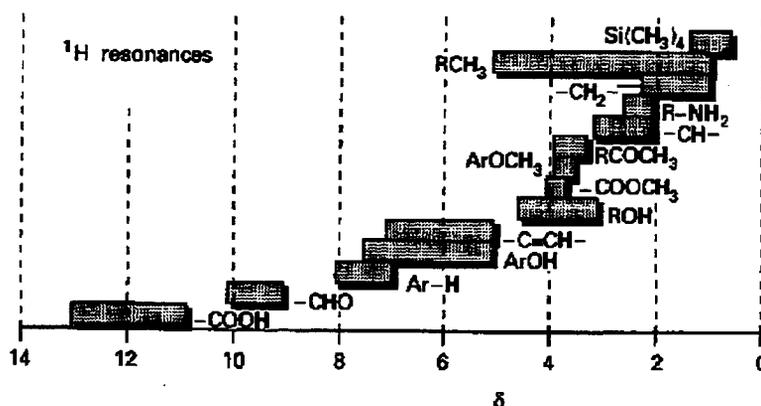


Figure 17 : table des déplacements chimiques en RMN ^1H (d'après [6]).

On dit qu'un proton est blindé (respectivement déblindé) lorsque son déplacement chimique est faible (respectivement fort). La notion de blindage repose sur le fait que l'environnement électronique du noyau impose un champ magnétique local qui va plus ou moins atténuer l'effet du champ appliqué (Loi de Lenz). Cet effet est quantifié par la constante d'écran σ . Un proton proche d'un groupe ou d'un atome électro-attracteur (tel qu'un oxygène ou un halogène) voit sa densité électronique diminuer autour de lui et devient donc déblindé. C'est le TMS qui est utilisé comme référence car il a l'avantage d'avoir les protons les plus

blindés et donc de se situer très à droite de la zone habituelle pour les protons des molécules organiques.

La constante d'écran varie dans l'espace autour de groupes d'atomes. Le signe de σ est indiqué sur la figure 18 pour une liaison C-C et pour un cycle benzénique en fonction des zones délimitées par les lignes de champ magnétiques provoqués par les électrons. Dans le cas d'une liaison C-C, les 2 zones sont délimitées par un cône dont l'axe est confondu avec la liaison. Les protons situés à l'intérieur de ce cône ($\sigma < 0$) sont déblindés. Ceci est aussi valable pour une double liaison C=C. Dans le cas du cycle benzénique, les 6 électrons π délocalisés qui circulent autour du noyau benzénique produisent un champ magnétique qui a pour effet de blinder les protons situés au dessus et en dessous du cycle ($\sigma > 0$). Au contraire, les protons dits benzéniques, c'est à dire ceux qui sont attachés par une liaison covalente aux carbones du cycle sont déblindés [6].

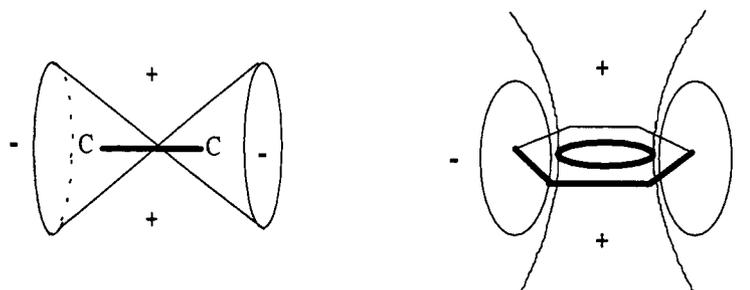


Figure 18 : Zones de blindage (+) et déblindage (-) d'une liaison C-C et d'un cycle benzénique (d'après [6]).

Couplage spin-spin :

Le couplage spin-spin résulte de l'interaction entre les dipôles magnétiques de 2 noyaux. Il ne se produit qu'entre deux noyaux proches l'un de l'autre et actifs en RMN. Dans le cas des protons, le couplage ne s'observe en général qu'entre des hydrogènes qui sont voisins immédiats, attachés soit au même carbone (couplage géminé) soit à 2 carbones adjacents (couplage vicinal). En RMN du ^{13}C , c'est le couplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ qui est le plus présent car les ^{13}C sont trop dilués pour interagir avec eux-mêmes. Dans la pratique, les règles sont les suivantes : les protons appartenant à un ensemble donné (par exemple les 3 protons de CH_3 ou

le proton d'un CH) et qui sont situés à côté d'un unique hydrogène voisin donnent un pic doublet, ceux qui ont 2 voisins donnent un triplet, et plus généralement ceux qui sont situés à côté de N voisins donnent un multiplet à N+1 pics. Cette règle « N+1 » de la multiplicité des pics est simplificatrice et est pratique dans de nombreux cas mais elle devient fautive dans des cas plus complexes. Chaque multiplet est caractérisé par une constante de couplage qui donne l'écart entre les pics. Les intensités intégrées relatives des pics au sein d'un multiplet sont données par le triangle de Pascal. Pour un doublet on obtient les intensités 1 :1, un triplet : 1 :2 :1, un triplet : 1 :3 :3 :1, etc...

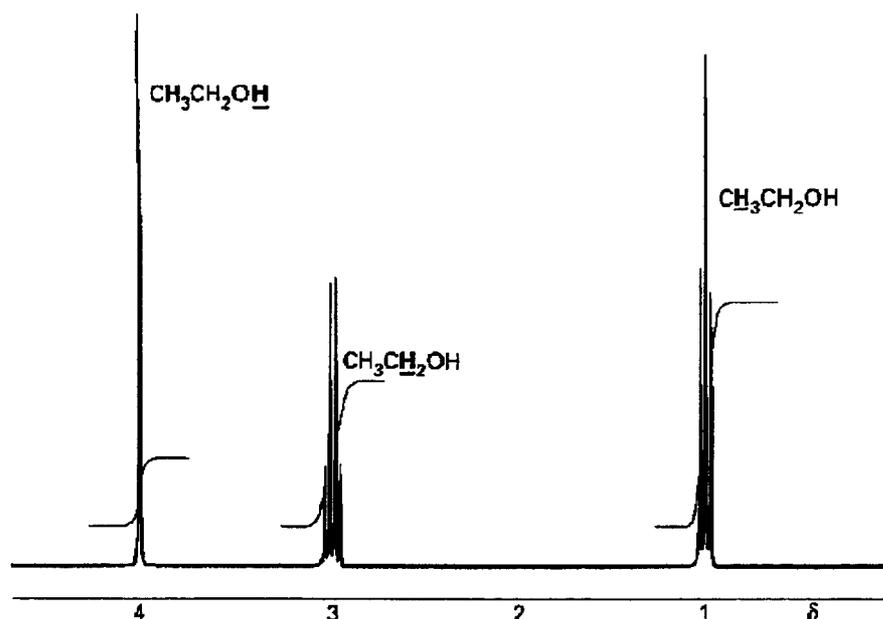


Figure 19 : exemple de multiplets pour l'éthanol.

En pratique, pour réaliser un spectre, on solubilise le produit dans un solvant deutéré de manière à ce que le spectre ne soit pas saturé par le signal des protons du solvant. Le plus utilisé est le d-chloroforme CDCl_3 . A cette solution on ajoute du tétraméthylsilane (TMS) servant de référence. Dans D_2O , le TMS n'y étant pas soluble, on utilise comme référence le sodium 2,2-diméthyl 2-silapentane 5-sulfonate (DSS). Après introduction du tube contenant l'échantillon dans l'appareil, on effectue les réglages dits de lock et de shims, qui consistent essentiellement à optimiser le positionnement des bobines. Puis les spectres sont accumulés pendant quelques minutes. La seule analyse des positions des pics et de leur multiplicité souvent ne suffit pas à la compréhension d'un spectre. Les pics sont facilement intégrés par l'appareil et permettent une analyse quantitative relative.

E. La mesure d'angles de contact.

Cette technique consiste à mesurer l'angle θ représenté sur la figure 19 entre une goutte de solvant et la surface. Cette mesure macroscopique permet d'estimer rapidement la qualité d'une couche organique greffée. On peut classer les surfaces sur une échelle d'hydrophobie (solvant eau) ou sur une échelle d'oléophobie (solvants alcanes). Les couches alkyles ordonnées obtenues par silanisation du silicium par exemple donnent des angles de contact supérieur à 90° avec l'eau, les classant parmi les surfaces très hydrophobes [3]. Une surface de SiOH est par contre une surface hydrophile (5° avec l'eau). Cette technique permet également de calculer la tension superficielle (par la méthode de Zisman par exemple [3]). Cependant, au cours de ce travail les mesures d'angles de contact ont été réalisées seulement comme moyen de vérifier la qualité des surfaces. Elles n'ont pas donné lieu à des calculs de tension superficielles. L'appareil utilisé est un DIGIDROP Contact Angle Meter de GBX Scientific Instruments.

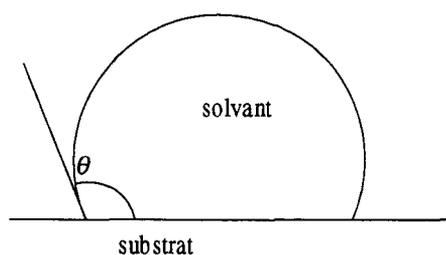


Figure 19 : Mesure d'angle de contact.

BIBLIOGRAPHIE

1. G.Binnig, H.Rohrer, C.Gerber, E.Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, 49, (1982), 57 ; 50, (1983), 120
2. G.Binnig, C.F.Quate, C.Gerber, *Phys. Rev. Lett.* , 56 (1986), 930
3. D.A.Bonnell, « Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy », Chapter 2, VCH Publishers
4. J.Tersoff, « Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy », Chapter 3, VCH Publishers
5. R.J.Hamers, « Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy », Chapter 4, VCH Publishers
6. C.Kendrick, A.Kahn, S.R.Forrest, *Applied Surf. Sci.* 104/105 (1996) 586-594
7. D.M.Cyr, B.Venkataraman, G.W.Flynn, A.Black, G.M.Whitesides, *J.Phys.Chem.* 1996, 100, 13747-13759
8. B.Uder, C.Ludwig, J.Petersen, B.Gompf, W.Eisenmenger, *Condensed Matter, Zeitschrift für Physik B*
9. S.Taki, Y.Takebayashi, K.Matsushige, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, vol 247, 215-223
10. G.Wiesendanger, « Scanning Tunneling Microscopy I », Springer Verlag Surface Sciences
11. J.P.Rabe, in « Atomic and Nanometer-Scale Modification of Materials : Fundamental and Applications », P.Avouris Editor, 263-274
12. G.Rohrer, « Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy », Chapter 6, VCH Publishers
13. A.J.Melmed, *J.Vac.Sci.Technol. B* 99 (2), mars/avril 1991, 601-608
14. L.Libiouille, Y.Houbion, J.-M. Gilles, *J.Vac.Sci.Technol. B* 13(3), mai/juin 1995, 1325-1331 ; mêmes auteurs, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1), janvier 1995, 97-100 ; mêmes auteurs, *Physicalia Mag.* 16 (1994) 3, 215-225
15. L.A.Nagahara, T.Thundat, S.M.Lindsay, *Rev.Sci.Instrum.*, 60 (10), octobre 1989, 3128-3130
16. Y.Akama, E.Nishimura, S.Sakai, *J.Vac.Sci.Technol. A* 8 (1), jan/fév 1990, 429-433
17. Griffiths, De Haseth, « Fourier Transform Infrared Spectroscopy », Chemical Analysis Vol. 83, Wiley
18. A.N.Parikh, D.L.Allara, I.Ben Azouz, F.Rondelez, *J.Phys.Chem.* 98, 7577 (1994)

19. R.Banga, J.Yarwood, A.M.Morgan, *Langmuir* 1995, 11, 618-622
20. R.Maoz, S.Matlis, E.DiMasi, B.M.Ocko, J.Sagiv, *Nature* vol 384, 14 Nov 1996
21. R.Maoz, J.Sagiv, D.Degenhardt, H.Möhwald, P.Quint, *Supramolecular Science* 1 (1994)
22. D.Briggs, M.P.Seah, « Practical Surface Analysis » Second Edition., Vol. 1, Wiley
23. O.Dehaese, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (1997)
24. R.Saoudi, G.Hollinger, A.Gagnaire, P.Ferret, M.Pitival, *J.Phys. III (France)* 3, 1479 (1993)
25. L.C.Feldman, J.W.Mayer, « Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis », North-Holland Ed., Elsevier (1986)
26. E.Frydman, H.Cohen, R.Maoz, J.Sagiv, *Langmuir* 1997, 13, 5089-5106
27. P.W.Atkins, « Physical Chemistry », 5th Edition, Oxford University Press, (1994)
28. Silverstein, Bassler, Morrill, « Spectrometric Identification of Organic compounds », 4th Edition, Wiley, (1981)
29. A.Ulman, « An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly » Academic Press (1991)

CHAPITRE III

Les molécules IHIC, IHIC-OH et IHIC-oxyde : Description ; Synthèses.

INTRODUCTION

Avant d'entrer dans la description et les synthèses des molécules, il convient de replacer les molécules étudiées dans le contexte qui les rend si intéressantes potentiellement. A l'origine, c'est la découverte en 1991 de la supraconductivité de composés cristallins de fullerènes réduits par des métaux alcalins de formule A_3C_{60} à des températures critiques record qui relance l'intérêt pour les supraconducteurs organiques [1]. La température de 33K est atteinte pour le composé ternaire Cs_2RbC_{60} et le record de 40K est détenu par Cs_3C_{60} sous pression [2,3]. Lannoo et al montrent alors à partir d'une application de la théorie BCS que la température critique de supraconductivité T_c de ces composés peut être reliée à des critères descriptifs, essentiellement géométriques des molécules [4]. Ces critères sont d'avoir des atomes légers (type C, H, O ou N), des liaisons covalentes, des électrons π délocalisés, des distances intermoléculaires élevées, une courbure importante, en plus d'être réductible par les métaux alcalins. Ils proposent que des molécules remplissant ces critères pourraient présenter des propriétés supraconductrices à des valeurs de T_c encore plus élevées. Le choix s'est rapidement porté sur la molécule d'Iso-Hexa-Imino-Cryptand (IHIC), représenté en 3D sur la figure 1, molécule déjà connue, assez facile à synthétiser et réductible par les métaux alcalins. Tandis que le C_{60} est sphérique, la forme de l'IHIC se rapproche plus de celle d'un ballon de rugby ; comme le C_{60} , l'IHIC possède un système d'électrons π délocalisés assez étendu. Il couvre les cycles benzéniques et les doubles liaisons C=N. Les molécules ont toutes deux des atomes très légers et des liaisons covalentes. Enfin les distances intermoléculaires au sein du cristal sont grandes.

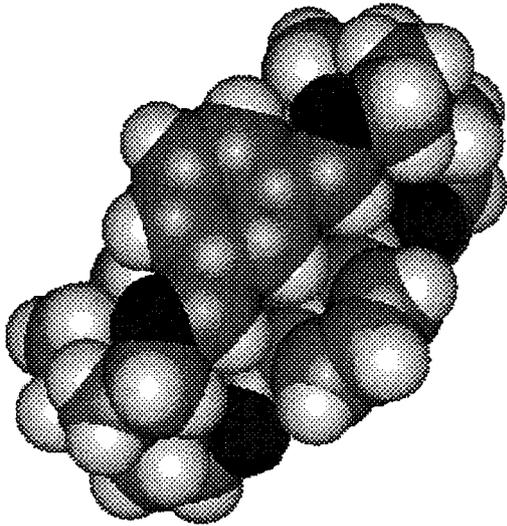


Figure 1 : Vue 3D de IHIC.

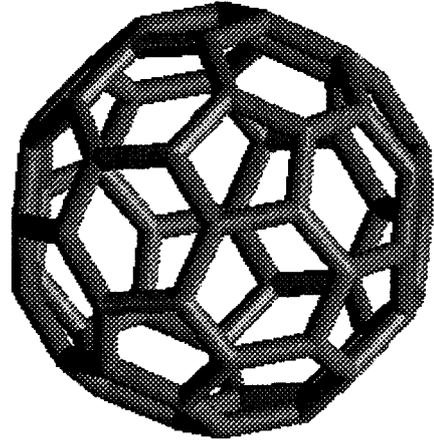


Figure 2 : Vue 3D de C₆₀.

Des échantillons de poudres cristallines d'IHIC dopées, ou plutôt réduites avec des métaux alcalins (rubidium, césium) ont été fabriqués au laboratoire de M.De Backer. Ils ont été analysés dans des expériences d'absorption de micro-ondes à champ faible ou LFMA (Low Field Microwave Absorption), permettant de détecter la supraconductivité. Ces expériences ont donné un signal sur certains échantillons à des températures comprises entre 40 et 60K [5,6]. Ce résultat signifierait que ces poudres réduites comportent une phase supraconductrice à hauteur de quelques %. Ces résultats n'ont pour l'instant pu être confirmés par d'autres techniques, magnétiques notamment.

Comme nous l'avons évoqué ci-dessus il ne s'agit pas à proprement parler d'un dopage (où le dopant est introduit en faible quantité dans le matériau) mais plutôt d'une réaction chimique de réduction de l'IHIC par le métal alcalin dans laquelle un atome Rb réagit avec une molécule d'IHIC en lui cédant un électron (monoréduction). Expérimentalement, grâce à des expériences de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et à des mesures électrochimiques, on constate que la molécule peut être réduite par un deuxième électron (diréduction) [5,6].

A *Présentation des molécules étudiées.*

1. La molécule d'Iso Hexa Imino Cryptand (IHIC)

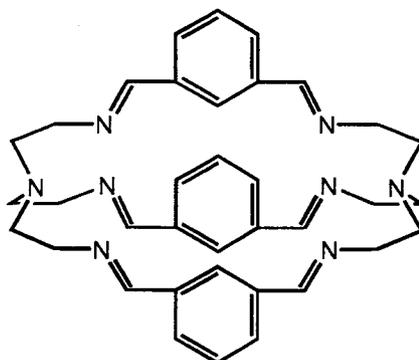


Figure 3 : IHIC, formule semi-développée.

L'IHIC fait partie de la famille des cryptands macro-bicycliques ; il est constitué de 3 branches soudées par 2 azotes terminaux et a pour formule brute $C_{36}H_{42}N_8$. Il est représenté sur la figure 3 en formule semi-développée ainsi que sur la figure 4 en représentation géométrique précise suivant 2 vues, dont l'une suivant l'axe passant par les 2 azotes terminaux montrant sa symétrie d'ordre 3. Les cryptands sont ainsi nommés parce que ce sont des molécules-cages capables d'abriter des ions à l'intérieur de leur cavité [3,7,8,9] et de ne les relâcher que dans certaines conditions chimiques. Cette capacité résulte de la présence dans la molécule d'hétéroatomes possédant des doublets non-liants qui interagissent avec les ions emprisonnés. Les cryptands macrobicycliques ont aussi parfois reçu le nom de « cyclophanes » [10]. Il s'avère pourtant que l'IHIC n'arrive à crypter aucun ion alcalin malgré la taille de sa cavité probablement à cause du fait que les doublets des azotes imines sont mal orientés [6]. Dans ce travail de thèse cette propriété n'est pas importante a priori et ne sera pas discutée.

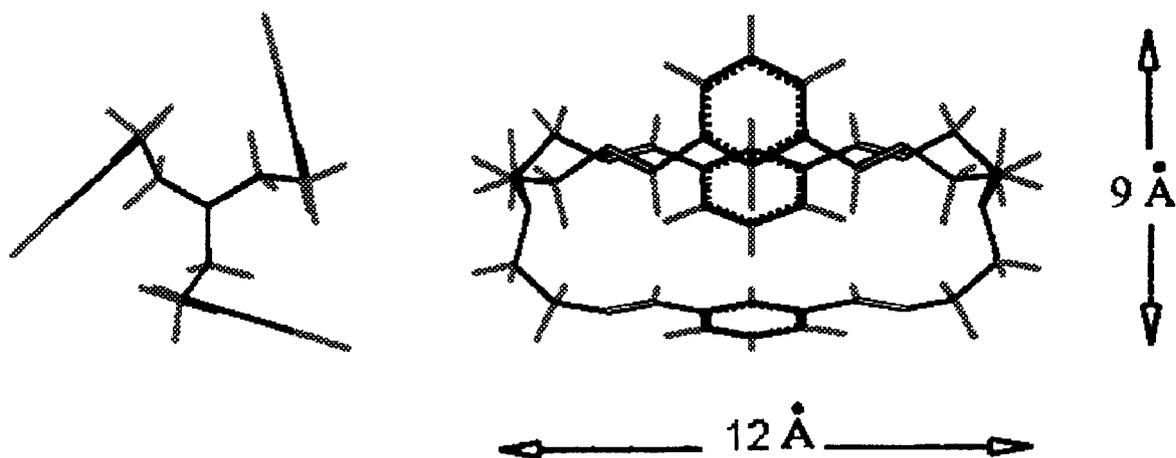


Figure 4 : IHIC représenté suivant son axe C_3 et de face.

La molécule d'IHIC a déjà été étudiée et un certain nombre de données géométriques et cristallographiques peuvent être trouvées dans la littérature. La distance entre les 2 azotes terminaux vaut 1.07 nm [10], et dans sa plus grande longueur la molécule fait 1.2 nm [3]. La géométrie de l'IHIC a été optimisée en prenant comme hypothèses une symétrie d'ordre 3 (C_3) suivant l'axe des azotes terminaux et une symétrie par rapport au plan médian orthogonal à l'axe C_3 . Le groupe ponctuel de symétrie de l'IHIC est donc C_{3h} . Les calculs de structure électronique [2,8] montrent que les derniers états occupés ou HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) sont les doublets électronique non-liants des azotes terminaux et que les premiers états inoccupés ou LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont les orbitales π^* délocalisées sur les cycles benzéniques et les doubles-liaisons C=N. La réduction par un atome alcalin consiste donc en un transfert d'un électron du métal alcalin donneur vers la LUMO de l'IHIC qui ne s'accompagne d'aucune modification de la structure électronique [3]. L'ion alcalin formé reste ensuite aux alentours de l'anion radical IHIC⁻ mais à une position non déterminée avec exactitude. Il est cependant raisonnable de penser que comme pour le C_{60} , il se place entre 2 molécules d'IHIC au sein du cristal. Les coordonnées des atomes dans la molécule d'IHIC cristallisée sont tirées de la base de données de Cambridge [3]. L'IHIC cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ avec les paramètres de maille suivants : $a=b=3.03$ nm, $c=18.45$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ [10]. La maille comprend 18 molécules. On peut trouver dans cette structure au moins 3 sites interstitiels par molécule que les atomes alcalins peuvent venir occuper. Des calculs de type BCS basés sur le couplage électrons/phonons ont été ensuite réalisés sur cette structure avec des alcalins intercalés. Ils mènent à une estimation de la

température critique T_c de supraconductivité supérieure à celle de A_3C_{60} [3,11] qui vient apporter une confirmation théorique aux résultats expérimentaux évoqués en introduction.

2. La molécule d'IHIC-OH.

La molécule d'IHIC-OH (ou 2,6-IHIC-OH) dont une structure 3D possible est représentée sur la figure 5 est un nouveau cryptand macrobicyclique dont la synthèse a été mise au point par nos soins afin de mener à bien nos méthodes de greffage sur silicium (cf. chapitre III). Elle a pour formule brute $C_{36}H_{42}N_8O_3$.

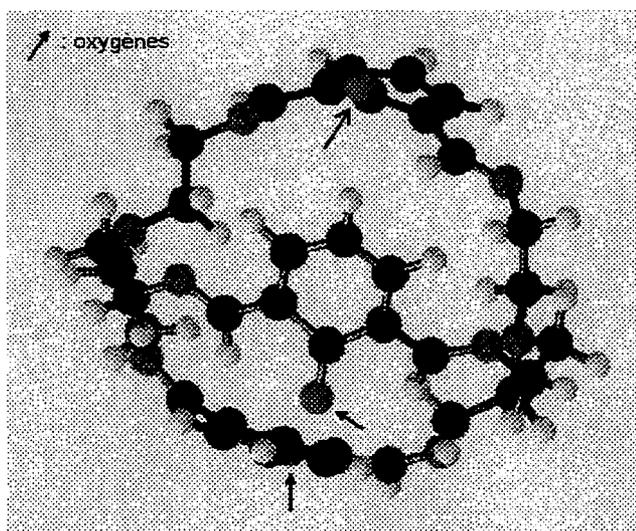


Figure 5 : Une représentation 3D possible de IHIC-OH.

La géométrie de la molécule d'IHIC-OH a également été optimisée en conservant les hypothèses de la symétrie C_3 et de la symétrie planaire et en partant de la géométrie précédemment optimisée de l'IHIC auquel on a ajouté un groupe OH sur chaque cycle benzénique. L'IHIC et l'IHIC-OH sont superposées sur la figure 6 en adoptant une vue suivant l'axe C_3 , ce qui nous permet d'observer que la présence des oxygènes dilate légèrement la structure de l'IHIC-OH. Les densités d'états de l'IHIC et de l'IHIC-OH ont été calculées par A.Devos et sont représentés sur la figure 6. Le schéma de la densité d'états de l'IHIC-OH ressemble beaucoup à celui de l'IHIC mais on observe une inversion entre les états 1+2 dégénérés au niveau de la LUMO (la levée de dégénérescence en un niveau seul et un niveau deux fois dégénéré provient de la structure à 3 branches [3]). D'autre part, le gap de l'IHIC-OH est un peu plus petit.

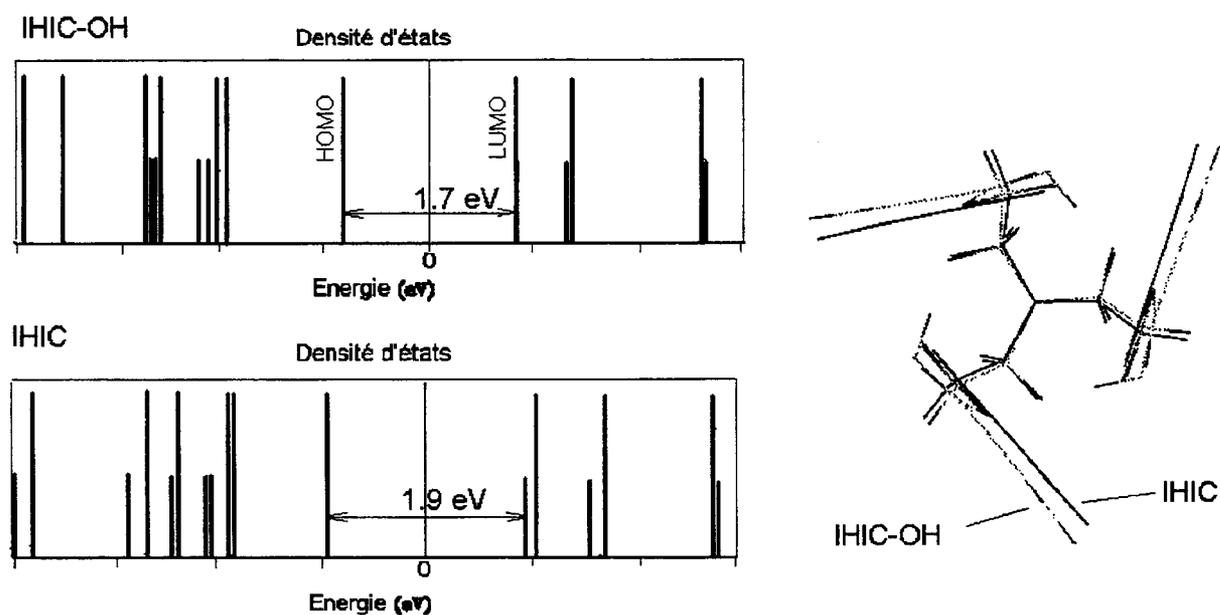


Figure 6 : Densités d'états de IHIC et IHIC-OH et vue superposée des 2 molécules.

L'hydrogène phénolique de l'IHIC-OH est relativement acide et peut être cédé lors d'une réaction avec une base appropriée en donnant l'IHIC-O⁻ chargé négativement que nous nommons IHIC-oxyde. L'IHIC-oxyde est donc la base conjuguée de l'IHIC-OH.

B Synthèse de l'IHIC et essai de fonctionnalisation directe de l'IHIC.

N.B. L'annexe I regroupe les protocoles expérimentaux détaillés des synthèses, avec les données extraites des spectres RMN en notation conventionnelle. L'annexe II regroupe les spectres RMN et l'annexe III les spectres infrarouges des molécules IHIC, IHIC-OH et IHIC-O⁻Na⁺. Les micro-analyses élémentaires ont été réalisées au centre du CNRS de Vernaison.

1. Synthèse de l'IHIC

Nelson et al. décrivent la synthèse de toute une série de cryptands macrobicycliques dont l'IHIC fait partie [12,13]. Celle-ci se fait à température ambiante en mettant en présence

dans un solvant adéquat, du tris-(2-aminoéthyl)amine plus communément appelé tren et un di-aldéhyde qui est l'isophtalaldéhyde dans le cas de la synthèse de l'IHIC, le tout dans les proportions stoechiométriques (2 moles de tren pour 3 moles de di-aldéhyde). Au cours de cette réaction appelée en anglais « Schiff-base condensation », 6 fonctions imines sont formées. L'IHIC fait ainsi également partie de la famille des bases de Schiff.

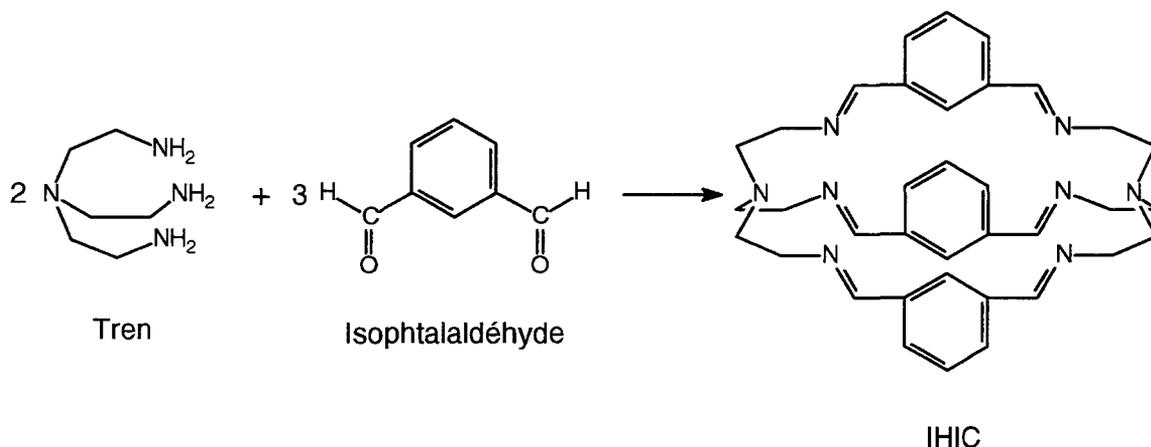


Figure 7 : Réaction de synthèse de l'IHIC.

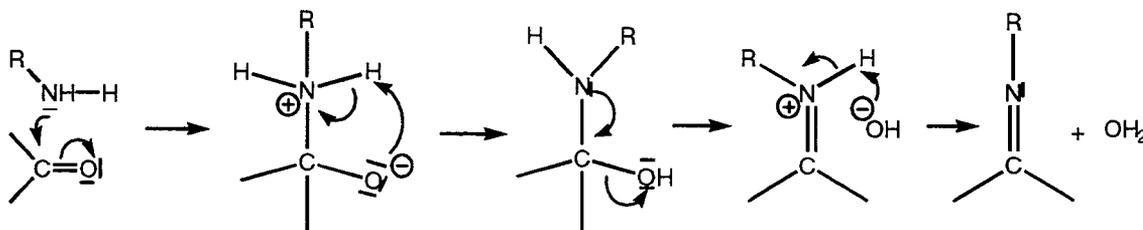


Figure 8 : Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'IHIC.

Le solvant habituellement utilisé pour cette synthèse est l'acétonitrile car il présente l'avantage de solubiliser les deux produits de départ mais pas le cryptand qui précipite donc et est ainsi aisément récupéré par filtration. Le taux de dilution des 2 produits de départ dans l'acétonitrile est très important car s'il n'est pas assez grand, des polymérisations s'effectuent et on ne forme plus majoritairement le cryptand. Les bonnes proportions réactifs/solvant sont indiquées dans le protocole décrit dans l'annexe I. On laisse la réaction se dérouler pendant environ 24 heures sous agitation avant de récupérer une poudre blanche que l'on recristallise ensuite dans du méthanol ou de l'éthanol ou encore dans un mélange chloroforme/acétonitrile. Les cristaux sont ensuite séchés sous vide à 100°C pendant 2 heures pour enlever les traces restantes de solvants. Le rendement est de l'ordre de 50 % pour l'IHIC et on obtient des cristaux blancs de bonne taille (quelques dixièmes de millimètres) et de bonne pureté (cf.

spectre RMN figure 9). Une autre synthèse dans le méthanol a été proposée [14]. Pour son utilisation ultérieure pour le greffage, divers solvants ont été essayés. L'IHIC est soluble dans le chloroforme, le chlorure de méthylène, le THF, le méthanol, l'éthanol, la DMF à chaud mais pas dans le toluène ni l'acétonitrile ni les alcanes.

Le spectre RMN (cf. figure 9) amène quelques commentaires. Le pic représentant l'hydrogène en position F, i.e. en ortho du cycle benzénique est fortement blindé à 5.3 ppm ce qui est inhabituel. Ce blindage s'explique par la présence des électrons π du cycle benzénique qui se trouve très proche de lui comme indiqué sur la figure 10. L'hydrogène se trouve en plein dans la zone de blindage du cycle (cf. figure 14 dans chapitre II, partie D).

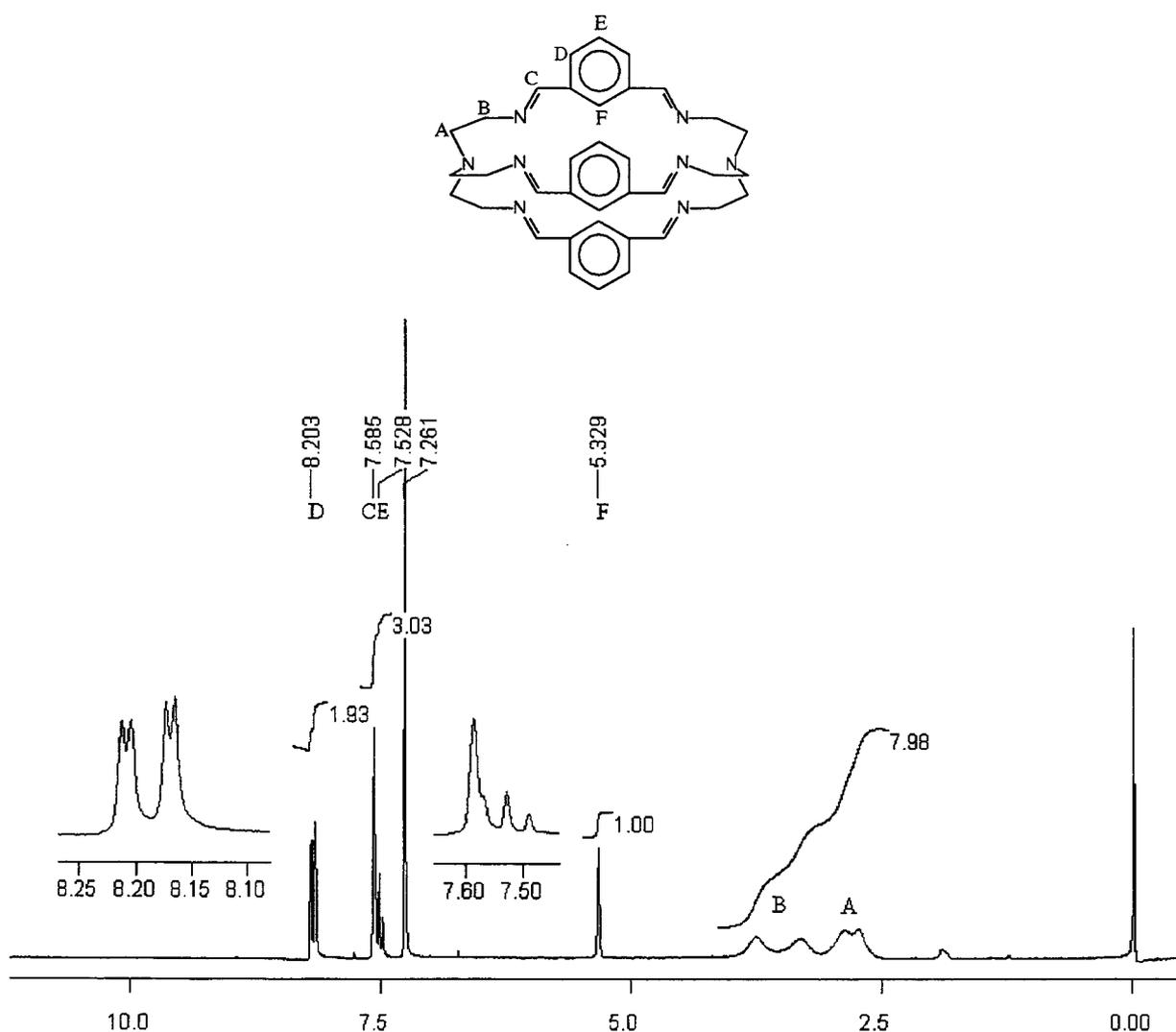


Figure 9 : Spectre RMN ¹H d'IHIC.

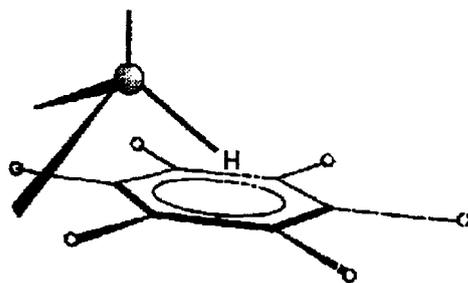


Figure 10 : Position de l'hydrogène en ortho d'IHC expliquant son blindage (d'après [15]).

Le spectre infrarouge de l'IHC en solution dans le chloroforme est donné en annexe III. Il montre notamment la présence des modes $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C}$ aromatiques), $\nu(\text{C}-\text{H})$ et le mode de respiration du cycle benzénique.

2. Modification directe de la molécule d'IHC

Au cours de nos recherches d'une méthode de greffage de l'IHC, nous avons été amené à nous demander si la molécule pouvait être fonctionnalisée, c'est à dire directement modifiée chimiquement de manière à la rendre plus réactive et plus facilement greffable sur substrat de silicium. La seule solution plausible qui nous est apparue et que nous avons tentée, est de fonctionnaliser l'IHC en IHC-Li en se basant sur la réaction déjà connue de lithiation en position ortho des bases de Schiff dans le THF (tétrahydrofurane) [16-18]. Il s'agit de réaliser un échange hydrogène/lithium grâce à un réactif organique lithié tel que le butyllithium [17,18]. Cet échange s'effectue en position ortho du cycle benzénique d'où sa dénomination d'ortholithiation.

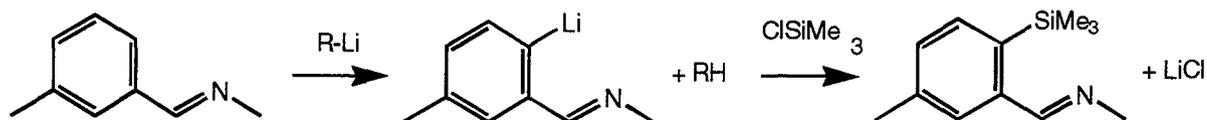


Figure 11 : Ortholithiation d'une base de Schiff suivie d'une réaction avec un chlorosilane.

L'organolithien formé est bien sûr très instable à l'air libre et pour pouvoir l'analyser facilement, on fait réagir du chlorotriméthylsilane ce qui a pour effet de remplacer le lithium par le triméthylsilane. L'organolithien formé ressemble fort à un carbanion ce qui facilite beaucoup les réactions de substitution nucléophile. Du point de vue du greffage il a donc ceci

d'intéressant qu'il pourrait réagir avec une monocouche organique chlorée pour former une liaison carbone-carbone évidemment très stable. Une couche silanisée en chlorure de benzyle telle que celle que nous avons fabriquée (cf. chapitre IV) conviendrait très bien.

Un seul essai a été réalisé sur l'IHIC avec le butyl-lithium comme réactif et le THF anhydre comme solvant. Le THF a été préalablement séché par distillation sur butyllithium avec une verrerie spécialement adaptée placée sous atmosphère d'azote et avec de la phénantroline comme indicateur coloré. Ensuite un équivalent d'IHIC est dissout dans le THF sous agitation et la solution est refroidie à environ -78°C avec un bain méthanol/azote liquide. Cette précaution est prise pour empêcher que le butyllithium ne réagisse trop violemment. Le butyllithium est alors ajouté lentement via une ampoule de coulée. Toute l'expérience se déroule sous atmosphère d'azote. Après quelques dizaines de minutes, la solution a viré au rouge et après une heure supplémentaire, du chlorure de triméthylsilane est ajouté en excès afin de neutraliser le lithium en LiCl et de stabiliser le produit formé en remplaçant le lithium par le triméthylsilane. Grâce au spectre RMN réalisé sur le produit, nous en concluons que l'essai réalisé a mené à l'addition du butyllithium sur la double liaison C=N et que l'ortho-lithiation a échoué.

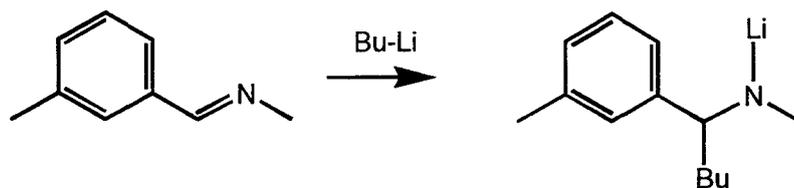


Figure 12 : Résultat de la lithiation de l'IHIC (vue partielle de l'IHIC).

Pour parvenir à obtenir l'IHIC-Li attendu, il serait intéressant d'utiliser un réactif plus doux tel que le Lithium-diisopropylamine (LDA). Ces essais n'ont pas été poursuivis, notamment à cause de la difficulté de manipulations des organolithiens formés et nous avons décidé de nous concentrer sur la synthèse de la molécule d'IHIC-OH (cf. partie suivante).

C Synthèses de l'IHIC-OH et de l'IHIC-oxyde

La synthèse de l'IHIC-OH a été entreprise suite aux difficultés rencontrées lors des essais de greffage de l'IHIC (cf. chapitre IV). Cette synthèse a fait l'objet d'un Travail d'Etude-Recherche effectué par C. Marchand à HEI (Ecole des Hautes Etudes Industrielles).

1. Essai de synthèse ab initio à partir de la diméthylanisole

La synthèse du 3,5-IHIC-OH à partir de la 3,5-diméthylanisole a été envisagée par la voie suivante : monobromation radicalaire par la N-Bromosuccinimide (NBS) dans CCl_4 sous irradiation UV et/ou avec un initiateur de radicaux libres, le peroxyde de benzoyle, suivie par une réaction de Sommelet [19], déprotection du méthoxy en hydroxy, et réaction finale avec le tren (cf. figure 13). La NBS est un puissant agent de bromation très utilisé. La réaction de Sommelet est une substitution nucléophile avec l'héxaméthylènetétramine menant à un sel d'ammonium quaternaire qui est ensuite transformé en aldéhyde par l'action de l'acide acétique dans l'eau.

La synthèse n'a malheureusement pu aboutir dès la première étape bien que celle-ci semblait classique [20,21]. L'action de la NBS a mené à la bromation en para du cycle benzénique plus rapidement qu'à la bromation des méthyls. L'explication envisagée repose sur le fait que la position para du cycle est activée par la présence du méthoxy et des méthyls, groupements donneurs qui orientent en ortho et para. Une autre méthode consistant à ajouter un équivalent d'eau à la solution de diméthylanisole et de NBS dans CCl_4 sous irradiation, méthode décrite dans la littérature [22] pour aboutir à la seule bromation des chaînes latérales a également été essayée mais n'a pu aboutir non plus. Devant ce problème, nous avons envisagé de changer de stratégie en partant du diméthylphénol et de protéger le phénol par un groupement acétyl plutôt que par un méthoxy car l'acétyl est plus électro-attracteur et doit moins favoriser la position para.

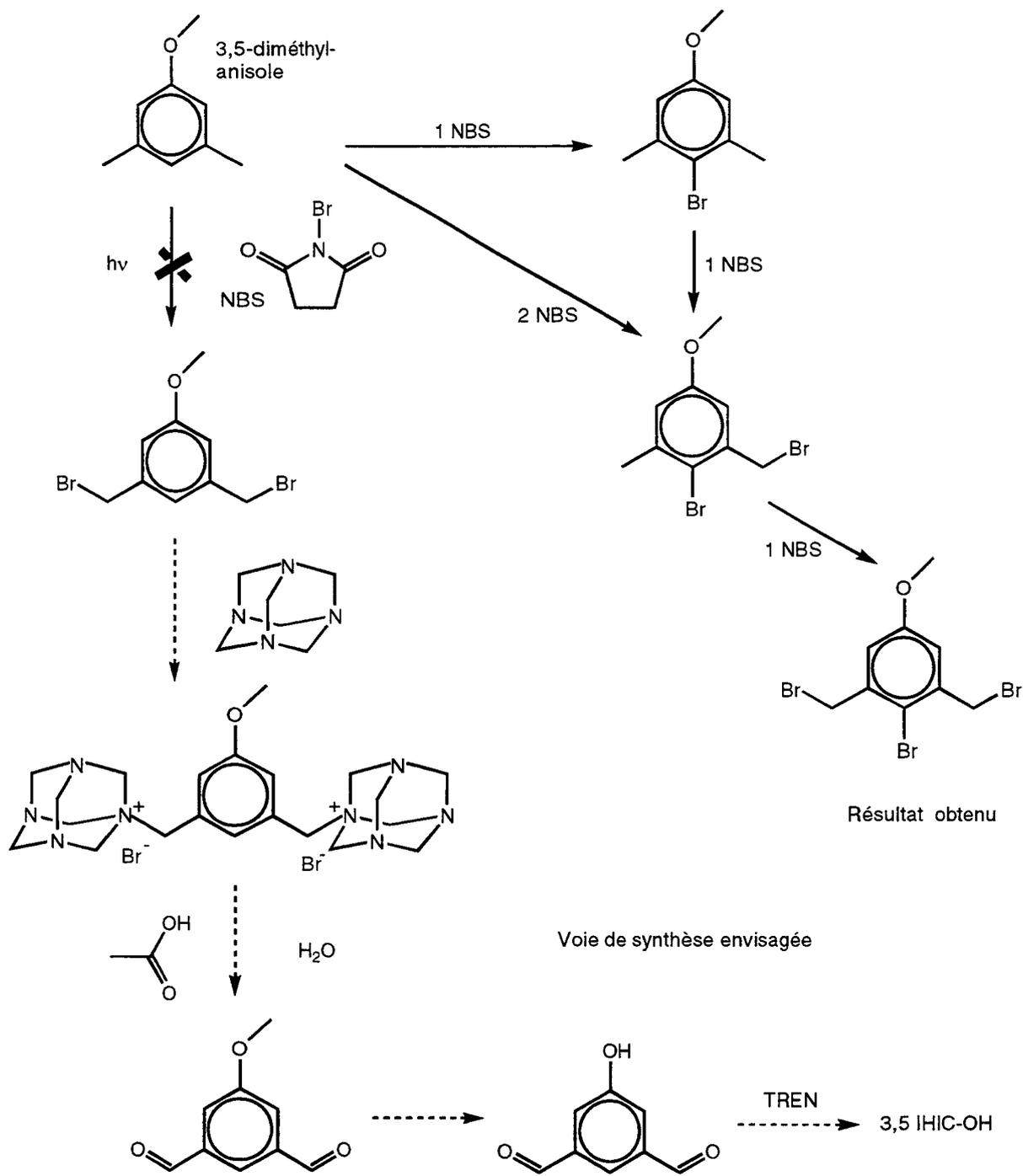


Figure 13 : Voies de synthèse explorées à partir de la 3,5-diméthylanisole.

2. Synthèse ab initio à partir du diméthylphénol.

La synthèse du 2,6-dicarbaldéhydephénol est décrite dans la littérature [23]. Nous avons donc entrepris la synthèse en parallèle du 2,6- dicarbaldéhydephénol et du 3,5-dicarbaldéhydephénol à partir du 2,6- et du 3,5-diméthylphénol, respectivement. Tandis que la première molécule a pu être synthétisée en accord avec la publication, nous nous sommes de nouveau heurté à des impossibilités lors de la synthèse de la deuxième (cf. figure 14).

La méthode est la suivante : acétylation avec l'anhydride acétique en milieu acide à reflux suivi par une bromation par le brome Br_2 ou la NBS sous irradiation dans CCl_4 à reflux, suivi par une carboxylation/déprotection par action de la potasse à reflux et réacidification avec HCl . L'acétylation ne pose pas de problème. La bromation est beaucoup plus délicate comme il sera expliqué dans le paragraphe suivant. Elle a permis d'aboutir aux différents dérivés bromés indiqués sur le schéma. La troisième étape ne pose pas de problème pour le composé 2,6 quadribromé (« BR4 ») et permet de faire d'une pierre deux coups en transformant les dibromométhyls en aldéhydes et en déprotégeant le phénol. Au contraire, cette étape n'aboutit pas pour le composé 3,5 quadribromé. Enfin la réaction de Sommelet sur le composé 3,5 dibromé échoue à la dernière étape.

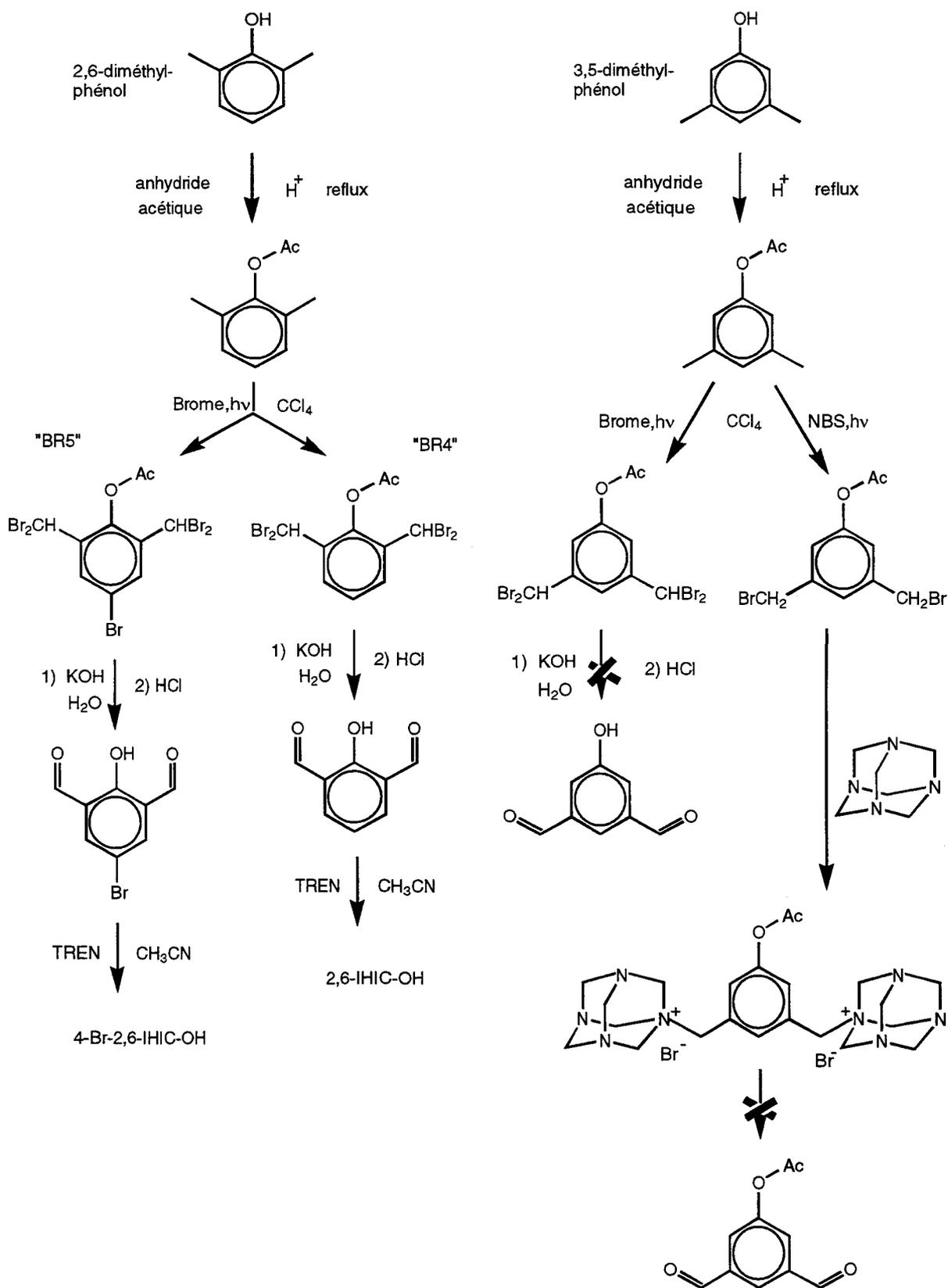


Figure 14 : Voies de synthèse explorées à partir des 2,6- et 3,5- diméthylphénols.

La réaction de bromation par Br_2 est très sensible aux conditions expérimentales d'irradiation UV et de température. Ainsi si la synthèse de l'acétate de 2,6-bis(dibromométhyl)phényl (« BR4 ») décrite plus loin est réalisée à la même température mais avec une irradiation moindre, la réaction de bromation radicalaire s'accompagne de la réaction thermique de substitution électrophile sur le noyau benzénique en position para et l'on forme alors majoritairement l'acétate de 2,6-bis(dibromométhyl)4-bromophényl (« BR5 ») accompagné de BR4. La synthèse de BR5 a ainsi été réalisée à cause de cette légère variation sur le protocole expérimental.

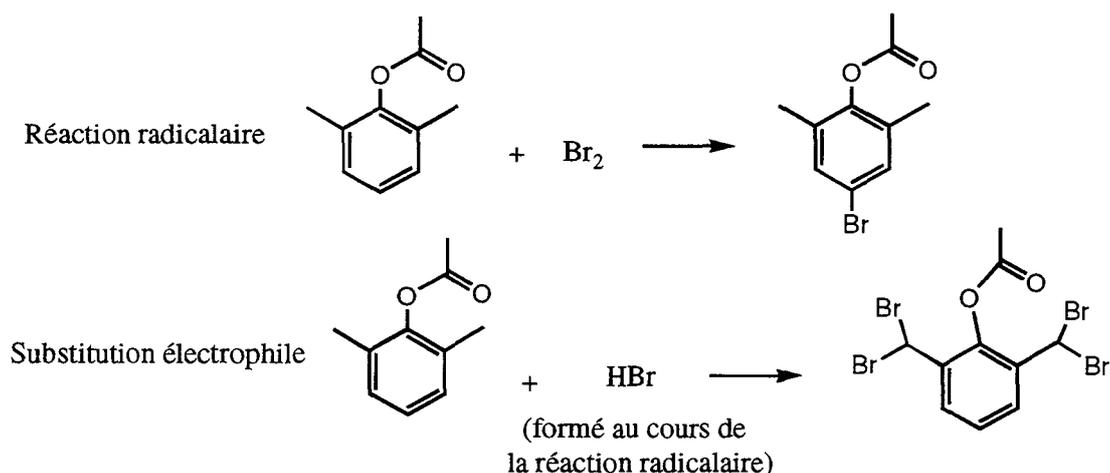


Figure 15 : Réactions en compétition au cours de la bromation.

Finalement, le 2,6-dicarbaldéhydephénol est le seul dicarbaldéhyde obtenu. En le soumettant à l'action du tren dans l'acétonitrile ou l'éthanol, on obtient le 2,6-IHIC-OH. La poudre jaune d'IHIC-OH obtenue a tout d'abord été inexploitable à cause de son insolubilité (ou très faible solubilité) dans la plupart des solvants usuels (eau, acétone, méthanol, DMSO, chloroforme, avec ultrasons). Aucune recristallisation n'a pu donc être réalisée et son analyse RMN positive n'a été obtenue qu'après réaction avec de la soude (cf. paragraphe suivant). C'est la micro-analyse élémentaire qui a finalement confirmé que le produit obtenu avait bien pour formule celle de l'IHIC-OH, (résultats analyse : C 67.5% ; H 6.69% ; N 18.06% ; O : 7.50%, à comparer aux valeurs théoriques C 68.12% ; H 6.67% ; N 18.06% ; O 7.56%). Le séchage de la poudre sous vide pendant plusieurs jours n'a permis aucune amélioration de la solubilité. Une synthèse a été réalisée dans l'acétonitrile en présence de NaI afin de faire un effet « template » [24] mais elle n'a apporté aucune amélioration visible. Une nouvelle synthèse

en présence de tétraphénylborate de sodium pour l'effet « template » a été réalisée et a permis cette fois d'obtenir un composé de formule 2,6-IHIC-OH, $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ bien soluble dans les solvants organiques mais il n'a pu être analysé en RMN à cause de la présence du tétraphénylborate. Pour revenir à l'IHIC-OH insoluble initialement synthétisé, étonnamment, après plusieurs mois de stockage de nouveaux essais identiques de solubilisation ont réussi et depuis cette date, la poudre se solubilise en quelques secondes après agitation dans le chloroforme, le chlorure de méthylène et le DMSO (en laissant un petit résidu insoluble qui est filtré et jeté). Les spectres RMN réalisés confirment qu'il s'agit bien de l'IHIC-OH attendu (cf. figure 16). Ceux-ci ont été faits sans TMS car l'ajout de TMS dans une solution IHIC-OH/ CDCl_3 fait précipiter l'IHIC-OH. La référence a été prise sur le pic de CHCl_3 . De nouveaux essais de recristallisation (eau, méthanol, chlorure de méthylène...) n'ont pu aboutir encore une fois. L'étrange évolution de la solubilité est difficile à expliquer mais peut-être la cause en est une évaporation très lente de l'acétonitrile qui aurait beaucoup d'affinité pour la molécule.

En comparant le spectre RMN de la molécule dans CDCl_3 (figure 16) à celui de IHIC (figure 9), nous pouvons observer l'effet du groupe hydroxy (groupe donneur d'électrons) sur les positions des pics des protons c,d et e. Les protons benzéniques d et e sont plus blindés que dans l'IHIC (-0.8 et -0.9 ppm par rapport à l'IHIC). Ces déplacements peuvent s'expliquer par le fait que le cycle benzénique devient plus négatif sous l'effet de l'hydroxy et que l'imine devient plus positive. Les protons a et b se déblindent aussi légèrement (+0.14 ppm environ). Enfin le proton f phénolique se trouve en dehors du spectre à une valeur de déblindage très élevée (18 ppm).

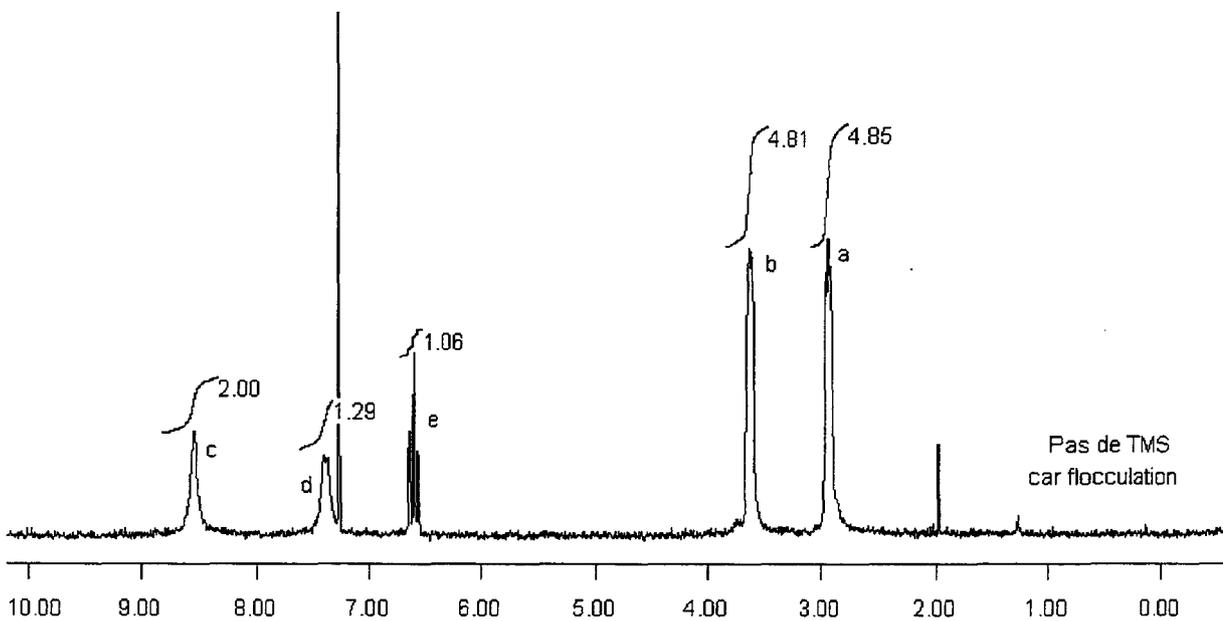
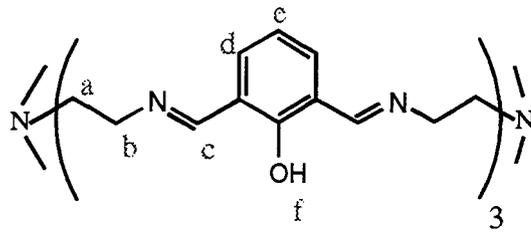
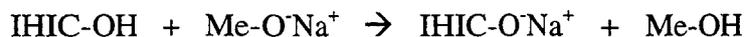


Figure 16 : Spectre RMN ^1H d'IHIC-OH.

Le spectre infrarouge de l'IHIC-OH en solution dans le chloroforme a été porté en annexe III. Il montre notamment la présence des modes $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C}$ aromatiques), $\nu(\text{C}-\text{H})$ et la respiration du cycle benzénique.

3. Passage de l'IHIC-OH à l'IHIC-oxyle

Le 2,6-IHIC-OH s'est avéré (au départ) être insoluble ou extrêmement peu soluble dans la plupart des solvants usuels. Néanmoins, nous avons exploité le caractère acide du proton phénolique de l'IHIC-OH en le faisant réagir avec une base organique : le méthanolate de sodium dans une réaction acide/base en phase hétérogène. Le méthanolate de sodium en solution dans le méthanol, à une concentration de 0.5 mol/l est alors directement ajouté sur la poudre d'IHIC-OH, en proportions stoechiométriques.



La molécule formée l'IHIC-O⁻Na⁺ est un sel bien soluble dans le méthanol. Ainsi, après quelques minutes d'agitation, une solution orangée de ce sel se forme. Cette réaction hétérogène est rendue possible grâce au fait que l'IHIC-O⁻Na⁺, une fois formé à la surface de l'IHIC-OH, se solubilise dans le méthanol renouvelant la surface réactionnelle IHIC-OH/solution. Finalement, l'IHIC-O⁻Na⁺ est récupéré après évaporation du solvant sous la forme d'une poudre jaune-orangée instable à l'air libre. En tant que sel de sodium cette molécule devait être bien soluble dans les solvants aprotiques polaires. On constate en effet qu'elle est soluble dans le DMSO. Quelques recristallisations n'ont pas abouti.

Le spectre RMN de IHIC-O⁻Na⁺ est représenté sur la figure 17. Nous constatons d'abord la présence d'un pic à 3.4 ppm que nous attribuons à CH₃ONa. L'intensité du pic nous montre qu'il est en quantité assez importante. En comparant ce spectre avec celui de l'IHIC-OH nous pouvons constater l'influence de la transformation chimique sur la position des pics. Il y a blindage des protons c,d et e (-0.76, -0.53 et -0.45 ppm respectivement), ainsi que des protons a et b (-0.45 et -0.49 ppm). Cet effet est vraisemblablement dû à la charge de l'oxygène qui se délocalise sur le système conjugué.

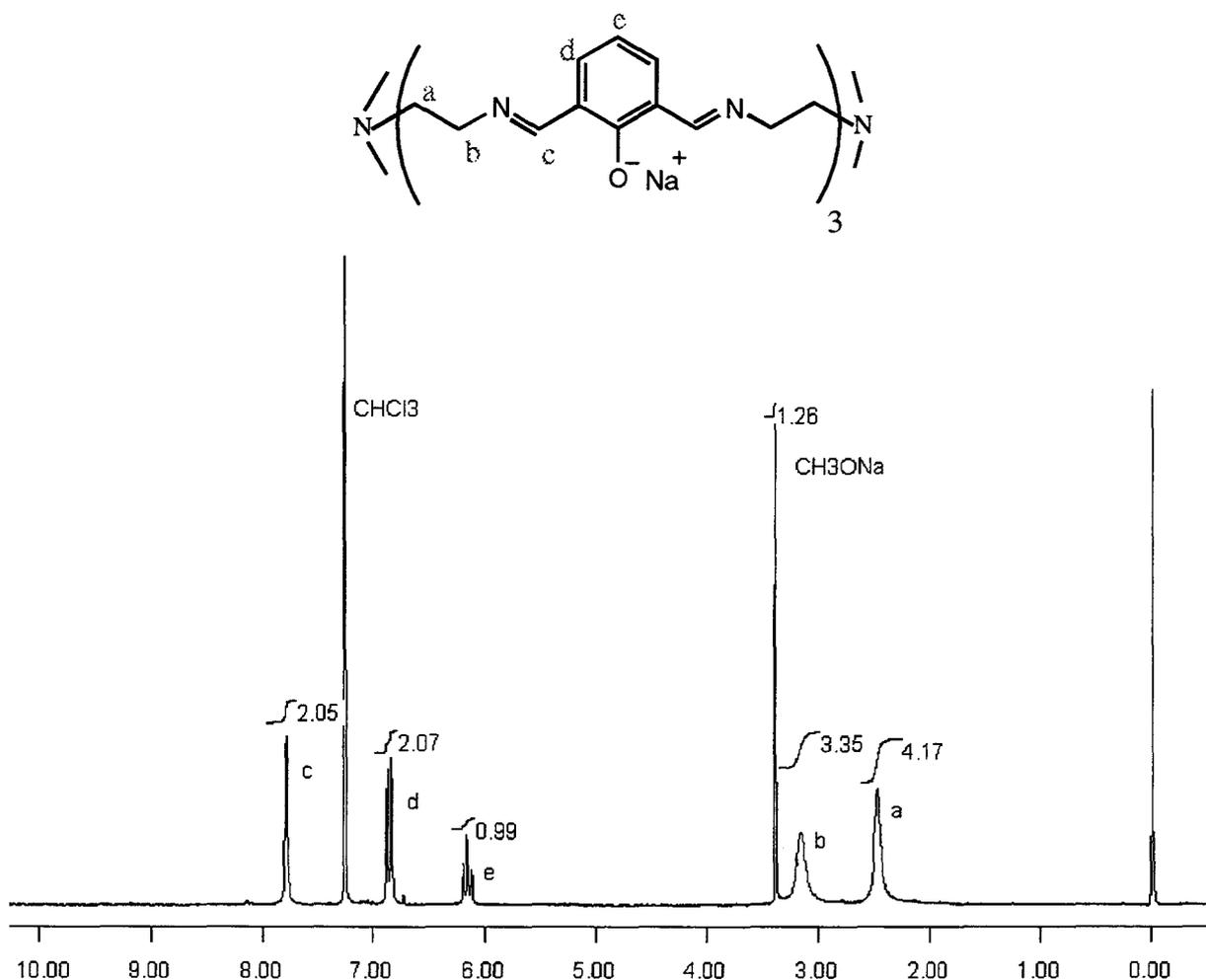


Figure 17 : Spectre RMN ¹H d'IHIC-O⁻Na⁺.

La micro-analyse élémentaire de ce produit donne : C : 52.5 %, H : 5.7 %, N : 14.0 %, Na : 11.6 % (pas de donnée pour O) contre les valeurs théoriques suivantes C : 61.6 %, H : 5.6 %, N : 16.0 %, Na : 9.9 %. Les différences s'expliquent par le fait qu'il s'agit d'un produit brut non-purifié, donc possédant des impuretés, et en particulier par la présence de méthylate de sodium qui amène des pourcentages massiques importants de sodium et d'oxygène qui font baisser le pourcentage massique de carbone.

Le spectre infrarouge de l'IHIC-O⁻Na⁺ en solution dans le chloroforme a été porté en annexe III. Il montre notamment la présence des modes $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C}$ aromatiques), $\nu(\text{C}-\text{H})$ et le mode de respiration du cycle benzénique.

BIBLIOGRAPHIE

1. A.F.Hebard et al. *Nature* 350, 600-601 (1991)
2. T.T.M.Palstra, O.Zhou, Y.Iwasa, P.E.Sulewski, R.M.Fleming, B.R.Zegarski, *Solid State Communications*, vol. 93, n°4, pp. 327-330, 1995. K.Tanigaki et al. *Nature* 352, 222-225 (1991)
3. A.Devos, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 1997
4. M.Lannoo, G.A.Barraff, M.Schlüter, D.Tomanek, *Phys.Rev.B*, 44, 12106 (1991)
5. F.Demol, O.Vasseur, F.X.Sauvage, M.Debacker, M.Lannoo, *Fullerene Sci. Technol.* 4, 1169 (1996)
6. F.Demol, thèse de doctorat, Université de Lille 1 (1998), à paraître
7. J.M.Lehn, J.P.Sauvage, *J.Am.Chem.Soc.* 97, 6700 (1975)
8. C.J.Pedersen, *J.Am.Chem.Soc.*, 1967, 89, 7017
9. B.Dietrich, J.M.Lehn, J.P.Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 2885
10. McKee, W.T.Robinson, D.MacDowell, J.Nelson, *Tetrahedron Lett.*, Vol. 30, No. 52, 7453-7456, 1989
11. A.Devos, M.Lannoo, *Phys. Rev. B*, vol 56, Nb 22, 1 dec. 1997, 14703-14710
12. D.MacDowell, J.Nelson, *Tetrahedron Lett.*, Vol. 29, No. 3, 385-386, 1988
13. L.P.Szajek, R.H.Huang, J.E.Jackson, « Synthesis, Characterization, Fluxional Behaviour of Polyaza Macrobicyclic Cryptands with Chromophoric Linkages... », non publié.
14. J.Nelson, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1995, 1739-1746
15. P.W.Atkins, « Physical Chemistry », 5th Edition, Oxford University Press, (1994)
16. M.Sainsbury, « Aromatic Chemistry », 4, Oxford Science Publication
17. F.E.Ziegler, K.W.Fowler, *J.Org.Chem.*, Vol. 41, n°9, 1976
18. « Encyclopedia of reagents for organic synthesis », Vol. 2, p902, A.Paquette Ed.
19. S.J.Angyal, *Organic reactions*, vol VIII, Chap IV, p197, Wiley Ed.
20. *Organic Synthesis*, vol. IV, p108 ; p 921 ; vol. V, p145, Wiley Ed.
21. *Reagents for organic synthesis*, vol. IV, p324 ; p327, Wiley Interscience Ed.
22. G.J.M.Gruter, O.S.Akkerman, F.Bickelhaupt, *J.Org.Chem.* 1994, 59, 4473-4481
23. M.T.Rispens, O.Jan Gelling, A.H.M.De Vries, A.Meetsma, F.Van Bolhuis, B.L.Feringa *Tetrahedron*, 1996, vol 52, 10, 3521-3546

24. M.G.B.Drew, O.W.Howarth, G.G.Morgan, J.Nelson, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, 1994, 3149-3157

CHAPITRE IV

Fabrication et étude des couches greffées.

INTRODUCTION

Avant de tenter la réalisation des "nanofils" moléculaires greffés sur silicium, il est essentiel de maîtriser le greffage en monocouches, c'est à dire « pleine surface » de nos molécules sur silicium. Le premier objectif a donc été de mettre au point une méthode de greffage covalent adaptée à nos molécules. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre III, ce sont les molécules d'IHIC-OH et d'IHIC-oxyde qui ont été utilisées pour le greffage sur silicium car l'utilisation de l'IHIC, la molécule initialement choisie, a abouti à une impasse.

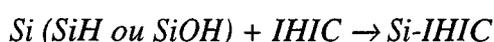
Dans la première partie de ce chapitre (partie A) nous retraçons notre cheminement qui a abouti à la décision de synthétiser l'IHIC-OH (ou -oxyde) en vue de son greffage. Dans la partie B nous exposons les résultats bibliographiques et expérimentaux concernant la préparation des surfaces SiH et SiOH. La partie C est une partie technique nécessaire à l'exploitation des données quantitatives fournies par XPS et FT-IR. Dans les parties suivantes, nous exposons les 2 méthodes de greffage finalement utilisées : la première est le greffage direct d'IHIC-OH ou -oxyde sur SiH (partie D) ; la seconde est un processus en 2 étapes commençant par une silanisation de SiOH avec une molécule de couplage chlorée et se terminant par le greffage de l'IHIC-oxyde sur cette couche de couplage (partie E). A chaque fois nous nous basons sur les résultats des spectroscopies FT-IR et XPS. Quelques images de microscopies AFM ou STM de ces couches organiques sont également présentées. Elles nous renseignent sur la rugosité des couches ainsi que sur leur épaisseur obtenue par nano-gravure AFM. On parvient en effet sur des petites surfaces à enlever la matière organique de la couche par nano-indentation avec la pointe AFM. En ce qui concerne le développement de cette méthode, nous prions le lecteur de se rapporter au chapitre V, partie C.

Il est souvent difficile, malgré les techniques d'analyse de surface employées, de prouver de façon certaine qu'une molécule a bien été greffée de façon covalente sur le substrat et qu'il ne s'agit pas d'une simple physisorption, sauf dans certains cas où l'on parvient par FT-IR à détecter la présence de la liaison chimique liant substrat et molécule. Afin de nous assurer

que les signaux spectroscopiques recueillis étaient bien ceux de molécules greffées, nous avons systématiquement procédé après greffage à un nettoyage dans le meilleur solvant connu de la molécule avec les ultrasons pendant au moins 5 minutes et suivant les cas à d'autres rinçages avec différents solvants.

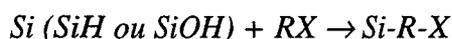
A *Choix des méthodes de greffage*

Pour le greffage de la molécule d'IHIC, nous avons envisagé les possibilités suivantes :



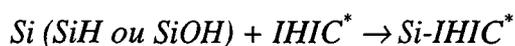
greffage direct sur SiH ou SiOH (1)

ou



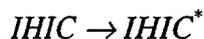
greffage d'IHIC sur couche de couplage déjà greffée sur Si (2)

ou



greffage d'IHIC fonctionnalisé (3)

ou



greffage d'IHIC fonctionnalisé sur couche de couplage (4)

A la lumière de la recherche bibliographique sur le greffage du chapitre I, il apparaît que la molécule d'IHIC n'entre dans aucune des catégories de molécules greffables directement sur SiOH ou SiH (possibilité 1 éliminée). Le seul moyen de greffer sur SiH ou SiOH la molécule d'IHIC *elle-même* est de passer par le greffage d'une première couche de couplage fonctionnalisée et de faire ensuite réagir l'IHIC en deuxième couche (possibilité 2).

D'autre part, la modification de l'IHIC en IHIC* fonctionnalisé (IHIC-SiCl₃, IHIC-OH, IHIC-COOH ou IHIC-Halogène) ne nous a pas semblé réalisable. La synthèse de ces molécules ne semble possible qu'en reprenant la synthèse *ab initio*, c'est à dire à partir de produits plus simples. C'est d'ailleurs ce que nous avons fait avec l'IHIC-OH (cf. chapitre III). Seule la lithiation de IHIC en IHIC-Li nous a paru intéressante à tenter mais a été abandonnée (cf. chapitre III). Nous avons donc éliminé également les possibilités 3 et 4.

Face à la possibilité n° 2 restante, il faut se poser la question de la réactivité d'IHIC *lui-même* vis à vis des réactifs organiques. En regardant la formule de l'IHIC elle ne semble pas très réactive. Les seules fonctions susceptibles de réagir sont les fonctions amines et imines, possédant un doublet électronique non-liant sur leurs atomes d'azote (ce sont des bases de Lewis). De plus, la seule façon qu'elles ont de réagir sans nuire à l'intégrité de la molécule, (i.e. sans rompre de liaison) est la « quaternisation », c'est à dire la constitution d'une quatrième liaison sur un azote à partir de son doublet non-liant s'accompagnant de l'apparition d'une charge positive sur l'atome d'azote comme sur la figure 1 [1,2]. Ceci est l'exploitation de la propriété de nucléophilie de ces fonctions organiques. Beaucoup d'amines et d'imines sont ainsi capables de former un sel d'ammonium (ou d'iminium) quaternaire par réaction avec des molécules électrophiles telles que les dérivés halogénés [1,2]. La molécule d'IHIC, grâce à ses nombreux atomes d'azote (2 azotes terminaux tertiaires et 6 azotes imines), est donc elle aussi susceptible de réagir *a priori* avec les dérivés halogénés.

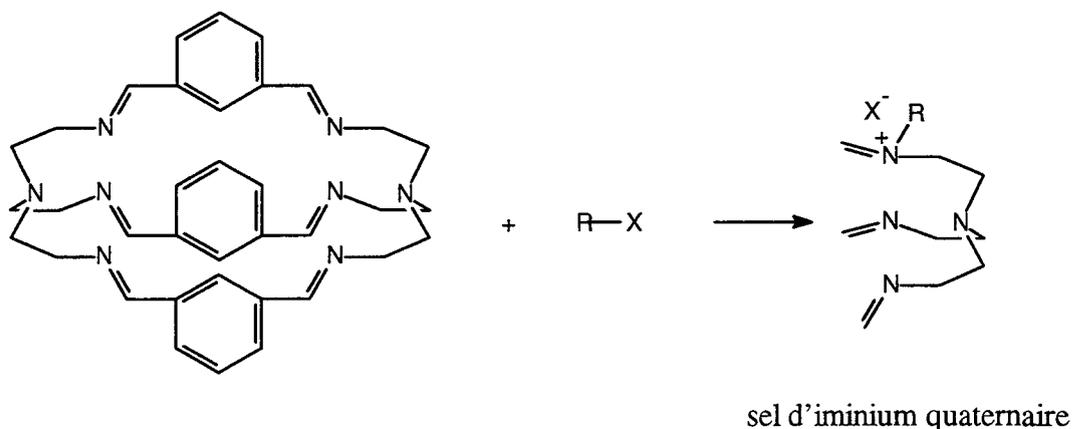
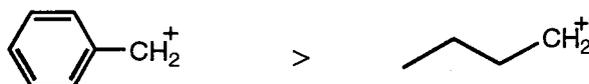


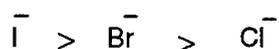
Figure 1 : Quaternisation de l'IHIC.

Sur la figure 1 nous n'avons représenté que l'iminium quaternaire car d'après les résultats de la simulation de la géométrie de la molécule (cf. chapitre III), les doublets des azotes terminaux sont probablement tournés vers l'intérieur de la cage du cryptand, ce qui rend géométriquement impossible l'interaction de toute molécule avec ceux-ci.

Les composés halogénés que nous avons utilisés peuvent être classés par ordre de réactivité suivant leur partie carbonée et suivant l'halogène terminal :



Meilleurs groupes électrophiles



Meilleurs groupes partants

Ainsi, afin d'étudier la réactivité de l'IHIC vis à vis de la quaternisation, nous avons procédé à quelques essais en solution réalisés sous atmosphère d'azote. Lors du premier essai nous avons ajouté un excès de bromopropane (10 ml) à une solution d'acétone contenant 60 mg d'IHIC dissout à l'aide des ultrasons. Une fois le mélange mis à reflux, la réaction a été suivie par RMN et chromatographie sur couche mince avec des prélèvements faits à intervalles réguliers. Après 24 heures aucun changement n'a pu être constaté. Afin de rendre l'électrophile plus réactif nous avons ajouté du KI en excès pour transformer le bromopropane en

iodopropane et avons filtré la solution. Les divers prélèvements effectués par la suite n'ont rien donné non plus. Après 3 jours à reflux, le produit est récupéré par évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif sous la forme d'une substance jaunâtre. Après re-dissolution dans CH_2Cl_2 , 3 lavages à l'eau, séchage sur sulfate de sodium, filtration et évaporation du solvant le produit obtenu analysé en RMN s'avère être de l'IHIC avec de nombreuses « impuretés » non-identifiables. Le bromopropane ne semble donc pas approprié parce que trop peu réactif.

Nous avons ensuite testé le bromure de benzyle lors d'un autre essai. Le réactif a été ajouté en excès à une solution de 120 mg d'IHIC dissout dans 50 ml d'acétone anhydre. Après mise à reflux, encore une fois on ne constate aucun changement de la structure de l'IHIC en RMN (hormis l'apparition d'impuretés) et aucun changement en chromatographie sur couche mince après de nombreuses heures de réaction.

En parallèle, nous avons tenté la même réaction mais cette fois-ci en surface sur une couche organique terminée par une fonction chlorure de benzyle. Cette couche organique de couplage a été réalisée par silanisation sur SiOH de la molécule de chlorométhylphényléthyltrichlorosilane CMPETS (la méthode étant décrite et la qualité structurale de la couche discutée dans la partie E suivante.) Pour greffer l'IHIC la couche de couplage a été introduite dans une solution d'IHIC à 10^{-3} mol/l dans le chloroforme à température ambiante pendant quelques heures. Après retrait l'échantillon est rincé dans le chloroforme plusieurs fois dont 5 minutes aux ultrasons. Nous avons étudié un échantillon par FT-IR en ATR. Un premier spectre réalisé juste après une étape de greffage d'une heure et un nettoyage dans le chloroforme sans ultrasons montre la présence formelle d'IHIC sur la surface en quantité relativement importante. Il s'agit d'un IHIC non-modifié dont tous les pics correspondent à ceux du spectre de l'IHIC en solution. Par contre après le nettoyage aux ultrasons, tout l'IHIC a disparu. Nous rappelons que l'IHIC se solubilise très bien dans le chloroforme. D'autre part les résultats obtenus par XPS montrent la quasi-absence d'azote et une ressemblance du pic C 1s avec celui d'une couche greffée CMPETS, prouvant que rien n'a réagi. Cette réaction ne produit donc pas de greffage covalent mais un simple dépôt facilement enlevé par un bon nettoyage de la surface.

Nous concluons de ces essais que la molécule est peu disposée à réagir dans une réaction de quaternisation. Pour expliquer ce comportement nous invoquons la raison d'une

gêne stérique. Nous avons déjà dit que les doublets des azotes amines étaient tournés vers l'intérieur de la cage IHIC, les rendant complètement inaccessibles vis à vis de l'attaque d'une molécule électrophile. Nous pensons que les azotes imines sont eux aussi un peu trop renfoncés dans la structure, entourés par les autres branches du cryptand. Cela rend tous les doublets des azotes de l'IHIC peu accessibles pour l'attaque chimique. Il faut de plus ajouter que lors de la réaction de greffage sur la couche Si/CMPETS il y a aussi une autre gêne stérique qui provient du fait que le CMPETS est immobilisé (la mobilité de la terminaison est réduite) et que la molécule d'IHIC attaquante est gênée par les autres molécules CMPETS greffées situées autour du site d'attaque. Afin de s'assurer de la non-réactivité de l'IHIC, et de savoir si elle provient bien plutôt de la gêne stérique due à la structure de l'IHIC, il serait nécessaire de faire une étude de réactivité en solution avec différents réactifs et différentes conditions chimiques (solvant, température...). Nous avons finalement abandonné cette voie et éliminé la possibilité n° 2 pour nous concentrer sur la synthèse à partir des produits initiaux de l'IHIC-OH.

Notre choix s'est porté sur cette molécule fonctionnalisée en hydroxy car d'une part sa synthèse semblait réalisable (bien que longue) et que la fonction hydroxy nous laissait beaucoup de possibilités de réactions, à la fois sur SiH et sur des couches organiques fonctionnalisées. Nous avons d'autre part pu fabriquer l'IHIC-oxyde à partir de l'IHIC-OH. C'est ainsi que nous sommes parvenus à greffer IHIC-OH et IHIC-oxyde sur SiH et IHIC-oxyde sur Si/CMPETS.

B Préparation des surfaces SiH et SiOH

Le substrat utilisé pour le greffage fut du silicium de type n (dopé P) de résistivité 0.001 Ω .cm pour les analyses XPS, et de résistivité supérieure à 100 Ω .cm pour les analyses FT-IR (Siltronix, France). En ATR, il s'agissait de silicium de type FZ. Pour le greffage (ce chapitre), nous avons employé des faces (100) mais la préparation du SiH sur des faces (111) sera aussi décrite ci-dessous car nous avons utilisé des faces (111) (type n, 10 Ω .cm) dans le chapitre V.

1. Préparation des surfaces SiH.

La préparation des surfaces SiH généralement adoptée a été la suivante :

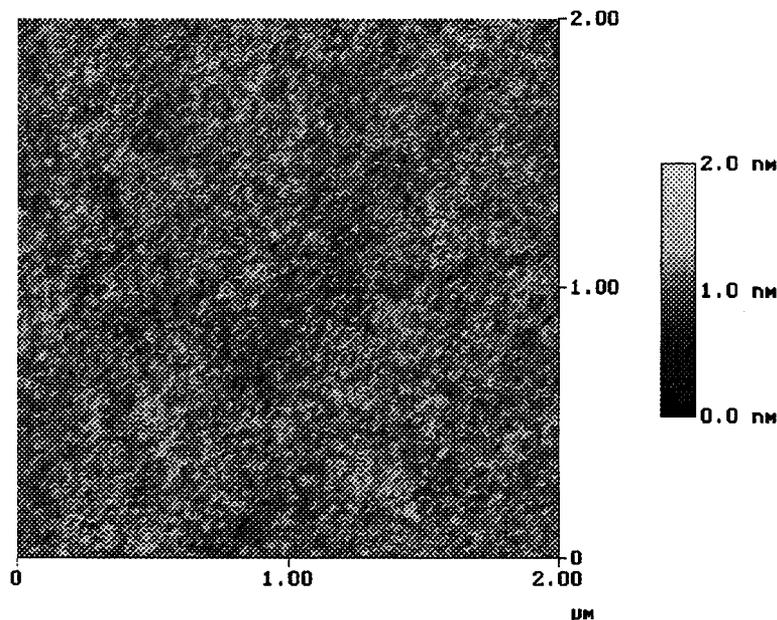
1. Nettoyage à température ambiante avec Acide sulfochromique [3] ou Eau régale pendant 30 minutes.
2. Rinçage abondant avec eau dé-ionisée (DI).
3. Désoxydation par HF dilué (20%) pendant 1 minute pour faces (100) ou par NH_4F pur (40%) pendant 1 minute 30 pour faces (111) [4].
4. Rinçage eau DI [5].

Sur une face (111), l'action de NH_4F laisse une surface très plane couverte de marches atomiques [4-6] et sur une face (100), l'action de HF laisse une surface légèrement moins plane sans marches atomiques de rugosité équivalente [5,7] (cf. figure 2). Cependant, la qualité morphologique des surfaces SiH obtenues dépend du dopage.

La première étape de nettoyage permet d'éliminer les pollutions organiques. L'acide sulfochromique est préparée par dissolution de 2 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans 20 ml d'eau puis ajout de 500 ml de H_2SO_4 [3]. L'eau régale (HNO_3/HCl ; 1:2) doit toujours être préparée au moment de son utilisation à cause du dégagement de chlore qu'elle produit. Les deux produits ont une action fortement oxydante permettant d'éliminer les pollutions organiques. L'étape de nettoyage peut être agrémentée d'un nettoyage préliminaire par différents solvants à chaud (trichloréthylène, acétone, alcool) et d'un nettoyage oxydant à chaud avec NH_4OH : H_2O_2 : H_2O connu sous la dénomination de nettoyage RCA SC-1 [8,9], mais nous avons constaté que la seule utilisation de l'acide sulfochromique ou de l'eau régale suffit pour obtenir une surface avec une quantité très faible de pollutions à l'AFM ou au STM. Ces deux solutions présentent l'avantage d'une utilisation à température ambiante et d'une grande rapidité d'efficacité. Toutes les solutions acides utilisées sont bien sûr dangereuses et susceptibles de réagir vivement et de faire des projections lorsqu'elles sont mélangées à d'autres substances. Les solutions utilisées présentent en plus l'inconvénient d'une grande toxicité due au chrome pour l'acide sulfochromique et due au dégagement de chlore pour l'eau régale. L'eau dé-ionisée utilisée pour le rinçage est produite par une station Millipore MilliQ produisant une eau

exempte d'ions et de pollution organique d'une résistivité maximale de 18 MΩ.cm. Ce rinçage est très important pour obtenir une bonne qualité surfacique [5].

Ce processus de passivation en 4 étapes peut éventuellement être suivi par un cycle réoxydation/désoxydation. Il consiste à réaliser successivement plusieurs fois un cycle de type RCA SC-2 [4,9] en augmentant à chaque cycle la dilution : un cycle comprend les étapes suivantes HCl/H₂O₂/DI (x:x:1) avec 0.1<x<5 à 80°C pendant environ 5 minutes puis rinçage DI, puis HF dilué pendant une minute puis rinçage DI. Dans le cas d'une face (111), le processus doit de plus se terminer par un traitement au NH₄F pour obtenir une surface plus plane. Plus la quantité d'HCl est faible, plus la vitesse de croissance de l'oxyde est faible. Ceci permet théoriquement d'améliorer la planéité des surfaces par lissage de l'interface Si/SiO₂ lors de la croissance de l'oxyde, mais ce processus est quelque peu fastidieux et la qualité des surfaces obtenues sans l'ajout de ce processus a été jugée suffisante. Une excellente planéité et l'observation de marches atomiques sont constatées sur Si(111) si on utilise du silicium oxydé thermiquement avec un oxyde très épais (plusieurs centaines de nanomètres) que l'on désoxyde simplement avec NH₄F.



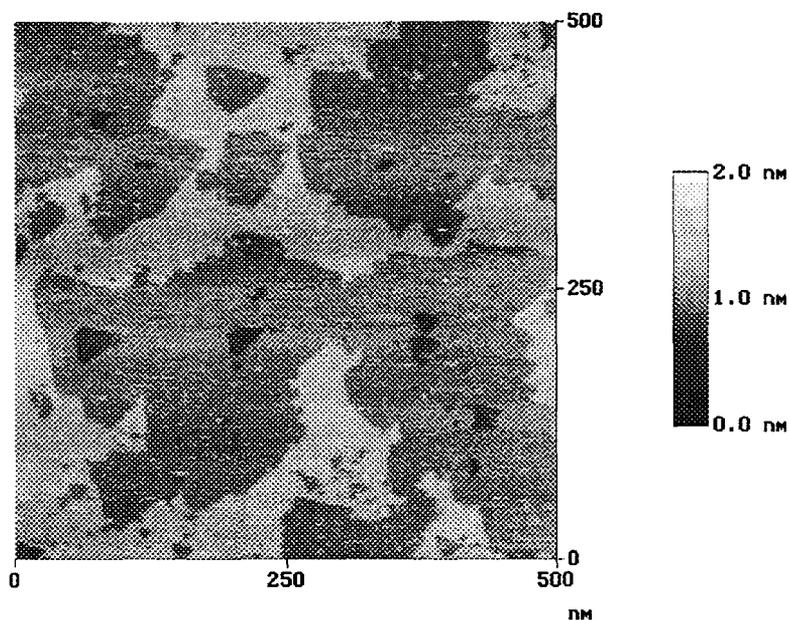


Figure 2 : Images STM d'une surface SiH (100) et d'une surface SiH (111) à partir d'un oxyde thermique épais.

La rugosité a été estimée par la mesure de RMS (écart type) calculée sur une image STM de 100x100 nm. La RMS dépend bien sûr de la taille de la surface sur laquelle on effectue la mesure. Alors que nous mesurons la RMS de l'oxyde natif brut à environ 0.14 nm +/- 0.02, celle d'une surface SiOH est légèrement inférieure, de l'ordre de 0.10 nm. Pour les surfaces SiH, les meilleures rugosités sont obtenues après un traitement classique par HF dilué (RMS d'environ 0.13 nm) éventuellement suivi sur une face (111) par une attaque au NH₄F (une RMS d'environ 0.1 nm peut être atteinte). On peut donc constater que les traitements utilisés mènent à des surfaces extrêmement planes. Il faut souligner la nécessité d'une grande propreté tout au long des traitements chimiques et surtout d'un bon nettoyage initial pour obtenir de telles planités.

Les surfaces SiH (100) et (111) ont été analysés en XPS. Outre l'absence attendue de la composante SiO₂ du Si 2p, les spectres XPS nous montrent que quelque soit la qualité du processus de nettoyage, de la pollution carbonée reste présente sur les surfaces SiH. Elle est inéluctable. Des pics d'oxygène et de fluor de faibles intensités sont également présents et indiquent la présence de quelques terminaisons Si-OH et Si-F (à elles deux environ 1% des terminaisons). Nous avons également constaté qu'un rinçage final du SiH permettait bien de

remplacer les quelques terminaisons Si-F présentes en faible quantité sur la surface par des Si-OH. En effet tandis que le spectre du SiH non-rincé montre une quantité à peu près aussi importante de fluor que d'oxygène, le spectre du SiH rincé (pendant 15 secondes) présente un pic d'oxygène beaucoup plus important que le fluor, la somme des intensités des deux pics restant par ailleurs identique. Tout ceci est en accord avec les informations de la littérature concernant le mécanisme chimique de la passivation en SiH [6,10-13]. En effet la formation de la liaison Si-F est thermodynamiquement favorisée par rapport à la liaison Si-H. C'est cependant le SiH qui est formé majoritairement pour des raisons cinétiques. Enfin, les Si-F sont transformés en Si-OH sous l'action de l'eau.

La spectroscopie FTIR nous permet d'analyser plus finement les divers types de liaisons Si-H. Le tableau suivant résume les valeurs des modes de vibrations du massif des modes de vibration d'élongation de SiH vers 2100 cm^{-1} trouvés dans la littérature [6,7,14].

	Zone de fréquence (cm^{-1})
Monohydrures SiH	2070-2090
Dihydrures SiH ₂	2100-2120
Trihydrures SiH ₃	2130-2140

La présence des différents modes de vibrations renseignent sur la rugosité de la surface ainsi que sur la multiplicité de l'hydrure. Sur une face (111), si on observe un seul pic fin (mode de monohydrure vers 2083 cm^{-1}), cela signifie que la surface est plane au niveau atomique [6,14]. Une face (100) bien plane et sans marches présentera surtout les modes des dihydrures vers 2100 cm^{-1} [7]. La présence de la quasi-totalité des modes sur une surface signifie que cette surface est rugueuse [7].

Sur une surface SiH qui commence à s'oxyder on observe également les modes $\nu(\text{Si-H})$ dans l'environnement $[(\text{Si})_{3-n}(\text{O})_n]\text{-Si-H}$: vers 2250 cm^{-1} pour $\text{O}_3\text{-Si-H}$, vers 2200 cm^{-1} pour $\text{O}_2\text{-Si-H}$ et vers 2150 cm^{-1} pour O-Si-H [10]. En effet le mécanisme d'oxydation consiste en la pénétration de molécules d' O_2 dans le réseau du silicium. L'oxygène oxyde les liaisons Si-Si en Si-O-Si à l'intérieur du substrat, et n'oxyde les liaisons Si-H qu'une fois les 3 liaisons Si-O-Si formées.

Le SiH n'est pas stable à l'air libre ; il se réoxyde lentement [15]. On estime généralement à 3 heures environ la durée pendant laquelle la surface reste inchangée en STM. Au delà, des flots d'oxydes se mettent à croître.

2. Préparation des surfaces SiOH.

Le procédé adopté a été le suivant :

1. Nettoyage à température ambiante avec Acide sulfochromique ou Eau régale pendant 30 minutes.
2. Rinçage DI.
3. Oxydation avec solution H_2SO_4/H_2O_2 (2:1) pendant 10 minutes minimum.
4. Rinçage abondant eau DI.

L'utilisation de la solution H_2SO_4/H_2O_2 parfois appelée solution « Piranha » est classique [16-19]. Ce mélange est très exothermique et produit un dégagement d'oxygène. On constate par AFM que la surface SiOH se pollue rapidement en quelques heures à l'air libre. L'image AFM d'une surface SiOH fraîche est représentée sur la figure 3. La rugosité RMS est de 0.14 nm.

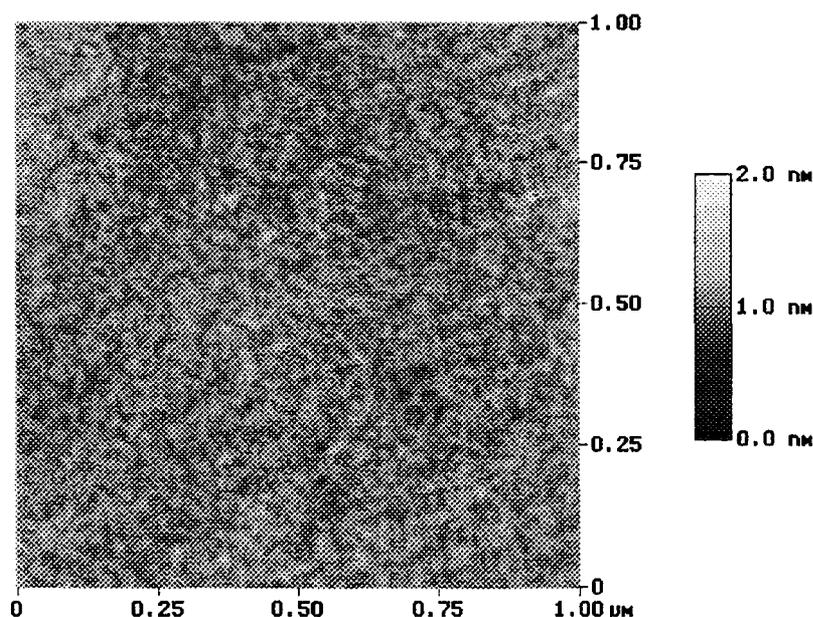


Figure 3 : Image AFM tapping d'une surface SiOH.

L'analyse XPS d'une surface SiOH permet tout d'abord de constater la présence d'un peu de pollution carbonée tout aussi inéluctable que sur SiH. Elle permet de calculer une épaisseur d'oxyde de 1.2 nm environ correspondant à un oxyde natif (cf. calcul dans chapitre II, partie C).

La spectroscopie FTIR montre principalement les pics très intenses des modes $\nu(\text{SiO}_2)$ vers 1100 cm^{-1} ($\sim 1050\text{-}1090$ et $\sim 1180\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$). Les modes $\nu(\text{OH})$ sont très difficiles à observer d'autant qu'ils doivent apparaître sous la forme d'un pic très large et très aplati vers $3500\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ contenant les contributions des silanols isolés, pontés, et enchaînés par des liaisons hydrogènes. L'habituelle variabilité de la ligne de base en ATR permet difficilement de dégager ce genre de pic.

C Préliminaire sur l'Analyse quantitative en FT-IR et en XPS.

Cette partie apporte d'une part un éclairage sur les problèmes de l'analyse quantitative en FT-IR et d'autre part développe les calculs qui permettront dans les parties suivantes d'aboutir à une évaluation des épaisseurs des couches et de leur densité relative par rapport au silicium à partir des mesures XPS.

1. Analyse quantitative en FT-IR.

En FTIR, les analyses quantitatives basées sur les calculs d'aires de pics d'absorbance sont rendues très hasardeuses pour de multiples raisons : d'abord des raisons liées à la variation dans le temps de l'énergie transmise par le cristal ATR et ensuite des raisons liées à la difficulté de la mesure des aires elle-même.

En ce qui concerne la variation de l'énergie transmise, les divers problèmes sont les suivants : premièrement, l'énergie émise par la source varie ; deuxièmement, l'énergie

transmise en ATR varie entre l'acquisition du spectre de référence et l'acquisition du spectre de l'échantillon à cause du changement de position du cristal donc le spectre rapport sur lequel on mesure l'aire des pics n'a pas une échelle absolue. L'incertitude sur la mesure d'aire correspondante peut être estimée à quelques 5%. Enfin, comme chaque cristal ATR est fabriqué à l'unité par nos soins, l'énergie transmise varie d'un cristal ATR à l'autre à cause des variations géométriques du cristal (longueur des faces, parallélisme des faces biseautées...), ce qui produit une incertitude totale liée aux problèmes d'énergie de l'ordre de 10%, incertitude dont il faut tenir compte pour comparer les aires de 2 échantillons différents.

En ce qui concerne les problèmes de mesures d'aires elles-mêmes, nous avons premièrement un rapport signal à bruit qui est souvent faible, ce particulièrement dans les zones intéressantes en dessous de 1600 cm^{-1} où l'on trouve les pic principaux. Ceci est d'abord dû à la faiblesse du signal délivré par une couche si peu épaisse de matière organique puis à la difficulté d'éliminer complètement le spectre de vibration/rotation de l'eau atmosphérique qui vient se superposer à notre spectre malgré la purge à l'azote. Cela amène une incertitude sur la mesure de l'aire pouvant parfois atteindre 20% sur certains spectres. Deuxièmement, la mesure de l'aire peut être considérablement faussée par le placement manuel de la ligne de base d'intégration. Ce placement « au jugé » est très difficile car les spectres ATR peuvent apparaître chaotiques, et ce particulièrement en dessous de 1600 cm^{-1} . Cet aspect chaotique s'explique par le fait que de nombreux pics de grande largeur peuvent se retrouver concentrés dans la même zone, résultant en la disparition de la ligne du signal de fond sur des zones étendues. A des nombres d'onde plus faibles (en dessous de 1000 cm^{-1}), cet aspect chaotique peut aussi s'expliquer par une grande absorption du cristal ATR en silicium résultant donc en un très faible rapport signal à bruit. L'erreur sur la mesure de l'aire due à la ligne de base est variable et peut atteindre 50%. Troisièmement, il peut être difficile de choisir les bornes d'intégration lorsqu'on a de nombreux pics qui se superposent, car la base des pics n'est pas visible. Cela ajoute une incertitude variable pouvant atteindre 20% sur certains pics.

Nous pouvons constater que la superposition de tous ces problèmes engendre une incertitude de mesure d'aires beaucoup trop grande, ne rendant l'exploitation des données FT-IR possibles qu'au cas par cas, en fonction de la qualité des spectres et du degré d'incertitude.

2. Analyse XPS.

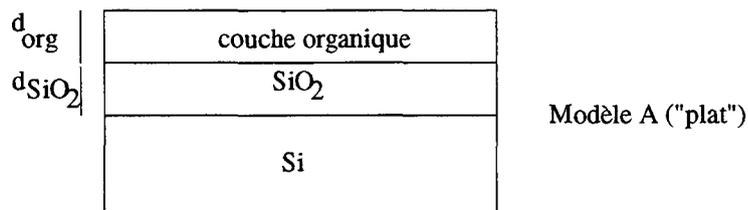
Remarques sur les ajustements en XPS :

Tous les décompositions (communément appelés fits) de signaux XPS qui seront présentés ont été faits par ajustement au moindre χ^2 de Lorentziennes/gaussiennes.

Nous montrerons essentiellement des décompositions du signal C 1s. Celles des signaux N 1s ne sont généralement pas présentés car elles sont difficiles à faire étant donné le faible rapport signal à bruit généralement obtenu sur ce pic. Nous avons estimé qu'il était inutile de réaliser des décompositions sur O 1s. En effet le signal O 1s mélange sur une bande d'énergie assez étroite les contributions de la couche organique et de SiO₂ qui peut lui-même donner plusieurs composantes dues aux différents degrés d'oxydation du silicium. D'autre part son signal est généralement beaucoup plus intense que celui de la couche car cette dernière contient peu d'oxygène comparé à SiO₂. Les décompositions du silicium Si 2p sont simples car ce signal se décompose toujours en une composante principale Si neutre et une composante largement décalée de 4 eV représentant le SiO₂.

Analyse quantitative

Nous utiliserons le modèle A suivant dans la plupart des cas. Ce modèle est un peu simpliste car en réalité il y a toujours une certaine rugosité de surface.



Dans toute la suite nous avons pris les valeurs de libres parcours moyens des photoélectrons suivantes : $\lambda_1 = \lambda_{\text{Si}2p}(\text{SiO}_2) = 3.5 \text{ nm}$; $\lambda_2 = \lambda_{\text{Si}2p}(\text{org.}) = 2.7 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{org}} = \lambda_{\text{C}1s}(\text{org.}) \equiv \lambda_{\text{N}1s}(\text{org.}) = 2.5 \text{ nm}$, valeurs calculées au chapitre II (partie C). D'autre part θ vaut 45°.

Nous déterminerons l'épaisseur d'oxyde SiO₂, l'épaisseur de couche organique, et les rapports de concentrations N_C/N_{Si} et N_N/N_{Si}, (i.e. les densités relatives de carbone et d'azote rapportées au silicium) et N_N/N_C par les formules suivantes (pour l'origine de toutes ces formules, nous prions le lecteur de se reporter au chapitre II, partie C).

$$d_{SiO_2} = \lambda_1 \cos\theta \cdot \ln \left[1 + \frac{I_{SiO_2}/I_{Si}}{0.45} \right]$$

$$d_{org} = -\lambda_2 \cos\theta \cdot \ln \left[\frac{I_{Si} \cdot \phi}{I_{Si}^\infty \cdot \exp(-d_{SiO_2}/\lambda_1 \cos\theta)} \right]$$

$$\frac{N_C}{N_{Si}} = \frac{I_C \gamma_{Si} S_{Si}}{I_{Si} \gamma_C S_C} ; \frac{N_N}{N_{Si}} = \frac{I_N \gamma_{Si} S_{Si}}{I_{Si} \gamma_N S_N} \text{ et } \frac{N_N}{N_C} = \frac{I_N S_C}{I_C S_N}$$

$$\text{avec } \gamma_{Si} = \exp \left(- \left(\frac{d_{org}}{\lambda_2 \cos\theta} + \frac{d_{SiO_2}}{\lambda_1 \cos\theta} \right) \right)$$

$$\text{avec } \gamma_C = 1 - \exp \left(- \frac{d_{org}}{\lambda_{org} \cos\theta} \right)$$

$$\text{avec } \gamma_N \approx \gamma_C$$

Les rapports N_C/N_{Si} et N_N/N_{Si} pourront être comparés aux rapports des densités obtenus à partir des valeurs connues. Pour le silicium, la valeur connue de la densité est de 5.10²² at/cm³. Pour les couches organiques, une rapide évaluation donne des maxima aux alentours de 7.10²² at.C/cm³ et 1.6.10²² at.N/cm³ dans l'IHIC-OH ou -oxyde et 5.10²² at.C/cm³ dans le CMPETS. Pour l'IHIC, nous obtenons donc des rapports théoriques maximaux de N_C/N_{Si} de 1.4, et N_N/N_{Si} de 0.31. Pour le CMPETS et le bromophénol, le rapport N_C/N_{Si} théorique vaut 1.

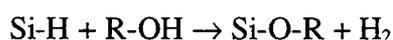
Il faut noter qu'une erreur d'environ 10% sur les valeurs des intensités mesurées mène à une incertitude sur d_{org} de plus de 20%. Il faut donc considérer les résultats XPS quantitatifs

avec prudence, d'autant que les valeurs de λ dans la matière organique sont des valeurs théoriques n'ayant pas été confrontées à l'expérience, ce qui rajoute à l'incertitude.

D Greffage sur SiH.

1. Méthode expérimentale.

La méthode de greffage sur SiH que nous avons employée est le greffage direct des alcools (cf. chapitre I, partie B, §).



Avant de nous attaquer au greffage de l'IHIC-OH sur SiH nous avons d'abord réalisé un essai de la méthode avec une molécule simple disponible dans le commerce, le para-bromophénol, molécule ayant de surcroît un lien de parenté avec l'IHIC-OH puisque ce sont tous deux des phénols. La réaction se fait directement avec du bromophénol pur fondu à environ 70°C sur du SiH préalablement rincé avec de l'eau DI et séché soigneusement. La durée typique de réaction est de quelques heures. A la fin, le silicium est rincé plusieurs fois dans le chloroforme et l'acétone aux ultrasons car ces solvants solubilisent très bien le bromophénol.

Pour le greffage d'IHIC-OH qui ne fond pas à basse température, nous devons utiliser un solvant pour faire la réaction. Nous avons aussi choisi le chloroforme qui solubilise très bien la molécule. Le SiH fraîchement préparé est introduit dans un ballon contenant la solution et est surmonté par un réfrigérant. Le mélange est ensuite chauffé à la température désirée avec un bain d'huile. Après greffage, la surface est rincée aux ultrasons avec du chloroforme et de l'acétone. Pour l'IHIC-OH, nous avons fait une étude cinétique au cours de laquelle nous avons fait varier la température et la durée de réaction.

2. Un exemple de greffage SiH/alcool : SiH/Bromophénol.

2.a. Résultats XPS.

Les éléments Br, C, O, F et Si sont présents sur les spectres XPS des couches greffées SiH/Bromophénol. Comme c'est le cas pour le chlore des couches de CMPETS (cf. greffage CMPETS partie D, §2.a) on constate que la quantité de brome détectée diminue un peu au cours de l'acquisition. Les rayons X ou les photoélectrons émis dans le matériau sont en effet suffisamment énergétiques pour casser les liaisons C-Br, libérant ainsi du brome qui se désorbe de la couche. Dans des conditions optimales on mesure cependant un rapport C/Br expérimental moyen de 7.5, à comparer à une valeur théorique de 6. Compte tenu de l'inévitable présence de pollution carbonée et du départ de brome, ce résultat semble correct. Le fluor détecté n'est pas de nature organique puisqu'il s'agit des terminaisons Si-F restant après le traitement de passivation du silicium.

Nous avons effectué les calculs quantitatifs XPS par le modèle A sur une moyenne de 2 échantillons réalisés à une température de 80°C pendant 4 heures dans le bromophénol fondu. Nous obtenons une épaisseur de couche organique de 0.7 nm. Or la longueur de la molécule étant approximativement de 0.8 nm, nous en concluons que nous obtenons moins d'une monocouche de bromophénol. Ensuite, nous calculons un rapport $\frac{N_C}{N_{Si}}$ de 0.8 inférieur à la valeur théorique approximative de 1, ce qui confirme qu'il n'y a qu'une fraction de monocouche, forcément moins dense qu'une monocouche complète. Nous calculons aussi une épaisseur de SiO₂ de 1 nm, valeur un peu inférieure à celle d'un oxyde natif. Il y a donc eu croissance de SiO₂ en même temps que greffage. De plus la grande quantité d'oxygène détectée ne peut être expliquée par la seule présence des liaisons Si-O-C de greffage (le rapport O/C vaut 2 contre une valeur de 0.17 pour la molécule de bromophénol). Nous en concluons que le greffage ne permet pas d'éviter une réoxydation partielle du silicium qui est cependant inférieure à un oxyde natif. La simultanéité de la croissance de SiO₂ et du greffage est possible étant donné que la couche organique peut laisser passer des molécules d'O₂ qui vont oxyder le silicium.

Analyse chimique des signaux XPS :

La décomposition du signal C 1s (cf. figure 4) qui a été effectuée sur un des échantillons fait apparaître une composante principale attribuée aux carbones ne comportant que des liaisons C-C et C-H, deux composantes secondaires, l'une à $\delta=0.86$ eV attribuée aux C-Br, l'autre à $\delta=1.73$ eV attribuée aux C-O, et le shake-up des noyaux aromatiques. La décomposition présentée mène aux proportions attendues entre les différents carbones, proportions qui sont indiquées entre parenthèses dans la table. En effet ces valeurs (4 :0.9 :1) sont très proches des proportions théoriques (4 :1 :1).

N.B. FWHM signifie largeur à mi-hauteur.

Composante	Position (eV)	δ (eV)	FWHM (eV)	% aire ; (proportions)	Attribution
1	285.00	0	1.11	65.9 (4.0)	C-C, C-H
2	285.86	0.86	1.09	14.8 (0.9)	C-Br
3	286.73	1.73	1.13	16.3 (1.0)	C-O
4	292.15	7.15	1.65	2.95 (0.2)	Noyaux aromatiques

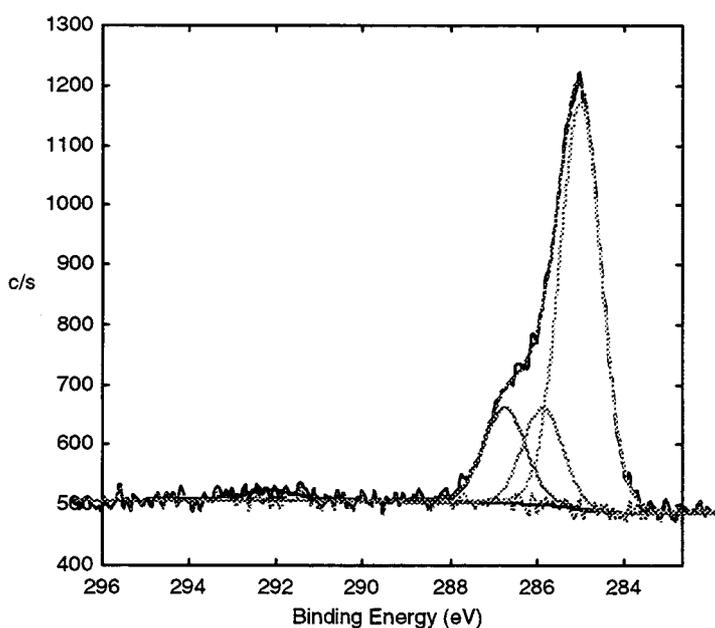


Figure 4 : Décomposition du signal C 1s sur SiH/bromophénol

Les signaux du brome Br 3d et Br 3p font apparaître 2 composantes différentes (en réalité il y a 2 fois 2 composantes à chaque fois car dans Br 3d il y a deux sous-niveaux 3d 3/2 et 3d 5/2 et dans Br 3p deux sous-niveaux 3p 1/2 et 3/2). Pour le Br 3d, ces 2 composantes ont été ajustées : elles sont décalées d'environ 1.3 eV et en proportions 77%-23%. On ne peut trouver une explication à ce résultat dans la structure de la molécule car dans celle-ci le brome n'a qu'un état chimique (C-Br benzénique). Nous proposons qu'il s'agit plutôt d'atomes de brome (ionisés et/ou radicaux) détachés de la molécule sous l'effet des rayons X ou des photoélectrons.

2.b. Résultats FT-IR.

Le premier spectre FT-IR de la figure 5 qui est le rapport entre le SiH de départ et le SiO₂ de départ nous montre d'abord la disparition des pics du SiO₂ (1030 cm⁻¹) et l'apparition du pic SiH (2105 cm⁻¹). La différence d'intensité entre les 2 liaisons est due d'une part au fait qu'une liaison SiH donne un signal nominal moins intense qu'une liaison Si-O et d'autre part au fait que toutes les liaisons Si-O présentes sur plusieurs nanomètres de profondeur participent au signal tandis que les SiH sont seulement en surface.

Le spectre du silicium greffé par rapport au SiH nous montre la disparition du Si-H au profit de Si-O-Si (1000 cm⁻¹) et de (O-)₃Si-H (2250 cm⁻¹) (cf. grossissement du spectre dans l'insert de la figure 5). On peut constater que le massif Si-O est beaucoup moins intense que sur le SiO₂ de départ montrant bien qu'on ne réoxyde que partiellement le silicium et qu'on fabrique des liaisons Si-O-C responsables d'une inhibition partielle vis à vis de la réoxydation. Cependant, la liaison Si-O-C est probablement dissimulée dans le massif Si-O. On constate que la présence des molécules empêche aussi la disparition complète des liaisons Si-H qui se retrouvent sous la forme (O-)₃-Si-H. La présence de la molécule quant à elle est attestée par l'apparition des modes des liaisons C-O (1259 cm⁻¹), C-H (2850-2960 cm⁻¹) et C=C aromatiques (1587 et 1490 cm⁻¹). La liaison C-Br n'est pas observable car située dans une zone où l'intensité du signal devient trop faible (vers 605 cm⁻¹). Tous les pics obtenus pour la molécule greffée sauf un pic à 1740 cm⁻¹ se retrouvent dans le spectre du bromophénol en solution avec des variations sur la position des pics comprises entre 1 et 4 cm⁻¹. Par contre un certain nombre de pics attendus sont absents du spectre de la molécule greffée. Cela s'explique par le fait que certains modes sont atténués à cause des contraintes (gêne stérique) subies par

les molécules lorsqu'elles sont immobilisées sur une surface. Le pic à 1740 cm^{-1} que nous ne pouvons expliquer a priori peut provenir de l'acétone utilisée pour rincer la surface (mode $\nu(\text{C}=\text{O})$).

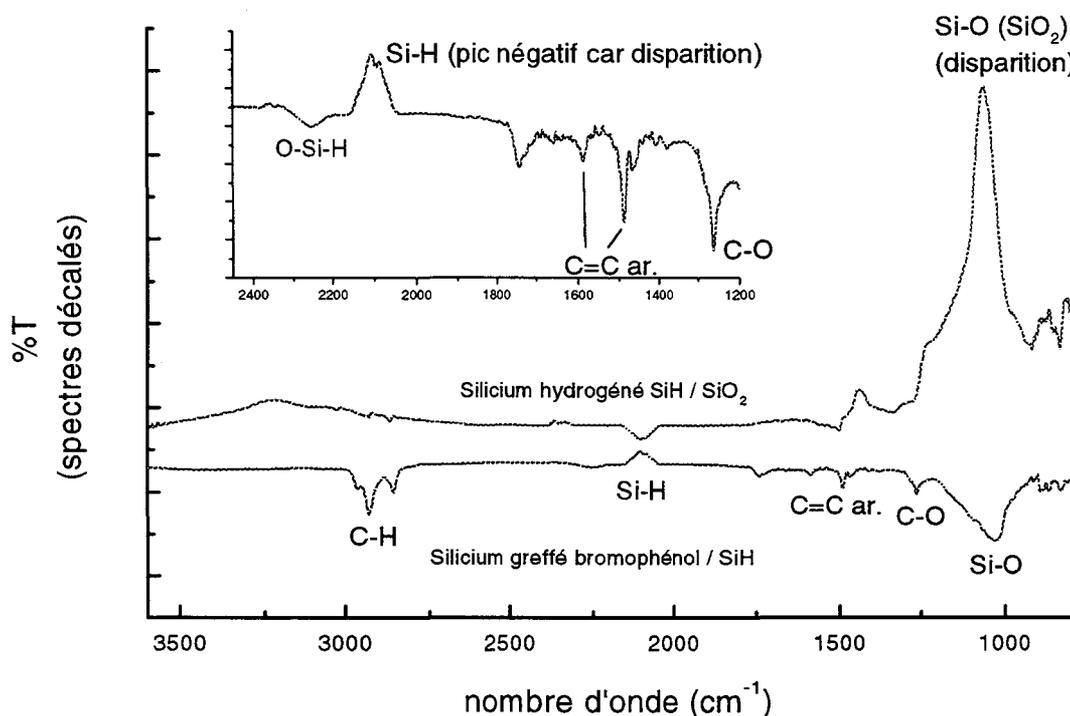


Figure 5 : Spectre FTIR de SiH/SiO₂ et SiH/bromophénol.

Dans la zone spectrale des modes $\nu(\text{C-H aromatiques})$ entre 2800 et 3100 cm^{-1} nous avons observé une différence entre l'aire du massif réalisé avec un faisceau polarisé en parallèle et l'aire de ce même massif réalisé avec la polarisation perpendiculaire. Cela s'explique par une orientation privilégiée des molécules greffées. Cette orientation peut être quantifiée par le calcul du rapport dichroïque sur ce massif [20-22]. Celui-ci donne une valeur de 0.9 environ, ce qui correspond à un angle Φ de 55° environ entre l'axe moyen des dipôles créés par les liaisons C-H et la normale à l'échantillon (cf. figure 6). Cet angle correspond à la position de la molécule représentée sur la figure 6. L'axe de la molécule est donc approximativement penché d'un angle θ de 35° par rapport à la normale.

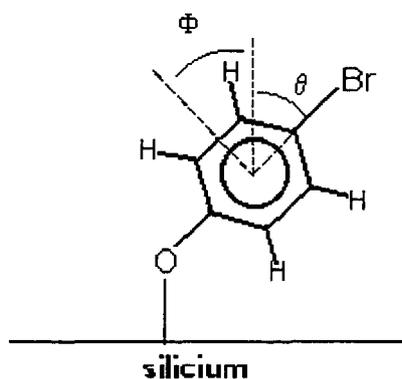


Figure 6 : Position supposée du bromophénol greffé.

2.c. Conclusions.

Le greffage du bromophénol sur le SiH ne semble laisser aucun doute, suivant la réaction prévue. Il donne un quantité greffée légèrement inférieure à une monocouche. Ce greffage s'accompagne d'une réoxydation partielle du silicium. Ce greffage constitue un bon exemple de ce que nous espérons obtenir avec l'IHIC-OH.

3. Greffage SiH/IHIC-OH.

3.a. Résultats XPS.

Sur la figure 7 nous pouvons comparer les spectres XPS de SiH, de SiH/bromophénol et de SiH/IHIC-OH. Sur SiH nous constatons la présence de pics de pollution relativement peu intenses de carbone et d'oxygène, sur SiH/bromophénol l'augmentation importante des pics de carbone et d'oxygène et l'apparition des pics du brome (Br 3p et Br 3d), et sur SiH/IHIC-OH l'augmentation (ou apparition) des pics de carbone, oxygène et azote.

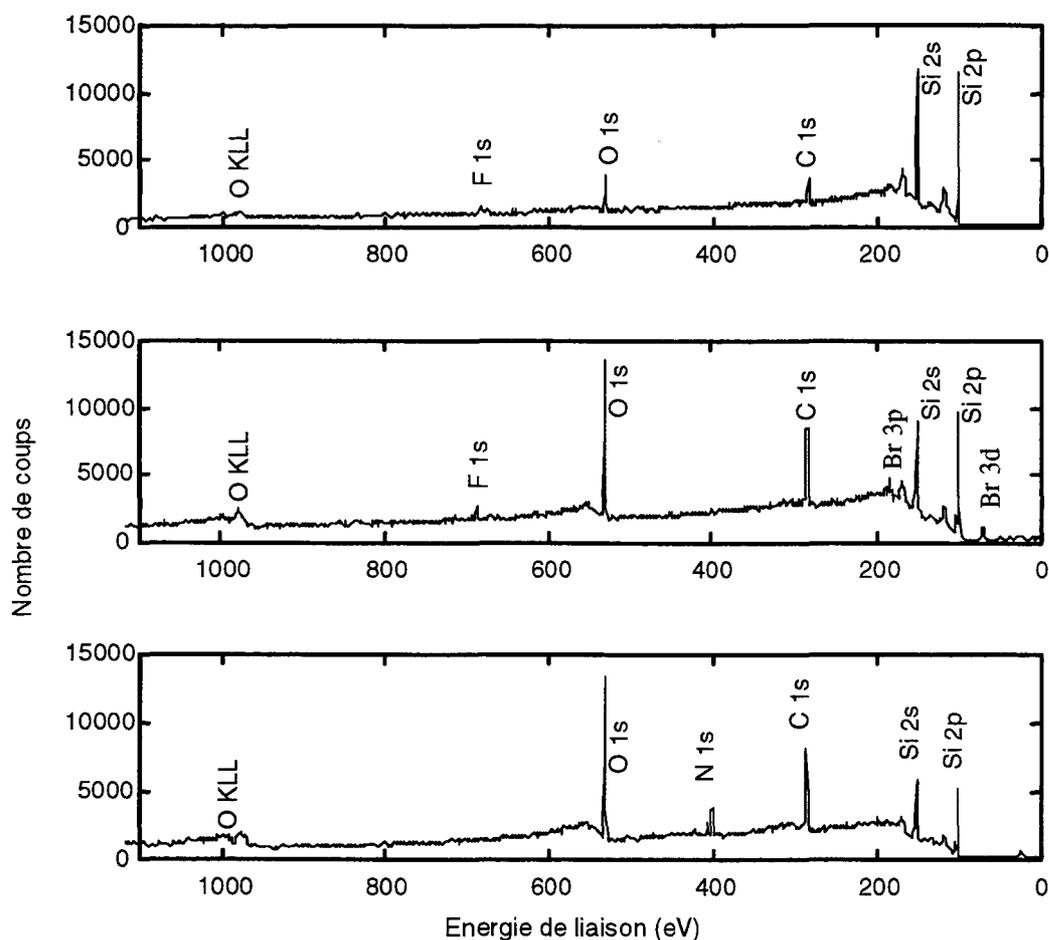


Figure 7 : Spectre XPS de SiH, SiH/bromophénol et SiH/IHIC-OH.

Une petite étude cinétique XPS a été faite sur des échantillons greffés SiH/IHIC-OH sur 2 séries de 3 échantillons à différentes températures et durées de greffage :

Série à 20°C : 10 minutes, 2 heures et 15 heures.

Série à 40°C : 1 heure, 4 heures et 22 heures.

Les atomes C,N,O et Si sont présents sur les couches greffées SiH/IHIC-OH. Le fluor n'est pas détecté donc il n'y a plus de terminaisons Si-F, ce qui indique une oxydation du silicium. Nous constatons que la forme des signaux C 1s et N 1s n'évolue pas en fonction de la température et de la durée de réaction. La forme de ces signaux est étudiée dans l'analyse qualitative qui suit les résultats quantitatifs et cinétiques.

L'épaisseur de la couche greffée a été calculée suivant le modèle A. La figure 8 montre que l'épaisseur augmente légèrement avec la durée mais surtout que quelques minutes suffisent à obtenir une couche de 1.7 nm d'épaisseur, et aux deux températures. Les valeurs d'épaisseur XPS sont en assez bon accord avec les mesures d'ellipsométrie (2 nm +/-0.2) et les mesures obtenues par nano-indentation AFM (~1.7 nm, mesures plus variables) illustrées dans le paragraphe 3.c. Comme l'épaisseur d'une monocouche est comprise entre 0.8 et 1 nm (estimation), nous sommes donc en présence de 2 monocouches d'IHIC-OH.

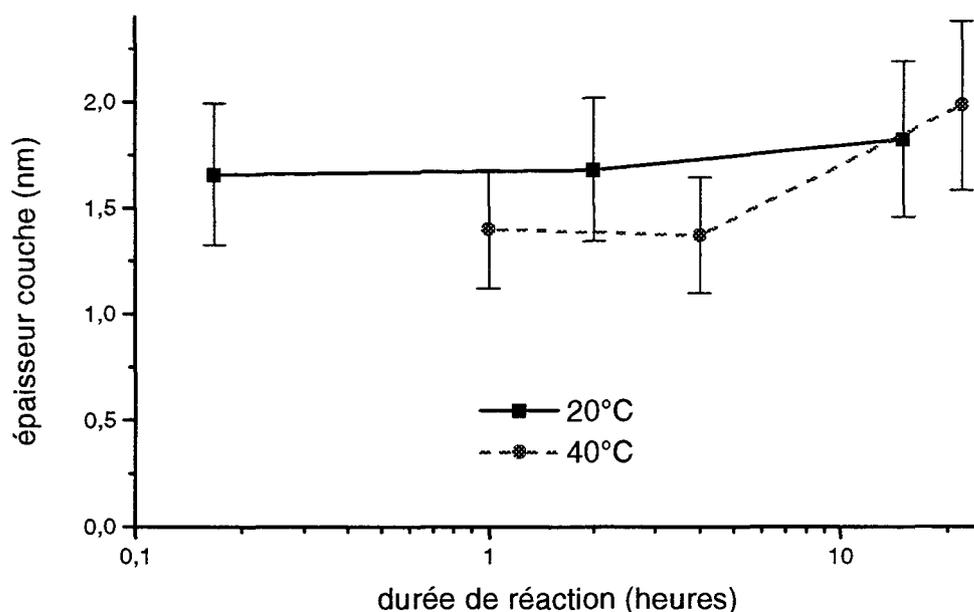


Figure 8 : Evolution de l'épaisseur XPS d'IHIC-OH en fonction de la durée de réaction et de la température.

Une étude cinétique a également été réalisée par FTIR sur 2 séries de 3 échantillons et montre une évolution similaire (cf. figure 14). Ces résultats nous incitent à penser que la réaction de greffage est extrêmement rapide (inférieure à la minute). Le manque de temps ne nous a pas permis de prendre des mesures aux durées très courtes de l'ordre de la minute.

Le graphe de l'épaisseur d'oxyde déduite des mesures XPS (cf. figure 9) montre que le greffage d'IHIC-OH s'accompagne d'une réoxydation lente du substrat de silicium. Nous constatons que cette réaction d'oxydation se déroule beaucoup plus lentement que la réaction de greffage.

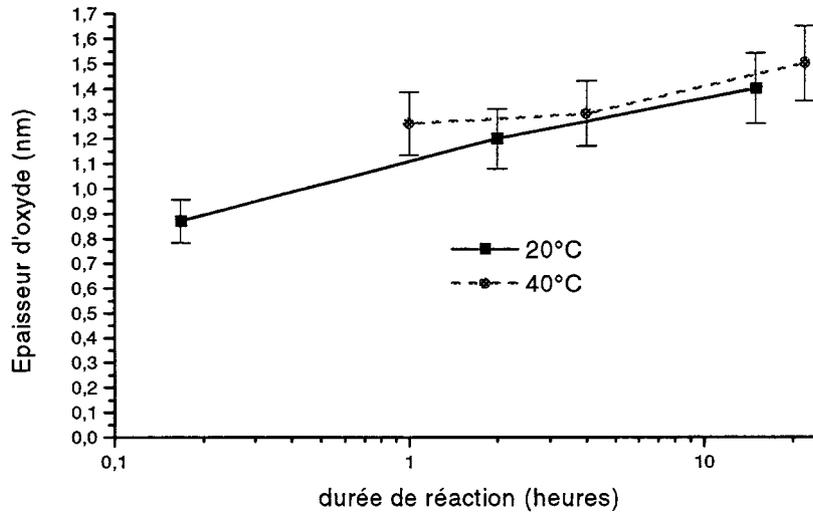


Figure 9 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde sur les couches SiH/IHIC-OH en fonction de la durée de réaction et de la température.

Le greffage s'accompagne ainsi de la réoxydation du silicium comme pour le greffage du bromophénol. Cependant, alors que le bromophénol semble inhiber partiellement la réoxydation, la couche greffée IHIC-OH ne protège pas le silicium d'une réoxydation complète de l'épaisseur d'un oxyde natif.

La figure 11 nous montre que les rapports C/Si et N/Si calculés évoluent peu en fonction de la durée de réaction et qu'ils prennent des valeurs d'environ 0.8 et 0.2 respectivement ce qui situe ces couches à des valeurs de densité inférieures de 40% à la valeur limite théorique. Elles ont donc une densité relativement faible, ce qui laisse présager un caractère désordonné pour ces couches. Quant au rapport N/C, il fluctue légèrement en fonction des conditions expérimentales (0.22 +/- 0.06) valeurs se situant aux alentours de la valeur théorique de 0.22 d'une molécule d'IHIC-OH.

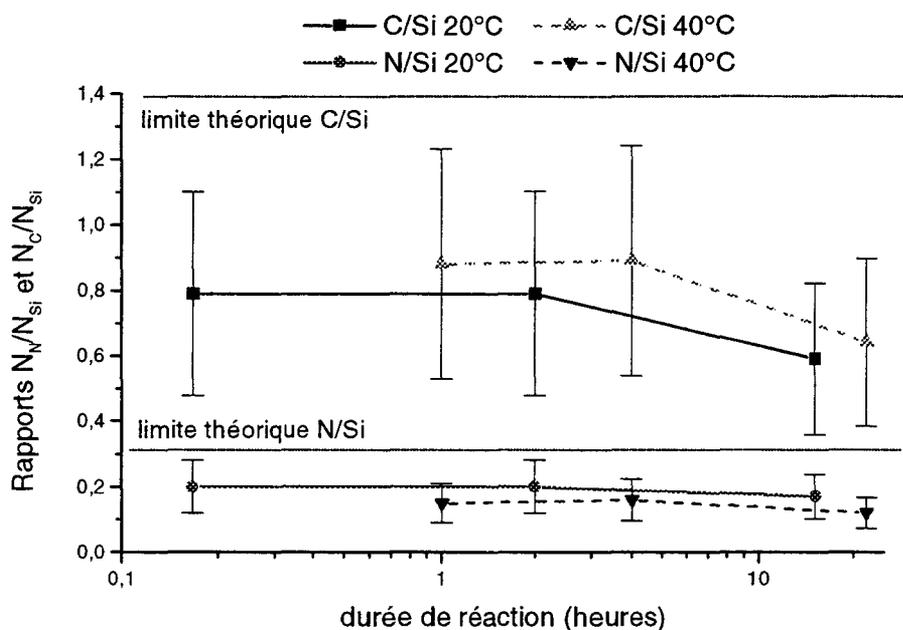


Figure 11 : Graphe des rapports C/Si et N/Si des couches SiH/IHIC-OH en fonction de la durée et de la température de réaction.

Analyse chimique des signaux XPS :

Un échantillon de référence a été réalisé par dépôt d'une couche épaisse d'IHIC-OH sur un substrat de cuivre par évaporation du chloroforme. La figure 12 montre les signaux C 1s et N 1s typiques d'une couche greffée comparés à ceux de cet échantillon de référence.

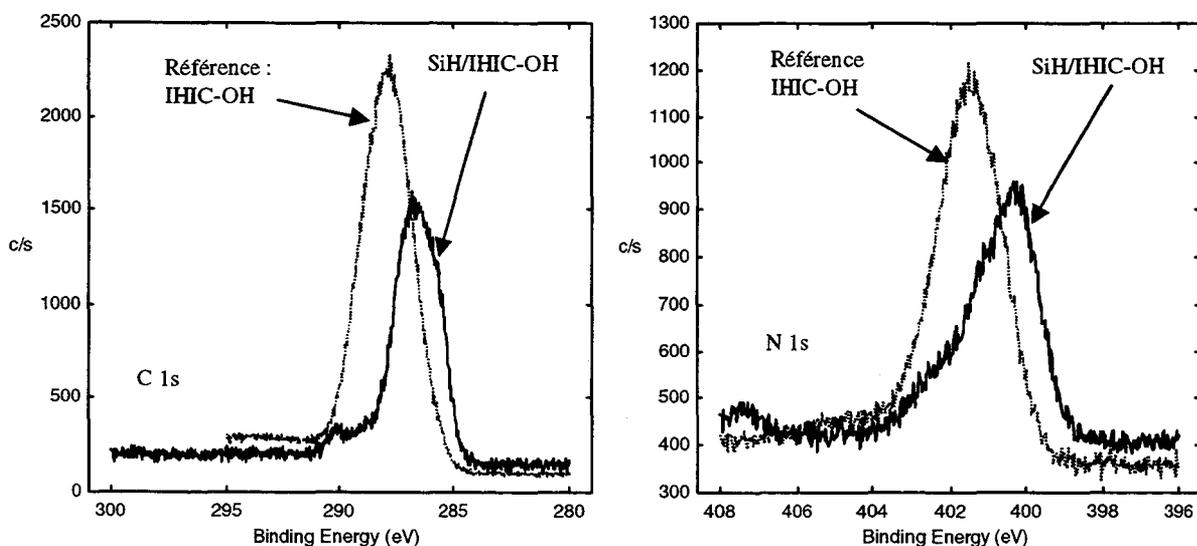


Figure 12 : Signaux XPS C 1s et N 1s de la référence IHIC-OH et d'un échantillon greffé SiH/IHIC-OH.

Nous pouvons observer que les formes des signaux C 1s et N 1s des 2 échantillons ne se ressemblent pas, montrant qu'il y a eu une modification chimique de l'IHIC-OH. La cinétique extrêmement rapide observée peut découler de cette modification.

3.b. Résultats FTIR.

Sur la figure 13 sont représentés le spectre FT-IR en transmission à l'angle de Brewster d'une couche greffée SiH/IHIC-OH (par rapport à SiH) ainsi que le spectre de l'IHIC-OH en solution. Nous voyons immédiatement beaucoup de dissemblances.

Nous constatons cependant une certaine ressemblance entre les 2 spectres pour le massif des modes $\nu(\text{C-H})$ entre 2850 et 3050 cm^{-1} comprenant 5 pics principaux. Nous retrouvons également le pic le plus intense $\nu(\text{C=N})$ à 1640 cm^{-1} . Deux pics $\nu(\text{C=C})$ aromatiques) sont présents à 1445 et 1601 cm^{-1} mais plus difficile à voir. Il faut en effet noter que le spectre est très « bruité » dans la zone 1300-2000 cm^{-1} . Les pics à 1730, 1667 et 1535 cm^{-1} sont moins faciles à expliquer ; ils signifient fort probablement qu'il y a eu modification de la molécule. Il y a disparition de $\nu(\text{Si-H})$ à 2100 cm^{-1} , ce qui confirme l'observation faite dans l'étude XPS que le greffage s'accompagne d'une réoxydation du SiH. Enfin, il est difficile d'affirmer que le pic important vers 1200 cm^{-1} représente bien Si-O-C.

Malgré la présence d'un pic $\nu(\text{C=N})$ nous pensons que la molécule d'IHIC-OH a été transformée lors du greffage. Cependant il est très difficile de dire quelle est la nature de cette transformation. Le plus probable est qu'il y ait eu rupture d'une partie (ou peut-être de la totalité) des liaisons C-N et un greffage de type Si-O-C avec un carbone aliphatique ou éventuellement un greffage de type Si-N, mais cette liaison est plus fragile donc moins probable [17].

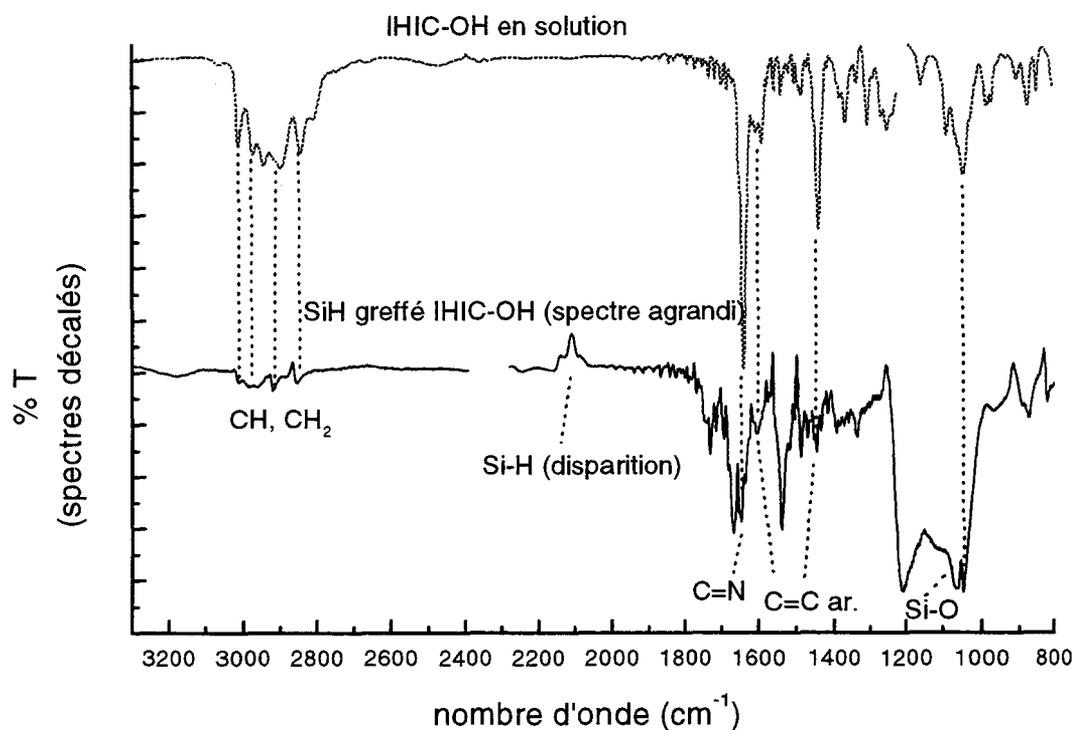


Figure 13 : Spectre FTIR (en transmission à l'angle de Brewster) de SiH/IHIC-OH.

Une étude cinétique a également été réalisée par FT-IR en transmission à l'angle de Brewster sur 2 séries de 3 échantillons :

Série à 20°C : 10 minutes, 2 heures et 15 heures.

Série à 40°C : 1 heure, 4 heures et 22 heures.

La figure 14 montre l'évolution du signal intégré en absorbance entre 1705 et 1565 cm^{-1} comprenant le mode $\nu(\text{C}=\text{N})$ et entre 1560 et 1510 cm^{-1} . Les graphes obtenus montrent comme en XPS que la plus petite durée suffit déjà à greffer l'IHIC-OH, et que la quantité greffée augmente avec la durée.

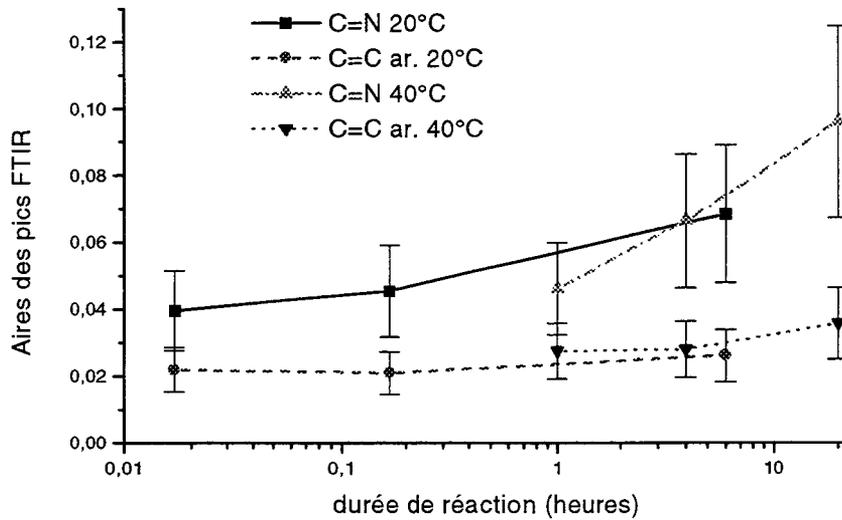


Figure 14 : Evolution des aires de 2 zones en FT-IR ($1705-1565\text{ cm}^{-1}$ et $1560-1510\text{ cm}^{-1}$) de couches SiH/IHIC-OH, en fonction de la durée de réaction et de la température.

Il semblerait qu'après une réaction de greffage très rapide, un deuxième greffage plus lent que le premier intervienne aux durées plus élevées. Ce greffage pourrait être le résultat de la réaction sur la première couche greffée d'autres molécules d'IHIC-OH.

3.c. Résultats AFM.

La valeur de la rugosité RMS mesurée sur les images AFM est de 0.3 nm en moyenne. Compte tenu du caractère a priori désorganisé de cette couche, cette valeur indique une bonne planéité. La figure 15 montre l'aspect de la couche et le résultat de la nano-gravure par AFM. Nous mesurons une épaisseur de 1.7 nm en moyenne.

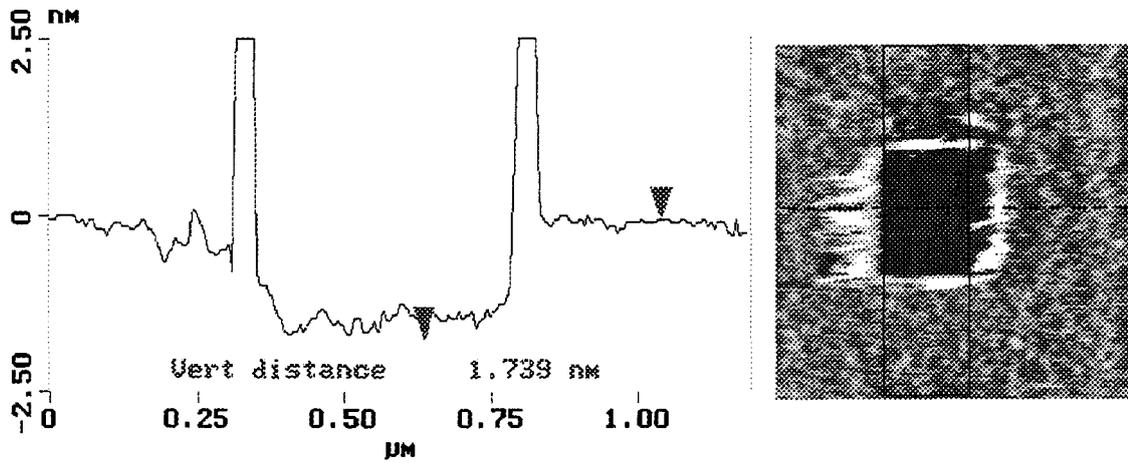


Figure 15 : Coupe et image AFM d'une couche greffée SiH/IHIC-OH après gravure.
 (les bourrelets en bord de zone gravée sont de la matière organique arrachée et redéposée au cours de la gravure).

3.d Conclusions.

Nous avons la quasi-certitude que lors du greffage d'IHIC-OH sur Si-H la molécule ne reste pas intacte. Il est probable que le greffage se fait en cassant une (ou des) liaison(s) C-N. Ce greffage est en tout cas très rapide (de l'ordre de la minute à température ambiante) et produit quasi-systématiquement une couche épaisse d'un peu moins de 2 nm. Ce comportement se démarque beaucoup de celui du bromophénol, vraisemblablement à cause de la modification chimique de la molécule. Un autre phénomène est entrevu aux durées de réactions élevées et est associé à une légère augmentation de l'épaisseur. Enfin ce greffage s'accompagne de la réoxydation du silicium qui peut atteindre l'épaisseur d'un oxyde natif.

***E* Greffage d'IHIC-oxyde en 2 étapes à partir de SiOH.**

La méthode de greffage en 2 étapes (SiOH+CMPETS puis Si/CMPETS+IHIC-oxyde) que nous allons exposer est plus complexe que le greffage direct sur SiH mais présente par contre l'intérêt d'être applicable à la méthode de fabrication de nanostructures organiques sur des nanofils d'oxyde exposé au chapitre V, partie B.

1. Principe et méthode expérimentale de greffage de IHIC-oxyde.

Il s'agit d'une méthode de greffage en 2 étapes. La première est la réalisation d'une couche de couplage par silanisation avec le Chlorométhylphényléthyltrichlorosilane (CMPETS) qui laisse une couche fonctionnalisée en chlorure de benzyle, la seconde est le greffage de l'IHIC-oxyde sur la couche fonctionnalisée par réaction dite de Williamson.

1.a. Première étape : Silanisation CMPETS.

Le CMPETS (ChloroMéthylPhénylEthylTrichloroSilane) représenté sur la figure 16 a pour formule brute $C_9H_{10}SiCl_4$. Le produit utilisé, acheté chez ABCR est en fait un mélange de molécules substituées en para et en méta.

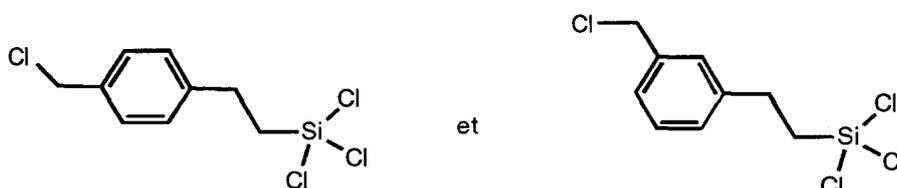


Figure 16 : Molécule de CMPETS (mélange p,m).

Le choix d'une molécule terminée en chlorure de benzyle plutôt qu'en chlorure d'alkyle a été fait pour obtenir une plus grande réactivité chimique lors de l'étape de greffage de l'IHIC

ou de l'IHIC-OH. Ce choix présente l'inconvénient de sortir des sentiers battus des silanisations de trichlorosilanes à chaînes alkyles (cf. chapitre I, partie A). Le faible nombre de CH₂ (3) dans la chaîne carbonée du CMPETS ne lui permet pas de profiter des mêmes interactions intermoléculaires de Van der Waals. Avec cette molécule, on s'expose donc à obtenir un taux de couverture et d'organisation plus faibles.

Du point de vue de la littérature, la silanisation par le chlorométhylphényléthyl-triméthoxysilane (équivalent du CMPETS mais avec une tête triméthoxysilane au lieu d'une tête trichlorosilane) est citée pour le greffage de colonnes de chromatographie [23], ainsi que le bromométhylphényltrichlorosilane pour fabriquer des supports à la synthèse polypeptidique [24]. Plus récemment, des silanisations avec le CMPETS et le CMPTS (ChloroMéthylPhénylTrichloroSilane) ont été décrites [16,25,26]. Elles sont bien sûr précédées par l'activation de SiOH par la solution « piranha » et par des nettoyages variés. Pour le CMPTS, la silanisation est répétée 4 fois de suite et elle se déroule pendant 24 heures en solution dans le chloroforme avec une concentration en CMPTS de 0.13 mol/l et est suivie d'un passage aux ultrasons pendant 2 minutes dans le chloroforme [25]. Pour le CMPETS deux méthodes sont rapportées : premièrement en solution dans le benzène ou l'acétonitrile en présence de NaI pour une durée non-précisée [26], deuxièmement par une double silanisation réalisée en deux fois 18 heures en solution dans le toluène à une concentration en CMPETS de 5% v/v, suivi d'un recuit à 115°C pendant 15 minutes [16]. Tous les solvants utilisés sont secs et les solutions sont agitées. La température n'étant pas donnée, nous supposons donc que c'est la température ambiante. Aucune indication de température critique en dessous de laquelle il faudrait travailler n'est reportée.

Devant cette variété de protocoles, nous avons décidé d'adapter au CMPETS la méthode de silanisation de trichlorosilanes à chaînes alkyles pratiquée dans notre laboratoire. Nous avons donc utilisé le mélange de solvants anhydres hexane/CCl₄ en rappelant que l'hexane aide à la solubilisation de la chaîne carbonée et que le CCl₄ permet une meilleure solubilisation des têtes trichlorosilanes. La concentration choisie a été très classiquement de l'ordre de 0.1-0.2% v/v. ($\sim 10^{-2}$ mol/l). La solution est agitée au cours de la silanisation. En faisant varier la durée de silanisation de 2 heures à 24 heures, cela n'a pas permis d'observer une amélioration sensible de la densité de greffage lors de l'analyse par FT-IR. Une durée minimale de 1 heure 30 a été adoptée.

La littérature n'indique donc aucune température critique de silanisation, pourtant si l'on extrapole la courbe de $T_c=f(\text{nombre de carbones})$ avec $n=6$ on obtient alors une température critique de -10°C (cf. chapitre I, partie A, §1.a. [27]). Nous avons pris $n=6$ car le CMPETS comporte 3 groupements CH_2 et on peut considérer que son cycle benzénique équivaut à la contribution de 3 CH_2 , donc 6 au total. Un essai de silanisation à -10°C pendant 2 heures n'a pas amélioré les résultats de manière sensible par rapport aux couches silanisées réalisées à une température comprise entre 0 et 5°C .

Nous avons très souvent observé l'apparition d'un voile blanc sur la surface. Il s'agit d'un dépôt que l'on peut facilement enlever en essuyant la surface avec un papier absorbant propre imbibé de chloroforme. Ce dépôt contient en fait des molécules CMPETS polymérisées et devenues insolubles.

La méthode de silanisation employée fut donc la suivante :

1. Nettoyage du silicium dans l'eau régale ou l'acide sulfochromique (30 min).
2. Rinçage DI abondant.
3. Traitement $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (2:1) (20 min).
4. Rinçage DI abondant.
5. Séchage sous courant d'azote.
6. Silicium placé dans 20 ml de solution hexane/ CCl_4 (3:2) refroidie à $\sim 0^\circ\text{C}$ et mise dans boîte à gants purgée en permanence par de l'azote sec.
7. Ajout de $50\mu\text{l}$ de CMPETS. Solution placée sous agitation légère ($\sim 10^{-2}$ mol/l).
8. Echantillon retiré et placé dans CHCl_3 après 1h30 de réaction.
9. Nettoyage CHCl_3 aux ultrasons pendant 5 min.
10. Essuyage éventuel avec papier absorbant propre imbibé de CHCl_3 .

Le remplacement des étapes 1 et 2 par un nettoyage UV/ozone de 15 minutes par face et l'ajout d'un second nettoyage UV/ozone de 45 minutes par face avant l'étape 6 permet d'obtenir une surface encore plus propre. Cela consiste en l'illumination du silicium par des rayons UV sous flux d'oxygène. Sous l'action du rayonnement l'oxygène se transforme en ozone très oxydant qui nettoie le silicium de ses impuretés organiques. Ce type de nettoyage a

été peu employé au cours de cette thèse car le nettoyage « humide » utilisé est plus rapide et est déjà très efficace. En effet les taux de carbone surfacique résiduel observés en XPS se sont avérés similaires après les deux types de nettoyage.

1.b. Deuxième étape : Greffage d'IHIC-oxyde.

Du point de vue chimique le greffage de l'IHIC-oxyde (sel de sodium : IHIC-ONa) sur la surface chlorée CMPETS consiste en une réaction dite de Williamson qui est une synthèse d'éther-oxyde (i.e. composés de type R-O-R') à partir d'un composé halogéné et d'un alcoolate [28-30].

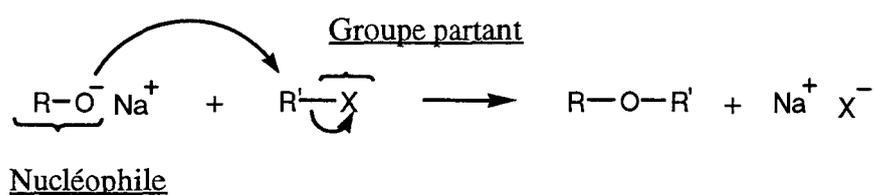
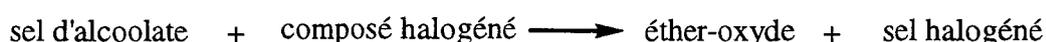


Figure 17 : Synthèse de Williamson.

Dans la synthèse de Williamson on utilise des alcoolates plutôt que des alcools en tant que nucléophile à cause de leur plus grande réactivité, d'où le choix de la molécule d'IHIC-ONa plutôt que l'IHIC-OH. Le choix du CMPETS répond aussi à des critères cinétiques. Le CMPETS a une plus grande réactivité vis à vis du nucléophile qu'une chaîne alkyle halogénée. Enfin, on peut également jouer sur le groupe partant X^- . I^- est meilleur groupe partant que Cl^- . C'est pourquoi nous avons décidé de catalyser la réaction par l'ajout d'ions I^- apportés par le sel NaI . L'ion I^- remplace rapidement le chlore du CMPETS au cours d'une substitution nucléophile très rapide ($\text{R-Cl} + \text{I}^- \rightarrow \text{R-I} + \text{Cl}^-$) qui est confirmée ci-dessous par notre étude XPS. Le solvant lui aussi joue un rôle très important puisque sa capacité à solubiliser les diverses espèces et à séparer les paires d'ions permet encore une fois d'augmenter la vitesse de la réaction. Nous avons choisi le diméthylsulfoxyde (DMSO), solvant dipolaire aprotique (de grande constante diélectrique) qui a la particularité à la fois de bien séparer les paires d'ions et de rendre les anions tels que les alcoolates peu solvatés, donc particulièrement disponibles et

plus disposés à réagir [29]. De plus le DMSO présente l'avantage de bien solubiliser à la fois les sels d'alcoolate et d'iodure IHIC-ONa et NaI.

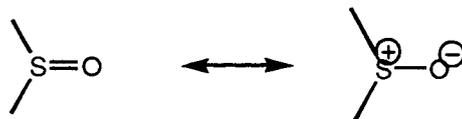


Figure 18 : Le DMSO.

Toutes ces conditions propices à une bonne cinétique ont été réunies afin d'obtenir une méthode de greffage plus pratique, réalisable dans des temps relativement courts et à une température la plus proche de l'ambiante possible. Le processus expérimental fut donc le suivant : 20 mg d'IHIC-ONa et 20 mg de NaI sont dissout dans 2 ml de DMSO anhydre dans une éprouvette (dissolution lente pour le NaI). Les concentrations sont $1.4 \cdot 10^{-2}$ mol/l en IHIC-oxyde et $7 \cdot 10^{-2}$ mol/l en NaI. Le DMSO est conservé dans une bouteille scellée avec septum sous atmosphère inerte. Après nettoyage par du chloroforme aux ultrasons et séchage, le silicium greffé CMPETS est introduit dans la solution pendant une durée que nous avons fait varier de 1 à 24 heures et une température variée de l'ambiante à 80°C. Une fois retiré le silicium est rincé 2 fois dans du DMSO puis pendant 5 minutes aux ultrasons dans le DMSO puis 5 minutes aux ultrasons dans le chloroforme puis avec de l'eau DI. Une aspersion d'eau permet de constater le caractère hydrophobe de la surface. Le rinçage avec l'eau permet d'enlever un certain nombre d'impuretés mais aussi de transformer les liaisons C-O-Na⁺ en C-OH.

2. Résultats de la première étape : Greffage SiOH/CMPETS

2.a. Résultats XPS.

Les atomes Cl, C, Si et O sont présents sur les spectres XPS des couches greffées Si/CMPETS. Les atomes Cl et C représentent la molécule, les atomes Si et O représentent le substrat (sur les spectres les atomes de silicium apportés par les molécules sont indissociables des atomes de silicium du SiO₂).

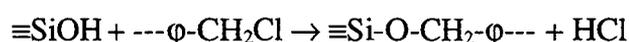
Lors des acquisitions de spectres, on constate rapidement que la quantité de chlore détectée diminue au cours du temps (plus que le brome du bromophénol, ce qui s'explique par le fait que le chlore du CMPETS est plus labile que le brome du bromophénol). Les rayons X

ou les photoélectrons émis dans le matériau sont en effet suffisamment énergétiques pour casser les liaisons C-Cl, libérant ainsi du chlore qui se désorbe de la couche. Du point de vue quantitatif, seul le carbone peut donc être considéré comme représentatif de la quantité réelle de molécules. Il faut pourtant rappeler que l'intensité mesurée du pic C 1s englobe inévitablement malheureusement une certaine quantité de pollution. Tout ceci rend les estimations quantitatives très difficiles. Cependant, dans les meilleures conditions de mesure, c'est à dire quand on enregistre d'abord le signal chlore, on peut constater un rapport C/Cl expérimental d'environ 18, à comparer à une valeur théorique de 9. Compte tenu de ce qui a été dit plus haut, ce résultat n'est pas anormal.

Nous avons effectué les calculs quantitatifs XPS sur une moyenne de 3 échantillons. Nous obtenons une épaisseur de 1.4 nm, et un rapport $\frac{N_C}{N_{Si}}$ de 1.1 (nous avons pris le modèle A comme précédemment). Cette valeur de densité relative N/Si est tout à fait en accord avec la valeur théorique approximative de 1.

La valeur XPS de l'épaisseur est proche de l'épaisseur déterminée par ellipsométrie (1.8 +/-0.3 nm) ainsi qu'avec l'épaisseur déterminée par nano-indentation AFM (environ 1.8 nm). Donc comme l'épaisseur d'une monocouche de CMPETS vaut environ 0.9 nm (dans l'hypothèse où l'axe de la molécule est proche de la normale), nous pouvons affirmer avoir déposé 2 monocouches de CMPETS. D'autre part nous calculons une épaisseur de SiO₂ d'environ 1.9 nm.

La croissance d'une deuxième couche de CMPETS s'explique par le mécanisme décrit sur la figure 19. Ce mécanisme ressemble beaucoup à celui de la silanisation de la première couche sur le substrat : adsorption, hydrolyse des SiCl₃ en Si(OH)₃, réticulation bidimensionnelle et ancrage (cf. chapitre I partie A, §) mais ici la réaction chimique d'ancrage n'est pas la même. C'est une réaction entre le chlorure de benzyle et les Si(OH)₃ :



L'arrêt de la croissance du CMPETS à la deuxième couche s'explique par le fait que la petite quantité d'eau adsorbée a été consommée pour fabriquer les 2 couches et qu'il n'en reste plus assez pour hydrolyser les SiCl_3 d'une troisième couche de CMPETS en $\text{Si}(\text{OH})_3$.

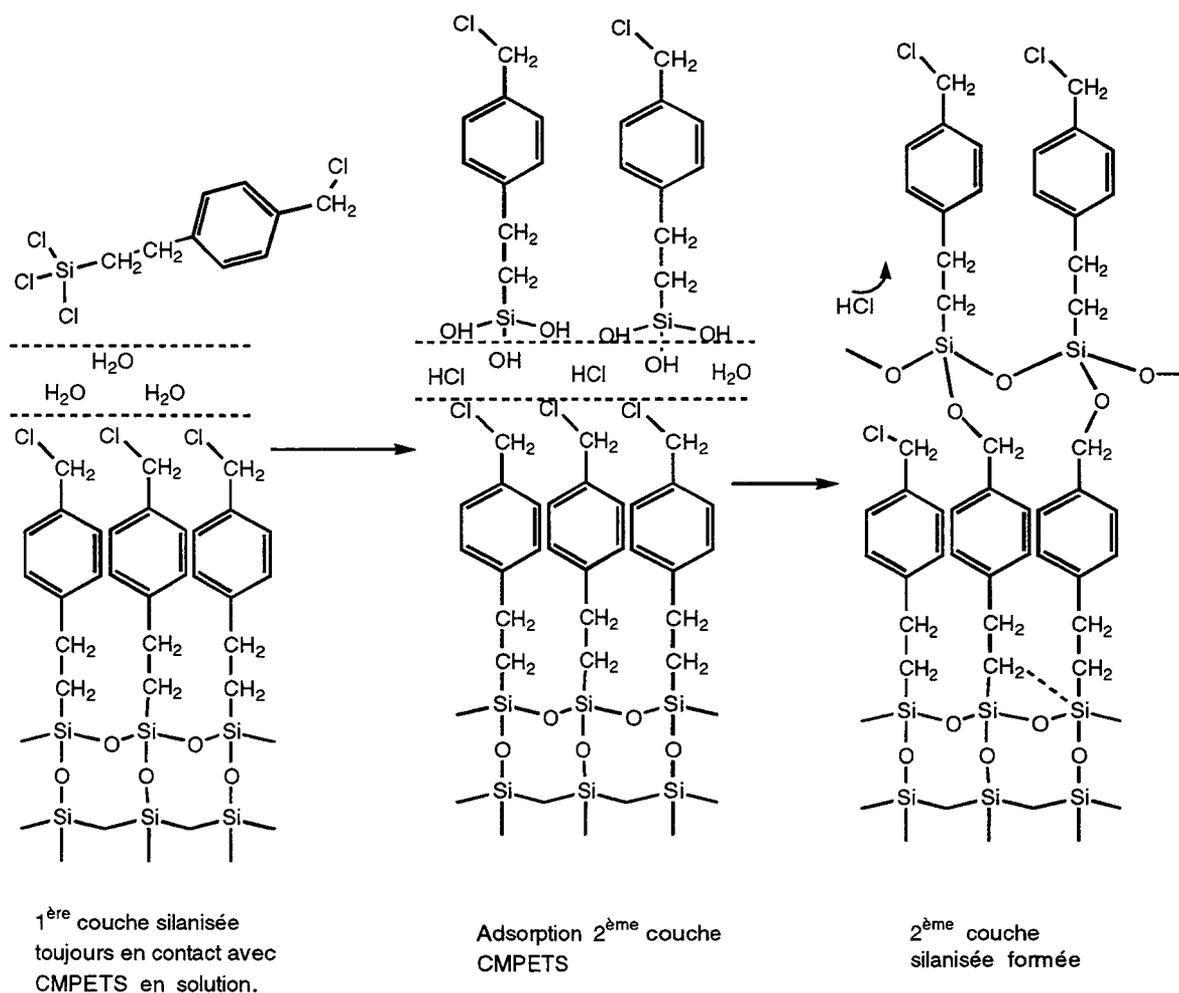


Figure 19 : Mécanisme de formation d'une deuxième monocouche de CMPETS similaire à celui de la silanisation.

Cette méthode de greffage n'a cependant pas toujours été reproductible. Sur un échantillon nous avons trouvé une épaisseur XPS de 0.7 nm ce qui correspond à une monocouche. Sur d'autres échantillons nous avons des épaisseurs supérieures à 1.4 nm. Les résultats précédents (2 monocouches) représentent quand même la grande majorité. Nous expliquons ces variations par de légères différences dans la préparation des échantillons qui laisse une quantité d'eau adsorbée plus ou moins importante. Lorsque nous avons obtenu une seule monocouche la surface était particulièrement sèche, avec juste la quantité d'eau suffisante pour l'hydrolyse d'une couche.

La question de la stabilité dans le temps des couches greffées SiOH/CMPETS face à l'atmosphère ambiante a été posée. Nous avons constaté par XPS une bonne résistance après quelques heures à l'atmosphère ambiante mais qu'une disparition du chlore se produisait après plusieurs jours d'exposition à l'humidité et un rinçage avec de l'eau DI. Nous supposons qu'il s'agit d'une transformation en alcool benzylique. En effet le chlore disparaît presque complètement et une composante C-O apparaît sur le signal C 1s (décalage d'environ 1.5 eV). De même nous avons constaté par XPS la disparition quasi complète du chlore terminal de couches silanisées avec un chlorure d'acide sur des échantillons donnés exposés à l'air libre depuis plusieurs semaines. Ces surfaces chlorées doivent donc être impérativement stockées à l'abri de l'humidité.

Analyse chimique du signal C 1s :

La décomposition du signal C 1s (cf. figure 20) qui a été effectuée sur un des échantillons fait apparaître une composante 1 principale (liaisons C-C et C-H), une composante secondaire 2 (C-Cl), et le shake-up des noyaux aromatiques. La valeur théorique du rapport entre composantes 1 et 2 est de 8 (et la valeur théorique du rapport C/Cl est de 8+1=9). Expérimentalement, à cause du départ de chlore, on trouve un rapport des composantes 1 sur 2 de 17 environ et un rapport C/Cl de 18 environ, ce qui correspond à 17+1. Ce résultat confirme l'attribution de la liaison C-Cl à la composante 2 décalée de 1.63 eV par rapport au pic 1. Cette valeur de 1.63 peut paraître importante par rapport aux valeurs habituelles comprises entre 1 et 1.5 mais nous pouvons expliquer cela par le fait que dans la molécule de CMPETS le carbone lié au chlore est rendu plus positif par la présence du cycle benzénique. En effet la formation du carbocation $\phi\text{-CH}_2^+\text{Cl}^-$ est particulièrement favorisée et c'est d'ailleurs une des raisons du choix de cette molécule.

Composante de C 1s	Position (eV)	δ (eV)	FWHM (eV)	% aire	Attribution
1	284.90	0	1.18	91.0	C-C, C-H
2	286.53	1.63	1.41	5.3	C-Cl
3	291.35	6.46	1.60	3.7	Noyaux aromatiques

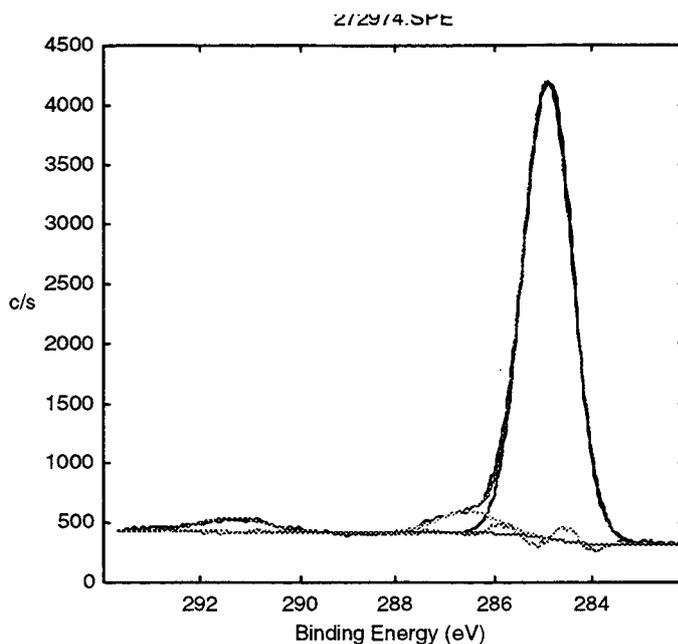


Figure 20 : Décomposition du signal C 1s sur SiOH/CMPETS.

2.b Résultats FT-IR.

Nous avons réalisés divers échantillons ATR silanisés avec le CMPETS. Le spectre IR représenté sur la figure 21 montre les modes ν des liaisons C-H (aromatiques au dessus de 3000 cm^{-1} et méthylènes en dessous), de la liaison Si-C (1269 cm^{-1}), ainsi que ceux des liaisons C=C aromatiques ($1607, 1591, 1492$ et 1446 cm^{-1}). La liaison C-Cl n'est pas observable car le mode $\nu(\text{C-Cl})$ est située dans une zone spectrale où le signal devient trop faible ($\sim 710\text{ cm}^{-1}$). Le pic à 1740 cm^{-1} peut être un mode $\nu(\text{C=O})$ résultant de l'oxydation de CH_2Cl en COOH .

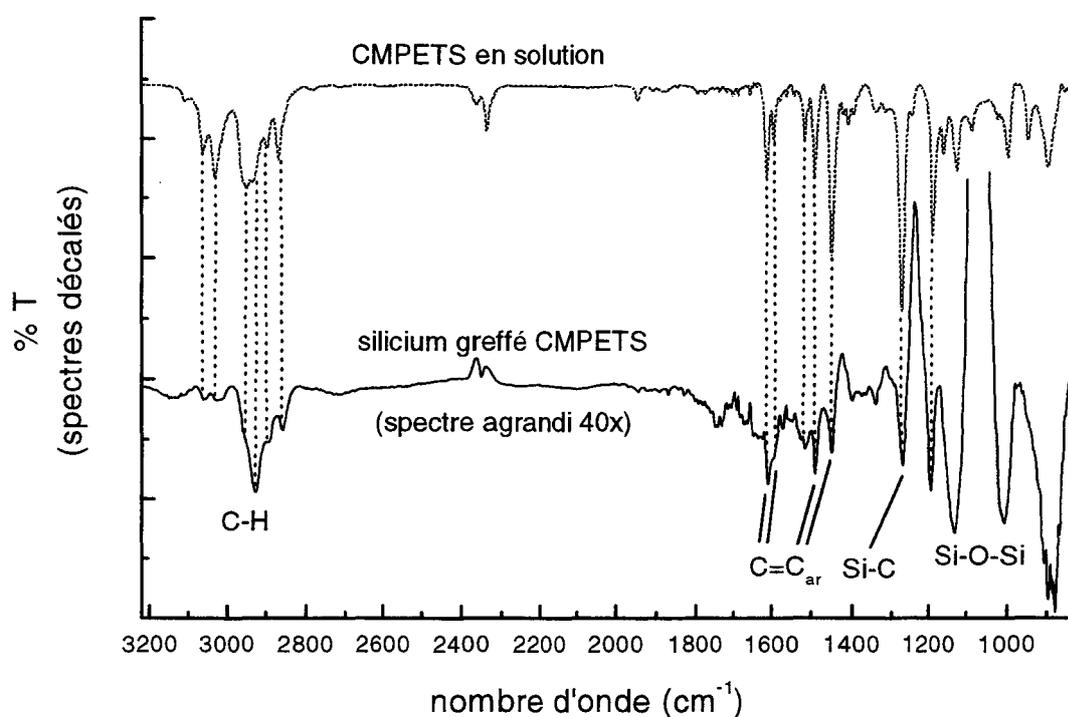


Figure 21 : Spectre FTIR de SiOH/CMPETS et de CMPETS en solution.

Nous avons étudié les différences existantes entre les spectres réalisés avec un faisceau polarisé en parallèle et en perpendiculaire dans la zone spectrale des modes $\nu(\text{CH}_2)$ entre 2800 et 3100 cm^{-1} (cf. figure 22). Parmi les différents pics observés, ceux se situant en dessous de 3000 cm^{-1} représentent les C-H aromatiques et ceux au dessus les CH_2 méthylènes. On constate que les C-H aromatiques absorbent plus en polarisation perpendiculaire qu'en polarisation parallèle et inversement les CH_2 méthylènes absorbent plus en parallèle. Cela s'explique par une orientation privilégiée des molécules greffées. Cette orientation peut être quantifiée par le calcul du rapport dichroïque.

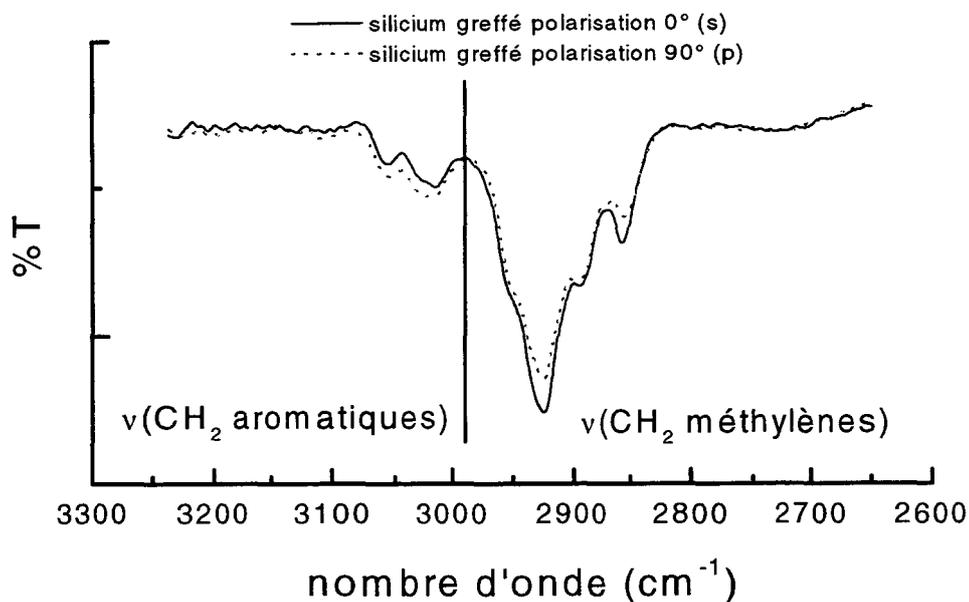


Figure 22 : Spectres FTIR de SiOH/CMPETS dans la zone des $\nu(\text{CH}_2)$.

Le calcul du rapport dichroïque dans la zone des $\nu(\text{CH}_2 \text{ méthylènes})$ donne une valeur proche de 1.1, ce qui correspond à une valeur de l'angle Φ entre l'axe moyen de ces liaisons et la normale à la surface proche de 90° . En effet, le rapport dichroïque théorique d'une couche de chaînes alkyles orientées perpendiculairement à la surface est de 1.09 (cf. Banga et al. [21]). Compte tenu de cet angle, une représentation possible de la position est indiquée sur la figure 23.

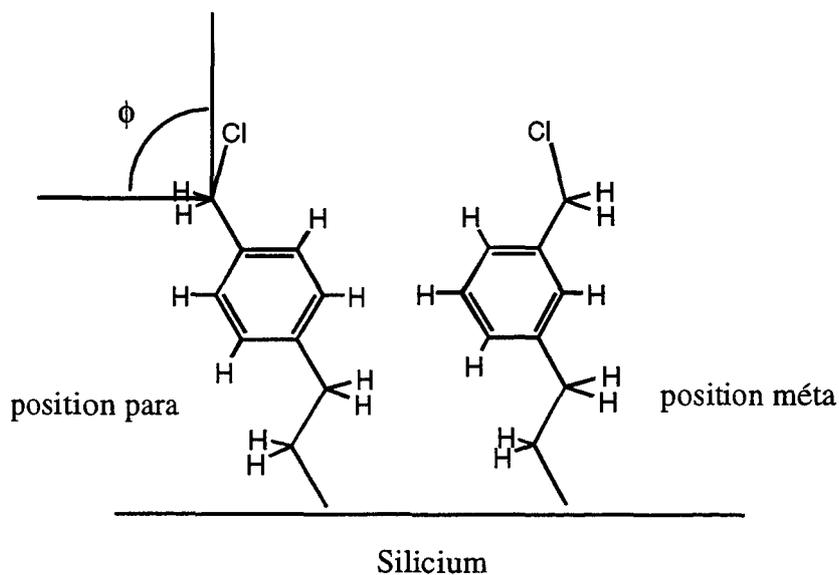


Figure 23 : Position supposée du CMPETS greffé.

2.c. Résultats AFM.

La rugosité RMS mesurée vaut 0.33 nm et est reproductible. Compte tenu du caractère plus ou moins désorganisé des couches organiques comparés aux composés minéraux cristallins comme le silicium, cette valeur indique une planéité assez bonne. La figure 24 montre l'aspect d'une surface et le résultat de la gravure AFM. On mesure une épaisseur de 1.8 nm en moyenne.

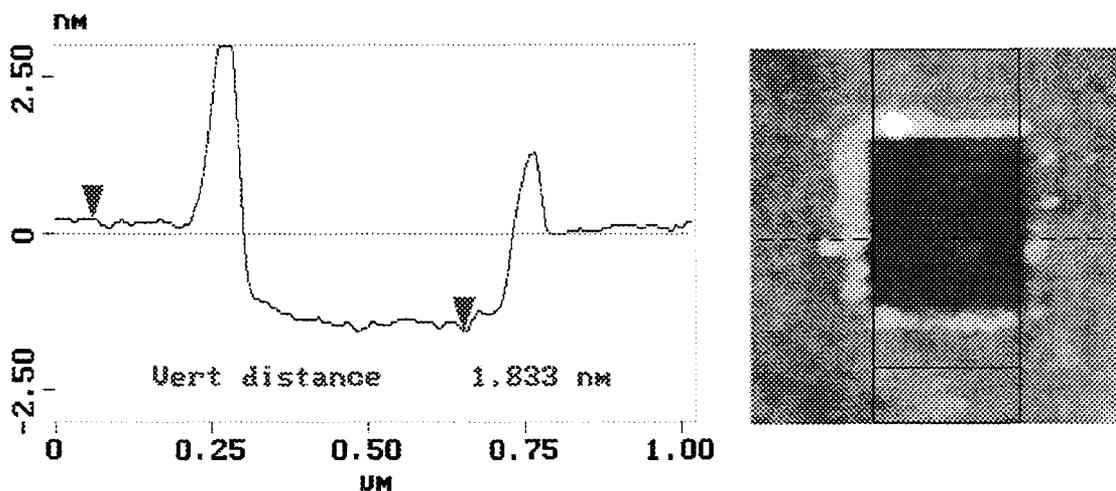


Figure 24 : Coupe et images AFM d'une couche greffée Si/CMPETS après gravure. (les bosses sont de la matière organique arrachée et redéposée au cours de la gravure).

2.d. Conclusions.

Le greffage du CMPETS par silanisation est donc réussi. Nous obtenons une épaisseur de 1.4 nm équivalente à environ 2 monocouches. La constitution d'une seconde couche par silanisation sur la première s'explique par la présence d'une quantité d'eau adsorbée suffisante pour hydrolyser une seconde couche de CMPETS.

3. Résultats de la deuxième étape : Greffage SiOH/PETS + IHIC-oxyde

3.a. Résultats XPS.

Sur la figure 25 nous pouvons comparer les spectres XPS de SiOH, de SiOH/CMPETS et de SiOH/CMPETS/IHIC-oxyde. Tandis que sur SiOH nous constatons la quasi absence de

carbone, sur SiOH/CMPETS apparaissent des pics de carbone et de chlore et sur SiOH/CMPETS/IHIC-oxyde des pics de carbone et d'azote.

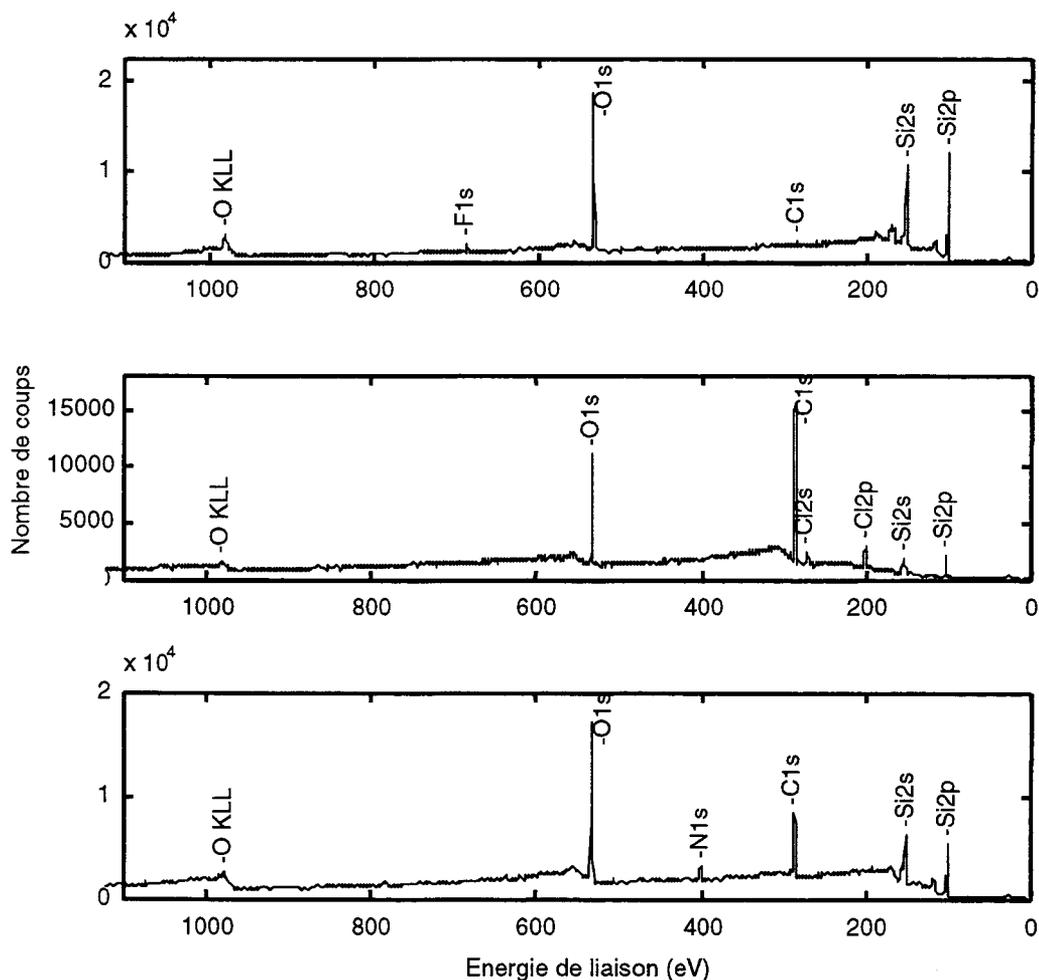


Figure 25 : Spectre XPS de SiOH, SiOH/CMPETS et de SiOH/CMPETS/IHIC-oxyde.

Nous avons d'abord constaté par XPS sur un échantillon réalisé à blanc dans le DMSO seul que le solvant n'avait aucune influence sur la couche greffée CMPETS. Puis nous avons étudié l'action de NaI sur cette couche. La figure 26 montre un échantillon greffé Si/CMPETS soumis à la seule action de NaI dissout dans le DMSO. Nous constatons la substitution du chlore par l'iode comme attendu sans autre modification des autres pics (présence des pics I 3d 3/2 et 5/2). Dans la suite nous parlerons du greffage Si/CMPETS + IHIC-oxyde en omettant que du NaI est présent lors de la réaction.

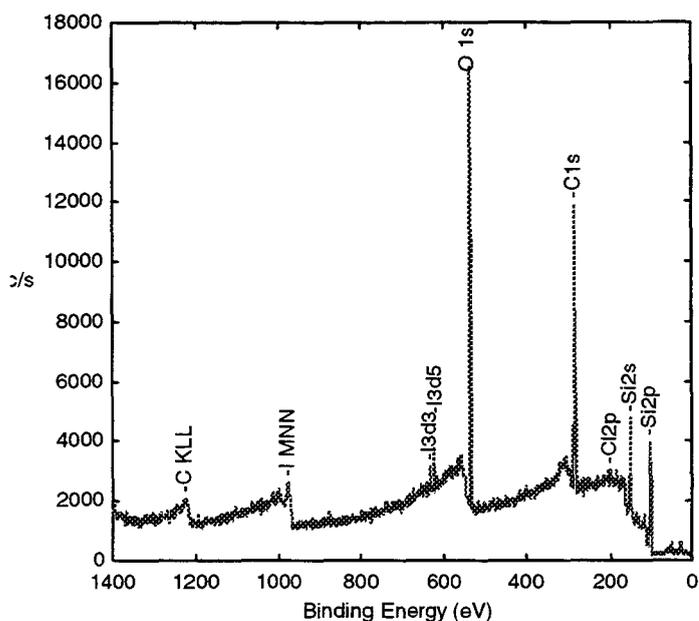


Figure 26 : Spectre XPS d'un échantillon Si/CMPETS + NaI.

On peut noter qu'il est tout à fait envisageable d'introduire le NaI dans l'étape précédente de silanisation avec le CMPETS pour obtenir un résultat identique. Le NaI aurait pour effet de substituer I par Cl à la fois sur la partie chlorure de benzyle et sur la partie trichlorosilane de la molécule de CMPETS sans pour autant modifier le processus de silanisation. Celui-ci peut se dérouler normalement avec un triiodosilane.

Une étude cinétique a été réalisée sur le greffage SiOH/CMPETS/IHIC-oxyde par analyse quantitative en XPS sur 3 séries de 3 échantillons à différentes températures et durées de greffage :

Série à 20°C : 1 heure, 5 heures et 21 heures.

Série à 50°C : 30 minutes, 1 heure et 2 heures.

Série à 80°C : 20 minutes, 1 heure 30 et 4 heures.

(D'autres points de mesures, en particulier 6 heures à 50°C, n'ont pu être mesurés à cause de divers problèmes expérimentaux.)

Nous constatons la présence des éléments C, N, O, Si sur tous les échantillons. Les éléments Cl et I sont quasiment absents, quelques traces subsistent toutefois. Du sodium ainsi

que des impuretés telles que du calcium et du cobalt sont également rencontrées si l'on omet de rincer la surface avec de l'eau DI après greffage. Alors que la présence du sodium est compréhensible puisque l'on greffe IHIC-O-Na, nous pensons que la présence de calcium et de cobalt provient d'un manque de purification de la molécule d'IHIC-O-Na. Une molécule d'IHIC-O-Na comporte 3 branches donc 3 liaisons C-O-Na. Si comme nous le supposons l'une d'elle sert au greffage et se transforme en C-O-C, les autres a priori devraient rester C-O-Na. La disparition complète de Na après rinçage DI montre que les C-O-Na restants se transforment en C-OH en présence d'eau. Nous n'avons constaté qu'aucune différence n'apparaît clairement sur la forme des signaux C 1s et N 1s entre les échantillons rincés et non-rincés. L'eau n'a donc pas d'autre influence que cette réaction.

Nous observons que la durée et la température n'ont pas d'influence sur l'épaisseur de SiO₂ et que cette épaisseur vaut 2.5 nm en moyenne, ce qui est à peine supérieur à l'épaisseur d'oxyde trouvée sur Si/CMPETS. Nous en concluons que cette deuxième étape de greffage n'a pas (ou très peu) d'influence sur le substrat de silicium et son oxyde natif.

La figure 27 montre les formes de spectres N 1s et C 1s typiques obtenus aux trois températures ainsi que le C 1s de Si/CMPETS seul. Les échelles des ordonnées des différents spectres ont été ajustés pour une meilleure lisibilité. Nous ne tenons pas compte des variations de la valeur absolue de l'énergie de liaison. En effet, celle-ci dépend d'un paramètre difficile à estimer qui est le positionnement des niveaux HOMO et LUMO des molécules greffées par rapport au niveau de Fermi du silicium dans le diagramme d'énergie. Alors que nous avons ces variations d'énergie sur C 1s, nous constatons que l'énergie de liaison du Si 2p ne varie pas d'un échantillon à l'autre. Nous pouvons donc exclure les effets de charge qui fausseraient ces valeurs. Il s'agit donc bien dans ce cas d'un phénomène physique, peut-être dû au transfert de charge qui peut se produire entre les différentes couches.

Alors que la forme du N 1s ne varie pas en fonction des conditions expérimentales, la forme des C 1s varie en fonction de la température. A une température donnée, la variation de la durée de réaction fait surtout varier l'aire du pic (cf. étude cinétique quantitative).

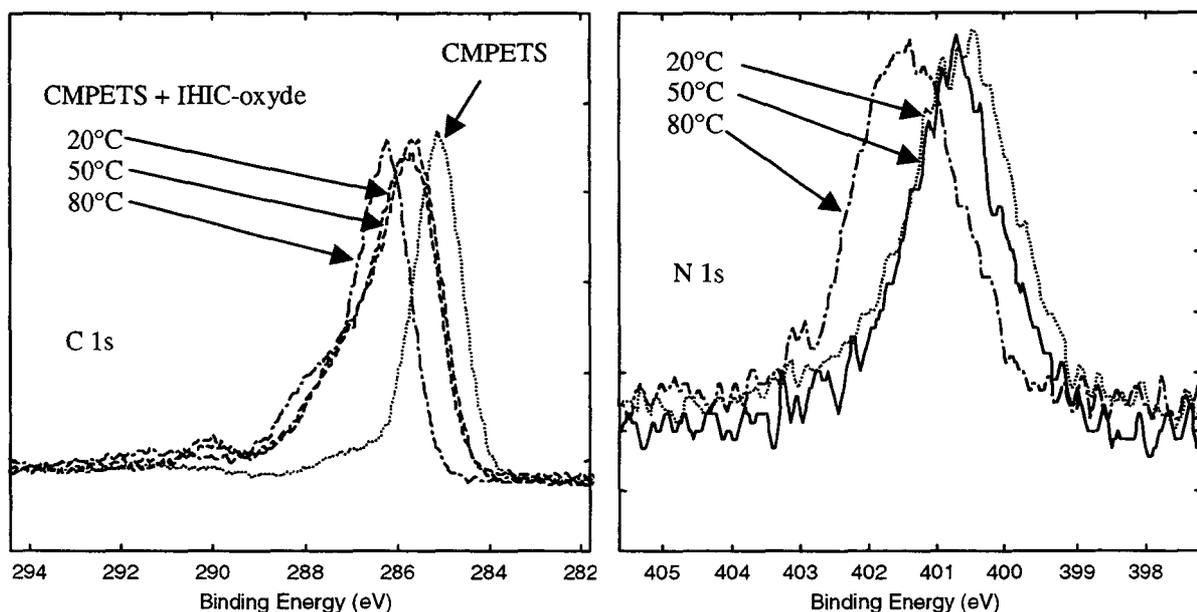


Figure 27 : Signaux XPS C 1s et N 1s de Si/CMPETS/IHIC-oxide en fonction de T.

La figure 28 permet de comparer les signaux C 1s et N 1s avec ceux d'un échantillon d'IHIC-ONa déposé en couche épaisse considéré comme référence. Cet échantillon de référence a été fait sur un substrat de cuivre par évaporation du solvant.

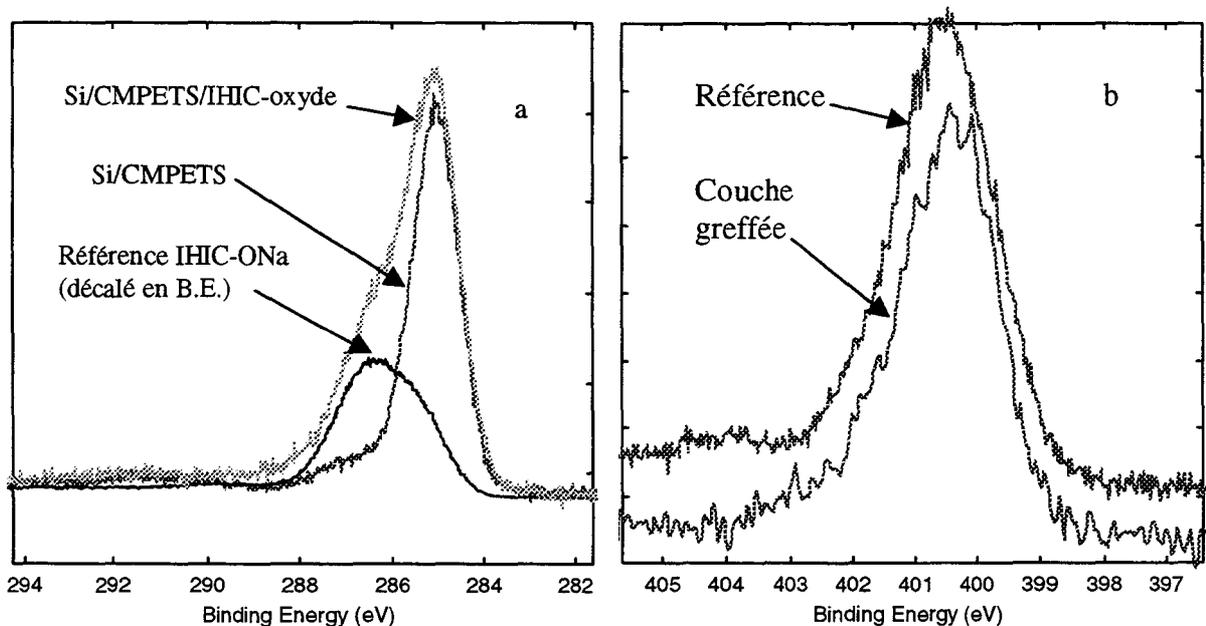


Figure 28.a : Comparaisons C 1s de Si/CMPETS/IHIC-oxide avec Si/CMPETS et la référence IHIC-ONa. b : Comparaison N 1s de Si/CMPETS/IHIC-oxide avec la référence.

Les signaux N 1s de cette référence et des échantillons greffés montrent une grande ressemblance. Alors que les signaux N 1s de la référence et des échantillons greffés peuvent légitimement être comparés, on ne peut pas faire de même sur les signaux C 1s car le signal C 1s de la couche résulte d'un mélange des contributions du CMPETS et de l'IHIC-oxyde. Du point de vue de la forme du signal on observe principalement l'apparition d'un épaulement entre 287 et 288 eV que nous attribuons à la présence d'IHIC-oxyde. Nous n'avons pas tenté de présenter une décomposition de ce signal C 1s qui doit comporter au moins 7 composantes (2 composantes pour le CMPETS et 4 composantes pour l'IHIC-oxyde). Nous avons par contre réalisé une décomposition sur l'échantillon de référence (cf. figure et tableau 29).

Nous avons effectué la décomposition de C 1s en prenant 4 composantes, les 3 premières étant en proportions 5, 4, 2 pour rendre compte respectivement des 15 carbones de l'IHIC-oxyde à liaisons C-C, C-H, des 12 carbones à une liaison C-N et des 6 carbones imines (C=N). Nous n'avons pas imposé de proportion sur la quatrième composante qui rend compte des liaisons C-O. L'ajustement est très bon sur les 3 premières composantes. Nous obtenons une composante C-N à $\delta=1$ eV et une composante C=N à $\delta=1.65$ eV. Par comparaison une valeur de $\delta=2$ eV est rapportée pour la pyridine (comportant des C=N aromatiques) dans la littérature [31]. Par contre nous obtenons un désaccord avec la théorie sur la quatrième composante avec une proportion de 0.4 au lieu de 1. La valeur $\delta=4.23$ eV obtenue pour la quatrième composante s'explique par le fait que dans cet échantillon nous avons des liaisons C-O où l'oxygène est chargé négativement, donc les atomes de carbones plus positifs que dans une liaison C-O.

Composante de C 1s	δ (eV)	FWHM (eV)	% aire et (proportions)	Attribution
1	0	1.48	43.9 (5.00)	C-C, C-H
2	1.00	1.24	35.1 (4.00)	C-N
3	1.65	1.30	17.6 (2.00)	C=N
4	4.23	1.70	3.5 (0.40)	C-O ⁻

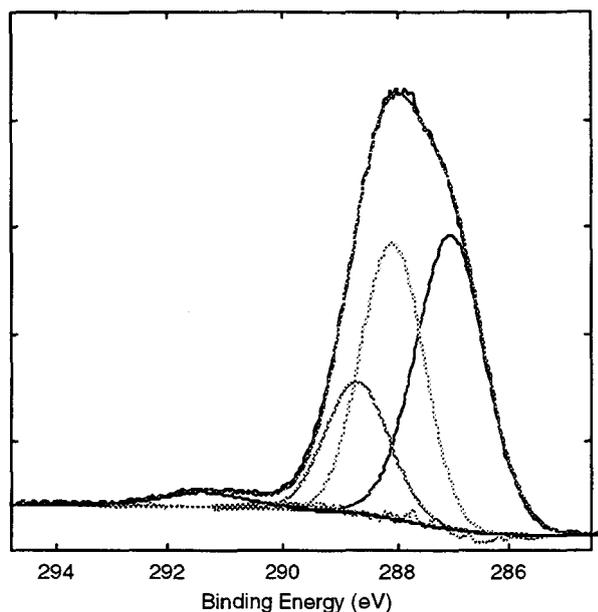


Figure 29 : Décomposition du signal C 1s sur l'échantillon de référence IHIC-ONa.

Une décomposition a également été effectuée sur le signal N 1s de cet échantillon de référence en prenant comme hypothèse deux composantes principales en proportions 3 :1. Elle nous donne deux composantes principales décalées de 0.95 eV représentant les liaisons N-C et N=C (cf. tableau 30). Est également présente une troisième composante beaucoup plus petite pour laquelle nous n'avons pas d'explication claire et que nous pouvons attribuer à une impureté. Les deux composantes principales sont à mettre en parallèle avec les 2 composantes de C 1s à 1 eV (C-N) et à 1.65 eV (C=N). Alors que dans le signal C 1s la composante C=N se trouve à une position plus élevée en énergie que la composante C-N, c'est l'inverse pour le signal N 1s ce qui est normal car dans la liaison C=N le carbone est plus positif et l'azote plus négatif que dans une liaison C-N.

Composante de N 1s	B.E. (eV)	δ (eV)	% aire et (proportions)	Attribution
1	401.22	0	71.9 (1.00)	N-C
2	402.17	0.95	23.7 (2.00)	N=C
3	404.71	3.49	4.3 (0.12)	?

Tableau 30 : Décomposition du signal N 1s sur l'échantillon de référence IHIC-ONa.

Etude cinétique :

Les résultats d'épaisseurs de couches organiques sont présentés sur la figure 31. Si l'on considère qu'il y a une couche Si/CMPETS sous-jacente épaisse de 1.4 nm (cf. parite D), on observe des épaisseurs d'IHIC-oxyde comprises entre 0.5 et 2.6 nm (d'une fraction de monocouche à plusieurs monocouches suivant les conditions expérimentales. Les variations observées seront commentées plus loin (cf. §3.c.).

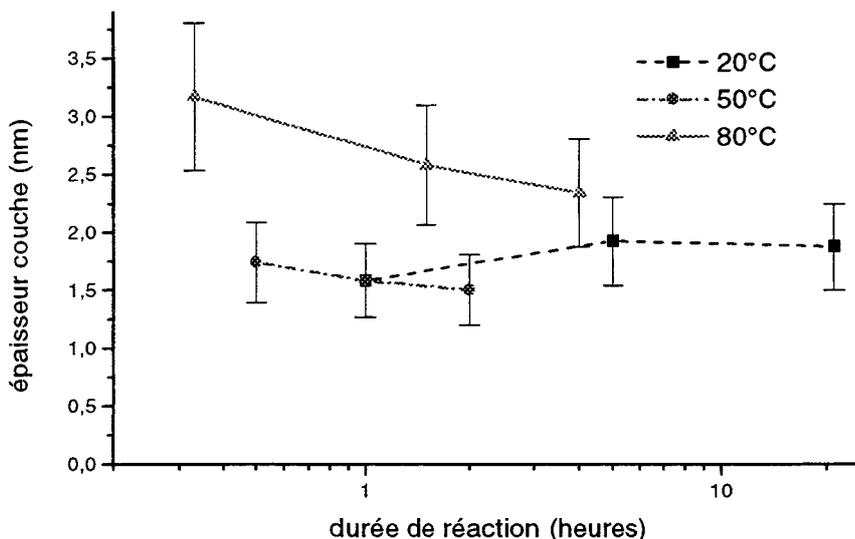


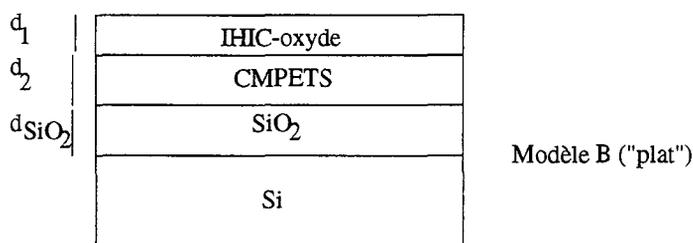
Figure 31 : Evolution de l'épaisseur XPS de la couche CMPETS/IHIC-oxyde en fonction de la durée de réaction et de la température.

Passons au calcul des rapports $\frac{N_C}{N_{Si}}$, $\frac{N_N}{N_{Si}}$ et $\frac{N_N}{N_C}$. Comme il y a 2 couches organiques superposées, nous avons le choix entre un modèle de type A précédent avec 2 couches organiques distinctes, l'une sans azote et l'autre avec (modèle B) ; ou un modèle dans lequel on considère que les 2 couches se mélangent et équivalent à une seule couche organique homogène en atomes de carbone et en atomes d'azote (modèle C). Entre les modèles B et C, les rapports concernant l'azote $\frac{N_N}{N_{Si}}$ et $\frac{N_N}{N_C}$ sont les seuls à varier. Nous pouvons donc calculer tout de suite le rapport $\frac{N_C}{N_{Si}}$. Nous avons :

$$\gamma_{Si} = \exp\left(-\left(\frac{d_1 + d_2}{\lambda_2 \cos\theta} + \frac{d_{SiO_2}}{\lambda_1 \cos\theta}\right)\right) \quad \text{et} \quad \gamma_C = 1 - \exp\left(-\frac{d_1 + d_2}{\lambda_{org} \cos\theta}\right)$$

Pour le calcul de $\frac{N_N}{N_{Si}}$ et $\frac{N_N}{N_C}$, voyons en fonction du modèle :

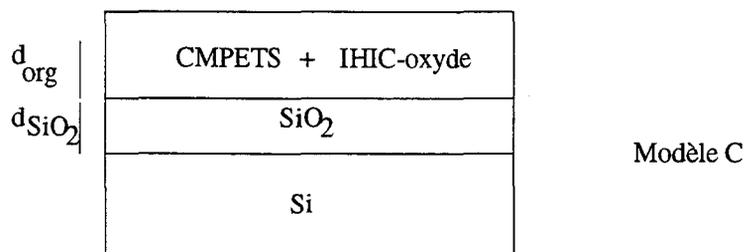
a) Modèle à 2 couches.



La seule expression qui change par rapport au modèle A est :

$$\gamma_N = 1 - \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{org} \cos\theta}\right)$$

b). Modèle « mélangé » à une couche.



Dans ce modèle nous considérons que la couche de CMPETS et la couche d'IHC-oxyde se « mélangent » suivant z la rendant approximativement équivalente à une seule couche homogène en carbone et en azote. Ceci revient au modèle A et on a les mêmes expressions des γ que celles de ce modèle (cf. partie B).

c). Choix du bon modèle.

Afin de choisir lequel des 2 modèles convient le mieux nous avons évalué la valeur théorique du rapport N/C et l'avons comparée aux valeurs trouvées par chacun des 2 modèles. Nous considérons que nous avons une couche de CMPETS épaisse d'environ 2 monocouches.

Le tableau 32 suivant donne pour chacune des couches et pour le mélange la surface occupée par molécule, le nombre d'atomes de carbone et d'azote par molécule, les densités surfaciques de carbone et d'azote déduites et le calcul du rapport théorique N/C.

Couche	S nm ² /moléc.	n _C	n _N	D _C Atomes C /nm ²	D _N Atomes N /nm ²	N/C
CMPETS (1ML)	0.20	9	0	45	0	0
IHIC-oxyde (1ML)	0.87	36	8	41.4	9.2	0.22
2ML CMPETS + xML IHIC-oxyde	-	-	-	90+41.4x	9.2x	$\frac{9.2x}{90+41.4x}$

Tableau 32 : Calcul de N/C théorique.

Ainsi pour le cas idéal où l'on aurait une monocouche d'IHIC-oxyde sur les 2 monocouches de CMPETS habituelles, on doit obtenir un rapport de densité N/C de 0.07. Pour 2 monocouches d'IHIC-oxyde on aura un N/C de 0.11. Il faut aussi noter que la présence de pollution carbonée atténue la valeur de N/C.

Or le modèle B donne des valeurs de $\frac{N_N}{N_C}$ presque toutes supérieures à 0.1. Ce résultat paraît absurde car les épaisseurs mesurées (cf. figure 31) montrent que l'on a rarement des épaisseurs assez élevées pour correspondre au dépôt de plus d'une monocouche d'IHIC-oxyde. Par contre le modèle C donne des valeurs très majoritairement inférieures à 0.07, correspondant à une fraction de monocouche d'IHIC-oxyde. Nous pouvons donc en conclure que bien que la vérité se situe entre les 2 modèles, le modèle C est largement mieux adapté et qu'il implique que l'IHIC-oxyde ne reste pas au-dessus de la couche de CMPETS mais qu'elle s'y «mélange» plutôt, avec une grande rugosité interfaciale.

Les résultats du modèle C ont été reportés sur les figures 33 et 34. L'évolution du taux de greffage en fonction de la durée et de la température peut être suivie grâce au rapport N/C ou au rapport N/Si car plus on greffe de molécules d'IHIC-oxyde, plus N/C (ou N/Si) est élevé. Ces courbes seront commentées dans le paragraphe §3.c.

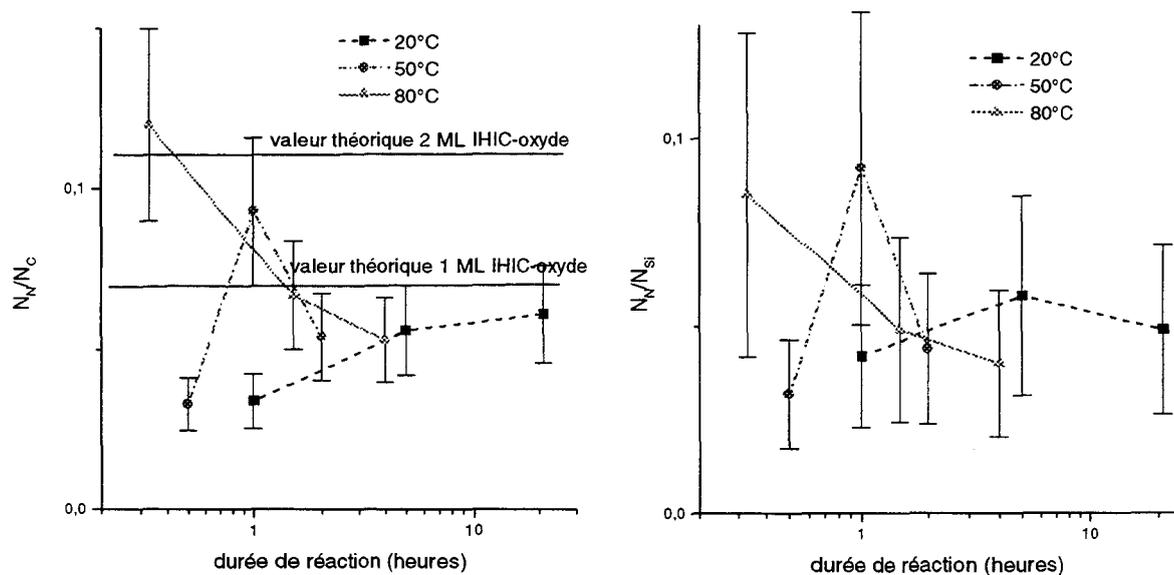


Figure 33 : Graphe des rapports N/C et N/Si des couches $SiOH/CMPETS/IHIC$ -oxyde en fonction de la durée et de la température de réaction (la notation ML signifie monocouche).

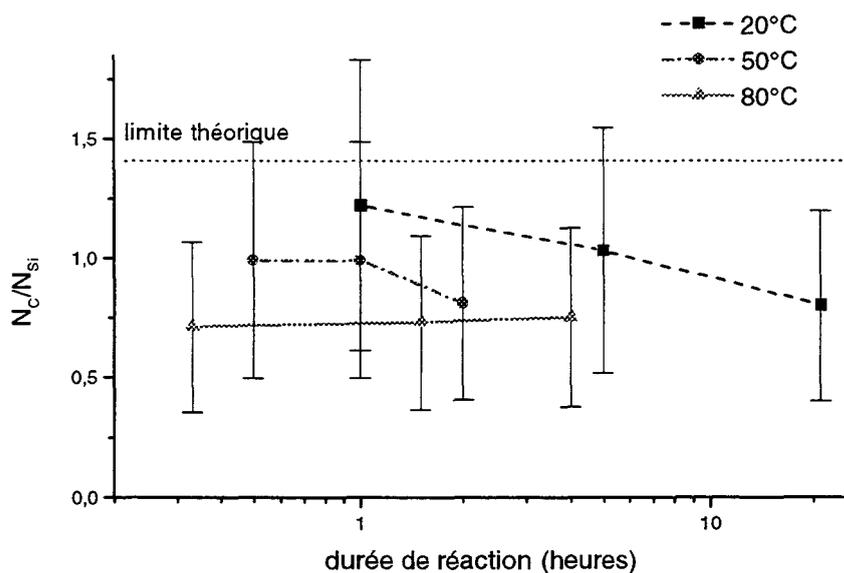


Figure 34 : Graphe du rapport C/Si des couches $SiOH/CMPETS/IHIC$ -oxyde en fonction de la durée et de la température de réaction.

Les valeurs de rapports de densités C/Si obtenues varient entre 1.2 (pour moins d'une demi monocouche d'IHIC-oxyde) et 0.7 (pour beaucoup d'IHIC-oxyde, plus de 2 monocouches). La valeur de 1.2 est obtenue sur une couche contenant moins d'une demi

monocouche d'IHIC-oxyde, c'est à dire contenant en grande majorité du CMPETS. Or la valeur C/Si obtenue sur les couches Si/CMPETS est de 1.1 (cf. §2.a). Cette comparaison est tout à fait cohérente et confirme le résultat. D'autre part, la valeur la plus basse de 0.7 est obtenue sur une couche comportant beaucoup d'IHIC-oxyde, (de l'ordre de 2 monocouches). Nous pouvons donc nous attendre dans ce cas à nous rapprocher de la valeur obtenue sur les couches SiH/IHIC-OH. Comme cette valeur est de 0.7 (cf. partie D, §2.a), c'est bien le cas et cela confirme le résultat une fois de plus. Nous pouvons donc en conclure que l'apport d'IHIC-oxyde abaisse la densité globale de la couche CMPETS/IHIC-oxyde. Ces résultats confirment d'autre part que la densité théorique de l'IHIC-OH ou -oxyde a été surestimée.

3.b. Résultats FTIR.

Sur la figure 35 sont représentés les spectres d'une couche greffée CMPETS/IHIC-oxyde faite à 20°C pendant une heure, d'une couche greffée CMPETS et de la molécule d'IHIC-oxyde en solution dans le chloroforme. Le spectre de l'IHIC-oxyde en solution présente principalement 3 pics à 1643, 1535 et 1450 cm^{-1} que nous attribuons respectivement à $\nu(\text{C}=\text{N})$ et à 2 modes $\nu(\text{C}=\text{C}$ aromatiques). Ces 3 pics se retrouvent dans le spectre de la couche greffée à 1640, 1544 et 1436 cm^{-1} mais sous une forme beaucoup moins nette, ce qui peut s'expliquer par le fait que la somme de ces pics avec ceux du CMPETS arrondit leurs formes. Dans la même zone le CMPETS amène en effet 4 modes $\nu(\text{C}=\text{C}$ aromatiques). Tous ces pics sont détaillés sur la figure 35. Un pic à 1362 cm^{-1} est attribué au mode $\delta(\text{OH})$ de groupements phénols dus à l'IHIC-oxyde. Leur présence est explicable par le rinçage final avec de l'eau. Ils seraient le résultat de la transformation phénolate \rightarrow phénol pour les branches non-greffées de l'IHIC-oxyde). Dans la zone des $\nu(\text{C}-\text{H})$ vers 2900 cm^{-1} nous observons un massif qui ressemble surtout à celui du CMPETS. Les pics de l'IHIC-oxyde ne sont probablement pas assez intenses pour être vus. En dessous de 1300 cm^{-1} la déviation de la ligne de base rend l'interprétation des pics très difficiles : outre $\nu(\text{Si}-\text{C})$ à 1269 cm^{-1} , nous obtenons un pic à 1191 cm^{-1} dû au CMPETS (liaison non-attribuée) avec un épaulement à 1228 cm^{-1} qui pourrait bien représenter le mode $\nu(\text{C}-\text{O})$ de la liaison éther C-O-C résultant du greffage par synthèse de Williamson. Cependant dans cette zone nous pouvons aussi trouver le mode $\nu(\text{C}-\text{O}$ phénolique) dû au phénol sur les branches non-greffées.

En résumé, nous constatons bien la présence d'IHIC-oxyde sous la forme probablement oxydée en phénol pour les branches non-gréffées mais en raison de la complexité du spectre il est impossible d'affirmer qu'il y a bien eu création de la liaison éther-oxyde C-O-C entre le CMPETS et l'IHIC-oxyde.

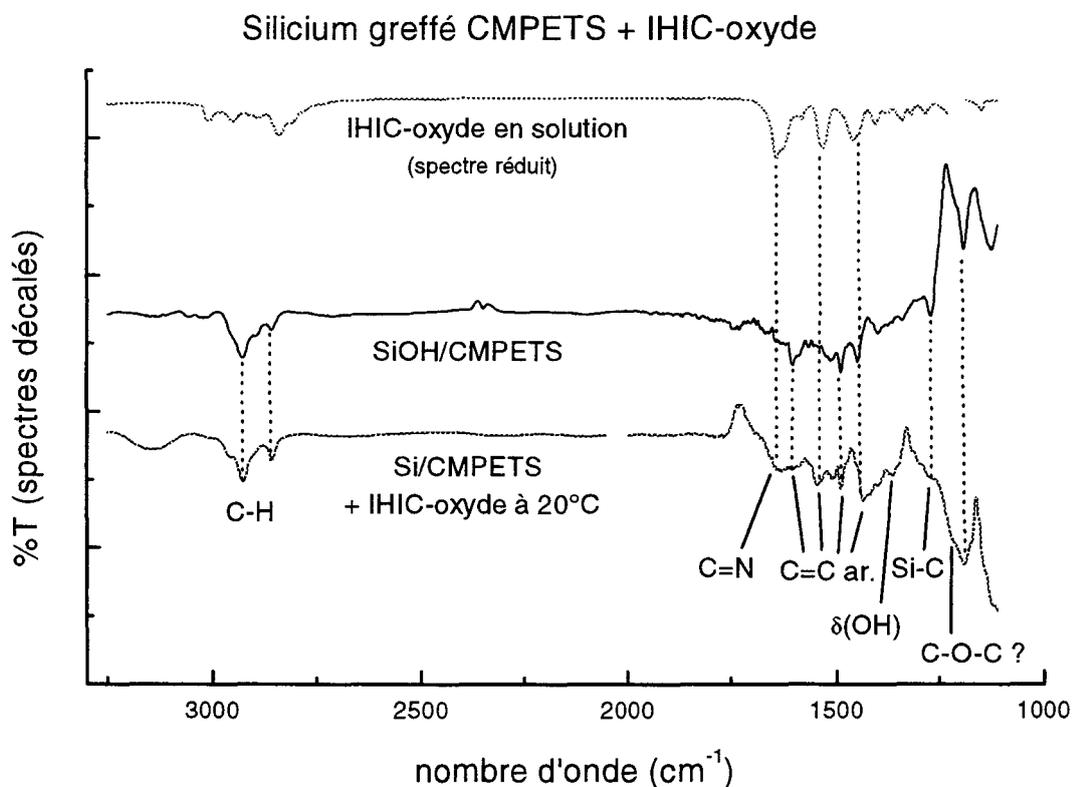


Figure 35 : Spectre FTIR de SiOH/CMPETS/IHIC-oxyde.

Quelques échantillons ATR ont également été réalisés pour l'analyse FTIR à des températures variées (20°C, 50°C et 80°C) mais à une durée fixée de une heure. Les spectres ont été représentés dans la seule zone intéressante, celle des C=N et des C=C aromatiques (cf. figure 36). Qualitativement, ils montrent une augmentation des pics en fonction de la température. Ceci confirme les résultats d'XPS car en prenant les valeurs d'épaisseur obtenues à une durée de une heure sur la figure 31, nous obtenons aussi une augmentation.

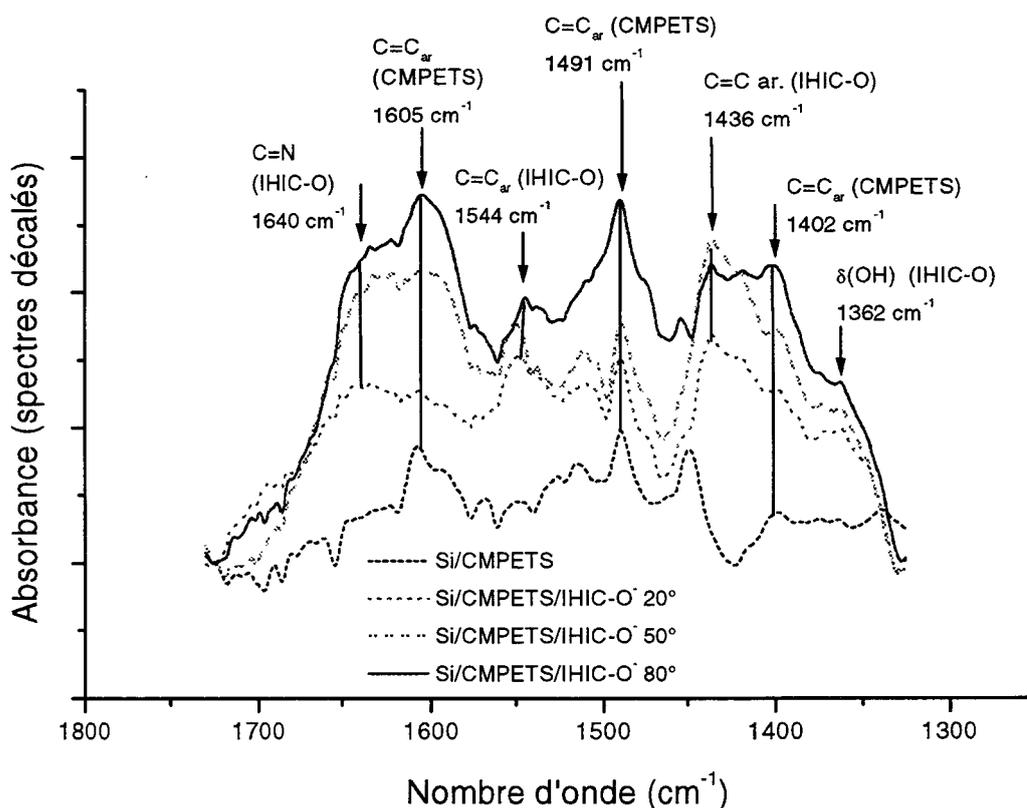


Figure 36 : Spectres FT-IR en ATR de Si/CMPETS/IHIC-oxyde à $T=20,50$ et 80°C .

3.c. Résultats AFM.

La rugosité RMS est élevée et variable, de l'ordre de 0.5 nm. La surface se pollue très rapidement à l'air libre faussant ces mesures ainsi que celles de l'épaisseur réalisées par nano-indentation AFM. Nous ne présentons donc pas ici de résultats de mesure d'épaisseur par nano-indentation car ceux-ci furent peu reproductibles sur ce type de couche. Sur un même échantillon nous avons obtenu des valeurs comprises entre un et plusieurs nanomètres. De plus nous n'étions pas certains de creuser totalement la couche organique à chaque fois car de nombreux passages de la pointe étaient nécessaires, ce qui endommageait trop la pointe pour pouvoir continuer la gravure. Nous pensons qu'au delà d'une certaine épaisseur de matière, la mesure de l'épaisseur par cette technique devient hasardeuse. Ceci montre simplement que l'épaisseur des couches Si/CMPETS/IHIC-oxyde est plus importante que sur Si/CMPETS et que la couche n'est pas homogène sur toute sa surface.

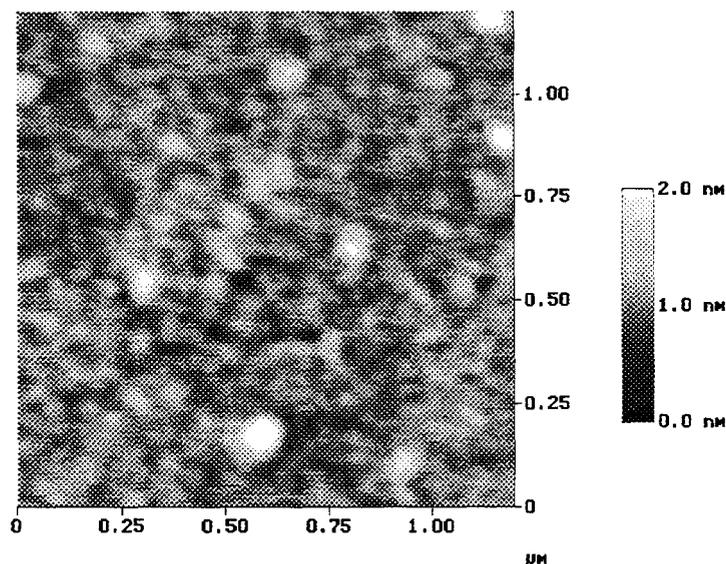


Figure 37 :Image AFM tapping d'une couche greffée Si/CMPETS/IHC-oxyde.

3.d Commentaires et conclusions.

En observant les résultats reportés sur la figure 33 (évolution des rapports N/C et N/Si), nous proposons qu'ils reflètent un comportement décrit par les courbes d'évolution de la figure 38. Ce comportement serait le résultat d'une compétition entre la réaction de greffage prédominante aux temps de réaction faibles et une réaction de « dé-greffage » de la couche organique prédominante aux temps élevés, dont nous discuterons la nature ci-dessous. Tandis que la réaction de greffage fait croître rapidement la courbe jusqu'à une durée critique $d_c(T)$, après $d_c(T)$ la réaction de destruction l'emporte provoquant le passage par un maximum et l'inversion de la courbe. Des trois séries, seule celle à 80°C ne présente pas de maximum à cause du manque de points aux durées faibles. Un ordre de grandeur des $d_c(T)$ peut être estimé : de l'ordre de la dizaine d'heures pour $T=20^\circ\text{C}$, de l'heure pour $T=50^\circ\text{C}$ et de quelques minutes pour $T=80^\circ\text{C}$.

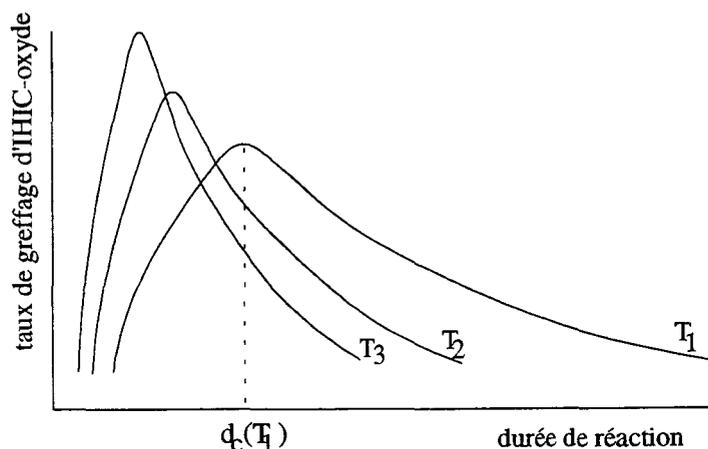


Figure 38 : Modèle proposé d'évolution du taux de greffage d'IHIC-oxyde en fonction de la durée de réaction et à 3 températures $T_1 < T_2 < T_3$.

La figure 31 (évolution de l'épaisseur de couche) montre que l'épaisseur totale reste toujours supérieure à l'épaisseur de la couche de CMPETS (1.4 nm). On peut donc être tenté de croire que seule la couche d'IHIC-oxyde est enlevée bien que rien ne le prouve vraiment. Nous proposons l'explication suivante pour ce phénomène de dé-greffage. L'IHIC-oxyde a été fabriqué par réaction avec du méthylate de sodium en quantité stoechiométriques. Or nous savons que l'IHIC-oxyde n'est pas pur et qu'il contient en quantité non-négligeable du méthylate de sodium qui n'a pas réagi (cf. chapitre III, partie C, §3). Nous pensons que ce méthylate qui est une base forte est responsable du clivage de l'éther, libérant ainsi la molécule de sa liaison de greffage. La littérature confirme cette idée en reportant le clivage du phényl-méthyl-éther en phénol par l'action du méthylate de sodium dans le DMSO après 18 heures de réaction [32,33], conditions semblables aux nôtres.

En conclusion nous sommes parvenu à greffer l'IHIC-oxyde sur Si/CMPETS bien que nous n'ayons pas la preuve absolue du greffage covalent. Le taux de greffage varie en fonction de la durée et de la température mais les meilleures conditions sont difficiles à trouver, le temps jouant en défaveur du greffage. Suivant les conditions on obtient entre une fraction de monocouches et près de 2 monocouches mais probablement avec une grande rugosité à l'interface entre les 2 couches organiques.

F ***Résumé des résultats quantitatifs XPS des différents greffages***

Nous résumons sous la forme d'un tableau les résultats quantitatifs obtenus pour les différents types de greffage. Pour le greffage Si/CMPETS/IHIC-oxyde, nous avons pris les 2 résultats les plus opposés.

Couche organique	I_{Si}^{moyen} mesuré	$I_{SiO_2}^{moyen}$ mesuré	d_{SiO_2} (nm) calcul XPS	d_{org} (nm) calcul XPS	d_{org} (nm) estimée par autres techniques	Épaisseur théorique d'une monocouche	Résultats	I_C^{moyen} mesuré	$N_C/N_{Si} =$ $\frac{I_C/\gamma_C}{I_{Si}/\gamma_{Si}}, \frac{\sigma_{Si}}{\sigma_C}$
SiH/Bromophénol (moyenne 2 mesures)	2940 +/-5	628 +/-10%	0.96 +/-4%	0.7 +/-48%	0→0.7 (STM)	0.8	1 ML max.	1600 +/-5%	0.8 +/-40%
SiH/IHIC-OH (20°C, 10 min ; 1 mesure)	1810 +/-7%	340 +/-12%	0.86 +/-5%	1.7 +/-21%	2	0.8-1	~2 ML	3100 +/-5%	0.8 +/-39%
SiOH/CMPETS (moyenne 3 mesures)	1360 +/-5%	710 +/-10%	1.91 +/-5%	1.4 +/-25%	1.8	0.9	~2 ML	3760 +/-5%	1.1 +/-41%
Si-CMPETS/IHIC-O ⁻ (20°C, 1 heure ; 1 mesure)	960 +/-7%	780 +/-12%	2.55 +/-8%	1.6 +/-29%	>1.8	0.8-1 (IHIC-ox.)	~2 ML CMPETS + qq% IHIC-oxyde	4520 +/-5%	1.2 +/-54%
Si-CMPETS/IHIC-O ⁻ (80°C, 20 min ; 1 mesure)	390 +/-7%	380 +/-12%	2.85 +/-8%	3.2 +/-15%	>1.8	0.8-1 (IHIC-ox.)	~2 ML CMPETS + 2 ML IHIC-oxyde	3900 +/-5%	0.7 +/-49%

N.B. Tous les calculs d'incertitude reportés dans ce tableau ou sur les graphes précédents ont été faits en prenant des incertitudes de mesures sur I_{Si} , I_{SiO_2} , I_C de 7%, 12% et 5% respectivement et une incertitude de 10% sur I_{Si}^∞ .

Tableau 38 : Résumé des résultats quantitatifs.

CONCLUSION

Nous avons mis au point et étudié 2 types de greffage : un greffage direct de l'IHIC-OH sur SiH et un greffage de l'IHIC-oxyde via une couche chlorée silanisée.

En ce qui concerne la première méthode, l'IHIC-OH ne suit pas le comportement d'alcools plus simples tel que le bromophénol, qui se greffe correctement par la liaison Si-O-C et produit moins d'une monocouche complète. Le greffage d'IHIC-OH produit une couche d'épaisseur 1.7 nm équivalente à 2 monocouches avec une cinétique extrêmement rapide (de l'ordre de la minute à température ambiante) mais l'IHIC-OH se transforme au cours du greffage. La modification de la molécule d'IHIC-OH s'explique par une certaine fragilité de la molécule. Dans tous les cas, que ce soit pour le bromophénol ou pour l'IHIC-OH, une réoxydation du silicium se produit, plus importante pour l'IHIC-OH, ce qui rend finalement la méthode moins intéressante. La méthode chimique de greffage n'est pas à remettre en cause pour d'autres alcools mais quelque soit cet alcool, nous pensons qu'il est impossible de s'affranchir de la réoxydation à l'air libre du silicium sous la couche greffée.

La deuxième méthode est plus complexe et se fait en 2 étapes. La première étape est une silanisation sur silicium oxydé terminé SiOH avec une molécule de trichlorosilane fonctionnalisée en chlorure de benzyle qui mène au greffage de 2 monocouches. La deuxième est une réaction de type Williamson de l'IHIC-oxyde sur la couche de couplage pour former un lien éther C-O-C. Ce greffage est activée par la température et l'on obtient presque deux monocouches d'IHIC-oxyde à 80°C. Les durées courtes sont préférables car le greffage entre en compétition avec une réaction inverse (clivage de la liaison éther) plus lente et provoquée par la présence de méthylate de sodium dans le produit. Cette méthode de greffage reste viable malgré les problèmes liés à l'optimisation des conditions expérimentales. La réaction peut sans doute être améliorée si on utilise un produit plus pur.

BIBLIOGRAPHIE

1. P.Nivière, « Cours de Chimie Organique », Eyrolles, Paris (1994)
2. Vollhardt, Schore, « Traité de Chimie Organique », DeBoeck Université, 1995
3. Y. Duvault-Herrera, N. Jaffrezic-Renault, D. Morel, J. Serpinet, J.-L. Duvault, G. Hollinger, *Colloids and Surfaces*, 53 (1991) 169-182
4. G.S.Hsiao, J.A.Virtanen, R.M.Penner, *Applied Physics Letters* 63 (8), 1993, 1119-1121
5. G.S.Higashi, R.S.Becker, Y.J.Chabal, A.J.Becker, *Applied Physics Letters* 58 (15), 1991, 1656-1658
6. G.S.Higashi, Y.J.Chabal, G.W.Trucks, K.Raghavachari, *Applied Physics Letters* 56 (7), 1990, 656-658
7. Y.J.Chabal, G.S.Higashi, K.Raghavachari, V.A.Burrows, *J.Vac.Sci.Technol. A* 7 (3), may/june 1989, 2104-2109
8. H.Bender, S.Verhaverbeke, M.M.Heyns, *J.Electrochem. Soc.*, vol. 141, n°11, 1994
9. W.Kern, *J.Electrochem. Soc.*, vol. 137, n°6, june 1990
10. H.Ubara, T.Imura, A.Hiraki, *Solid State Communications* 50, 673 (1984)
11. Yeh, Chen, Lin, *J.Vac.Sci.Technol. B* 14 (1), 1996, 171-173
12. D.Gräf, M.Grundner, R.Schulz, *J.Vac.Sci.Technol A* 7 (3), 1989, 808-813
13. P.Allongue, V.Kieling, H.Gerischer, *J.Phys.Chem.* 1995, 99, 9472-9478
14. S.Watanabe, N.Nakayama, T.Ito, *Appl.Phys.Lett.* 59 (12), 1991, 1458-1460
15. P.Nicolas, Rapport de stage de DEA Sciences des Matériaux, I.E.M.N. - Université des Sciences et Technologies de Lille, 1997
16. S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, A. K. Kakkar, D. S. Allan, T. J. Marks, Z. Xu, T. Zhang, W. Lin, G. K. Wong, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 6958-6960
17. C.M.Yam, A.K.Kakkar, *J.Chem.Soc., Chem. Comm.*, 1995, 907-909
18. S. Paulson, K. Moris, B. P. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1615-1617
19. A.N.Parikh, D.Allara, I.Ben Azouz, F.Rondelez, *J.Phys.Chem.*, 1994, 98, 7577-7590
20. « An Introduction to Ultrathin Organic Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly », A.Ulman Ed., Academic Press San Diego, 1991
21. R.Banga, J.Yarwood, A.M.Morgan, *Langmuir* 11, 618 (1995)
22. R.Maoz, J.Sagiv, *J. Colloid Inter. Sci.* 100, 465 (1984)

23. E. Grushka, R. P. W. Scott, *Analytical Chemistry*, vol.45, No. 9, août 1973
24. W.Parr, K.Grohmann, *Tetrahedron Letters* n°28, 2633-2636, 1971
25. D. Li, B. I. Swanson, J. M. Robinson, M. A. Hoffbauer, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6975-6980
26. D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7389-7390
27. J.B.Brzoska, I.Ben Azouz, F.Rondelez, *Langmuir* 10, 4367 (1994)
28. J.March, « Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure », 4th ed., Wiley, 1992
29. N. Trongh-Anh , « Synthèse Organique », Editions de l'Ecole Polytechnique
30. « Encyclopedia of reagents for organic synthesis », Vol. 1, p320, A.Paquette Ed.
31. S.Lopez, H.M.Dunlop, M.Benmalek, G.Tourillon, M.-S. Wong, W.D.Sproul, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 25, 827-835 (1997)
32. M.V.Bhatt, S.U.Kulkarni, « Cleavage of ethers », review, *Synthesis*, 1983, p263
33. J.A.Zoltewicz, A.A.Sale, *J.Org.Chem.* 35, 3462 (1970)

CHAPITRE V

Nanostructures moléculaires

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous rapportons des expériences de fabrication de nanostructures avec les molécules d'IHIC et d'IHIC-OH (ou -oxyde) à l'aide de la microscopie à champ proche (SPM). Ces expériences ont été menées dans le but d'aboutir à terme à la réalisation de nanofils organiques et à des expériences de mesures électriques sur ces nanofils. Ce travail présente les diverses approches que nous avons pu faire sur ce sujet.

Nous avons tout d'abord réussi à obtenir des nano-agrégats auto-assemblés d'IHIC sur substrat de graphite pyrolytique (HOPG) par une méthode consistant à déposer par voie liquide les molécules en solution par simple évaporation du solvant. Cette méthode qui a l'avantage de la simplicité et de la rapidité a des inconvénients majeurs : les molécules sont simplement adsorbées ; il ne s'agit pas d'un greffage covalent. D'autre part, la morphologie des agrégats résultant de l'auto-organisation des molécules est difficilement contrôlable. Il en est de même pour l'endroit exact où les molécules se déposent qui comporte une grande part d'aléatoire. Les images STM sont présentées et discutées dans la partie A. Mise à part cette méthode « passive » d'obtention de nanostructures, deux méthodes « actives » ont été envisagées pour réaliser des nanostructures moléculaires avec l'IHIC-OH (ou -oxyde). Elles font l'objet des parties B et C de ce chapitre. Elles se basent toutes deux sur le principe du greffage covalent tel qu'il a été étudié au chapitre IV, mais la façon d'obtenir les nanostructures est tout à fait différente dans les deux cas. Dans le premier il s'agit de réaliser préalablement au greffage des nano-traits d'oxyde sur SiH par AFM ou STM par une méthode connue d'oxydation sous la pointe induite par polarisation pointe/substrat [1]. On espère ensuite utiliser les terminaisons Si-OH qui seraient présentes sur les nano-traits pour y greffer le CMPETS et l'IHIC-oxyde. Dans le second cas, c'est d'abord le greffage pleine surface qui est réalisé (soit SiOH/CMPETS/IHIC-oxyde, soit SiH/IHIC-OH) puis on vient enlever localement de la matière greffée grâce à l'action mécanique de la pointe AFM (nano-indentation).

A. Observations par STM de nano-dépôts d'IHIC obtenus par évaporation du solvant.

La technique de dépôt est très simple : il suffit de tremper le substrat (à la manière de la technique de Langmuir Blodgett [2]) dans la solution d'IHIC pendant quelques secondes, de le retirer et de laisser s'évaporer le solvant. Les deux techniques n'ont cependant rien à voir du point de vue du phénomène physique. A la grande différence de la technique LB, la molécule d'IHIC, qui n'est pas une molécule amphiphile, ne se situe pas à l'interface liquide/air mais est plutôt répartie dans la solution. Dans la technique LB la molécule amphiphile est déjà auto-assemblée en film monomoléculaire à l'interface liquide/air et l'opération de trempage du substrat est simplement une opération de transfert du film sur le substrat. De plus l'eau qui est le solvant utilisé dans la technique LB ne reste pas sur le substrat (autophobie) et il n'y a donc pas d'étape d'évaporation du solvant. Pour notre technique par contre c'est l'évaporation du solvant qui est le moteur de l'auto-organisation de l'IHIC.

Le solvant, la concentration d'IHIC, la température de la solution, la durée d'immersion sont des paramètres avec lesquels on peut jouer. On choisit un solvant de l'IHIC qui soit assez volatil pour s'évaporer en moins de quelques minutes. Le solvant tout indiqué est le chloroforme qui s'évapore en quelques secondes et c'est avec lui que les observations exposées ci-dessous ont été faites. Le méthanol et l'éthanol ont été utilisés aussi, mais sans succès. La durée d'immersion ne nous a pas paru être un paramètre significatif. La température de la solution qui doit influencer sur la vitesse d'évaporation n'a pas été variée. Une variante de la méthode a également été testée : elle consiste à déposer une goutte de la solution sur le substrat puis de laisser la goutte s'évaporer. Dans ce cas la durée d'évaporation est plus grande et à concentration égale, plus de molécules sont déposées, ce qui explique que les observations de nano-agrégats d'IHIC qui vont suivre n'ont été faites qu'avec la première méthode.

Nous avons utilisé comme substrat le graphite pyrolytique fortement orienté (HOPG). C'est un substrat qui présente de multiples avantages pour faire des observations de molécules

organiques par STM ou AFM. Il est largement employé dans la littérature [3]. Il présente une grande planéité atomique que lui confère sa structure en feuillets. De nombreuses marches atomiques sont présentes. L'HOPG est l'une des rares surfaces sur laquelle on peut observer la résolution atomique en STM à l'air libre (cf. figure 1 et chapitre II, partie A, §2). De plus, elle est stable et se clive facilement. Elle présente cependant une grande variété d'artefacts observables en STM [4-8]. Nous avons également réalisé des essais avec des surfaces de silicium et d'or.

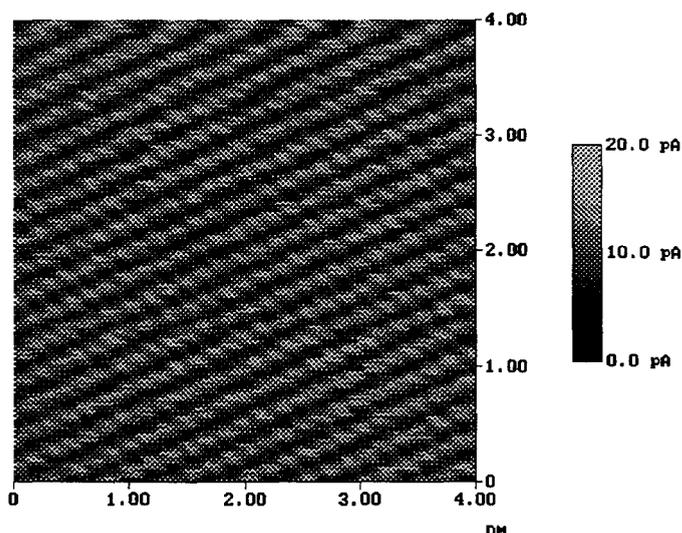


Figure 1 : Image STM du graphite HOPG : résolution atomique.

1. Observations par STM de nano-dépôts d'IHIC sur HOPG.

Les observations suivantes ont été obtenues à des concentrations en IHIC de l'ordre de 10^{-3} mol/l. À des concentrations plus élevées que 10^{-2} mol/l nous commençons à avoir des microcristallites. Comme ceux-ci sont épais et isolants, nous ne pouvons les observer qu'en AFM (cf. §2). Le STM à l'air libre a une très bonne résolution mais il permet d'observer seulement des dépôts d'épaisseur moléculaire car l'IHIC est isolant. Nous avons utilisé une tête de marque Digital Instruments (type molecular imaging) spécialement conçue pour l'observation de dépôts isolants ou semi-isolants. Elle permet en effet de travailler à des courants tunnel très faibles de l'ordre de quelques picoampères. Les conditions d'observation typiques furent les suivantes : tension surface/pointe de 20 mV, courant tunnel de 20 pA, pointes Pt/Ir (90/10) coupées mécaniquement. Les images ont été réalisées en mode hauteur

(courant constant) mais nous présentons les images représentant le signal d'erreur sur le courant qui sont beaucoup plus contrastées. Les images en signal de hauteur sont similaires mais les structures sont moins faciles à voir. Les échelles en z n'ont pas été indiquées sur les images car en mode erreur-courant, elles sont sans signification physique.

1.a. Observations n°1.

La figure 2 représente une chaîne de nano-agrégats auto-organisés. La distance entre chaque agrégat est de 16 ± 1 nm. Chaque agrégat est constitué de 6 ou 7 molécules en moyenne. La distance entre deux molécules varie entre 1.5 et 4 nm. Sur la figure 3 nous avons utilisé le STM en mode courant, c'est à dire en boucle ouverte à distance pointe/échantillon constante et montrons une coupe passant sur deux molécules. Nous constatons un pic de courant négatif lorsque la pointe passe au dessus d'une molécule, ce qui montre le caractère isolant de l'IHIC. Enfin nous estimons l'ordre de grandeur de la taille de la molécule à 1 nm, ce qui est cohérent avec sa taille réelle. Nous expliquons l'alignement de ces molécules par la présence sous-jacente d'un défaut linéaire du substrat mais comme celui-ci n'est pas visible à l'image, il est probable qu'il s'agisse d'un défaut enterré résultant en une légère dislocation en surface.

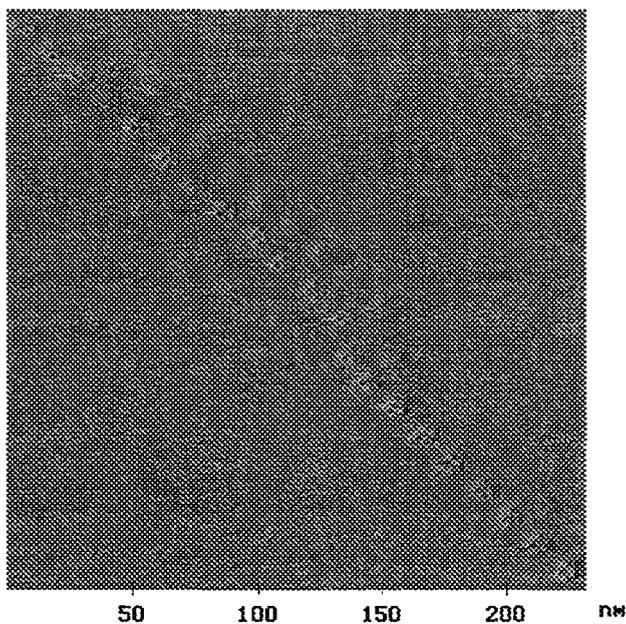


Figure 2 : Chaîne de nano-agrégats d'IHIC sur HOPG en STM (mode erreur courant).

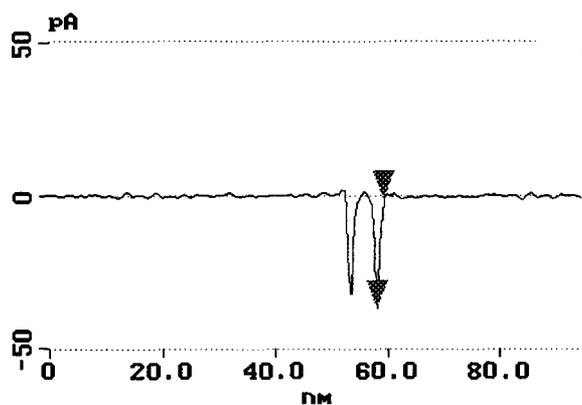


Figure 3 : Passage de la pointe sur une molécule en mode courant.

1.b. Observations n°2.

La figure 4 montre une autre morphologie d'auto-assemblage. Cette fois nous observons un arrangement bi-dimensionnel mal ordonné de molécules mais encore une fois avec un axe privilégié qui peut encore avoir pour origine le type de défaut linéaire décrit ci-dessus. Suivant cet axe principal la distance entre chaque molécule est de 1.95 nm tandis que suivant l'axe perpendiculaire la distance se situe plutôt entre 1 et 1.6 nm. Cet arrangement plus compact et plus irrégulier que la première observation semble être un état intermédiaire entre une chaîne de molécules et un réseau 2D compact. Nous pouvons noter sur le zoom de droite la présence du réseau hexagonal habituel du graphite avec son paramètre de maille de 0.25 nm prouvant que la pointe permet d'obtenir une bonne résolution.

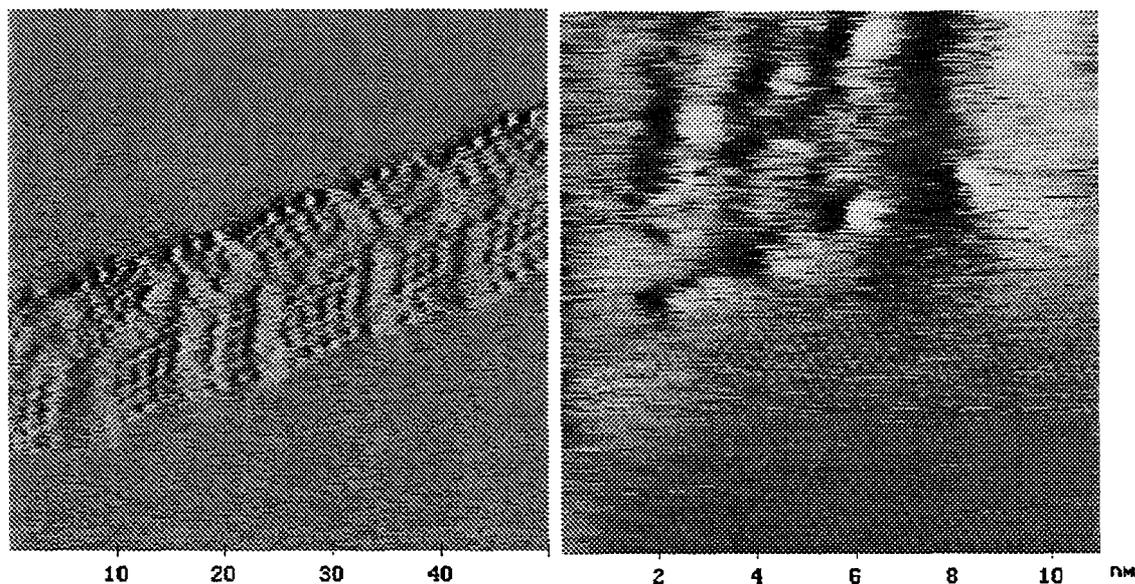


Figure 4 :Arrangement 2D d'IHIC sur HOPG en STM (erreur courant).

Et zoom montrant aussi la résolution atomique sur le graphite.

1.c. Observations n°3.

La figure 5 montre des molécules d'IHIC alignées dans un défaut linéaire ressemblant à une tranchée parcourant la surface de graphite. Deux coupes, l'une passant à un endroit de la tranchée où il n'y a pas de molécules et l'autre passant sur des molécules montre une profondeur de tranchée de ~ 2.5 nm et une hauteur apparente de la molécule de 1 nm.

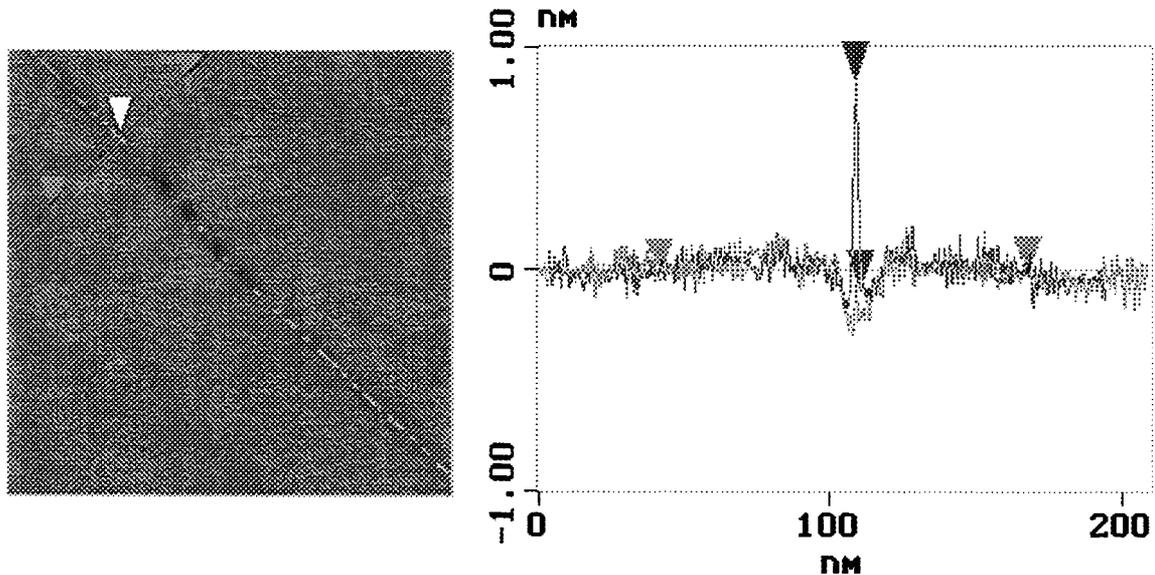


Figure 5 : Alignement de molécules d'IHIC dans une tranchée sur HOPG en STM (mode hauteur).

1.d. Observations d'artefacts : Phénomène de Moiré.

Sur la figure 6 nous montrons un réseau hexagonal localisé très régulier de paramètre de maille 8.8 nm. D'autres observations identiques non-présentées ici ont été faites, avec à chaque fois un paramètre de maille différent (par exemple 12.5 nm).

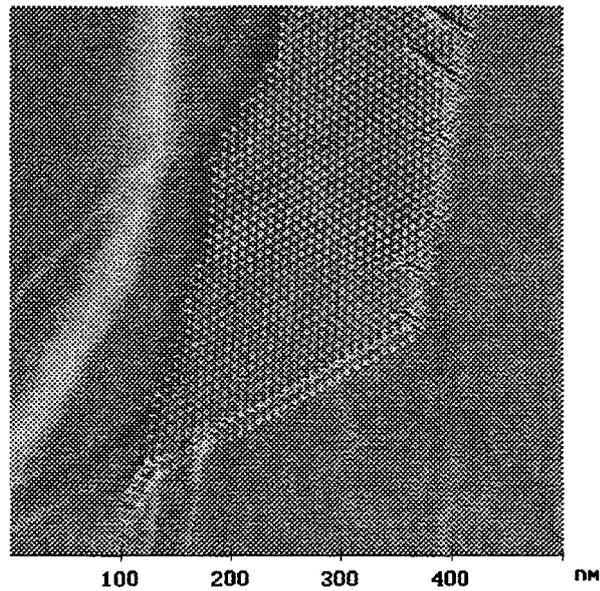


Figure 6 : Réseau hexagonal régulier observé sur HOPG par STM (mode erreur courant).

Cette structure n'est pas faite de molécules d'IHIC. Il s'agit en fait d'un artefact que l'on rencontre parfois sur HOPG ou autres surfaces cristallines : le phénomène de « moiré » [5-8]. En réalité il n'y a pas de matière à cet endroit car c'est un phénomène purement électronique. Il résulte d'un léger défaut d'orientation des 2 derniers feuillets d'une cristallite de graphite d'un angle θ l'un par rapport à l'autre ou d'une légère différence de paramètre de maille entre ces 2 feuillets. C'est la première possibilité qui est illustrée sur la figure 7. Sur cette figure nous avons utilisé une structure hexagonale compacte pour représenter les feuillets de graphite mais le même résultat serait obtenu avec la structure réelle du graphite.

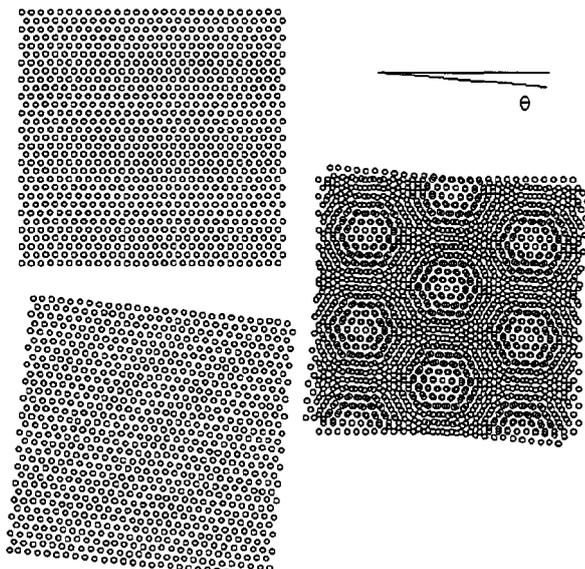


Figure 7 : Obtention du phénomène de Moiré par superposition de 2 feuillets de graphite.

On obtient une sur-structure hexagonale appelée réseau Moiré qui apparaît très bien en STM car la densité électronique est beaucoup plus grande aux endroits où 2 atomes de carbones se situent l'un juste au dessus de l'autre (cf. chapitre II, partie A, §2). Le paramètre de maille D de ce réseau hexagonal dépend de l'angle θ et varie entre un et quelques dizaines de nanomètres, alors que le paramètre de maille du graphite d est de 0.25 nm. Il y a une relation liant D , d et θ [9]:

$$D = \frac{d}{2 \sin(\theta/2)}$$

Le réseau Moiré est donc caractérisé par une symétrie hexagonale très régulière, un paramètre de maille varié de l'ordre de quelques nanomètres, et expérimentalement il est aussi caractérisé par des bords plus « élevés » qu'à l'intérieur du réseau, ce qui est explicable par l'effet électronique dû au joint de grain avec un autre cristallite. Toutes ces caractéristiques se retrouvent dans nos observations. Le fait que nous ayons observé plusieurs images avec des paramètres de maille différents est une preuve indubitable du Moiré (notamment $D=8.8$ et 12.5 nm ce qui correspond respectivement à $\theta = 1.6$ et 1.15°). Sur la figure 6 nous pouvons observer le prolongement du réseau Moiré par un « collier » de paramètre 12 nm supérieur au paramètre 8.8 nm du réseau. Nous pensons qu'il reflète le joint de grain entre 2 cristallites par un phénomène similaire au Moiré qui serait localisé sur ce joint de grain. Des défauts cassant la régularité de la symétrie hexagonale sont observés près des bords de la structure. Ils peuvent être attribués à des dislocations sous-jacentes.

Suite à ces constatations nous avons remis en question la validité des conclusions faites sur les 3 observations de nanostructures de molécules d'IHIC. D'abord nous pouvons difficilement imaginer que les arrangements 2D (cf. figure 4) puissent être du Moiré car elles ne possèdent pas la régularité nécessaire. D'autre part la distance intermoléculaire observée de l'ordre du nanomètre impliquerait un angle θ de désorientation d'environ 11° peu probable car beaucoup plus important que celui habituellement rencontré. Les observations d'alignement de molécules dans un défaut de type tranchée (cf. figure 5) ne peuvent non plus être rapprochées de l'alignement en collier observé dans le prolongement du réseau Moiré. Enfin, quant à l'observation de chaînes de molécules (cf. figure 2), la distance entre agrégats peut être comparée aux paramètres du Moiré (environ 10 nm pour le moiré contre 16 nm pour les

agrégats) mais la morphologie de l'agrégat lui-même avec ses 6 ou 7 molécules n'a jamais été observée sur HOPG. Nous pensons donc que les 3 types d'observations sont bien des molécules d'IHIC.

1.e. Calculs théoriques et discussion.

On pouvait attendre comme résultat de cette technique de dépôt une répartition au hasard des molécules sur le substrat. Expérimentalement on constate en fait que les molécules d'IHIC ne s'accrochent pas sur une portion de surface de graphite parfaite, ce qui signifie que l'énergie d'interaction entre l'IHIC et le graphite est très faible. Mais la surface n'est jamais totalement exempte de défauts tels que les marches atomiques sur lesquelles les molécules peuvent s'agglomérer préférentiellement. La morphologie de ces nanostructures (agrégats, alignements, arrangements 2D) est déterminée par les interactions molécule/molécule et molécule/substrat de type Van der Waals et elle dépend des défauts du substrat. Nous n'avons pas d'éléments provenant de la littérature disant si on a également auto-organisation pour tout couple molécule/substrat donné. Hormis l'HOPG nous avons tenté d'observer des dépôts d'IHIC sur substrat de silicium 100 ou 111 et sur de l'or (111), mais sans succès. Sur l'or nous n'observons aucun dépôt, malgré la grande quantité de marches atomiques. Nous pensons que les interactions IHIC/or sont plus faibles que les interactions IHIC/HOPG.

Afin d'expliquer la formation de nano-agrégats d'IHIC nous avons évalué la stabilité de diverses conformations IHIC/substrat par des calculs réalisés par ordinateur avec le logiciel Discover BIOSYM (collaboration avec A.Devos). L'énergie du système a été calculée grâce à un modèle de champ de force prenant en compte les interactions de Van der Waals et électrostatiques par la formule suivante :

$$E = \sum_{i,j} \left(\frac{A_{i,j}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{i,j}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \right)$$

où i et j représentent les atomes de 2 molécules, r_{ij} la distance entre les atomes i et j , q_i et q_j leur charge, enfin A_{ij} et B_{ij} des coefficients donnés pour chaque liaison chimique (C-C, C-H et C-N) fournis par le logiciel. Dans les calculs le graphite est considéré comme une surface plane exempte de défauts.

Ce modèle a d'abord été testé sur des molécules de C_{60} en interaction avec le graphite car les résultats expérimentaux de ce système sont connus. Nous trouvons bien un réseau hexagonal avec une distance de 1.03 nm entre 2 molécules, à comparer à la valeur de 1.0 nm habituellement trouvée dans la littérature [10].

Ensuite, nous sommes passés à une seule molécule d'IHIC en interaction avec le graphite. Nous trouvons que la molécule peut se trouver a priori dans 2 positions différentes : une position horizontale où le grand axe de l'IHIC est parallèle au plan de graphite et une position verticale où cet axe est perpendiculaire à la surface. L'énergie de la position horizontale étant 3 fois plus faible que la seconde, elle est la plus stable. Dans cette position un des 3 cycles benzénique se trouve approximativement parallèle à la surface.

Puis nous avons traité le cas de plusieurs molécules. Ce problème beaucoup plus complexe ne permet pas d'aboutir à une seule configuration stable. Néanmoins nous obtenons plusieurs informations : nous trouvons d'abord que deux IHICs déposés sur la surface ne peuvent optimiser leurs interactions molécule/molécule comme c'est le cas dans un cristal d'IHIC. La conformation obtenue est donc moins stable que dans le cristal. Malgré cela nous pouvons construire un agrégat stable de 5 molécules. Au delà, nous ne pouvons continuer à ajouter des molécules, ce qui rend impossible la constitution d'un réseau 2D infini. Dans cet agrégat de 5 molécules la distance intermoléculaire trouvée vaut 1.2 nm. Ce résultat théorique se rapproche beaucoup de la première observation décrite. Expérimentalement le nombre de molécules dans l'agrégat et la distance intermoléculaires sont plus élevées mais qualitativement l'accord est bon.

Le cas de l'arrangement de molécules en position verticale a aussi été étudié. Dans ce cas les interactions molécule/molécule sont largement plus grandes que les interactions molécule/substrat. La configuration ne dépend alors que des molécules elles-mêmes. Il est alors possible de construire un réseau hexagonal régulier s'étendant à l'infini avec une distance intermoléculaire de 0.86 nm. Cette configuration a la même stabilité que la précédente (même énergie par molécule). Elle ne peut par contre être rapprochée d'aucune de nos observations expérimentales. Nous notons à ce propos que les réseaux de Moiré ont des paramètres de maille très différents.

2. Observations par AFM de microcristallites d'IHIC sur HOPG et Silicium.

A des fortes concentrations en IHIC la technique trempage/séchage ou la technique de dépôt d'une goutte sur le substrat mène à l'apparition de cristallites d'IHIC, que ce soit sur HOPG ou sur silicium. Ces cristaux sont visibles à la loupe binoculaire et ont été imagés par AFM en mode tapping (cf. figure 8). Ils ont la forme d'aiguilles (bâtonnets) de section triangulaire avec des angles caractéristiques (60° , 120°). Ils se répartissent au hasard sur la surface à raison de quelques cristallites par μm^2 et s'interpénètrent.

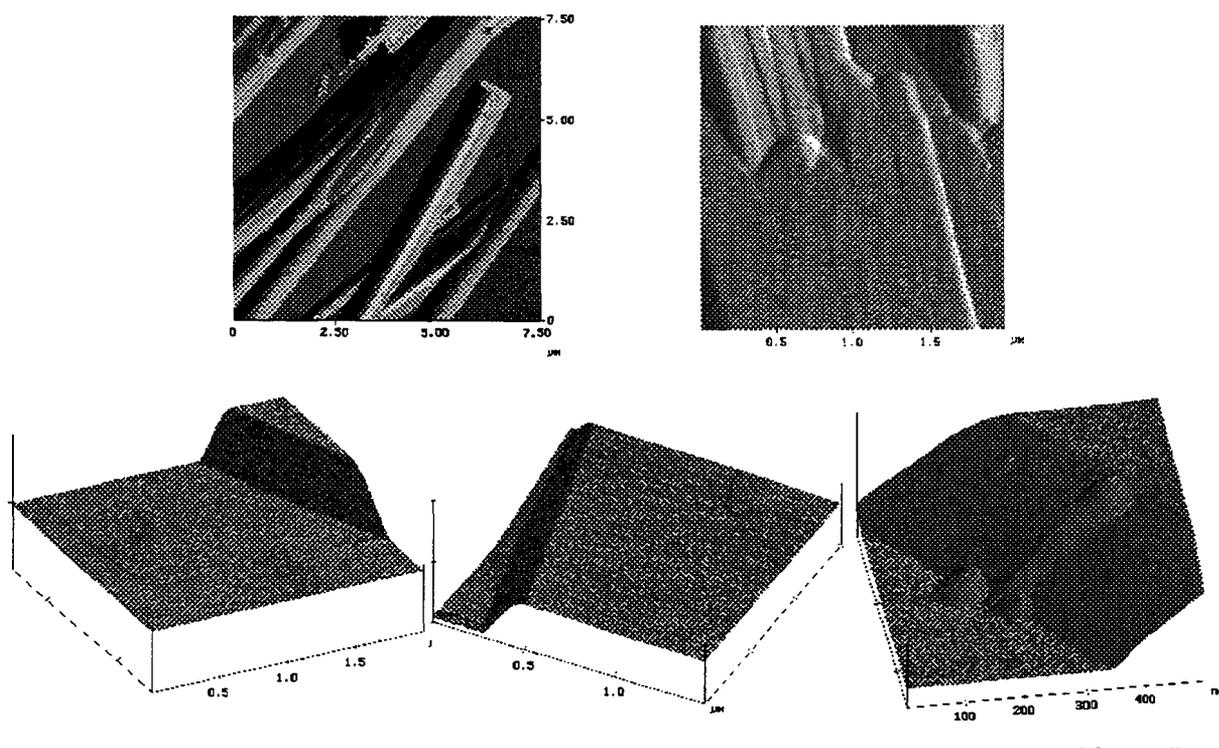


Figure 8 : Microcristallites d'IHIC sur HOPG en AFM.

Haut : Cristallites en forme de bâtonnets (faible densité et forte densité).

Bas : Cristallites plats – Vues du bord de cristallite.

A certains endroits on peut observer le stade initial de la formation d'une cristallite. Sur la figure 9 on observe la présence en bord de marches atomiques d'un grand nombre de gros agrégats d'IHIC. Tout d'abord cette image montre bien que les positions les plus stables des molécules d'IHIC sont les marches atomiques et que les molécules ont tendance à s'agglomérer. Ensuite en réalisant des coupes dans ces images nous constatons que ces agrégats ont une courbure sphérique. Il s'agit d'agrégats amorphes qui sont les germes de la

croissance cristalline. La formation d'une cristallite commence par la coalescence de ces gros agrégats. Des facettes cristallines commencent à apparaître lorsqu'une grande quantité de matière est déposée. Ces résultats montrent que la molécule d'IHIC trouve peu de points de nucléation sur la surface, ce qui signifie que l'IHIC interagit peu avec la surface. Le phénomène de croissance cristalline l'emporte sur le phénomène de nucléation.

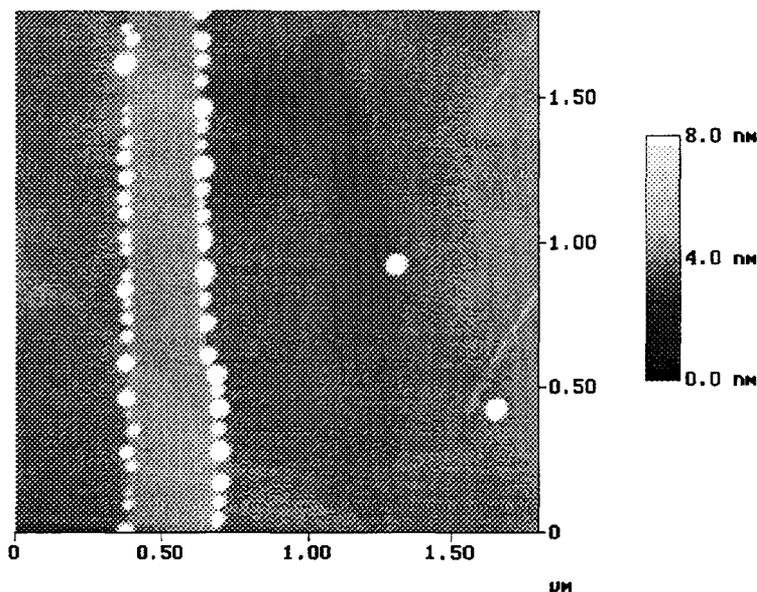


Figure 9 : Gros agrégats d'IHIC sur HOPG en AFM.

3. Conclusions.

Tous ces résultats montrent clairement que la molécule d'IHIC interagit très faiblement avec les substrats utilisés. Elle a plus tendance à se stabiliser en s'agréant et en se calant sur des défauts. Les expériences le montrent : les molécules font tout pour s'agréer en cristaux. Cette méthode n'est donc appropriée pour faire des nanofils d'IHIC que si l'on parvient à fabriquer le bon type de défaut surfacique linéaire sur lesquels les molécules d'IHIC voudront bien systématiquement s'accrocher.

Le comportement des molécules d'IHIC diffère beaucoup de celui d'un certain nombre de molécules rapportées dans la littérature qui forment des monocouches très ordonnées [3]. Ces molécules ont toutes en commun une structure proche de la bi-dimensionnalité ou de la mono-dimensionnalité qui leur permet des interactions entre un maximum de leurs atomes et la surface. Au contraire, la molécule d'IHIC qui ne s'inscrit pas dans un plan et qui ressemble plus à une boule ne peut interagir avec la surface qu'avec quelques uns de ses atomes. En

rencontrant un défaut tel qu'une marche, elle multiplie ses interactions avec la surface et acquiert une énergie d'interaction suffisante pour se stabiliser.

B. Greffage sur des nano-traits d'oxyde de silicium.

1. Réalisation de nano-traits d'oxyde sur silicium hydrogéné SiH.

Des traits d'oxyde peuvent être obtenus en balayant une pointe conductrice sur une surface SiH (silicium de type p) polarisée avec une tension positive de quelques volts par rapport à la pointe ($V_{\text{SiH}} - V_{\text{pointe}} = 1.5 \text{ V}$ minimum) [1,11-15]. Le processus chimique est une oxydation par anodisation (SiH mis à un potentiel positif) induite par le champ électrique et mettant en jeu l'oxygène de l'air comme agent oxydant [1,11-15]. Cela peut être réalisé en STM en AFM contact ou en AFM tapping [1]. En AFM contact il est nécessaire de recouvrir la pointe en nitrure de silicium isolant par une fine couche métallique. En mode tapping par contre la pointe qui est en silicium ne nécessite aucune modification. C'est le mode que nous avons utilisé.

Le SiH est préparé suivant une méthode habituelle : nettoyage avec acide sulfochromique, rinçage eau DI, passivation avec HF pur ou dilué pendant une minute et rinçage (cf. chapitre IV). Après avoir choisi un endroit plat et exempt de pollutions, 8 traits de $1 \mu\text{m}$ de long et distants de 100 nm sont réalisés grâce à un programme automatique. Ils ont été faits à des tensions allant de 1.5 à 12V avec un pas de +1.5V à chaque trait, à une vitesse de $1 \mu\text{m/s}$ et avec deux passages de la pointe à chaque trait. Le point de fonctionnement (« setpoint ») d'imagerie reste constant à environ 2V, ce qui signifie que durant tout le processus la distance pointe/surface reste constante. La figure 10 montre le résultat obtenu. La largeur des traits varie de 10 nm pour le premier trait observable réalisé à 4.5V jusque 30 nm pour le trait réalisé à 12V.

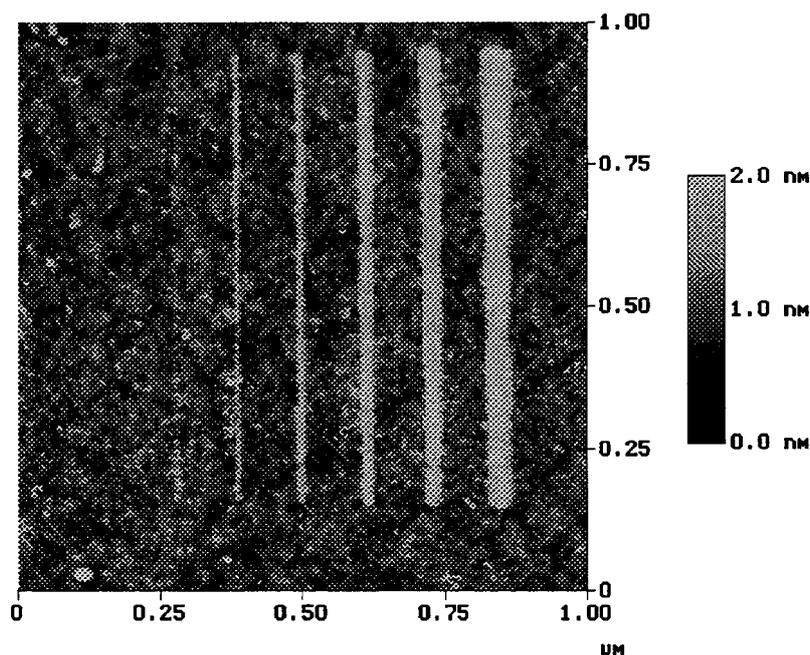


Figure 10 : Nano-traits d'oxyde réalisés par AFM tapping sur SiH.

2. Greffage du CMPETS sur les nano-traits par silanisation.

Le silicium ainsi lithographié est plongé dans le bain de silanisation dans les conditions décrites au chapitre IV (concentration 0.1% vol. solvant hexane/ CCl_4 , température 5°C , durée 2h), suivies de plusieurs rinçages dans le chloroforme avec 5 minutes d'ultrasons.

Après cette étape nous constatons très peu de changement mais juste une apparente diminution de la hauteur des traits (cf. figure 11). En fait cela est dû à une légère augmentation de la rugosité de fond de l'image à cause de la pollution apportée lors de la silanisation. Nous rappelons que les molécules ne peuvent se greffer sur le SiH et qu'il ne peut donc s'agir d'une couche greffée. L'amplitude pic à pic de cette pollution peut être estimée à 2 nm contre 0.7 nm avant la silanisation. Or la diminution de la hauteur des pics est de 0.44 nm en moyenne (cf. table 12). Cette valeur correspond bien à peu près à l'erreur due à l'augmentation de la rugosité de fond qui vaut $(2-0.7)/2 = 0.65$ nm. Deux essais ont été réalisés et mènent au même résultat. Pour plus de certitude nous avons fait un échantillon à blanc c'est à dire en lui faisant subir le même processus mais en omettant l'ajout du CMPETS dans le bain de silanisation. Le résultat est sensiblement identique avec cependant une pollution un peu inférieure.

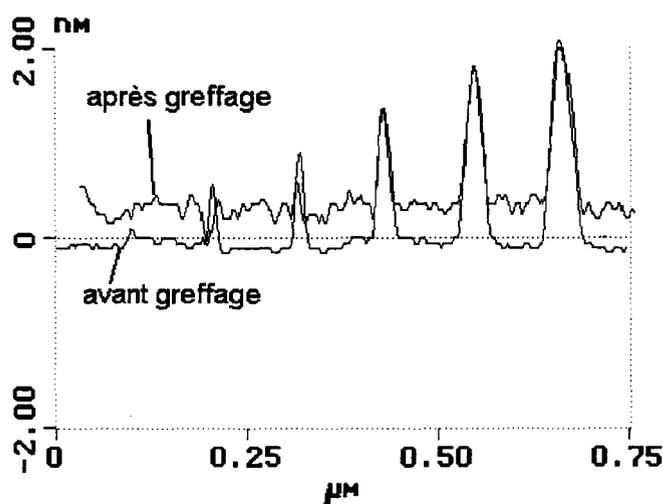


Figure 11 : Superposition des coupes des images AFM de nano-traits avant et après silanisation.

Hauteur H avant greffage (nm)	0.19	0.67	1.05	1.43	1.82	2.15	
Hauteur H après greffage (nm)	~0	~0	0.29	1.05	1.48	1.86	
ΔH (nm)	-0.19	-0.67	-0.76	-0.38	-0.34	-0.31	Moyenne -0.44 nm

Table 12 : Mesures de hauteurs des nano-traits.

Nous ne possédons aucune information sur la nature chimique de l'oxyde de silicium formée par anodisation assisté par champ électrique. Il est inutile d'utiliser une quelconque technique spectroscopique pour sonder une quantité aussi faible de matière (de l'ordre de $10^{-4} \mu\text{m}^3$). La mesure de l'épaisseur des traits avant et après greffage était notre seul outil.

3. Conclusions.

En conclusion, étant donné qu'on ne constate aucune véritable modification de la hauteur des nano-traits d'oxyde, nous ne parvenons donc pas à greffer le CMPETS sur cet oxyde. Nous proposons comme explication que le type d'oxyde que l'on fabrique par nano-oxydation comporte peu de terminaisons SiOH nécessaires au greffage.

C. Nano-indentation par AFM de couches greffées.

Cette méthode consiste, rappelons-le à réaliser tout d'abord des couches greffées « pleine surface » par les procédés exposés au chapitre IV puis à enlever localement de la matière greffée par nano-indentation grâce à la pointe de l'AFM (en mode tapping ou en mode contact). Cette technique récemment exploitée dans la littérature [16,17] a pu être appelée « nano-shaving » [17] ou encore « nano-grattage ». Ici nous l'appellerons gravure. Au delà de la réalisation de nanostructures, cette technique permet d'estimer l'épaisseur des couches organiques, ce qui a été exploité au chapitre IV.

Avant d'exposer la technique notons que nous avons également essayé de faire de la nanolithographie par polarisation pointe/surface (sans application d'une force) sur des échantillons greffés SiOH/CMPETS. Tous les essais se sont révélés négatifs, pour des tensions allant de -12 à $+12V$ et des vitesses d'écriture de 0.05 à $0.5 \mu\text{m/s}$. En effet, aucune modification n'est constatée à des valeurs de tensions moyennes ou faibles et à des tensions élevées un dépôt très important de pollutions se forme, empêchant toute étude.

1. Mise au point de la gravure.

Pour graver les couches organiques en mode tapping notre méthode est d'augmenter l'amplitude A_0 d'oscillation forcée du levier lorsqu'il n'est pas au contact, amplitude qui est réglée grâce au paramètre Drive Amplitude (DrA) sur le microscope (cf. chapitre II, partie A, §1). Lorsqu'on ne fait que de l'imagerie DrA est habituellement réglée avant l'engagement sur la surface à une valeur DrA_0 telle que l'amplitude A_0 ait une valeur de 40 nm environ. Pour faire l'image, la pointe s'engage jusqu'à ce que le « setpoint » soit atteint. Ce dernier détermine l'amplitude de travail A_t (environ 70% de A_0). Comme le montre la figure 13, pour graver, on reste à la même valeur de « setpoint », donc à la même valeur de A_t , mais c'est DrA_0 qui est porté à une valeur DrA_0^g au moins 10 fois plus grande. Cela a pour effet de porter l'amplitude A_0 à une valeur A_0^g plus élevée, et donc d'augmenter la force d'appui de la pointe sur la

surface. Sous la pression, les molécules sont arrachées de la surface. Après gravure le paramètre DrA est ramenée à sa valeur initiale pour acquérir une image de la zone gravée.

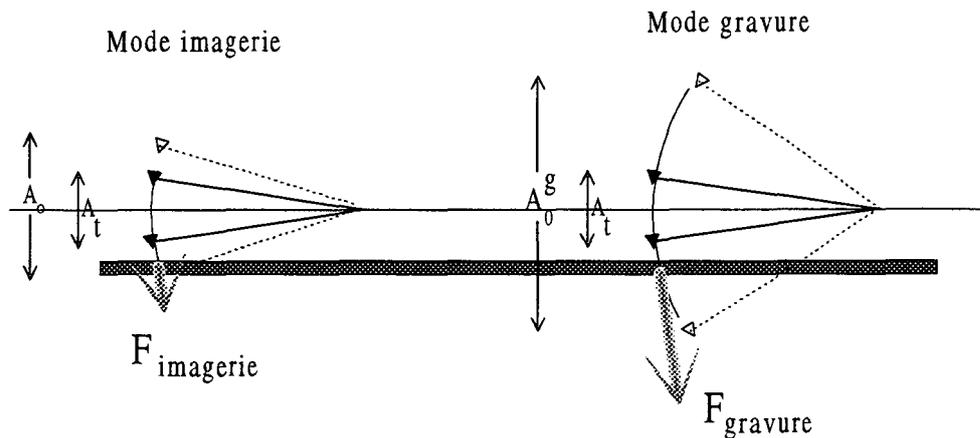


Figure 13 : Amplitude du levier en mode imagerie et en mode gravure.

En mode contact, la gravure est réalisée en augmentant le « setpoint » de contact, c'est à dire la déflexion du levier, ce qui revient à diminuer la distance pointe/surface et a pour effet encore une fois d'augmenter la force d'appui.

Les problèmes rencontrés pour ce type de gravure sont nombreux : on peut d'abord souvent endommager la pointe à cause des forces importantes engendrées et rendre difficile l'acquisition d'images après gravure ; ensuite la gravure n'est pas toujours uniforme et il est difficile de savoir si on enlève toute la matière jusqu'au substrat de silicium ou s'il en reste, ce qui peut rendre hasardeuses les estimations d'épaisseur des couches organiques. Enfin où va la matière organique arrachée ? Premièrement, elle peut se redéposer dans la zone gravée et s'y raccrocher. Deuxièmement, elle peut venir s'accumuler sur le bord de la zone de gravure, ce qui est en effet aisément constaté sur toutes les images par la présence de bourrelets ou protubérances entourant la zone gravée (cf. figure 14). Troisièmement elle peut s'accrocher sur la pointe, ce qui peut nuire encore une fois à la qualité des images.

Nous avons testé un moyen de rejeter « au loin » la matière arrachée lors de la gravure. Nous avons constaté en effet qu'en polarisant la pointe par rapport à l'échantillon, la grosseur des bourrelets situés en bord de zone gravée diminuait beaucoup. Nous avons adopté une tension de polarisation de +1V que ce soit en tapping ou en contact. La figure 14 en montre l'effet mais le résultat est assez variable et rarement aussi net que sur l'image.

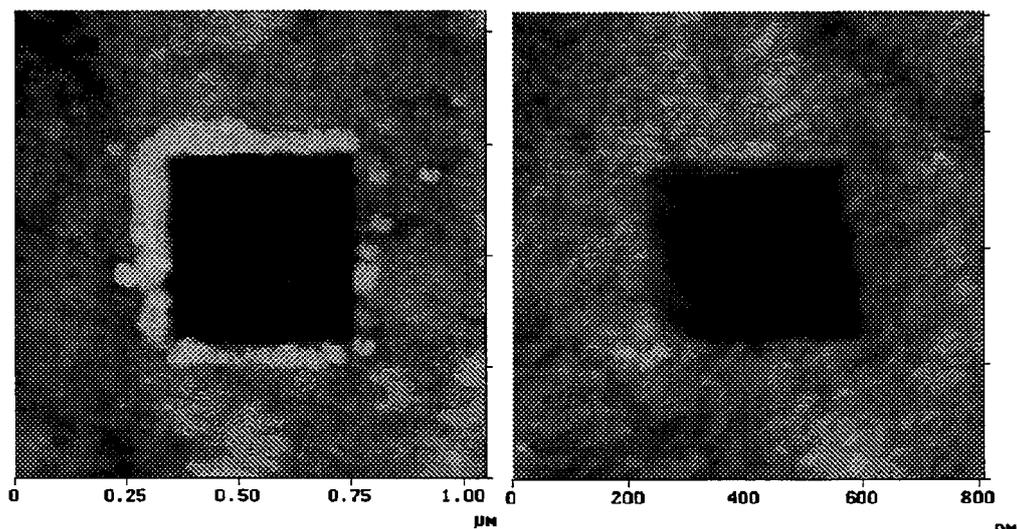


Figure 14 : Deux gravures réalisées sur Si/CMPETS par AFM-tapping ; la première sans polarisation substrat/pointe, la deuxième à une polarisation de 1 V.

L'étude de la gravure a été menée sur des couches SiOH/CMPETS. Nous avons d'abord essayé de déterminer le seuil de force à partir duquel la pointe commence à graver. Nous avons pour cela procédé à une série de gravures successives sur le même échantillon en augmentant à chaque gravure la valeur de la DrA en partant de DrA_0 . Nous avons situé le seuil de gravure à des valeurs de DrA_0^g / DrA_0 comprises entre 8 et 10. Au delà de ce seuil la profondeur gravée augmente légèrement (cf. figure 15).

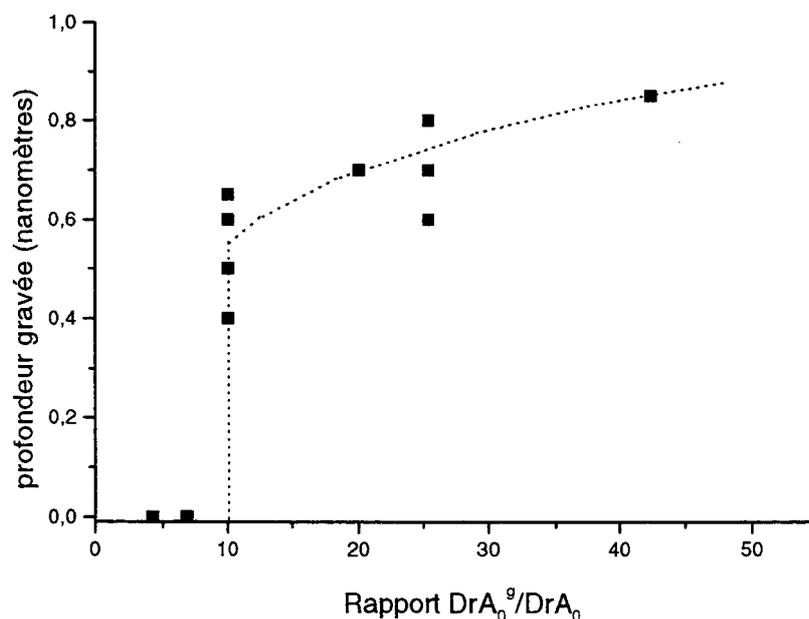


Figure 15 : Profondeur gravée sur Si/CMPETS en fonction de DrA_0^g / DrA_0 (tapping).

L'énergie absorbée par le matériau lors de la collision avec la pointe se calcule par l'expression suivante qui est la différence entre l'énergie du levier quand il oscille librement et son énergie quand il est amorti par la couche :

$$E = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \left[\left(\frac{A_0^g}{2} \right)^2 - \left(\frac{A_t}{2} \right)^2 \right]$$

En mode imagerie, nous connaissons les valeurs de A_0 et A_t qui sont approximativement de 40 nm et 28 nm. En prenant comme constante de raideur du levier celle indiquée par le constructeur ($k=50\text{N/m}$), nous obtenons ainsi une énergie $5 \cdot 10^{-15}$ J ou $3 \cdot 10^4$ eV en imagerie, c'est à dire environ 5000 fois plus que l'énergie d'une seule liaison chimique ($\sim 10^{-18}$ J ou $\sim 5\text{-}10$ eV). Cette valeur élevée devrait détruire les couches. En réalité, il n'en est rien, car la majeure partie de cette énergie est absorbée par la visco-élasticité du matériau, et transformée en désordre et échauffement. De plus, cette énergie est à diviser par le nombre de liaisons chimiques avec lesquelles la pointe est en interaction, qui est de plusieurs centaines. Compte tenu de ces remarques, en mode d'imagerie, l'énergie apportée à chaque liaison n'est pas suffisante pour la casser.

Pour graver, il suffit d'augmenter l'amplitude A_0 de l'ordre d'un facteur 5, ce qui a pour effet de multiplier l'énergie absorbée par 100 par rapport à l'imagerie. Un facteur 2 suffit à multiplier l'énergie absorbée par 7. Ces ordres de grandeur d'énergies expliquent qu'on parvienne à casser les liaisons chimiques.

Nous avons réalisé la gravure de nano-traités en mode tapping (cf. figure 16) grâce à un programme de déplacement automatique de la pointe. Les conditions sont les suivantes : vitesse $1 \mu\text{m/s}$, $DrA_0^g / DrA_0 = 10$. Nous obtenons une profondeur moyenne de 0.8 nm (écart-type 0.14 nm) et une largeur de traits moyenne de 42 nm (écart-type 4.5 nm).

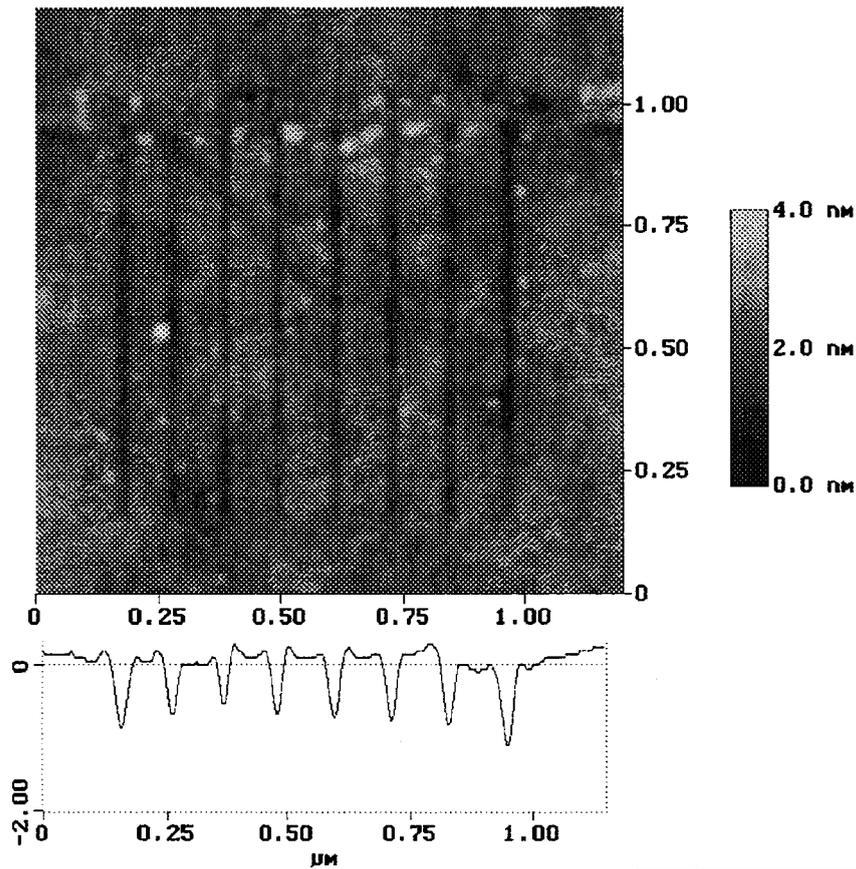


Figure 16 : Nano-traits réalisé par gravure dans une couche Si-CMPETS en AFM tapping.

2. Mesures d'épaisseurs de couches organiques.

Afin de mesurer l'épaisseur d'une couche organique nous faisons une gravure sur un carré (généralement de 400 nm de côté) et nous effectuons de nombreux passages successifs de la pointe au même endroit de manière à enlever toute la couche organique.

De ce fait, nous avons voulu nous assurer qu'aux forces de gravure habituellement utilisées le retrait de matière s'arrêtait à la couche organique et ne se poursuivait pas dans le substrat. C'est pourquoi nous avons essayé la gravure par AFM-tapping sur des surfaces Si-OH et SiH fraîches. Nous sommes parvenu à graver la surface SiOH sur une profondeur de 0.3 nm en moyenne à des valeurs de DrA_0^g / DrA_0 supérieures à 20 (cf. figure 17). La qualité médiocre de l'image réalisée après gravure s'explique facilement. La pointe est également faite de silicium, donc elle doit être autant endommagée que le substrat que l'on grave. Cette technique de gravure atteint là sa limite. Le résultat est similaire sur SiH. Le seuil de force

estimé pour SiOH est supérieur à la force utilisée pour graver les couches organiques. Aux valeurs DrA_0^g / DrA_0 habituellement utilisées pour graver les couches organiques (entre 10 et 20) on ne parvient pas à graver à chaque coup la surface SiOH et on n'atteint pas 0.3 nm de profondeur gravée. Nous pensons donc que la mesure de l'épaisseur gravée sur des couches organiques n'est au maximum faussée que de 0.1 ou 0.2 nm.

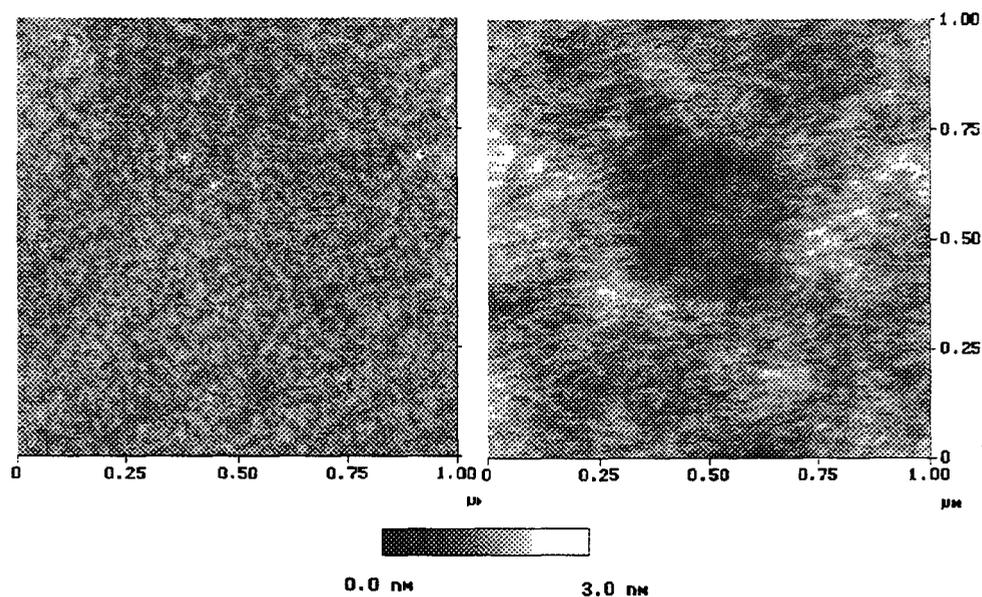


Figure 17 : Surface SiOH avant et après gravure par AFM tapping.

La figure 18 montre l'exemple d'une couche SiOH/CMPETS profonde de 1.8 nm gravée en tapping. Sur les figure 17 et 18 nous pouvons observer la moins bonne qualité des images réalisées après gravure à cause de l'endommagement de la pointe.

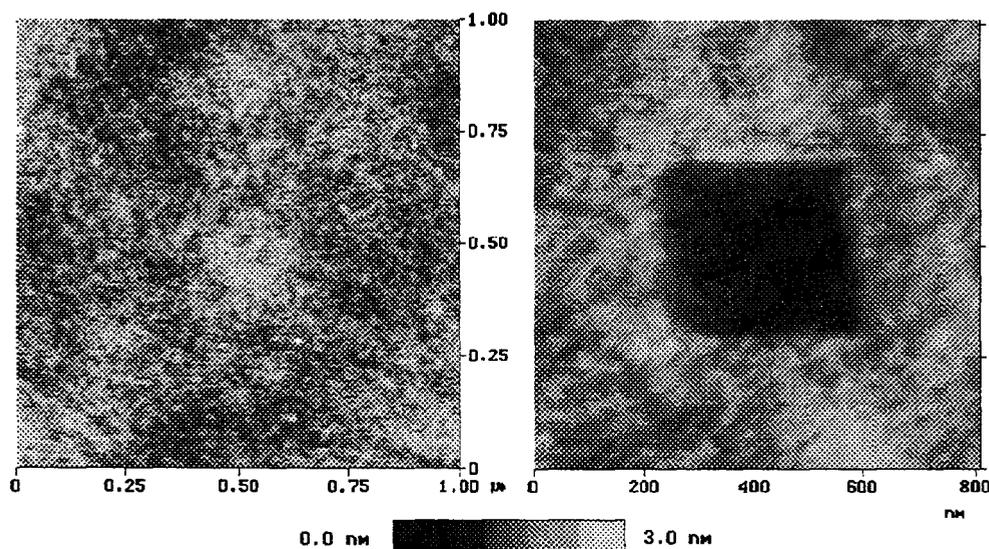


Figure 18 : Surface Si/CMPETS avant et après gravure par AFM tapping.

Les mesures d'épaisseur doivent être prises avec une grande prudence car nous ne sommes pas certains de creuser totalement la couche organique à chaque fois car de nombreux passages de la pointe étant nécessaires, cela endommage trop la pointe pour pouvoir continuer la gravure. Nous pensons qu'au delà d'une certaine épaisseur de matière, la mesure de l'épaisseur par cette technique devient hasardeuse.

Nous avons également réalisé des gravures de couches organiques en AFM en mode contact. Cependant la plupart de nos mesures d'épaisseurs ont été faites par gravure tapping. La technique consiste en mode contact à augmenter la valeur du « setpoint » d'une valeur Δsp pour exercer une force plus grande. La figure 19 donne l'exemple d'une gravure réalisée sur SiH/IHIC-OH avec un Δsp de 2 V. La valeur de l'épaisseur mesurée est sensiblement la même que celle obtenue par la gravure tapping.

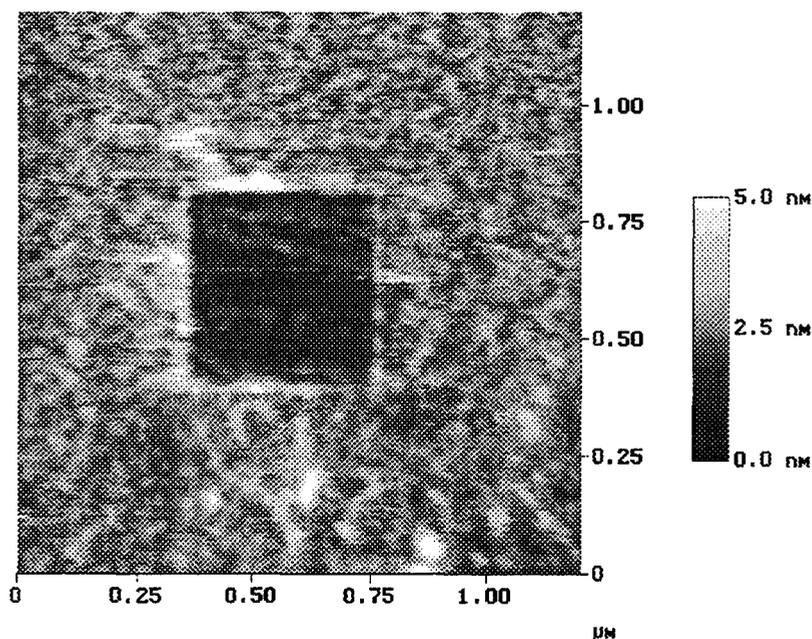


Figure 19 : Couche SiH/IHIC-OH gravée par AFM en mode contact.

CONCLUSION

Nous avons tout d'abord montré qu'il était possible d'obtenir des nanostructures d'IHIC de façon passive sur certains types de défauts surfaciques de l'HOPG par une technique de dépôt des molécules par évaporation du solvant. En fait, on ne trouve que

rarement sur l'HOPG le type de défaut qui fixe l'IHIC. Il ne s'agit pas en effet de simples marches atomiques. C'est la raison pour laquelle on se heurte à un certain manque de reproductibilité dans les observations. Cependant un accord relativement bon est obtenu avec des simulations.

Nous avons ensuite constaté que l'on ne parvenait pas à silaniser la molécule de CMPETS sur des nano-traités d'oxyde lithographiés sur SiH. Nous en avons conclu que l'oxyde de ces nano-traités ne convenait pas au greffage parce qu'il était exempt de terminaisons SiOH.

Finalement nous avons mis au point une technique de nano-indentation de couches organiques par AFM qui consiste à augmenter localement la pression exercée par la pointe sur la surface et qui a pour résultat le retrait de la matière organique. Nous avons observé un seuil de force de gravure et creusé dans les couches organiques des traits larges de quelques dizaines de nanomètres. Outre la mesure d'épaisseur de couche organique qui a une grande utilité, cette technique est donc une façon de fabriquer des nanostructures. Nous pouvons en effet facilement faire un nanofil greffé en enlevant la matière de part et d'autre du nanofil ou mieux encore, après gravure d'un trait, on peut greffer dans ce trait des molécules différentes de celles de la couche et réaliser ainsi un nanofil (fait par exemple de molécules conductrices au milieu de la couche isolante). Une méthode différente, inspirée des travaux de Lee et al. [18] est également envisageable. Ces auteurs ont montré que la nano-indentation du SiH en AFM contact à l'air libre produisait des nano-traités d'oxyde de silicium. En effet, les liaisons SiH cassées deviennent immédiatement oxydables par l'oxygène de l'air. On peut donc transposer cette idée en réalisant la même expérience mais en solution avec des molécules qui réagiraient sur les liaisons SiH cassées, et finalement obtenir directement un nanofil greffé. Enfin, suite à la fabrication du nanofil, l'étape suivante consiste à travailler sur un substrat de silicium avec microcontacts électriques pour mesurer la conductivité de ce nanofil, mais cela sort du cadre de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. P.A.Fontaine, E.Dubois, D.Stiévenard, *J. App. Phys.* 84, n°4, 1776-1780, (1998)
2. A.Ulman, « An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly » Academic Press (1991)
3. J.P.Rabe, « Characterization and Modification of Molecular Materials by Scanning Tunneling Microscopy » ; G.Wiesendanger, « Scanning Tunneling Microscopy I », Springer Verlag Surface Sciences ; S.Taki, Y.Takebayashi, K.Matsushige, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, vol 247, 215-223 ; D.M.Cyr, B.Venkataraman, G.W.Flynn, A.Black, G.M.Whitesides, *J.Phys.Chem.* 1996, 100, 13747-13759 ; C.Kendrick, A.Kahn, S.R.Forrest, *Applied Surf. Sci.* 104/105 (1996) 586-594 ; J.K.H.Hörber, C.A.Lang, T.W.Hänsch, W.M.Heckl, H.Möhwald, *Chem. Phys. Lett.* Vol. 145, nb 2, 1988, p151-158 ; M.S.Couto, X.Y.Liu, H.Meeke, P.Bennema, *J.Appl.Phys.* 75 (1) 1994 p627-629
4. H.Chang, A.J.Bard, *Langmuir* 1991, 7, 1143-1153
5. C.C.Clemmer and T. P. Beebe,Jr, *Science*, vol. 251, 640 (1991)
6. J.Xhie, K.Sattler, M.Ge and N.Venkateswaran, *Phys.Rev.B* 47(23), 15835 (1993)
7. Z. Y.Rong and P.Kuiper, *Phys.Rev.B* 48(23), 17427 (1993)
8. K.Kobayashi, *Phys.Rev.B* 53(16), 11091 (1996)
9. M.Kuwabara, D.R.Clarke and D.A.Smith, *Appl.Phys.Lett.* 56, 2396 (1990)
10. P.A.Gravil, M.Devel, Ph.Lambin, X.Bouju, Ch.Girard and A.A.Lucas, *Phys.Rev.B* 53 (3), 1622 (1996)
11. J.A.Dagata, J.Scneir, H.H.Harary, C.J.Evans, M.T.Postek, J.Bennet, *Appl.Phys.Lett.* 56, 2001 (1990)
12. H.C.Day, D.R.Allee, *Appl.Phys.Lett.* 62, 2691 (1993)
13. T.Hattori, Y.Ejiri, K.Saito, M.Yatsutake, *J.Vac.Sci.Technol.*, A12, 2586 (1994)
14. D.Wang, L.Tsau, K.L.Wang, *Appl.Phys.Lett.* 65, 1415 (1994)
15. E.S.Snow, P.M.Campbell, *Appl.Phys.Lett.* 64, 1932 (1994)
16. M.Garcia-Parajo, C.Longo, J.Servat, P.Gorostiza, F.Sanz, *Langmuir* 1997, 13, 2333-2339
17. S.Xu, G-Y.Liu, *Langmuir* 1997, 13, 127-129
18. H.T.Lee, J.S.Oh, et al., *J.Vac.Sci.Technol.* A 15 (3), 1997

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail nous avons étudié le greffage sur silicium de molécules de type cryptand macro-bicyclique aromatique (famille des Iso-Hexa-Imino-Cryptand : IHIC).

En fonction des voies de greffage possibles (dont une étude bibliographique a été présentée au chapitre I), nous avons synthétisé un cryptand fonctionnalisé avec des groupements hydroxy, l'IHIC-OH, ainsi que sa base conjuguée, l'IHIC-oxyde (chapitre III). Il est apparu en effet que le cryptand non-fonctionnalisé est très difficile à greffer sur silicium.

Parmi les différentes méthodes de greffage qui ont été essayées, nous en avons retenu deux : la première à partir d'une surface passivée SiH, la seconde à partir de silicium oxydé SiOH et en deux étapes. Ces deux méthodes ont été étudiées grâce à des techniques spectroscopiques (FT-IR et XPS) et grâce à une technique de nano-indentation des couches par AFM permettant d'obtenir une mesure d'épaisseur. Une approche de la cinétique a été faite dans chaque cas (chapitre IV).

La première méthode consiste à faire réagir directement l'IHIC-OH en solution sur le SiH. Ce greffage est très rapide (de l'ordre de la minute) que ce soit à température ambiante ou à 40°C et la quantité greffée est de l'ordre de deux monocouches. Cependant, il s'accompagne d'une modification chimique irréversible des molécules et d'une réoxydation progressive du SiH. Cette même méthode appliquée avec un alcool simple aboutit au greffage (sans modification) d'une quantité inférieure à une monocouche. Le fait qu'il y ait un greffage aussi rapide à température ambiante est intéressant car il rend cette méthode très pratique. Une étude plus approfondie de la chimie de ce greffage (par RMN du solide sur une poudre de silicium par exemple) pourrait nous indiquer quel type de liaison se forme entre la molécule et le silicium et quelle liaison se casse.

La seconde méthode de greffage développée se déroule en deux étapes et fait appel dans un premier temps à la réalisation d'une première couche de couplage obtenue par silanisation sur SiOH avec une molécule de trichlorosilane fonctionnalisée en chlorure de benzyle (CMPETS). On fait ensuite réagir l'IHIC-oxyde sur cette couche de couplage par une

réaction de Williamson (synthèse d'éther-oxyde) dans le diméthylsulfoxyde, catalysée par des ions iodures. La couche de couplage est assez dense et a une épaisseur d'environ 2 monocouches. Le greffage de l'IHIC-oxyde est activé par la température : à 80°C la quantité greffée atteint près de 2 monocouches, tandis qu'à l'ambiante il faut de nombreuses heures pour atteindre à peine une monocouche. La réaction de greffage est suivie d'une réaction de « dé-greffage » cinétiquement plus lente (plusieurs heures), associée au clivage de la liaison éther sous l'action de méthylate de sodium présent en solution. Il est donc probable que l'utilisation d'une molécule d'IHIC-oxyde extrêmement pure améliore sensiblement le greffage. Cette méthode permet le greffage attendu de la molécule, mais elle reste cependant relativement complexe. C'est la synthèse organique qui peut ouvrir des perspectives nouvelles, en fabricant par exemple une molécule d'IHIC attachée à une longue chaîne alkyle, chaînes dont on sait les propriétés d'auto-organisation.

L'étude du greffage est complétée par une approche de la réalisation de nanostructures par nano-indentation des couches greffées par microscopie à force atomique (AFM), (chapitre V). Cette technique a été développée d'une part pour avoir une estimation de l'épaisseur des couches et d'autre part en vue de la réalisation de nano-fils greffés. Elle a permis d'obtenir des traits gravés dans les couches organiques d'une profondeur inférieure à 1 nm et d'une largeur de quelques dizaines de nanomètres. Un seuil de force de gravure correspondant à 40 fois celle utilisée en imagerie a été déterminé. Il ressort d'autre part que la technique se limite à des couches pas trop épaisses (maximum quelques nm).

Les observations de molécules d'IHIC déposées sur du graphite par STM montrent une auto-organisation en nano-agrégats de quelques molécules sur des défauts linéaires du graphite (chapitre V). Des difficultés d'observation sont apportées par la présence de nombreux artefacts sur le graphite. L'étude montre également la difficulté de la molécule à se stabiliser sur la surface et sa propension à s'agréger en microcristaux. L'obtention d'un nano-fil organique d'IHIC sur HOPG est possible (sur un défaut de surface) mais de façon passive et sans pouvoir contrôler la position.

Pour l'obtention de nanostructures, la nano-indentation par AFM est donc la meilleure voie qui ressort de nos expériences. La technique qui est cependant destructrice (pour la couche mais aussi pour la pointe) reste à améliorer. A cet égard, l'utilisation d'une pointe en

un matériau plus dur que le silicium, par exemple le diamant, serait judicieuse. D'autre part, cette technique ouvre des possibilités intéressantes : par exemple, après gravure d'un trait, on peut greffer sur ce trait des molécules différentes de celles de la couche et réaliser ainsi un nanofil (par exemple un molécule conductrice au milieu d'une couche isolante). Il s'agit finalement là d'un bon outil de fabrication de matériaux composites de surface.

ANNEXE I

Protocoles expérimentaux détaillés des synthèses.

1. L'IHIC.

■ IHIC

$C_{36}H_{42}N_8$

M=586.8 g/mol

^{13}C -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$:

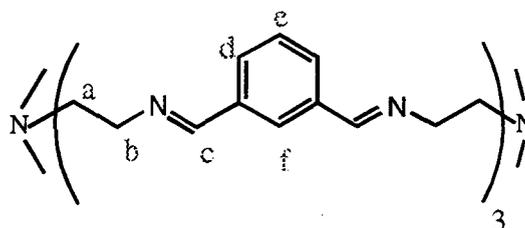
60 ; 56.1 ; 160.7 ; 132.3 ; 127.5 ; 129.0 ;
137.1

1H -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$:

2.70-2.89 (bs, 4H_a) ; 3.29-3.72 (bs, 4H_b) ;

5.33 (s, 1H_f) ; 7.52 (t, 1H_e) ; 7.58 (s, 2H_c) ;

8.19 (d, 2H_d) (annexe II, spectre 1)



Dans un ballon d'un litre on place 1,46 g (10 mmol) de tren dissout dans 300 ml d'acétonitrile sec (solvant conservé sur tamis moléculaire). La solution est mise sous forte agitation et sous flux d'azote par précaution bien que l'IHIC soit stable sous atmosphère ambiante, ceci dans le but de conserver un acétonitrile sec que l'on pourra recycler par la suite. Sur une durée d'une demi-heure, et à température ambiante, on ajoute 2,01g (15 mmol) d'isophthalaldéhyde dans 100 ml d'acétonitrile par une ampoule de coulée. L'agitation est maintenue pendant 24 heures et le produit blanc formé est récupéré par filtration sur Büchner. La recristallisation s'effectue dans le méthanol (ou l'éthanol) dans des proportions d'environ 10 ml de solvant pour 100 mg de produit. Le résidu insoluble est filtré à chaud et on laisse la solution se refroidir lentement. On récupère les cristaux blancs d'IHIC. On fait de nouveau cristalliser l'IHIC dans la solution restante par évaporation d'une petite quantité de solvant. Les cristaux d'IHIC sont ensuite séchés sous vide pendant plusieurs heures à chaud (100°C).

Rendement : ~50%

Analyse élémentaire : C 73.95% ; H 7.31% ; N 18.98%

2. Molécules « précurseurs » de IHIC-OH - IHIC-OH et IHIC-ONa.

■ Acétate de 2,6-diméthylphényl

$C_{10}H_{12}O_2$

M=164.2 g/mol

^{13}C -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$:

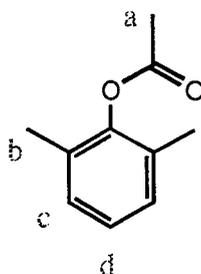
16.2 ; 20.1 ; 125.9 ; 128.7 ; 130.2 ; 149,0 ;

168.7.

1H -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$:

2.10 (s,6H_b) ; 2.19 (s,3H_a) ; 6.98 (d, 2H_c) ;

6.98 (t,1H_d). (annexe II, spectre 2)



On met à reflux et sous agitation pendant une heure 48.9 g (0.4 mol) de 2,6-diméthylphénol avec 94.3 ml (102.1 g, 1 mol) d'anhydride acétique et 5 ml d'HCl concentré dans un ballon de 250 ml. Après refroidissement, 150 ml d'eau et 150 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés ainsi qu'une quantité suffisante de K_2CO_3 pour neutraliser l'acidité (pH 8). Après agitation et décantation, la phase organique est séparée, séchée sur Na_2SO_4 , filtrée, et le solvant évaporé. Le produit est obtenu sous la forme d'un liquide incolore et assez visqueux. Il est purifié par distillation sous vide. Lors de celle-ci on récupère successivement notre produit à une température en tête de colonne de 45 à 50°C sous pression réduite puis vient l'anhydride acétique.

Rendement : 95%

■ Acétate de 2,6-bis

(dibromométhyl)phényl (« BR4 »)

$C_{10}H_8O_2Br_4$

M=479.8 g/mol

1H -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$

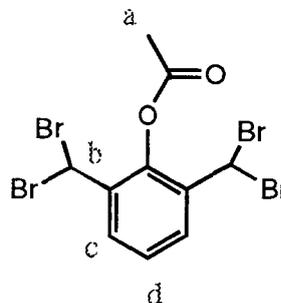
2.51 (s,3H_a) ; 6.64 (s,2H_b) ; 7.45 (t,1H_d) ;

7.93 (d,2H_c). (annexe II, spectre 3)

^{13}C -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$:

20.8 ; 32.9 ; 127.8 ; 132.0 ; 134.4 ; 139.9 ;

167.9.



Dans un ballon tricol muni d'un grand réfrigérant on dissout 29,56 g (0,8 mol) d'acétate de 2,6-diméthylphényl dans 50 ml de CCl_4 que l'on place sous forte agitation et sous irradiation grâce à une lampe de type halogène placée à quelques centimètres. On amène la solution à une température proche de l'ébullition ($\sim 75^\circ C$) par chauffage, ensuite cette température est maintenue uniquement grâce à la chaleur rayonnée par la lampe, cette dernière étant placée tout contre la paroi du ballon. Lorsque la température est stable, on ajoute goutte à goutte sur une période de 6 heures 36,9 ml (114,9 g ; 0,72 mol) de brome dissous dans 40 ml de CCl_4 . On prend soin également d'éviter l'évaporation du brome au niveau du robinet de l'ampoule de coulée en posant une feuille d'aluminium autour de la zone de coulée. Après l'ajout, on continue d'irradier pendant 8 heures supplémentaires afin de terminer la réaction. La couleur rouge due au brome a alors presque disparu et on laisse refroidir à température ambiante. Les cristaux blancs formés sont alors récupérés par filtration. On récupère également le résidu du filtrat évaporé à sec. Le produit est recristallisé dans un mélange chloroforme/heptane (60:40).

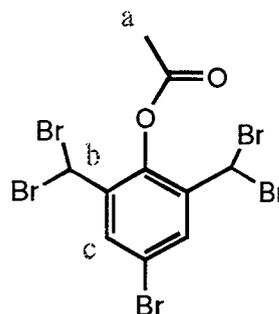
Rendement : $\sim 55\%$

■ **Acétate de 2,6-bis(dibromométhyl) 4-bromophényl (« Br5 »)**

$C_{10}H_7O_2Br_5$

M=559 g/mol

1H -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$
2.50 (s,3H_a) ; 6.54 (s,2H_b) ; 7.45 (t,1H_d) ;
8.03 (s,2H_c) (annexe II, spectre 4)



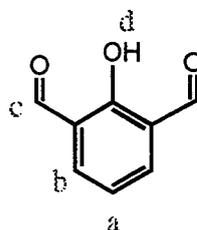
La réalisation expérimentale est la même que pour le BR4 précédent à ceci près que l'on diminue la dose d'UV. Pour cela on éloigne la lampe de la paroi du ballon de 15 cm. De plus la lumière doit également traverser la paroi du récipient contenant l'huile (pour le chauffage). D'autre part on chauffe le ballon avec le bain d'huile de manière à maintenir la température proche du point d'ébullition. Après refroidissement un mélange de BR4 et BR5 est récupéré. On parvient à recristalliser le BR5 dans un mélange chloroforme/heptane (60:40).

■ **2,6-dicarbaldéhyde-phénol**

$C_8H_6O_3$

M=150.1 g/mol

1H -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$:
7.16 (t,1H_a) ; 7.99 (d,2H_b) ; 10.56 (s,2H_c) ;
11.70 (s,1H_d) (annexe II, spectre 5)



Dans un ballon on place 18,15 g (38 mmol) d'acétate de 2,6 bis(dibromométhyl)phényl finement broyé et 17,7 g (453 mmol) de KOH dans 150 ml d'eau et environ 20 ml d'éthanol (ou de butan-2-ol), mélange que l'on porte à reflux pendant ½ heure. On obtient une solution trouble jaune-orangée que l'on refroidit à température ambiante et qu'on filtre sur Büchner. En acidifiant le filtrat obtenu par l'ajout d'HCl concentré sous agitation jusqu'à un pH~1-2, le produit précipite. Ce précipité est récupéré sur Büchner et recristallisé dans l'eau (proportions indicatives : 500 ml d'eau pour 12 g de produit brut). On filtre à chaud les impuretés qui ne se

dissolvent pas avant de laisser recristalliser. Les cristaux obtenus sous forme de fines aiguilles blanches sont alors isolées et séchés sur pompe à vide car ils contiennent encore une grande quantité d'eau.

Rendement : ~40%

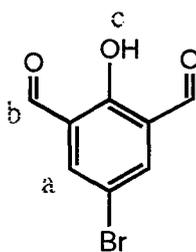
■ 2,6-dicarbaldéhyde 4-bromophénol

$C_8H_5BrO_3$

M=229.0 g/mol

1H -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$:

8.06 (s,2H_a) ; 10.19 (s,2H_b) ; 11.55 (s,1H_c)



Le protocole est en tout point identique à celui du 2,6-dicarbaldéhyde-phénol : Dans un ballon on place 21,24 g (38 mmol) d'acétate de 2,6 bis(dibromométhyl) 4-bromophényl finement broyé et 17,7 g (453 mmol) de KOH dans 150 ml d'eau et environ 20 ml d'éthanol (ou de butan-2-ol), mélange que l'on porte à reflux pendant ½ heure, etc... (cf. 2,6-dicarbaldéhyde-phénol)

Rendement : ~30%

■ 2,6 IHIC-OH

$C_{36}H_{42}N_8O_3$

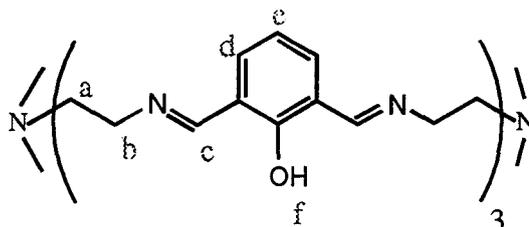
M=634.9 g/mol

1H -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$

2.93 (s,4H_a) ; 3.65 (s,4H_b) ; 6.62 (t,1H_c) ;

7.39 (s,2H_d) ; 8.55 (s,2H_e) ; 18 (s,1H_f)

(annexe II, spectre 6)



Le protocole est identique à celui de l'IHIC, à ceci près que le produit brut obtenu n'a pu être recristallisé : à une solution fortement agitée de tren (1,46 g ; 10 mmol) dans 300 ml

d'acétonitrile sec est ajouté pendant 30 min à température ambiante le 2,6-dicarbaldéhyde phénol (2,25 g ; 15 mmol) dissous dans 100 ml d'acétonitrile. On continue d'agiter pendant 24 heures et on récupère une poudre jaune que l'on sèche sur pompe à vide.

Rendement : 87% (produit brut) ; rendement réel probablement beaucoup plus faible.

Analyse élémentaire : C 73.95% ; H 7.31% ; N 18.98%

■ 2,6 IHIC-ONa

$C_{36}H_{39}N_8O_3Na_3$

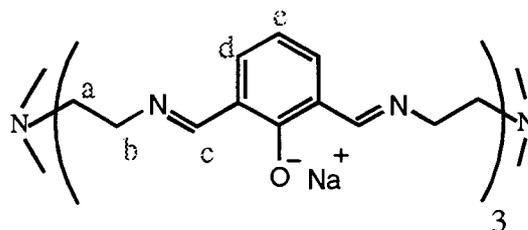
M=700,7 g/mol.

1H -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$

2.48 (s,4H_a) ; 3.16 (s,4H_b) ; 6.17 (t,1H_c) ;

6.86 (s,2H_d) ; 7.79 (s,2H_e)

(annexe II, spectre 7)



Avant la synthèse et à des fins de vérification, le méthanolate de sodium utilisé est titré en solution aqueuse par l'acide sulfurique dilué. (en réalité on dose la soude formée par la mise dans l'eau du méthanolate). 0.5g ($7,88 \cdot 10^{-4}$ moles) de 2,6 IHIC-OH et 5 ml de méthanolate de sodium à 0.5 mol/l dans le méthanol sont mis en présence sous agitation. La suspension jaune orangée obtenue après quelques minutes est filtrée. On évapore le solvant et on obtient le produit sous forme de poudre rouge que nous ne sommes pas parvenu à recristalliser.

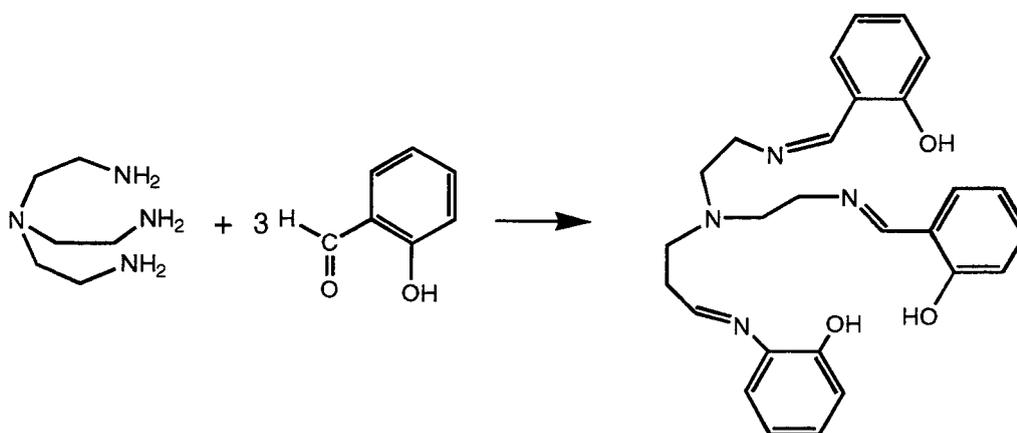
Analyse élémentaire : C : 52.5 %, H : 5.7 %, N : 14.0 %, Na : 11.6 % (pas de donnée pour O).

N.B. : Les protocoles de synthèse des autres molécules citées dans la partie C, à savoir : **acétate de 3,5-(diméthyl)phényl**, **acétate de 3,5-bis(bromométhyl)phényl**, **acétate de 3,5-bis(dibromométhyl)phényl** et **acétate de 3,5-bis(hexaméthylènetétraaminométhyl)phényl** peuvent être trouvées dans le rapport de Travail-Etude-Recherche de C.Marchand, HEI 5 (1997).

3. Autres molécules synthétisées.

La molécule de **saltren** (2,2',2''-trisalicylidèneaminoéthylamine) a été synthétisée et utilisée pour faire du greffage sur silicium en tant que molécule de remplacement de l'IHIC-OH lorsque celui-ci ne pouvait être solubilisé. Ces 2 molécules présentent en effet les mêmes fonctionnalités chimiques et bien que le saltren ne soit pas un cryptand bicyclique, on peut a priori considérer qu'elles ont des réactivités proches. Le saltren possède de plus l'avantage d'être facile à synthétiser.

Le protocole de synthèse du saltren est similaire à celui de l'IHIC. Elle s'effectue à partir du tren et du salicyaldéhyde ajoutés en quantités stoechiométriques dans l'éthanol pendant quelques heures à température ambiante. Après recristallisation de la poudre obtenue, on obtient de beaux cristaux jaunes en forme d'aiguilles.



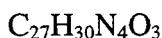
Synthèse du saltren.

La transformation du saltren en saltren-oxyde (sel de sodium) s'effectue facilement en ajoutant sous atmosphère d'azote du méthylate de sodium en quantité stœchiométrique par rapport au saltren. Après quelques minutes d'agitation la couleur jaune disparaît et on forme un sel blanc.

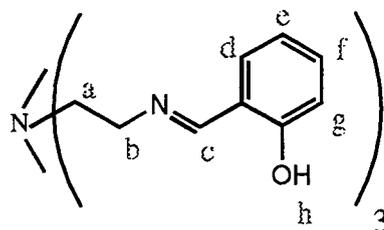
Le méthylate ajouté étant en solution dans le méthanol, il faut éliminer ce dernier par évaporation sous vide. Le sel saltren-oxyde/sodium est soluble dans le DMSO. Il n'est pas stable et est sensible à l'humidité. Au bout de quelques jours à l'air libre il redonne le saltren.

La synthèse de la branche hydroxylée (formule cf. ci-dessous) a été réalisée par réaction de l'isopropylamine sur le 2,6-dicarbaldéhydephénol dans le toluène. Le passage à l'alcoolate a également été réussi par la réaction avec le méthylate de sodium.

Saltren



M=458.6 g/mol.



^1H -RMN (200 MHz) dans CDCl_3/TMS

2.82 (t,2H_a) ; 3.55 (t,2H_b) ; 6.05 (d,1H_g) ;

6.6 (t,1H_e) ; 6.95 (d,1H_d) ; 7.25 (t,1H_f) ;

7.8 (s,1H_c). (annexe II, spectre 8)

3g de tren dans 50 ml d'éthanol absolu sont ajoutés à une solution de 4.32g de salicylaldéhyde dans 50 ml d'éthanol absolu. Le mélange est mis à reflux pendant 5 minutes puis on le laisse se refroidir lentement. Le produit jaune obtenu est récupéré, séché et recristallisé dans l'éthanol.

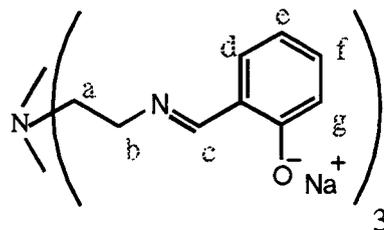
Rendement : ~90%

Analyse élémentaire : C 70.0% ; H 6.7% ; N 12.2% ; O 10.4%

Saltren-oxyde, sel de sodium.



M=524.5 g/mol.



^1H -RMN (200 MHz) dans CDCl_3/TMS

2.9 (t,2H_a) ; 3.75 (t,2H_b) ; 6.4 (t,1H_e) ; 6.65

(d,1H_g) ; 7.05 (t,1H_f) ; 7.55 (d,1H_d) ; 8.82

(s,1H_c) (annexe II, spectre 9)

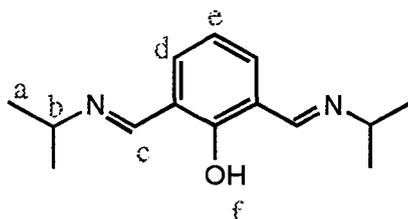
0,44 g (1 mmol) de saltren sont mélangés sous atmosphère d'azote à 2 ml d'une solution 0.5 M de méthylate de sodium dans le méthanol (1 mmol). Après quelques minutes

d'agitation on obtient une suspension blanchâtre. Le produit est purifié par distillation sous vide par la méthode de refroidissement/pompage/réchauffement.

Branche hydroxylée.

$C_{14}H_{20}N_2O$

$M=232.3$ g/mol.



1H -RMN (200 MHz) dans $CDCl_3/TMS$ à $50^\circ C$:

1.30 (d,12H_a) ; 3.61 (quint.,2H_b) ; 6.86 (t,1H_e) ; 7.65 (s,2H_d) ; 8.61 (s,2H_c)

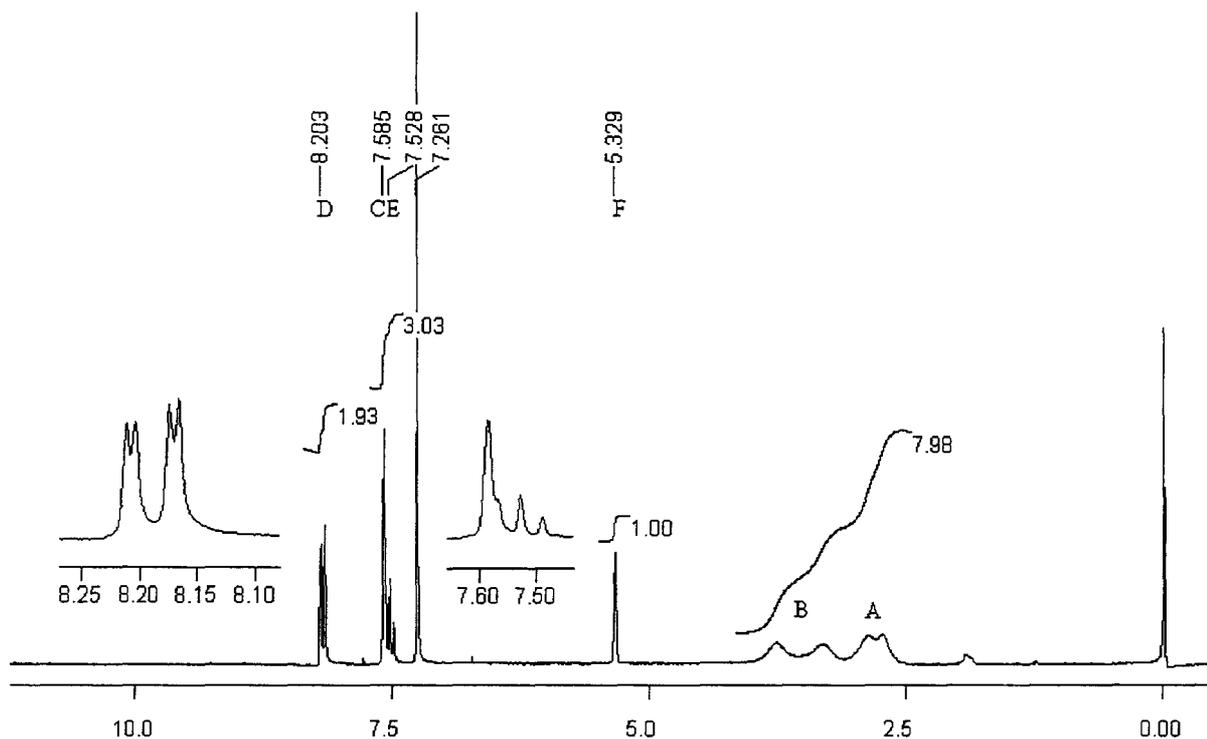
(annexe II, spectre 10)

On dissout à chaud 0.89g de 2,6-dicarbaldéhydephénol dans 20 ml de toluène. On ajoute un excès (1.5 g) d'isopropylamine à cette solution maintenue sous agitation sur une durée quelques minutes. On obtient rapidement une solution jaune. On réalise une distillation azéotropique à $\sim 70^\circ C$ de l'azéotrope toluène/eau puis on distille le toluène restant sous vide. On obtient le produit sous la forme d'un liquide jaune visqueux.

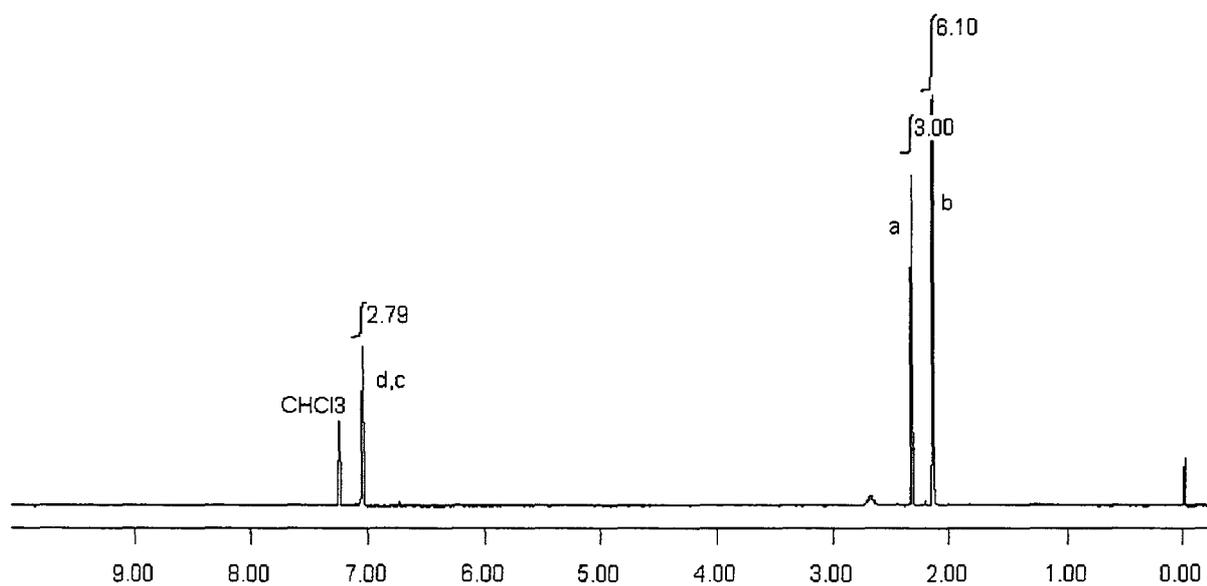
Rendement : 90%

ANNEXE II

Spectres RMN ^1H .

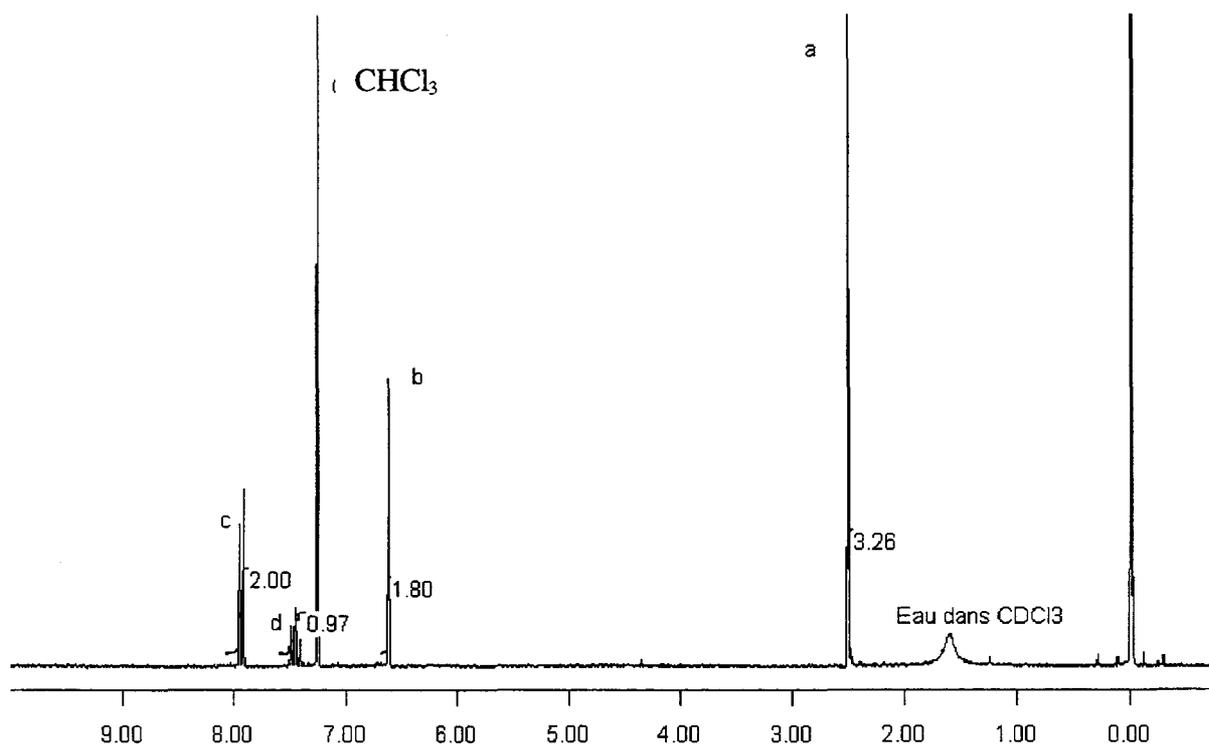


Spectre 1 : IHC (solvant CDCl_3)

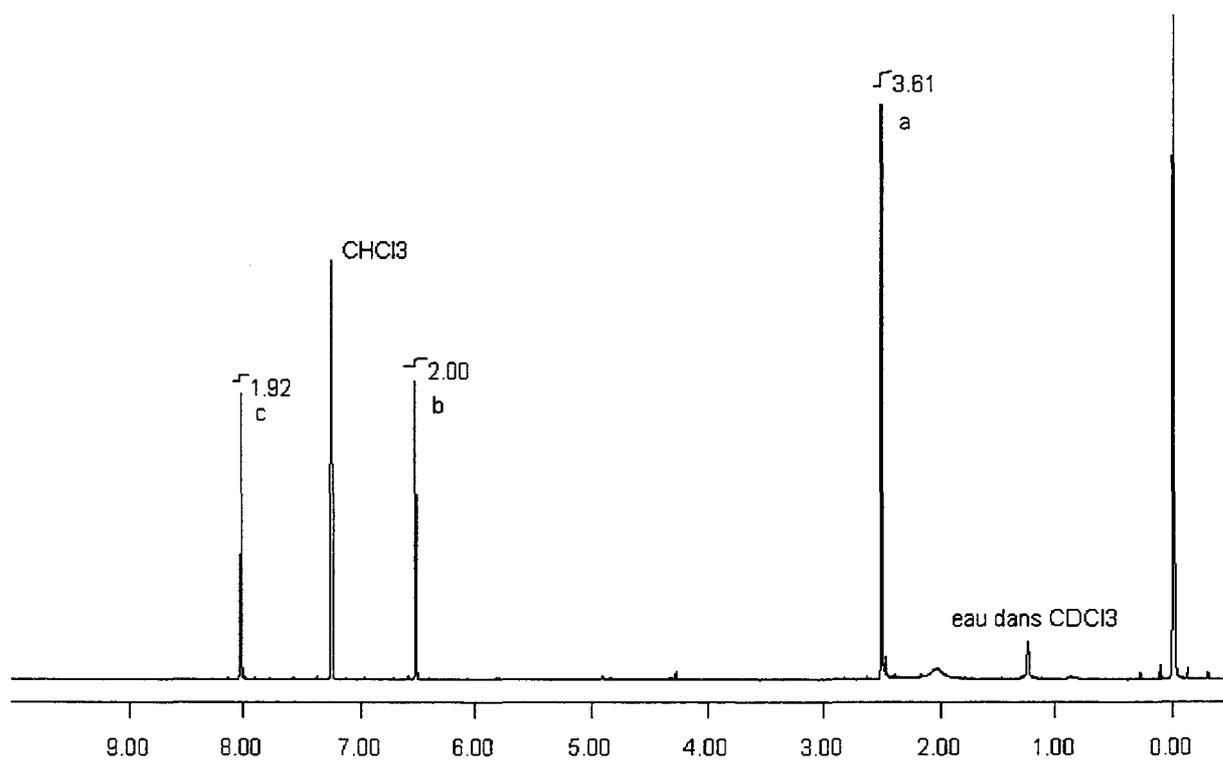


Spectre 2 : Acétate de 2,6-diméthylphényl (solvant CDCl_3)

ANNEXE II

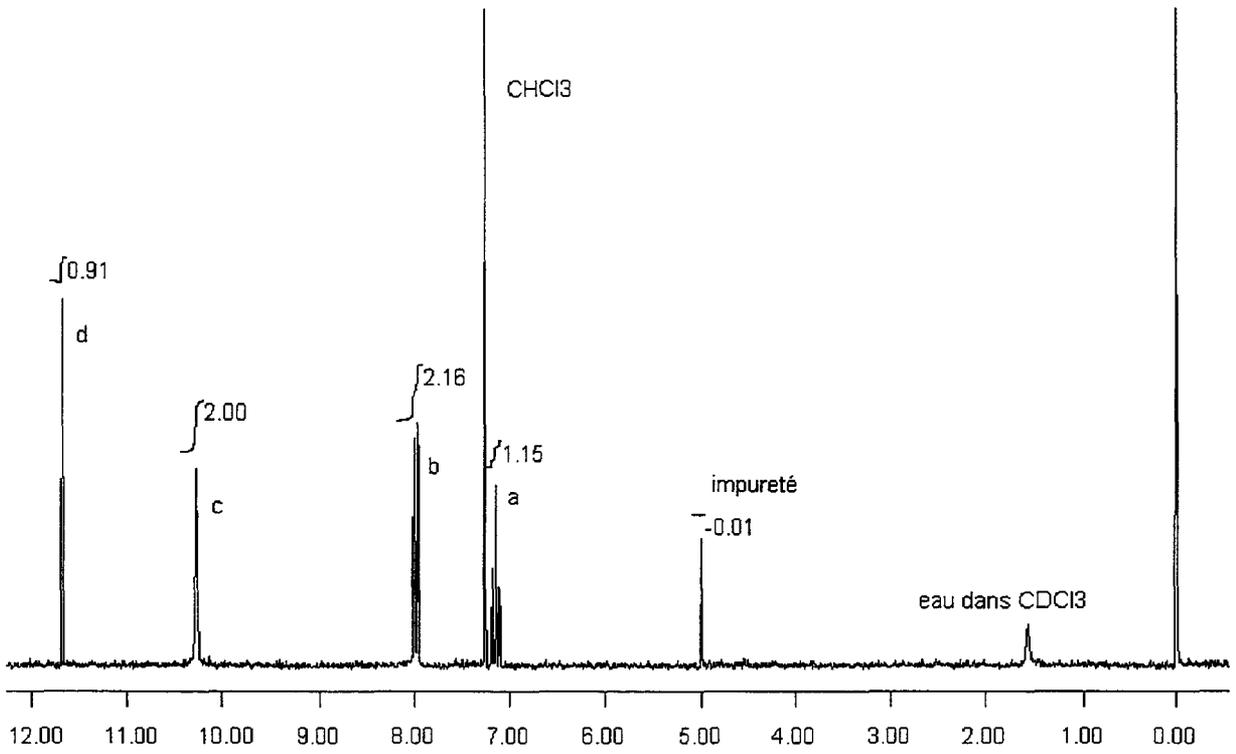


Spectre 3 : Acétate de 2,6-bis(diméthylamino)phényl « BR4 » (solvant CDCl₃)

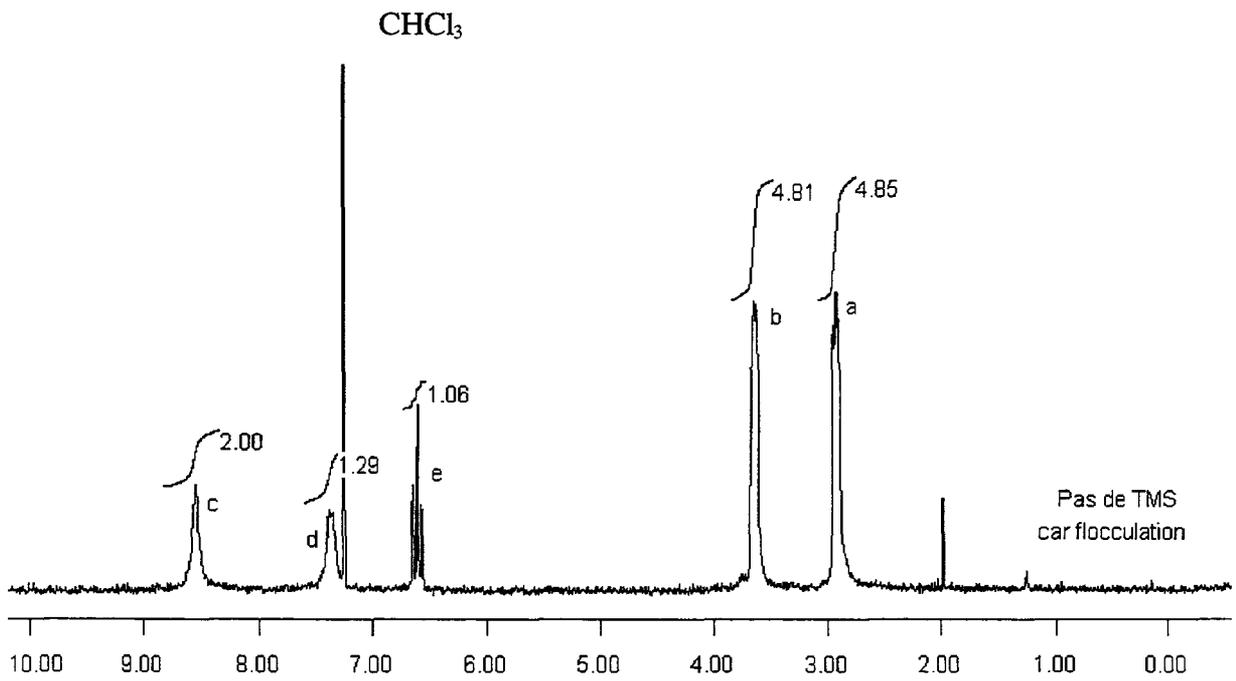


Spectre 4 : Acétate de 2,6-bis(diméthylamino)-4-bromophényl « BR5 » (solvant CDCl₃)

ANNEXE II

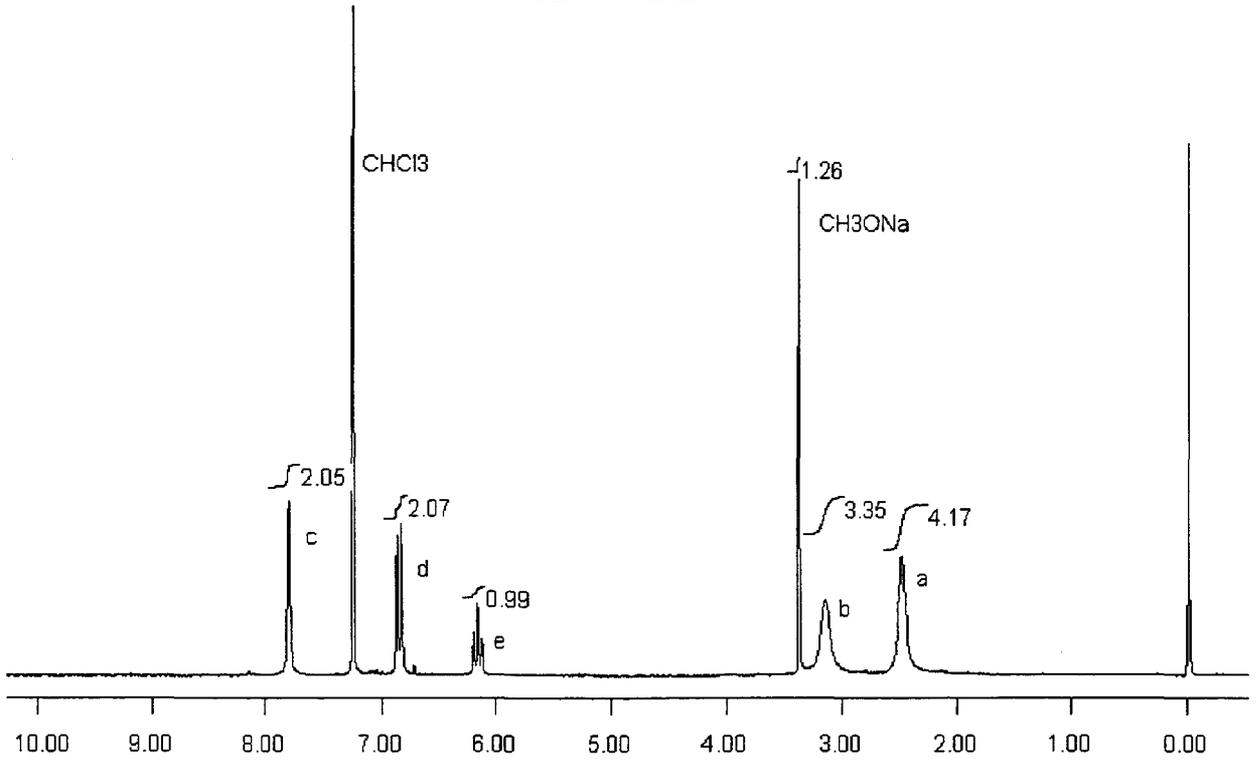


Spectre 5 : 2,6-dicarbaldehyde-phénol (solvant CDCl_3)

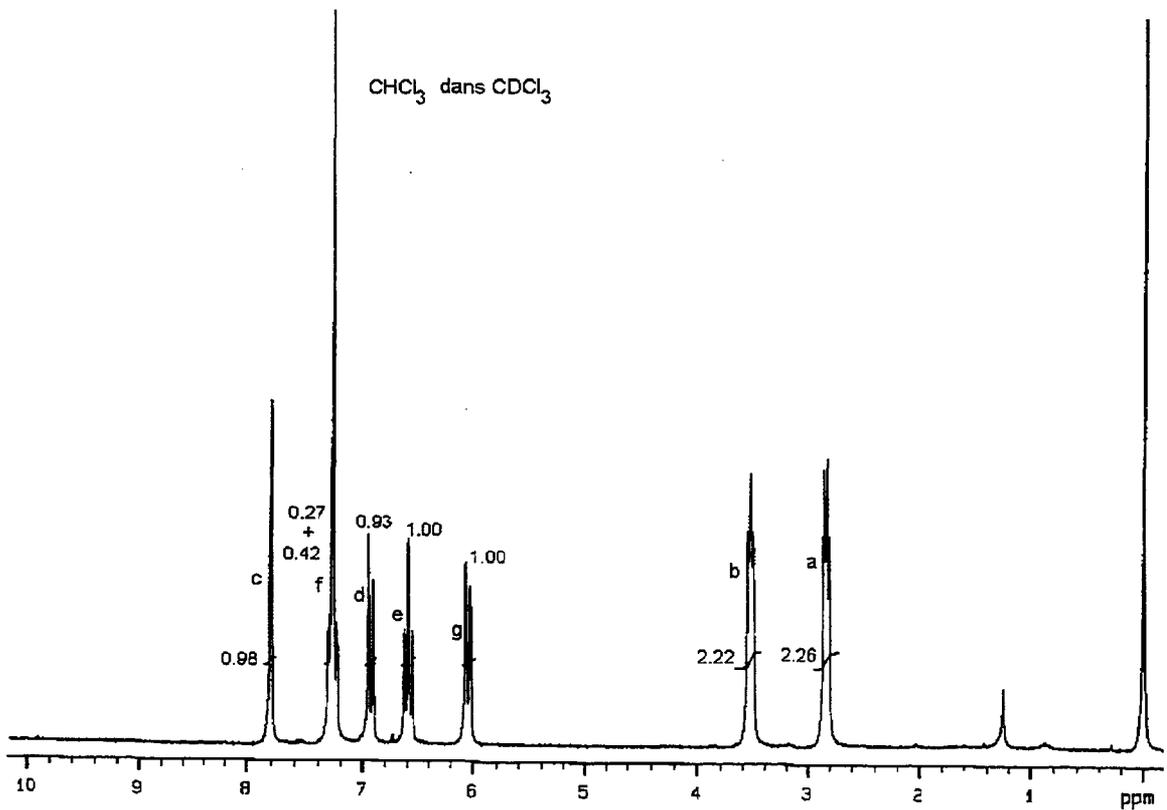


Spectre 6 : 2,6-IHIC-OH (solvant CDCl_3)

ANNEXE II

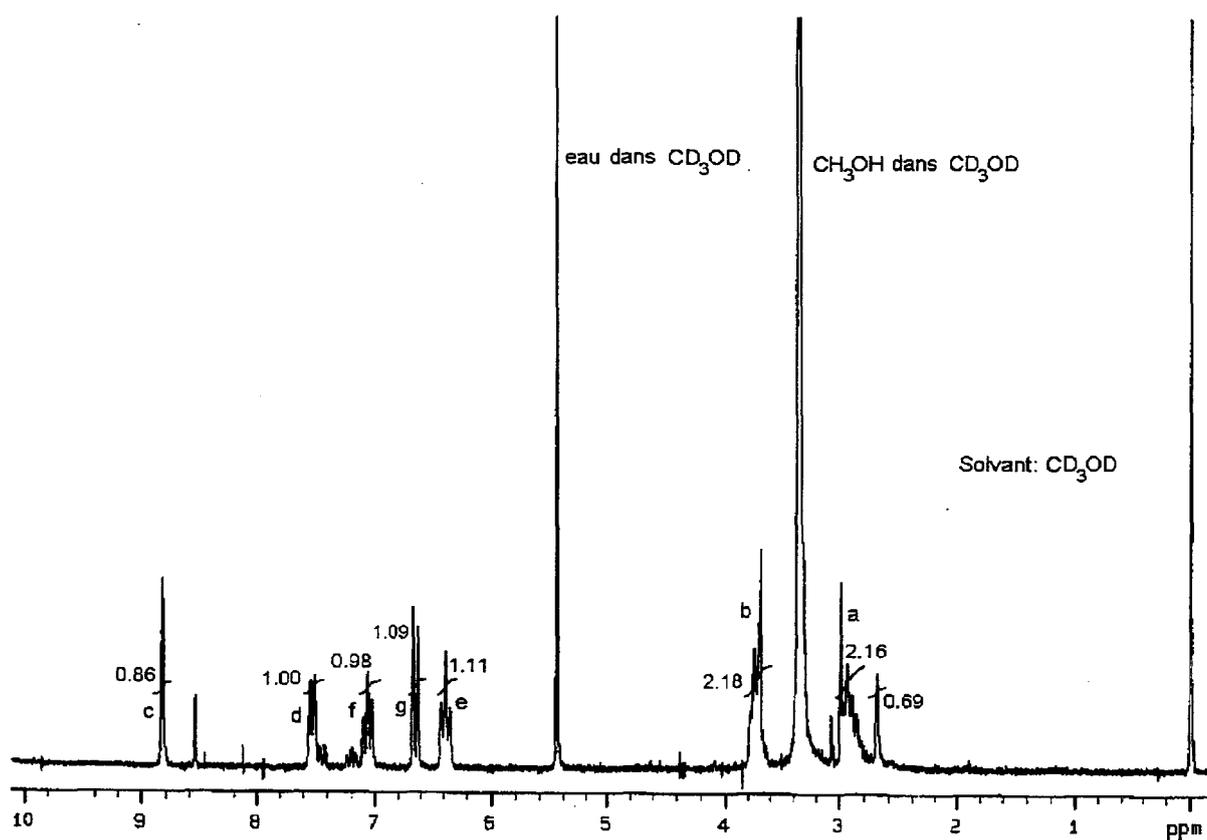


Spectre 7 : 2,6-IHIC-ONa (solvant CDCl₃)

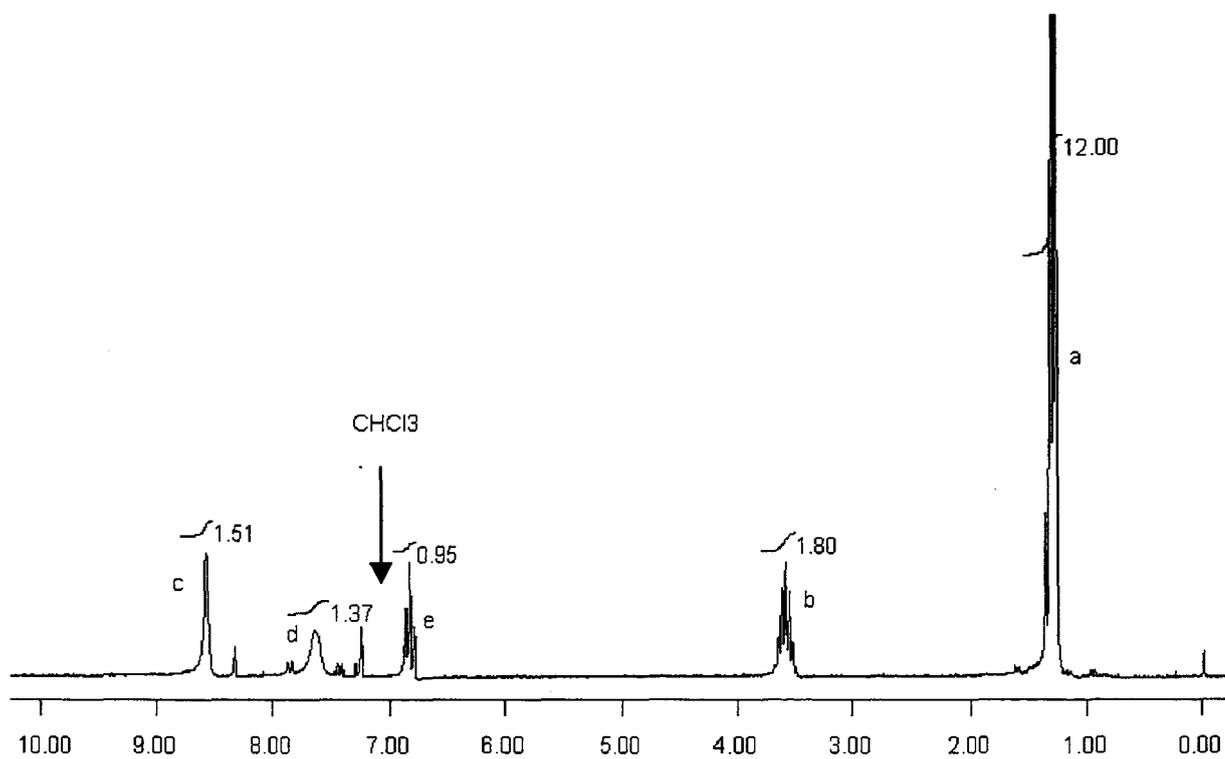


Spectre 8 : Saltren (solvant CDCl₃)

ANNEXE II



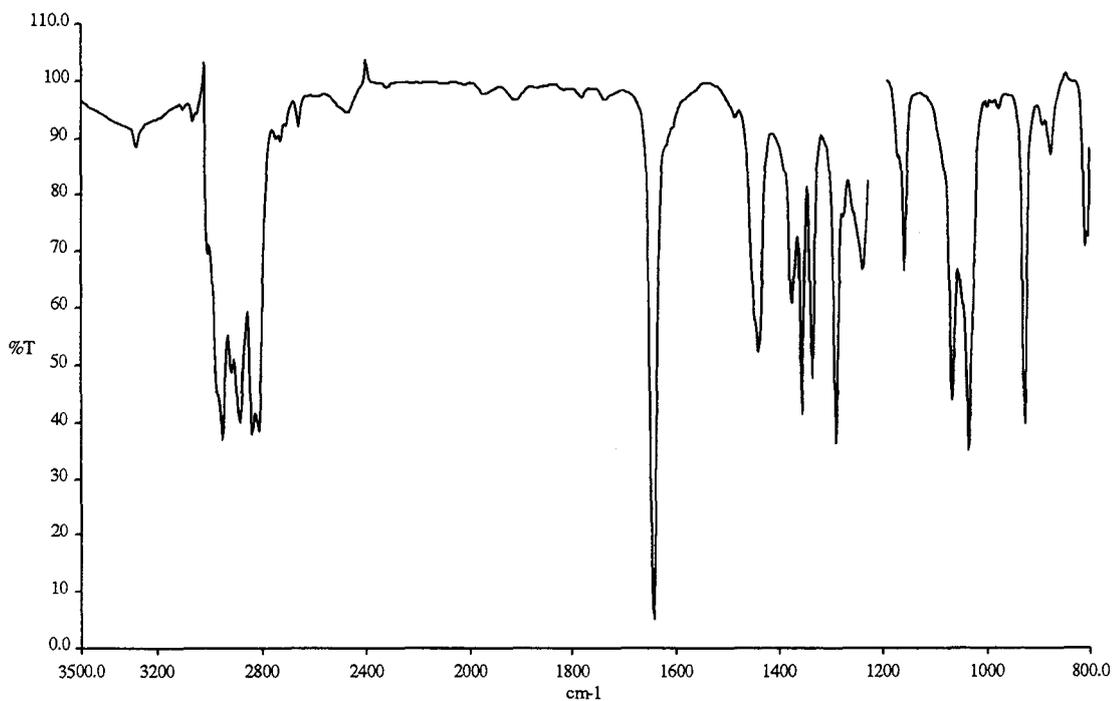
Spectre 9 : Saltren-oxyde, sel de sodium (solvant CD_3OD)



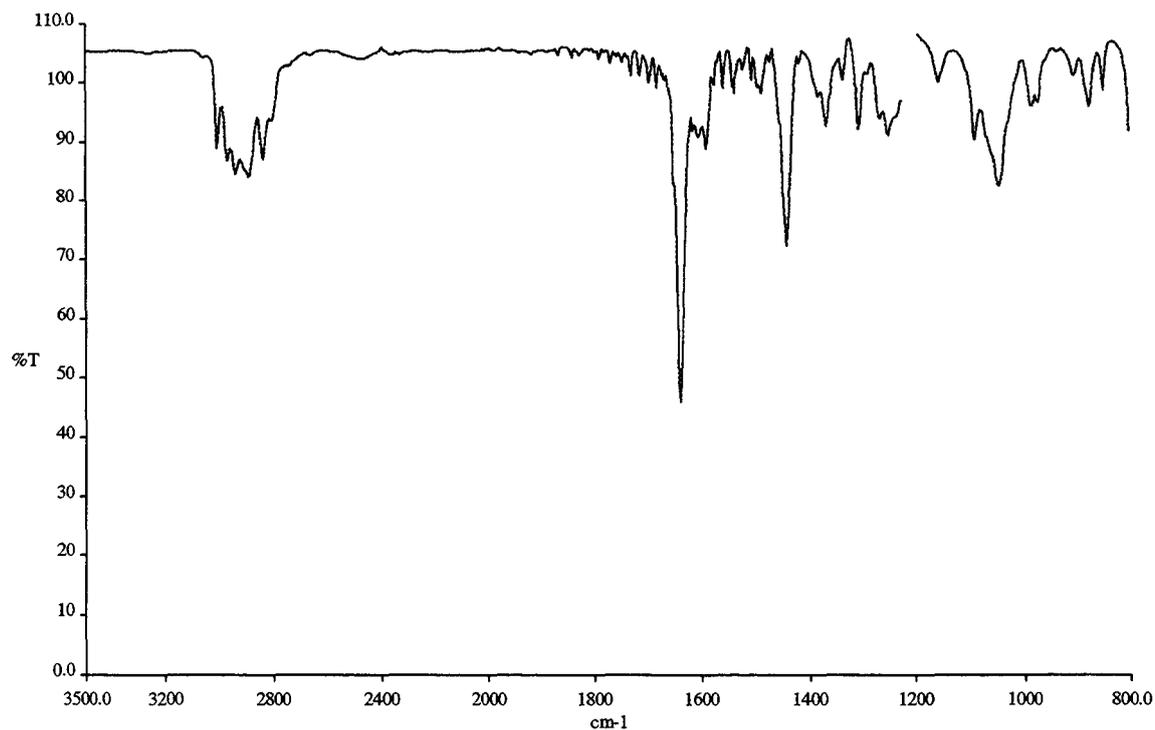
Spectre 10 : Branche hydroxylée (solvant CDCl_3)

ANNEXE III

Spectres FT-IR des molécules en solution.

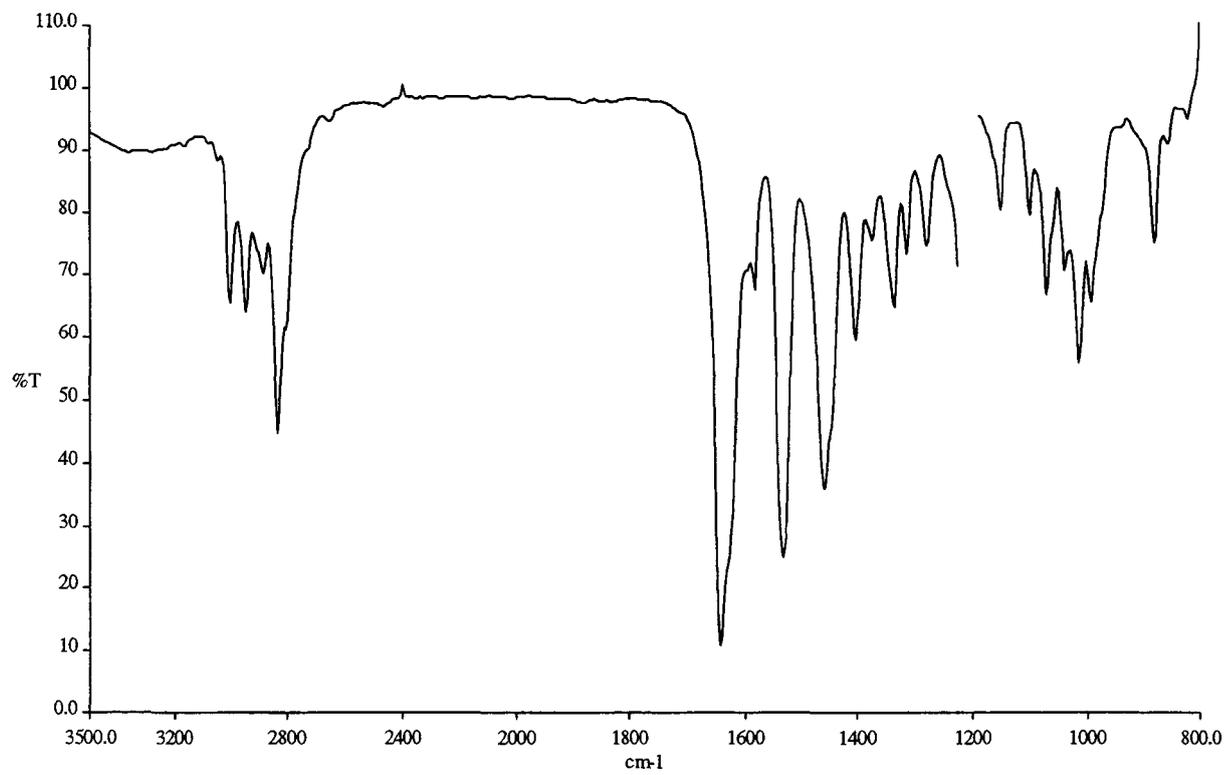


IHIC/CHCl₃



IHIC-OH/CHCl₃

ANNEXE III



IHIC-ONa/CHCl₃

ANNEXE IV

Fabrication et Caractérisation de couches sublimées d'IHIC et d'IHIC dopé Rb.

A. Fabrication des couches d'IHIC et d'IHIC dopé au rubidium.

La couche d'IHIC est réalisée par dépôt en phase vapeur de molécules d'IHIC obtenues par sublimation sous vide. A des pressions comprises entre 2 et $3 \cdot 10^{-5}$ torr, la sublimation d'IHIC est obtenue par chauffage dans un four tubulaire à une température supérieure à 180°C . Au delà de 230°C on risque de détruire l'IHIC (transformation en un produit jaunâtre non-sublimable). On utilise une enceinte en verre facilement démontable dans une boîte à gants pour permettre l'introduction de produits à manipuler sous atmosphère inerte (pour le rubidium en particulier). La configuration indiquée sur la figure 1 a été adoptée. La distance entre l'IHIC et le substrat est fixe et vaut environ 20 cm. Le four est de marque Thermolyne, type 21100.

CELLULE DE SUBLIMATION

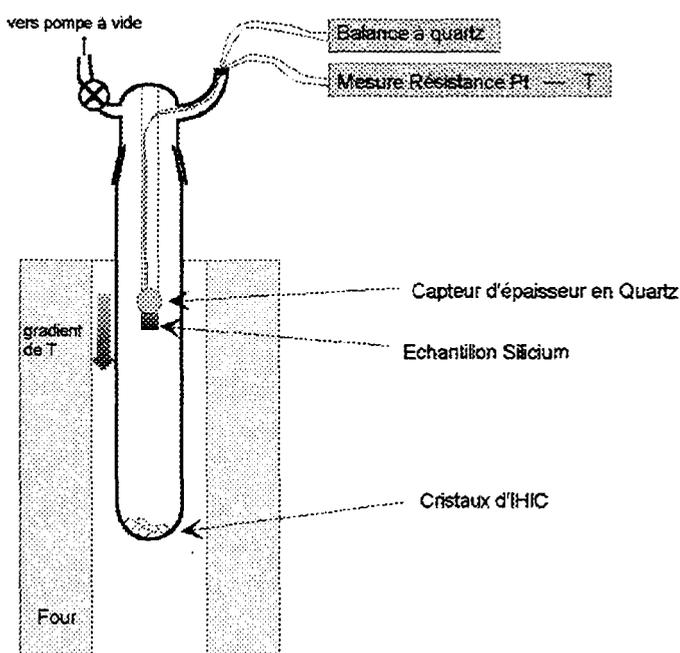


Figure 1 : Dispositif expérimental.

L'épaisseur du dépôt formé est contrôlé par une balance à quartz placée juste à côté du substrat. Un capteur de température (résistance de platine) est également placé à cet endroit et permet de corriger la valeur mesurée de la dérive thermique du quartz.

Une étude de la sublimation d'une couche d'IHIC déposé sur le quartz a permis d'estimer la température de sublimation. Elle se situe entre 105 et 110°C. Le four devant être chauffé au delà de 200°C, il y a donc en réalité une grande différence entre la température indiquée par le four et celle qui règne au sein du tube, différence qui est due en grande partie au fait que le tube froid est introduit dans le four chaud et qu'il faut plusieurs heures avant que l'équilibre thermique soit atteint.

A une pression donnée, l'épaisseur et la vitesse de dépôt dépendent de 3 paramètres expérimentaux : la température de consigne du four (T_{four}), la quantité d'IHIC introduite et la position de la cellule par rapport au four.

Tandis que l'IHIC doit approximativement être placé au milieu du four, le substrat doit se situer dans une zone « froide » de recondensation. Le gradient de température existant suivant l'axe du four conditionne la position exacte de la limite de recondensation. Elle se situe près de l'entrée du four. Le tube est donc introduit de manière à ce que le substrat soit placé à quelques centimètres au delà de cette limite. Plus on est proche de cette limite plus on dépose d'IHIC mais la position n'a pas été changée au cours des diverses expériences. La position verticale du tube a été adoptée car en position horizontale un gradient apparaît aussi suivant l'axe vertical perpendiculaire à l'axe du four.

La consigne T_{four} va déterminer la montée en température de l'IHIC et influencer sur sa vitesse de dépôt. Une température de 210°C permet un dépôt en à peine 20 minutes. Une température plus basse permet un dépôt plus lent et donc théoriquement de meilleure qualité mais si elle est trop basse, comme on est plus proche de l'équilibre thermique, la température régnant au sein du tube devient vite assez élevée pour faire passer la limite de recondensation au delà de la position du substrat. Le substrat devient trop chaud et l'IHIC déposé se resublime. La température choisie détermine donc également la température du substrat (T_{substrat}) lors du dépôt. Elle se situe entre 60 et 100°C.

C'est la quantité d'IHIC introduite qui va déterminer (en partie) l'épaisseur déposée. Quelques cristaux suffisent pour déposer 200 à 300 Å. L'épaisseur dépend également de l'avancée du tube dans le four.

Nous présentons maintenant les résultats d'une expérience de sublimation réalisée à $T_{\text{four}}=215^\circ\text{C}$, et avec une quantité très faible d'IHIC (2 ou 3 cristaux). Dans de telles conditions nous parvenons à déposer très rapidement une couche d'IHIC (désordonnée) de presque 200 Å. La figure 2 montre le résultat de la mesure de T_{substrat} en fonction du temps et une estimation de la température de l'IHIC et la figure 3 la mesure de l'épaisseur déposée en fonction du temps. Nous constatons que le dépôt commence 4 minutes après l'introduction de la cellule et que 5 minutes supplémentaires suffisent à déposer 175 Å. Le dépôt s'arrête à ce moment car tout l'IHIC introduit a été sublimé. Bien entendu une grande partie de l'IHIC s'est déposé sur les parois de la cellule ou dans le piège à froid de la ligne à vide. Le flux d'IHIC maximal peut être estimé à 70 Å/min mais cette valeur est peut-être sous-estimée à cause de la consommation rapide de tout l'IHIC.

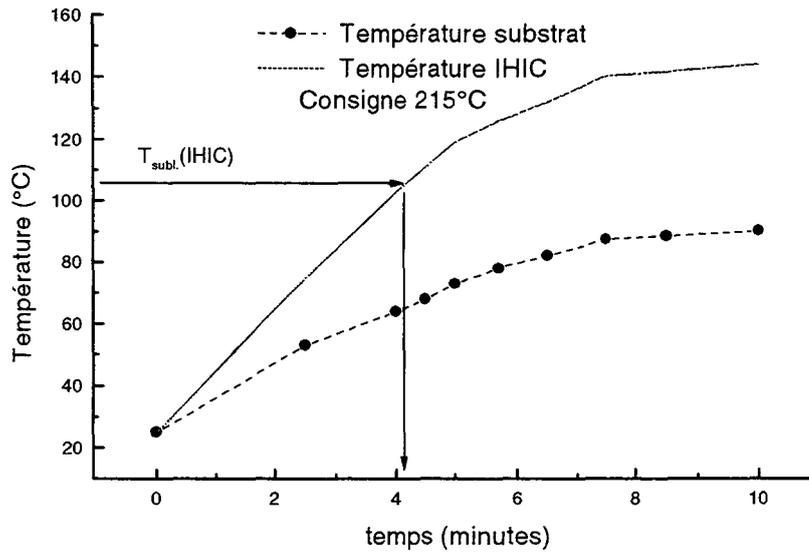


Figure 2 : Températures de l'IHIC et du substrat en fonction du temps.

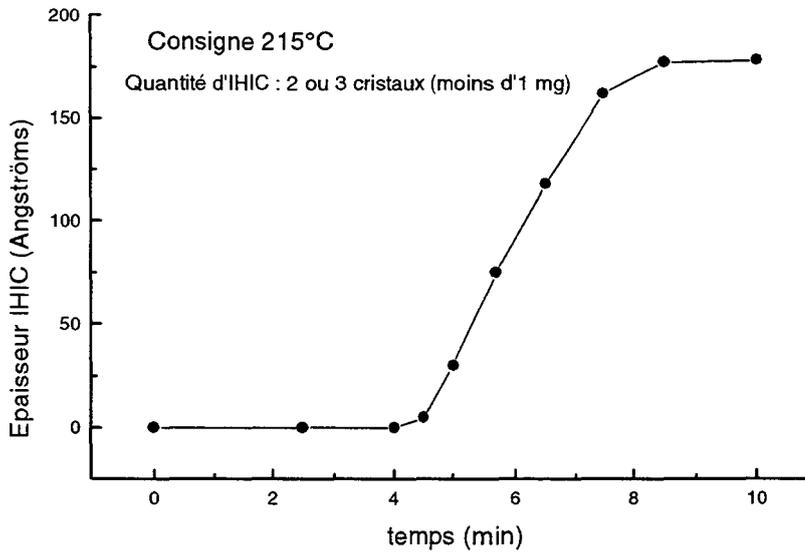


Figure 3 : Epaisseur d'IHIC déposée en fonction du temps.

La figure 4 montre le résultat obtenu à une température T_{four} de 210°C et avec une quantité plus importante d'IHIC (15-20 cristaux). On constate que la sublimation commence après 8 minutes de chauffage et qu'une vitesse maximale de dépôt de 60 Å/min est obtenue. Le dépôt a été stoppé volontairement avant que tout l'IHIC soit consommé à un moment où le flux d'IHIC était encore maximal.

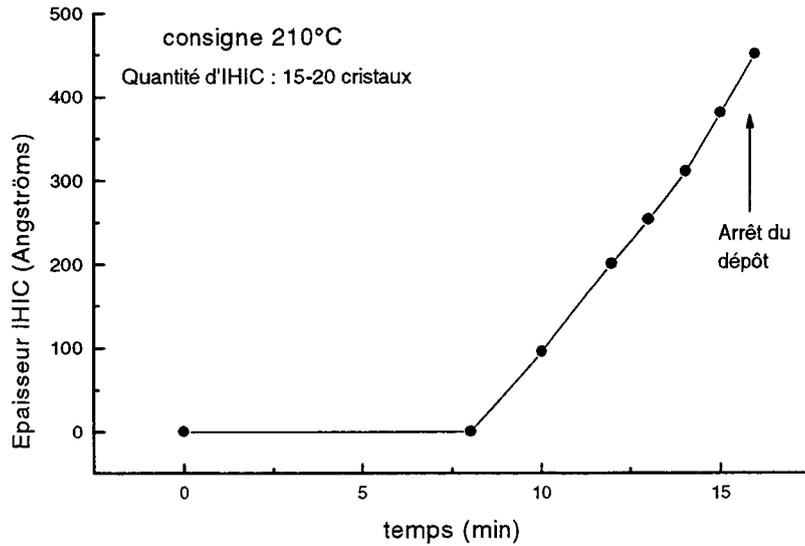


Figure 4 : Epaisseur d'IHIC déposée en fonction du temps (autres conditions).

En règle générale nous avons pris T_{four} comprise entre 210 et 215°C et une quantité inférieure à une dizaine de cristaux d'IHIC. Ces conditions donnent une épaisseur comprise entre 200 et 300 Å. Une couche observée en AFM donne une rugosité de 5 nm (cf. figure 5).

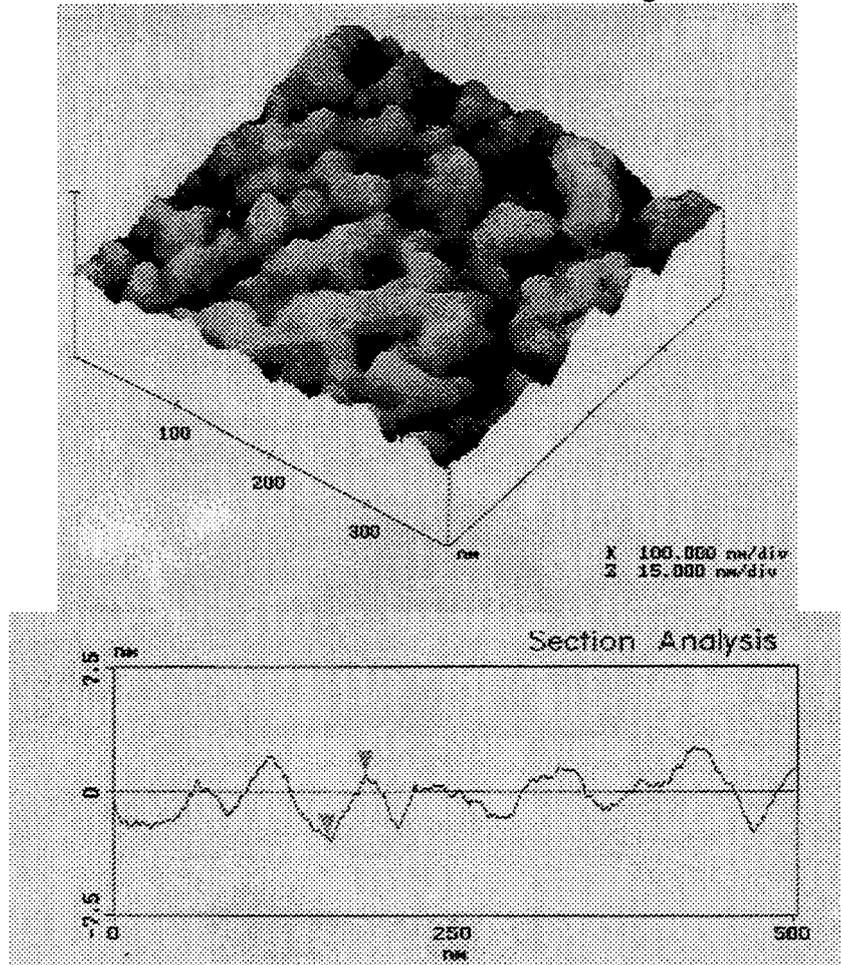


Figure 5 : Image AFM et section d'une couche sublimée d'IHIC.

Pour l'étape de dopage de la couche d'IHIC, la cellule est ouverte en boîte à gants pour y enlever les restes d'IHIC non-sublimé et y mettre quelques mg de rubidium. Une fois remise sous vide, le dopage est encore une fois réalisé par dépôt par sublimation. Il est primordial de travailler en dehors de la présence de la moindre trace de gaz atmosphérique sans quoi le rubidium se transforme (en RbOH) et ne se sublime plus. Une étude de la sublimation d'une couche de rubidium déposé sur le quartz a permis d'estimer la température de sublimation à 100°C environ.

Nous avons utilisé une température T_{four} de 140°C. En dessous de 137°C il faut souvent attendre longtemps avant de commencer la sublimation. A 140°C, elle commence généralement après 15 minutes de chauffage. La sublimation est beaucoup moins contrôlable que pour l'IHIC car une fois la température de sublimation de Rb atteinte, celle-ci est extrêmement rapide, quelques secondes suffisent pour déposer 200 Å.

Une expérience de co-sublimation de IHIC et Rb a été tentée. Pour cela l'IHIC et le rubidium ont été introduit en même temps dans la cellule, mais dès que la température de sublimation de Rb a été atteinte le rubidium est venu réagir avec l'IHIC pour former une poudre noire d'IHIC dopé qui n'est pas sublimable.

Pour les caractérisations électriques, le dépôt d'IHIC par évaporation doit aboutir à un matériau non conducteur cristallin mais les conditions de préparation de ces couches (pureté, vide, température) influent sur la qualité cristalline.

A cause de l'extrême sensibilité de la couche IHIC/Rb à l'atmosphère ambiante, il est impératif de placer au préalable la surface dans un boîtier qui peut être scellé en boîte à gants. Les contacts électriques doivent eux aussi être posés avant tout dépôt car une fois le Rb déposé, il ne doit plus être exposé à l'air libre. L'étanchéité du boîtier est assurée en plaçant de la graisse à vide (type Apiezon) au niveau du joint. Ensuite il est placé dans un récipient sous atmosphère inerte avant d'être placé sur le banc de mesure.

B. Caractérisations électriques des couches sublimées d'IHIC.

La mesure du transport électrique dans ces couches nous permet d'accéder à la qualité de la couche par la mesure de la quantité de défauts. Dans les isolants, le transport est principalement limité par la charge d'espace. Cette dernière notion diffère de celle liée aux semi-conducteurs (atomes dopants ionisés et fixes), car ici ce sont les porteurs injectés qui créent la charge d'espace durant leur transit dans le matériau isolant.

1. Conduction limitée par la charge d'espace (SCLC).

Pour présenter les différents régimes de conduction dans les isolants, revenons d'abord sur la conduction électronique dans le vide.

1.a. Diode à vide.

L'utilisation d'une cathode chaude permet d'émettre des électrons et ensuite de les collecter sur une anode pour obtenir une diode à vide. C'est l'échauffement qui permet aux électrons de surmonter la barrière métal-vide. La loi de Child décrit le transport dans la diode à vide:

$$J = \frac{4\sqrt{2}}{9} \left(\frac{q}{m} \right)^{1/2} \epsilon_0 \frac{V^{3/2}}{W^2}$$

avec J la densité de courant dans la structure
V la tension appliquée entre les électrodes
W la distance entre les électrodes
q et m la charge et la masse de l'électron.

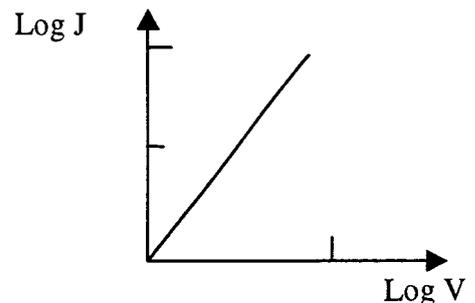
1.b. Le Solide Isolant.

Dans le cas d'un contact métal-isolant parfait, l'énergie correspondant à la barrière est beaucoup plus petite que le travail de sortie du métal. Le choix du métal est donc important pour obtenir un contact ohmique efficace.

C'est la Loi de Mott-Gurney qui décrit le transport dans un solide isolant:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{W^3}$$

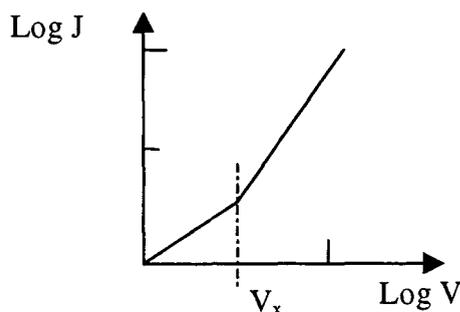
avec J la densité de courant dans la structure
V la tension appliquée aux bornes des électrodes
W la distance entre les électrodes
 $\epsilon\mu$ les constantes de permittivité et de perméabilité de l'isolant.



1.c. L'Isolant réel.

Niveaux peu profonds :

Des porteurs libres générés thermiquement dûs à la présence de niveaux peu profonds apportent un comportement ohmique ($\%V$). Au fur et à mesure que le champ appliqué augmente le temps de transit diminue et les porteurs injectés ne sont plus relaxés par les états présents. A partir d'un seuil V_x , le courant injecté devient supérieur au courant ohmique et le régime SCLC apparaît. Ce seuil nous indique donc le nombre de porteurs thermalisés.

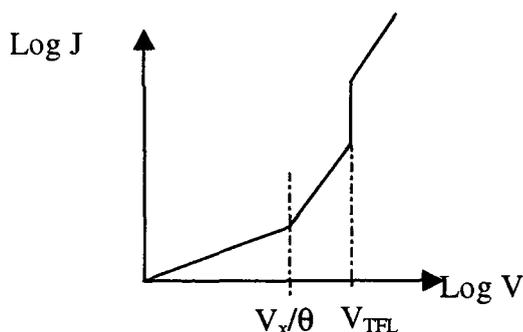


Pièges peu profonds.

La présence de pièges initialement vides capturant les porteurs injectés réduit la valeur du courant injecté. Si le piège est peu profond, il sera partiellement actif. Ceci se caractérise par le rapport des porteurs libres au nombre de défauts.

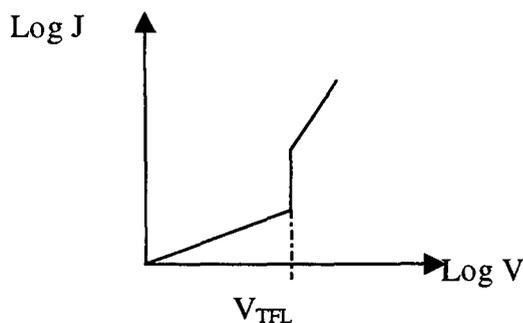
$$\theta = \frac{n}{n_i}$$

L'injection débute donc à V_x/θ puis lorsque sous l'effet de la polarisation le niveau du piège croise le niveau de Fermi (E_f), les défauts se remplissent complètement et on retrouve le régime SCLC sans défauts pour une tension V_{TFL} (Trap free limit).



Pièges profonds.

Quand le nombre de porteurs injectés atteint le nombre de porteurs libres, le niveau de Fermi est suffisamment déformé pour aboutir au remplissage des pièges non encore occupés. Ils seront remplis d'autant plus vite qu'ils seront plus profonds. On passe alors directement du régime ohmique au régime SCLC à la tension de seuil V_{TFL} qui caractérise ainsi le nombre de pièges non occupés.



Distribution de défauts en énergie : cas exponentiel.

Nous avons, jusqu'à présent, étudié des défauts ponctuels ayant un niveau E_T ce qui correspond à des matériaux purs et quasi-cristallins. Dans le cas de matériaux amorphes ou vitreux dont la structure est très désordonnée, on rencontre cette fois des défauts dont la structure diffère légèrement dans le volume et que l'on caractérise par une distribution en énergie. Nous allons étudier le cas particulier d'une distribution exponentielle.

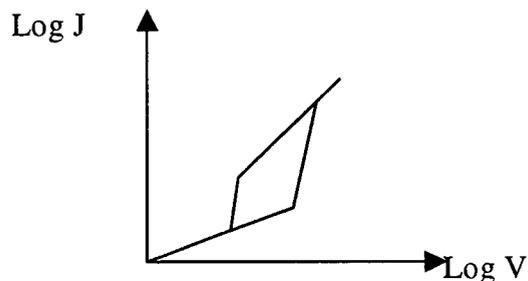
La distribution peut être représentée dans le cas d'un piège à électrons par :

$$N_T(E) = \frac{N_T}{kT_T} \exp \frac{E - E_C}{kT_T}$$

où N_T représentent la concentration totale de défauts.

T_T la température critique caractérisant la distribution

E_T le niveau de bande de conduction.



La caractéristique $I(V)$ ne présente donc plus de transition abrupte comme dans le cas d'un défaut ponctuel mais des transitions dont la puissance est comprise entre 3 et 4. La forme du courant entre le régime ohmique et le régime SCLC est donnée par :

$$J \propto \frac{V^{l+1}}{W^{2l+1}}$$

avec $l = T_T/T$ et W l'épaisseur de la couche.

2. Mesures électriques sur les couches d'IHIC

L'évaporation a été réalisée sur un substrat de silicium de type P^+ (Bore: 10^{19} cm^{-3}). Une structure verticale en sandwich est donc obtenue en déposant sur la couche d'IHIC un contact électrique en or (cf. figure 6).

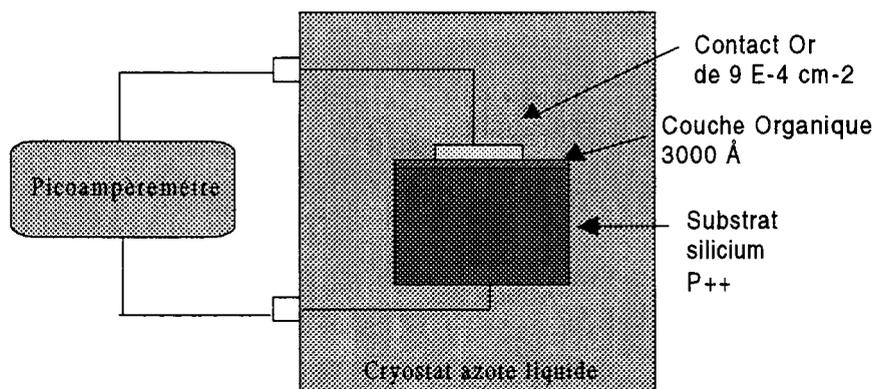


Figure 6: Dispositif

2.a. Mesures en régime alternatif

Les mesures de capacité à la fréquence de 1MHz permettent d'évaluer la valeur de la permittivité de l'IHIC. Le tableau suivant nous donne les résultats pour une électrode en or et en mercure.

Métal	Permittivité	Ecart sur les épaisseurs
Or	3.6	16%
Mercure	4.5	16%

Ces deux mesures sont relativement proches malgré la différence de technologie mis en œuvre. A titre de comparaison la permittivité de films de C60 et de poly-benzo[c]thiophène (PBCT) sont de l'ordre de 4 à 5 [1,2].

2.b. Mesures en régime continu

C'est avec ces mesures que nous pouvons mettre en évidence le type de conduction. La figure suivante montre une caractéristique relevée à température ambiante. Entre 0 et 0.1 Volt, on observe un régime de conduction ohmique suivi d'une transition correspondant au remplissage des défauts. Puis à partir de 0.5 Volt, le régime SCLC s'établit pour faire place ensuite à 1 Volt au remplissage de nouveaux défauts mais qui aboutit cette fois au claquage de la couche. Les champs électriques de claquage sont de l'ordre de 50 à 100kV/cm.

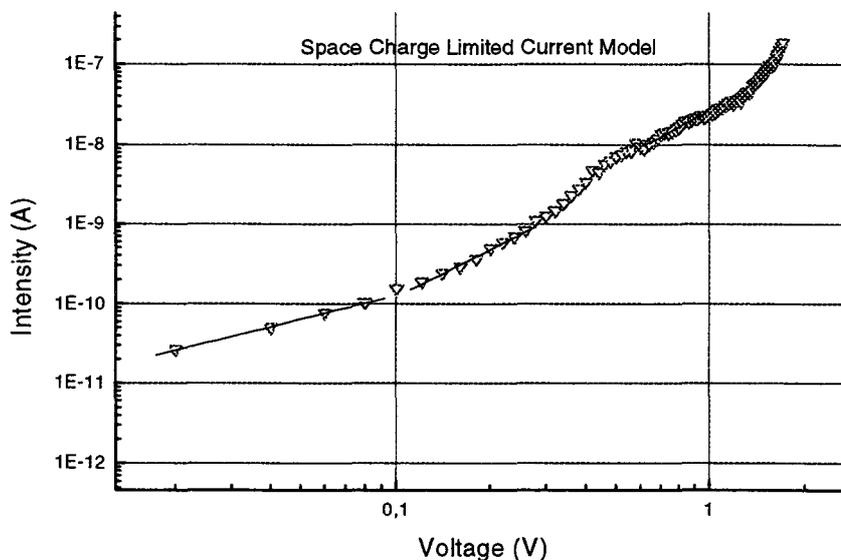


Figure 7: Mesures I/V en régime continu.

L'absence de transition verticale nous oriente vers une distribution énergétique des défauts.

Etude en température : L'étude des caractéristiques à différentes températures va nous permettre de vérifier cette hypothèse. La gamme de température est comprise entre 200K et 320K. Ces températures sont obtenues à l'aide d'un cryostat à azote liquide. La figure suivante montre l'évolution des caractéristiques avec la température.

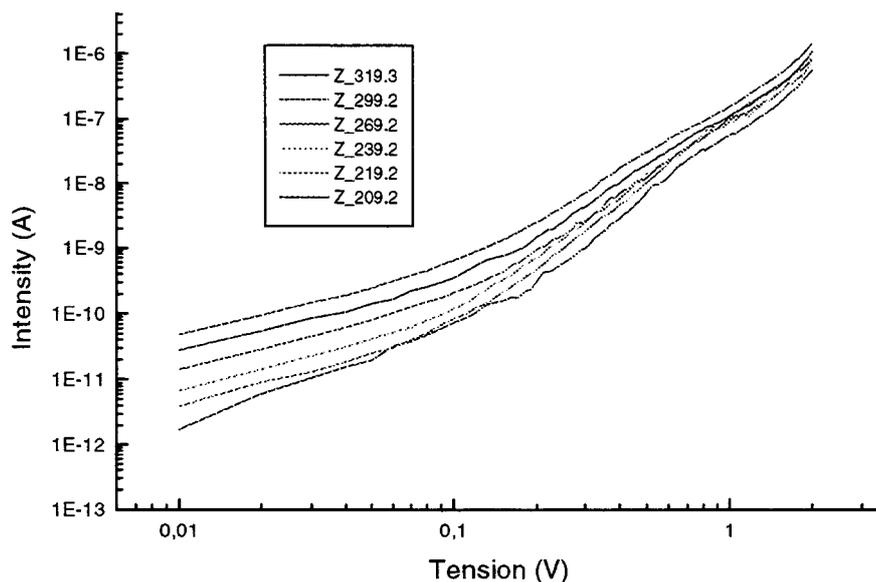


Figure 8: Mesures I/V en régime continu en fonction de T .

La première étape de cette étude à consister à extraire les caractéristiques d'activation thermique de la zone de conduction ohmique. On peut écrire dans cette zone en prenant pour hypothèse une conduction d'électrons que:

$$J = Sqn_0\mu \frac{V}{W} = qN_c\mu \frac{V}{W} \exp \frac{E_F - E_C}{kT}$$

avec S la surface de contact métallique
 q la charge de l'électron
 n_0 la densité d'états
 μ la mobilité
 V la tension appliquée
 W l'épaisseur de la couche

En relevant les courants pour $V=0.03$ Volts on obtient le diagramme d'Arrhénius suivant (figure 9). L'énergie d'activation est de 128 meV et le produit mobilité densité d'état est de $9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, soit une résistivité à $T=300\text{K}$ de $4.6 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$. Cette valeur est très faible pour un isolant. Pour exemple, le C_{60} qui est naturellement dopé par l'oxygène présente des résistivité de 10^8 à $10^{12} \Omega \text{ cm}$ [1].

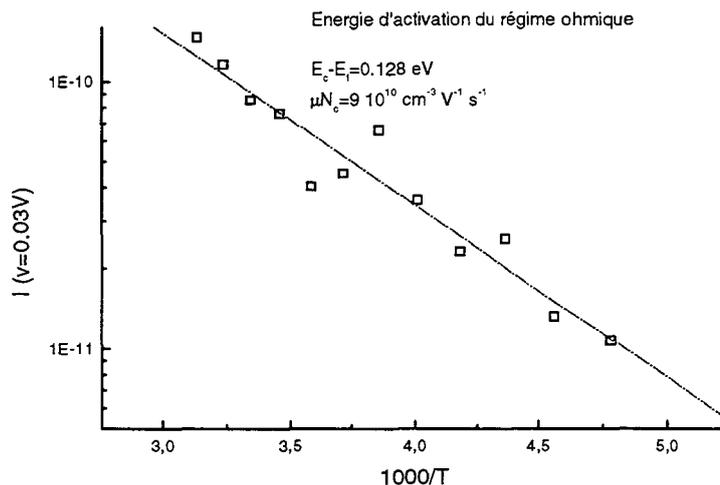


Figure 9: Diagramme d'Arrhénius

Le relevé de la puissance de V dans la zone de transition permet de remonter à T_T température critique du matériau. Le graphique suivant représente l'évolution de l en fonction de $1/T$. La température critique est de l'ordre de 550K (cf. figure 10).

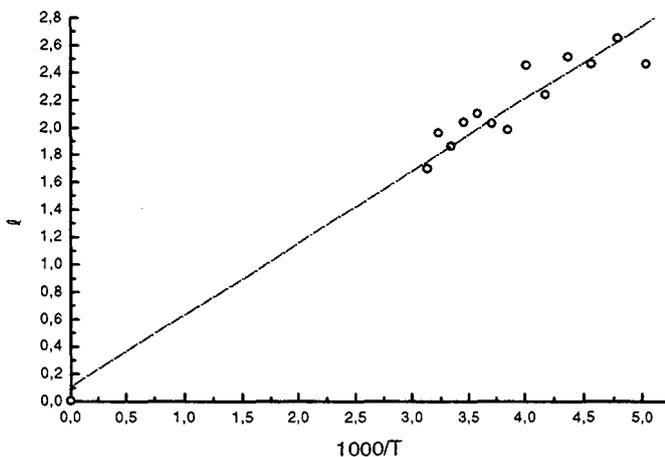


Figure 10: Détermination de la température critique.

Ce jeu de données nous permet de tracer les courbes théoriques de régime de conduction SCLC avec une distribution exponentielle des défauts en énergie. La partie ohmique est donnée par :

$$V = \frac{JL}{qn_0\mu} - \frac{J^2\varepsilon}{q^3\mu^2N_C^2N_T \exp\left(\frac{2l+1}{l} \frac{E_F - E_C}{kT}\right)} \frac{l^2}{(l+1)(2l+1)}$$

Le régime de transition débute en :

$$V = V_{\Omega T} = \frac{qW^2}{\varepsilon} \left(\frac{l+1}{2l+1}\right)^{\frac{l+1}{l}} N_T \frac{l+1}{l} \exp\frac{E_F - E_C}{kT}$$

avec l'équation :

$$J = N_c \mu q^{1-l} \left(\frac{\epsilon l}{N_T (l+1)} \right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{W^{2l+1}}$$

jusqu'au début du régime SCLC (loi de Mott-Gurney) en

$$V_{TC} = \frac{qW^2}{\epsilon} \left[\frac{9}{8} \left(\frac{l+1}{l} \right)^l \left(\frac{l+1}{2l+1} \right)^{l+1} \frac{N_i^l}{N_c} \right]^{\frac{1}{l-1}}$$

Les paramètres d'ajustement sont N_c , μ et N_T . Les courbes représentent les ajustements théorie-mesure pour quelques températures. On prend :

$$\begin{aligned} \epsilon &= 3.6 \\ E_F - E_C &= 0.128 \text{ eV} \\ T_T &= 550 \text{ K} \\ W &= 3000 \text{ \AA} \\ S &= 9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

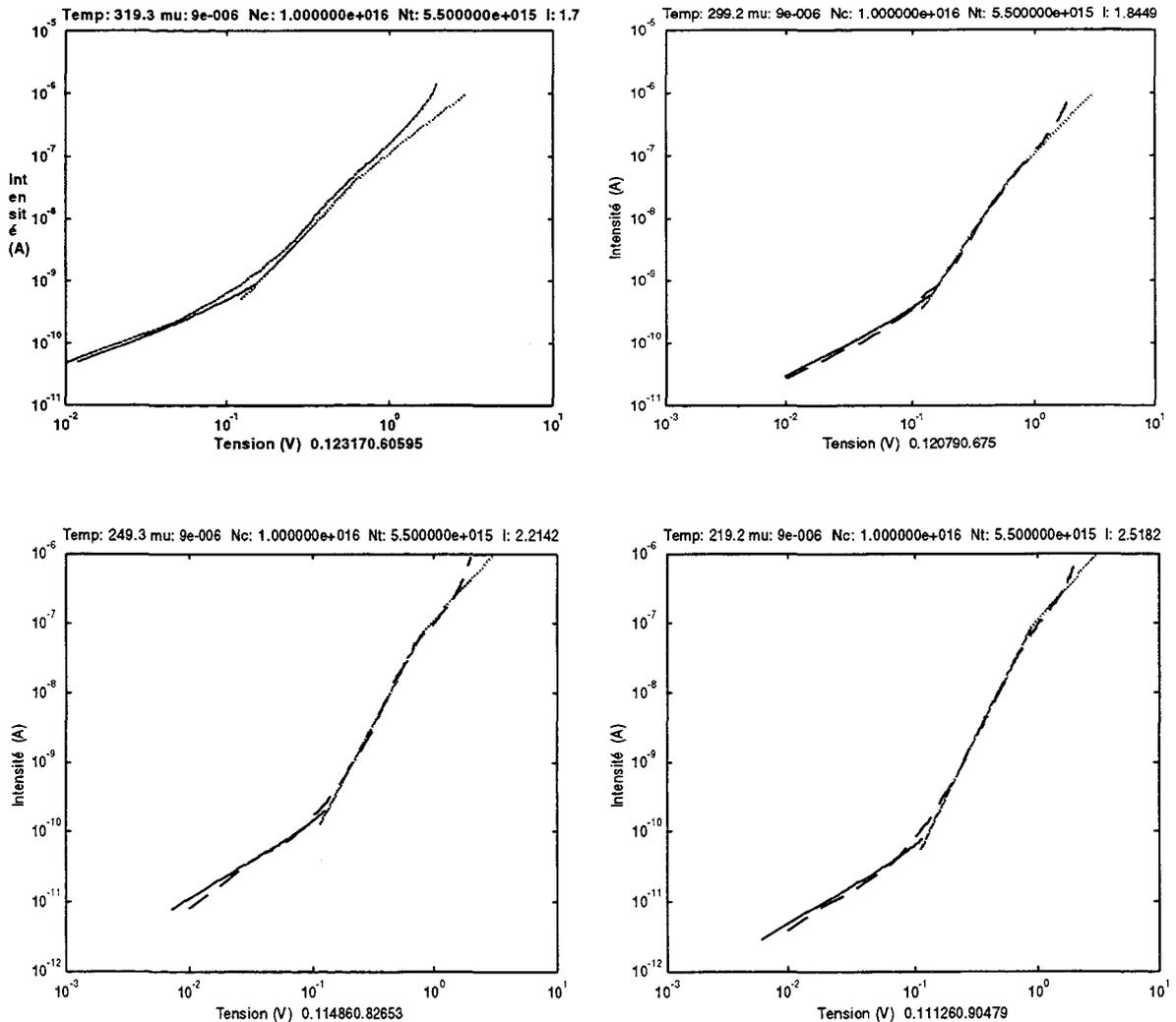


Figure 11 : Ajustements (traits pleins).

En conclusion le meilleur ajustement aboutit aux résultats suivants:

$$N_C = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_T = 5.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\mu = 9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La valeur de la mobilité est faible comme dans la plupart des matériaux organiques (voir tableau suivant)

Matériau	Mobilité ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Conc. de défauts (cm^{-3})
PBCT ^[2]	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{16}$
PPV ^[3]	$5 \cdot 10^{-7}$	10^{18}
Silicium	1000	

N.B. : PPV=poly(p-phénylène vinylène)

La quantité de défauts est très importante et indique que la structure du film est très désordonnée.

3. Mesures électriques sur des couches dopées IHIC/Rb.

Ce début d'étude a été mené dans le but d'observer une transition supraconductrice à basse température (cf. chapitre III). La géométrie des contacts électriques est ici différente des mesures précédentes (cf. figure 12).

1. Boitier TO8
2. Substrat silicium
3. Oxyde thermique épais 1160 Å
4. Métallisation TiAu 100 200 Å
5. Connexion électrique
6. Evaporation dopage IHIC-Rb, zone active : $L=1\mu\text{m}$ $W=100\mu\text{m}$

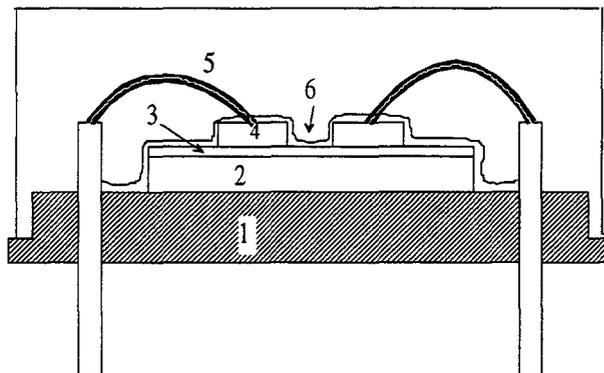


Figure 12 : Dispositif pour mesures de couches dopées.

En fonction de plusieurs taux de dopage de Rb, les résultats suivants ont été observés :

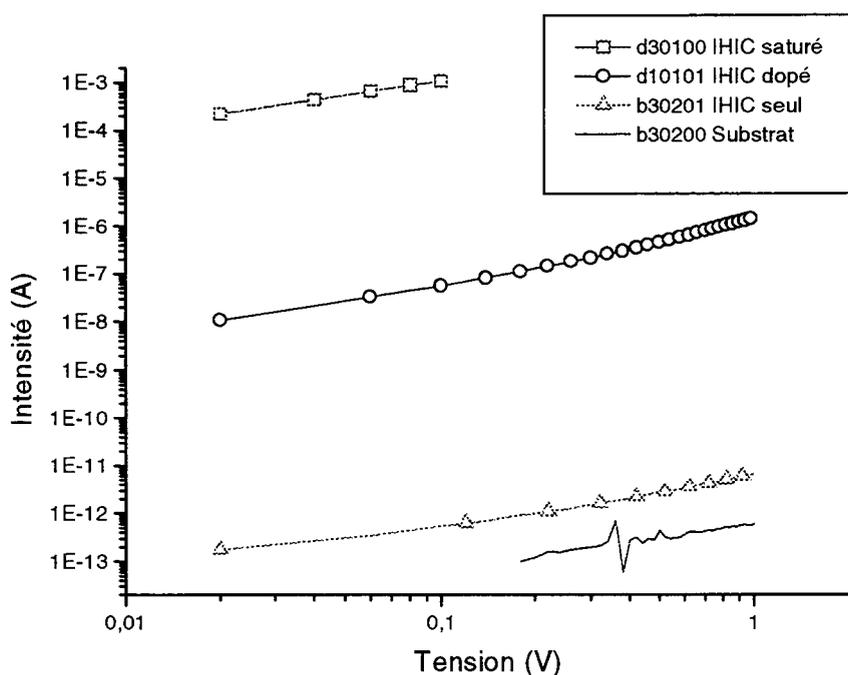


Figure 13 : Mesures I/V sur couches IHIC/Rb.

Nous pouvons constater une augmentation de la conductivité de plusieurs décades en fonction du taux de dopage. En température, aucune transition très marquée n'a été observée vers 40-50 K, zone de la température critique de supraconductivité de IHIC/Rb (non-représenté).

CONCLUSION

Sur les couches d'IHIC non-dopé, un comportement de type SCLC avec distribution de défauts a été mise en évidence et des valeurs de densité de défauts et de mobilité ont été estimées. Nous avons d'autre part observé un effet sensible du taux de dopage de rubidium sur la conductivité des couches (gain de plusieurs décades). Du point de vue de la transition supraconductrice à basse température, nous n'avons pas constaté un effet suffisamment marquant. Cette difficulté est sans doute associée aux conditions de croissance responsables de la présence d'une grande quantité de défauts et du caractère amorphe des couches. Ceci appelle une amélioration de ces conditions, en particulier la pression et la vitesse dépôt (nouveau bâti).

REFERENCES

1. A.Fartash, Physical Review B 54, 23
2. I.Musa et al., J.App.Phys. 81 (5)
3. P.W.M.Blom et al., Appl.Phys.Lett, 68 (23)



ANNEXE V

Publications

« *STM observations of self-assembled 1D and 2D nanoclusters of aromatic cryptand molecules deposited on highly oriented pyrolytic graphite* »

L.Markey, D.Stiévenard, A.Devos, M.Lannoo, F.Demol, M.De Backer.

Supramolecular Science Volume 4 Numbers 3-4 (1997) p375-379.

Communications

« *Greffage de molécules de type cryptand sur silicium : Observation FTIR, XPS et lithographie par AFM en mode tapping.* »

L.Markey, D.Stiévenard, M.De Backer.

Forum des microscopies à sonde locale Lille 98, 23-25 mars 1998.

« *STM-observations of self-assembled nanoclusters of aromatic cryptand molecules deposited on HOPG.* »

L.Markey, D.Stiévenard, A.Devos, M.Lannoo, F.Demol, M.De Backer.

European Conference on Organized Films (ECOF6) Sheffield 11-14 september 1996.

« *Observations par STM de nanoclusters auto-organisés de molécules de type cryptand aromatique sur HOPG.* »

L.Markey, D.Stiévenard, A.Devos, M.Lannoo, F.Demol, M.De Backer.

Journées de la Matière Condensée (JMC5), Orléans 28-30 août 1996.